

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

**ESTUDOS SOBRE A FORMAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE IRÍDIO EM LÍQUIDOS IÔNICOS**

Jackson Damiani Scholten

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, setembro de 2007.

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

JACKSON DAMIANI SCHOLTEN

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre em Química

Prof^o. Dr. Jairton Dupont
Orientador

Porto Alegre, setembro de 2007.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre janeiro de 2006 e setembro de 2007, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Jaírton Dupont. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof.º Dr. Ricardo Gomes da Rosa
IQ - UFRGS

Prof.º Dr. Marcus Seferin
IQ - PUCRS

Prof.º Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.
IQ - UFRGS

Prof.º Dr. Jaírton Dupont
Orientador

Jackson Damiani Scholten

Dedico esta dissertação aos meus familiares.

AGRADECIMENTOS

À minha família por todo o carinho, força e motivação que me proporcionaram sempre, em todos os momentos;

Ao Prof.º Dr. Jaírton Dupont pela oportunidade de poder trabalhar em seu grupo de pesquisa com um dos maiores e mais premiados pesquisadores na área de Química e também por acreditar no meu trabalho;

Ao colega e amigo M.Sc. Marcos Alexandre Gelesky pelas análises de microscopia e pelos auxílios nas edições das imagens;

Ao Prof.º Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira (Durão) pelas análises de difração de raio-X;

Ao amigo Bauer Ferrera pela ajuda nas discussões das cinéticas de formação de nanopartículas;

Ao Prof.º Dr. Günter Ebeling pelo auxílio na preparação e caracterização dos líquidos iônicos deuterados;

Ao amigo Antônio C. A. Borges pelas análises de ESI-MS dos líquidos iônicos deuterados;

À amiga Joyce pelas análises de RMN ^1H e ^{13}C no início destes estudos;

À minha namorada Andressa que com apoio e carinho me deu confiança para seguir em frente;

E aos meus colegas do laboratório pelas discussões sempre bastante proveitosas e pelas brincadeiras que ajudavam a descontraír.

Artigo publicado a partir dos resultados da presente dissertação

SCHOLTEN, J. D.; Ebeling, G.; Dupont, J. On the Involvement of NHC Carbenes in Catalytic Reactions by Iridium Complexes, Nanoparticle and Bulk Metal Dispersed in Imidazolium Ionic Liquids. *Dalton Transactions* **2007**, aceito para publicação.

DOI: 10.1039/b707888a

Artigos publicados sem referência ao trabalho de mestrado

Machado, G.; SCHOLTEN, J. D.; de Vargas, T.; Teixeira, S. R.; Ronchi, L. H.; Dupont, J. Structural Aspects of Transition-Metal Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids. *International Journal of Nanotechnology* **2007**, 4, 541.

DOI: 10.1504/IJNT.2007.014809

Lapis, A. A. M.; Neto, B. A. D.; SCHOLTEN, J. D.; Nachtigall, F. A.; Eberlin, M. N.; Dupont, J. Intermolecular Hydroamination and Hydroarylation Reactions of Alkenes in Ionic Liquids. *Tetrahedron Letters* **2006**, 47, 6775.

DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.07.073

Fonseca, G. S.; SCHOLTEN, J. D.; Dupont, J. Iridium Nanoparticles Prepared in Ionic Liquids: An Efficient Catalytic System for the Hydrogenation of Ketones. *Synlett* **2004**, 1525.

DOI: 10.1055/s-2004-829061

ÍNDICE GERAL

LISTA DE ABREVIATURAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABELAS	xviii
RESUMO	xx
ABSTRACT	xxi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
<i>2.1. Líquidos iônicos imidazólios</i>	4
<i>2.1.1. Líquidos iônicos imidazólios deuterados</i>	5
<i>2.2. Nanopartículas de irídio</i>	7
3. EXPERIMENTAL	13
<i>3.1. Considerações gerais</i>	13
<i>3.2. Preparação do líquido iônico [BMI]-d₃.PF₆</i>	14
<i>3.3. Preparação do líquido iônico [BMI]-d₃.NTf₂</i>	14
<i>3.4. Preparação do líquido iônico [BMI]-d₃.BF₄</i>	14
<i>3.5. Preparação do líquido iônico [EMI]-d₃.EtSO₄</i>	15
<i>3.6. Preparação do líquido iônico [BDMI]-d₃.NTf₂</i>	15
<i>3.7. Síntese das nanopartículas de irídio</i>	16
<i>3.8. Síntese das nanopartículas de ródio</i>	16

<i>3.9. Síntese das nanopartículas de platina</i>	17
<i>3.10. Síntese das nanopartículas de paládio</i>	17
<i>3.11. Síntese do bulk metálico de irídio</i>	17
<i>3.12. Síntese do bulk metálico de ródio</i>	17
<i>3.13. Síntese do bulk metálico de platina</i>	18
<i>3.14. Síntese do bulk metálico de paládio</i>	18
<i>3.15. Procedimento para as reações de hidroformilação de 1-octeno</i>	18
<i>3.16. Procedimento geral para hidrogenação de cicloexeno a 75°C</i>	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
<i>4.1. Estudos sobre a formação e estabilização de nanopartículas de irídio</i>	20
<i>4.2. Experimentos adicionais utilizando precursores de ródio</i>	40
<i>4.2.1. Reações de hidroformilação de 1-octeno: teste da existência de carbenos N-heterocíclicos em meio homogêneo</i>	47
<i>4.3. Experimentos adicionais utilizando precursores de platina</i>	51
<i>4.4. Experimentos adicionais utilizando precursores de paládio</i>	58
5. CONCLUSÕES	63
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

LISTA DE ABREVIATURAS

acac : acetilacetato

BDMI : 1-*n*-butil-2,3-dimetilimidazólio

BF₄ : tetrafluoroborato

BMI : 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

BTOA : brometo de tetraoctilamônio

BTOF : brometo de tetraoctilfosfônio

CF₃SO₃ : trifluorometanosulfonato

CG : cromatografia gasosa

CG-EM : cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

COD : 1,5-ciclooctadieno

COT : 1,3,5-ciclooctatrieno

dba : dibenzilidenoacetona

DRX : difração de raio-X

EDS : *energy dispersive spectroscopy*

EMI : 1-etil-3-metilimidazólio

EtSO₄ : etilsulfato

IV : infra-vermelho

MET : microscopia eletrônica de transmissão

MEV : microscopia eletrônica de varredura

NBu₄ : tetrabutilamônio

NTf₂ : bis(trifluorometanosulfonil)imidato

PF₆ : hexafluorofosfato

RMN : ressonância magnética nuclear

TOF : trioctilfosfina

UV-vis : ultra-violeta visível

XPS : *X-ray photoelectron spectroscopy*

SOFTWARES UTILIZADOS

Chem Window V. 6.0

Macromedia Fireworks V.3.0

MestRe-C 4.9.9.6

Microcal Origin 7.0

SigmaScan Pro 5.0

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Arranjo tridimensional do cátion 1-*sec*-butil-3-metilimidazólio associado com os ânions SbF_6^- (esquerda) e PF_6^- (direita) mostrando os canais (Figura extraída da referência 13). 2
- Figura 2.** Formação de carbenos *N*-heterocíclicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio. 2
- Figura 3.** Modelo para o estado sólido da estrutura polimérica supramolecular dos líquidos iônicos 1,3-dialquilimidazólios mostrando as ligações de hidrogênio entre os cátions imidazólios (C^+) e os ânions (A^-) (Figura extraída da referência 25). 5
- Figura 4.** Estudos de troca H/D para líquidos iônicos imidazólios (Figura reproduzida da referência 30). 6
- Figura 5. a)** Processo de deuteração para os líquidos iônicos contendo o ânion tetrafluoroborato (BF_4^-) e **b)** para o líquido iônico contendo o ânion bis(trifluorometanosulfonil)imidato (NTf_2^-) (Figura reproduzida da referência 31). 7
- Figura 6.** Modelo proposto para a estabilização de nanopartículas de irídio ($[\text{Ir}(0)]_{\sim 300}$) pelo polioxoânion e Bu_4N^+ (Figura extraída da referência 34b). 7

Figura 7. Modelo auto-catalítico para a formação de nanopartículas de irídio proposto por Finke (Figura reproduzida da referência 35).	8
Figura 8. Modelo auto-catalítico aceito para a formação de nanopartículas de metais de transição proposto por Finke (Figura reproduzida da referência 36).	9
Figura 9. MET das nanopartículas de $[\text{Ir}(0)]_n$ com diâmetro médio de 4,0 nm preparadas na presença de ácido oléico/oleilamina (Figura extraída da referência 37).	10
Figura 10. Sistema utilizado por Chaudret e colaboradores para a síntese de nanopartículas de $[\text{Ir}(0)]_n$ em meio aquoso (Figura reproduzida da referência 38).	11
Figura 11. MET das nanopartículas de $[\text{Ir}(0)]_n$ com diâmetro médio de 2,0 nm preparadas na presença do surfactante cloreto de <i>N,N</i> -dimetil- <i>N</i> -cetil- <i>N</i> -(2-hidroxiethyl)amônio (Figura extraída da referência 38).	11
Figura 12. Modelo proposto de estabilização das nanopartículas de metais de transição por líquidos iônicos imidazólios.	12
Figura 13. Procedimento da síntese dos líquidos iônicos deuterados.	20

Figura 14. **a)** Micrografia obtida através da análise de MET mostrando as nanopartículas de $[\text{Ir}(0)]_n$ preparadas em BMI.NTf_2 ; **b)** histograma ilustrando a distribuição dos tamanhos das nanopartículas de $[\text{Ir}(0)]_n$. 21

Figura 15. **a)** Imagens obtidas através da análise de MEV, **b)** histograma mostrando a distribuição de tamanho, **c)** EDS e **d)** DRX das partículas de $\text{Ir}(0)$ *bulk*. 22

Figura 16. Troca D/H nas posições C2 (\square), C4 (\circ) e C5 (\blacktriangle) do anel imidazólio na reação de hidrogenação de cicloexeno com $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ em $[\text{BMI}]_3\text{-}d_3\text{.NTf}_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular a 75°C (substrato/Ir = 250). 23

Figura 17. Hidrogenação de cicloexeno com $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ em $[\text{BMI}]_3\text{-}d_3\text{.NTf}_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a 75°C e relação molar substrato/Ir = 250. Os pontos mostrados são uma média de dois experimentos. A linha corresponde à curva calculada considerando as etapas $[\text{A} \rightarrow \text{B}, \text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{B} (k_1, k_2)]$ do mecanismo auto-catalítico. 24

Figura 18. Experimento teste com mercúrio utilizando $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PCy}_3)(\text{py})]\text{PF}_6$ como precursor catalítico na hidrogenação de cicloexeno. Condições reacionais: $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PCy}_3)(\text{py})]\text{PF}_6$ (0,010 g; 0,013 mmol), $[\text{BMI}]_3\text{-}d_3\text{.NTf}_2$ (0,25 mL), cicloexeno (0,27 g; 3,25 mmol), 75°C e hidrogênio molecular (5 atm, pressão constante). Após 59% de conversão de cicloexeno, $\text{Hg}(0)$ (0,78 g; 3,9 mmol) foi adicionado. 26

Figura 19. Hidrogenação de cicloexeno com diferentes precursores catalíticos de irídio em $[\text{BMI}]_3\text{-}d_3\text{.NTf}_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a 75°C e relação molar substrato/Ir = 250; **a)** (\blacksquare) 29

[Ir(COD)Cl]₂, **b**) (Δ) nanopartículas de [Ir(0)]_n redispersas, **c**) (▼) [Ir(COD)(PCy₃)(py)]PF₆ e **d**) (○) *bulk* metálico de Ir(0).

Figura 20. Troca D/H nas posições C2 (□), C4 (○) e C5 (▲) do anel imidazólio na reação de hidrogenação de cicloexeno com [Ir(COD)Cl]₂ em [BMI]-*d*₃.PF₆ e 5 atm de hidrogênio molecular a 75°C (substrato/Ir = 250). 30

Figura 21. Hidrogenação de cicloexeno com [Ir(COD)Cl]₂ em [BMI]-*d*₃.PF₆ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a 75°C e relação molar substrato/Ir = 250. Os pontos mostrados são uma média de dois experimentos. A linha corresponde à curva calculada considerando as etapas [A → B, A + B → 2B (*k*₁, *k*₂)] do mecanismo auto-catalítico. 31

Figura 22. Troca D/H nas posições C2 (□), C4 (○) e C5 (▲) do anel imidazólio na reação de hidrogenação de cicloexeno com [Ir(COD)Cl]₂ em [BMI]-*d*₃.BF₄ e 5 atm de hidrogênio molecular a 75°C (substrato/Ir = 250). 32

Figura 23. Hidrogenação de cicloexeno com [Ir(COD)Cl]₂ em [BMI]-*d*₃.BF₄ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a 75°C e relação molar substrato/Ir = 250. A linha corresponde à curva calculada considerando as etapas [A → B, A + B → 2B (*k*₁, *k*₂)] do mecanismo auto-catalítico. 33

Figura 24. Troca D/H nas posições C2 (□), C4 (○) e C5 (▲) do anel imidazólio na reação de hidrogenação de cicloexeno com [Ir(COD)Cl]₂ em [EMI]-*d*₃.EtSO₄ e 5 atm de hidrogênio molecular a 75°C (substrato/Ir = 250). 34

Figura 25. Hidrogenação de cicloexeno com $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ em $[\text{EMI}]-d_3.\text{EtSO}_4$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a 75°C e relação molar substrato/Ir = 250. A linha corresponde à curva calculada considerando as etapas $[\text{A} \rightarrow \text{B}, \text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{B} (k_1, k_2)]$ do mecanismo autocatalítico. 35

Figura 26. Hidrogenação de cicloexeno com $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ em $[\text{BDMI}]-d_5.\text{NTf}_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a 75°C e relação molar substrato/Ir = 250. A linha corresponde à curva calculada considerando as etapas $[\text{A} \rightarrow \text{B}, \text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{B} (k_1, k_2)]$ do mecanismo autocatalítico. 37

Figura 27. a) Micrografia obtida através da análise de MET mostrando as nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]_n$ e **b)** histograma ilustrando a distribuição dos tamanhos das nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]_n$. 40

Figura 28. a) Imagens obtidas através da análise de MEV, **b)** EDS (os sinais de C e Au foram omitidos) e **c)** DRX das partículas de $\text{Rh}(0)$ *bulk* preparadas a partir do precursor $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$. 41

Figura 29. Troca D/H nas posições C2 (\square), C4 (\circ) e C5 (\blacktriangle) na reação de hidrogenação de cicloexeno com $[\text{RhCl}_3.3\text{H}_2\text{O}]$ em $[\text{BMI}]-d_3.\text{NTf}_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular a 75°C (substrato/Rh = 250). 42

Figura 30. Hidrogenação de cicloexeno com $[\text{RhCl}_3.3\text{H}_2\text{O}]$ em $[\text{BMI}]-d_3.\text{NTf}_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular a 75°C e relação molar substrato/Rh = 250. A linha corresponde à curva calculada considerando as 43

etapas $[A \rightarrow B, A + B \rightarrow 2B (k_1, k_2)]$ do mecanismo auto-catalítico.

Figura 31. Troca D/H nas posições C2 (□), C4 (○) e C5 (▲) na reação de 44
hidrogenação de cicloexeno com nanopartículas de $[Rh(0)]_n$ em $[BMI]-d_3.NTf_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular a 75°C (substrato/Rh = 250).

Figura 32. Troca D/H nas posições C2 (□), C4 (○) e C5 (▲) na reação de 45
hidrogenação de cicloexeno com o catalisador $[Rh/C]$ (5% Rh) em $[BMI]-d_3.NTf_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular a 75°C (substrato/Rh = 250).

Figura 33. Troca D/H nas posições C2 (□), C4 (○) e C5 (▲) na reação de 45
hidrogenação de cicloexeno com o catalisador $Rh(0)$ *bulk* em $[BMI]-d_3.NTf_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular a 75°C (substrato/Rh = 250).

Figura 34. Hidrogenação de cicloexeno com diferentes precursores 47
catalíticos de ródio em $[BMI]-d_3.NTf_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a 75°C e relação molar substrato/Rh = 250; **a**) (○) $[RhCl_3.3H_2O]$, **b**) (■) nanopartículas de $[Rh(0)]_n$ redispersas, **c**) (▲) $[Rh/C]$ (5% Rh) e **d**) (▽) *bulk* metálico de $Rh(0)$.

Figura 35. Hidroformilação de 1-octeno em $[BMI]-d_3.NTf_2$ com 5 atm de 50
 CO/H_2 (pressão constante) a 75°C e $[Rh(acac)(CO)_2]$ (substrato/Rh = 250) na presença de (■) Xantphos e (○) Xantphos sulfonado.

Figura 36. **a)** Micrografia obtida através da análise de MET mostrando as nanopartículas de $[Pt(0)]_n$ e **b)** histograma ilustrando a distribuição dos tamanhos das nanopartículas de $[Pt(0)]_n$. 51

Figura 37. **a)** Imagens obtidas através da análise de MEV, **b)** EDS (energy dispersive spectrum) (os sinais de Au foram omitidos) e **c)** DRX das partículas de Pt(0) *bulk*. 52

Figura 38. Troca D/H nas posições C2 (\square), C4 (\circ) e C5 (\blacktriangle) na reação de hidrogenação de cicloexeno com o precursor $[Pt_2(dba)_3]$ em $[BMI]-d_3.NTf_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular a $75^\circ C$ (substrato/Pt = 250). 53

Figura 39. Hidrogenação de cicloexeno com $[Pt_2(dba)_3]$ em $[BMI]-d_3.NTf_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a $75^\circ C$ e relação molar substrato/Pt = 250. A linha corresponde à curva calculada considerando as etapas $[A \rightarrow B, A + B \rightarrow 2B (k_1, k_2)]$ do mecanismo auto-catalítico. 54

Figura 40. Troca D/H nas posições C2 (\square), C4 (\circ) e C5 (\blacktriangle) na reação de hidrogenação de cicloexeno com nanopartículas de $[Pt(0)]_n$ em $[BMI]-d_3.NTf_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular a $75^\circ C$ (substrato/Pt = 250). 55

Figura 41. Troca D/H nas posições C2 (\square), C4 (\circ) e C5 (\blacktriangle) na reação de hidrogenação de cicloexeno com o catalisador Pt(0) *bulk* em $[BMI]-d_3.NTf_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular a $75^\circ C$ (substrato/Pt = 250). 55

Figura 42. Hidrogenação de cicloexeno com diferentes precursores catalíticos de platina em [BMI]-*d*₃.NTf₂ e 5 atm de hidrogênio molecular a 75°C e relação molar substrato/Pt = 250; **a)** (■) [Pt₂(dba)₃], **b)** (○) nanopartículas de [Pt(0)]_n redispersas e **c)** (▲) *bulk* metálico de Pt(0). 56

Figura 43. **a)** Micrografia obtida através da análise de MET mostrando as nanopartículas de [Pd(0)]_n e **b)** histograma ilustrando a distribuição dos tamanhos das nanopartículas de [Pd(0)]_n. 58

Figura 44. **a)** Imagens obtidas através da análise de MEV, **b)** histograma mostrando a distribuição de tamanho, **c)** EDS (os sinais de C e Au foram omitidos) e **d)** DRX das partículas de Pd(0) *bulk*. 59

Figura 45. Hidrogenação de cicloexeno com [Pd(acac)₂] em [BMI]-*d*₃.NTf₂ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a 75°C e relação molar substrato/Pd = 250. A linha corresponde à curva calculada considerando as etapas [A → B, A + B → 2B (*k*₁, *k*₂)] do mecanismo auto-catalítico. 60

Figura 46. Hidrogenação de cicloexeno com diferentes precursores catalíticos de paládio em [BMI]-*d*₃.NTf₂ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a 75°C e relação molar substrato/Pd = 250; **a)** (■) [Pd(acac)₂], **b)** (○) nanopartículas de [Pd(0)]_n redispersas e **c)** (▲) *bulk* metálico de Pd(0). 61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Grau de deuteração dos diferentes líquidos iônicos.	21
Tabela 2. Percentagens de troca D/H nas hidrogenações de cicloexeno em [BMI]- <i>d</i> ₃ .NTf ₂ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) com diferentes precursores de irídio (substrato/Ir = 250) e no experimento teste utilizando PCy ₃ /py sem catalisador.	27
Tabela 3. Percentagens de troca D/H na hidrogenação de cicloexeno em [BMI]- <i>d</i> ₃ .PF ₆ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) com [Ir(COD)Cl] ₂ (substrato/Ir = 250).	30
Tabela 4. Percentagens de troca D/H na hidrogenação de cicloexeno em [BMI]- <i>d</i> ₃ .BF ₄ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) com [Ir(COD)Cl] ₂ (substrato/Ir = 250).	32
Tabela 5. Percentagens de troca D/H na hidrogenação de cicloexeno em [EMI]- <i>d</i> ₃ .EtSO ₄ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) com [Ir(COD)Cl] ₂ (substrato/Ir = 250).	34
Tabela 6. Percentagens de troca D/H na hidrogenação de cicloexeno em [BDMI]- <i>d</i> ₅ .NTf ₂ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) com [Ir(COD)Cl] ₂ (substrato/Ir = 250).	36

- Tabela 7.** Constantes cinéticas determinadas para a formação das nanopartículas de irídio nos diferentes líquidos iônicos deuterados a partir da redução *in situ* do precursor $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (substrato/Ir = 250) durante a reação de hidrogenação de cicloexeno a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante). 38
- Tabela 8.** Percentagens de troca D/H nas hidrogenações de cicloexeno em $[\text{BMI}]-d_3.\text{NTf}_2$ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) com diferentes precursores de ródio (substrato/Rh = 250). 46
- Tabela 9.** Hidroformilações de 1-octeno em $[\text{BMI}]-d_3.\text{NTf}_2$ a 75°C e 5 atm de CO/H_2 (pressão constante) com o catalisador $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (substrato/Rh = 250). 49
- Tabela 10.** Percentagens de troca D/H nas hidrogenações de cicloexeno em $[\text{BMI}]-d_3.\text{NTf}_2$ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) com diferentes precursores de platina (substrato/Pt = 250). 57
- Tabela 11.** Percentagens de troca D/H nas hidrogenações de cicloexeno em $[\text{BMI}]-d_3.\text{NTf}_2$ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) com diferentes precursores de paládio (substrato/Pd = 250). 62

RESUMO

O presente trabalho descreve a participação de líquidos iônicos imidazólios na formação e estabilização de nanopartículas de irídio.

Para os estudos utilizou-se como reação modelo a hidrogenação de cicloexeno com redução *in situ* do precursor $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ na presença de líquidos iônicos deuterados (posições C2, C4 e C5) e hidrogênio molecular.

Reações de troca D/H no cátion imidazólio foram verificadas para todos os líquidos testados ($[\text{BMI}]_d\text{-}d_3\text{.NTf}_2$, $[\text{BMI}]_d\text{-}d_3\text{.PF}_6$, $[\text{BMI}]_d\text{-}d_3\text{.BF}_4$, $[\text{EMI}]_d\text{-}d_3\text{.EtSO}_4$ e $[\text{BDMI}]_d\text{-}d_5\text{.NTf}_2$), indicando a ocorrência da formação de carbenos *N*-heterocíclicos na superfície do catalisador. Através dos resultados de troca D/H pode-se sugerir que o líquido iônico atua como agregados moleculares do tipo $\{[(\text{DAI})_x(\text{X})_{x-n}]^{n+} [(\text{DAI})_{x-n}(\text{X})_x]^{n-}\}_n$ (onde DAI é o cátion 1,3-dialquilimidazólio e X o ânion) e não como espécies isoladas. Os carbenos podem estar sendo formados a partir dos agregados aniônicos do líquido que estão interagindo com a superfície do catalisador. Os resultados mostram ainda que são as nanopartículas que catalisam a troca isotópica, pois não se observou troca D/H para o *bulk* metálico de irídio.

O mesmo tipo de comportamento não foi verificado quando se utilizou precursores de ródio, platina e paládio. Para nanopartículas de ródio e platina ocorrem trocas D/H similares nas três posições do anel imidazólio, inclusive para os respectivos *bulks* metálicos. Para nanopartículas de paládio e *bulk* metálico as trocas D/H ocorrem de forma majoritária na posição mais ácida C2.

Mesmo para estes casos, acredita-se que a estabilização de nanopartículas metálicas dispersas em líquidos iônicos imidazólios ocorra através da interação entre a superfície metálica e os agregados aniônicos do líquido e a partir destes agregados, carbenos *N*-heterocíclicos estejam sendo formados no meio reacional.

ABSTRACT

The present work describes the involvement of imidazolium-based ionic liquids on the formation and stabilization of iridium nanoparticles.

In the studies, cyclohexene hydrogenation with the in situ reduction of precursor $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in the presence of deuterated ionic liquids and molecular hydrogen was used as reaction model.

