

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

MECANISMO E CINÉTICA DE HIDROGENAÇÃO DE DIENOS CONJUGADOS  
CATALISADA POR NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO SUPORTADAS  
OBTIDAS POR *MAGNETRON SPUTTERING*

*Leandro Luza*

Porto Alegre, 2016.

---

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

*Leandro Luza*

Tese elaborada sob orientação do professor Dr. Jairton Dupont, apresentada junto ao Instituto de Química da UFRGS como requisito final à obtenção do título de Doutor em Química.

Porto Alegre, fevereiro de 2016.

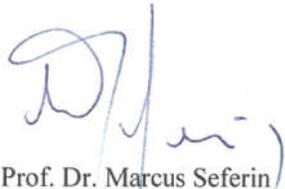
---

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre 08/2012 e 02/2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Jairton Dupont. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

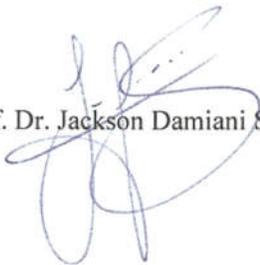
### Comissão Examinadora



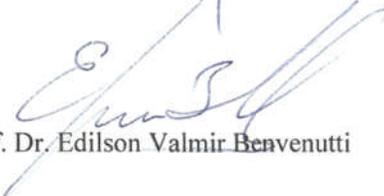
Prof. Dr. Alexandre Perez Umpierre



Prof. Dr. Marcus Seferin



Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten



Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuti



Prof. Dr. Jairton Dupont  
Laboratório de Catálise Molecular  
Instituto de Química - UFRGS

Leandro Luza

---

Dedico esta tese de doutorado a  
Camila Pereira Rambor e Aitor Gual.

---

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Jairton Dupont pela oportunidade de trabalhar em seu grupo desde 2009 e principalmente por sempre acreditar no meu trabalho.

Ao grande amigo Aitor Gual por toda a ajuda em todo este período, por estar sempre disposto a encontrar uma solução e principalmente pelo grande aprendizado transmitido nas intermináveis discussões no Santuário Moita.

À Camila Pereira Rambor pela infinita paciência durante o trabalho no laboratório, por estar ao meu lado nas horas ruins e por me mostrar que mudar é sempre possível.

Ao Dario Eberhardt pelo auxílio na síntese dos catalisadores de Pd e Au por *magnetron sputtering*.

Ao professor Fabiano Bernardi pela grande ajuda nas análises de RBS, LEIS, XPS e XAS e por estar sempre disponível para a discussão dos resultados.

Ao professor Daniel Baptista pela ajuda nas análises de STEM.

Ao professor Josiel Domingos pelo auxílio no tratamento dos dados de cinética da hidrogenação do 1,3-ciclooctadieno.

Aos amigos e colegas do LAMOCA pela parceria ao longo desses 7 anos.

Aos professores da banca examinadora.

A Capes e ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida.

---

## Artigos Publicados Durante o Período de Doutorado

### Artigos Relacionados à Tese

Luza, L.; Gual, A.; Dupont, J., The Partial Hydrogenation of 1,3-Dienes Catalysed by Soluble Transition-Metal Nanoparticles. *ChemCatChem*, **2014**, *6*, 702-710.

Luza, L.; Gual, A.; Rambor, C.; Eberhardt, D.; Teixeira, S. R.; Bernardi, F.; Baptista, D. L.; Dupont, J., Hydrophobic effect on supported ionic liquid phase Pd nanoparticles hydrogenation catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**, *16*, 18088-18091.

### Artigos Não Relacionados à Tese

Foppa, L.; Luza, L.; Gual, A.; Weibel, D. E.; Eberhardt, D.; Teixeira, S. R.; Dupont, J., Sputtering-deposition of Ru nanoparticles onto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with imidazolium ionic liquids: synthesis, characterisation and catalysis. *Dalton Transactions*, **2015**, *44*, 2827-2834.

Silva, D. O.; Luza, L.; Gual, A.; Baptista, D. L.; Bernardi, F.; Zapata, M. J. M.; Morais, J.; Dupont, J., Straightforward synthesis of bimetallic Co/Pt nanoparticles in ionic liquid: atomic rearrangement driven by reduction-sulfidation processes and Fischer-Tropsch catalysis. *Nanoscale*, **2014**, *6*, 9085-9092.

Luza, L.; Gual, A.; Eberhardt, D.; Teixeira, S. R.; Chiaro, S. S. X.; Dupont, J., "Imprinting" Catalytically Active Pd Nanoparticles onto Ionic-Liquid-Modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supports. *ChemCatChem*, **2013**, *5*, 2471-2478.

Pusch, J. M. E.; Brondani, D.; Luza, L.; Dupont, J.; Vieira, I. C., Pt-Pd bimetallic nanoparticles dispersed in an ionic liquid and peroxidase immobilized on nanoclay applied in the development of a biosensor. *Analyst*, **2013**, *138*, 4898-4906.

**ÍNDICE GERAL**

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	ix
<b>ÍNDICE DE ESQUEMAS</b> .....	xiii
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	xv
<b>ÍNDICE DE EQUAÇÕES</b> .....	xvii
<b>ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	xviii
<b>RESUMO</b> .....	xx
<b>ABSTRACT</b> .....	xxi
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
2.1. Nanopartículas Metálicas .....	5
2.1.1. <i>Caracterização</i> .....	9
2.1.2. <i>Hidrogenação Seletiva de 1,3-dienos</i> .....	12
2.1.3. <i>Catalisadores Homotópicos x Heterotópicos</i> .....	13
2.2. Líquidos Iônicos .....	16
2.2.1. <i>Líquidos Iônicos Suportados</i> .....	17
2.2.2. <i>Sistemas Catalíticos com Líquidos Iônicos Suportados</i> .....	19
2.3. <i>Magnetron Sputtering</i> .....	23
<b>3. OBJETIVO</b> .....	27
<b>4. EXPERIMENTAL</b> .....	29
4.1. Considerações Gerais .....	30
4.2. Síntese dos LIs .....	30
4.3. Síntese dos Suportes .....	32
4.3.1. <i>Caracterização dos Suportes</i> .....	32
4.4. Síntese dos Catalisadores .....	32
4.4.1. <i>Caracterização dos Catalisadores</i> .....	33
4.5. Hidrogenação Seletiva de 1,3-dienos .....	33

4.5.1. Caracterização das Reações de Hidrogenação Seletiva .....	34
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>35</b>
5.1. Síntese e Caracterização dos Suportes <b>sg0–sgB4</b> .....	36
5.1.1. Análises de RMN- <sup>13</sup> C CP-MAS .....	37
5.1.2. Análises de RMN- <sup>29</sup> Si CP-MAS .....	39
5.1.3. Análises de FT-IR .....	41
5.1.4. Análises de fisissorção de N <sub>2</sub> .....	44
5.1.5. Análises de TGA .....	46
5.1.6. Análises de SEM.....	48
5.2. Síntese e Caracterização dos Catalisadores Pd/ <b>sg0</b> –Pd/ <b>sgB4</b> .....	50
5.2.1. Análises de STEM .....	50
5.2.2. Análises de RBS .....	52
5.2.3. Análises de LEIS.....	54
5.2.4. Análises de XPS .....	56
5.2.5. Análises de XAS .....	58
5.3. Hidrogenação Seletiva de 1,3-dienos .....	62
5.3.1. Hidrogenação Seletiva do 1,3-ciclohexadieno .....	62
5.3.2. Hidrogenação Seletiva do 1,3-ciclooctadieno .....	71
5.3.3. Hidrogenação Seletiva do 1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno....	90
5.3.4. Hidrogenação Seletiva de 1,3-butadienos .....	92
5.3.5. Hidrogenação Seletiva de Dienos Não Conjugados e Alcenos .....	96
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>99</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>102</b>
<b>8. ANEXOS .....</b>	<b>110</b>

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1. Ilustração da proteção (a) eletrônica e (b) estérea para M-NPs por agentes estabilizantes.....	6
Figura 2. Ilustração dos diferentes tipos de átomos presentes em M-NPs. ....	8
Figura 3. Cátions e ânions dos líquidos iônicos mais utilizados.....	17
Figura 4. Líquidos iônicos com diferentes grupos funcionais. ....	18
Figura 5. Sistemas de líquidos iônicos suportados de acordo com o método de preparação: (a) catalisador/LI/suporte, (b) catalisador/LI/LI-suporte, (c) catalisador-LI-suporte + LI-suporte e (d) LI/catalisador-suporte.....	21
Figura 6. Deposição de M-NPs pela técnica de <i>magnetron sputtering</i> .....	24
Figura 7. Representação esquemática da câmara de <i>sputtering</i> utilizada para a deposição de M-NPs em suportes sólidos. ....	26
Figura 8. Espectros de RMN- <sup>13</sup> C CP-MAS dos suportes (a) <b>sg0</b> , (b) <b>sgB1</b> , (c) <b>sgB2</b> , (d) <b>sgB3</b> e (e) <b>sgB4</b> . ....	38
Figura 9. Representação das espécies de silício do tipo (a) T <sup>x</sup> do líquido iônico e (b) Q <sup>x</sup> da rede da sílica.....	39
Figura 10. Espectros de RMN- <sup>29</sup> Si CP-MAS dos suportes (a) <b>sg0</b> , (b) <b>sgB1</b> , (c) <b>sgB2</b> , (d) <b>sgB3</b> e (e) <b>sgB4</b> . ....	40
Figura 11. Espectros de FT-IR dos suportes (a) <b>sg0</b> , (b) <b>sgB1</b> , (c) <b>sgB2</b> , (d) <b>sgB3</b> e (e) <b>sgB4</b> . ....	43
Figura 12. Isotermas de adsorção–dessorção de N <sub>2</sub> dos suportes (a) <b>sg0</b> , (b) <b>sgB1</b> e <b>sgB2</b> , e (c) <b>sgB3</b> e <b>sgB4</b> . ....	45

Figura 13. Distribuição de tamanho de poros dos suportes <b>sg0–sgB4</b> . .....	46
Figura 14. Análise termogravimétrica dos suportes (a) <b>sg0</b> , (b) <b>sgB1</b> , (c) <b>sgB2</b> , (d) <b>sgB3</b> e (e) <b>sgB4</b> . .....	47
Figura 15. Imagens de SEM dos suportes (a) <b>sg0</b> , (b) <b>sgB1</b> , (c) <b>sgB2</b> , (d) <b>sgB3</b> e (e) <b>sgB4</b> . .....	49
Figura 16. Imagens de STEM e histogramas dos catalisadores (a) Pd/ <b>sg0</b> , (b) Pd/ <b>sgB1</b> , (c) Pd/ <b>sgB2</b> , (d) Pd/ <b>sgB3</b> e (e) Pd/ <b>sgB4</b> . .....	52
Figura 17. Perfil de profundidade das Pd-NPs nos catalisadores Pd/ <b>sg0–sgB4</b> . .....	53
Figura 18. Ilustração do perfil de profundidade das Pd-NPs nos catalisadores (a) Pd/ <b>sg0</b> , (b) Pd/ <b>sgB1</b> e Pd/ <b>sgB2</b> e (c) Pd/ <b>sgB3</b> e Pd/ <b>sgB4</b> .....	54
Figura 19. Espectros de LEIS (a) completos e (b) da região do Pd dos catalisadores Pd/ <b>sg0–sgB4</b> . .....	55
Figura 20. Espectros de XPS da região 3d do Pd dos catalisadores (a) Pd/ <b>sg0</b> , (b) Pd/ <b>sgB1</b> , (c) Pd/ <b>sgB2</b> , (d) Pd/ <b>sgB3</b> e (e) Pd/ <b>sgB4</b> . .....	57
Figura 21. Comparação dos sinais de EXAFS (a) $\chi(k)$ e (b) a correspondente transformada de Fourier dos catalisadores Pd/ <b>sg0–sgB4</b> . .....	60
Figura 22. Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno pelos catalisadores Pd/ <b>sg0–sgB4</b> : TON vs. tempo [min]. .....	64
Figura 23. Deuteração do 1,3-ciclohexadieno pelos catalisadores Pd/ <b>sg0</b> e Pd/ <b>sgB4</b> : TON vs. tempo [min]. .....	66
Figura 24. Espectros de RMN- <sup>2</sup> H da reação de deuteração do 1,3-ciclohexadieno catalisada por (a) Pd/ <b>sg0</b> e (b) Pd/ <b>sgB4</b> . .....	67

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

- Figura 25. Espectros de RMN-<sup>1</sup>H da reação de deuteração do 1,3-ciclohexadieno catalisada por (a) Pd/**sg0** e (b) Pd/**sgB4**. ..... 68
- Figura 26. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C da reação de deuteração do 1,3-ciclohexadieno catalisada por Pd/**sgB4**. ..... 69
- Figura 27. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelos catalisadores Pd/**sg0**–Pd/**sgB4**: TON vs. tempo [min]...... 73
- Figura 28. Reações de recarga do sistema para a hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelos catalisadores Pd/**sg0**–Pd/**sgB4**. ..... 74
- Figura 29. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/**sgB3** com diferentes razões substrato/metálico: conversão [%] vs. tempo [min]. ..... 77
- Figura 30. Dependência da taxa de reação em relação à concentração do substrato na hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/**sgB3** sob diferentes pressões de H<sub>2</sub> (a) 2 bar, (b) 3 bar, (c) 4 bar, (d) 5 bar, (e) 6 bar e (f) 8 bar: log da taxa de reação vs. log da concentração inicial de 1,3-ciclooctadieno. .... 78
- Figura 31. Dependência da taxa de reação em relação à pressão de H<sub>2</sub> na hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/**sgB3** sob diferentes concentrações de substrato (a) 0,0125 mol L<sup>-1</sup>, (b) 0,025 mol L<sup>-1</sup>, (c) 0,05 mol L<sup>-1</sup>, (d) 0,1 mol L<sup>-1</sup> e (e) 0,2 mol L<sup>-1</sup>: log da taxa de reação vs. log da pressão inicial de H<sub>2</sub>. ..... 79
- Figura 32. Progressões matemáticas não-lineares da hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/**sgB3** sob diferentes pressões de H<sub>2</sub> (a) 2 bar, (b) 3 bar, (c) 4 bar, (d) 5 bar, (e) 6 bar e (f) 8 bar: taxa de reação [mmol L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>] vs. concentração inicial de 1,3-ciclooctadieno. .... 85

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

- Figura 33. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/**sgB3** sob diferentes concentrações de cicloocteno a 4 bar de H<sub>2</sub>: taxa de reação [mmol L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>] vs. concentração inicial de cicloocteno..... 86
- Figura 34. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/**sgB3** sob diferentes temperaturas (a) 20 °C, (b) 40 °C, (c) 60 °C, (d) 80 °C e (e) 100 °C: taxa de reação [mmol L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>] vs. concentração inicial de 1,3-ciclooctadieno..... 88
- Figura 35. Gráfico de Arrhenius (-■-) e Van't Hoff (-○-) da hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/**sgB3**. ..... 90
- Figura 36. Hidrogenação seletiva do 1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno pelo catalisador Pd/**sgB3**: seletividade [%] vs. conversão [%]..... 91
- Figura 37. Hidrogenação seletiva do (a) 1,3-butadieno, (b) 2-metil-1,3-butadieno e (c) 2,3-dimetil-1,3-butadieno pelo catalisador Pd/**sgB3**: seletividade [%] vs. conversão [%]..... 94

**ÍNDICE DE ESQUEMAS**

Esquema 1. Produtos de hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno, 1,3-ciclooctadieno, ciclopentadieno e 1,3-butadieno.....	12
Esquema 2. Mecanismo da hidrogenação parcial e total do 1,3-ciclohexadieno realizada por catalisadores homotópicos. ....	14
Esquema 3. Mecanismo da hidrogenação parcial e total do 1,3-ciclohexadieno realizada por catalisadores heterotópicos. ....	15
Esquema 4. Síntese dos líquidos iônicos <b>B1–B4</b> .....	36
Esquema 5. Síntese dos suportes <b>sg0–sgB4</b> pelo método sol-gel.....	36
Esquema 6. Mecanismo proposto para a hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno por Pd-NPs.....	70
Esquema 7. Mecanismo proposto para a desproporção do 1,3-ciclohexadieno por Pd-NPs.....	70
Esquema 8. Produtos da hidrogenação/isomerização do 1,3-ciclooctadieno catalisada por Pd-NPs.....	71
Esquema 9. Mecanismo simplificado para a hidrogenação do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/ <b>sgB3</b> . ....	80
Esquema 10. Hidrogenação seletiva do 1,3-butadieno pelo catalisador Pd/ <b>sgB3</b> . ....	92
Esquema 11. Hidrogenação seletiva do 2-metil-1,3-butadieno pelo catalisador Pd/ <b>sgB3</b> . ....	93
Esquema 12. Hidrogenação seletiva do 2,3-dimetil-1,3-butadieno pelo catalisador Pd/ <b>sgB3</b> . ....	95

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

---

Esquema 13. Hidrogenação do ciclohexeno pelo catalisador Pd/**sgB3**. ..... 96

Esquema 14. Hidrogenação do 1,4-ciclohexadieno pelo catalisador Pd/**sgB3**. 96

Esquema 15. Hidrogenação do cicloocteno pelo catalisador Pd/**sgB3**. ..... 96

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1. Dados de RMN- <sup>13</sup> C CP-MAS dos suportes <b>sg0–sgB4</b> . .....	37
Tabela 2. Dados de RMN- <sup>29</sup> Si CP-MAS dos suportes <b>sg0–sgB4</b> . .....	39
Tabela 3. Dados de FT-IR dos suportes <b>sg0–sgB4</b> . .....	41
Tabela 4. Dados de fisissorção de N <sub>2</sub> e CHN dos suportes <b>sg0–sgB4</b> . .....	44
Tabela 5. Quantificação por XPS dos percentuais relativos das diferentes componentes encontradas nos catalisadores: X = O <sub>2</sub> (Pd/ <b>sg0</b> ), Cl (Pd/ <b>sgB1</b> ), N (Pd/ <b>sgB2</b> ) e F (Pd/ <b>sgB3</b> e Pd/ <b>sgB4</b> ). .....	56
Tabela 6. Parâmetros estruturais obtidos da transformada de Fourier dos catalisadores: X = O <sub>2</sub> (Pd/ <b>sg0</b> ), Cl (Pd/ <b>sgB1</b> ), N (Pd/ <b>sgB2</b> ) e F (Pd/ <b>sgB3</b> e Pd/ <b>sgB4</b> ). .....	59
Tabela 7. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclohexadieno pelos catalisadores Pd/ <b>sg0</b> –Pd/ <b>sgB4</b> . .....	62
Tabela 8. Deuteração do 1,3-ciclohexadieno pelos catalisadores Pd/ <b>sg0</b> e Pd/ <b>sgB4</b> . .....	65
Tabela 9. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelos catalisadores Pd/ <b>sg0</b> –Pd/ <b>sgB4</b> . .....	72
Tabela 10. Reações de recarga do sistema para a hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelos catalisadores Pd/ <b>sg0</b> –Pd/ <b>sgB4</b> . .....	74
Tabela 11. Influência da razão substrato/metálico sobre a atividade da hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/ <b>sgB3</b> . .....	76

## ÍNDICE DE TABELAS

---

Tabela 12. Influência da pressão de hidrogênio sobre os parâmetros cinéticos ( $k_3$ e $K_{1a}$ ) na hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/ <b>sgB3</b> . .....	84
Tabela 13. Influência da pressão de hidrogênio na fração de superfície recoberta das Pd-NPs ( $\theta_{COE}$ ) na hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/ <b>sgB3</b> . .....	87
Tabela 14. Influência da temperatura sobre os parâmetros cinéticos ( $k_3$ e $K_{1a}$ ) na hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/ <b>sgB3</b> .....	89
Tabela 15. Hidrogenação seletiva do 1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno pelo catalisador Pd/ <b>sgB3</b> . .....	91
Tabela 16. Hidrogenação seletiva do 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno e 2,3-dimetil-1,3-butadieno pelo catalisador Pd/ <b>sgB3</b> .....	93
Tabela 17. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclohexadieno, ciclohexeno, 1,4-ciclohexadieno, 1,3-ciclooctadieno e cicloocteno pelo catalisador Pd/ <b>sgB3</b> ....	97

**ÍNDICE DE EQUAÇÕES**

Equação 1. Expressão matemática que gera o número de átomos totais ( $G_n$ ) e o número de átomos superficiais ( $S_n$ ) de uma partícula metálica..... 9

Equação 2. Expressão matemática da taxa de reação na qual a RDS é a adsorção do substrato..... 81

Equação 3. Expressão matemática da taxa de reação na qual a RDS é a reação de hidrogenação na superfície das Pd-NPs. .... 82

Equação 4. Expressão matemática da taxa de reação na qual a RDS é a dessorção do produto..... 83

**ABREVIATURAS E SIGLAS**

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

CG – Cromatografia Gasosa

CG-MS – Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

CP-MAS – Polarização Cruzada com Rotação em torno do Ângulo Mágico (*Cross Polarization-Magic Angle Spinning*)

EXAFS – Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*)

FT-IR – Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

LEIS – Dispersão de Íons de Baixa Energia (*Low-Energy Ion Scattering*)

LIs – Líquidos Iônicos

M-NPs – Nanopartículas de Metal de Transição

RBS – Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*)

RDS – Etapa Determinante da Velocidade de Reação (*Rate Determining Step*)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Electron Microscopy*)

STEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão no modo Varredura (*Scanning Transmission Electron Microscopy*)

TEOS – Tetraetilortossilicato

TGA – Análise Termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis*)

TOF – Frequência de Rotação (*Turnover Frequency*)

## ABREVIATURAS E SIGLAS

---

TON – Número de Rotação (*Turnover Number*)

XAS – Espectroscopia de Absorção de Raios X (*X-ray Absorption Spectroscopy*)

XRF – Fluorescência de Raios X (*X-ray Fluorescence*)

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

### RESUMO

Líquidos iônicos covalentemente suportados foram aplicados como template na síntese sol-gel de sílicas com diferentes propriedades texturais. Suportes contendo LIs com ânions hidrofóbicos ( $\text{PF}_6^-$  e  $\text{NTf}_2^-$ ) exibiram menores áreas específicas, volume e diâmetros de poros quando comparados aos suportes contendo ânions hidrofílicos ( $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ).

A técnica de *magnetron sputtering* foi aplicada para a deposição de nanopartículas de Pd uniformemente distribuídas sobre estas sílicas. O tamanho das Pd-NPs (1,8–2,1 nm) foi diretamente controlado pelas condições de deposição sendo possível observar maiores concentrações de Pd em menores profundidades nos suportes com menores diâmetros de poros. Esta característica leva a maiores interações Pd-Pd com consequente diminuição das interações Pd-X (X = Si, O, Cl, N ou F). Foram observados ambientes químicos relativos às espécies  $\text{PdO}_2$  no catalisador sem líquido iônico e Pd-Cl, Pd-N e Pd-F nos catalisadores contendo os LIs com os ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{PF}_6^-/\text{NTf}_2^-$ , respectivamente.

Por apresentarem menores problemas de transferência de massa, catalisadores contendo metal numa menor faixa de profundidade exibiram elevadas atividades em reações de hidrogenação seletiva de dienos  $\pi$ -conjugados (1,3-ciclohexadieno, 1,3-ciclooctadieno, 1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno e 1,3-butadienos). A hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno exibiu atividades e seletividades de  $3,0 \text{ s}^{-1}$  e 98%, respectivamente, e ocorreu por intermediários  $\pi$ -alila meta-estáveis enquanto sua desproporção ocorreu por um mecanismo *outer-sphere*. Atividades e seletividades de  $13,0 \text{ s}^{-1}$  e 100%, respectivamente, foram obtidas na hidrogenação do 1,3-ciclooctadieno. A reação é independente da pressão de  $\text{H}_2$ , mas possui dependência direta da concentração inicial do dieno com ordem de reação de 0,7 em relação ao substrato. Estes fatos sugerem que a dessorção do cicloocteno é a etapa lenta da reação.

**ABSTRACT**

Supported ionic liquids covalently anchored were applied as template by sol-gel synthesis of silicas with different textural characteristics. Supports containing ILs with hydrophobic anions ( $\text{PF}_6^-$  and  $\text{NTf}_2^-$ ) exhibited lower surface areas, pore volume and diameter than supports with hydrophilic anions ( $\text{Cl}^-$  and  $\text{NO}_3^-$ ).

*Magnetron sputtering* deposition technique provided Pd nanoparticles uniformly distributed on these supports. As expected, similar Pd-NPs sizes (1.8–2.1 nm) were obtained for all of the catalysts indicating that the size of the NPs is controlled by the deposition conditions. It was possible to observe high amounts of Pd with depth profile exhibiting a narrow distribution for the supports with smaller pore diameters. This characteristic lead to higher interactions Pd-Pd and lower interactions Pd-X (X = Si, O, Cl, N and/or F). It was observed chemical components related to the  $\text{PdO}_2$  species for the catalyst with no IL and Pd-Cl, Pd-N and Pd-F for the catalysts containing  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{PF}_6^-/\text{NTf}_2^-$  anions, respectively.