D/H exchange reactions were verified on the imidazolium cation for all of the tested ionic liquids ($[\text{BMI}]$ - d_3 .NTf₂, $[\text{BMI}]$ - d_3 .PF₆, $[\text{BMI}]$ - d_3 .BF₄, $[\text{EMI}]$ - d_3 .EtSO₄ e $[\text{BDMI}]$ - d_5 .NTf₂), indicating the *N*-heterocyclic carbenes formation on the catalyst's surface. Analyzing the D/H exchange results we suggest that ionic liquid acts as molecular aggregates of the type $\{[(\text{DAI})_x(\text{X})_{x-n}]^{n+} [(\text{DAI})_{x-n}(\text{X})_x]^{n-}\}_n$ (where DAI is the 1,3-dialkylimidazolium cation and X the anion) and not as isolated species. Carbenes can be formed from the anionic aggregates of the liquid that are interacting with the catalyst's surface. The results show that iridium nanoparticles are the responsible species in the isotopic exchange because we don't observe D/H exchange for the iridium bulk metal.

The same kind of comportment was not verified for rhodium, platinum and palladium precursors employed in this study. For rhodium and platinum nanoparticles, including the respective bulk metals, similars D/H exchange reactions were observed at three imidazolium positions. For palladium nanoparticles and bulk metal the D/H exchange reactions occurs mainly at the most acidic position C2.

Even for these cases, we believe that the stabilization of transition-metal nanoparticles dispersed in imidazolium-based ionic liquids occurs through the interaction between the metallic catalyst surface and the anionic aggregates of the ionic liquid and from these aggregates, *N*-heterocyclic carbenes are formed in the reaction media.

1. INTRODUÇÃO

Dentre as diversas áreas de pesquisa com grande desenvolvimento destaca-se a nanotecnologia. Esta posição de destaque é consequência de sua larga aplicabilidade em materiais e dispositivos, variando desde chips para computadores, sensores¹ até catalisadores para a indústria química.

Através do avanço da nanoquímica, tornou-se possível preparar nanopartículas metálicas de alta atividade catalítica devido à sua pequena dimensão e grande área superficial exposta.^{2,3} A performance catalítica (atividade, seletividade) das nanopartículas podem ser dependentes do seu tamanho, forma e composição.⁴ Esses materiais nanométricos, que possuem uma dimensão $\leq 100\text{\AA}$ (10 nm, em diâmetro⁵), vêm sendo a chave de grandes discussões em catálise, uma vez que esta classe de catalisadores coloidais possui qualidades atrativas além da alta atividade e estabilidade. Entretanto, sabe-se que a tendência termodinâmica destes materiais é a agregação formando *bulks* metálicos⁶, o que acarretaria, de certa forma, na diminuição da atividade catalítica frente a diversos tipos de reações químicas.

As formas possíveis de estabilização de nanopartículas metálicas são: estérea e/ou eletrostática. Desta forma, várias espécies estão sendo estudadas para serem empregadas na estabilização dessas partículas com o objetivo de evitar a agregação.

Dentre estas destacam-se polímeros⁷, polioxoânions⁸, surfactantes⁹ e sais de amônio quaternários⁸.

Unindo as vantagens de se obter uma estabilização tanto estérea quanto eletrostática, uma nova classe de compostos denominados de líquidos iônicos (sais fundidos) surge como potenciais estabilizantes e/ou promotores na formação de espécies coloidais metálicas.

Líquidos iônicos ou sais fundidos (sais líquidos à temperatura ambiente) baseados no cátion imidazólio apresentam propriedades bastante atrativas, tais como: baixa densidade e viscosidade, alta estabilidade térmica e química, baixa pressão de vapor, e suas propriedades físico-químicas podem ser moduladas através de mudanças nos grupos alquila do cátion imidazólio.¹⁰ Estes sais fundidos se diferenciam dos sais clássicos em pelo menos um importante aspecto: eles apresentam estruturas pré-organizadas principalmente através de ligações de hidrogênio que induz direcionalidade estrutural (ver Figura 1).¹¹

Estudos recentes de raios-X a respeito da estrutura dos sais 1,3-dialquilimidazólios revelam uma típica tendência: no estado sólido formam uma rede estendida de cátions e ânions interligados através de ligações de hidrogênio.¹² A unidade monomérica é sempre constituída de um cátion imidazólio rodeado por pelo menos três ânions e cada ânion é acompanhado de pelo menos três cátions. O arranjo tridimensional destes líquidos iônicos é geralmente formado através de cadeias dos anéis imidazólios. Este arranjo molecular gera canais nos quais os ânions são acomodados como cadeias (Figura 1)¹³.

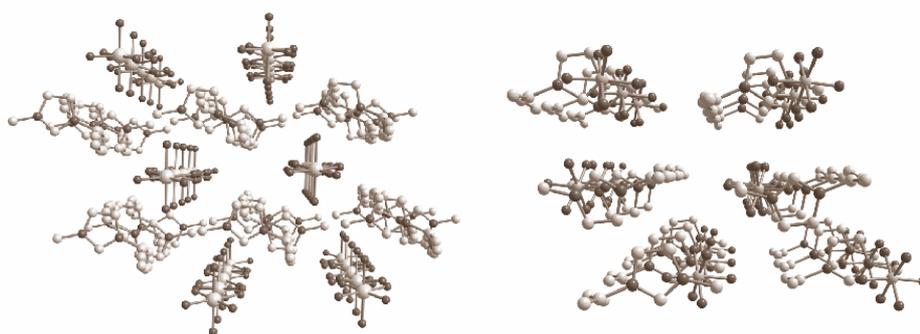


Figura 1. Arranjo tridimensional do cátion 1-sec-butil-3-metilimidazólio associado com os ânions SbF_6^- (esquerda) e PF_6^- (direita) mostrando os canais (Figura extraída da referência 13).

Recentemente foi reportado que líquidos iônicos podem sofrer transformações indesejáveis em determinadas condições mostrando que estes líquidos não são absolutamente inertes como se assumia.¹⁴ Em condições básicas, por exemplo, sabe-se que pode ocorrer formação de carbenos decorrentes da desprotonação em C2 do cátion imidazólio (Figura 2).¹⁴

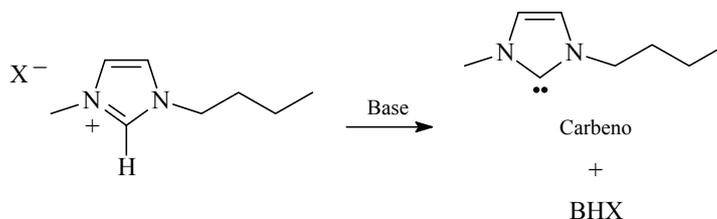


Figura 2. Formação de carbenos N-heterocíclicos derivados do cátion 1-n-butil-3-metilimidazólio.

Muitos estudos estão sendo feitos para tentar elucidar as formas de estabilização de nanopartículas metálicas em líquidos iônicos. Como exemplo, análises recentes de XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X) feitas por Dupont e colaboradores sugerem a presença do ânion PF_6^- remanescente na superfície de nanopartículas de paládio¹⁵ e platina¹⁶ após serem isoladas do líquido iônico (o PF_6^- é o componente aniônico do líquido 1-*n*-butil-3-metilimidazólio empregado no estudo). Assim, é proposto um possível modelo de estabilização onde as nanopartículas metálicas são rodeadas por agregados aniônicos do líquido iônico.¹⁶

Entretanto, mais estudos devem ser realizados para uma melhor compreensão da forma de estabilização pelas espécies envolvidas na formação de nanopartículas metálicas em líquidos iônicos imidazólios. Sabendo que o ânion do líquido iônico apresenta um papel importante na estabilização de nanopartículas metálicas, neste trabalho verificou-se a possibilidade de interação do componente catiônico do líquido durante a formação de nanopartículas metálicas. Para esta discussão, fez-se a síntese de líquidos iônicos deuterados no anel imidazólio e observou-se, primeiramente, o comportamento destes líquidos na reação de hidrogenação de cicloexeno a partir da redução *in situ* do complexo $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (COD = 1,5-ciclooctadieno), na presença de nanopartículas de irídio(0) redispersas e outros precursores de irídio. Com o intuito de comparar os resultados entre diferentes metais, testes análogos foram realizados utilizando precursores catalíticos de ródio, platina e paládio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Líquidos iônicos imidazólicos

Líquidos iônicos são cada vez mais estudados e utilizados em diferentes tipos de reações na química orgânica sintética moderna.¹⁷ A utilização destes líquidos tem levado a melhorias significativas nas reações, principalmente em termos de rendimentos e seletividades.¹⁸ Sais derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio é uma das classes de líquidos iônicos mais aplicadas e investigadas como meios reacionais em reações químicas. As aplicações destes líquidos são as mais variadas possíveis, sendo utilizados, por exemplo, como “solventes” para síntese orgânica e catálise,¹⁹ eletrólitos para eletroquímica, lubrificantes,²⁰ células de combustíveis²¹ e solares,²² fase estacionária para cromatografia,²³ suportes para a imobilização de enzimas,²⁴ entre outras.

Líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio são mais corretamente descritos como estruturas poliméricas supramoleculares do tipo $\{[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+} [(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}\}_n$ (onde DAI é o cátion 1,3-dialquilimidazólio e X o ânion). Na estrutura destes agregados moleculares verifica-se interações entre o cátion imidazólio e o ânion através de ligações de hidrogênio, onde cada cátion está rodeado por pelo menos três ânions e cada ânion interage com pelo menos três cátions (Figura 3).²⁵ A ligação de hidrogênio mais forte sempre envolve o hidrogênio mais ácido na posição C2 do anel imidazólio (pK_a em água: 23,0 para o cátion 1,3-dimetilimidazólio)²⁶ seguidos dos outros hidrogênios em C4 e C5 e dos hidrogênios presentes nos grupamentos *N*-alquila do cátion imidazólio. Estas ligações de hidrogênio são de natureza principalmente eletrostática e apresentam propriedades de fracas a moderadas (H---X distância de ligação > 2,2 Å; C-H---X ângulos de ligação entre 100°-180°).²⁷ Embora o número de ânions que interagem com o cátion (e vice-versa) pode mudar dependendo do tamanho do ânion e tipo do substituinte *N*-alquílico, a organização estrutural observada é uma tendência geral para os sais imidazólicos. Esta forma estrutural é observada geralmente no estado sólido e mantido em grande extensão no estado líquido e também em fase gasosa. A introdução de outras moléculas no líquido iônico provoca a perturbação da rede de ligações de hidrogênio podendo gerar, em alguns casos,

nanoestruturas com regiões polares e apolares onde compostos de inclusão podem ser formados.²⁵

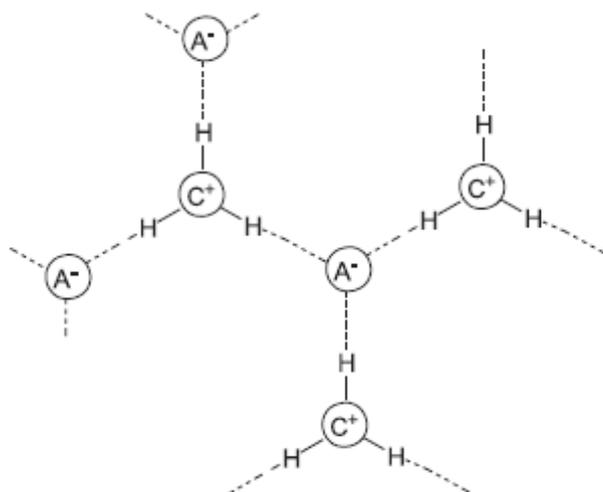


Figura 3. Modelo para o estado sólido da estrutura polimérica supramolecular dos líquidos iônicos 1,3-dialquilimidazólios mostrando as ligações de hidrogênio entre os cátions imidazólios (C^+) e os ânions (A^-) (Figura extraída da referência 25).

2.1.1. Líquidos iônicos imidazólios deuterados

A utilização de compostos isotopicamente enriquecidos favorecem, muitas vezes, uma melhor compreensão sobre determinadas informações a respeito de possíveis interações moleculares e mecanismos de reação, por exemplo.

Wilkes e colaboradores²⁸ utilizaram o líquido iônico cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio na presença de $AlCl_3$ ($EMI.Cl-AlCl_3$) e seus equivalentes deuterados ($[EMI]-d_1.Cl-AlCl_3$ e $[EMI]-d_3.Cl-AlCl_3$) para estudar a estrutura iônica e as interações existentes neste líquido através de análises de infra-vermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN 1H).

Estudando a variação de deslocamento químico dos núcleos de hidrogênio e carbono de diferentes líquidos iônicos em diferentes solventes deuterados pela técnica de RMN, Lue e colaboradores²⁹ observaram inesperadas reações de troca H/D entre os líquidos iônicos

imidazólios contendo ânion brometo e os solventes deuterados utilizados na análise. Estas trocas isotópicas foram verificadas com o hidrogênio na posição C2 dos cátions imidazólios testados. Concluiu-se ainda que, as taxas de troca H/D dependem fortemente do tamanho da cadeia *N*-alquílica, que poderia influenciar na interação entre o átomo de deutério do solvente e a posição C2 do anel imidazólio.

Estudos recentes de troca H/D feitas por Handy e Okello³⁰ demonstraram a facilidade de troca isotópica na posição C2 (mais ácida) do anel imidazólio e também a síntese e troca H/D em condições básicas de uma série de líquidos iônicos protegidos com um grupo metila em C2 (Figura 4).

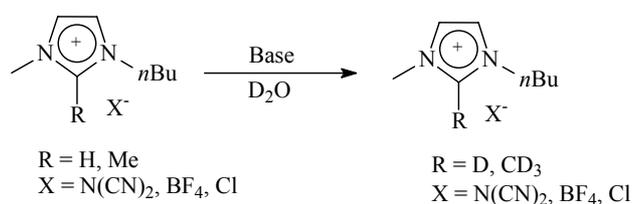


Figura 4. Estudos de troca H/D para líquidos iônicos imidazólios (Figura reproduzida da referência 30).

De forma similar, Giernoth e Bankmann³¹ realizaram a síntese de líquidos iônicos deuterados em meio básico utilizando diferentes condições reacionais (base, tempo, solvente deuterado, temperatura). É importante citar que se observou troca H/D nas três posições do cátion imidazólio (C2, C4 e C5) para os líquidos iônicos sintetizados neste estudo (Figura 5).

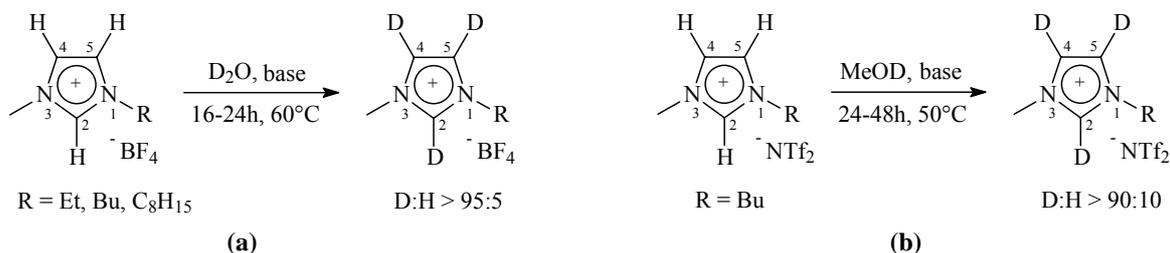


Figura 5. a) Processo de deuteração para os líquidos iônicos contendo o ânion tetrafluoroborato (BF_4^-) e b) para o líquido iônico contendo o ânion bis(trifluorometanosulfonil)imidato (NTf_2^-) (Figura reproduzida da referência 31).

2.2. Nanopartículas de irídio

Devido à sua alta atividade catalítica em diversos tipos de reações catalíticas, os nanocatalisadores de metais de transição estão sendo cada vez mais estudados por um vasto número de pesquisadores.^{32, 33} Dentre as diversas formas de estabilização de nanopartículas, Finke e colaboradores³⁴ propuseram um sistema para a estabilização de nanopartículas de irídio utilizando polioxoânions e Bu_4N^+ como mostrado na Figura 6.

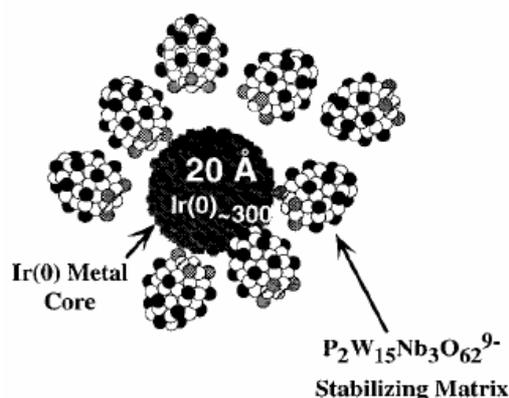


Figura 6. Modelo proposto para a estabilização de nanopartículas de irídio ($[\text{Ir}(0)]_{\sim 300}$) pelo polioxoânion e Bu_4N^+ (Figura extraída da referência 34b).

O precursor catalítico utilizado $\{(n\text{-Bu}_4\text{N})_5 \text{Na}_3[(\text{COD})\text{Ir}(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62})]\}$ (COD = 1,5-ciclooctadieno) é a chave para a síntese das nanopartículas de irídio desenvolvidas por Finke. A simples redução deste precursor catalítico com hidrogênio molecular (40 psig; 2,7 atm) em acetona produziram nanopartículas de irídio com um diâmetro médio de 3,0 nm (cerca de 900 átomos) determinado por MET. Utilizando técnicas como difração eletrônica, espectroscopia de IV e UV-vis, análise elementar, entre outras, fez-se a determinação da composição química média destas nanopartículas: $[\text{Ir}(\text{O})_{\sim 900} (\text{P}_4\text{W}_{30}\text{Nb}_6\text{O}_{123}^{-16})_{\sim 60}] (n\text{-Bu}_4\text{N})_{\sim 660} \text{Na}_{\sim 300}$. O polioxoânion juntamente com o Bu_4N^+ estabilizam as nanopartículas de $[\text{Ir}(\text{O})]_n$ formando uma capa protetora evitando a aglomeração. Nanopartículas de irídio com diâmetro médio de 2,0 nm (cerca de 300 átomos) foram preparadas e caracterizadas a partir da redução do mesmo precursor $\{(n\text{-Bu}_4\text{N})_5 \text{Na}_3[(\text{COD})\text{Ir}(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62})]\}$ durante a reação de hidrogenação de cicloexeno. A composição química média destas nanopartículas foi determinada como sendo $[\text{Ir}(\text{O})_{\sim 300} (\text{P}_4\text{W}_{30}\text{Nb}_6\text{O}_{123}^{-16})_{\sim 33}] (n\text{-Bu}_4\text{N})_{\sim 300} \text{Na}_{\sim 233}$.

Utilizando nanopartículas de irídio como modelo, o grupo de Finke³⁵ propôs um modelo para a cinética de formação das nanopartículas. Este modelo auto-catalítico (Figura 7) considera uma primeira etapa de nucleação onde a redução do precursor A origina o primeiro núcleo de partícula metálica B com uma constante cinética k_1 . A segunda etapa é responsável pelo crescimento das nanopartículas onde o precursor A reage com o núcleo B formando $2B$ com uma constante k_2 (esta etapa mostra que o modelo é auto-catalítico, pois se verifica que o núcleo B catalisa sua própria formação).

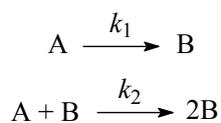


Figura 7. Modelo auto-catalítico para a formação de nanopartículas de irídio proposto por Finke (Figura reproduzida da referência 35).

Baseado neste mecanismo, os autores utilizam a reação de hidrogenação de cicloexeno como “sonda química”, a qual é considerada uma etapa muito rápida frente à etapa de formação das nanopartículas para a obtenção das constantes k_1 e k_2 . A equação cinética da

qual se pode obter os valores das constantes k_1 e k_2 mencionadas acima é apresentada a seguir:

$$[Substrato]_t = \frac{\frac{k_1}{k_2} + [Substrato]_0}{1 + \frac{k_1}{k_2 \cdot [Substrato]_0} \cdot \exp^{(k_1 + k_2 \cdot [Substrato]_0) \cdot t}}$$

A relação cinética acima pode ser obtida através do tratamento das equações cinéticas de cada etapa. É importante notar que com esta equação cinética obtém-se o valor de k_{2obs} . O valor da constante k_2 é facilmente obtido através da relação: $k_{2real} = k_2 = k_{2obs} \times S/C$, onde S/C é a relação Substrato/Catalisador utilizada (o catalisador é dado em termos de número de mols metálicos). Uma descrição mais detalhada a respeito do tratamento das equações cinéticas para a obtenção da equação que relaciona a variação da concentração do substrato em função do tempo para o mecanismo auto-catalítico de formação de nanopartículas pode ser encontrado na literatura.³⁵

Estudos cinéticos recentes³⁶ mostram a possibilidade de existência de até uma quarta etapa reacional. A terceira etapa seria de agregação bimolecular, onde duas partículas B reagiriam formando um agregado bimolecular C com constante k_3 e uma quarta etapa de formação do *bulk* metálico, onde o agregado C reage com uma partícula B originando novos agregados com uma constante k_4 (Figura 8). Estes resultados podem ser aplicados para nanopartículas de metais de transição de forma geral.

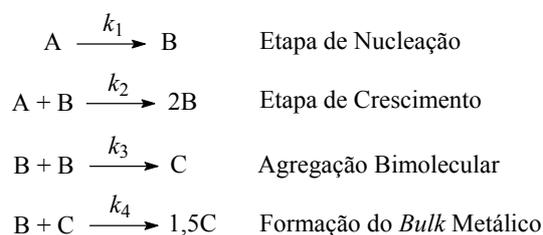


Figura 8. Modelo auto-catalítico aceito para a formação de nanopartículas de metais de transição proposto por Finke (Figura reproduzida da referência 36).

Stowell e Korgel³⁷ realizaram a síntese de nanopartículas de irídio através da redução do precursor [(metilciclopentadienil)(COD)Ir] com hexadecanodiol na presença de quatro diferentes combinações de ligantes: ácido olêico/oleilamina, trioctilfosfina (TOF), brometo de tetraoctilamônio (BTOA) e brometo de tetraoctilfosfônio (BTOF). As nanopartículas preparadas com o ligante ácido olêico/oleilamina apresentaram melhor qualidade com uma estreita distribuição de tamanho e forma (Figura 9).

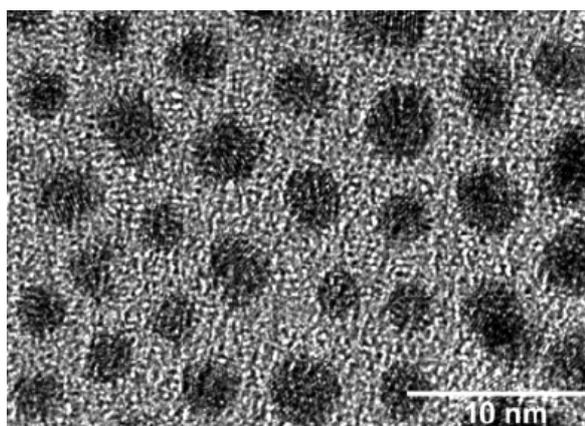


Figura 9. MET das nanopartículas de $[Ir(0)]_n$ com diâmetro médio de 4,0 nm preparadas na presença de ácido olêico/oleilamina (Figura extraída da referência 37).

As nanopartículas de $[Ir(0)]_n$ foram testadas como catalisadores na hidrogenação de 1-deceno como reação modelo. Nanopartículas preparadas na presença dos ligantes ácido olêico/oleilamina e TOF não apresentaram atividade catalítica, enquanto que as preparadas em BTOA e BTOF mostraram ser ativas na hidrogenação de 1-deceno (as nanopartículas sintetizadas com BTOF apresentaram maiores frequências de rotação). Estes resultados demonstram que a atividade catalítica das nanopartículas de irídio depende fortemente dos ligantes utilizados na sua preparação. Ligantes com boa capacidade de estabilização, apesar de produzirem bons resultados na estabilização das nanopartículas quanto à forma e tamanho, não parecem ser boas escolhas para futuros testes catalíticos. Os ligantes utilizados devem ser, ao mesmo tempo, efetivos estabilizantes destes nanocatalisadores a fim de se evitar a agregação do material e suficientemente “fracos” a fim de possibilitar o acesso dos substratos na superfície metálica.

Chaudret e colaboradores³⁸ publicaram a síntese de nanopartículas de $[\text{Ir}(0)]_n$ em meio aquoso a partir da redução química do precursor IrCl_3 assistido por sonificação na presença do sal cloreto de *N,N*-dimetil-*N*-cetil-*N*-(2-hidroxi)etil)amônio como surfactante (Figura 10). As nanopartículas foram caracterizadas por MET (Figura 11) apresentando cerca de 2,0 nm de diâmetro médio. Este sistema se mostrou bastante ativo para reações de hidrogenação de diversos compostos aromáticos em sistema bifásico.

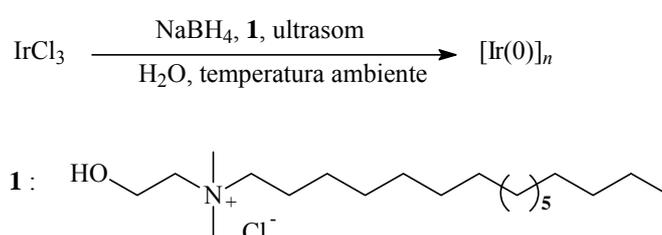


Figura 10. Sistema utilizado por Chaudret e colaboradores para a síntese de nanopartículas de $[\text{Ir}(0)]_n$ em meio aquoso (Figura reproduzida da referência 38).