Catalysts that showed higher amounts of Pd in the outer surface (depth profile with a narrow distribution) produced high activities in the hydrogenation of  $\pi$ -conjugated dienes (1,3-cyclohexadiene, 1,3-cyclooctadiene, 1-isopropyl-4-methyl-1,3-cyclohexadiene and 1,3-butadienes) since mass transfer limitations were avoided. Selective hydrogenation of 1,3-cyclohexadiene exhibited activities and selectivities up to  $3.0 \text{ s}^{-1}$  and 98%, respectively, and occurs via the formation of meta-stable  $\pi$ -allyl intermediates whereas its disproportionation occurs by a *outer-sphere* mechanism. Activities and selectivities up to  $13.0 \text{ s}^{-1}$  and 100%, respectively, were obtained for the selective hydrogenation of 1,3-cyclooctadiene. The reaction is non-dependent on  $\text{H}_2$  pressure, but displayed a direct dependence on the diene concentration, with a reaction order in substrate around 0.7. These facts suggest that desorption of the cyclooctene is the rate determining step.

---

## 1. INTRODUÇÃO

---

Sistemas contendo líquidos iônicos suportados emergem como uma importante alternativa para a imobilização de a base de complexos de metais de transição (catalisadores homotópicos, com um único tipo de sítio ativo).<sup>[1]</sup> Estes sistemas suportados possuem inúmeras vantagens quando comparados aos sistemas bifásicos clássicos: (i) uso eficiente do líquido iônico, (ii) poucos problemas por transferência de massa, (iii) estabilização dos catalisadores e (iv) possível ativação de espécies catalíticas pela interação com o LI.<sup>[1]</sup> Recentemente demonstrou-se que este conceito de catalisador pode ser estendido a nanopartículas de metais de transição (catalisadores heterotópicos, com distintos tipos de sítios ativos).<sup>[2]</sup> Nestes casos, as nanopartículas são sintetizadas por métodos químicos clássicos, como redução e decomposição de precursores, na presença de líquidos iônicos como agentes estabilizantes mostrando-se, geralmente, mais ativas e seletivas que os catalisadores homo/heterotópicos tradicionais.

Contudo, de um ponto de vista econômico e ambiental o uso de métodos físicos para a preparação de nanopartículas metálicas é desejável frente aos métodos clássicos de síntese. Assim, técnicas como evaporação resistiva, ablação a laser e *magnetron sputtering* podem ser consideradas como “métodos verdes” já que elas não necessitam de reagentes extremamente caros, não usam solventes orgânicos e são métodos extremamente rápidos para a síntese de nanomateriais.<sup>[3]</sup> Avanços significativos na preparação de nanopartículas sobre suportes sólidos usando *magnetron sputtering* tem sido alcançados nos últimos anos, o que pode se estabelecer como uma das mais simples e eficientes abordagens empregadas para a geração de novos sistemas catalíticos contendo líquidos iônicos suportados.<sup>[4]</sup> A hidrogenação seletiva de uma variedade de substratos sob condições experimentais brandas pode ser usada como reação sonda na investigação do comportamento catalítico desses novos materiais, *i.e.*, a preparação de um catalisador com elevada atividade e seletividade em relação ao produto parcialmente hidrogenado.

Desse modo, este trabalho descreve a síntese de Pd-NPs obtidas por *magnetron sputtering* sobre sílicas sintetizadas pelo método sol-gel utilizando líquidos iônicos funcionalizados como *template*. Estes sistemas catalíticos

## 1. Introdução

---

foram aplicados na hidrogenação de uma série de substratos contendo ligações C=C  $\pi$ -conjugadas (1,3-dienos) e, especificamente, foram realizados estudos mecanísticos e cinéticos na hidrogenação seletiva do 1,3-ciclohexadieno e do 1,3-ciclooctadieno, respectivamente.

---

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1. Nanopartículas Metálicas

Catalisadores heterogêneos clássicos como Pd/C, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc geralmente apresentam o metal na escala nanométrica (1-100 nm) disperso sobre suportes sólidos e são amplamente empregados pela indústria. Entretanto, o uso nanopartículas de metais de transição (M-NPs) modernas com pequenos diâmetros (1-10 nm) e estreitas distribuições de tamanho recebe cada vez mais atenção devido as suas propriedades diferenciadas em relação ao aglomerado metálico (*bulk*), as quais são baseadas na elevada taxa superfície/volume e nos efeitos quânticos de tamanho.<sup>[5]</sup> As M-NPs possuem características bem definidas como tamanho, composição, forma, síntese reprodutível, fácil isolamento e redispersão em solventes orgânicos e superfícies limpas sem a presença de óxidos, haletos ou água. A pesquisa e desenvolvimento destes materiais abrange áreas interdisciplinares como química, física, biologia e medicina com aplicações em catálise (Rh, Ru e Pd-NPs), células combustíveis (Pt-NPs), cosméticos (Ag e Au-NPs), *drugs delivery* (Fe, Ag e Au-NPs) etc.<sup>[6]</sup>

Entretanto, estas M-NPs são apenas cineticamente estáveis e devem ser estabilizadas a fim de prevenir sua aglomeração, processo termodinamicamente favorecido que eventualmente leva à formação do *bulk*. Para prevenir essa agregação, recorre-se ao uso de agentes estabilizantes dos quais os mais empregados são polímeros (como polivinilpirrolidona), surfactantes (como sais de amônio e/ou fosfônio quaternários), líquidos iônicos (como sais de imidazólio, piridínio e/ou pirrolidínio) e em menor escala polioxoânions (como P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>629</sub><sup>-</sup>) e outras moléculas orgânicas contendo N ou P (como aminas e fosfinas contendo longas cadeias alquílicas ou grupos aromáticos). Estes agentes estabilizantes provêm proteção eletrônica e/ou estérea para as M-NPs (Figura 1).<sup>[7]</sup>

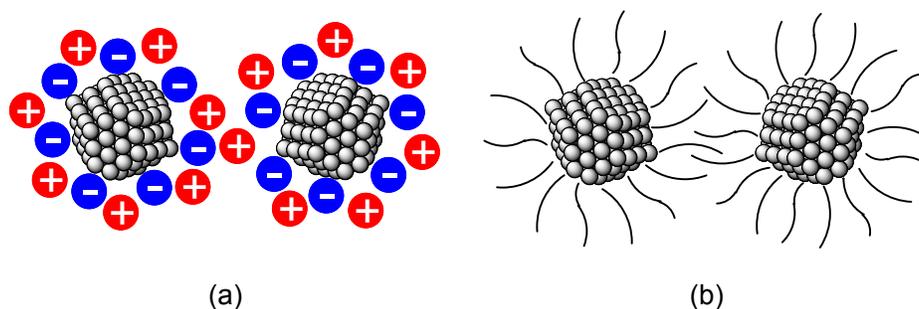


Figura 1. Ilustração da proteção (a) eletrônica e (b) estérea para M-NPs por agentes estabilizantes.

Nesse contexto, líquidos iônicos (LIs) emergem como uma das mais importantes e investigadas classes de agentes para a síntese e estabilização de M-NPs.<sup>[8]</sup> Sabe-se que LIs resultantes da associação do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI) com ânions fracamente coordenantes como  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{NTf}_2^-$  exibem propriedades físico-químicas únicas e podem ser usados para síntese e estabilização *in situ* de M-NPs.<sup>[9]</sup> Geralmente, as M-NPs estabilizadas por LIs são preparadas por síntese *bottom-up* pela simples redução de sais metálicos ou por decomposição de complexos organometálicos com baixo estado de oxidação como  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ ,  $\text{Co}(\text{II})(\text{Cp})_2$ ,  $\text{Ru}(\text{0})(\text{COD})(\text{COT})$ ,  $\text{Ni}(\text{0})[\text{COD}]_2$ ,  $\text{Pt}_2(\text{0})(\text{dba})_3$ . Juntamente com hidrogênio molecular ( $\text{H}_2$ ), hidretos como  $\text{NaBH}_4$  ou alcoóis como etilenoglicol são os agentes redutores mais utilizados para síntese de M-NPs.

Diversos sistemas catalíticos baseados em Ni-, Co-, Fe-, Pt-, Pd-, Rh-, e Ru-NPs foram desenvolvidos para reações de oxidação, acoplamento C-C, Fischer-Tropsch e hidrogenação, principalmente sob condições bifásicas utilizando LIs.<sup>[5a, 7-10]</sup> A síntese de Pd-NPs a partir da redução de  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{COD})]\text{BF}_4$  em  $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$  e sua aplicação na hidrogenação do 2-pentino alcançou 95% de conversão com seletividades de 87% para o cis-2-pentino.<sup>[11]</sup> Nanopartículas bimetálicas de Co/Pt obtidas via redução de  $\text{Co}(\text{Cp})_2$  e  $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$  em  $\text{BMI}\cdot\text{PF}_6$  mostraram-se ativas para a reação de Fischer-Tropsch e apresentaram boas seletividades para produtos da fração nafta.<sup>[12]</sup> Ag/Pd- e CuO/Pd-NPs sintetizadas a partir da decomposição térmica de sais de acetato em  $\text{C}_2\text{OHMI}\cdot\text{NTf}_2$  forneceram seletividades de 100% para o

4-aminofenol na hidrogenação do 4-nitrofenol.<sup>[13]</sup> Recentemente a conversão de biomassa catalisada por NPs de Ru/Cu, Ru, Pd e Cr em LIs como BMI·BF<sub>4</sub>, EMI·Cl e C<sub>12</sub>MI·NTf<sub>2</sub>, apresenta-se como uma nova alternativa para a produção de matéria-prima e combustíveis.<sup>[14]</sup>

Apesar da sua ampla utilização em catálise, poucos estudos cinéticos utilizando NPs em LIs foram reportados até o momento. Por exemplo, a hidrogenação de alcenos por Ir-NPs em BMI·PF<sub>6</sub> exibiu mecanismo monomolecular de reação de superfície. Sob pressões menores que 4 atm a taxa de reação foi controlada por transferência de massa e para pressões mais elevadas, as constantes cinéticas ( $k_c$ ) e de adsorção ( $K$ ) mostraram-se independentes da concentração de H<sub>2</sub>, o que indicou ordem zero em relação à pressão do sistema e revelou que a reação dependeu somente da concentração do alceno no LI.<sup>[15]</sup> Atualmente sabe-se que não somente o hidrogênio superficial (ou hidrogênio de superfície) está envolvido nas reações de hidrogenação mas também o hidrogênio fracamente adsorvido no interior das M-NPs (hidrogênio de volume). Por exemplo, as elevadas atividades obtidas por *clusters* de Pd sob condições de baixa pressão foram atribuídas à habilidade única das NPs em estocar grandes quantidades de átomos de hidrogênio em um volume confinado. Isto foi possível ao detectar, pelo perfil de profundidade de H, as duas espécies de hidrogênio (de superfície e de volume) presentes em Pd-NPs sob condições isotérmicas de reação.<sup>[16]</sup>

A reatividade das M-NPs é relacionado principalmente a sua grande área específica e a força de adsorção de um determinado substrato sobre a superfície metálica é afetada pelo aumento do número de sítios de coordenação conforme o diâmetro da NP diminui.<sup>[6-7]</sup> Entretanto, em reações catalisadas por M-NPs o número de sítios cataliticamente ativos não corresponde ao número de átomos totais, uma vez que estão diretamente expostos ao substrato somente a fração de átomos superficiais, ou seja, átomos das faces, arestas e vértices (Figura 2).

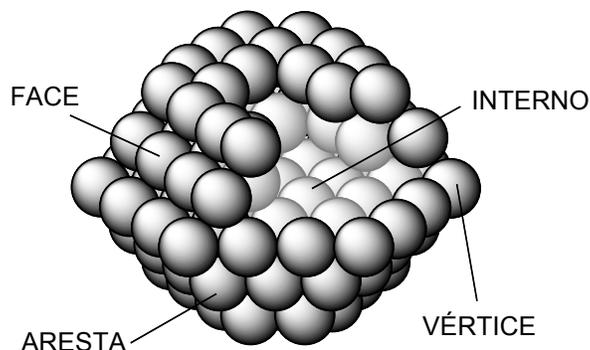


Figura 2. Ilustração dos diferentes tipos de átomos presentes em M-NPs.

Para calcular a reatividade das M-NPs é necessário empregar métodos que relacionem os átomos totais e superficiais presentes no meio reacional. Ao supor que as NPs tem forma esférica é possível determinar o número de átomos totais e superficiais empregando a relação entre o volume da partícula (esférica) e a densidade do átomo (modelo de Finke),<sup>[17]</sup> ou empregando a relação entre o volume da partícula (esférica) e o volume do átomo (modelo de de Vries).<sup>[18]</sup> Entretanto, é conhecido que M-NPs apresentam geometrias que dependem do metal e neste caso as aproximações propostas são o modelo V-H que mostra diferentes equações dependo da estrutura cristalina das NPs (hc, cfc e ccc)<sup>[19]</sup> e o modelo dos números mágicos,<sup>[20]</sup> o mais comumente empregado.

Ao utilizar a abordagens dos números mágicos ( $n$ ), o número de átomos totais ( $G_n$ ) e superficiais ( $S_n$ ) presentes em cada NP pode ser determinado considerando  $d_{NP}$  como o diâmetro da nanopartícula (obtida por métodos experimentais como TEM ou DRX) e  $r_{at}$  o raio do átomo do metal analisado, o qual fornece:

$$n = \frac{\frac{d_{NP}}{r_{at}} - 2}{3,157}$$

A expressão matemática descrita para o crescimento de partículas de metais de transição, na qual  $G_n$  equivale ao número de átomos totais e  $S_n$  ao número de átomos superficiais presente na partícula metálica é dada pela Equação 1.

$$G_n = \frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1, \quad n \geq 0$$

$$S_n = 10n^2 + 2, \quad n \geq 1$$

Equação 1. Expressão matemática que gera o número de átomos totais ( $G_n$ ) e o número de átomos superficiais ( $S_n$ ) de uma partícula metálica.

Na ausência de métodos que determinem o número de sítios ativos existentes nas M-NPs, é sugerido que os valores de número de rotação (*turnover number*, TON) sejam reportados como o número de mols do substrato consumidos por mol de metal empregado. Mais especificamente, estes valores podem ser corrigidos pelo número de átomos superficiais usando a abordagem dos números mágicos. Também é recomendado que os valores de frequência de rotação (*turnover frequency*, TOF) sejam calculados a partir da inclinação das curvas de TON vs. tempo para conversões de até 25-30%, uma vez que o TOF é definido como os ciclos catalíticos de um catalisador por unidade de tempo no período de máxima atividade (normalmente a conversões maiores de 25-30% se supõe que a concentração dos substratos diminui e a velocidade também diminui). Também se leva em consideração que em vários casos o tamanho e a forma das M-NPs são alterados drasticamente durante o curso da reação e, portanto, neste período assume-se que o catalisador alcança a sua maior reatividade sem sua desativação ou alteração do seu tamanho e sua forma.<sup>[21]</sup>

### 2.1.1. Caracterização

Além de técnicas utilizadas para determinação do tamanho e dispersão de M-NPs como a Microscopia Eletrônica de Transmissão no modo Varredura

(*Scanning Transmission Electron Microscopy*, STEM), análises como Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*, RBS), Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*, EXAFS), Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) e Dispersão de Íons de Baixa Energia (*Low-Energy Ion Scattering*, LEIS) podem ser destacadas na caracterização da superfície destes materiais.

A técnica de STEM combina os princípios das microscopias eletrônica de transmissão e de varredura (*Transmission e Scanning Electron Microscopy*, TEM e SEM, respectivamente). Uma de suas principais vantagens é permitir o uso de outros sinais que não podem ser correlacionados espacialmente na TEM, como elétrons secundários, feixes de elétrons espalhados, raios X característicos e perda de energia de elétrons. Um importante aspecto da técnica é a possibilidade de análise de amostras mais espessas que as preparadas convencionalmente. Talvez a principal vantagem da técnica seja a obtenção de imagens em alta resolução utilizando campo escuro. É possível produzir imagens nos quais o sinal é relacionado ao número atômico (contraste Z) ou proporcional ao número de átomos (contraste massa-espessura) da amostra sendo ela orgânica, inorgânica, cristalina ou amorfa.<sup>[22]</sup>

Pode-se medir a espessura de filmes e identificar impurezas superficiais e seus perfis de profundidade, de até 1  $\mu\text{m}$ , em uma dada amostra utilizando a técnica de RBS, a qual funciona do mesmo modo do experimento realizado por Rutherford para provar a existência do núcleo atômico (feixe de partículas alfa gerados pelo decaimento radioativo do radônio, geralmente realizado em uma fina folha de ouro em uma câmara evacuada).<sup>[23]</sup> A análise é baseada na incidência de um feixe de íons (tipicamente prótons ou partículas alfa) colimado e monoenergético sobre uma amostra. O íon penetra no material, sofre uma série de colisões e é espalhado com um ângulo  $\theta$ . Somente uma pequena fração dos íons incidentes sofrerá uma colisão frontal com um átomo da amostra, o que resulta em um retroespalhamento deste íon com um ângulo  $\theta = 180^\circ$ . A técnica usa os íons espalhados com  $\theta \approx 180^\circ$  a fim de analisar a amostra. A energia dos íons que chegam ao detector é medida e o espectro de RBS é constituído pelo número de íons com uma dada energia vs. a energia do

íon retroespalhado. Uma vez que a perda de energia em uma colisão depende da massa do átomo da amostra, ao medir a energia do íon retroespalhado é possível identificar a existência de impurezas superficiais. O número de contagens é proporcional à quantidade desta impureza na amostra. A fim de realizar a transformação da energia do íon detectado em um perfil da amostra é necessário conhecer a energia perdida do íon no retroespalhamento, assim como sua energia antes e depois deste evento. O resultado é dado como uma energia perdida média do íon por unidade de comprimento da amostra. Portanto, é possível aplicar a técnica de RBS para ilustrar o perfil de profundidade de nanopartículas em suportes sólidos.

A técnica de LEIS é usada para o estudo da composição atômica da superfície mais externa (0-10 nm) de uma dada amostra, a qual é a grande responsável pelas propriedades físicas e químicas dos materiais.<sup>[24]</sup> Esta técnica está intimamente relacionada à técnica de RBS diferindo basicamente no intervalo de energia do feixe de íons usados, o que leva à investigação de características superficiais com diferentes profundidades.

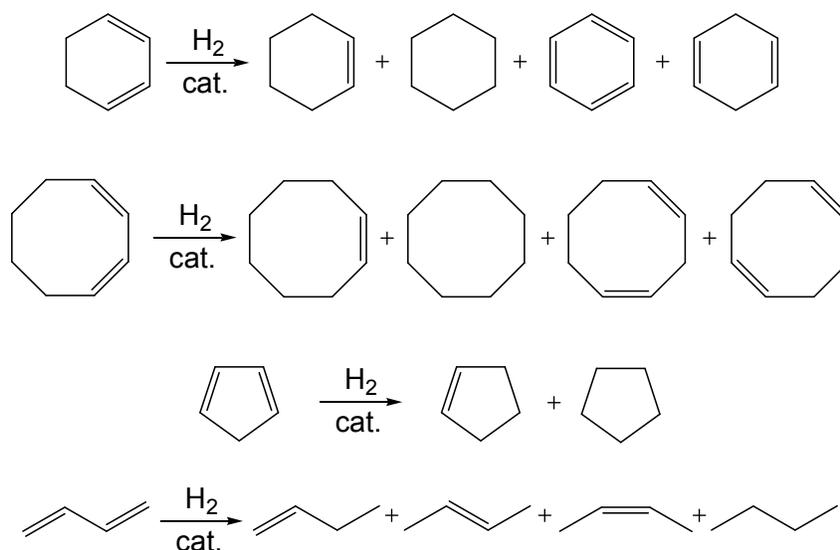
Os ambientes químicos dos átomos em uma dada amostra induzem uma redistribuição das densidades eletrônicas dos elétrons de valência e esta, por sua vez, altera as energias de ligação dos níveis eletrônicos mais internos. Isto gera desvios nas energias de ligação dos átomos e a partir destes desvios é possível conhecer os ambientes químicos dos átomos presentes nas M-NPs. Isto é feito incidindo fótons, gerados por uma fonte de raios X, sobre uma amostra. Dessa forma, os elétrons ejetados tem sua energia cinética medida revelando o ambiente químico dos elementos presentes na amostra. A profundidade alcançada pela técnica de XPS geralmente fica em torno de 10 nm e assim pode analisar todos os átomos da nanopartícula.<sup>[25]</sup>

A técnica de EXAFS é utilizada principalmente na caracterização do ordenamento atômico de materiais cristalinos ou com ordenamento imperfeito sendo sensível apenas às primeiras camadas de coordenação. Devido às condições de análise, os experimentos são realizados quase que exclusivamente utilizando radiação de luz síncrotron. O espectro de EXAFS pode ser obtido analisando o feixe transmitido, a radiação da fluorescência emitida ou por meio de elétrons emitidos pelo material. A técnica se

caracteriza por um processo de espalhamento simples, no qual o fotoelétron emitido por um átomo é retroespalhado pelos átomos vizinhos interferindo construtiva e destrutivamente com a função de onda que está continuamente sendo emitida no processo de absorção. Deste processo de interferência pode-se colher informações sobre a distância interatômica, desordem e número de coordenação.<sup>[26]</sup>

### 2.1.2. Hidrogenação Seletiva de 1,3-dienos

A hidrogenação seletiva de compostos  $\pi$ -conjugados, como 1,3-dienos, possui interesse em função da formação de alcenos de elevado valor agregado, os quais são convencionalmente usados como blocos de construção em síntese orgânica.<sup>[27]</sup> Dentre os dienos conjugados mais utilizados para avaliar o desempenho de um catalisador encontram-se o 1,3-ciclohexadieno, o 1,3-ciclooctadieno, ciclopentadieno e o 1,3-butadieno (Esquema 1).



Esquema 1. Produtos de hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno, 1,3-ciclooctadieno, ciclopentadieno e 1,3-butadieno.

A aplicação de M-NPs mostra-se como uma eficiente alternativa já que esses materiais apresentam melhor performance catalítica frente aos sistemas

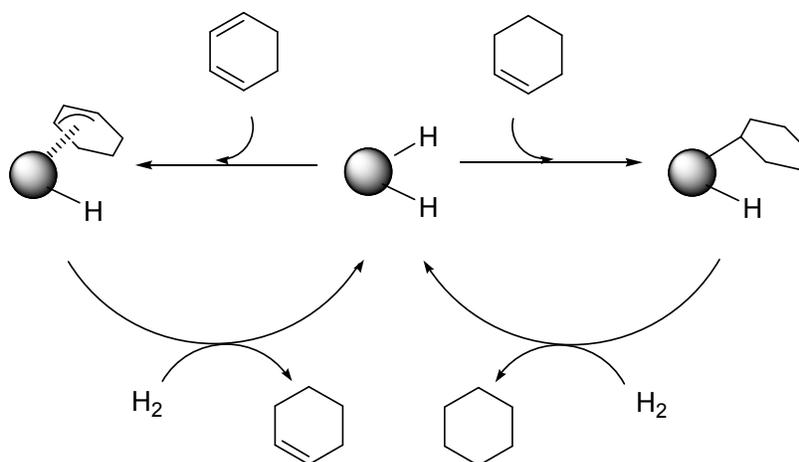
catalíticos tradicionais. Sistemas com Pd-NPs são os catalisadores mais usados na hidrogenação seletiva de 1,3-dienos devido a sua elevada seletividade. Recentemente, a síntese de nanocatalisadores de Au tem ganhado bastante atenção como resultado de seus melhores desempenhos catalíticos em termos de seletividade. Outros metais como Pt, Ru e Ni tem sido menos estudados devido às baixas seletividades alcançadas.<sup>[6-7]</sup>

A síntese de Pd-NPs estabilizadas pelos LIs BMI·BF<sub>4</sub> e BMI·PF<sub>6</sub> foram aplicadas em reações do 1,3-butadieno.<sup>[28]</sup> Atividades de 0,015 s<sup>-1</sup> e seletividades de até 98% para butenos foram obtidas com conversões totais do substrato. Não foi observada isomerização dos produtos (1-buteno para 2-butenos). Utilizando dendrímeros como agentes estabilizantes, Pd-NPs foram aplicadas em reações de hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno e do 1,3-ciclooctadieno, com atividades de 0,32 s<sup>-1</sup> e 0,15 s<sup>-1</sup>, respectivamente, para conversões superiores a 90%.<sup>[29]</sup> A aplicação de Pd-NPs suportadas em peneira molecular modificada com o LI lactato de 1,1,3,3-tetrametilguanidínio em reações de hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno forneceu somente ciclohexeno e conversões de 98% com atividades de 1,1 s<sup>-1</sup>.<sup>[30]</sup> Sepiolita modificada com o LI trifluoroacetato de 1,1,3,3-tetrametilguanidínio foi usada como suporte para a síntese de Pd-NPs.<sup>[31]</sup> Estes catalisadores foram aplicados na hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno e alcançaram atividades de até 0,4 s<sup>-1</sup> com total conversão do substrato e seletividades de 99% para o ciclohexeno. Aluminas com funcionalizadas com LIs baseados no cátion 1-metil-3-(silipropil)-imidazólio foram utilizados como suportes para a síntese de Pd-NPs.<sup>[32]</sup> A aplicação destes catalisadores em reações de hidrogenação exibiram conversões totais com atividades de 20,1 s<sup>-1</sup> e seletividades de 95% para o ciclohexeno no caso do 1,3-ciclohexadieno e 5,9 s<sup>-1</sup> e 99% para o cicloocteno no caso do 1,3-ciclooctadieno.