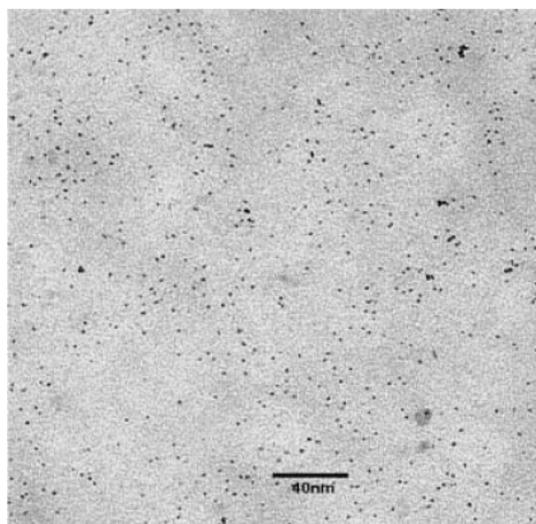


Figura 11. MET das nanopartículas de $[\text{Ir}(0)]_n$ com diâmetro médio de 2,0 nm preparadas na presença do surfactante cloreto de *N,N*-dimetil-*N*-cetil-*N*-(2-hidroxi)etil)amônio (Figura extraída da referência 38).

Dupont e colaboradores^{16, 33, 39-42} através de diversos resultados publicados na literatura, demonstraram a grande aplicabilidade de líquidos iônicos imidazólios na síntese e estabilização de nanopartículas de metais de transição. Unindo as vantagens de uma estabilização tanto estérea quanto eletrônica, líquidos iônicos imidazólios mostraram-se efetivos meios para a formação e estabilização de nanopartículas metálicas. Nanopartículas de irídio preparadas nestes líquidos apresentaram alta atividade em reações de hidrogenação catalíticas utilizando sistemas bifásicos (substrato + líquido iônico, onde o catalisador se encontra disperso no líquido) e heterogêneos (apenas substrato e catalisador). O modelo proposto de estabilização das nanopartículas em líquidos iônicos consiste na participação de agregados aniônicos do líquido rodeando a superfície metálica da partícula promovendo uma estabilização estérea e eletrônica, evitando a aglomeração do material (Figura 12).¹⁶

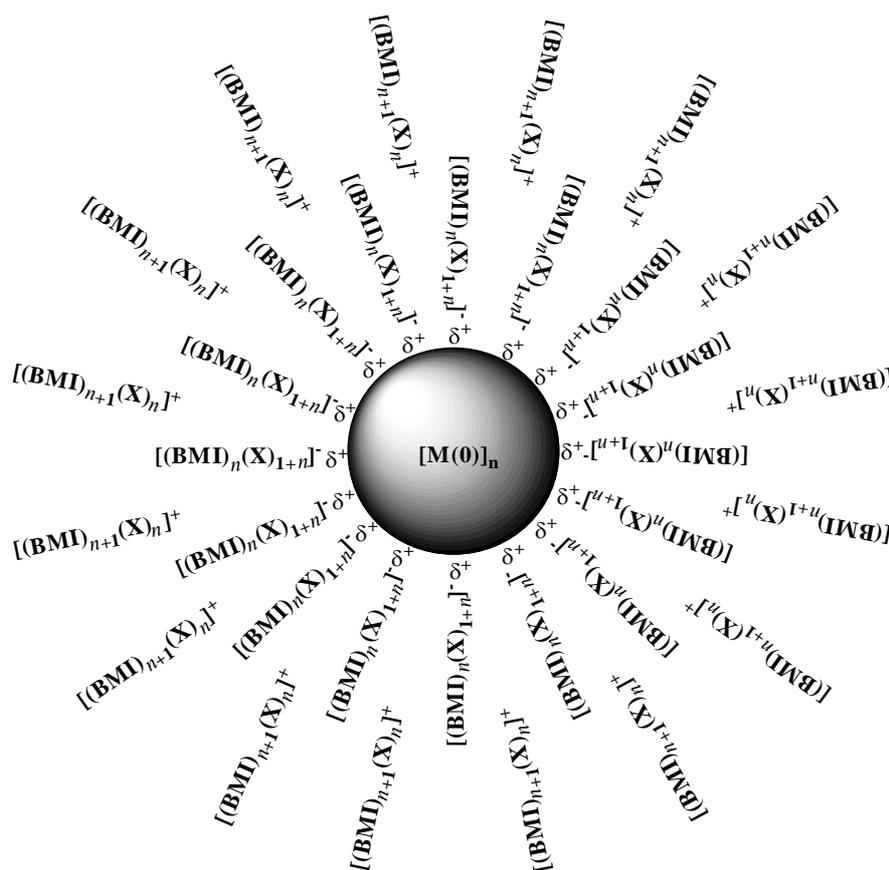


Figura 12. Modelo proposto de estabilização das nanopartículas de metais de transição por líquidos iônicos imidazólios.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Considerações gerais

Os líquidos iônicos deuterados foram preparados sob atmosfera de argônio utilizando tubos Schlenk. As reações de hidrogenação foram realizadas em um reator Fischer-Porter modificado imerso em óleo de silicone e conectado a um regulador de pressão acoplado a um reator de aço carregado com gás hidrogênio, ao qual estava conectado um transdutor de pressão Novus. A temperatura do sistema foi mantida a 75°C com uma constante agitação (400 rpm). A queda da pressão foi monitorada por computador através de uma interface entre o conversor digital Novus e o PC e os dados obtidos foram tratados utilizando o programa Microcal Origin 7.0. Os espectros de RMN foram realizados em um instrumento Varian Inova 300 MHz. Para os estudos de RMN ^1H , os seguintes parâmetros foram utilizados: pulso 45°; tempo de aquisição 3,641 s; tempo de relaxação 10,0 s; repetições (scans) 128; tempo total de aquisição 29 min, 7 s. Os espectros de massas foram obtidos usando um equipamento GC-MS Shimadzu QP-5050 (EI, 70eV). Análises de cromatografia gasosa (CG) foram feitas em um Hewlett-Packard 5890 com detector de chama (FID) e 30m de coluna capilar com polifenilmetilsiloxano como fase estacionária. As análises de espectrometria de massas de alta resolução (EMAR) foram realizadas no equipamento Micromass Q-Tof microTM (ESI; *Electrospray Ionization*). A análise de difração de raio-X foi medida no difratômetro SIEMENS D500 usando a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$). As amostras para as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram preparadas fazendo-se a deposição dos materiais pó (~2,0 mg) sobre os suportes. Para as análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) as amostras dos materiais pó (~1,0 mg) foram dispersas em isopropanol (1,0 mL) e depositadas sobre um *grid* de cobre (300 mesh) recoberto com um filme de carbono. As análises de MEV foram realizadas no aparelho JEOL-JSM 6060 utilizando uma voltagem de aceleração de 20 kV no modo íon-secundário. As análises de MET foram realizadas no aparelho JEOL-JEM 1200ExII 120 kV operando a 80 kV. Os reagentes foram adquiridos através de fontes comerciais (*Strem Chemicals, Acros, Aldrich*) e usados sem procedimento de purificação.

3.2. Preparação do hexafluorofosfato de [1-*n*-butil-3-metilimidazólio]-*d*₃ ([BMI]-*d*₃.PF₆).

Em um tubo Schlenk, sódio metálico (0,023 g; 1,0 mmol) foi adicionado vagarosamente em pequenas quantidades à água deuterada (11,0 g; 550 mmol) e em seguida adicionou-se BMI.CH₃SO₃ (3,90 g; 16,7 mmol) sob agitação. Após 24 h de reação a temperatura ambiente, hexafluorofosfato de potássio (3,15 g; 17,1 mmol) foi introduzido e a mistura agitada por 30 min. Diclorometano (30,0 mL) foi usado para extrair o produto. A fase orgânica foi separada, seca com sulfato de magnésio e o solvente foi removido sob pressão reduzida fornecendo [BMI]-*d*₃.PF₆ como um líquido incolor (94% de rendimento). O espectro de RMN ¹H indicou uma quantidade de deutério igual a 96% em C2, 91% em C4 e 94% em C5 no anel imidazólio. RMN ²H (300 MHz, acetona) δ 9,10 (s), 7,90 (2s). EMAR (ESI) calculado para [C₈H₁₂D₃N₂]⁺: m/z = 142, 1424; encontrado 141,1146 e [PF₆]⁻: m/z = 144, 9642; encontrado 144,9563.

3.3. Preparação do bis(trifluorometanosulfonyl) imidato de [1-*n*-butil-3-metilimidazólio]-*d*₃ ([BMI]-*d*₃.NTf₂).

Em um tubo Schlenk, sódio metálico (0,023 g; 1,0 mmol) foi adicionado vagarosamente em pequenas quantidades à água deuterada (11,0 g; 550 mmol) e em seguida adicionou-se BMI.CH₃SO₃ (5,60 g; 24,0 mmol) sob agitação. Após 24 h de reação a temperatura ambiente, *N*-lítio bis(trifluorometanesulfonyl) imidato (7,03 g; 24,5 mmol) foi introduzido e a mistura agitada por 30 min. Diclorometano (30,0 mL) foi usado para extrair o produto. A fase orgânica foi separada, seca com sulfato de magnésio e o solvente foi removido sob pressão reduzida fornecendo [BMI]-*d*₃.NTf₂ como um líquido incolor (94% de rendimento). O espectro de RMN ¹H indicou uma quantidade de deutério igual a 95% em C2, 95% em C4 e 97% em C5 no anel imidazólio. RMN ²H (300 MHz, acetona) δ 9,20 (s), 7,90 (2s). EMAR (ESI) calculado para [C₈H₁₂D₃N₂]⁺: m/z = 142, 1424; encontrado 142,1173 e [C₂F₆NO₄S₂]⁻: m/z = 279, 9173; encontrado 279,8806.

3.4. Preparação do tetrafluoroborato de [1-*n*-butil-3-metilimidazólio]-*d*₃ ([BMI]-*d*₃.BF₄).

Metanosulfonato de [1-*n*-butil-3-metilimidazólio]-*d*₃ (previamente enriquecido isotopicamente) (1,68 g; 7,09 mmol) foi misturado com D₂O (11,0 g; 550 mmol) e a solução foi agitada por 30 min a temperatura ambiente. Tetrafluoroborato de sódio (0,91 g; 8,3 mmol) foi adicionado ao sistema e a agitação foi mantida por 1 h. A água deuterada foi

removida sob pressão reduzida e o líquido remanescente foi extraído com diclorometano (30,0 mL), secando o extrato orgânico com sulfato de magnésio. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida fornecendo [BMI]- d_3 .BF₄ como um líquido levemente amarelado (79% de rendimento). O espectro de RMN ¹H indicou uma quantidade de deutério igual a 96% em C2, 89% em C4 e 91% em C5 no anel imidazólio. RMN ²H (300 MHz, acetona) δ 9,20 (s), 7,90 (2s). EMAR (ESI) calculado para [C₈H₁₂D₃N₂]⁺ : m/z = 142, 1424; encontrado 142,1270 e [BF₄]⁻ : m/z = 87,0029; encontrado 86,9980.

3.5. Preparação do etilsulfato de [1-etil-3-metilimidazólio]- d_3 ([EMI]- d_3 .EtSO₄). Em um tubo Schlenk, sódio metálico (0,023 g; 1,0 mmol) foi adicionado vagorosamente em pequenas quantidades à água deuterada (11,0 g; 550 mmol) e em seguida adicionou-se EMI.EtSO₄ (3,94 g; 16,7 mmol) sob agitação. A solução foi agitada durante 24 h a temperatura ambiente. A água deuterada foi removida sob pressão reduzida e o líquido remanescente foi extraído com diclorometano (30,0 mL), secando o extrato orgânico com sulfato de magnésio. Evaporou-se o solvente sob pressão reduzida fornecendo [EMI]- d_3 .EtSO₄ como um líquido levemente amarelado (90% de rendimento). O espectro de RMN ¹H indicou uma quantidade de deutério igual a 89% em C2, 85% em C4 e 82% em C5 no anel imidazólio. RMN ²H (300 MHz, acetona) δ 9,50 (s), 8,00 (2s). EMAR (ESI) calculado para [C₆H₈D₃N₂]⁺ : m/z = 114, 1111; encontrado 113,0985 e [C₂H₅O₄S]⁻ : m/z = 124, 9909; encontrado 125,0085.

3.6. Preparação do bis(trifluorometanosulfonyl) imidato de [1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio]- d_5 ([BDMI]- d_5 .NTf₂). Em um tubo Schlenk, sódio metálico (0,023 g; 1,0 mmol) foi adicionado vagorosamente em pequenas quantidades à água deuterada (11,0 g; 550 mmol) e em seguida adicionou-se BDMI.CH₃SO₃ (5,0 g; 20,1 mmol) sob agitação. A solução foi agitada por 24 h a temperatura ambiente. N-lítio bis(trifluorometanosulfonyl) imidato (5,9 g; 20,6 mmol) foi introduzido e a mistura agitada por 30 min. Diclorometano (30,0 mL) foi usado para extrair o produto. A fase orgânica foi separada, seca com sulfato de magnésio e o solvente foi removido sob pressão reduzida fornecendo [BDMI]- d_5 .NTf₂ como um líquido incolor (97% de rendimento). O espectro de RMN ¹H indicou uma quantidade de deutério igual a 29% em C4+C5 e 90% em C2-CD₃ no anel imidazólio. Com

a finalidade de aumentar a quantidade de deutério nas posições C4 e C5, uma solução de NaOD, previamente preparada com D₂O (5,0 mL) e sódio metálico (0,012 g), foi adicionada e deixou-se a reação de troca D/H durante duas semanas. O líquido iônico foi isolado conforme descrito anteriormente. Após duas semanas, o espectro de RMN ¹H indicou uma quantidade de deutério igual a 39% em C4+C5 e 90% em C2-CD₃ no anel imidazólio. EMAR (ESI) calculado para [C₉H₁₂D₅N₂]⁺ : m/z = 158,1706; encontrado 157,1736 e [C₂F₆NO₄S₂]⁻ : m/z = 279,9173; encontrado 279,9247.

3.7. Síntese de nanopartículas de irídio. Em um reator Fischer-Porter, [Ir(COD)Cl]₂ (0,02 g; 0,03 mmol) foi dissolvido em diclorometano (2,0 mL). Adicionou-se BMI.NTf₂ (1,0 mL) e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O reator, contendo a solução alaranjada, foi imerso em um banho de silicone a 75°C e hidrogênio molecular (5 atm de pressão constante) é admitido ao sistema. A reação foi conduzida durante 30 min (em aproximadamente 5 min a solução começa a escurecer). Acetona (5,0 mL) é adicionada à escura suspensão e o pó preto foi separado por centrifugação (3000 rpm). A lavagem com acetona foi repetida cinco vezes (5 x 5,0 mL). As nanopartículas de irídio foram secas sob pressão reduzida durante 5 h. As nanopartículas de irídio foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

3.8. Síntese de nanopartículas de ródio. As nanopartículas de ródio foram isoladas de um experimento de hidrogenação. Em um reator Fischer-Porter, [RhCl₃.3H₂O] (0,014 g; 0,052 mmol) foi dissolvido em metanol (2,0 mL), BMI.NTf₂ (1,0 mL) foi adicionado à solução e o solvente foi removido sob pressão reduzida a 90°C. Cicloexeno (1,06 g; 13,0 mmol) foi adicionado e o reator foi imerso em um banho de silicone a 75°C e hidrogênio molecular (5 atm, pressão constante) foi admitido. Após total conversão do substrato (5h), adicionou-se acetona (5,0 mL) ao sistema e o pó preto foi separado por centrifugação (3000 rpm). A lavagem foi repetida cinco vezes de 5,0 mL. As nanopartículas de ródio foram secas sob pressão reduzida durante 5 h. As nanopartículas de ródio foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

3.9. Síntese de nanopartículas de platina. Em um reator Fischer-Porter, $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]$ (0,057 g; 0,052 mmol) foi dissolvido em diclorometano (2,0 mL), BMI.NTf₂ (1,0 mL) foi adicionado e o solvente foi removido sob pressão reduzida. O reator contendo a solução violeta foi imerso em um banho de silicone a 75°C e hidrogênio molecular (5 atm, pressão constante) foi admitido. A solução foi agitada por 2 h e então adicionou-se acetona (5,0 mL) à suspensão escura e o pó foi separado por centrifugação (3000 rpm). Repetiu-se o procedimento de lavagem cinco vezes. As nanopartículas foram secas sob pressão reduzida por 5 h. As nanopartículas de platina foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

3.10. Síntese de nanopartículas de paládio. Em um reator Fischer-Porter, $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ (0,035 g; 0,11 mmol) foi dissolvido em metanol (2,0 mL), BMI.NTf₂ (1,0 mL) foi adicionado e o solvente foi removido sob pressão reduzida a 90°C durante 20 min (a solução amarela se tornou levemente escura). O reator contendo a solução amarelo-escura foi imerso em um banho de silicone a 75°C e hidrogênio molecular (5 atm, pressão constante) foi admitido. A solução foi agitada por 30 min. Adicionou-se acetona (5,0 mL) à suspensão escura e o pó foi separado por centrifugação (3000 rpm). Repetiu-se o procedimento de lavagem cinco vezes. As nanopartículas foram secas sob pressão reduzida por 5 h. As nanopartículas de paládio foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

3.11. Síntese do bulk metálico de irídio. Em um reator Fischer-Porter, $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0,100 g; 0,149 mmol) foi dissolvido em diclorometano (2,0 mL) e hidrogênio molecular (5 atm de pressão constante) foi admitido ao reator. O sistema foi imerso em um banho de silicone a 75°C e a solução foi agitada durante 1 h. O pó preto foi separado por centrifugação (3000 rpm), lavado com acetona (5 x 5,0 mL) e seco sob pressão reduzida por 5 h. O *bulk* metálico de irídio foi caracterizado por difração de raio-X (DRX) e MEV com EDS.

3.12. Síntese do bulk metálico de ródio. Em um reator Fischer-Porter, $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0,154 g; 0,312 mmol) foi dissolvido em diclorometano (3,0 mL) e hidrogênio molecular (5 atm de pressão constante) foi admitido ao reator. O sistema foi imerso em um banho de

silicone a 75°C e a solução foi agitada durante 1 h. O pó preto foi separado por centrifugação (3000 rpm), lavado com acetona (5 x 5,0 mL) e seco sob pressão reduzida por 4 h. O *bulk* metálico de ródio foi caracterizado por difração de raio-X (DRX) e MEV com EDS.

3.13. Síntese do *bulk* metálico de platina. Em um reator Fischer-Porter, [Pt₂(dba)₃] (0,110 g; 0,101 mmol) foi dissolvido em diclorometano (2,0 mL) e hidrogênio molecular (5 atm de pressão constante) foi admitido ao reator. O sistema foi imerso em um banho de silicone a 75°C e a solução foi agitada durante 1 h. O pó preto foi separado por centrifugação (3000 rpm), lavado com acetona (5 x 5,0 mL) e seco sob pressão reduzida por 5 h. O *bulk* metálico de platina foi caracterizado por difração de raio-X (DRX) e MEV com EDS.

3.14. Síntese do *bulk* metálico de paládio. Em um reator Fischer-Porter, [Pd(acac)₂] (0,100 g; 0,328 mmol) foi dissolvido em diclorometano (2,0 mL) e hidrogênio molecular (5 atm de pressão constante) foi admitido ao reator. O sistema foi imerso em um banho de silicone a 75°C e a solução foi agitada durante 1 h. O pó preto foi separado por centrifugação (3000 rpm), lavado com acetona (5 x 5,0 mL) e seco sob pressão reduzida por 5 h. O *bulk* metálico de paládio foi caracterizado por difração de raio-X (DRX) e MEV com EDS.

3.15. Procedimento para as reações de hidroformilação de 1-octeno. Em um reator Fischer-Porter, o complexo [Rh(acac)(CO)₂] (0,0134 g; 0,052 mmol) e o ligante Xantphos sulfonado (0,163 g; 0,208 mmol) ou Xantphos (0,0301 g; 0,052 mmol) foram dissolvidos em metanol (2,0 mL) à temperatura ambiente com agitação por 15 min e em seguida adicionou-se o líquido iônico deuterado (1,0 mL). O metanol foi evaporado sob vácuo a 50°C por 1 h. Adicionou-se então 1-octeno (1,46 g; 13,0 mmol) ao sistema e o reator foi imerso em um banho de silicone a 75°C e admitido 5 atm de uma mistura CO/H₂ (1:1).

3.16. Procedimento geral para hidrogenação de cicloexeno a 75°C. Em um reator Fischer-Porter, o precursor catalítico foi misturado ao líquido iônico deuterado (1,0 mL) sob agitação por 20 min. Na seqüência, cicloexeno (1,06 g; 13,0 mmol; substrato/irídio ajustado para uma relação molar = 250) foi adicionado e hidrogênio molecular (5 atm de pressão

constante) foi admitido ao sistema. O reator foi imerso em um banho de silicone a 75°C sob agitação. Para os estudos de troca D/H, amostras foram removidas em diferentes tempos. O líquido iônico foi analisado por RMN ¹H e o produto (cicloexano) por CG-EM e RMN ¹H.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudos sobre a formação e estabilização de nanopartículas de irídio

O sólido iônico metanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.CH₃SO₃) foi sintetizado conforme procedimento descrito na literatura.⁴³ Os líquidos iônicos imidazólios (BMI.NTf₂: bis(trifluorometanosulfonil) imidato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio; BMI.PF₆: hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio; BMI.BF₄: tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio) foram enriquecidos isotopicamente conforme mostra a Figura 13.

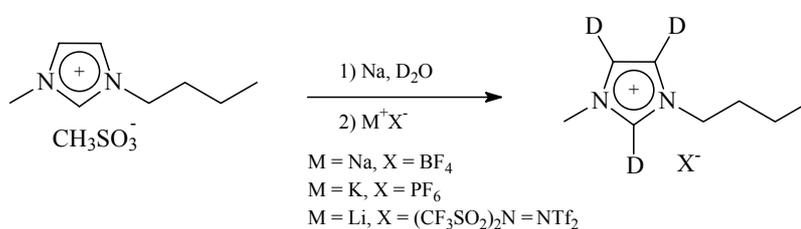


Figura 13. Procedimento da síntese dos líquidos iônicos deuterados.

A troca H/D foi realizada com o sólido BMI.CH₃SO₃ dissolvido em D₂O na presença de NaOD. Em seguida fez-se a troca do ânion através da reação de metátese com sais alcalinos fornecendo em bons rendimentos (>79%) os líquidos [BMI]-*d*₃.NTf₂, [BMI]-*d*₃.BF₄ e [BMI]-*d*₃.PF₆. Os líquidos iônicos [EMI]-*d*₃.EtSO₄ e [BDMI]-*d*₅.NTf₂ foram similarmente preparados a partir dos sais etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.EtSO₄) e metanosulfonato de 1-*n*-butil-2,3-dimetilimidazólio (BDMI.CH₃SO₃), respectivamente. O grau de deuteração (Tabela 1) foi determinado pela técnica de RMN ¹H através da integração dos hidrogênios residuais do anel imidazólio utilizando como padrão os hidrogênios do grupo metila ligado ao átomo de nitrogênio.

Tabela 1. Grau de deuteração dos diferentes líquidos iônicos.

Líquido Iônico	Deutério na posição C2 (%)	Deutério nas posições C4+C5 (%)
[BMI]- <i>d</i> ₃ .PF ₆	96	93
[BMI]- <i>d</i> ₃ .BF ₄	96	90
[BMI]- <i>d</i> ₃ .NTf ₂	95	96
[EMI]- <i>d</i> ₃ .EtSO ₄	89	83
[BDMI]- <i>d</i> ₅ .NTf ₂	--- ^a	39

^a 90% de deutério em C2-CD₃.

As nanopartículas de irídio foram preparadas a partir da redução do complexo organometálico [Ir(COD)Cl]₂ (COD=1,5-ciclooctadieno) disperso no líquido bis(trifluorometanosulfonil) imidato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.NTf₂) com 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a 75°C. As nanopartículas foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), apresentando um diâmetro médio de 4,2 ± 0,8 nm (Figura 14a-b).