### 2.1.3. Catalisadores Homotópicos x Heterotópicos

O uso de M-NPs em catálise leva a discussão sobre sua natureza catalítica. Ainda não é claro se o catalisador se comporta como uma espécie molecular ou se a superfície metálica está diretamente envolvida na reatividade. Isto está intrinsecamente associado com a termodinâmica de

formação das NPs (aglomeração) e também com a formação de espécies moleculares pela reação dos átomos localizados em posições de baixa coordenação na superfície metálica. Recentemente, Crabtree propôs o uso dos termos homotópicos e heterotópicos para catalisadores com um único e múltiplos sítios ativos, respectivamente (Esquemas 2 e 3).<sup>[33]</sup> Esta terminologia foi proposta a fim de evitar confusão entre reações com distintos tipos de sítios ativos (homotópicos/heterotópicos) e reações que ocorrem em diferentes fases (homogênea/heterogênea).



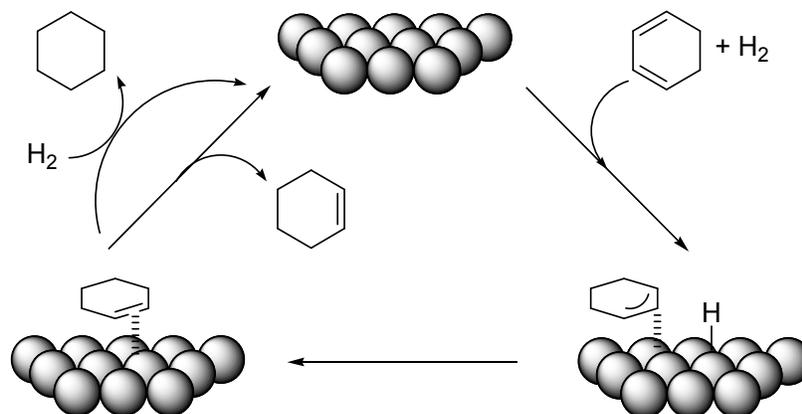
Esquema 2. Mecanismo da hidrogenação parcial e total do 1,3-ciclohexadieno realizada por catalisadores homotópicos.

A hidrogenação seletiva de 1,3-dienos pode ser usada como sonda para avaliar o desempenho de um sistema catalítico, já que essa reação pode ser realizada tanto por catalisadores homotópicos quanto heterotópicos, os quais fornecem distintas atividades e seletividades.<sup>[6-7, 34]</sup> Conforme mostrado no Esquema 2, assume-se que para os catalisadores homotópicos a adição do hidreto ao dieno gera o intermediário  $\pi$ -alila (semi hidrogenação do dieno) antes da concentração do alceno formado ser aumentada ao ponto de competir pelo sítio ativo. Então, a partir de um determinado ponto, o alceno formado começa a competir com o dieno pelo sítio ativo, o que leva à obtenção de baixas seletividades. Por exemplo, nos estágios iniciais da hidrogenação do

## 2. Revisão Bibliográfica

---

1,3-butadieno por catalisadores de Pd homotópicos, o 1-buteno formado compete com o substrato pelo sítio ativo e leva a formação de butano por hidrogenação ou 2-butenos por isomerização. Usualmente, as espécies Pd-H também catalisam a isomerização do *cis*-2-buteno para o *trans*-2-buteno mais estável termodinamicamente.<sup>[34b]</sup>



Esquema 3. Mecanismo da hidrogenação parcial e total do 1,3-ciclohexadieno realizada por catalisadores heterotópicos.

Em contraste, para catalisadores heterotópicos assume-se que a reação ocorre por meio do mecanismo de Horiuti-Polanyi (Esquema 3) e a seletividade dos produtos é determinada pela afinidade do produto parcialmente hidrogenado com a superfície metálica.<sup>[6-7]</sup> Nestes casos a concentração relativa do alceno com respeito ao dieno não afeta a seletividade dos produtos. Na hidrogenação do 1,3-butadieno, que também é catalisada por sistemas catalíticos heterotópicos, a isomerização do 1-buteno para 2-butenos é usualmente um processo de menor importância já que a elevada força de coordenação do dieno sobre a superfície da nanopartícula metálica, em relação à força de coordenação do alceno, favorece o deslocamento dos produtos de hidrogenação parcial evitando primeiro sua readsorção e conseqüentemente os processos de isomerização-hidrogenação que resultariam em menores seletividades.<sup>[6-7]</sup>

Ao contrário dos catalisadores homotópicos, a desproporção do 1,3-ciclohexadieno em ciclohexeno e benzeno é realizada somente por catalisadores heterotópicos de metais de transição. Os dois mecanismos possíveis e que tem sido propostos são a formação de hidretos superficiais pela desproporção do 1,3-ciclohexadieno, que produz ciclohexeno e benzeno, e o mecanismo concertado *outer-sphere*.<sup>[32, 35]</sup> Apenas em raros casos a desproporção de alcenos foi realizada por precursores catalíticos homotópicos, como no caso de compostos de rutênio.

Portanto, o aparecimento de produtos de desproporção sob condições de hidrogenação é um forte indicativo do envolvimento de sítios ativos heterotópicos, em detrimento de sistemas homotópicos. Dessa forma, é altamente recomendável checar a ocorrência de compostos aromáticos (benzeno em particular) no caso da hidrogenação de dienos cíclicos como o 1,3-ciclohexadieno e mesmo alceno cíclicos como o ciclohexeno. Isto depende das condições de análise cromatográfica usadas, pois o sinal do benzeno pode estar sobreposto com aqueles dos outros produtos presentes no meio reacional. Este fato é de crucial importância já que na hidrogenação de 1,3-dienos por complexos homotópicos de paládio foram obtidas seletividades moderadas a excelentes (60-100%).<sup>[36]</sup> Contudo a verdadeira natureza das espécies catalíticas é desconhecida devido à observação de longos períodos de indução, os quais podem sugerir a formação de nanoclusters ativos de Pd. Assim, é proposto que a formação de benzeno na hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno pode ser usada como um indicativo da formação de superfícies metálicas (catalisadores heterotópicos) sob as condições reacionais utilizadas.

### 2.2. Líquidos Iônicos

LI são definidos como sais cujo ponto de fusão é menor que 100 °C e são constituídos por cátions orgânicos (dialquilimidazólio, alquilpiridínio, dialquilpirrolidínio, tetraaquilamônio e tetraalquilfosfônio) e ânions orgânicos ou inorgânicos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{NTf}_2^-$ ) (Figura 3).<sup>[37]</sup> Eles são líquidos em um grande intervalo de temperatura (a partir de -80 °C), possuem elevada estabilidade térmica e química, relativa baixa viscosidade, pressão de vapor negligenciável. Dentre suas inúmeras aplicações destaca-se

o uso em síntese orgânica/inorgânica, na captura de CO<sub>2</sub>, como lubrificantes, eletrólitos, solventes para reações em condições bifásicas, agentes estabilizantes de M-NPs e agentes direcionadores de estrutura na produção de materiais porosos.<sup>[38]</sup> Especificamente para o último caso, o aumento do uso de LIs como *template* para a síntese de sólidos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e zeólitas é devido à grande aplicabilidade desses materiais em campos como catálise, polímeros, química ambiental, células solares etc.<sup>[39]</sup>

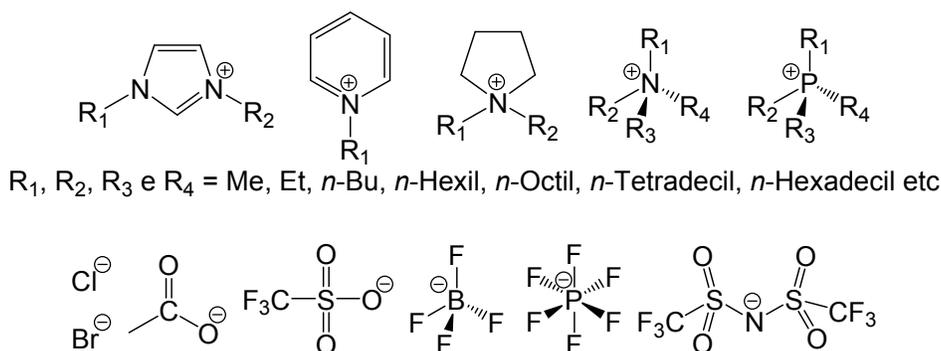


Figura 3. Cátions e ânions dos líquidos iônicos mais utilizados.

### 2.2.1. Líquidos Iônicos Suportados

LIs baseados no cátion imidazólio são frequentemente utilizados como *template* na síntese de SiO<sub>2</sub> pelo método sol-gel devido a sua baixa temperatura de fusão e baixa viscosidade. A grande diversidade destes LIs pode levar à formação de materiais com diferentes áreas específicas, porosidades e densidades ao se variar cátions, ânions ou quantidades de LI empregado. A síntese de sílicas mesoporosas via sol-gel utilizando LIs teve início com o uso de BMI·BF<sub>4</sub> e BMI·NTf<sub>2</sub> como *templates*, o que revelou diferenças na estrutura dos suportes, uma vez que distintos tamanhos e volume de poros foram obtidos ao se usar LIs com distintos ânions.<sup>[40]</sup> Mais recentemente, a utilização dos ânions CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> e PF<sub>6</sub><sup>-</sup> associados ao cátion BMI resultou em materiais com distintas morfologias (partículas planas, esféricas e na forma de colmeia).<sup>[41]</sup> Novamente, LIs baseados no cátion BMI associados a diferentes ânions levaram a obtenção de sílicas com distintas características texturais. Os valores de área específica seguiram a ordem

## 2. Revisão Bibliográfica

---

$\text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{NTf}_2^- > \text{N}(\text{CN})_2^- \sim \text{BF}_4^-$  e de diâmetro e volume de poros a sequência inversa  $\text{BF}_4^- > \text{N}(\text{CN})_2^- > \text{NTf}_2^- \sim \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ .<sup>[42]</sup> Neste caso é sugerido que ânions mais volumosos, que possuam carga negativa menos concentrada ou que tenham uma maior interação com a sílica gel dificultam a formação de interações  $\pi$ - $\pi$  *stacking* entre os anéis imidazólios, o que resulta em um arranjo mais desordenado do sistema e conseqüentemente em valores mais baixos de porosidade.

Mesmo com a síntese de sílicas mesoporosas pelo método sol-gel utilizando LIs baseados no cátion imidazólio como *template* já bem estabelecida, partiu-se para o uso de LIs contendo grupos funcionais como vinilas, aminas e siloxanos (Figura 4). Além de exibirem grande compatibilidade com os precursores tetrametil e tetraetilortosilicato (TMOS e TEOS, respectivamente), estes grupos podem se ligar a rede da sílica evitando a lixiviação do LI.

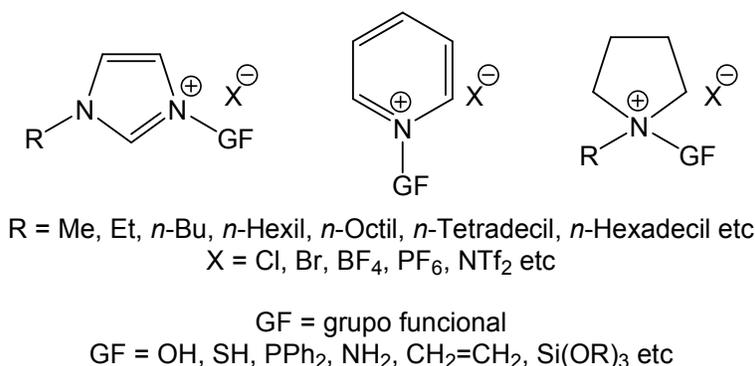


Figura 4. Líquidos iônicos com diferentes grupos funcionais.

Nanoesferas de sílica mesoporosa foram preparadas usando o LI cloreto de trisiloxanopiridíno exibindo elevada área específica ( $460 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), estreita distribuição de tamanho de poros (volume de poros de  $0,63 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e diâmetro de poros de 5,5 nm). Estes materiais apresentaram excelente estabilidade térmica uma vez que suas propriedades texturais foram mantidas mesmo após calcinação a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[43]</sup> Pela hidrólise e condensação do TEOS com cloretos e brometos de derivados do trietóxissililpropil-imidazólio sílicas mesoporosas

hexagonais/lamelares, com elevadas áreas ( $415\text{-}853\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) e contendo LI dentro dos poros foram obtidas.<sup>[44]</sup> Os LIs tetrafluoroborato e hexafluoroborato de 1-*n*-hexil-3-(trietóxisililpropil)-imidazólio foram utilizados para a síntese de sílicas SBA-15 mesoporosas.<sup>[45]</sup> Estes materiais foram aplicados como eficientes adsorventes para a extração de omega-3 de óleo de peixe. A síntese, por sol-gel, da sílica SBA-15 utilizando o LI brometo de 2-aminoetil-3-(trimetóxisililpropil)-imidazólio produziu materiais mesoporosos (diâmetro e volume de poros de  $0,31\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  e  $3,8\text{ nm}$ , respectivamente), com elevadas áreas específicas ( $367\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), altamente ordenados e com estabilidade térmica até  $280\text{ °C}$ .<sup>[46]</sup>

Estes materiais tem aplicação como suportes para a imobilização de complexos metálicos e consequente síntese de catalisadores baseados em líquidos iônicos suportados.

### 2.2.2. Sistemas Catalíticos com Líquidos Iônicos Suportados

Em um sistema catalítico contendo líquido iônico suportado um catalisador, geralmente um complexo de metal de transição, é dissolvido num filme de LI que é imobilizado em um sólido poroso de elevada área específica.<sup>[1, 47]</sup> Esse conceito de heterogeneização visa combinar as vantagens dos catalisadores homogêneos (elevadas atividades e seletividades), aos benefícios dos catalisadores heterogêneos (estabilidade térmica/química e fácil separação dos produtos). Nestes sistemas busca-se minimizar a quantidade de LI utilizado, o que é desejável do ponto de vista econômico e ambiental, sem perder suas características físico-químicas como estabilidade térmica, imiscibilidade com alguns solventes orgânicos e caráter ionofílico. O uso eficiente do LI permite com que sua área seja aumentada em relação ao seu volume, o que permite a pronta difusão do substrato até o sítio ativo do catalisador.

Os suportes utilizados frequentemente nestes sistemas são sílicas ( $\text{SiO}_2$ ) com elevadas áreas específicas ( $300\text{-}500\text{ m}^2/\text{g}$ ). Sólidos como alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ), titânia ( $\text{TiO}_2$ ), zeólitas e argilas são menos utilizados como suportes.<sup>[48]</sup> Como a superfície desses suportes apresentam sítios ácidos

ou básicos que podem, em muitos casos, diminuir a atividade e a seletividade ao longo da reação, é necessário o uso de um agente extra para a estabilização da espécie catalítica. Desta maneira, a superfície desses materiais pode ser modificada com uma camada de LI, seja por adsorção, *grafting* ou sol-gel. Esse procedimento leva a uma ação combinada das propriedades da parte inorgânica (óxido) e da parte iônica-orgânica (líquido iônico).<sup>[49]</sup> Assim, o filme de LI dissolve e estabiliza o complexo metálico além controlar o acesso dos reagentes e/ou produtos à espécie ativa, o que influencia a performance catalítica (atividade/seletividade) do sistema.

A metodologia mais empregada para a imobilização de LIs é via impregnação. O catalisador e o LI são dissolvidos em um solvente orgânico volátil (metanol, acetona, acetonitrila etc). Esta solução é adicionada ao suporte sólido sob agitação e o solvente é removido sob pressão reduzida e, dessa forma, o filme de LI é imobilizado no sólido e o catalisador é dissolvido nele fornecendo um sistema do tipo catalisador/LI/suporte (Figura 5a).

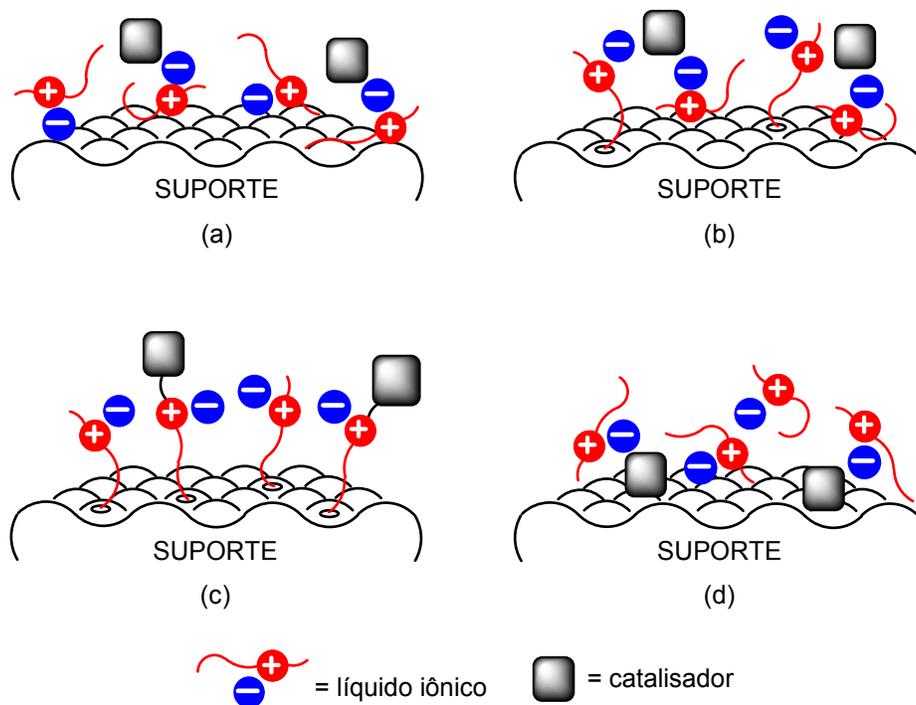


Figura 5. Sistemas de líquidos iônicos suportados de acordo com o método de preparação: (a) catalisador/LI/suporte, (b) catalisador/LI/LI-suporte, (c) catalisador-LI-suporte + LI-suporte e (d) LI/catalisador-suporte.

Em um procedimento parecido, a superfície do suporte é primeiramente modificada com um filme de LI ligado covalentemente e só então a solução do catalisador e LI é adicionada, assim formando um sistema catalisador/LI/LI-suporte (Figura 5b). Um terceiro tipo de sistema é formado somente por LI ligado covalentemente à superfície do suporte, seja por *grafting* ou por sol-gel. Nestes casos, o LI é ligado geralmente pelo cátion orgânico e o ânion é trocado por espécies catalíticas como  $[\text{PdCl}_4]_2^-$ ,  $[\text{NiCl}_4]_2^-$ ,  $[\text{CuCl}_4]_2^-$ ,  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$  etc formando sistemas, catalisador-LI-suporte + LI-suporte (Figura 5c). Finalmente, um quarto tipo de sistema, LI/catalisador-suporte, é obtido impregnando com um filme de LI a superfície de catalisadores heterogêneos clássicos ou de M-NPs suportadas.

É importante salientar que até o momento sistemas nos quais nos quais o líquido iônico age como *template*, permanece ligado covalentemente à estrutura do suporte e ainda por cima atua como agente estabilizante para a

espécie cataliticamente ativa ainda são muito pouco explorados. Para o desenvolvimento destes novos sistemas é levado em consideração que os suportes são frequentemente preparados utilizando os cátions dialquilimidazólio, alquilpiridínio, dialquilpirrolidínio, tetraaquilamônio e tetraalquilfosfônio associados aos ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{NTf}_2^-$  (Figura 3) e possuem quantidades de LI geralmente entre 10-35% (em percentual mássico).<sup>[50]</sup> Análises de RMN no estado sólido, análise elementar de CHNS, infravermelho, fisissorção de  $\text{N}_2$  e termogravimetria são frequentemente realizadas para a completa caracterização destes materiais.

Sistemas catalíticos baseados em LIs suportados foram inicialmente projetados para reações em fase gasosa uma vez que nesse meio reacional a lixiviação do LI e do catalisador era praticamente inexistente. Entretanto, ajustes nas condições reacionais permitiram a aplicação desses materiais em reações em fase líquida. As reações mais exploradas por esses sistemas incluem hidroformilação, carbonilação, metátese de olefinas, acoplamento C-C e hidrogenação, utilizam solventes como *n*-hexano, *n*-heptano, tolueno, diclorometano, etanol e água e são catalisadas geralmente por complexos de Rh, Ru e Pd.<sup>[51]</sup> Comparados aos sistemas bifásicos tradicionais de LI, esses catalisadores exibem atividades mais elevadas já que a menor quantidade de LI evita problemas de transferência de massa principalmente para gases com baixa solubilidade em LI como  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}$ . Estes sistemas catalíticos também apresentaram relativa estabilidade uma vez que a atividade se mantém constante mesmo após várias recargas do sistema.

A análise da literatura recente sobre estabilização de nanocatalisadores nestes sistemas revela que esta aplicação está recebendo crescente interesse e ainda é pouco explorada. Dessa forma, NPs de Rh, Ru, Pt e Pd suportadas em CNF (nanofibras de carbono), celulose, C (carvão) e  $\text{SiO}_2$  modificados com LIs foram sintetizadas e seus desempenhos catalíticos foram investigados.<sup>[2, 52]</sup> Nanocatalisadores de Pd/LI/CNF (LI =  $\text{BMIOH}\cdot\text{NTf}_2$  e  $\text{BMI}\cdot\text{PF}_6$ ) foram testados na hidrogenação seletiva do acetileno a etileno e mostraram-se seletivos (85%) com boa estabilidade do sistema catalítico. Nanopartículas de Rh e Pt/LI/celulose (LI =  $\text{BMI}\cdot\text{NTf}_2$ ) além de apresentarem maior estabilidade quando comparados a sistemas bifásicos de LI exibiram elevadas atividades para a

hidrogenação do ciclohexeno. Catalisadores de Pd/LI/SiO<sub>2</sub> (LI = Vinill·Br) apresentaram NPs homogeneamente distribuídas com boas atividades para diversas reações de acoplamento C–C. Sistemas de Ru/LI/SiO<sub>2</sub> (LI = SiMISO<sub>3</sub>H·NTf<sub>2</sub>) alcançaram elevadas atividades, seletividades e reciclabilidades para a desoxigenação de substratos C8 e C9.

### 2.3. Magnetron Sputtering

Avanços significativos na preparação de M-NPs sobre suportes sólidos usando *magnetron sputtering* tem sido alcançados nos últimos anos. Esta técnica destaca-se como uma das mais simples e eficientes abordagens empregadas para a geração de novos sistemas catalíticos contendo líquidos iônicos suportados.<sup>[32, 53]</sup>

A técnica de *sputtering* teve seu início marcado ainda no século XIX, em experimentos utilizando tubos de descarga gasosa de corrente contínua.<sup>[3]</sup> O processo se baseia na deposição atomística de um material, o qual é pulverizado de uma fonte sólida na forma de átomos (ou aglomerados de átomos) e transportado através do vácuo (ou gás não reativo a baixa pressão) para um substrato onde se deposita.<sup>[54]</sup>

Na técnica de *sputtering* uma diferença de potencial é gerada entre um cátodo (alvo metálico) e um ânodo (substrato) dentro de uma câmara acoplada a bombas de vácuo e entradas para gases (Figura 6). Um campo elétrico entre o alvo metálico e o substrato é criado pela diferença de potencial e na presença de um gás inerte ocorre a formação de um plasma. As moléculas do gás ionizado são aceleradas pelo campo elétrico e se chocam contra a superfície do alvo metálico levando à ejeção do material desejado.

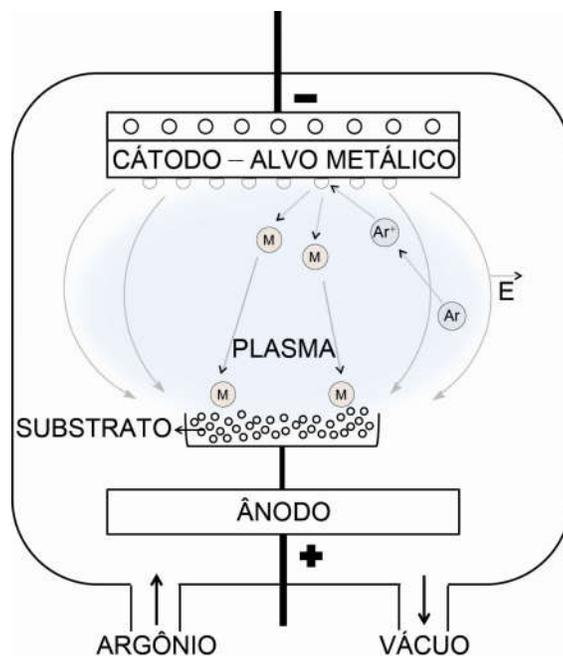


Figura 6. Deposição de M-NPs pela técnica de *magnetron sputtering*.