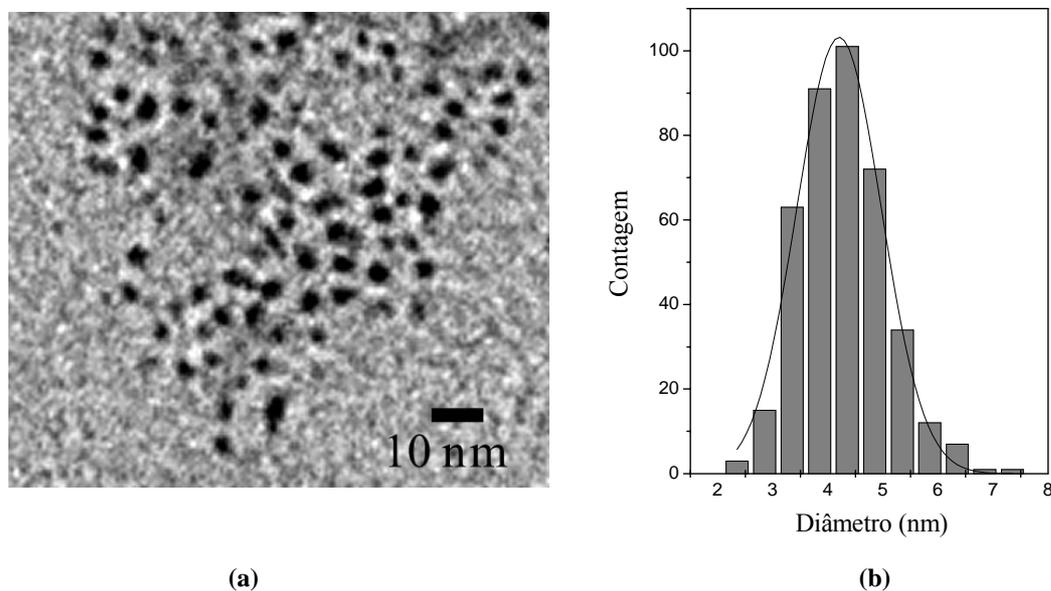


Figura 14. a) Micrografia obtida através da análise de MET mostrando as nanopartículas de [Ir(0)]_n preparadas em BMI.NTf₂; b) histograma ilustrando a distribuição dos tamanhos das nanopartículas de [Ir(0)]_n.

O *bulk* metálico de irídio foi preparado a partir da redução do complexo $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ em diclorometano a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante). O *bulk* de irídio foi analisado por difração de raio-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a um detector de EDS (Energy Dispersive Spectrum) (Figura 15a-d). O *bulk* metálico de Ir(0) apresentou um diâmetro médio de $0,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$.

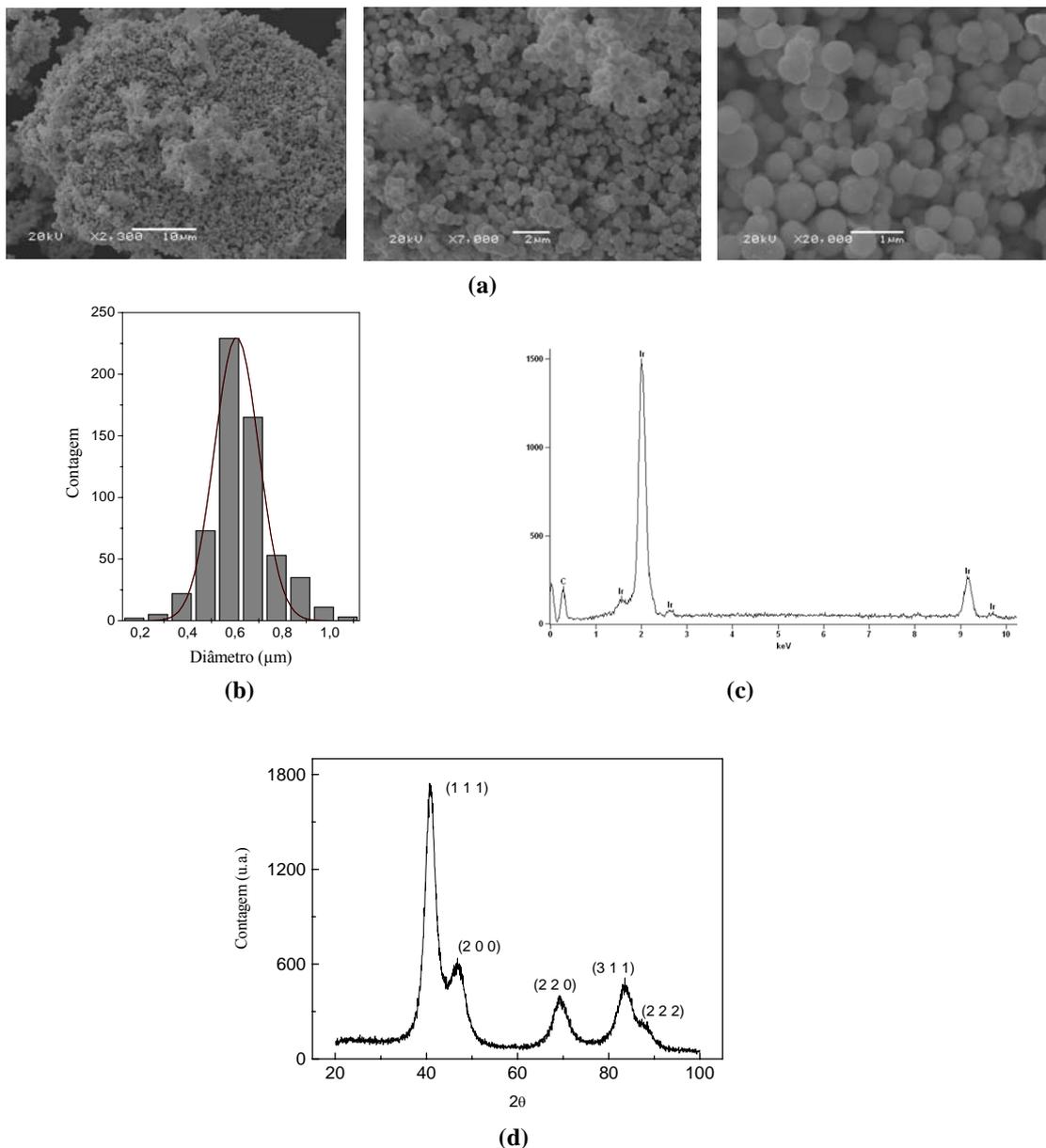


Figura 15. a) Imagens obtidas através da análise de MEV, b) histograma mostrando a distribuição de tamanho, c) EDS e d) DRX das partículas de Ir(0) bulk.

Primeiramente verificou-se a possibilidade de troca D/H nas condições reacionais empregadas em reações de hidrogenação na ausência de irídio e nenhuma troca D/H foi observada para o líquido $[BMI]-d_3.NTf_2$ após 23 h a 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) e $75^\circ C$.

O processo de troca D/H foi então investigada na redução do precursor catalítico $[Ir(COD)Cl]_2$ dissolvido em $[BMI]-d_3.NTf_2$ na presença de cicloexeno e 5 atm de hidrogênio molecular a $75^\circ C$. Amostras de líquido iônico foram removidas em diferentes tempos, dissolvidas em acetona- d_6 e analisadas por ressonância magnética de hidrogênio (RMN 1H). O grau de troca D/H no líquido durante a reação é apresentado na Figura 16.

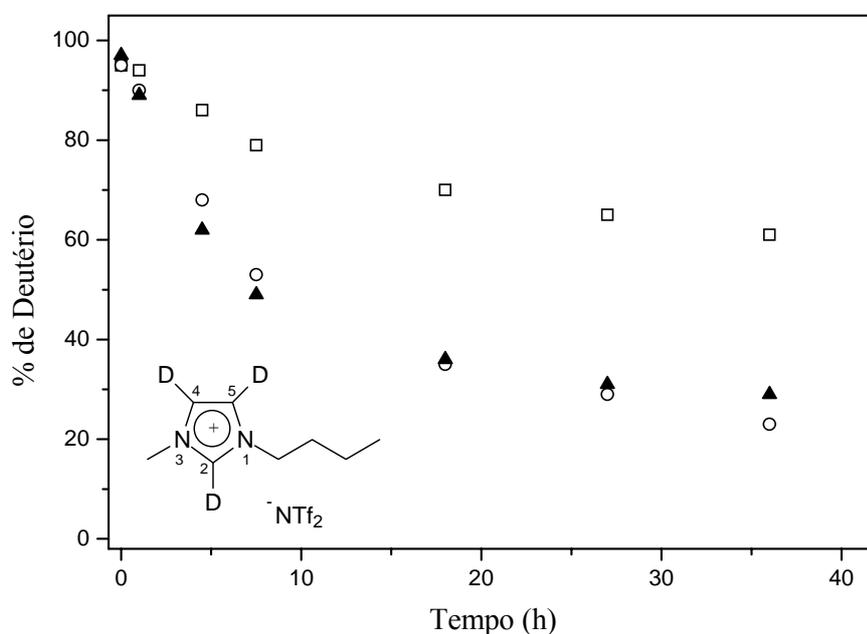


Figura 16. Troca D/H nas posições C2 (\square), C4 (\circ) e C5 (\blacktriangle) do anel imidazólio na reação de hidrogenação de cicloexeno com $[Ir(COD)Cl]_2$ em $[BMI]-d_3.NTf_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular a $75^\circ C$ (substrato/Ir = 250).

Uma pequena troca D/H foi observada somente nas posições C4 e C5 durante a reação de hidrogenação de cicloexeno (decaimento de 96% D a 90%D em C4+C5) mas a reação de troca D/H basicamente ocorre após o total consumo do substrato (tempo reacional de 0,6 h) e esta troca D/H acontece preferencialmente nas posições C4 e C5 com os hidrogênios

menos ácidos do anel imidazólio, sugerindo a formação de carbenos *N*-heterocíclicos derivados do cátion imidazólio na superfície das nanopartículas. Com relação à curva cinética de hidrogenação, verificou-se um comportamento sigmoideal, característico da formação e crescimento de nanopartículas (Figura 17). Após 5 min de reação observou-se o escurecimento da solução indicando a formação das nanopartículas de irídio(0) ($[\text{Ir}(0)]_n$). As constantes cinéticas (k_1 , k_2) foram obtidas utilizando o modelo auto-catalítico proposto por Finke³⁵. As simulações utilizando as constantes k_3 (etapa de agregação bimolecular) e k_4 (etapa de formação de *bulk* metálico) não apresentaram resultados mais satisfatórios quando comparados com as simulações realizadas utilizando as constantes k_1 (etapa de nucleação) e k_2 (etapa de crescimento). Os valores obtidos para as constantes k_1 e k_2 foram de $0,41 \pm 0,01 \text{ h}^{-1}$ e $343,5 \pm 3,1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente.

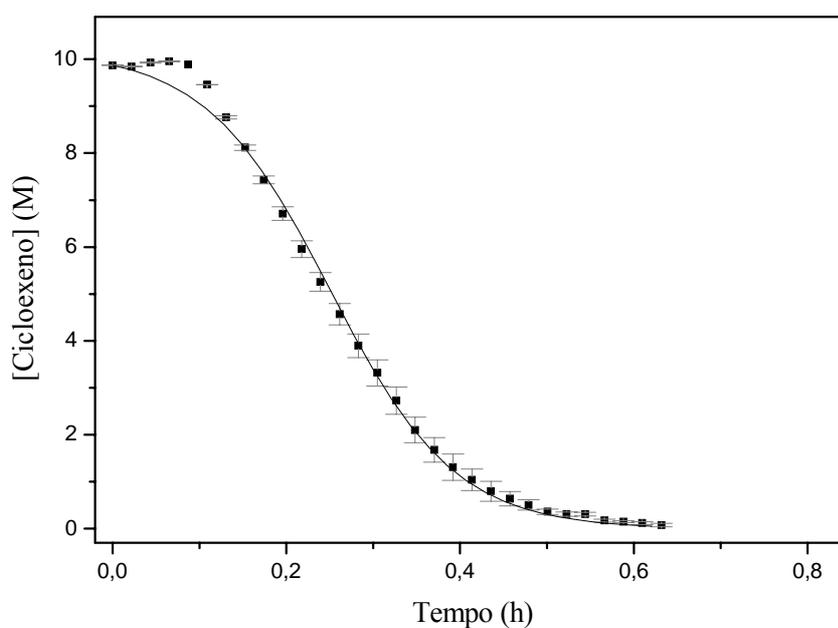


Figura 17. Hidrogenação de cicloexeno com $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ em $[\text{BMI}]\text{-d}_3\text{NTf}_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a 75°C e relação molar substrato/Ir = 250. Os pontos mostrados são uma média de dois experimentos. A linha corresponde à curva calculada considerando as etapas $[A \rightarrow B, A + B \rightarrow 2B (k_1, k_2)]$ do mecanismo auto-catalítico.

Quanto ao processo de troca isotópica, é importante notar que utilizando D_2 na formação de nanopartículas de $[Ir(0)]_n$ a partir da redução do precursor $[Ir(COD)(MeCN)_2]^+$ em BMI.NTf₂/acetona e Proton Sponge, Finke e colaboradores observaram que as trocas D/H nas posições 2-H, 4-H, 5-H e 8-H do anel imidazólio só acontecem após um período de indução.⁴⁴ Estes resultados indicam fortemente que a troca D/H é provavelmente catalisada pelas nanopartículas de $[Ir(0)]_n$.

De fato, quando são comparadas as percentagens de troca D/H na presença ou não de cicloexeno, o mesmo comportamento foi verificado quando utilizou-se nanopartículas de $[Ir(0)]_n$, preparadas em BMI.NTf₂ (com aproximadamente 4,2 nm de diâmetro), redispersas em [BMI]-d₃.NTf₂ e hidrogênio molecular a 75°C. Convém mencionar que a maior troca D/H ocorreu, novamente, nas posições C4 e C5 onde se encontram os hidrogênios menos ácidos.

Embora o *bulk* metálico de irídio (600 nm de diâmetro) disperso no líquido iônico [BMI]-d₃.NTf₂ catalise a reação de hidrogenação de cicloexeno a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular, não houve troca D/H durante a reação de hidrogenação e mesmo após 27 h de reação.

Entretanto, verificou-se uma rápida troca D/H quando utilizado o catalisador de Crabtree ($[Ir(COD)(PCy_3)(py)]PF_6$) na hidrogenação de cicloexeno em [BMI]-d₃.NTf₂ com as mesmas condições reacionais. Neste caso, houve uma maior troca D/H na posição C2 (4,2 h de reação; 13% de troca D/H em C2 e 2% em C4+C5), ocorrendo uma significativa troca D/H em C4 e C5 somente após 7,3 h (14% troca D/H). Este resultado sugere que ocorra envolvimento de carbenos através de adição oxidativa C-D do cátion imidazólio ao centro metálico durante a reação de hidrogenação. Porém, nas condições reacionais empregadas não pode ser descartada a possibilidade de formação de nanopartículas que são, na verdade, as espécies ativas na reação de troca D/H.

O teste de envenenamento com mercúrio⁴⁵ na reação de hidrogenação de cicloexeno com o precursor de Crabtree (Figura 18) foi inconclusivo, uma vez que as taxas de hidrogenação e troca D/H apenas diminuíram após a adição de 300 eqv. de Hg, sugerindo fortemente a presença de nanopartículas de irídio e complexo metálico. Nota-se que na reação sem Hg a taxa de troca D/H é maior nas posições C2, C4 e C5 quando comparado com a reação teste de envenenamento com Hg (Tabela 2), sugerindo, novamente, a

presença de nanopartículas no meio reacional. O teste de Hg é apenas uma indicação do envolvimento de espécies heterogêneas, tendo em vista que forma um amálgama com o metal, embora não possa ser excluída a possibilidade do envenenamento de metal molecular em estado de oxidação zero.

Desta forma, como proposto por Whitesides⁴⁶, o teste de envenenamento com Hg pode confirmar um sistema homogêneo, mas não um sistema heterogêneo. A adição de mercúrio pode, até mesmo, melhorar a atividade catalítica de uma reação de hidrogenação heterogênea.

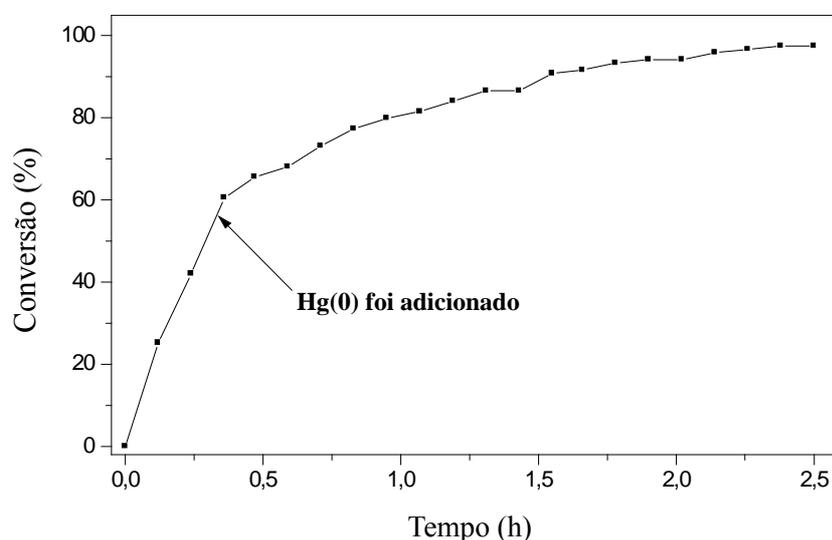


Figura 18. Experimento teste com mercúrio utilizando $[Ir(COD)(PCy_3)(py)]PF_6$ como precursor catalítico na hidrogenação de cicloexeno. Condições reacionais: $[Ir(COD)(PCy_3)(py)]PF_6$ (0,010 g; 0,013 mmol), $[BMI]-d_3.NTf_2$ (0,25 mL), cicloexeno (0,27 g; 3,25 mmol), 75°C e hidrogênio molecular (5 atm, pressão constante). Após 59% de conversão de cicloexeno, Hg(0) (0,78 g; 3,9 mmol) foi adicionado.

Os resultados a respeito da troca D/H envolvendo o complexo de Crabtree na reação de hidrogenação de cicloexeno foram elucidados quando fez-se um experimento teste com PCy_3/py a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (Tabela 2). A explicação seria que,

quando parte do complexo de Crabtree se transforma em nanopartículas de $[\text{Ir}(0)]_n$ (envenenadas pelo Hg) e outra parte se mantém molecular (não inibida), tricicloexilfosfina (PCy_3) e piridina (py) são liberadas no meio. A fosfina e a piridina se mostraram suficientemente básicas para promoverem a reação de troca D/H, como observado no experimento teste no qual uma considerável troca foi verificada na posição C2 do anel imidazólio. Portanto, é muito provável que a reação de troca D/H seja promovida pelas nanopartículas de $[\text{Ir}(0)]_n$, fosfina e piridina presentes no meio reacional, e não pelo complexo molecular. Mesmo após a adição de Hg a reação de hidrogenação continuou a se processar, sugerindo a existência de complexo molecular remanescente (responsável pela catálise) no meio reacional. Mais importante ainda, estes resultados mostram que mesmo bases fracas como as fosfinas, podem desprotonar a posição C2 do anel imidazólio e formar carbenos *N*-heterocíclicos no meio reacional.

Desta forma, está claro que as reações de troca D/H são catalisadas pelas nanopartículas de $[\text{Ir}(0)]_n$ e não por partículas maiores (*bulk* metálico) de Ir(0). Este tipo de experimento de troca D/H pode ser utilizado como teste para o envolvimento de partículas maiores nas reações realizadas em líquidos iônicos por precursores catalíticos de irídio. As percentagens de troca D/H obtidas nas reações de hidrogenação de cicloexeno em $[\text{BMI}]\text{-d}_3\text{.NTf}_2$ a 75°C utilizando diferentes precursores catalíticos de irídio são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Percentagens de troca D/H nas hidrogenações de cicloexeno em $[\text{BMI}]\text{-d}_3\text{.NTf}_2$ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) com diferentes precursores de irídio (*substrato*/Ir = 250) e no experimento teste utilizando PCy_3 /py sem catalisador.

Precursor Catalítico	Tempo (h)	Troca D/H na posição C2 (%)	Troca D/H nas posições C4+C5 (%)
$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	0,6 ^a	1	6
	4,5	9	31
	7,5	16	45
	18,0	25	61
$[\text{Ir}(0)]_n$ nanopartículas redispersas	2,6 ^a	3	16
	5,5	7	33
	20,5	10	48

Continuação da Tabela 2.

	6,9 ^b	----	----
	9,0	----	----
Ir(0) <i>bulk</i>	23,0	----	----
	27,5	----	----
	4,2 ^c	13	2
[Ir(COD)(PCy ₃)(py)]PF ₆	7,3	35	14
	17,0	57	40
	0,3 ^e	----	----
	2,5 ^f	4	1
[Ir(COD)(PCy ₃)(py)]PF ₆ ^d	4,4	10	2
	7,3	16	5
	18,3	23	11
	4.2 ^g	5	----
PCy ₃ /py	18.5 ^g	9	----
	37.5 ^h	14	----

^a Tempo para total consumo do substrato; ^b conversão: 95%; ^c conversão: 94%; ^d teste com mercúrio; ^e conversão: 59%; ^f conversão: 100%; ^g somente com PCy₃ (0,18 mmol em 0,5 mL de [BMI]-*d*₃.NTf₂); ^h piridina (0,18 mmol) foi adicionada.

Os gráficos relacionando as conversões *vs* tempo nas reações de hidrogenação de cicloexeno catalisadas pelos diferentes precursores de irídio em [BMI]-*d*₃.NTf₂ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular são apresentados na Figura 19.

Como esperado, as nanopartículas de [Ir(0)]_n apresentaram melhores atividades catalíticas nas hidrogenações de cicloexeno quando comparado com o *bulk* metálico de Ir(0). Estas atividades estão relacionadas com a área superficial exposta destes catalisadores. Por apresentarem uma maior área superficial e, conseqüentemente, um maior número de sítios ativos na superfície metálica, as nanopartículas de irídio se mostraram mais ativas. O melhor desempenho foi observado na reação onde se realizou a redução *in situ* do precursor organometálico [Ir(COD)Cl]₂ (100% de conversão em 0,6 h), enquanto que para o *bulk* de irídio obteve-se 95% de conversão em, aproximadamente, 7 h de reação.

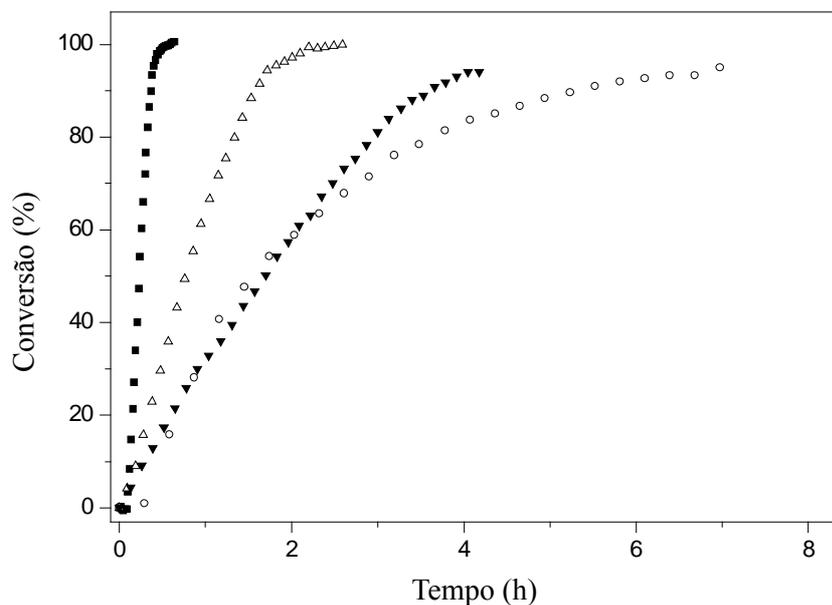


Figura 19. Hidrogenação de cicloexeno com diferentes precursores catalíticos de irídio em $[BMI]-d_3.NTf_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a $75^\circ C$ e relação molar substrato/Ir = 250; **a)** (■) $[Ir(COD)Cl]_2$, **b)** (Δ) nanopartículas de $[Ir(0)]_n$ redispersas, **c)** (∇) $[Ir(COD)(PCy_3)(py)]PF_6$ e **d)** (\circ) bulk metálico de $Ir(0)$.

Processos similares de troca D/H foram observados nas reações de hidrogenação de cicloexeno utilizando os líquidos iônicos $[BMI]-d_3.PF_6$, $[BMI]-d_3.BF_4$, $[EMI]-d_3.EtSO_4$ e $[BDMI]-d_5.NTf_2$.

O comportamento apresentado pelo líquido $[BMI]-d_3.PF_6$ na troca D/H para a hidrogenação de cicloexeno com o precursor catalítico $[Ir(COD)Cl]_2$ é mostrado na Figura 20 e as percentagens de troca D/H são indicados na Tabela 3.