A partir dos anos 1970, magnetos foram introduzidos ao sistema para aumentar a taxa de deposição de alguns materiais e diminuir o aquecimento do ânodo, assim acelerando o processo e evitando a degradação do substrato. A este aperfeiçoamento da técnica deu-se o nome de *magnetron sputtering*.

Usualmente, a técnica de *magnetron sputtering* é utilizada para a formação de filmes finos em sólidos, nos quais os átomos se depositam formando núcleos de crescimento até seu completo recobrimento. O grande desenvolvimento alcançado pelo processo na última década levou a um aumento significativo de seu uso na busca por materiais de elevada qualidade. Os materiais produzidos possuem uma maior aderência, resistência à corrosão e ao desgaste além de apresentarem propriedades óticas e elétricas diferenciadas. Normalmente a técnica é aplicada à formação de filmes finos de carbetos, nitretos, hidretos, óxidos e metais de transição sobre uma série de substratos com uma maior demanda da indústria de microeletrônica na fabricação de semicondutores baseados em Si.<sup>[55]</sup>

Apesar do processo geralmente utilizar sólidos como substratos para a deposição, a formação de filmes metálicos em líquidos começou a ser

investigada. Com o devido controle das condições de deposição foi possível observar a formação de filmes finos de Ag e Al assim como o aparecimento de micro/nanopartículas de Fe em óleo de silicone.<sup>[56]</sup> Atualmente, a técnica de *magnetron sputtering* pode ser usada como uma interessante alternativa para a síntese, sob condições brandas, de Ag- e Au-NPs solúveis em líquidos com baixa pressão de vapor como silicones, triglicerídeos e LIs.<sup>[3, 57]</sup> Diferente dos métodos químicos (síntese *bottom-up*) nos quais há decomposição ou redução de complexos e sais metálicos, na síntese *top-down* por *magnetron sputtering* não existe contaminação por moléculas de solvente, do agente redutor ou do precursor metálico sobre a superfície das M-NPs e por não requerer aquecimento, a degradação do agente estabilizante e a aglomeração das M-NPs são evitadas.

Buscando-se ampliar os progressos alcançados com a deposição em líquidos, estudos foram realizados a fim de mostrar o uso de sólidos para a produção de M-NPs suportadas. Com base nisso, sistemas de Pt/PMMA, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag/SiO<sub>2</sub>, Pt/C e Ru/TiO<sub>2</sub> foram preparados por *sputtering/magnetron sputtering* utilizando sistemas adaptados a fim de homogeneizar os substratos durante as deposições metálicas.<sup>[58]</sup> Os materiais produzidos apresentaram NPs relativamente bem distribuídas sobre os suportes e os catalisadores de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/TiO<sub>2</sub> mostraram-se efetivos quando aplicados em reações de oxidação de CO e metanação do CO<sub>2</sub>, respectivamente. O uso de uma variedade de metais depositados em diferentes suportes sólidos revela que o processo pode ser empregado como uma notável técnica para a modificação de superfícies de materiais porosos.

Recentemente, nosso grupo de pesquisa demonstrou que sistemas do tipo *SILP* contendo M-NPs podem ser facilmente preparadas por *magnetron sputtering*.<sup>[32, 53, 59]</sup> Em particular, o uso de uma nova câmara de *sputtering* com constante homogeneização do suporte sólido durante a deposição (Figura 7) permitiu a geração de Pd- e Ru-NPs distribuídas uniformemente sobre alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e sílica (SiO<sub>2</sub>) modificadas com LIs, os quais mostraram desempenho catalítico na hidrogenação de 1,3-dienos e benzeno comparáveis aos catalisadores preparados pelos métodos convencionais.

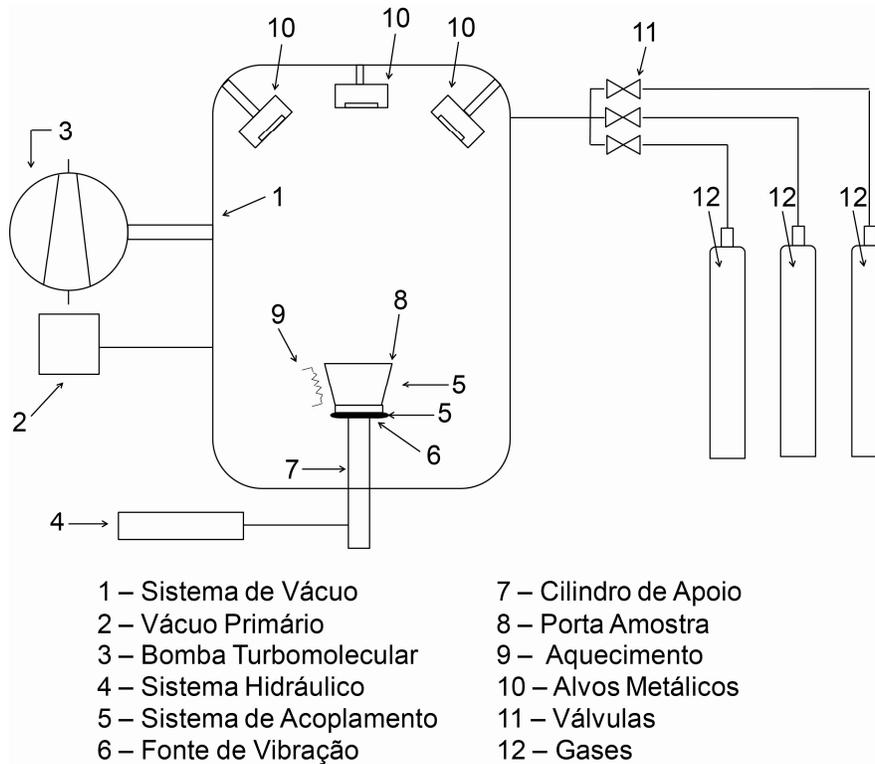


Figura 7. Representação esquemática da câmara de *sputtering* utilizada para a deposição de M-NPs em suportes sólidos.

A formação de NPs pelo método de *magnetron sputtering* em suportes contendo LIs suportados é um assunto extremamente novo no qual os processos de formação, nucleação e crescimento das NPs ainda tiveram sua investigação recentemente iniciada.

---

### 3. OBJETIVO

---

### 3. Objetivo

---

A seguinte tese tem como objetivo a síntese de Pd-NPs por *magnetron sputtering* sobre sistemas contendo líquidos iônicos suportados e aplicação destes sistemas catalíticos em estudos mecanísticos e cinéticos de reações de hidrogenação seletiva de dienos  $\pi$ -conjugados.

---

## 4. EXPERIMENTAL

---

## 4. Experimental

---

### 4.1. Considerações Gerais

Todas as sínteses foram realizadas sob atmosfera inerte de Ar. CH<sub>3</sub>CN e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> foram purificados utilizando procedimentos padrão.<sup>[60]</sup> Os LIs foram preparados via procedimentos descritos previamente na literatura.<sup>[61]</sup>

### 4.2. Síntese dos LIs

Uma mistura de 1-*n*-butilimidazol (6,2 g, 50 mmol) e 3-cloro-*n*-propiltrimetóxisilano (9,9 g, 50 mmol) foi deixada sob agitação e atmosfera inerte de Ar a 90 °C por 72 h. Após esse tempo a reação foi resfriada a temperatura ambiente, lavada com Et<sub>2</sub>O seco (5 × 10 mL) e seca sob pressão reduzida a 40 °C. Obteve-se o líquido iônico cloreto de 1-*n*-butil-3-(trimetóxisililpropil)-imidazólio (**B1**), o qual foi deixado sob atmosfera inerte de Ar para posterior caracterização e aplicação. Rendimento: 14,5 g, 90%.

RMN-<sup>1</sup>H **B1** (CD<sub>3</sub>CN, 400MHz): δ (ppm) 0,57–0,63 (t, 2H, *J* = 8,49 Hz, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 0,91–0,96 (t, 3H, *J* = 7,32 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,25–1,39 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,81–1,85 (m, 4H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3,52 (s, 9H, CH<sub>3</sub>OSi), 4,22–4,36 (m, 4H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7,70 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N) e 10,08 (s, 1H, NCHN).

RMN-<sup>13</sup>C **B1** (CD<sub>3</sub>CN, 100MHz): δ (ppm) 6,2 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 13,6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19,8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 24,4 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 32,5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 49,8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 50,8 (CH<sub>3</sub>OSi), 52,1 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 123,1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N) e 137,7 (NCHN).

A uma solução de **B1** (3,2 g, 10 mmol) em CH<sub>3</sub>CN seca (10 mL), o sal desejado AgNO<sub>3</sub> (1,7 g, 9,8 mmol), AgPF<sub>6</sub> (2,5 g, 9,8 mmol) ou LiNTf<sub>2</sub> (3,4 g, 12 mmol) foi adicionado e a mistura foi deixada sob agitação a temperatura ambiente e atmosfera inerte de Ar por 24 h. Após esse tempo, a solução foi filtrada, seca sob pressão reduzida a 40 °C, lavada com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco (5 × 5 mL) e seca novamente sob pressão reduzida a 40 °C. Para cada caso, obteve-se o líquido iônico desejado (**B2**, **B3** e **B4**, rendimento aproximado de 90%), os

#### 4. Experimental

---

quais foram deixados sob atmosfera inerte de Ar para posterior caracterização e aplicação.

RMN-<sup>1</sup>H **B2** (CD<sub>3</sub>CN, 400MHz):  $\delta$  (ppm) 0,57–0,63 (t, 2H,  $J = 8,50$  Hz, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 0,92–0,97 (t, 3H,  $J = 7,33$  Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,28–1,40 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,80–1,87 (m, 4H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3,55 (s, 9H, CH<sub>3</sub>OSi), 4,17–4,25 (m, 4H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7,54 (s, 2H, NCHCHN) e 9,17 (s, 1H, NCHN).

RMN-<sup>13</sup>C **B2** (CD<sub>3</sub>CN, 100MHz):  $\delta$  (ppm) 6,3 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 13,7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20,0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 24,1 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 32,5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 50,2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 50,9 (CH<sub>3</sub>OSi), 52,5 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 123,4 (NCHCHN) e 137,2 (NCHN). Rendimento: 3,2 g; 95%.

RMN-<sup>1</sup>H **B3** (CD<sub>3</sub>CN, 400MHz):  $\delta$  (ppm) 0,59–0,64 (t, 2H,  $J = 8,50$  Hz, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 0,96–1,01 (t, 3H,  $J = 7,31$  Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,29–1,43 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,81–1,96 (m, 4H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3,57 (s, 9H, CH<sub>3</sub>OSi), 4,12–4,19 (m, 4H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7,43 (s, 2H, NCHCHN) e 8,45 (s, 1H, NCHN).

RMN-<sup>13</sup>C **B3** (CD<sub>3</sub>CN, 100MHz):  $\delta$  (ppm) 6,3 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 13,7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20,0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 24,4 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 32,4 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 50,3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 51,0 (CH<sub>3</sub>OSi), 52,6 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 123,4 (NCHCHN) e 136,2 (NCHN). Rendimento: 4,0 g; 94%.

RMN-<sup>1</sup>H **B4** (CD<sub>3</sub>CN, 400MHz):  $\delta$  (ppm) 0,59–0,65 (t, 2H,  $J = 8,49$  Hz, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 0,90–0,93 (t, 3H,  $J = 7,30$  Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,19–1,32 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,83–1,95 (m, 4H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3,62 (s, 9H, CH<sub>3</sub>OSi), 4,20–4,35 (m, 4H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7,35 (s, 2H, NCHCHN) e 8,75 (s, 1H, NCHN).

RMN-<sup>13</sup>C **B4** (CD<sub>3</sub>CN, 100MHz):  $\delta$  (ppm) 6,1 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 13,8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19,8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 24,5 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 32,0

## 4. Experimental

---

(NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 49,7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 50,6 (CH<sub>3</sub>OSi), 52,0 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 115,5, 118,6, 121,7 (CF<sub>3</sub>), 123,5 (NCHCHN), 124,8 (CF<sub>3</sub>) e 138,0 (NCHN). Rendimento: 5,3 g; 95%.

### 4.3. Síntese dos Suportes

Como procedimento geral, uma mistura do LI desejado (**B1–B4**), TEOS e H<sub>2</sub>O com uma razão molar de 0,05:1,0:10,5 foi dissolvida em acetona (0,35 × V<sub>TEOS</sub>) e aquecida a 60 °C sob agitação vigorosa. Após 10 min, HF aquoso (5,0 M, razão molar de HF:TEOS de 1:100) foi adicionada a solução. Após 24 h, o material sólido resultante foi resfriado a temperatura ambiente, lavado com acetona (5 × 10 mL) e seco a pressão reduzida a 60 °C, fornecendo os suportes **sgB1–sgB4**. O suporte **sg0** foi sintetizado na ausência de LI. Todos os suportes foram deixados sob atmosfera inerte de Ar para posterior caracterização e aplicação.

#### 4.3.1. Caracterização dos Suportes

As análises de RMN-<sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si em estado sólido dos suportes foram feitas em um espectroscópio Varian 500 MHz no CNANO/UFRGS. As análises de infravermelho foram obtidas em um espectroscópio ABB FTLA 2000 com resolução de 2 cm<sup>-1</sup> e 128 *scans* cumulativos. Análise elementar dos suportes foi realizada em um equipamento CHN Perkin Elmer M CHNS/O Analyzer 2400 na Central Analítica do IQ/UFRGS. Isotermas de sorção de N<sub>2</sub> dos suportes, previamente tratados por 3 h sob pressão reduzida a 100 °C, foram obtidas usando um equipamento Tristar 3020 Micromeritics. A análise termogravimétrica dos materiais foi realizada em um equipamento TGA2050 no LAMAT do IQ/UFRGS. As análises de SEM foram realizadas em um microscópio MEV EVO CARL ZEISS no CNANO/UFRGS.

### 4.4. Síntese dos Catalisadores

Como procedimento geral, cada suporte separadamente (2,0 g de **sg0**, **sgB1**, **sgB2**, **sgB3** e **sgB4**) foi colocado dentro de um frasco cônico de

## 4. Experimental

---

alumínio na câmara de *sputtering*. A câmara foi fechada e sua pressão reduzida a uma pressão base de 4  $\mu$ bar, com os suportes sendo evacuados a essa pressão por 4 h. Após esse período, Ar foi admitido ao sistema até que a câmara atingisse uma pressão de trabalho de 4 mbar. Os suportes foram continuamente homogeneizados ao vibrar o frasco cônico a uma frequência de 24 Hz. A deposição das Pd-NPs foi realizada a uma corrente de 35 mA durante 3,0 min, fornecendo os catalisadores Pd/sg0–Pd/sgB4. Após cada deposição, foi admitido N<sub>2</sub> à câmara e os catalisadores foram guardados sob atmosfera de Ar para posterior caracterização e aplicação.

### 4.4.1. Caracterização dos Catalisadores

As análises de XRF foram realizadas em um espectrômetro Shimadzu Sequential XRF-1800 na PUCRS. As análises de STEM foram realizadas em um microscópio XFEG Cs-corrected FEI Titan 80/300 operado a 200 kV no INMETRO/RJ. As análises de RBS foram realizadas em um acelerador 3 MV Tandetron com feixe incidente de He<sup>+</sup> de 1,5 MeV no Laboratório de Implantação Iônica do IF/UFRGS. As análises de LEIS foram realizadas usando um analisador Qtac100 com feixe incidente de <sup>4</sup>He<sup>+</sup> de 3,0 keV no ION-TOF GmbH/Alemanha. As medidas de XPS foram obtidas com uma energia de 1,84 keV na estação SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncroton. As medidas de XAS foram obtidas pelo modo transmissão com uma energia de 24,35 keV na estação XDS do Laboratório Nacional de Luz Síncroton.

### 4.5. Hidrogenação Seletiva de 1,3-dienos

Como procedimento geral, 10 mL de uma solução do correspondente 1,3-dieno (dieno/Pd = 5000) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> foram adicionados a um reator Fischer-Porter contendo a quantidade adequada de catalisador (0,1  $\mu$ mol de Pd). Após isso, o reator foi pressurizado com H<sub>2</sub> a temperatura desejada. Amostras líquidas foram retiradas ao longo da reação e conversão e seletividade foram determinadas por análise de CG, CG-MS e RMN-<sup>1</sup>H, <sup>2</sup>H e <sup>13</sup>C dessas amostras. Após o término da reação, o reator foi resfriado a temperatura ambiente e então despressurizado. Os valores de atividade foram calculados a partir da

## 4. Experimental

---

inclinação da curva de TON vs. tempo a 20% de conversão do substrato:  $\text{TOF} = \text{mol 1,3-dieno convertido}/(\text{mol de Pd da superfície} \times \text{tempo})$ .<sup>[21]</sup> Utilizou-se a abordagem dos números mágicos para a determinação do número de átomos totais ( $G_n$ ) e superficiais ( $S_n$ ).<sup>[21]</sup>

### 4.5.1. Caracterização das Reações de Hidrogenação Seletiva

As análises de CG foram realizadas em um cromatógrafo Agilent Technologies GC System 6820: coluna DB-17 para hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno, 1,3-ciclooctadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, ciclohexeno, cicloocteno; coluna Alumina para hidrogenação do 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno e 2,3-dimetil-1,3-butadieno; coluna HP-5 para hidrogenação do 1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno. As análises de CG-MS foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu QP50 com uma coluna Rtx-5MS. As análises de RMN-<sup>1</sup>H, <sup>2</sup>H e <sup>13</sup>C das reações de hidrogenação/deuteração foram realizadas em um espectroscópio Varian 400 MHz.

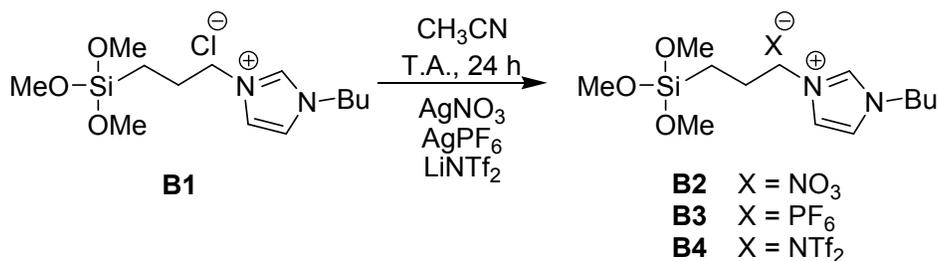
---

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

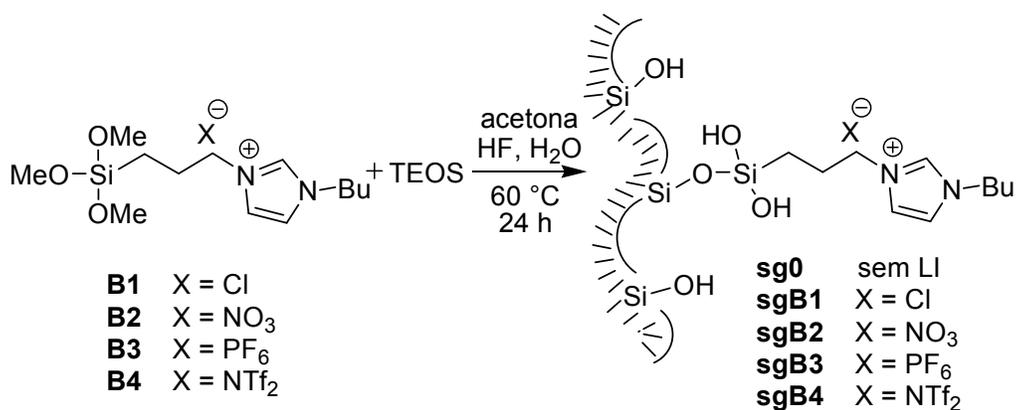
---

5.1. Síntese e Caracterização dos Suportes **sg0–sgB4**

Os LIs **B1–B4** foram aplicados como *template* no processo sol-gel a fim de investigar sua influência na estrutura dos suportes. O LI cloreto de 1-*n*-butil-3-(trimetóxisililpropil)-imidazólio (**B1**) foi sintetizado pela alquilação do 1-*n*-butilimidazol com 3-cloro-*n*-propiltrimetóxisilano. A simples metátese do ânion do LI **B1** com uma solução de AgNO<sub>3</sub>, AgPF<sub>6</sub> ou LiNTf<sub>2</sub> forneceu os LIs **B2**, **B3** e **B4**, respectivamente (Esquema 4).

Esquema 4. Síntese dos líquidos iônicos **B1–B4**.

Os suportes **sgB1–sgB4** foram sintetizados usando o processo sol-gel na presença dos LIs **B1–B4**, TEOS, uma mistura H<sub>2</sub>O/acetona e HF aquoso como catalisador. O suporte **sg0** foi preparado na ausência de LI (Esquema 5).

Esquema 5. Síntese dos suportes **sg0–sgB4** pelo método sol-gel.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1.1. Análises de RMN-<sup>13</sup>C CP-MAS

A técnica de RMN-<sup>13</sup>C CP-MAS foi usada para esclarecer os sinais característicos dos LIs imobilizados (Tabela 1 e Figura 8).

Tabela 1. Dados de RMN-<sup>13</sup>C CP-MAS dos suportes **sg0–sgB4**.

Suporte	Carbono/ ppm							
	(a), (j) <sup>[a]</sup>	(b)	(c)	(d), (h) <sup>[a]</sup>	(e)	(f), (g) <sup>[a]</sup>	(i)	-OCH <sub>3</sub>
<b>sg0</b>	—	—	—	—	—	—	—	—
<b>sgB1</b>	11,3	19,4	32,0	50,4	135,9	123,3	23,5	—
<b>sgB2</b>	11,3	19,4	32,0	50,4	135,2	122,5	24,2	58,4
<b>sgB3</b>	12,8	19,4	31,5	50,2	135,0	122,3	23,9	58,5
<b>sgB4</b>	12,3	17,3	32,4	51,1	136,3	123,6	24,3	59,1

<sup>[a]</sup> Sinais sobrepostos.

Sinais sobrepostos relacionados aos carbonos (a) e (j) apareceram em 11 ppm. Os sinais em 19 e 32 ppm podem ser relacionados aos carbonos (b) e (c), respectivamente, da cadeia butílica ligada ao anel imidazólio. Picos em 123 e 135 ppm foram atribuídos aos carbonos do cátion imidazólio (e), (f) e (g) (os dois últimos sobrepostos). Os sinais dos carbonos (d) e (h) apareceram sobrepostos em 50 ppm. O carbono central (i) da cadeia propílica, a qual conecta o anel imidazólio ao átomo de Si, foi observado em 23 ppm. O pico em 58 ppm observado para os suportes **sgB2**, **sgB3** e **sgB4** pode ser atribuído ao grupo metóxi presente na rede desses materiais. A ausência de qualquer outro sinal de carbono confirmou que não houve quebra de ligações Si-C, mesmo sob condições reacionais ácidas.

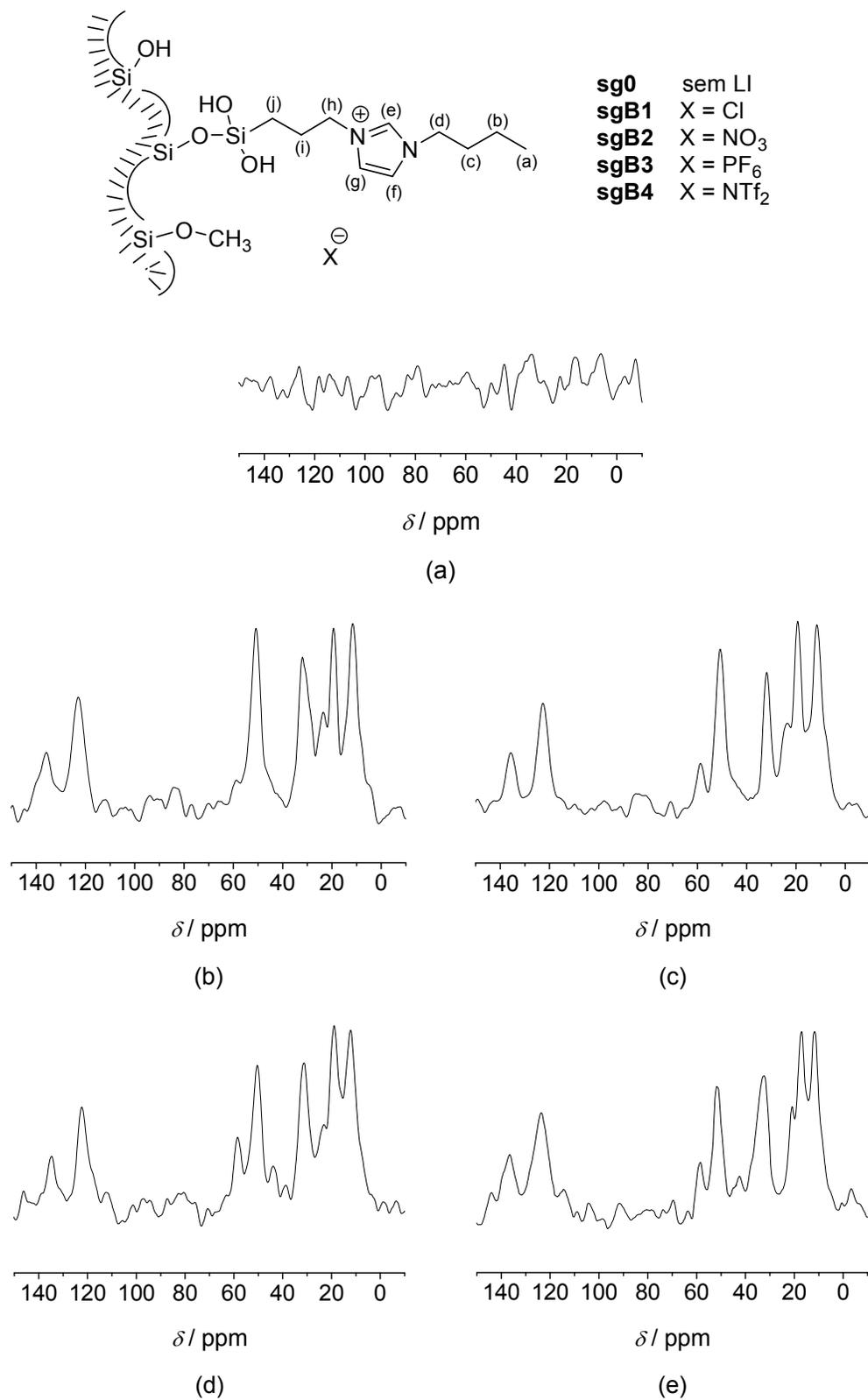


Figura 8. Espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  CP-MAS dos suportes (a) **sg0**, (b) **sgB1**, (c) **sgB2**, (d) **sgB3** e (e) **sgB4**.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1.2. Análises de RMN-<sup>29</sup>Si CP-MAS

A técnica de RMN-<sup>29</sup>Si CP-MAS foi utilizada para investigar a estrutura da rede de sílica dos suportes (Tabela 2 e Figuras 9 e 10).

Tabela 2. Dados de RMN-<sup>29</sup>Si CP-MAS dos suportes **sg0–sgB4**.

Suporte	Silício / ppm						
	T <sup>1</sup>	T <sup>2</sup>	T <sup>3</sup>	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>
<b>sg0</b>	—	—	—	—	—	- 99,5	- 109,4
<b>sgB1</b>	—	—	- 65,7	—	—	- 101,1	- 110,3
<b>sgB2</b>	—	—	- 66,9	—	—	- 100,8	- 110,0
<b>sgB3</b>	—	—	- 65,7	—	—	- 100,2	- 110,0
<b>sgB4</b>	—	—	- 65,4	—	—	- 100,4	- 110,6

Os espectros exibiram sinais a -100 e -110 ppm, os quais são atribuídos às espécies Q<sup>3</sup> (Si(OSi)<sub>3</sub>(OH)) e Q<sup>4</sup> (Si(OSi)<sub>4</sub>), respectivamente. A presença de um sinal dominante em -65 ppm relativo às subestruturas T<sup>3</sup> (RSi(OSi)<sub>3</sub>) indica a existência de ligações entre o precursor TEOS e as moléculas de LI. Esses dois fatos indicam que houve boa condensação entre as partes inorgânica (rede de SiO<sub>2</sub>) e orgânica (LI).<sup>[62]</sup>

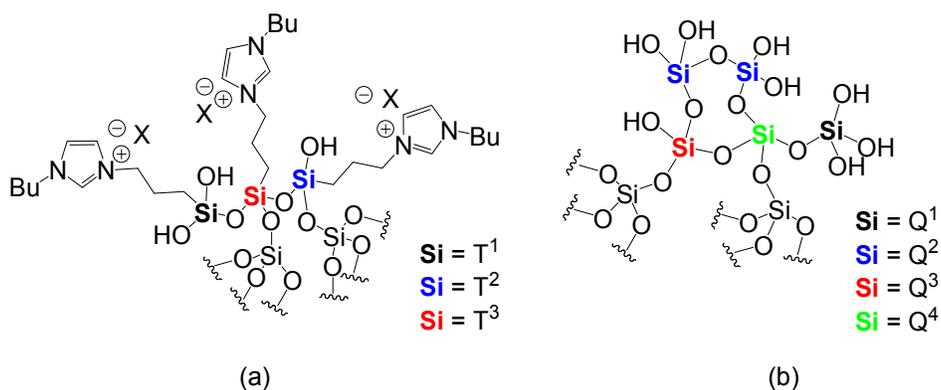


Figura 9. Representação das espécies de silício do tipo (a) T<sup>x</sup> do Líquido iônico e (b) Q<sup>x</sup> da rede da sílica.

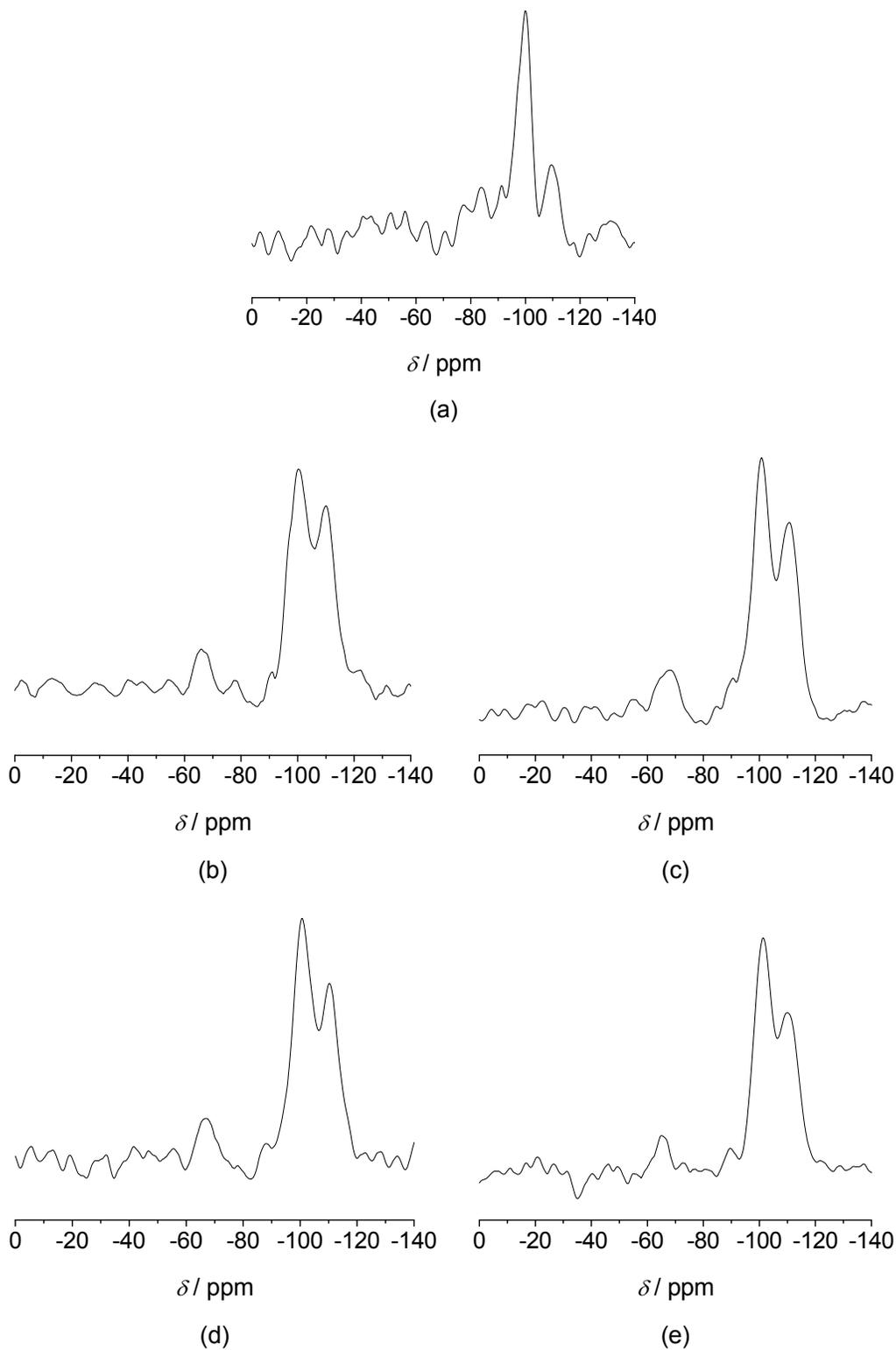


Figura 10. Espectros de RMN- $^{29}\text{Si}$  CP-MAS dos suportes (a) **sg0**, (b) **sgB1**, (c) **sgB2**, (d) **sgB3** e (e) **sgB4**.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1.3. Análises de FT-IR

Os dados da análise de FT-IR revelaram os picos característicos dos LIs presentes nos suportes **sg0–sgB4** (Tabela 3 e Figura 11).

Tabela 3. Dados de FT-IR dos suportes **sg0–sgB4**.

Atribuição	Número de Onda/ cm <sup>-1</sup>				
	sg0	sgB1	sgB2	sgB3	sgB4
$\nu$ (O-H)	3420	3440	3450	3450	3446
$\nu$ (=C-H)	—	3149	3155	3157	3154
$\nu_{as}$ (C-H)	—	2968	2970	2970	2974
$\nu_{as}$ (C-H)	—	2941	2941	2941	2941
$\nu$ (C-H)	—	2881	2881	2879	2883
$\delta$ (H-O-H)	1631	1641	1654	1652	1641
$\nu$ (C=N)	—	1566	1571	1571	1570
$\nu$ (C=C)	—	1566	1571	1571	1570
$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	—	1463	1467	1458	1465
$\nu$ (N-O)	—	—	1385	—	—
$\nu_{as}$ (SO <sub>2</sub> )	—	—	—	—	1352
$\nu_{as}$ (SO <sub>2</sub> )	—	—	—	—	1332
$\nu_{as}$ (CF <sub>3</sub> )	—	—	—	—	1207
$\nu$ (S-N-S)	—	—	—	—	1064
$\nu$ (Si-OH)	956	964	960	962	962
$\nu$ (P-F)	—	—	—	846	—
$\nu_{as}$ (P-F)	—	—	—	741	—

## 5. Resultados e Discussão

---

Os sinais em 1640 e 3450  $\text{cm}^{-1}$  são relativos às vibrações O–H das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvidas sobre os suportes e dos grupos silanóis da superfície da sílica. Os picos característicos dos estiramentos C–H do anel imidazólio foram observados em 3150  $\text{cm}^{-1}$  e C–H dos grupos alquila (butila e propila) em 1465, 2880, 2940 e 2970  $\text{cm}^{-1}$ . O sinal em 1560  $\text{cm}^{-1}$  é característico da frequência de estiramento das ligações C=N e C=C do cátion do LI.<sup>[63]</sup> Os sinais em 947  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos às vibrações Si–OH dos grupos hidroxila presentes na superfície dos suportes.<sup>[64]</sup> As análises também mostraram os sinais atribuídos aos ânions  $\text{NO}_3^-$  (1385  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{PF}_6^-$  (741 e 846  $\text{cm}^{-1}$ ) e  $\text{NTf}_2^-$  (1064, 1207, 1332 e 1352  $\text{cm}^{-1}$ ) dos suportes **sgB2**, **sgB3** e **sgB4**, respectivamente.<sup>[65]</sup>

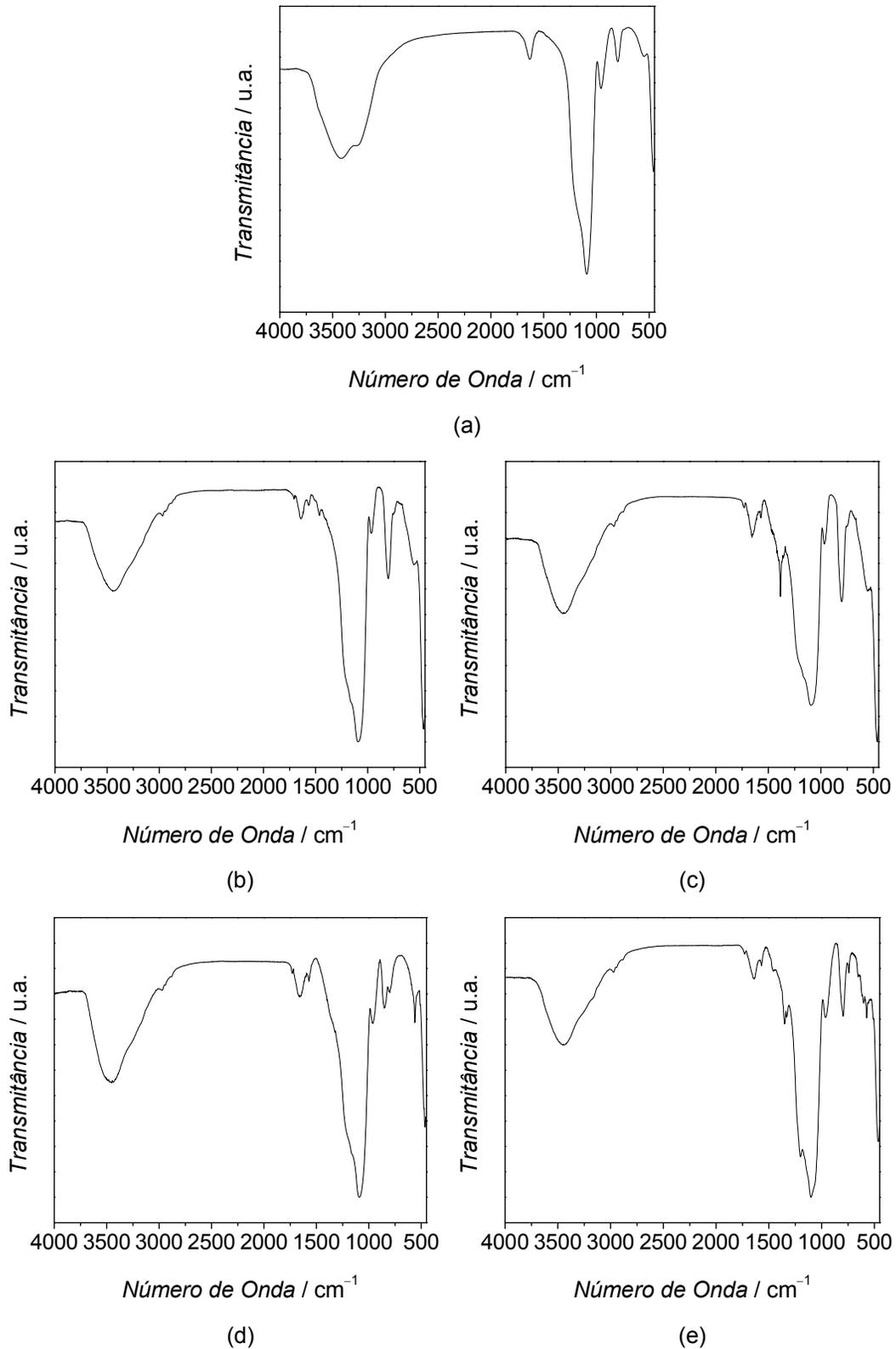


Figura 11. Espectros de FT-IR dos suportes (a) **sg0**, (b) **sgB1**, (c) **sgB2**, (d) **sgB3** e (e) **sgB4**.

## 5. Resultados e Discussão

---

### 5.1.4. Análises de fisissorção de N<sub>2</sub>

A análise de fisissorção de N<sub>2</sub> dos suportes **sg0–sgB4** exibiram diâmetros de poros de 3,1–11,6 nm (Tabela 4) com isotermas do tipo IV (Figura 12), as quais são características de materiais mesoporosos.<sup>[66]</sup>

Tabela 4. Dados de fisissorção de N<sub>2</sub> e CHN dos suportes **sg0–sgB4**.

Suporte	S <sub>BET</sub> / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Volume de Poro/ cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> [a]	Diâmetro de Poro/ nm [a]	Conteúdo Orgânico/ mmol LI g <sup>-1</sup> [b]
<b>sg0</b>	469	1,00	11,6	—
<b>sgB1</b>	378	0,55	6,7	0,94
<b>sgB2</b>	454	0,43	6,0	0,51
<b>sgB3</b>	289	0,14	3,4	0,46
<b>sgB4</b>	277	0,13	3,1	0,49

[a] Área específica determinada pelo método BET e volume e diâmetro de poros determinados pelo método BJH; [b] Calculado com base na quantidade de nitrogênio determinada por análise elementar.

O suporte **sg0** mostrou larga distribuição de diâmetro de poros, os suportes **sgB1** e **sgB2** exibiram distribuição de diâmetros de poros intermediária entre os materiais e os suportes **sgB3** e **sgB4** apresentaram a distribuição de tamanho de poros mais estreita entre todos os suportes sintetizados (Figuras 12 e 13).

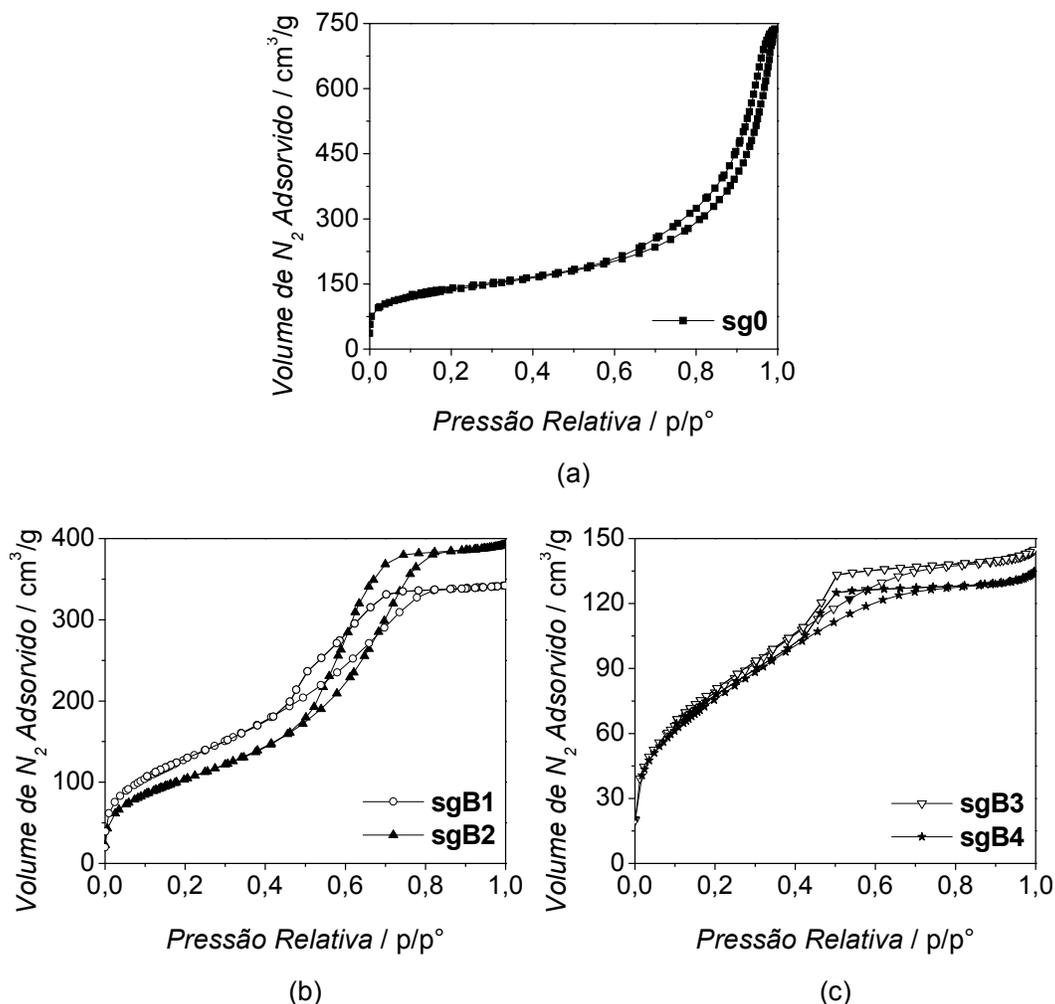


Figura 12. Isothermas de adsorção–dessorção de N<sub>2</sub> dos suportes (a) **sg0**, (b) **sgB1** e **sgB2**, e (c) **sgB3** e **sgB4**.

Os valores de área específica, volume e diâmetro de poro diminuíram nos suportes contendo LIs e exibiram dois padrões distintos: os suportes com ânions hidrofílicos **sgB1** e **sgB2** (Cl<sup>-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) mostraram valores similares para as propriedades texturais, enquanto que os suportes com ânions hidrofóbicos **sgB3** e **sgB4** (PF<sub>6</sub><sup>-</sup> e NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>) também apresentaram características similares entre si. Portanto, é evidente que os ânions dos LIs têm influência na formação dos suportes. Comportamento similar foi observado para sílicas mesoporosas sintetizadas pelo método sol-gel usando LIs como *template*.<sup>[42]</sup> A análise elementar de CHN revelou que os suportes **sgB2–sgB4** contêm menores quantidade de LI em relação ao suporte **sgB1** (Tabela 4).

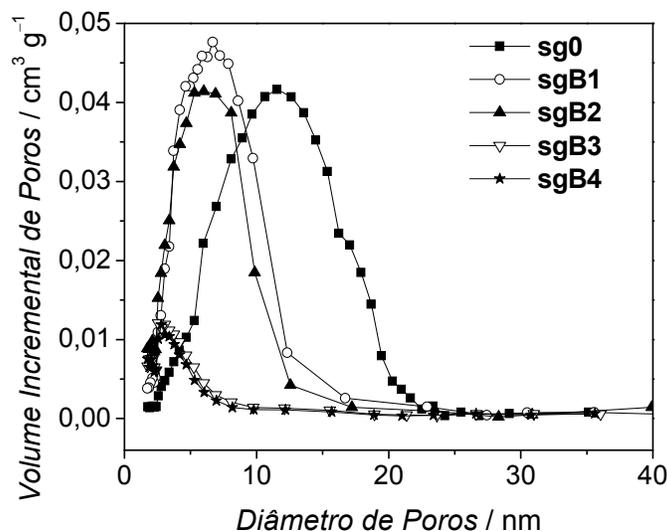


Figura 13. Distribuição de tamanho de poros dos suportes **sg0–sgB4**.

Os dados da análise textural dos catalisadores sofreram poucas mudanças, o que revela que a presença das Pd-NPs sobre o suporte não altera significativamente sua porosidade.

#### 5.1.5. Análises de TGA

Os resultados da análise termogravimétrica são importantes para verificar a estabilidade térmica dos suportes sintetizados (Figura 14). Percebe-se basicamente três regiões de perda de massa para os materiais. Na primeira, que vai até aproximadamente 220 °C, há a saída de água dos materiais visto que sílicas são conhecidas por adsorverem quantidades apreciáveis de água. A segunda perda de massa, observada entre 250-400 °C, é atribuída à decomposição do LI imobilizado. Acima de 400 °C ocorre a perda de água formada pela degradação dos grupos hidroxilas presentes na superfície dos materiais (desidroxilação).<sup>[67]</sup> Para o suporte **sgB3** e principalmente para o suporte **sgB4**, esta última região é sobreposta pelo sinal relativo à decomposição do líquido iônico.