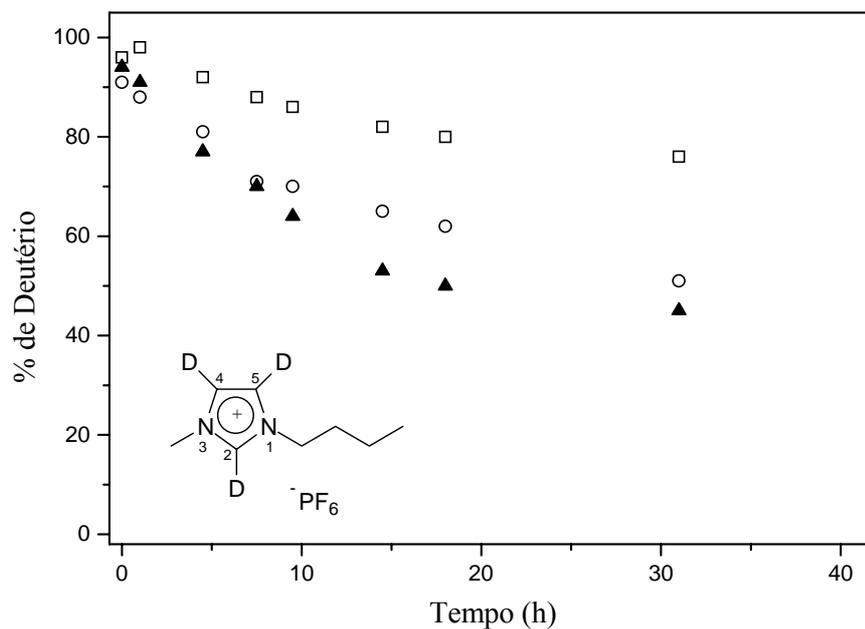


Figura 20. Troca D/H nas posições C2 (□), C4 (○) e C5 (▲) do anel imidazólio na reação de hidrogenação de cicloexeno com $[Ir(COD)Cl]_2$ em $[BMI]-d_3.PF_6$ e 5 atm de hidrogênio molecular a $75^\circ C$ (substrato/Ir = 250).

Tabela 3. Percentagens de troca D/H na hidrogenação de cicloexeno em $[BMI]-d_3.PF_6$ a $75^\circ C$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) com $[Ir(COD)Cl]_2$ (substrato/Ir = 250).

Tempo (h)	Troca D/H na posição	Troca D/H nas posições
	C2 (%)	C4+C5 (%)
0,8 ^a	----	4
4,5	4	14
7,5	8	22
18,0	16	37

^a Tempo para total consumo do substrato.

Da mesma forma que para o líquido [BMI]- d_3 .NTf $_2$, a maior ocorrência de troca D/H é verificada nas posições C4 e C5 do anel imidazólio. Entretanto, quando é comparada a troca D/H, ela é menor para o líquido [BMI]- d_3 .PF $_6$ do que para [BMI]- d_3 .NTf $_2$.

Com relação à curva cinética de hidrogenação (Figura 21), verificou-se um comportamento sigmoidal, característico da formação de nanopartículas. Utilizando o modelo auto-catalítico obteve-se os valores das constantes k_1 e k_2 como sendo $0,27 \pm 0,01 \text{ h}^{-1}$ e $271,9 \pm 3,0 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente. As simulações com as constantes k_3 e k_4 não apresentaram resultados mais satisfatórios que aqueles utilizando apenas k_1 e k_2 . Verificou-se escurecimento da solução em, aproximadamente, 5 min indicando a formação de nanopartículas.

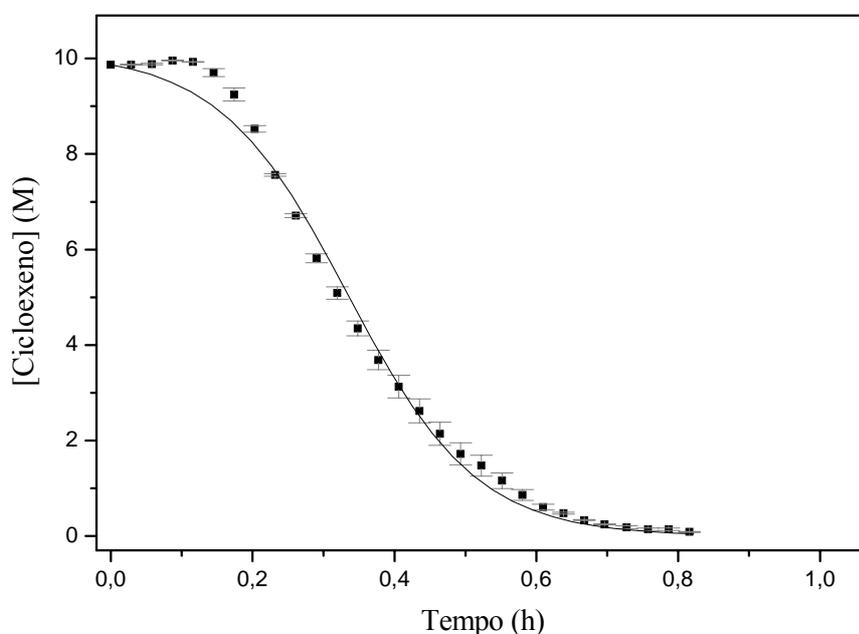


Figura 21. Hidrogenação de cicloexeno com $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ em [BMI]- d_3 .PF $_6$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a 75°C e relação molar substrato/Ir = 250. Os pontos mostrados são uma média de dois experimentos. A linha corresponde à curva calculada considerando as etapas $[A \rightarrow B, A + B \rightarrow 2B (k_1, k_2)]$ do mecanismo auto-catalítico.

Seguindo os estudos de troca D/H, analisou-se o líquido $[BMI]-d_3.BF_4$ frente à reação de hidrogenação de cicloexeno utilizando as mesmas condições reacionais. A Figura 22 mostra o comportamento do líquido durante a troca D/H e a Tabela 4 apresenta as percentagens.

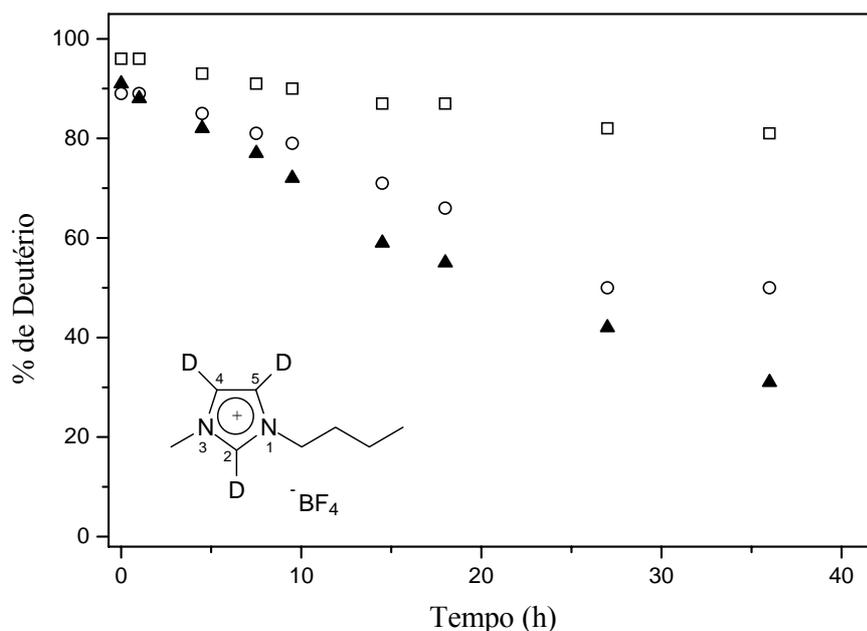


Figura 22. Troca D/H nas posições C2 (□), C4 (○) e C5 (▲) do anel imidazólio na reação de hidrogenação de cicloexeno com $[Ir(COD)Cl]_2$ em $[BMI]-d_3.BF_4$ e 5 atm de hidrogênio molecular a 75°C (substrato/Ir = 250).

Tabela 4. Percentagens de troca D/H na hidrogenação de cicloexeno em $[BMI]-d_3.BF_4$ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) com $[Ir(COD)Cl]_2$ (substrato/Ir = 250).

Tempo (h)	Troca D/H na posição	
	C2 (%)	C4+C5 (%)
0,8 ^a	-----	2
4,5	3	7
7,5	5	11
18,0	9	29

^a Tempo para total consumo do substrato.

A curva cinética de hidrogenação (Figura 23) apresentou um comportamento sigmoidal, característico da formação de nanopartículas. Com o modelo auto-catalítico obteve-se os valores das constantes k_1 e k_2 como sendo $0,70 \pm 0,01 \text{ h}^{-1}$ e $243,1 \pm 2,4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente. As simulações com as constantes k_3 e k_4 não apresentaram resultados mais satisfatórios que aqueles utilizando apenas k_1 e k_2 . Verificou-se escurecimento da solução em, aproximadamente, 5 min indicando a formação de nanopartículas.

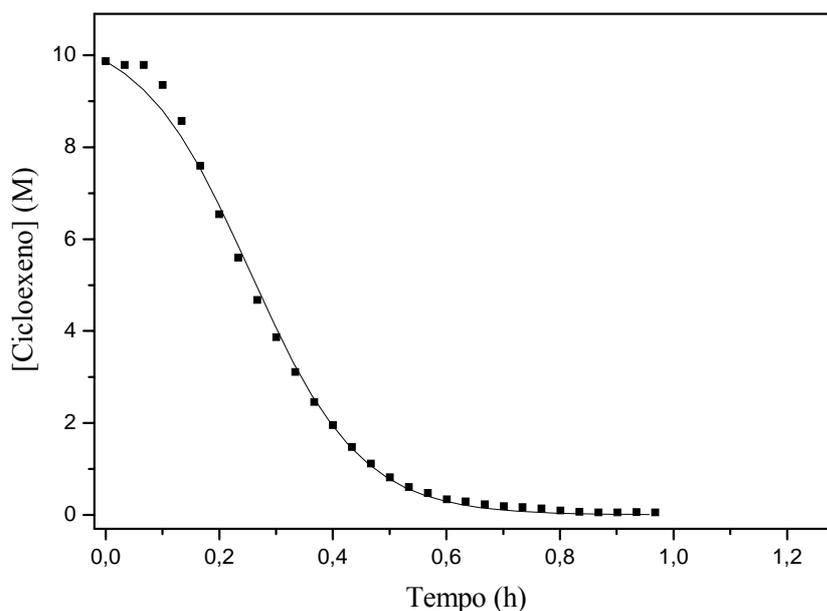


Figura 23. Hidrogenação de cicloexeno com $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ em $[\text{BMI}]\text{-d}_3\text{BF}_4$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a 75°C e relação molar substrato/Ir = 250. A linha corresponde à curva calculada considerando as etapas $[A \rightarrow B, A + B \rightarrow 2B (k_1, k_2)]$ do mecanismo auto-catalítico.

Os resultados mostram que o ânion do líquido iônico apresenta uma importante influência nos experimentos de troca D/H, sugerindo a interação dos componentes aniônicos com a superfície metálica das nanopartículas. Nota-se que, para os ânions com maior força de coordenação (PF_6^- e BF_4^-), a troca D/H ocorre em menor proporção quando comparada ao ânion menos coordenante NTf_2^- . Desta forma, a força de coordenação dos ânions ($\text{NTf}_2^- < \text{BF}_4^- < \text{PF}_6^-$)⁴⁷ nas estruturas supramoleculares dos líquidos iônicos deve ser considerada.

O líquido iônico $[EMI]-d_3.EtSO_4$ também foi testado sendo os resultados descritos na Figura 24 e Tabela 5.

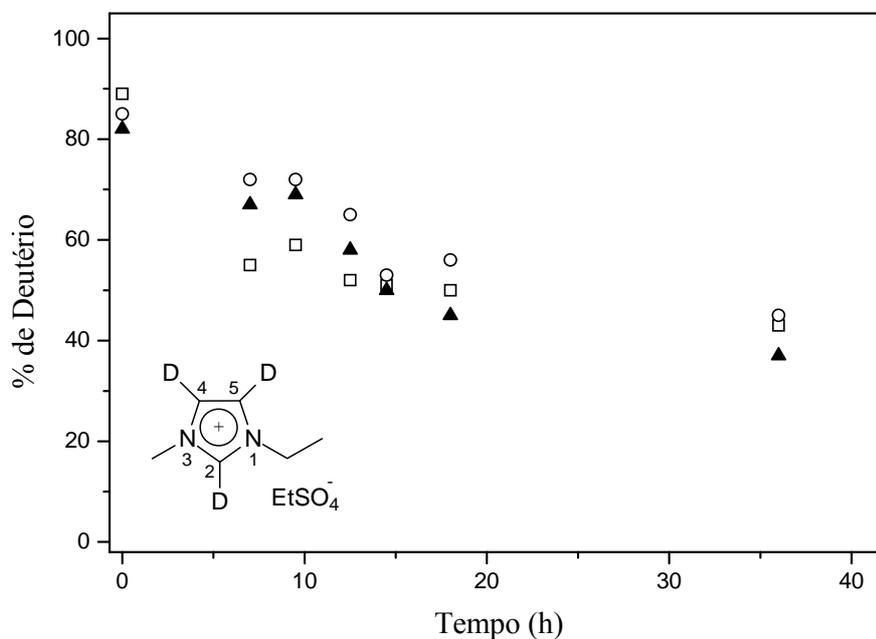


Figura 24. Troca D/H nas posições C2 (\square), C4 (\circ) e C5 (\blacktriangle) do anel imidazólio na reação de hidrogenação de cicloexeno com $[Ir(COD)Cl]_2$ em $[EMI]-d_3.EtSO_4$ e 5 atm de hidrogênio molecular a $75^\circ C$ (substrato/Ir = 250).

Tabela 5. Percentagens de troca D/H na hidrogenação de cicloexeno em $[EMI]-d_3.EtSO_4$ a $75^\circ C$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) com $[Ir(COD)Cl]_2$ (substrato/Ir = 250).

Tempo (h)	Troca D/H na posição	Troca D/H nas posições
	C2 (%)	C4+C5 (%)
7,0 ^a	34	15
12,5	37	23
14,5	38	32
18,0	39	32

^a Tempo para total consumo do substrato.

Utilizando o modelo auto-catalítico, obteve-se os valores das constantes k_1 e k_2 na curva cinética de hidrogenação (Figura 25) como sendo $0,48 \pm 0,01 \text{ h}^{-1}$ e $0,21 \pm 0,07 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente. As simulações com as constantes k_3 e k_4 não apresentaram resultados mais satisfatórios que aqueles utilizando apenas k_1 e k_2 .

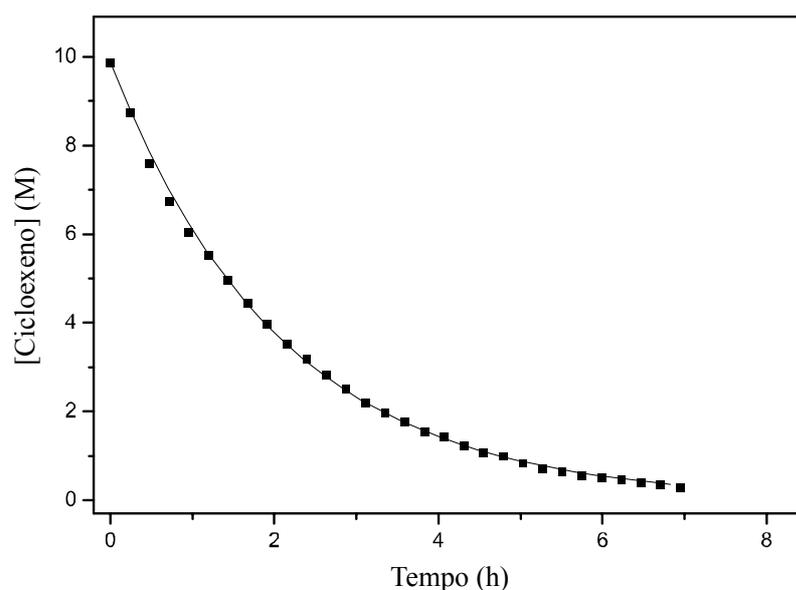


Figura 25. Hidrogenação de cicloexeno com $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ em $[\text{EMI}]-d_3 \cdot \text{EtSO}_4$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a 75°C e relação molar substrato/Ir = 250. A linha corresponde à curva calculada considerando as etapas $[A \rightarrow B, A + B \rightarrow 2B (k_1, k_2)]$ do mecanismo auto-catalítico.

Para o líquido $[\text{EMI}]-d_3 \cdot \text{EtSO}_4$ verificou-se um comportamento contrário de troca D/H em relação aos outros líquidos testados, pois a maior ocorrência de troca D/H acontece inicialmente na posição mais ácida C2. Da mesma forma surpreendente, se considerarmos as três posições (C2, C4 e C5), este líquido apresentou grande percentagem de troca D/H quando comparado aos demais utilizados, apesar de possuir um ânion mais coordenante que PF_6^- , BF_4^- e NTf_2^- (esperava-se uma pequena troca D/H neste líquido).

Uma possível explicação para tal comportamento pode estar na atuação do ânion EtSO_4^- como base, abstraindo com facilidade os hidrogênios ácidos do anel imidazólio, principalmente o mais ácido na posição C2, facilitando a formação de carbenos *N*-heterocíclicos e, conseqüentemente, ocorrendo a troca D/H.

A reação de troca isotópica também foi observada para o líquido iônico [BDMI]- d_5 .NTf₂ nas posições C4 e C5 (Tabela 6). Portanto, o uso de líquidos iônicos imidazólios protegidos na posição C2 (C2-Me) não é garantia de que a formação de carbenos será inibida.

Tabela 6. Percentagens de troca D/H na hidrogenação de cicloexeno em [BDMI]- d_5 .NTf₂ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) com [Ir(COD)Cl]₂ (substrato/Ir = 250).

Tempo (h)	Troca D/H na posição C2-CD ₃ (%)	Troca D/H nas posições C4+C5 (%)
1,0 ^a	----	----
4,5	----	7
7,5	----	10
23,5	----	19

^a Tempo para total consumo do substrato.

A curva cinética de hidrogenação de cicloexeno no líquido [BDMI]- d_5 .NTf₂ é mostrada na Figura 26.

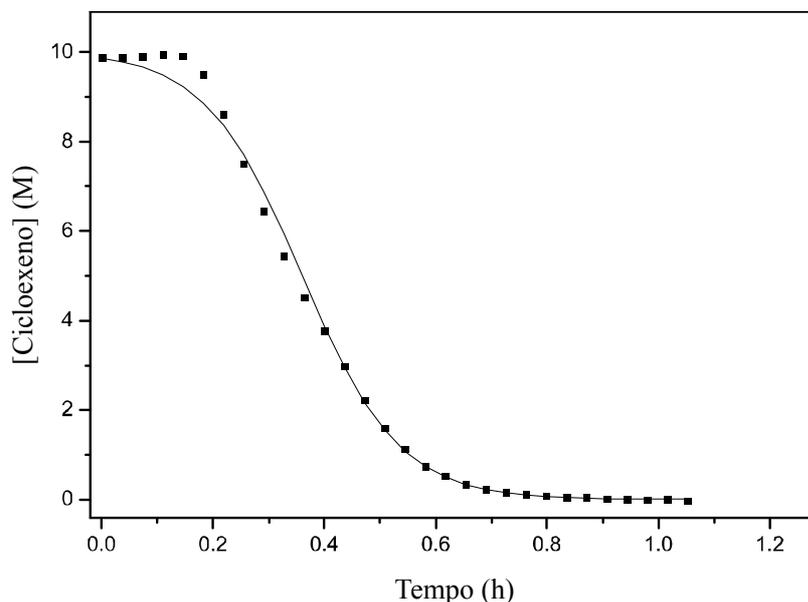


Figura 26. Hidrogenação de cicloexeno com $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ em $[\text{BDMI}]\text{-d}_5\text{.NTf}_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a 75°C e relação molar substrato/Ir = 250. A linha corresponde à curva calculada considerando as etapas $[A \rightarrow B, A + B \rightarrow 2B (k_1, k_2)]$ do mecanismo auto-catalítico.

Com o modelo auto-catalítico determinou-se o valor das constantes k_1 e k_2 na reação de hidrogenação como sendo $0,18 \pm 0,01 \text{ h}^{-1}$ e $285,7 \pm 3,1 \text{ M}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente. As simulações com as constantes k_3 e k_4 não apresentaram resultados mais satisfatórios que aqueles utilizando apenas k_1 e k_2 . Após cerca de 10 min de reação, observou-se o escurecimento da solução indicando a formação das nanopartículas de $[\text{Ir}(0)]_n$.

Para fins comparativos, a Tabela 7 mostra os resultados obtidos para as constantes cinéticas k_1 e k_2 entre os diferentes líquidos iônicos deuterados utilizados.

Tabela 7. Constantes cinéticas determinadas para a formação das nanopartículas de irídio nos diferentes líquidos iônicos deuterados a partir da redução *in situ* do precursor $[Ir(COD)Cl]_2$ (substrato/Ir = 250) durante a reação de hidrogenação de cicloexeno a 75 °C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante).

LI deuterado	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (M ⁻¹ .h ⁻¹)
[BMI]-d ₃ .NTf ₂ [*]	0,41 ± 0,01	343,5 ± 3,1
[BMI]-d ₃ .PF ₆ [*]	0,27 ± 0,01	271,9 ± 3,0
[BMI]-d ₃ .BF ₄	0,70 ± 0,01	243,1 ± 2,4
[EMI]-d ₃ .EtSO ₄	0,48 ± 0,01	0,21 ± 0,07
[BDMI]-d ₅ .NTf ₂	0,18 ± 0,01	285,7 ± 3,1

*Valores calculados a partir da média de dois experimentos.

Considerando os líquidos com o mesmo cátion [BMI]⁺-d₃, [BMI]-d₃.BF₄ apresentou o maior valor para a constante de nucleação k_1 (0,70 ± 0,01 h⁻¹), apesar de apresentar o menor valor entre as constantes da etapa de crescimento k_2 (243,1 ± 2,4 M⁻¹.h⁻¹). Para o líquido [BMI]-d₃.PF₆ observou-se a menor constante k_1 (0,27 ± 0,01 h⁻¹) e um valor intermediário para a constante k_2 (271,9 ± 3,0 M⁻¹.h⁻¹). O líquido [BMI]-d₃.NTf₂ apresentou o maior valor para a constante da etapa de crescimento k_2 (343,5 ± 3,1 M⁻¹.h⁻¹). Os resultados observados para a constante k_2 podem ser explicados pelo fato de que, ânions com maior força de coordenação, por estarem muito próximos à superfície metálica, tenderiam a dificultar o crescimento das nanopartículas. Portanto, para os ânions com maior força de coordenação (BF₄⁻ e PF₆⁻), como esperado, a etapa de *crescimento* das nanopartículas é mais lento quando comparado ao ânion de menor poder de coordenação NTf₂⁻.

Comparando as entradas 1 e 5 da Tabela 7, onde se altera o cátion do líquido iônico de [BMI]⁺-d₃ para [BDMI]⁺-d₅ mantendo o ânion NTf₂, nota-se um decréscimo na constante k_1 passando de 0,41 ± 0,01 h⁻¹ ([BMI]⁺-d₃) para 0,18 ± 0,01 h⁻¹ ([BDMI]⁺-d₅) e na constante k_2 de 343,5 ± 3,1 M⁻¹.h⁻¹ ([BMI]⁺-d₃) para 285,7 ± 3,1 M⁻¹.h⁻¹ ([BDMI]⁺-d₅).

O líquido [EMI]-d₃.EtSO₄ apresentou o menor valor para a constante da etapa de crescimento k_2 entre os líquidos testados (0,21 ± 0,07 M⁻¹.h⁻¹), devido, provavelmente, à alta força de coordenação do ânion EtSO₄⁻.

É importante mencionar que em nenhum experimento realizado houve incorporação de deutério no produto cicloexano (observado por CG-EM), nem mesmo no experimento teste onde fez-se a redução do precursor $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ em $[\text{BMI}]_n\text{-}d_3\text{.NTf}_2$ e hidrogênio molecular (5 atm de pressão constante) a 75°C deixando o sistema por 5 h (tempo razoável para ocorrer troca D/H no líquido iônico) para em seguida adicionar o cicloexano.

Os resultados de troca D/H indicam que se a troca ocorre via carbenos *N*-heterocíclicos estas espécies são facilmente trocadas por outros substratos presentes no meio reacional.

A troca D/H preferencial nas posições menos ácidas C4 e C5 do cátion imidazólio pode ser explicada através da peculiar organização estrutural do líquido iônico que é usualmente formado através de agregados do tipo $\{[(\text{DAI})_x(\text{X})_{x-n}]^{n+} [(\text{DAI})_{x-n}(\text{X})_x]^{n-}\}_n$ (onde DAI é o cátion 1,3-dialquilimidazólio e X o ânion).⁴⁸ A interação mais efetiva nas ligações de hidrogênio na estrutura supramolecular do líquido iônico é usualmente entre C2-H e o ânion. Portanto, nestas estruturas o hidrogênio mais ácido é menos disponível que os C4-H e C5-H para interagir com a superfície metálica ou centro metálico para formar carbenos e, dessa maneira, ocorrer a reação de troca D/H.

A possibilidade envolvendo a troca D/H após a adição oxidativa C2-D e enquanto o carbeno permanece no centro metálico é menos provável, pois nestes casos a troca ocorreria preferencialmente na posição C2 e isto não é observado. Uma hipótese alternativa envolvendo o componente catiônico do líquido iônico interagindo ou reagindo com a superfície metálica através de uma coordenação tipo η^5 do cátion imidazólio não é muito favorável⁴⁴ e, se ocorresse desta forma, permutas de trocas D/H entre as três posições (C2, C4 e C5) deveria ser verificada, e isto não é observado.

Dados publicados previamente na literatura⁴⁴ corroboram com os resultados experimentais obtidos neste trabalho sugerindo que carbenos derivados do anel imidazólio estão envolvidos durante a formação de nanopartículas de irídio em líquidos iônicos. Carbenos são também formados na presença de líquidos iônicos imidazólios protegidos (C2-Me).

Sendo assim, não pode ser descartada a possibilidade da participação de carbenos *N*-heterocíclicos na estabilização de nanopartículas de irídio e, além disso, estas espécies “transientes” devem ser consideradas nas propriedades catalíticas destes nanomateriais dispersos em líquidos iônicos imidazólios.

4.2. Experimentos adicionais utilizando precursores de ródio

Reações de troca D/H foram estudadas para os precursores $[\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]_n$ redispersas no líquido iônico deuterado, Rh/C (5%) e *bulk* metálico de Rh(0). Para os experimentos com precursores de ródio foi utilizado $[\text{BMI}]-d_3\text{NTf}_2$ com percentagem de deutério de 96% D em C2 e 93% em C4+C5 (92% D em C4 e 93% C5), exceto para o experimento com o *bulk* de ródio ($[\text{BMI}]-d_3\text{NTf}_2$: 96% D em C2 e 91% em C4+C5; 89% D em C4 e 92% C5).

As nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]_n$ usadas no experimento de troca D/H foram isoladas a partir de um experimento teste de hidrogenação de cicloexeno, onde fez-se a redução *in situ* do precursor $[\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ em BMI.NTf_2 a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante). Após a reação catalítica, isolou-se adequadamente o material e este foi caracterizado por MET onde se constatou a presença de nanopartículas de ródio com um diâmetro médio de $3,0 \pm 0,4$ nm (Figura 27).

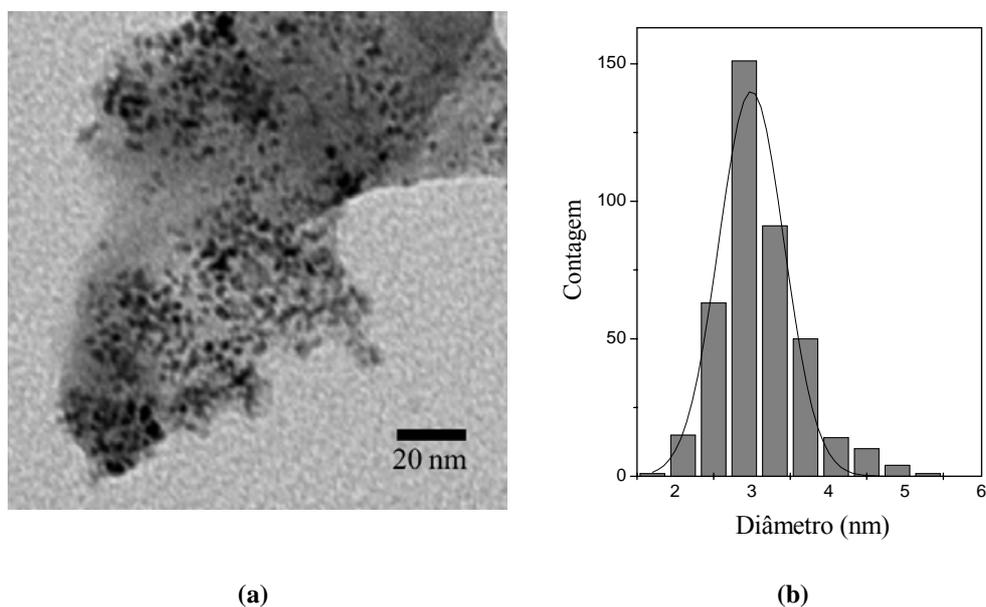


Figura 27. a) Micrografia obtida através da análise de MET mostrando as nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]_n$ e b) histograma ilustrando a distribuição dos tamanhos das nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]_n$.

O *bulk* metálico de Rh(0) foi preparado a partir da redução do precursor $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ em diclorometano a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante). O material foi caracterizado por DRX e MEV acoplado a um detector de EDS (Figura 28). Não se determinou o diâmetro médio das partículas do *bulk* de ródio devido à irregularidade de sua morfologia.

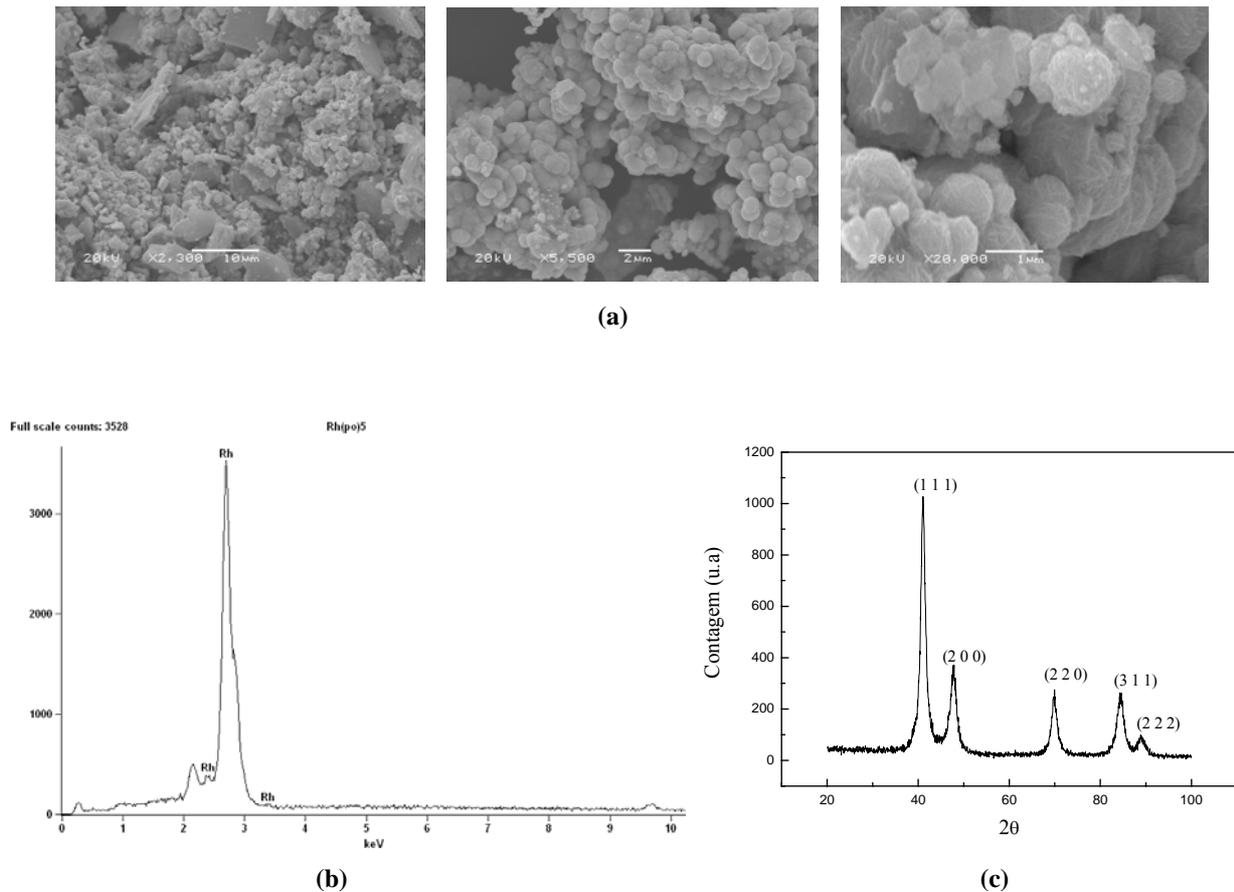


Figura 28. *a)* Imagens obtidas através da análise de MEV, *b)* EDS (os sinais de C e Au foram omitidos) e *c)* DRX das partículas de Rh(0) bulk preparadas a partir do precursor $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.

Convém salientar que também se preparou *bulk* de ródio a partir da redução do precursor $[\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ em metanol (precursor insolúvel em diclorometano) a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante). Porém, utilizando metanol como solvente, há a possibilidade da presença adicional de nanopartículas metálicas, tendo em vista trabalhos já publicados onde se realizou a síntese de nanopartículas de rutênio a partir da decomposição do complexo $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})]$ ($\text{COT} = 1,3,5$ -ciclooctatrieno) em atmosfera de hidrogênio molecular utilizando apenas álcoois ou misturas álcool/THF como solventes.⁴⁹

Primeiramente fez-se a reação de hidrogenação de cicloexeno com a redução *in situ* do precursor $[\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ em $[\text{BMI}]$ - d_3 . NTf_2 a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante). Observou-se reações de troca D/H nas posições C2, C4 e C5 do anel imidazólio, indicando a formação de carbenos *N*-heterocíclicos no meio reacional.

Entretanto, as percentagens de troca D/H foram muito similares para as três posições C2, C4 e C5 (Tabela 8 e Figura 29), apresentando um comportamento distinto quando comparado com os valores obtidos para a reação com o precursor $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (ocorrência de maior troca D/H nas posições menos ácidas C4 e C5).

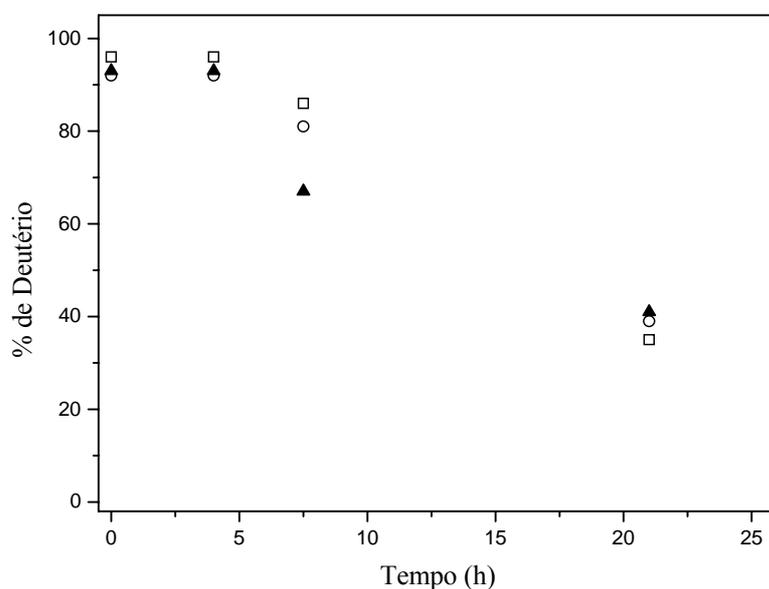


Figura 29. Troca D/H nas posições C2 (\square), C4 (\circ) e C5 (\blacktriangle) na reação de hidrogenação de cicloexeno com $[\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ em $[\text{BMI}]$ - d_3 . NTf_2 e 5 atm de hidrogênio molecular a 75°C (*substrato/Rh* = 250).

A curva cinética de hidrogenação (Figura 30) apresentou um comportamento sigmoidal, típico da formação de nanopartículas. O precursor $[\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ apresenta uma coloração violeta dificultando a visualização do tempo inicial de redução.

Utilizando o modelo auto-catalítico proposto para a formação de nanopartículas metálicas, determinou-se os valores das constantes k_1 e k_2 como sendo $0,12 \pm 0,01 \text{ h}^{-1}$ e $41,7 \pm 0,1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente. As simulações utilizando as constantes k_3 (etapa de agregação bimolecular) e k_4 (etapa de formação de *bulk* metálico) não apresentaram resultados mais satisfatórios quando comparados com as simulações realizadas utilizando as constantes k_1 (etapa de nucleação) e k_2 (etapa de crescimento).

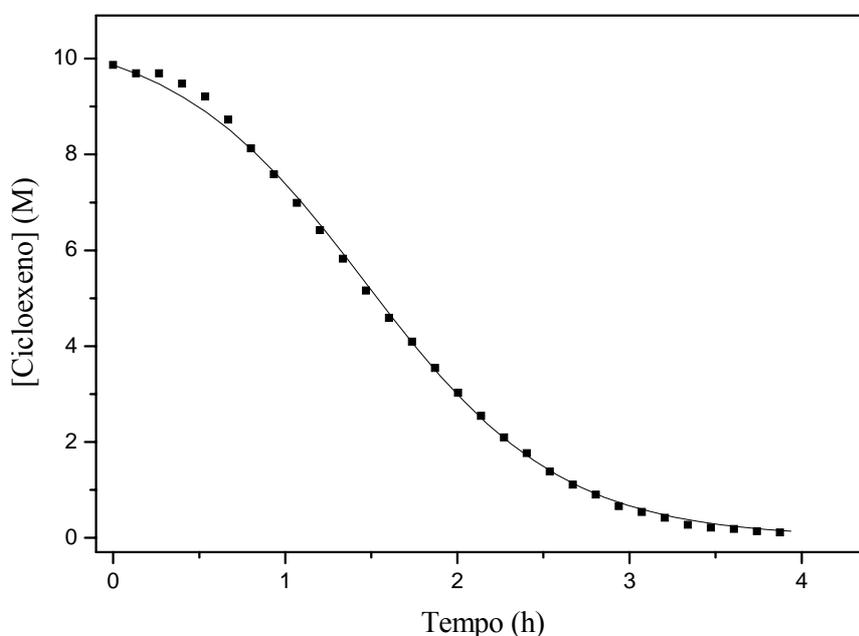


Figura 30. Hidrogenação de cicloexeno com $[\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ em $[\text{BMI}] \cdot d_3 \cdot \text{NTf}_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular a 75°C e relação molar substrato/Rh = 250. A linha corresponde à curva calculada considerando as etapas $[A \rightarrow B, A + B \rightarrow 2B (k_1, k_2)]$ do mecanismo auto-catalítico.

O mesmo tipo de comportamento de troca D/H verificado para a reação com o precursor $[\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ foi observado quando realizou-se as reações de hidrogenação de cicloexeno com nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]_n$ redispersas no líquido iônico $[\text{BMI}]\text{-}d_3\text{.NTf}_2$ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (Figura 31) e com o catalisador Rh/C (5%) (Figura 32). Novamente, as percentagens de troca isotópica foram muito similares entre as três posições do anel imidazólio (Tabela 8).

Da mesma forma, ao utilizar o *bulk* metálico de Rh(0) nota-se uma igualdade de troca D/H nas posições C2, C4 e C5 (Figura 33). Porém, analisando a morfologia do material *bulk*, não se pode descartar a possibilidade da existência de partículas menores e que estas espécies podem ser, realmente, ativas para catalisar a troca D/H (ver Figura 28a).

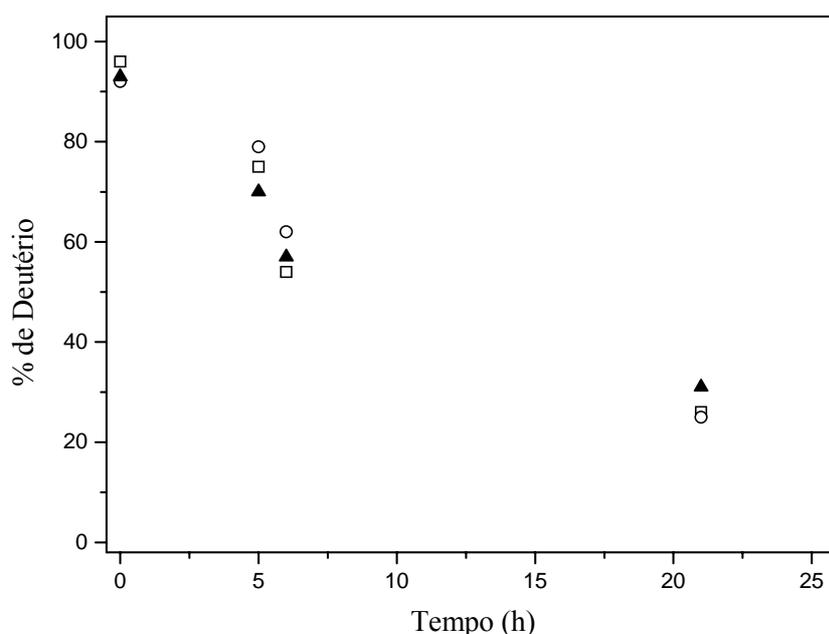


Figura 31. Troca D/H nas posições C2 (\square), C4 (\circ) e C5 (\blacktriangle) na reação de hidrogenação de cicloexeno com nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]_n$ em $[\text{BMI}]\text{-}d_3\text{.NTf}_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular a 75°C (substrato/Rh = 250).

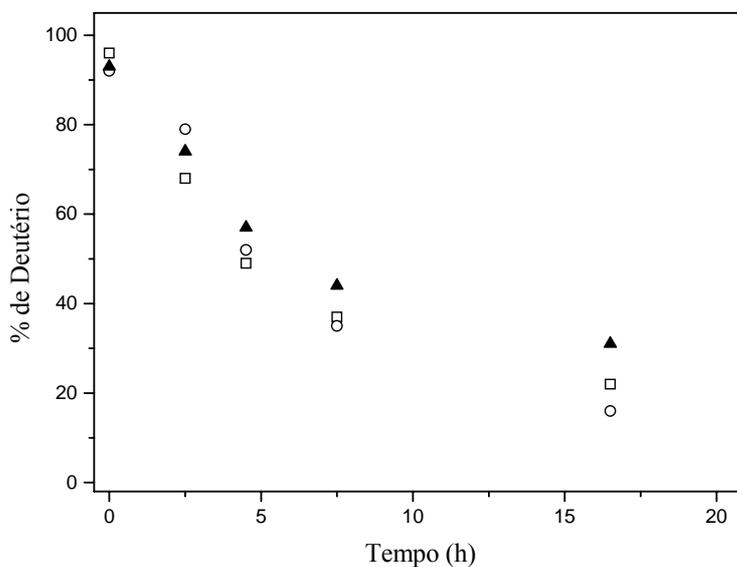


Figura 32. Troca D/H nas posições C2 (□), C4 (○) e C5 (▲) na reação de hidrogenação de cicloexeno com o catalisador [Rh/C] (5% Rh) em [BMI]-d₃.NTf₂ e 5 atm de hidrogênio molecular a 75°C (substrato/Rh = 250).

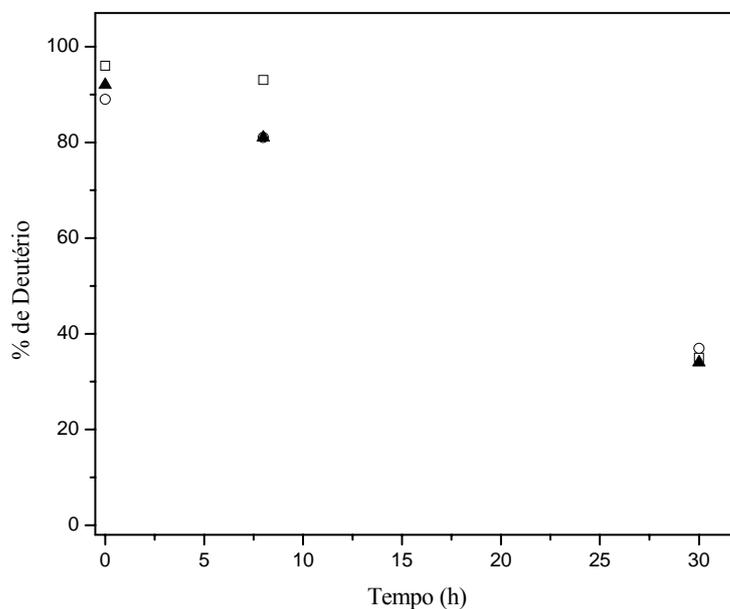


Figura 33. Troca D/H nas posições C2 (□), C4 (○) e C5 (▲) na reação de hidrogenação de cicloexeno com o catalisador Rh(0) bulk em [BMI]-d₃.NTf₂ e 5 atm de hidrogênio molecular a 75°C (substrato/Rh = 250).

Os resultados das reações de troca D/H para os catalisadores de ródio são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Percentagens de troca D/H nas hidrogenações de cicloexeno em $[BMI]-d_3.NTf_2$ a $75^\circ C$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) com diferentes precursores de ródio (substrato/Rh = 250).

Precursor Catalítico	Tempo (h)	Troca D/H na posição	Troca D/H nas posições
		C2 (%)	C4+C5 (%)
[RhCl ₃ .3H ₂ O]	3,9 ^a	-----	1
	7,5	10	19
	21,0	61	53
[Rh(0)] _n nanopartículas redispersas	4,9 ^a	21	19
	6,0	42	33
	21,0	70	65
[Rh/C] (5% Rh)	2,4 ^a	28	16
	4,5	47	38
	7,5	59	53
	16,5	74	69
Rh(0) <i>bulk</i>	7,7 ^a	3	10
	30,0	61	55

^a Tempo para total consumo do substrato.

A Figura 34 mostra os gráficos de hidrogenação de cicloexeno com os diferentes precursores de ródio utilizados.

As nanopartículas de [Rh(0)]_n, tanto na redução *in situ* do precursor [RhCl₃.3H₂O] e para nanopartículas redispersas, apresentaram melhores atividades catalíticas na hidrogenação de cicloexeno quando comparadas com a atividade observada para o *bulk* de Rh(0).

Entretanto, o melhor desempenho verificado entre os precursores catalíticos de ródio testados foi para o catalisador heterogêneo clássico Rh/C (5% Rh) com 100% de conversão em 2,4 h de reação.

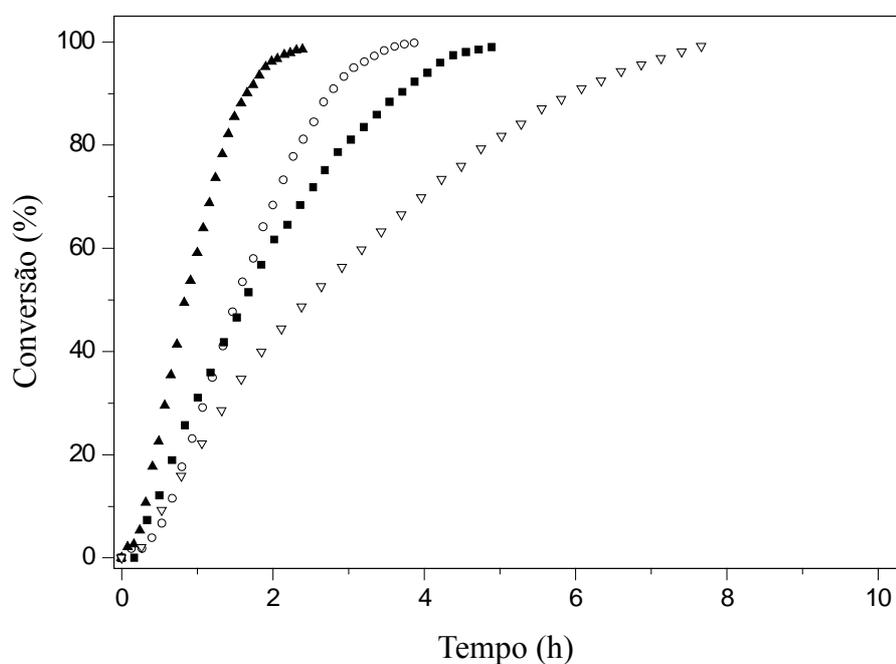


Figura 34. Hidrogenação de cicloexeno com diferentes precursores catalíticos de ródio em $[BMI]-d_3.NTf_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a 75°C e relação molar substrato/Rh = 250; **a)** (○) $[RhCl_3 \cdot 3H_2O]$, **b)** (■) nanopartículas de $[Rh(0)]_n$ redispersas, **c)** (▲) $[Rh/C]$ (5% Rh) e **d)** (▽) bulk metálico de Rh(0).

4.2.1. Reações de hidroformilação de 1-octeno: teste da existência de carbenos N-heterocíclicos em meio homogêneo

A fim de verificar se a formação de carbenos N-heterocíclicos ocorre também em meio homogêneo, realizou-se reações de hidroformilação de 1-octeno com o catalisador $[Rh(acac)(CO)_2]$ em $[BMI]-d_3.NTf_2$ a 75°C e 5 atm (pressão constante) de uma mistura

CO/H₂ (1:1). Diferentes sistemas foram testados nas reações, fazendo uso de dois tipos de ligantes fosfina e um experimento na ausência de ligante.

Inicialmente, a hidroformilação foi realizada na presença do ligante Xantphos sulfonado (L/Rh = 4). Após 21 h de reação observou-se uma conversão de 73% com seletividade de 69% para aldeídos (linear/ramificado = 20), 23% de isômeros e 8% de octano. O fato mais importante é que 80% de troca D/H foi verificada na posição C2 do cátion imidazólio e 4% nas posições menos ácidas (C4+C5), indicando a formação de carbenos no meio reacional.

Ao utilizar o ligante Xantphos (L/Rh = 1) na hidroformilação de 1-octeno observa-se 90% de conversão em apenas 1,5 h, com seletividades de 70% para aldeídos (l/r = 21), 28% de isômeros e 2% de octano. Novamente, uma alta percentagem de troca D/H foi verificada em C2 (86%), mas nenhuma troca isotópica nas posições C4 e C5.