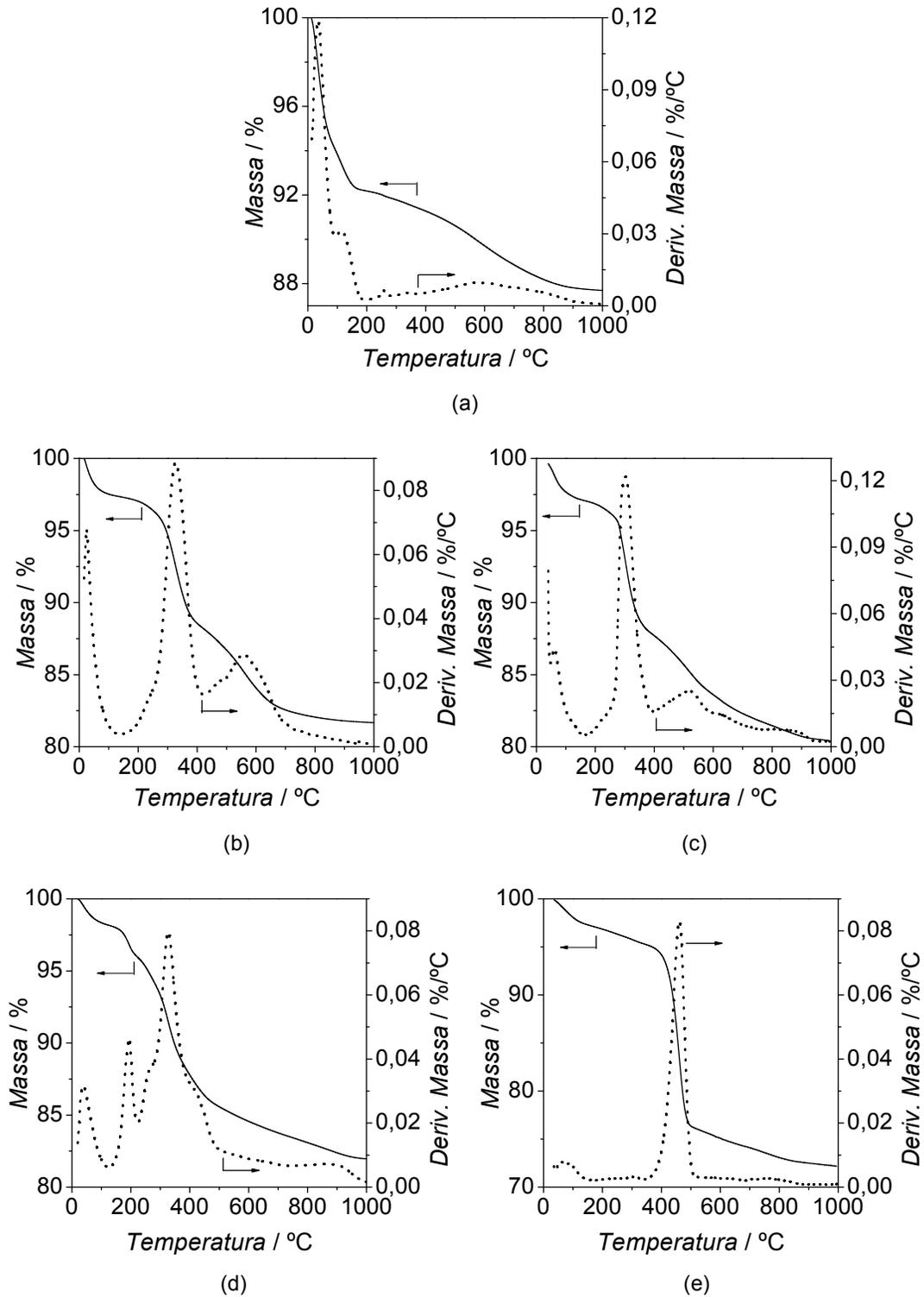


Figura 14. Análise termogravimétrica dos suportes (a) **sg0**, (b) **sgB1**, (c) **sgB2**, (d) **sgB3** e (e) **sgB4**.

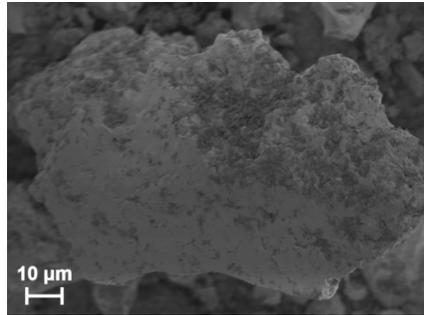
Os suportes **sgB1**, **sgB2** e **sgB3** exibiram temperaturas iniciais de degradação ( $T_i$ ) muito próximas de 255, 261 e 267 °C, respectivamente. Já o suporte **sgB4** mostrou-se mais estável uma vez que apresentou  $T_i$  de 356 °C. Estes resultados podem ser explicados pela menor nucleofilicidade do ânion NTf<sub>2</sub> frente aos ânions Cl, NO<sub>3</sub> e F (formado pelo hidrólise do ânion PF<sub>6</sub>) uma vez que a decomposição do LI se dá por meio do ataque nucleofílico do ânion ao cátion imidazólio.

As análises de TGA dos catalisadores praticamente não apresentaram mudanças quanto às perdas de massa e  $T_i$ , o que revela que a presença das Pd-NPs sobre o suporte não altera significativamente sua estabilidade.

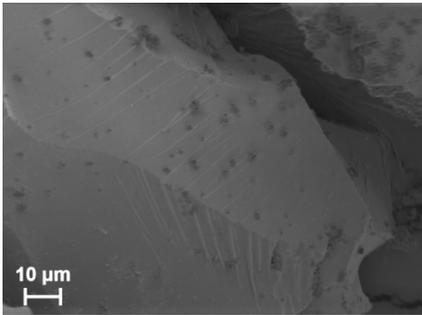
### 5.1.6. Análises de SEM

As análises de microscopia de varredura foram realizadas com o intuito de investigar a influência do LI sobre a estrutura da sílica obtida (Figura 15). Todos os suportes exibiram partículas com estruturas irregulares, ou seja, sem qualquer tipo de forma definida.

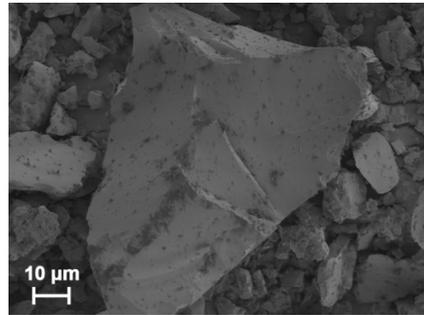
Apesar de não ser totalmente evidente a partir deste nível de ampliação (10 µm), percebe-se que os suportes contendo ânions hidrofílicos (**sgB1** e **sgB2**) apresentam superfícies um pouco mais lisas em comparação às superfícies mais rugosas dos suportes contendo ânions hidrofóbicos (**sgB3** e **sgB4**). O suporte **sg0**, sem LI, parece exibir uma mistura entre superfícies lisas quanto rugosas. Isto novamente indica que sílicas com diferentes estruturas podem ser obtidas apenas variando o ânion (hidrofílico/hidrofóbico) do LI utilizado como *template*.



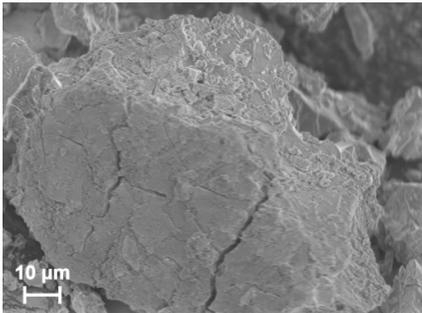
(a)



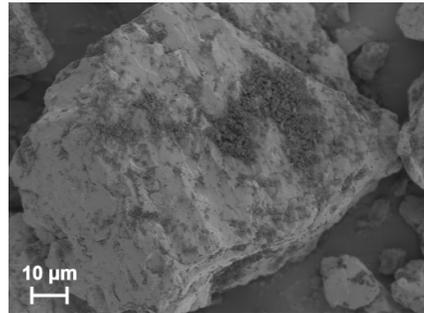
(b)



(c)



(d)



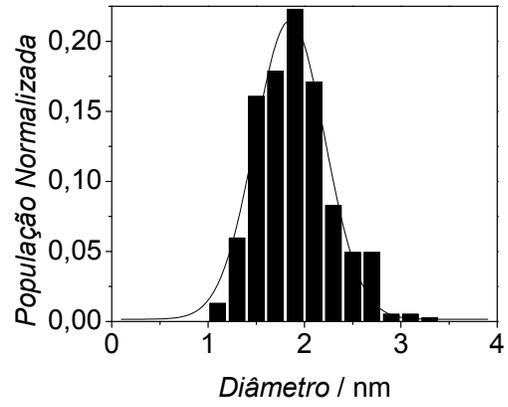
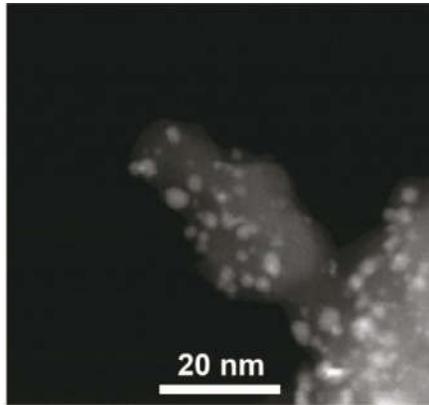
(e)

Figura 15. Imagens de SEM dos suportes (a) **sg0**, (b) **sgB1**, (c) **sgB2**, (d) **sgB3** e (e) **sgB4**.

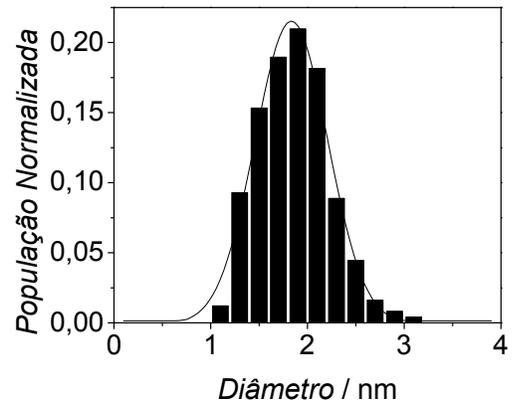
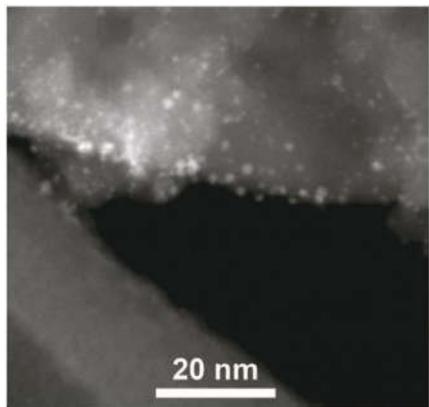
### 5.2. Síntese e Caracterização dos Catalisadores Pd/**sg0**–Pd/**sgB4**

#### 5.2.1. Análises de STEM

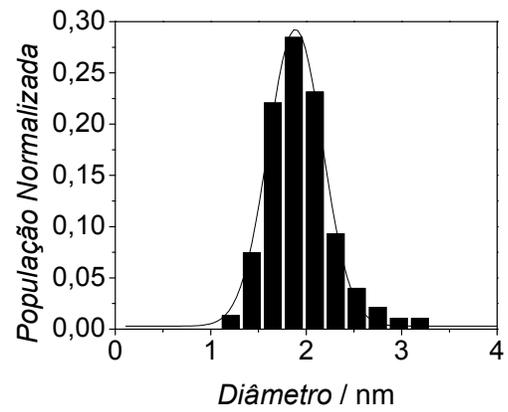
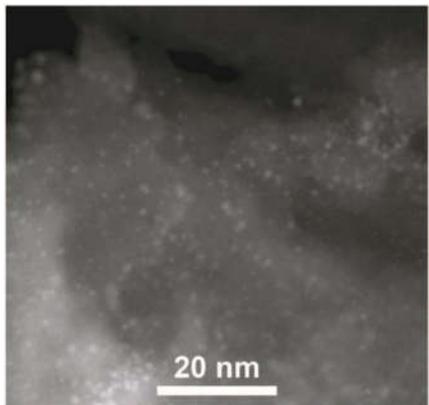
Para a deposição das Pd-NPs por *magnetron sputtering* sobre os suportes **sg0**, **sgB1**, **sgB2**, **sgB3** e **sgB4** foram empregados 35 mA de corrente durante 3,0 min. A concentração de Pd nos catalisadores (Pd/**sg0**, Pd/**sgB1**, Pd/**sgB2**, Pd/**sgB3** e Pd/**sgB4**) foi determinada por XRF fornecendo os seguintes resultados (em % mássico): 0,125%, 0,124%, 0,122%, 0,127% e 0,123%, respectivamente. Como esperado, a quantidade de Pd foi praticamente a mesma para todas as amostras, já que a mesma corrente e o mesmo tempo de deposição foram utilizados. Interessantemente, a análise de STEM mostrou a formação de pequenas NPs uniformemente distribuídas sobre os suportes com tamanho de  $1,8 \pm 0,7$  nm,  $1,8 \pm 0,8$  nm,  $1,8 \pm 0,6$  nm,  $2,1 \pm 0,9$  nm e  $1,8 \pm 0,6$  nm, para os catalisadores Pd/**sg0**, Pd/**sgB1**, Pd/**sgB2**, Pd/**sgB3** e Pd/**sgB4**, respectivamente (Figura 16). Tamanhos similares de Pd-NPs foram obtidos (1,8–2,1 nm) indicando que seu tamanho é controlado pelas condições de deposição. Esse fato revela uma vez mais que a técnica de *magnetron sputtering* é uma importante alternativa para a síntese de Pd-NPs bem distribuídas e com tamanho bem controlado.



(a)



(b)



(c)

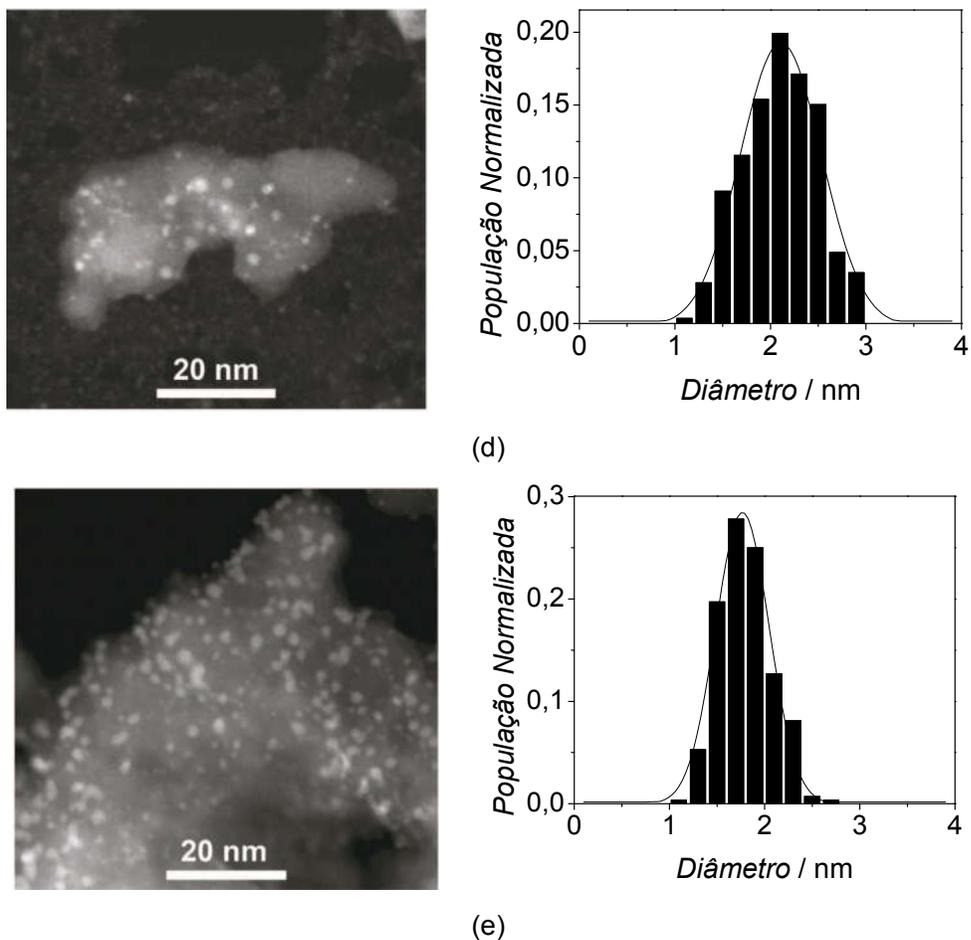


Figura 16. Imagens de STEM e histogramas dos catalisadores (a) Pd/sg0, (b) Pd/sgB1, (c) Pd/sgB2, (d) Pd/sgB3 e (e) Pd/sgB4.

### 5.2.2. Análises de RBS

Análises de RBS foram realizadas com o intuito de verificar o perfil de profundidade das Pd-NPs nos catalisadores (Figura 17).

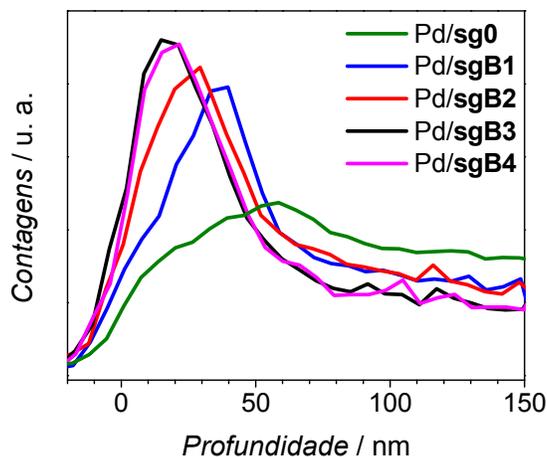


Figura 17. Perfil de profundidade das Pd-NPs nos catalisadores Pd/sg0–Pd/sgB4.

Pela primeira vez foi demonstrado que é possível determinar o perfil de profundidade de nanocatalisadores suportados e que este perfil depende do suporte empregado. Ao comparar as Figuras 13 e 17 é possível observar uma dependência do perfil de profundidade do metal com a distribuição de diâmetro de poros. Os suportes com diâmetros de poros menores, **sgB3** (3,4 nm) e **sgB4** (3,1 nm), tem perfis de profundidade para as Pd-NPs que são mais estreitos, com uma elevada concentração de metal em aproximadamente 15 nm) (Figura 18). Já os suportes com diâmetros de poros um pouco maiores, **sgB1** (6,7 nm) e **sgB2** (6,0 nm), apresentam perfis de profundidade das Pd-NPs com uma distribuição mais ampla, com uma maior concentração de metal em aproximadamente 40 e 30 nm, respectivamente. O suporte **sg0** apresentou o perfil com a maior faixa de profundidade, com um máximo em 60 nm. Esse fato sugere que menores diâmetros de poros, observados nos suportes com LIs hidrofóbicos, impedem a deposição das Pd-NPs na superfície interna dos suportes, o que pode facilitar o acesso à superfície do metal e aumentar a atividade alcançada por esses catalisadores, já que evita problemas de difusão do substrato até o catalisador.

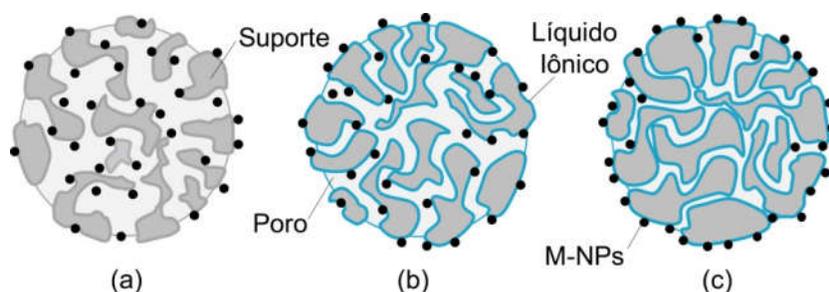


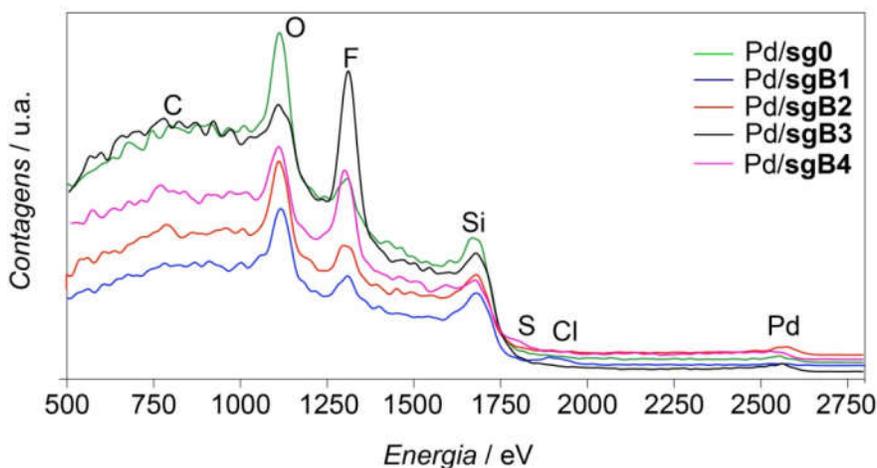
Figura 18. Ilustração do perfil de profundidade das Pd-NPs nos catalisadores (a) Pd/sg0, (b) Pd/sgB1 e Pd/sgB2 e (c) Pd/sgB3 e Pd/sgB4 .

Portanto, a utilização da técnica de RBS para a análise de catalisadores suportados possui grande importância uma vez que revela a posição do metal no suporte (perfil de profundidade). No caso dos catalisadores preparados em solução, não é possível variar o perfil de profundidade mesmo com suportes exibindo diferentes áreas específicas, volume e diâmetro de poros. Dessa forma, o maior controle conseguido pela técnica de *sputtering* é extremamente vantajoso para o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos suportados com distintos perfis de profundidade do metal.

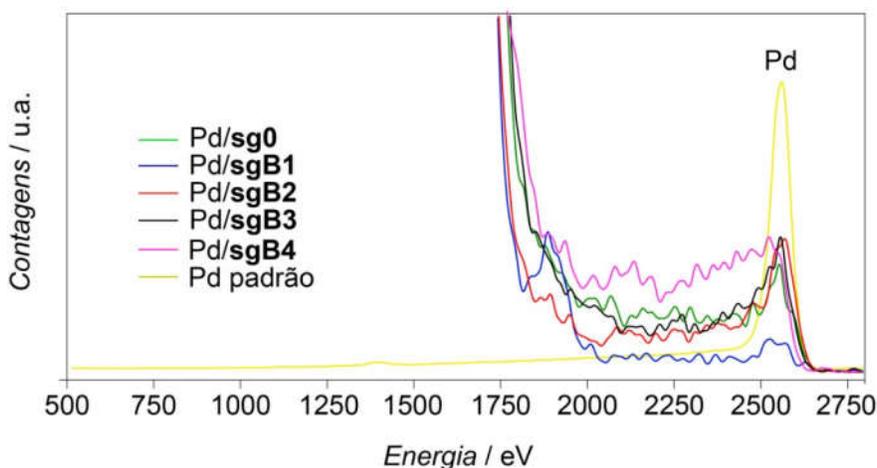
### 5.2.3. Análises de LEIS

Análises de LEIS foram realizadas a fim de verificar, novamente, a posição do metal nos catalisadores Pd/sg0–Pd/sgB4 e dessa forma corroborar os resultados obtidos pela técnica de RBS, os quais demonstram que o perfil de profundidade das Pd-NPs depende do suporte empregado.

É possível observar a presença dos átomos Pd, Si, F, O e C em todas as amostras analisadas (Figura 19a). Os átomos de F são provenientes do HF (ou do ânion F) utilizado na síntese dos suportes pelo método sol-gel. Como esperado, os espectros indicam uma elevada quantidade de F nos catalisadores Pd/sgB3 e Pd/sgB4, os quais contêm os ânions PF<sub>6</sub> e NTf<sub>2</sub>, respectivamente, em suas estruturas.



(a)



(b)

Figura 19. Espectros de LEIS (a) completos e (b) da região do Pd dos catalisadores Pd/sg0–Pd/sgB4.

A figura 19b revela detalhadamente a região do Pd, no qual é possível observar diferenças nos perfis de profundidade (acima de 10 nm) para as nanopartículas nos diferentes catalisadores. O catalisador Pd/sgB1 revela uma ampla distribuição de Pd com uma baixa intensidade ao longo da profundidade investigada. O catalisador Pd/sgB4 também apresenta uma ampla distribuição de nanopartículas ao longo da região sondada porém com uma elevada quantidade de metal se comparado à amostra Pd/sgB1. Uma vez que ambos os catalisadores possuem a mesma concentração de Pd, a diferença

## 5. Resultados e Discussão

---

encontrada é atribuída à maior penetração do metal no suporte **sgB1** quando comparado ao suporte **sgB4**. Este fato corrobora fortemente os resultados obtidos pela técnica de RBS. Os outros catalisadores (Pd/**sg0**, Pd/**sgB2** e Pd/**sgB3**), apesar de não exibirem claramente o mesmo padrão encontrado na análise de RBS, apresentam concentração elevada de Pd-NPs nas regiões mais superficiais e menores concentrações em regiões mais profundas.

### 5.2.4. Análises de XPS

A fim de obter informação sobre os estados químicos existentes na região investigada pela técnica de LEIS, medidas de XPS foram realizadas usando radiação síncroton com energia de 1,84 keV. A Tabela 5 apresenta a quantificação das componentes obtidas pelo *fitting* da análise dos catalisadores Pd/**sg0**–Pd/**sgB4**.

Tabela 5. Quantificação por XPS dos percentuais relativos das diferentes componentes encontradas nos catalisadores: X = O<sub>2</sub> (Pd/**sg0**), Cl (Pd/**sgB1**), N (Pd/**sgB2**) e F (Pd/**sgB3** e Pd/**sgB4**).

	Pd(0) / %	Pd-O / %	Pd-X / %
Pd/ <b>sg0</b>	3	5	92
Pd/ <b>sgB1</b>	1	13	86
Pd/ <b>sgB2</b>	58	12	30
Pd/ <b>sgB3</b>	41	13	46
Pd/ <b>sgB4</b>	36	0	64

A Figura 20 exibe uma comparação entre os espectros de XPS para a região 3d do Pd dos diferentes catalisadores sintetizados.