A reação de hidroformilação foi testada na ausência de ligantes fosfina, apenas com o catalisador [Rh(acac)(CO)₂]. Após 21 h, praticamente 100% de conversão foi observada, formando apenas traços de aldeídos. De forma interessante, não se detectou troca D/H nas três posições do anel imidazólio, sugerindo a não-formação de carbenos *N*-heterocíclicos.

Como experimento controle, fez-se um teste utilizando apenas o precursor [Rh(acac)(CO)₂] em [BMI]-*d*₃.NTf₂ a 75°C com 5 atm (pressão constante) de CO/H₂ e não verificou-se troca D/H mesmo após 21 h.

Entretanto, no teste com o catalisador [Rh(acac)(CO)₂] na presença do ligante Xantphos (L/Rh = 1) e [BMI]-*d*₃.NTf₂ a 75°C com 5 atm (pressão constante) de CO/H₂, foi observado 85% de troca D/H na posição C2 e apenas 1% nas posições menos ácidas (C4+C5).

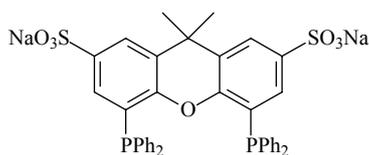
Portanto, apesar de não se saber claramente qual é a verdadeira espécie responsável por catalisar a troca isotópica, o ligante fosfina apresenta uma função fundamental para que ocorra a reação de troca D/H.

Desta forma, as trocas isotópicas indicam a participação de carbenos *N*-heterocíclicos nas reações de hidroformilação de 1-octeno na presença de ligantes fosfina (Xantphos sulfonado ou Xantphos), sugerindo que estas espécies estão presentes não só em reações com superfícies metálicas (nanopartículas), mas também em meio homogêneo ao se utilizar líquidos iônicos imidazólios como meio reacional. A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos para as reações de hidroformilação de 1-octeno, bem como os experimentos testes realizados.

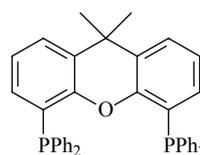
Tabela 9. Hidroformilações de 1-octeno em $[BMI]-d_3.NTf_2^a$ a $75^\circ C$ e 5 atm de CO/H_2 (pressão constante) com o catalisador $[Rh(acac)(CO)_2]$ (substrato/Rh = 250).

Sistema	Tempo (h)	Conversão (%)	Troca D/H em C2 (%)	Troca D/H em C4+C5 (%)
1-octeno				
+ [Rh(acac)(CO) ₂]/ Xantphos sulfonado (L/Rh=4)	21,0	73 ^b	80	4
1-octeno				
+ [Rh(acac)(CO) ₂]/Xantphos (L/Rh=1)	1,5	90 ^c	86	----
1-octeno				
+ [Rh(acac)(CO) ₂]	21,0	99 ^d	----	----
[Rh(acac)(CO) ₂]	21,0	----	----	----
[Rh(acac)(CO) ₂]/Xantphos (L/Rh=1)	20,0	----	85	1

^a 93% D em C2 e 90% em C4+C5 (88% D em C4 e 92% C5); ^b 69% aldeídos (l/r = 20), 23% isômeros, 8% octano; ^c 70% aldeídos (l/r = 21), 28% isômeros, 2% octano; ^d traços de aldeídos, 83% isômeros, 17% octano.



Xantphos sulfonado



Xantphos

A Figura 35 compara as reações de hidroformilação de 1-octeno com os dois ligantes fosfinas (Xantphos sulfonado e Xantphos).

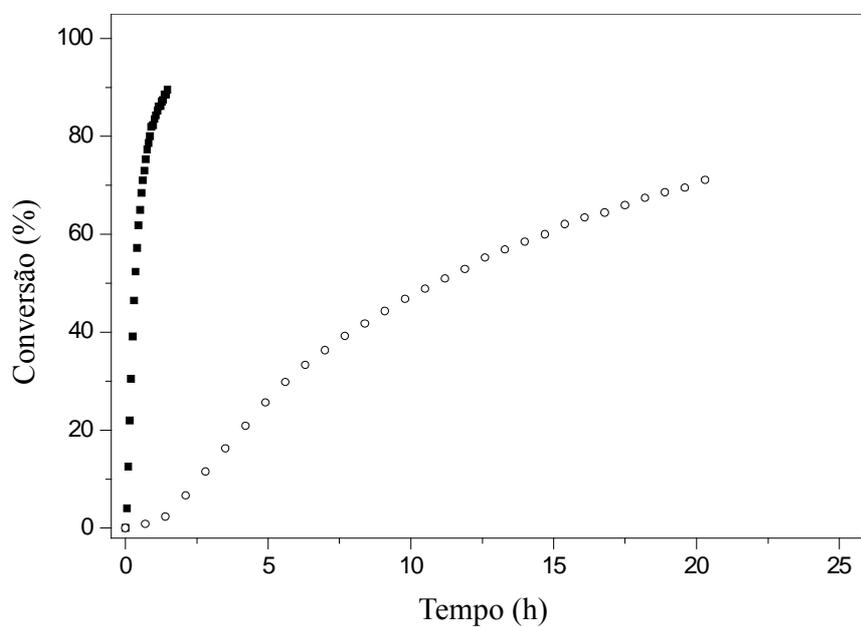


Figura 35. Hidroformilação de 1-octeno em $[BMI]-d_3.NTf_2$ com 5 atm de CO/H_2 (pressão constante) a $75^\circ C$ e $[Rh(acac)(CO)_2]$ (substrato/Rh = 250) na presença de (■) Xantphos e (○) Xantphos sulfonado.

4.3. Experimentos adicionais utilizando precursores de platina

Os precursores $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]$ (dba = dibenzilidenoacetona), nanopartículas de $[\text{Pt}(0)]_n$ redispersas no líquido iônico e *bulk* metálico de Pt(0) foram testados nas reações de hidrogenação de cicloexeno em $[\text{BMI}]-d_3.\text{NTf}_2$ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante). Para os experimentos com precursores de platina foi utilizado $[\text{BMI}]-d_3.\text{NTf}_2$ com percentagem de deutério de 91% D em C2 e 90% em C4+C5 (90% D em C4 e 91% C5).

As nanopartículas de $[\text{Pt}(0)]_n$ foram preparadas a partir da redução do precursor $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]$ em $\text{BMI}.\text{NTf}_2$ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante). As nanopartículas foram caracterizadas por MET onde se observou um diâmetro médio de $4,5 \pm 0,9$ nm (Figura 36).

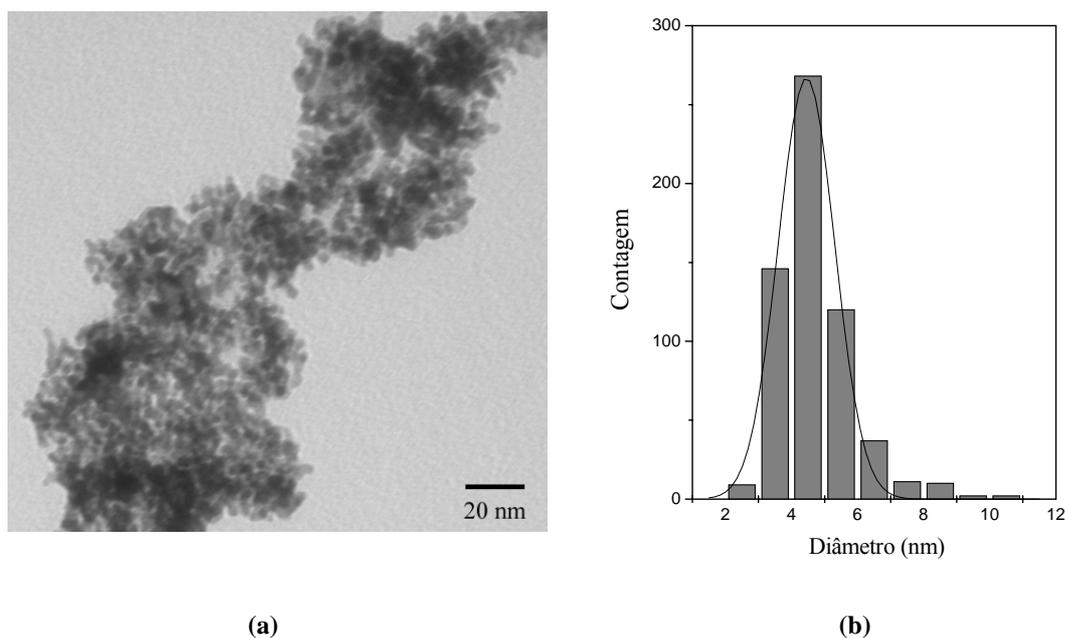
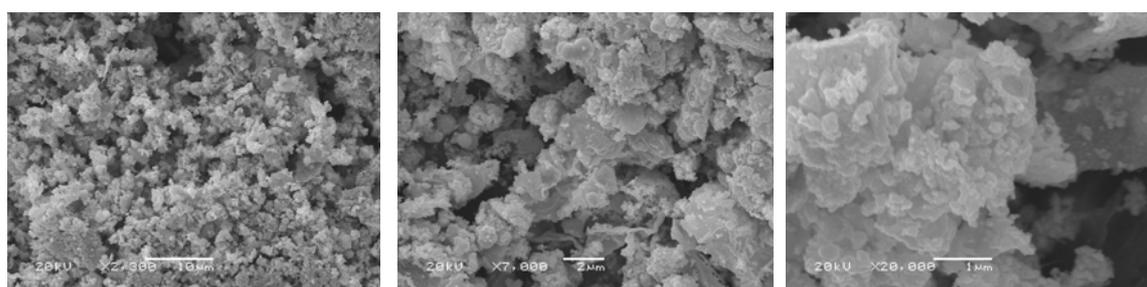
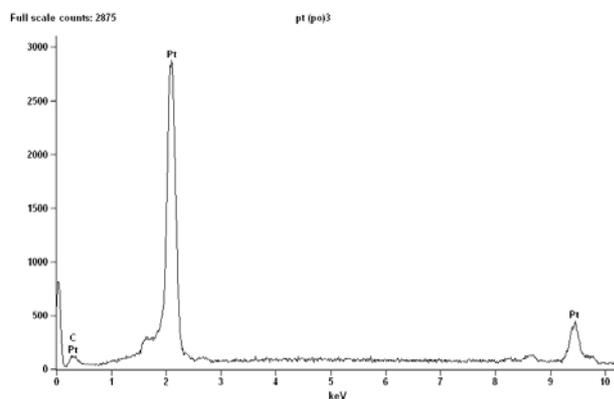


Figura 36. a) Micrografia obtida através da análise de MET mostrando as nanopartículas de $[\text{Pt}(0)]_n$ e b) histograma ilustrando a distribuição dos tamanhos das nanopartículas de $[\text{Pt}(0)]_n$.

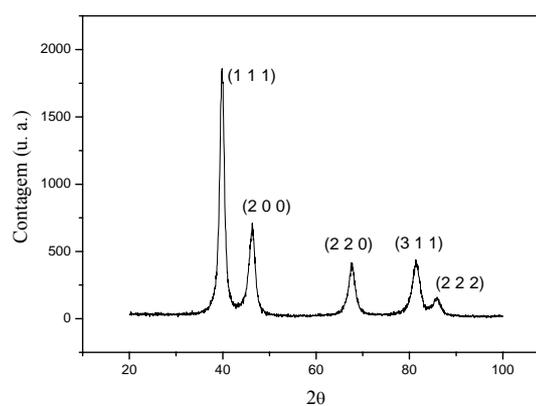
O *bulk* metálico de Pt(0) foi preparado a partir da redução do precursor $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]$ em diclorometano a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante). O material foi caracterizado por DRX e MEV acoplado a um detector de EDS (Figura 37). Não se determinou o diâmetro médio das partículas do *bulk* de platina devido à irregularidade de sua morfologia.



(a)



(b)



(c)

Figura 37. *a)* Imagens obtidas através da análise de MEV, *b)* EDS (energy dispersive spectrum) (os sinais de Au foram omitidos) e *c)* DRX das partículas de Pt(0) bulk.

Iniciaram-se os estudos de troca D/H com a reação de hidrogenação de cicloexeno com a redução *in situ* do precursor $[Pt_2(dba)_3]$ em $[BMI]-d_3.NTf_2$ a $75^\circ C$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante).

Assim como para os outros metais, verificou-se reações de troca D/H nas três posições do anel imidazólio, indicando a formação de carbenos *N*-heterocíclicos no meio reacional. As percentagens de troca isotópica foram muito similares entre as posições C2, C4 e C5 (Tabela 10 e Figura 38).

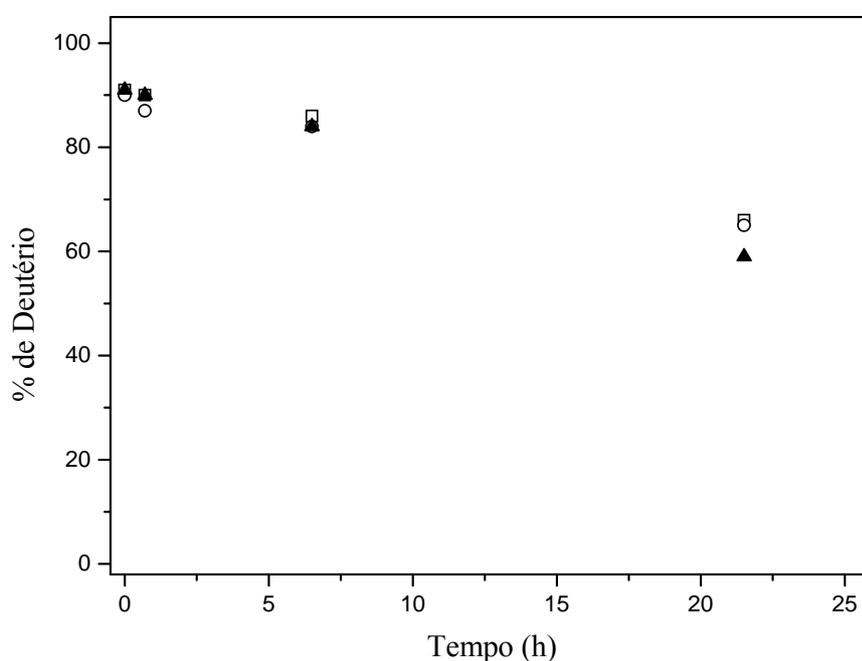


Figura 38. Troca D/H nas posições C2 (\square), C4 (\circ) e C5 (\blacktriangle) na reação de hidrogenação de cicloexeno com o precursor $[Pt_2(dba)_3]$ em $[BMI]-d_3.NTf_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular a $75^\circ C$ (substrato/Pt = 250).

A curva cinética de hidrogenação apresentou um comportamento sigmoidal, típico da formação de nanopartículas (Figura 39). O complexo $[Pt_2(dba)_3]$ apresenta uma coloração violeta-escuro dificultando a visualização do tempo inicial de redução. Utilizando o modelo auto-catalítico, determinou-se os valores das constantes k_1 e k_2 , sendo de $1,87 \pm 0,02 \text{ h}^{-1}$ e $223,9 \pm 2,3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente.

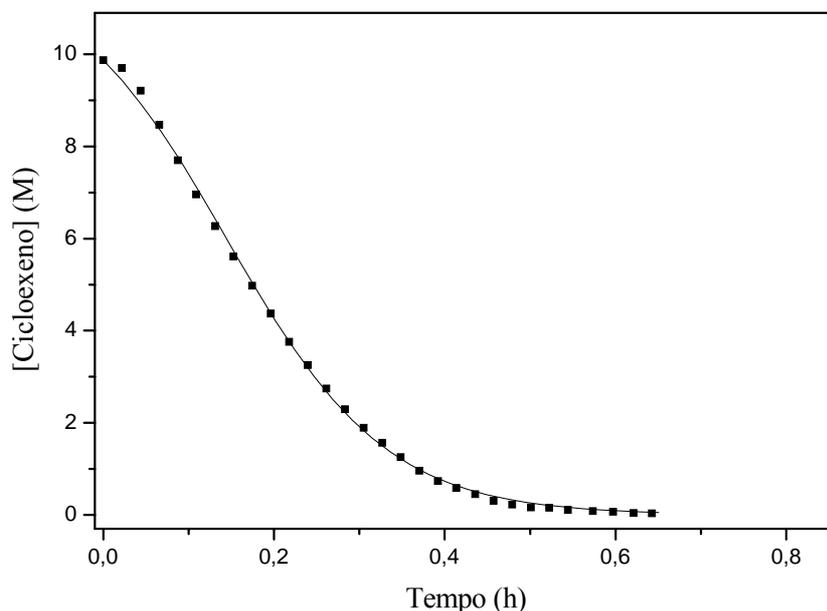


Figura 39. Hidrogenação de cicloexeno com $[Pt_2(dba)_3]$ em $[BMI]-d_3.NTf_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a $75^\circ C$ e relação molar substrato/Pt = 250. A linha corresponde à curva calculada considerando as etapas $[A \rightarrow B, A + B \rightarrow 2B (k_1, k_2)]$ do mecanismo auto-catalítico.

Na sequência fez-se a hidrogenação de cicloexeno com nanopartículas de $[Pt(0)]_n$ redispersas em $[BMI]-d_3.NTf_2$ a $75^\circ C$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante). Os resultados de troca D/H foram semelhantes aos obtidos com o precursor $[Pt_2(dba)_3]$, observando-se trocas isotópicas muito similares entre as posições C2, C4 e C5 (Figura 40).

As reações de troca D/H foram, novamente, similares nas três posições do anel imidazólio na hidrogenação de cicloexeno utilizando o *bulk* metálico de Pt(0) (Figura 41). É importante notar que não pode ser descartada a possibilidade da existência de partículas menores, inclusive nanopartículas (que provavelmente seriam as espécies ativas na troca isotópica), tendo em vista a morfologia irregular do *bulk* de Pt(0) (ver Figura 37a).

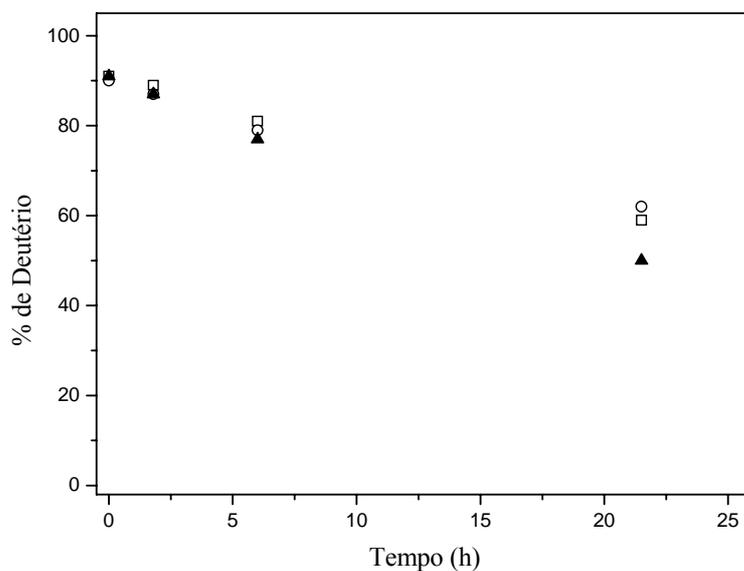


Figura 40. Troca D/H nas posições C2 (□), C4 (○) e C5 (▲) na reação de hidrogenação de cicloexeno com nanopartículas de $[Pt(0)]_n$ em $[BMI]-d_3.NTf_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular a 75°C (substrato/Pt = 250).

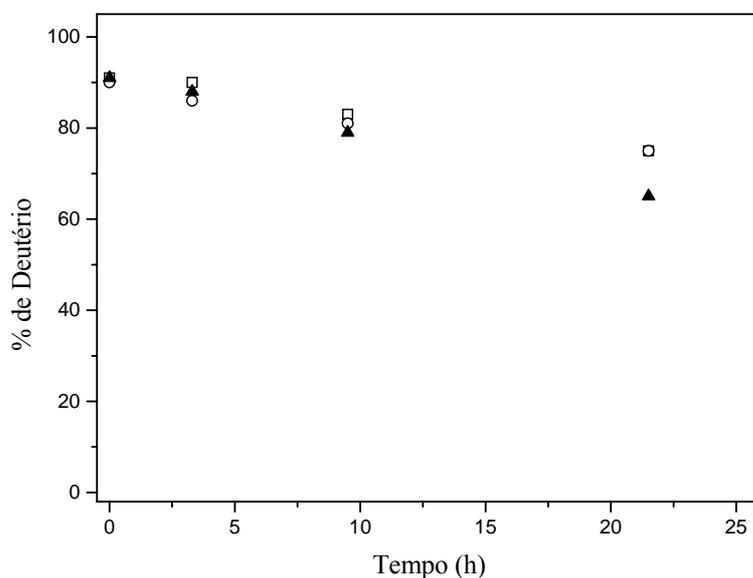


Figura 41. Troca D/H nas posições C2 (□), C4 (○) e C5 (▲) na reação de hidrogenação de cicloexeno com o catalisador $Pt(0)$ bulk em $[BMI]-d_3.NTf_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular a 75°C (substrato/Pt = 250).

Os gráficos de conversão vs tempo para as hidrogenações de cicloexeno em [BMI]- d_3 .NTf₂ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) utilizando diferentes precursores de platina são apresentados na Figura 42.

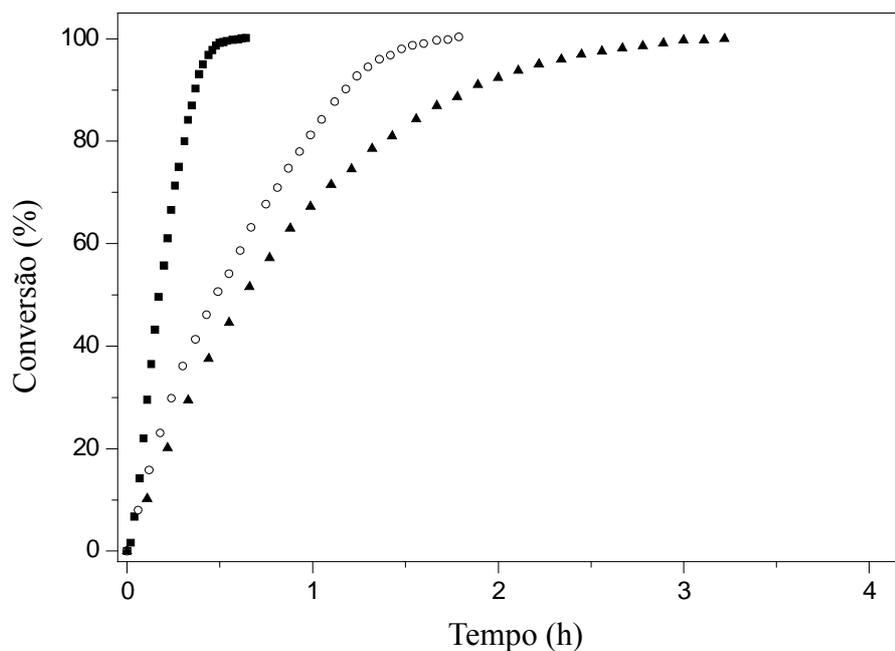


Figura 42. Hidrogenação de cicloexeno com diferentes precursores catalíticos de platina em [BMI]- d_3 .NTf₂ e 5 atm de hidrogênio molecular a 75°C e relação molar substrato/Pt = 250; **a**) (■) $[Pt_2(dba)_3]$, **b**) (○) nanopartículas de $[Pt(0)]_n$ redispersas e **c**) (▲) bulk metálico de Pt(0).

Tabela 10. Percentagens de troca D/H nas hidrogenações de cicloexeno em [BMI]-d₃.NTf₂ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) com diferentes precursores de platina (substrato/Pt = 250).

Precursor Catalítico	Tempo (h)	Troca D/H na posição	Troca D/H nas posições
		C2 (%)	C4+C5 (%)
[Pt ₂ (dba) ₃]	0,6 ^a	1	1
	6,5	5	7
	21,5	25	30
[Pt(0)] _n nanopartículas redispersas	1,8 ^a	2	3
	6,0	10	12
	21,5	32	34
Pt(0) <i>bulk</i>	3,2 ^a	1	2
	9,5	8	10
	21,5	16	20

^a Tempo para total consumo do substrato.

As reações de troca isotópica para os diferentes precursores de platina foram semelhantes, pois em todos os experimentos verificou-se o mesmo tipo de comportamento, ou seja, similares trocas D/H nas três posições do anel imidazólio (C2, C4 e C5). Estes resultados com precursores de platina se assemelham muito com aqueles observados para o metal ródio.

4.4. Experimentos adicionais utilizando precursores de paládio

Seguindo com os experimentos de troca isotópica, os precursores $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ (acac = acetilacetato), nanopartículas de $[\text{Pd}(0)]_n$ redispersas no líquido iônico e *bulk* metálico de Pd(0) também foram testados. Para os experimentos com precursores de paládio foi utilizado $[\text{BMI}]-d_3.\text{NTf}_2$ com percentagem de deutério de 91% D em C2 e 90% em C4+C5 (90% D em C4 e 91% C5), exceto para o experimento com nanopartículas de paládio ($[\text{BMI}]-d_3.\text{NTf}_2$: 96% D em C2 e 91% em C4+C5; 89% D em C4 e 92% C5). As nanopartículas de $[\text{Pd}(0)]_n$ foram preparadas a partir da redução do precursor $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ em $\text{BMI}.\text{NTf}_2$ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante). O material foi caracterizado por MET onde se observou nanopartículas com diâmetro médio de $7,4 \pm 1,3$ nm (Figura 43).

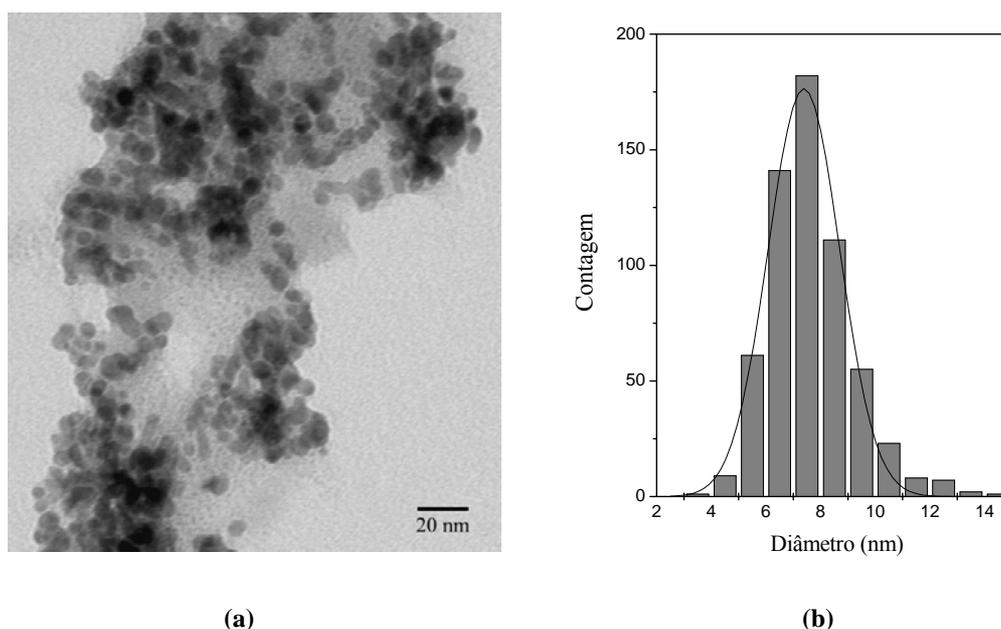
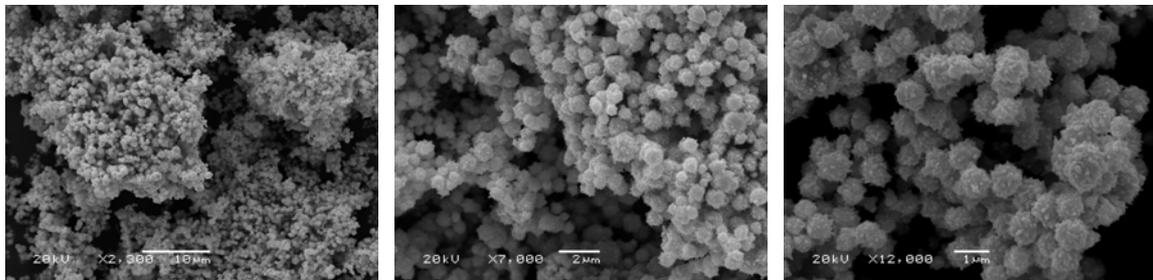


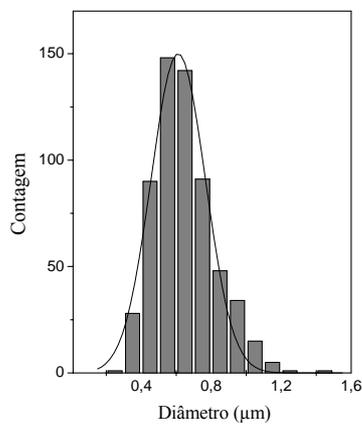
Figura 43. a) Micrografia obtida através da análise de MET mostrando as nanopartículas de $[\text{Pd}(0)]_n$ e b) histograma ilustrando a distribuição dos tamanhos das nanopartículas de $[\text{Pd}(0)]_n$.

O *bulk* metálico de Pd(0) foi preparado a partir da redução do precursor $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ em diclorometano a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante). O material foi

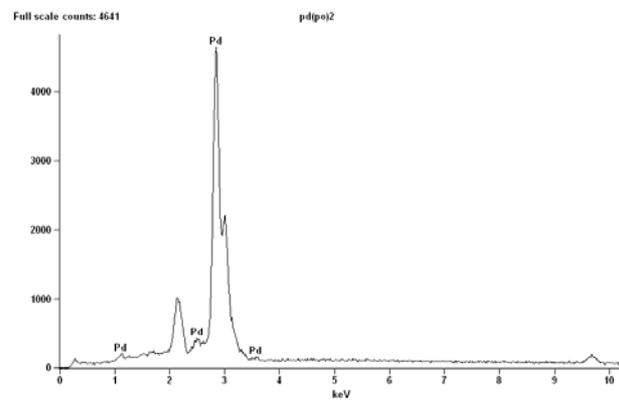
caracterizado por DRX e MEV acoplado a um detector de EDS (Figura 44). Obteve-se um diâmetro médio de $0,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$ para o *bulk* de Pd(0).



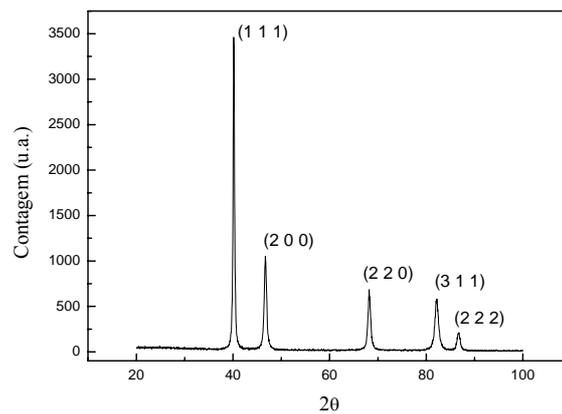
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 44. a) Imagens obtidas através da análise de MEV, b) histograma mostrando a distribuição de tamanho, c) EDS (os sinais de C e Au foram omitidos) e d) DRX das partículas de Pd(0) bulk.

Iniciou-se os experimentos de troca D/H com a hidrogenação de cicloexeno através da redução *in situ* do precursor $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ em $[\text{BMI}]\text{-}d_3\text{.NTf}_2$ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante).

De forma surpreendente, verificou-se uma percentagem de troca isotópica, em termos práticos, apenas na posição mais ácida do anel imidazólio (C2), mesmo após 21,5 h de reação (Tabela 11).

Após cerca de 10 min de reação observou-se o escurecimento da solução indicando a formação das nanopartículas de $[\text{Pd}(0)]_n$. Determinou-se as constantes cinéticas k_1 e k_2 para a curva de hidrogenação utilizando o modelo auto-catalítico (Figura 45). Os valores obtidos foram $0,72 \pm 0,01 \text{ h}^{-1}$ e $71,0 \pm 0,2 \text{ M}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente.

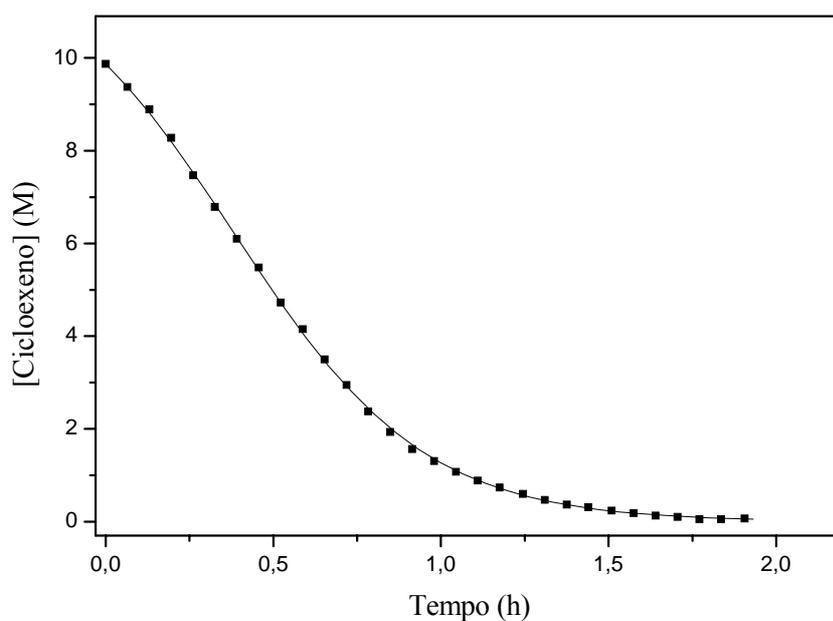


Figura 45. Hidrogenação de cicloexeno com $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ em $[\text{BMI}]\text{-}d_3\text{.NTf}_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a 75°C e relação molar substrato/Pd = 250. A linha corresponde à curva calculada considerando as etapas $[A \rightarrow B, A + B \rightarrow 2B (k_1, k_2)]$ do mecanismo auto-catalítico.

Ao realizar a reação de hidrogenação de cicloexeno utilizando nanopartículas de $[Pd(0)]_n$ redispersas no líquido iônico $[BMI]-d_3.NTf_2$ nas mesmas condições reacionais, observa-se o mesmo tipo de comportamento, ou seja, a maior porcentagem de troca ocorre na posição mais ácida C2, corroborando com os resultados obtidos na redução *in situ* do precursor $[Pd(acac)_2]$ (Tabela 11).

Até mesmo no experimento com o *bulk* metálico de Pd(0) verifica-se uma pequena ocorrência de troca isotópica exclusivamente na posição C2 (após 22 h observou-se somente 1% de troca D/H nas posições C4 e C5). Entretanto, neste caso não se pode excluir a possibilidade da existência de partículas menores, até mesmo nanopartículas (espécies ativas na reação de troca D/H), no material *bulk*, tendo em vista a morfologia obtida pelas análises de MEV (ver Figura 44a).

A Figura 46 mostra os gráficos de conversão vs tempo para as reações de hidrogenação de cicloexeno em $[BMI]-d_3.NTf_2$ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) utilizando diferentes precursores de paládio.

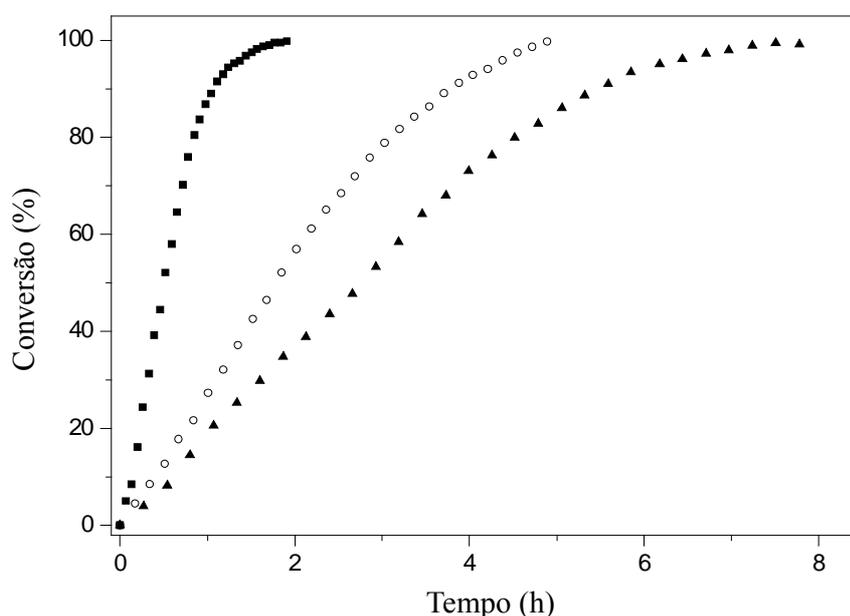


Figura 46. Hidrogenação de cicloexeno com diferentes precursores catalíticos de paládio em $[BMI]-d_3.NTf_2$ e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) a 75°C e relação molar substrato/Pd = 250; **a)** (■) $[Pd(acac)_2]$, **b)** (○) nanopartículas de $[Pd(0)]_n$ redispersas e **c)** (▲) bulk metálico de Pd(0).

Tabela 11. Percentagens de troca D/H nas hidrogenações de cicloexeno em [BMI]- d_3 .NTf₂ a 75°C e 5 atm de hidrogênio molecular (pressão constante) com diferentes precursores de paládio (substrato/Pd = 250).

Precursor Catalítico	Tempo (h)	Troca D/H na posição	Troca D/H nas posições
		C2 (%)	C4+C5 (%)
[Pd(acac) ₂]	1,9 ^a	4	1
	4,5	7	1
	21,5	15	1
[Pd(0)] _n nanopartículas redispersas	4,9 ^a	13	5
	21,5	65	13
Pd(0) <i>bulk</i>	7,8 ^a	3	----
	15,7	4	----
	22,0	4	1

^a Tempo para total consumo do substrato.

Em suma, demonstrou-se que tanto na redução *in situ* do precursor [Pd(acac)₂] como para as nanopartículas de [Pd(0)]_n redispersas, verificou-se reações de troca D/H no cátion imidazólio na hidrogenação de cicloexeno, indicando que as nanopartículas catalisam a reação de troca D/H. Além disso, mesmo para o *bulk* metálico de Pd(0) observou-se troca isotópica, mas é importante salientar que não é descartada a possibilidade da existência de partículas menores contidas no *bulk* metálico que, provavelmente, seriam as espécies ativas na troca isotópica observada. E mais importante, todas as trocas isotópicas verificadas para os precursores de paládio ocorreram na posição mais ácida do anel imidazólio (C2).

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho realizou-se a reação de hidrogenação de cicloexeno como sonda química na tentativa de elucidar as espécies responsáveis pela estabilização de nanopartículas de irídio dispersas em líquidos iônicos. Para tal fim, fez-se a redução *in situ* do precursor organometálico $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ com hidrogênio molecular na presença de cicloexeno em líquidos iônicos imidazólios enriquecidos isotopicamente. Reações de troca D/H foram observadas para todos os líquidos iônicos testados ($[\text{BMI}]-d_3.\text{NTf}_2$, $[\text{BMI}]-d_3.\text{PF}_6$, $[\text{BMI}]-d_3.\text{BF}_4$, $[\text{EMI}]-d_3.\text{EtSO}_4$ e $[\text{BDMI}]-d_5.\text{NTf}_2$), indicando a ocorrência da formação de carbenos *N*-heterocíclicos na superfície do catalisador. Além disso, a intensidade de troca D/H depende do componente aniônico do líquido iônico, indicando que os ânions do líquido estão interagindo com a superfície metálica das nanopartículas de Ir(0).

Nanopartículas de irídio, previamente preparadas em $\text{BMI}.\text{NTf}_2$, redispersas em $[\text{BMI}]-d_3.\text{NTf}_2$ apresentaram o mesmo comportamento de troca D/H na presença ou não de cicloexeno. Para o mesmo líquido ($[\text{BMI}]-d_3.\text{NTf}_2$), a troca isotópica não é verificada na ausência de metal e para o *bulk* metálico de irídio. Estes resultados sugerem fortemente que a troca D/H é catalisada pelas nanopartículas de irídio.

Interessantemente, verifica-se uma maior percentagem de troca D/H nas posições menos ácidas do anel imidazólio (C4 e C5). Este comportamento pode ser explicado através da peculiar organização do líquido iônico onde ocorre a formação de agregados moleculares do tipo $\{[(\text{DAI})_x(\text{X})_{x-n}]^{n+} [(\text{DAI})_{x-n}(\text{X})_x]^{n-}\}_n$ (onde DAI é o cátion 1,3-dialquilimidazólio e X o ânion). Na estrutura supramolecular destes agregados, o hidrogênio na posição mais ácida C2 interage mais com as espécies aniônicas dificultando, assim, a aproximação na superfície metálica e, conseqüentemente, a troca isotópica. Desta forma, a ocorrência de maior troca D/H nas posições menos ácidas C4 e C5 sugere fortemente que o líquido iônico atua, na superfície do catalisador, como agregados moleculares e não como espécies isoladas.

Concluindo, a estabilização das nanopartículas de irídio em líquidos iônicos ocorre, possivelmente, através da interação de agregados moleculares aniônicos do líquido com a superfície metálica e, a partir destes agregados, carbenos N-heterocíclicos derivados do

anel imidazólio podem estar sendo formados auxiliando na estabilização das nanopartículas.

Outros precursores metálicos foram utilizados a fim de se comparar os resultados obtidos para o metal irídio.

Nos experimentos adicionais utilizando precursores de ródio ($[\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]_n$ redispersas, $[\text{Rh}/\text{C}]$ (5% Rh) e *bulk* metálico de $\text{Rh}(0)$) observou-se trocas isotópicas bastante similares nas três posições do anel imidazólio (C2, C4 e C5). Entretanto, analisando a morfologia do material *bulk*, não se pode descartar a possibilidade da existência de partículas menores e que estas espécies podem ser, realmente, ativas para catalisar a troca D/H.

Interessantemente, trocas D/H foram verificadas nas reações de hidroformilação de 1-octeno com o catalisador $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ na presença dos ligantes Xantphos sulfonado ou Xantphos (reações tipicamente homogêneas), indicando que carbenos *N*-heterocíclicos estão presentes não só em reações com superfícies metálicas (nanopartículas), mas também em meio homogêneo ao se utilizar líquidos iônicos imidazólios como meio reacional.

Nas reações com os precursores de platina ($[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]$, nanopartículas de $[\text{Pt}(0)]_n$ redispersas e *bulk* metálico de $\text{Pt}(0)$) verificou-se uma similar troca nas três posições do anel imidazólio em todos os experimentos, indicando que carbenos *N*-heterocíclicos são também formados nas reações com catalisadores de platina em líquidos iônicos. Não há dúvidas de que as nanopartículas de $[\text{Pt}(0)]_n$ catalisam a troca D/H no líquido iônico, ao passo que com o *bulk* metálico de $\text{Pt}(0)$ acredita-se que a troca D/H observada esteja sendo catalisada por partículas menores presentes no material e não pelos grandes agregados metálicos (*bulk*).

Para os precursores de paládio utilizados ($[\text{Pd}(\text{acac})_2]$, nanopartículas de $[\text{Pd}(0)]_n$ redispersas e *bulk* metálico de $\text{Pd}(0)$), verificou-se que as trocas isotópicas ocorrem praticamente de forma exclusiva na posição mais ácida do anel imidazólio (C2). Estes resultados mostram a existência da formação de carbenos *N*-heterocíclicos no meio reacional nas reações com catalisadores de paládio em líquidos iônicos. Novamente, não há dúvidas de que as nanopartículas de $[\text{Pd}(0)]_n$ são espécies ativas na reação de troca D/H enquanto que, para o *bulk* de paládio (apesar de se verificar troca isotópica), acredita-se que

as espécies responsáveis sejam partículas menores existentes no material e não pelos grandes agregados metálicos (*bulk*).

Uma possível explicação para a não-concordância de resultados de troca D/H entre irídio e os demais metais testados pode estar no fato de que estes metais apresentam densidades eletrônicas diferentes o que, de certa forma, poderia implicar em uma provável diferença na interação da superfície metálica com a estrutura supramolecular do líquido iônico.

Portanto, mesmo para os casos onde não se verificou trocas D/H preferenciais nas posições menos ácidas do anel imidazólio C4 e C5 (ródio, platina) ou troca D/H preferencial na posição mais ácida C2 (paládio), acredita-se que a estabilização das nanopartículas metálicas dispersas em líquidos iônicos imidazólios ocorra, principalmente, através da interação entre a superfície metálica e os agregados aniônicos do líquido e a partir destes agregados, carbenos *N*-heterocíclicos estejam sendo formados no meio reacional.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 a) Sun, S. H.; Murry, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A.; *Science* **2000**, 287, 1989. b) Sun, S. H.; Murry, C. B.; *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 4325. c) Puentes, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, P.; *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 2187.
- 2 Lewis, L. N.; *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2693.
- 3 Aiken, J. D.; Finke, R. G.; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1999**, 145, 1.
- 4 Boudart, M.; Djega-Mariadassou, G.; *Cinétique des Reactions en Catalyse Hétérogène* **1982**, Chapter 5, 165.
- 5 Aiken, J. D.; Lin, Y.; Finke, R. G.; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1996**, 114, 29.
- 6 Finke, R. G.; *Transition-Metal Nanoclusters* **2002**, Chapter 1, D. L. Feldheim New York.
- 7 Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7584.
- 8 Aiken, J. D.; Finke, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8803.
- 9 Bönnemann, H.; Braun, G.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Tilling, A. S.; Seevoegl, K.; Siepen, K.; *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 143.
- 10 Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z.; *Chem Rev.* **2002**, 102, 3667.
- 11 Hansen, J. P.; McDonald, I. R.; *Theory of Simple Liquids* (Ed) **1986**, Academic Press.
- 12 Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2441.
- 13 Dupont, J.; Consorti, C. S.; Rominger, F.; *resultados não publicados*.
- 14 Dupont, J.; Spencer, J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5296.
- 15 Umpierre, A. P.; Machado, G.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Dupont, J.; *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1404.
- 16 Scheeren, C. W.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Morais, J.; Domingos, J. B.; Dupont, J.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 13011.
- 17 Welton, T.; *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071.
- 18 a) Chauvin, Y.; Musmann, L.; Olivier, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 34, 2698. b) Dullius, J. E. L.; Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Organometallics* **1998**, 17, 815.

- 19 Song, C. E.; *Chem. Commun.* **2004**, 1033.
- 20 Reich, R. A.; Stewart, P. A.; Bohaychick, J.; Urbanski, J. A.; *Lub. Eng.* **2003**, *59*, 16.
- 21 de Souza, R. F.; Padilha, J. C.; Gonçalves, R. S.; Dupont, J.; *Electrochem. Comm.* **2003**, *5*, 728.
- 22 Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Exnar, I.; Gratzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1166.
- 23 Anderson, J. L.; Armstrong, D. W.; *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 4851.
- 24 Park, S.; Kazlauskas, R.; *Curr. Opin. Biotech.* **2003**, *14*, 432.
- 25 Dupont, J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341.
- 26 Amyes, T. L.; Diver, S. T.; Richard, J. P.; Rivas, F. M.; Toth, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366.
- 27 Jeffrey, G. A.; *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press: Oxford, **1997**.
- 28 Dieter, K. M.; Dymek, C. J. Jr.; Heimer, N. E.; Rovang, J. W.; Wilkes, J. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2722.
- 29 Lin, S. T.; Ding, M. F.; Chang, C. W.; Lue, S. S.; *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9441.
- 30 Handy, S. T.; Okello, M.; *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1915.
- 31 Giernoth, R.; Bankmann, D.; *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4293.
- 32 Lai, F. S.; Gates, B. C.; *Nano Lett.* **2001**, *1*, 583.
- 33 Fonseca, G. S.; Scholten, J. D.; Dupont, J.; *Synlett* **2004**, 1525.
- 34 a) Lin, Y.; Finke, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8335. b) Aiken, J. D.; Finke, R. G.; *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1035.
- 35 Watzky, M. A.; Finke, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10382.
- 36 Besson, C.; Finney, E. E.; Finke, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8179.
- 37 Stowell, C. A.; Korgel, B. A.; *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1203.
- 38 Mévellec, V.; Roucoux, A.; Ramirez, E.; Philippot, K.; Chaudret, B.; *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 72.
- 39 Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J.; *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3263.

- 40 Fonseca, G. S.; Domingos, J. B.; Nome, F.; Dupont, J.; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2006**, *248*, 10.
- 41 Fonseca, G. S.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Alves, M. C. M.; Dupont, J.; *J. Coll. Int. Sci.* **2006**, *301*, 193.
- 42 Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228.
- 43 Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J.; *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 243.
- 44 Ott, L. S.; Cline, M. L.; Deetlefs, M.; Seddon, K. R.; Finke, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5758.
- 45 Lin, Y.; Finke, R. G.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4891.
- 46 Whitesides, G. M.; Hackett, M.; Brainard, R. L.; Lavalleye, J.; Sowinski, A. F.; Izumi, A. N.; Moore, S. S.; Brown, D. W.; Staudt E. M.; *Organometallics*, **1985**, *4*, 1819.
- 47 Gaillard, C.; Billard, I.; Chaumont, A.; Mekki, S.; Ouadi, A.; Denecke, M. A.; Moutiers, G.; Wipff, G.; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8355.
- 48 Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Farrar, D. H.; Lough, A. J.; Loh, W.; da Silva, L. H. M.; Dupont, J.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4341.
- 49 Pelzer, K.; Vidoni, O.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Collière, V.; *Adv. Func. Mat.* **2003**, *13*, 118.