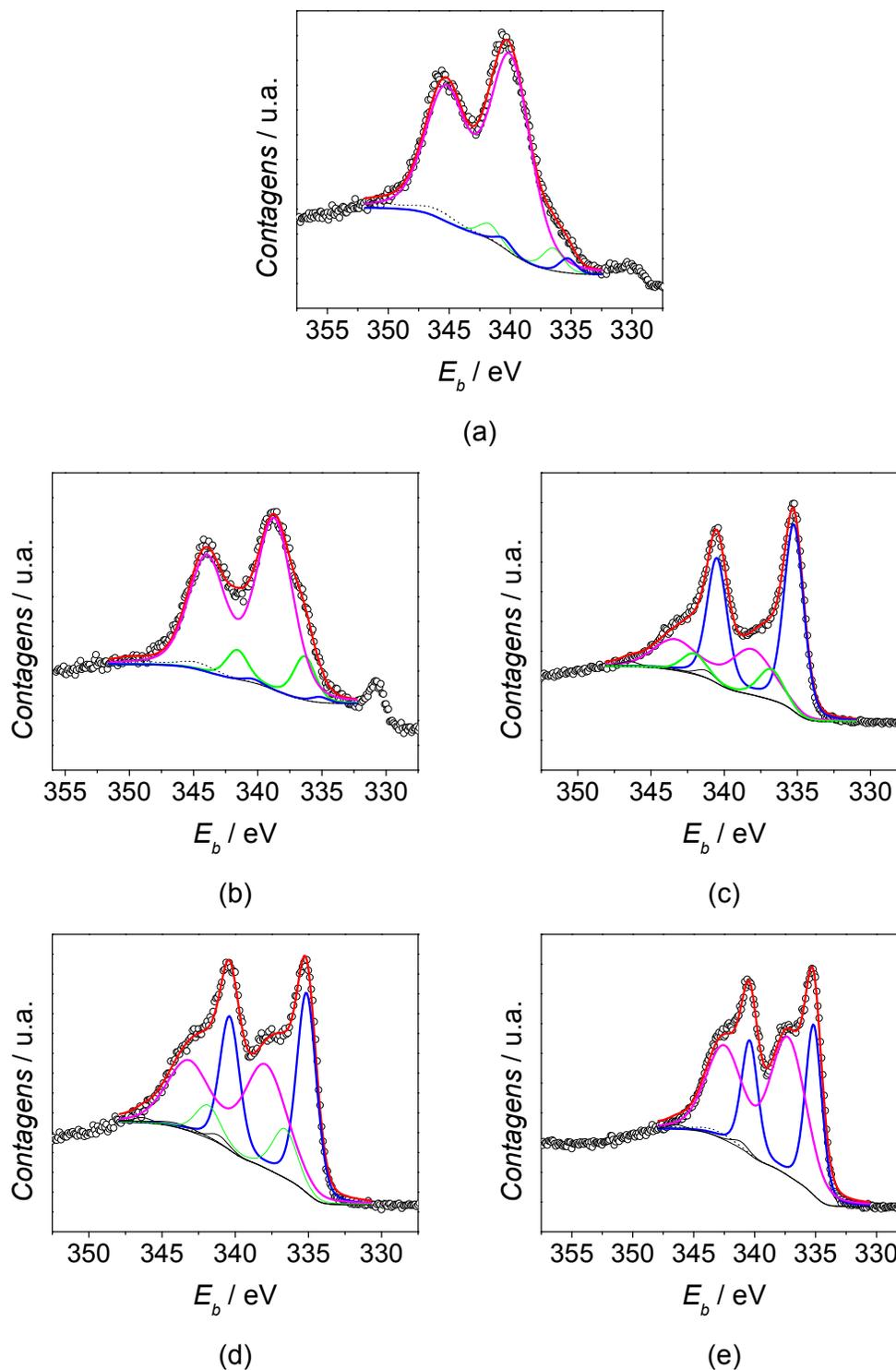


Figura 20. Espectros de XPS da região 3d do Pd dos catalisadores (a) Pd/**sg0**, (b) Pd/**sgB1**, (c) Pd/**sgB2**, (d) Pd/**sgB3** e (e) Pd/**sgB4**: (○) dados experimentais, (---) o background usado (Shirley), (—) *fitting* realizado e (—), (—) e (—) as componentes Pd(0), Pd-O e Pd-X, respectivamente (X = O<sub>2</sub>, Cl, N ou F).

É possível observar a presença da componente Pd(0) em 335,2 eV em todas as amostras com exceção dos catalisadores Pd/**sg0** e Pd/**sgB1**, nos quais há somente uma pequena fração de átomos (dentro da incerteza experimental) associada à componente Pd(0).<sup>[68]</sup> Também em todos os casos, com exceção da amostra Pd/**sgB4**, foi observada a presença de um pico em torno de 336,4 eV que pode ser associado à ligação Pd-O.<sup>[68]</sup> Este sinal é proveniente da interação entre a superfície da nanopartícula de Pd com os átomos de O da atmosfera ou do suporte (SiO<sub>2</sub>).

Além destas duas componentes há uma terceira e intensa componente com uma elevada energia de ligação ( $E_b$ ), que varia para cada amostra, observada em todos os casos. O valor da  $E_b$  encontrada para a amostra Pd/**sg0** é consistente com a presença de uma componente relativa a espécies PdO<sub>2</sub> que mesmo sendo instáveis já foram observadas como uma fina camada na superfície de Pd-NPs.<sup>[69]</sup> Esta terceira componente é associada às ligações Pd-Cl, Pd-N e Pd-F para os catalisadores Pd/**sgB1**, Pd/**sgB2** e Pd/**sgB3** e Pd/**sgB4**, respectivamente (Tabela 5). Sabe-se que a  $E_b$  do nível eletrônico 3d do Pd é dependente do tamanho da nanopartícula de Pd.<sup>[70]</sup> Conforme o diâmetro da Pd-NP diminui a energia de ligação de uma dada componente desloca-se para valores mais elevados. Uma vez que o diâmetro médio das NPs é de 1,8-2,1 nm, as componentes do Pd são significativamente deslocadas para energias mais altas em torno de 0,5 eV em comparação às correspondentes componentes do *bulk*.<sup>[71]</sup>

### 5.2.5. Análises de XAS

As medidas de XAS foram realizadas a fim de investigar a ordem atômica local das Pd-NPs depositadas sobre os suportes (Tabela 6). Uma elevada fração de átomos de Pd (cerca de 50%) está presente na superfície das nanopartículas, isto devido ao seu pequeno tamanho (1,8-2,1 nm). Com base nisso e nas componentes químicas obtidas por meio da análise de XPS, o *fitting* da transformada de Fourier (FT) das medidas de XAS foi realizado incluindo um padrão de espalhamento Pd-X, no qual X = O, Cl, N ou F dependendo da amostra estudada. No caso da amostra Pd/**sg0**, o

## 5. Resultados e Discussão

---

espalhamento Pd-Si devido ao átomos de Si do suporte foi incluindo a fim de ajustar os dados analisados. Os espalhamentos Pd-Cl, Pd-N e Pd-F são provenientes da interação entre as Pd-NPs e o ânion do LI presente no respectivo suporte.

Tabela 6. Parâmetros estruturais obtidos da transformada de Fourier dos catalisadores: X = O<sub>2</sub> (Pd/**sg0**), Cl (Pd/**sgB1**), N (Pd/**sgB2**) e F (Pd/**sgB3** e Pd/**sgB4**).

	Pd-Pd		Pd-Si		Pd-X	
	N	R / Å	N	R / Å	N	R / Å
Pd padrão	12	2,737	—	—	—	—
Pd/ <b>sg0</b>	6,9	2,755	1,2	2,34	0,9	2,210
Pd/ <b>sgB1</b>	2,8	2,770	—	—	2,9	2,240
Pd/ <b>sgB2</b>	3,7	2,758	—	—	2,3	2,006
Pd/ <b>sgB3</b>	5,7	2,768	—	—	1,0	1,975
Pd/ <b>sgB4</b>	7,2	2,779	—	—	0,9	1,982

A Figura 21 mostra (a) o sinal de EXAFS  $\chi(k)$  e (b) a correspondente FT dos catalisadores Pd/**sg0**–Pd/**sgB4**. A linha vermelha representa o melhor *fitting* encontrado para cada caso.

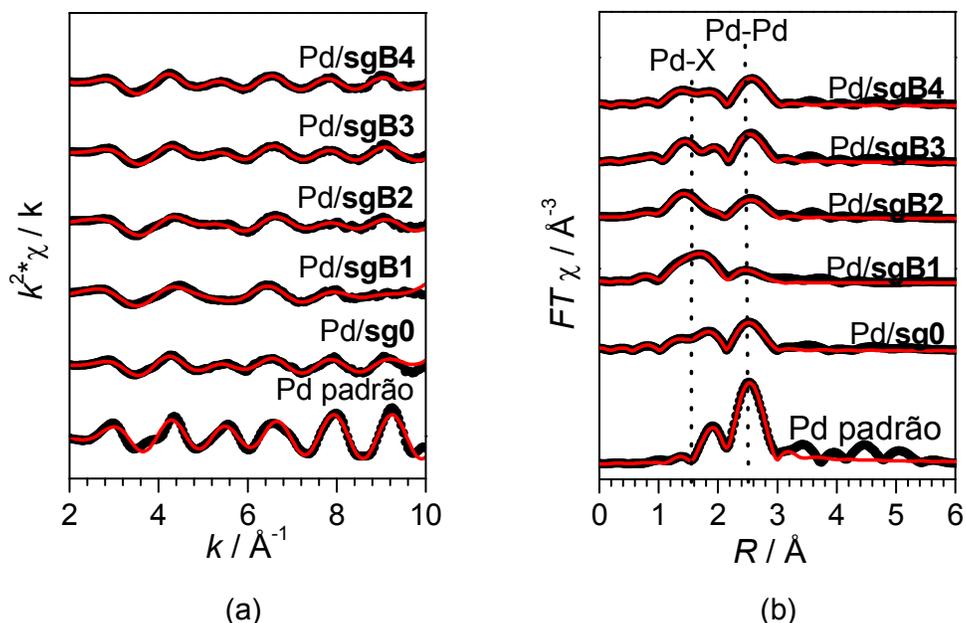


Figura 21. Comparação dos sinais de EXAFS (a)  $\chi(k)$  e (b) a correspondente transformada de Fourier dos catalisadores Pd/sg0–Pd/sgB4: (•••) dados experimentais e (—) melhor *fitting* encontrado.

Observa-se diferenças no *fitting* das oscilações de EXAFS quando comparados aos sinais das Pd-NPs e do padrão metálico. Neste caso isto é devido ao pequeno tamanho das nanopartículas depositadas. Isto também pode ser observado pela amplitude da FT do primeiro pico. Além disso, a FT do padrão de Pd exibe um pico duplo representando o espalhamento Pd–Pd da casca de coordenação. É possível observar que o pico principal em 2,5  $\text{\AA}$ , associado ao espalhamento Pd–Pd, tem uma variação na intensidade dependendo da amostra estudada. A mesma característica é observada com o pico associado ao espalhamento Pd–X.

Conforme os dados da Tabela 6 é possível observar que o número de coordenação associado ao espalhamento Pd–Pd,  $N_{\text{Pd-Pd}}$ , é sempre menor que o valor do padrão de Pd. Isto é esperado devido ao pequeno tamanho das Pd-NPs. Em todas as amostras é possível observar que os átomos de Pd são cercados por átomos de Pd e por átomos mais leves como Si, O, Cl, N ou F.

Ao comparar os resultados obtidos pela análise dos catalisadores que contêm LI na estrutura do suporte (Pd/**sgB1**–Pd/**sgB4**), nota-se um claro aumento no número de coordenação associado ao espalhamento Pd–Pd e uma diminuição no número de coordenação associado ao espalhamento Pd–X. Esta tendência pode ser relacionada ao volume e diâmetro do poro de cada suporte uma vez que o aumento do valor  $N_{\text{Pd-Pd}}$  e a diminuição do valor  $N_{\text{Pd-X}}$  são proporcionais à diminuição dos valores de volume e diâmetro de poros. Com base nisso e considerando o perfil de profundidade das Pd-NPs obtido por meio da análise de RBS, é possível relacionar o aumento do valor de  $N_{\text{Pd-X}}$  à maior profundidade alcançada pelas Pd-NPs (devido ao volume e diâmetro de poros maiores).

A elevada razão  $N_{\text{Pd-X}}/N_{\text{Pd-Pd}}$  que ocorre para o catalisador Pd/**sgB1** é relacionada principalmente ao elevado número de coordenação associado ao espalhamento Pd–Cl ( $N_{\text{Pd-Cl}} = 2,9$ ). Isto significa que as Pd-NPs neste caso tem uma forte interação com o ânion Cl, o que é consistente com os resultados obtidos pela análise de XPS (Tabela 5).

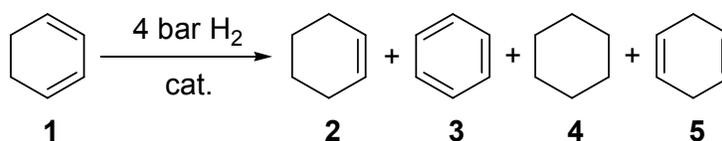
## 5. Resultados e Discussão

### 5.3. Hidrogenação Seletiva de 1,3-dienos

#### 5.3.1. Hidrogenação Seletiva do 1,3-ciclohexadieno

A fim de avaliar o desempenho catalítico dos catalisadores, reações de hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno (**1**) foram realizadas sob condições previamente otimizadas (0,1  $\mu\text{mol}$  de Pd, 1,3-ciclohexadieno/Pd = 5000,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 4 bar de  $\text{H}_2$  e 40 °C) (Tabela 7 e Figura 22).<sup>[32]</sup>

Tabela 7. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclohexadieno pelos catalisadores Pd/sg0–Pd/sgB4.



Entrada <sup>[a,b]</sup>	Catalisador	Conversão/ % [t/ h]	Seletividade/ %				TOF/ s <sup>-1</sup> [c,d]
			2	3	4	5	
1	Pd/sg0	98 [1,83]	96	3	1	0	1,7
2	Pd/sgB1	100 [4,00]	96	3	1	0	0,9
3	Pd/sgB2	62 [6,00]	94	3	3	0	1,0
4	Pd/sgB3	100 [2,67]	97	2	1	0	3,0
5	Pd/sgB4	100 [1,83]	98	2	0	0	2,8

<sup>[a]</sup> Condições reacionais: 0,1  $\mu\text{mol}$  Pd, 1,3-ciclohexadieno/Pd = 5000, 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 4 bar  $\text{H}_2$ , 40 °C; <sup>[b]</sup> Conversão e seletividade determinadas por GC; <sup>[c]</sup> TOF = mol 1,3-ciclohexadieno convertido/(mol Pd da superfície  $\times$  tempo); <sup>[d]</sup> Calculado a partir da inclinação da curva de TON vs. tempo a 20% de conversão.

As elevadas atividades obtidas exibiram um comportamento que segue a seguinte ordem:  $\text{TOF}_{\text{Pd/sgB3}} \sim \text{TOF}_{\text{Pd/sgB4}} > \text{TOF}_{\text{Pd/sg0}} > \text{TOF}_{\text{Pd/sgB2}} \sim \text{TOF}_{\text{Pd/sgB1}}$ , i.e., os catalisadores contendo Lis com ânions hidrofóbicos,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{NTf}_2^-$ ,

alcançaram atividades mais altas (3,0 e 2,8 s<sup>-1</sup>, respectivamente) que o catalisador sem LI (1,7 s<sup>-1</sup>) que por sua vez obteve atividades mais altas que os catalisadores contendo LI com ânions hidrofílicos, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup> (1,0 e 0,9 s<sup>-1</sup>, respectivamente).

Uma vez que o tamanho das Pd-NPs é similar (1,8-2,1 nm) as atividades alcançadas indicam que a profundidade das NPs no suporte e a camada de LI suportado têm uma forte influência na performance catalítica obtida. Conforme sugere a análise de RBS, os catalisadores que apresentaram maiores atividades (Pd/**sgB3** e Pd/**sgB4**) possuem as Pd-NPs numa menor faixa de profundidade, o que evita problemas de transferência de massa e facilita o acesso do substrato aos sítios ativos. Era esperado que os catalisadores Pd/**sgB1** e Pd/**sgB2** apresentassem atividades mais elevadas em relação ao catalisador Pd/**sg0** devido à profundidade das Pd-NPs em cada caso (Figura 17), porém o comportamento obtido sugere que a solubilidade/difusão do substrato até as Pd-NPs foi modificada pela camada de LI presente nos suportes.<sup>[28, 72]</sup> O catalisador Pd/**sgB2**, que contém o ânion NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, foi desativado após 6 horas de reação. Sabe-se que alguns catalisadores de Pd podem ser envenenados pela formação de cianetos e óxidos de nitrogênio.<sup>[73]</sup>

É possível observar certa dependência entre os números de coordenação Pd-Pd e Pd-X ( $N_{\text{Pd-Pd}}$  e  $N_{\text{Pd-X}}$ , Tabela 6) e os resultados de atividade (TOF, Tabela 7), uma vez que os valores de TOF parecem aumentar com o aumento de  $N_{\text{Pd-Pd}}$  e a diminuição de  $N_{\text{Pd-X}}$ . Isto pode estar relacionado às maiores interações metal-metal e menores entre metal-suporte/LI nos catalisadores Pd/**sgB3** e Pd/**sgB4**, o que pode sugerir uma maior disponibilidade de sítios ativos para reagir com o substrato, ou seja, quanto maior a característica de aglomerado metálico (*bulk*) maior a atividade obtida pelo catalisador. Entretanto, a relação entre profundidade da nanopartícula no suporte e seu caráter de *bulk* ainda não está totalmente esclarecido já que nenhum fenômeno parecido foi citado na literatura.

Geralmente, a razão entre as concentrações de ciclohexeno (**2**) e ciclohexano (**4**) recebe total atenção com relação à seletividade. Entretanto, a formação de benzeno (**3**), um subproduto originário da desproporção do dieno,

## 5. Resultados e Discussão

não é comumente descrita na literatura.<sup>[30-31, 74]</sup> Todos os catalisadores (Pd/**sg0**–Pd/**sgB4**) exibiram seletividades praticamente constantes ao longo das reações alcançando valores de 94-98% para o ciclohexeno (**2**) e de 2-3% para o benzeno (**3**) (2-3%) (Tabela 7). Estes fatos revelam que os catalisadores produzidos são extremamente seletivos para a hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno (**1**).

Para nenhum dos catalisadores houve a isomerização do substrato para o 1,4-ciclohexadieno (**5**).

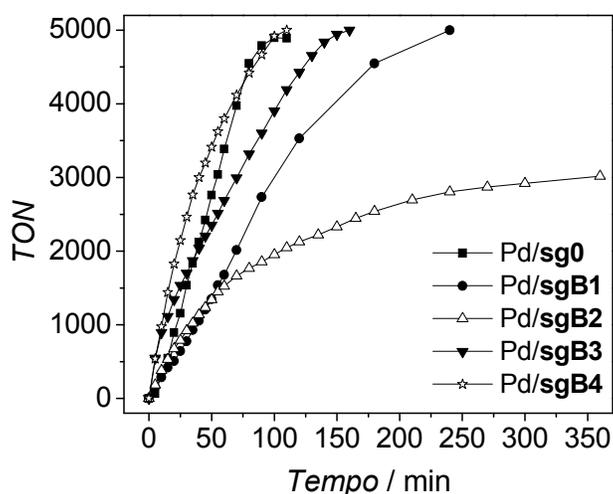
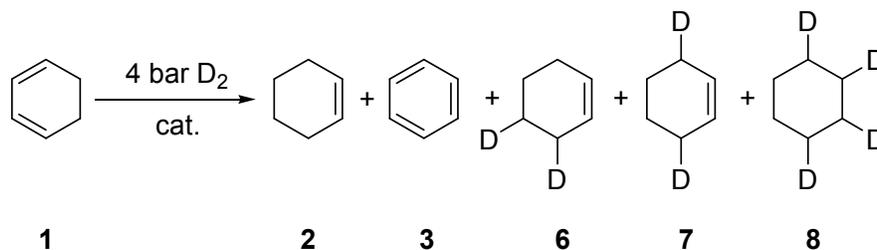


Figura 22. Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno pelos catalisadores Pd/**sg0**–Pd/**sgB4**: TON vs. tempo [min].

Para entender o mecanismo de hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno (**1**), estudos utilizando deutério foram realizados usando os catalisadores Pd/**sg0** e Pd/**sgB4** (Tabela 8).

## 5. Resultados e Discussão

Tabela 8. Deuteração do 1,3-ciclohexadieno pelos catalisadores Pd/**sg0** e Pd/**sgB4**.



Entrada <sup>[a,b]</sup>	Catalisador	Conversão/ % [t/ h]	Seletividade/ %					TOF/ s <sup>-1</sup> <sup>[c,d]</sup>
			2	3	6	7	8	
1	Pd/ <b>sg0</b>	100 [7,00]	3	3	58	34	2	1,3
2	Pd/ <b>sgB4</b>	100 [5,00]	2	2	58	34	4	1,4

<sup>[a]</sup> Condições reacionais: 0,1 μmol Pd, 1,3-ciclohexadieno/Pd = 5000, 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 4 bar D<sub>2</sub>, 40 °C; <sup>[b]</sup> Conversão e seletividade determinadas por GC e RMN-<sup>1</sup>H e <sup>2</sup>H; <sup>[c]</sup> TOF = mol 1,3-ciclohexadieno convertido/(mol Pd da superfície × tempo); <sup>[d]</sup> Calculado a partir da inclinação da curva de TON vs. tempo a 20% de conversão.

Sob deutério, um pequeno efeito isotópico cinético foi observado com o catalisador Pd/**sg0** ( $H_2/D_{2TOF} = 1,28$ ) e um grande efeito foi visto com Pd/**sgB4** ( $H_2/D_{2TOF} = 1,96$ ) (Tabela 8 e Figura 23). O efeito isotópico cinético, relacionado à transferência H<sup>-</sup>/D<sup>-</sup> em duas etapas para o mecanismo de hidrogenação (Esquema 6), é mais pronunciado com o catalisador Pd/**sgB4**.<sup>[32]</sup> Este fato é um indicativo de que o LI está modificando a superfície das Pd-NPs favorecendo ativação das ligações H-H/D-D. Um efeito similar foi recentemente observado em reações de hidrogenação catalisadas por Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada com cinchonidina.<sup>[75]</sup>

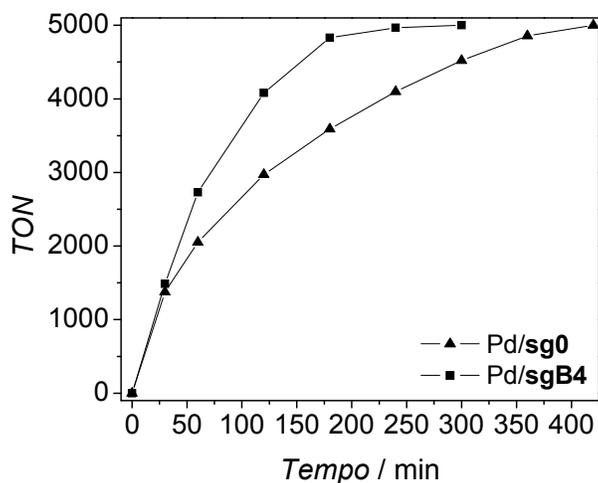


Figura 23. Deuteração do 1,3-ciclohexadieno pelos catalisadores Pd/sg0 e Pd/sgB4: TON vs. tempo [min].

Quando comparadas às hidrogenações, seletividades mais baixas para ciclohexeno (**2**) (95% e 94%) e mesmas quantidades de benzeno (**3**) (3% e 2%) foram obtidas para os catalisadores Pd/sg0 e Pd/sgB4, respectivamente, usando pressão de deutério. Para ambos os casos, análises de GC-MS e RMN- $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  revelaram que não houve incorporação de deutério no benzeno (**3**) e que houve a produção de  $[\text{D}_2]$ ciclohexeno (**6** e **7**) e  $[\text{D}_4]$ ciclohexano (**8**). Os resultados de GC e RMN- $^1\text{H}/^2\text{H}$  revelaram a seguinte distribuição de produtos: 2% ciclohexeno (**2**), 2% benzeno (**3**), 58%  $[\text{D}_2]$ ciclohexeno (**6**), 34%  $[\text{D}_2]$ ciclohexeno (**7**) e 4%  $[\text{D}_4]$ ciclohexano (**8**) (Tabela 8).

Dois sinais amplos em 1,94 e 1,55 ppm atribuídos ao  $[\text{D}_2]$ ciclohexeno (**6** e **7**) e um em 1,36 ppm relacionado ao  $[\text{D}_4]$ ciclohexano (**8**) foram observados por RMN- $^2\text{H}$  usando tempos de relaxação entre 1 e 10 s (Figura 24). Para ambos os catalisadores a razão entre esses os sinais  $[\text{D}_2]$ ciclohexeno (**6**):  $[\text{D}_2]$ ciclohexeno (**7**) forneceu um valor de 1,7.

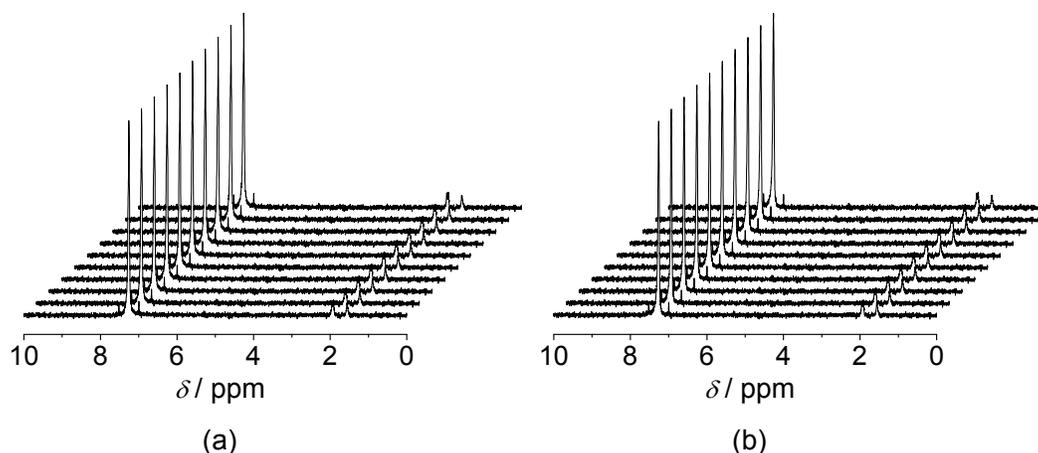


Figura 24. Espectros de RMN-<sup>2</sup>H da reação de deuteração do 1,3-ciclohexadieno catalisada por (a) Pd/sg0 e (b) Pd/sgB4.

Sinais atribuídos ao benzeno (**3**) e ao [D<sub>4</sub>]ciclohexano (**8**) (7,32 e 1,36 ppm, respectivamente), juntamente com três sinais amplos atribuídos a uma mistura de ciclohexeno (**2**) e [D<sub>2</sub>]ciclohexeno (**6** e **7**) (5,62, 1,93 e 1,55 ppm, respectivamente), foram observados ao analisar o espectro de RMN-<sup>1</sup>H da reação de deuteração do 1,3-ciclohexadieno (**1**). Novamente, tempos de relaxação entre 1 e 10 s foram utilizados (Figura 25). A formação dos dois isômeros [D<sub>2</sub>]ciclohexeno (**6** e **7**) foi confirmada pela análise da razão entre os sinais em 1,93 e 1,55 ppm com o respectivo sinal em 5,62 ppm, razões que exibiram valores de 0,90 e 1,05, respectivamente.

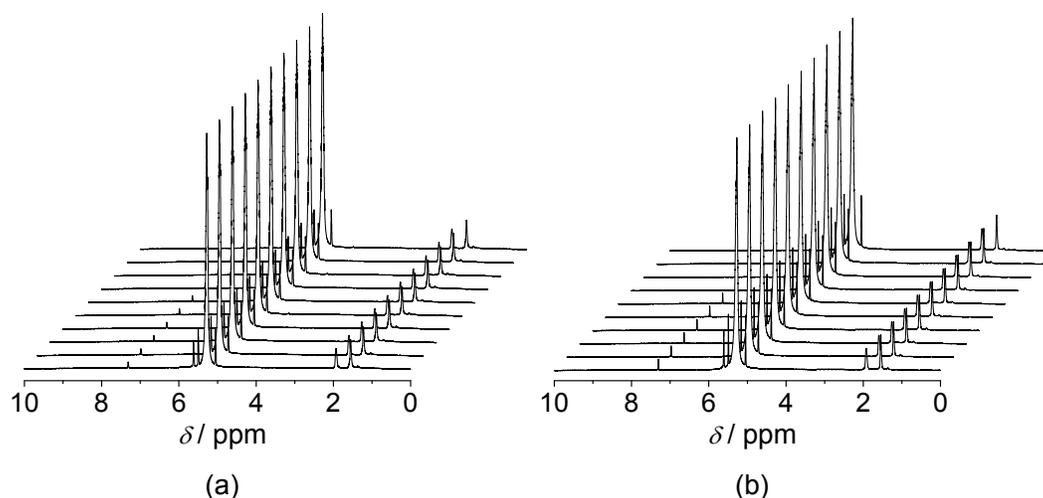


Figura 25. Espectros de RMN-<sup>1</sup>H da reação de deuteração do 1,3-ciclohexadieno catalisada por (a) Pd/sg0 e (b) Pd/sgB4.

A fim de estimar o percentual dos produtos obtidos, a quantificação foi realizada pela análise cromatográfica juntamente com a análise de RMN-<sup>1</sup>H e <sup>2</sup>H e a posterior comparação com uma amostra padrão de ciclohexeno não deuterado. Os resultados obtidos revelaram uma distribuição de 2% ciclohexeno (**2**), 2% benzeno (**3**), 58% [D<sub>2</sub>]ciclohexeno (**6**), 34% [D<sub>2</sub>]ciclohexeno (**7**) e 4% [D<sub>4</sub>]ciclohexano (**8**). Interessantemente, a razão entre a adição 1,2 e 1,4 de hidrogênio (H<sub>1,2</sub>/H<sub>1,4</sub>) no 1,3-ciclohexadieno (**1**) observada neste trabalho (H<sub>1,2</sub>/H<sub>1,4</sub> = 1,7) é menor que aquela observada para Pd-NPs suportadas em sistemas com líquidos iônicos suportados em alumina (H<sub>1,2</sub>/H<sub>1,4</sub> = 3,5).<sup>[32]</sup> Esta evidência sugere, portanto, que a seletividade é fortemente influenciada pelo tamanho da nanopartícula, uma vez que menores Pd-NPs foram obtidas neste trabalho (1,8 nm) em relação aos sistemas reportados previamente (4,3 nm).

Por meio da análise de RMN-<sup>13</sup>C foram observados os sinais atribuídos aos isômeros do ciclohexeno (**2**, **6** e **7**) (127,1, 127,0 e 126,9 ppm) e ao benzeno (**3**) (128,2 ppm) (Figura 26). Os sinais atribuídos aos carbonos não deuterados (24,9, 22,4 e 22,1) foram observados juntamente aos carbonos ligados ao deutério (24,7, 24,5 e 21,8), com constantes de acoplamento de 20 Hz. Para ambos os catalisadores os deslocamentos químicos exibiram os mesmos valores.

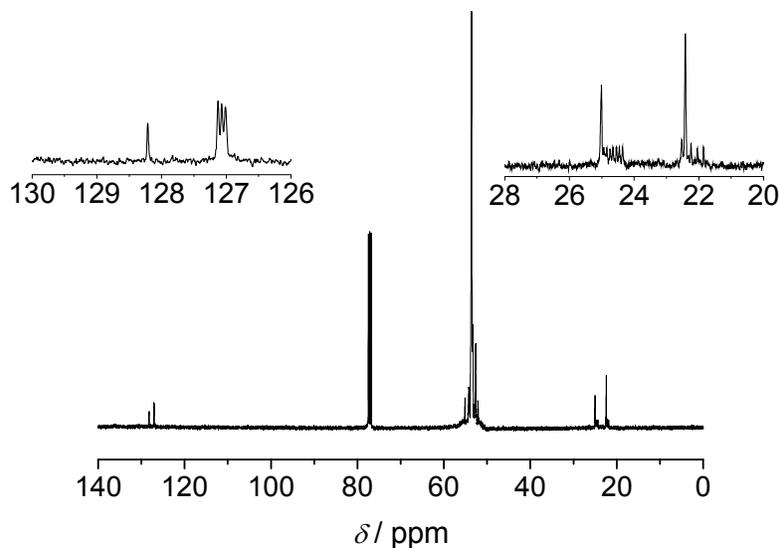
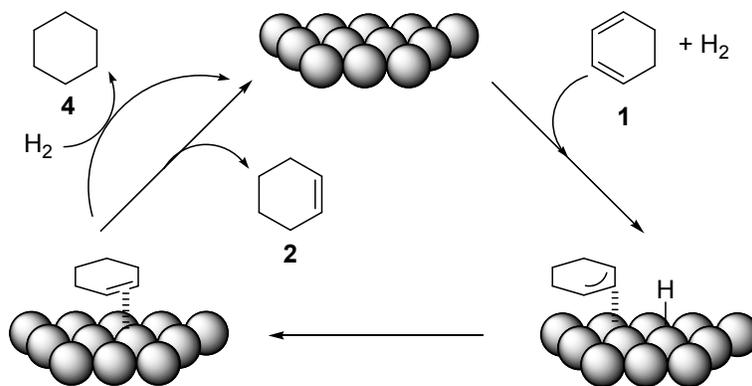


Figura 26. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  da reação de deuteração do 1,3-ciclohexadieno catalisada por Pd/sgB4.

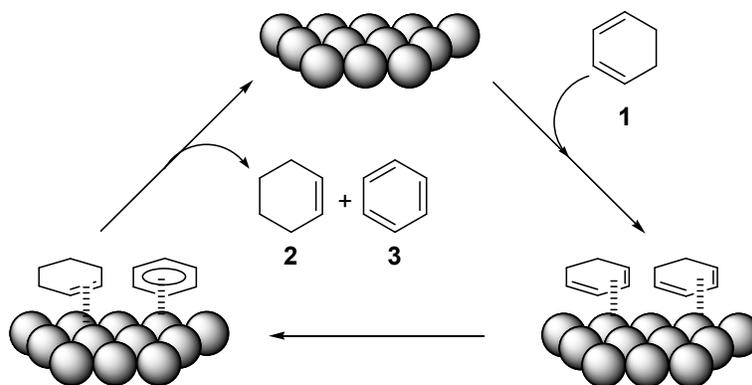
Baseados nesses dados, a ocorrência de dois distintos caminhos é notada: o primeiro para a redução, o qual envolve espécies resultantes do hidrogênio molecular e o segundo para a desproporção, com transferência de hidrogênio do 1,3-ciclohexadieno (**1**).

No primeiro caso, o H do hidrogênio molecular envolvido na redução do 1,3-ciclohexadieno (**1**), geralmente observado na hidrogenação de 1,3-dienos por catalisadores homotópicos de Pd, implica a formação de intermediários  $\pi$ -alila meta-estáveis (Esquema 6), os quais também foram reportados usando catalisadores heterotópicos.<sup>[32]</sup>



Esquema 6. Mecanismo proposto para a hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno por Pd-NPs.

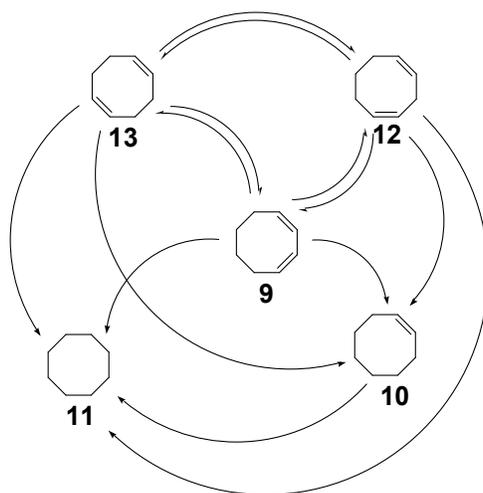
Já no segundo caso, uma vez que quantidades iguais de ciclohexeno (**2**) e benzeno (**3**) não deuterados foram obtidas para ambos os catalisadores sob deutério, a desproporção do 1,3-ciclohexadieno (**1**) provavelmente ocorre via mecanismo *outer-sphere*, *i.e.*, em uma etapa concertada no qual o H é transferido de uma molécula de 1,3-dieno para outra (Esquema 7). Esse comportamento é geralmente associado a catalisadores heterotópicos.<sup>[32, 76]</sup>



Esquema 7. Mecanismo proposto para a desproporção do 1,3-ciclohexadieno por Pd-NPs.

### 5.3.2. Hidrogenação Seletiva do 1,3-ciclooctadieno

Os catalisadores Pd/sg0–Pd/sgB4 foram testados na hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno (**9**) sob as mesmas condições reacionais utilizadas para o 1,3-ciclohexadieno (**1**). Além dos produtos de hidrogenação cicloocteno e ciclooctano (**10** e **11**, respectivamente), os produtos de isomerização 1,4-ciclooctadieno (**12**) e 1,5-ciclooctadieno (**13**) também podem ser formados (Esquema 8).

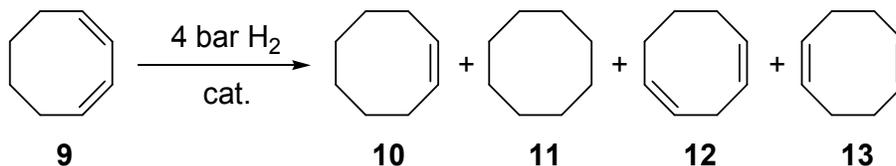


Esquema 8. Produtos da hidrogenação/isomerização do 1,3-ciclooctadieno catalisada por Pd-NPs.

Cicloocteno (**10**) foi produzido com elevadas atividades e seletividades para todos os catalisadores (Tabela 9). Os valores de TOF obtidos para o 1,3-ciclooctadieno (**9**) exibiram comportamento similar ao encontrado para o 1,3-ciclohexadieno (**1**):  $\text{TOF}_{\text{Pd/sgB3}} > \text{TOF}_{\text{Pd/sgB4}} > \text{TOF}_{\text{Pd/sg0}} > \text{TOF}_{\text{Pd/sgB2}} > \text{TOF}_{\text{Pd/sgB1}}$  (Tabela 9 e Figura 27).

## 5. Resultados e Discussão

Tabela 9. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelos catalisadores Pd/sg0–Pd/sgB4.



Entrada <sup>[a,b]</sup>	Catalisador	Conversão/ % [t/ h]	Seletividade/ %				TOF/ s <sup>-1</sup> [c,d]
			<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	
1	Pd/sg0	100 [2,00]	98	2	0	0	5,9
2	Pd/sgB1	100 [1,75]	99	1	0	0	3,7
3	Pd/sgB2	79 [3,00]	98	2	0	0	4,3
4	Pd/sgB3	100 [1,50]	100	0	0	0	13,0
5	Pd/sgB4	100 [1,33]	100	0	0	0	10,9

<sup>[a]</sup> Condições reacionais: 0,1 μmol Pd, 1,3-ciclooctadieno/Pd = 5000, 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 4 bar H<sub>2</sub>, 40 °C; <sup>[b]</sup> Conversão e seletividade determinadas por GC; <sup>[c]</sup> TOF = mol 1,3-ciclooctadieno convertido/(mol Pd da superfície × tempo); <sup>[d]</sup> Calculado a partir da inclinação da curva de TON vs. tempo a 20% de conversão.

Assim como ocorre para a hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno (**1**), as atividades obtidas na hidrogenação do 1,3-ciclooctadieno (**9**) seguem o mesmo padrão e novamente sugerem que a profundidade das NPs no suporte e a presença de LI suportado (interações N<sub>Pd-Pd</sub> e N<sub>Pd-X</sub>) têm forte influência no desempenho catalítico alcançado. Igualmente ao caso da hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno (**1**), o catalisador Pd/sgB2 foi desativado após 3 horas de reação.

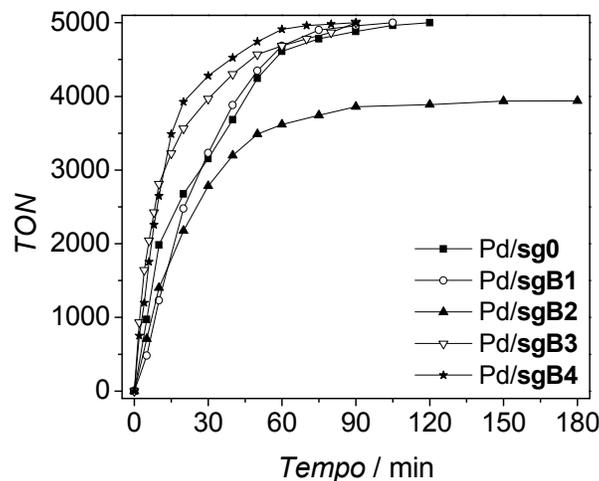


Figura 27. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelos catalisadores Pd/sg0–Pd/sgB4: TON vs. tempo [min].

Reações de recarga do sistema foram realizadas com o intuito de investigar o reciclo dos catalisadores (Tabela 10 e Figura 28). Os catalisadores Pd/sg0 e Pd/sgB1 convertem apenas 52% e 76% do substrato, respectivamente, logo na segunda recarga. O catalisador Pd/sgB2, como visto anteriormente, é desativado na primeira reação na qual é utilizado (Tabela 9). Finalmente, os dois catalisadores contendo ânions hidrofóbicos, Pd/sgB3 e Pd/sgB4, apresentaram os melhores desempenhos com relação ao reciclo do sistema já que nas segunda e terceira recargas os resultados obtidos ficaram em torno de 90% e 80%, respectivamente. Apesar de exibirem resultados bastante similares, o catalisador Pd/sgB3 exibiu conversões levemente superiores em comparação ao catalisador Pd/sgB4.

Percebe-se que as conversões obtidas caem drasticamente a partir da terceira recarga, o que mostra que o sistema ainda precisa ser melhorado a fim de possuir um rendimento satisfatório quanto ao reciclo dos catalisadores. Em todas as reações as seletividades exibiram valores superiores a 95% para a produção de cicloocteno (10).

## 5. Resultados e Discussão

Tabela 10. Reações de recarga do sistema para a hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelos catalisadores Pd/sg0–Pd/sgB4.

Entrada <sup>[a,b]</sup>	Catalisador	Recargas [Conv./ %]				
		1	2	3	4	5
1	Pd/sg0	100	52	22	7	0
2	Pd/sgB1	100	76	42	15	2
3	Pd/sgB2	79	0	0	0	0
4	Pd/sgB3	100	95	83	44	17
5	Pd/sgB4	100	85	78	31	9

<sup>[a]</sup> Condições reacionais: 0,1  $\mu\text{mol}$  Pd, 1,3-ciclooctadieno/Pd = 5000, 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 4 bar  $\text{H}_2$ , 40 °C; <sup>[b]</sup> Conversão e seletividade (>95%) determinadas por GC.

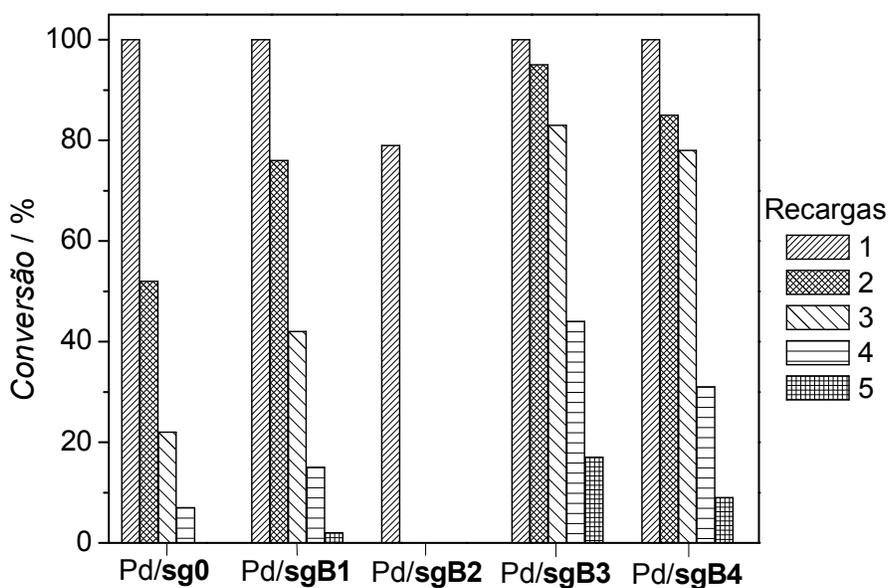


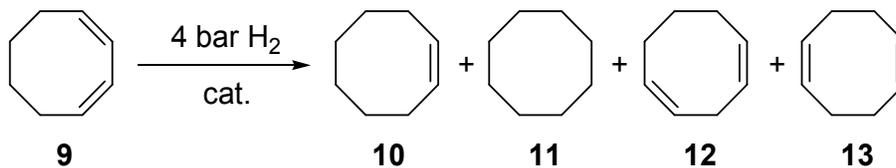
Figura 28. Reações de recarga do sistema para a hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelos catalisadores Pd/sg0–Pd/sgB4.

Como o catalisador Pd/**sgB3** exibiu as maiores atividades com total seletividade para cicloocteno (**10**) e apresentou os melhores resultados para o reciclo do catalisador, as constantes cinéticas foram investigadas para a hidrogenação do 1,3-ciclooctadieno (**9**) ao monitorar a reação sob diferentes quantidades de catalisador, temperaturas, pressões de hidrogênio e concentrações de substrato.

Os resultados obtidos com diferentes quantidades de catalisador para a hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno (**9**) são exibidos na Tabela 11 e Figura 29. Os valores de TOF mais altos foram obtidos para uma razão substrato/metálico de 5000 com decréscimo na atividade ao variar essa razão tanto para valores maiores quanto para menores. Este fato sugere que com razões menores que 5000 a solubilidade/difusão dos reagentes pela camada de LI até a superfície das Pd-NPs é um fator limitante da reação (Entradas 1 e 2, Tabela 11) e com razões maiores que 5000 há uma saturação da superfície das Pd-NPs pelo substrato (Entradas 4,5 e 6, Tabela 11).

## 5. Resultados e Discussão

Tabela 11. Influência da razão substrato/metálico sobre a atividade da hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/sgB3.



Entrada <sup>[a,b]</sup>	(8)/Pd	Conversão/ % [t/ h]	Seletividade/ %				TOF/ s <sup>-1</sup> [c,d]
			10	11	12	13	
1	1250	100 [0,33]	100	0	0	0	9,6
2	2500	100 [0,83]	100	0	0	0	12,2
3	5000	100 [1,50]	100	0	0	0	13,0
4	6667	100 [3,00]	100	0	0	0	11,8
5	10000	95 [7,00]	99	1	0	0	8,6
6	20000	92 [8,00]	99	1	0	0	7,8

<sup>[a]</sup> Condições reacionais: 0,5 mmol de 1,3-ciclooctadieno, 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 4 bar H<sub>2</sub>, 40 °C; <sup>[b]</sup> Conversão e seletividade determinadas por GC; <sup>[c]</sup> TOF = mol 1,3-ciclooctadieno convertido/(mol Pd da superfície × time); <sup>[d]</sup> Calculado a partir da inclinação da curva de TON vs. tempo a 20% de conversão.

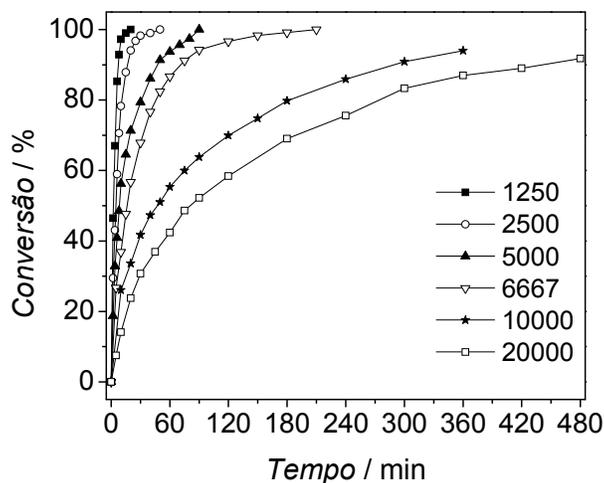


Figura 29. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/sgB3 com diferentes razões substrato/metal: conversão [%] vs. tempo [min].

Experimentos variando as concentrações iniciais do substrato, pressões de H<sub>2</sub> e temperatura revelaram que o 1,3-ciclooctadieno (**9**) não sofre isomerização para 1,4- ou 1,5-ciclooctadieno (**12**) e (**13**), respectivamente. Além disso, o sistema exibiu elevadas seletividades para cicloocteno (**10**) (98-100%) mesmo com a mudança desses parâmetros ao longo da realização dos experimentos (baixa formação de ciclooctano (**11**), 0-2%).

A taxa de reação ( $r$ ) exibiu uma dependência direta da concentração inicial do 1,3-ciclooctadieno (**9**) apresentando uma ordem de reação em relação ao substrato de 0,7 (Figura 30), o qual indica um mecanismo de reação mais complexo. Em contrapartida,  $r$  se mostrou independente da pressão de H<sub>2</sub> (Figura 31), *i.e.*, a reação é de ordem zero em relação ao hidrogênio molecular, o que pode ser explicado pela forte adsorção do substrato e/ou produto.

## 5. Resultados e Discussão

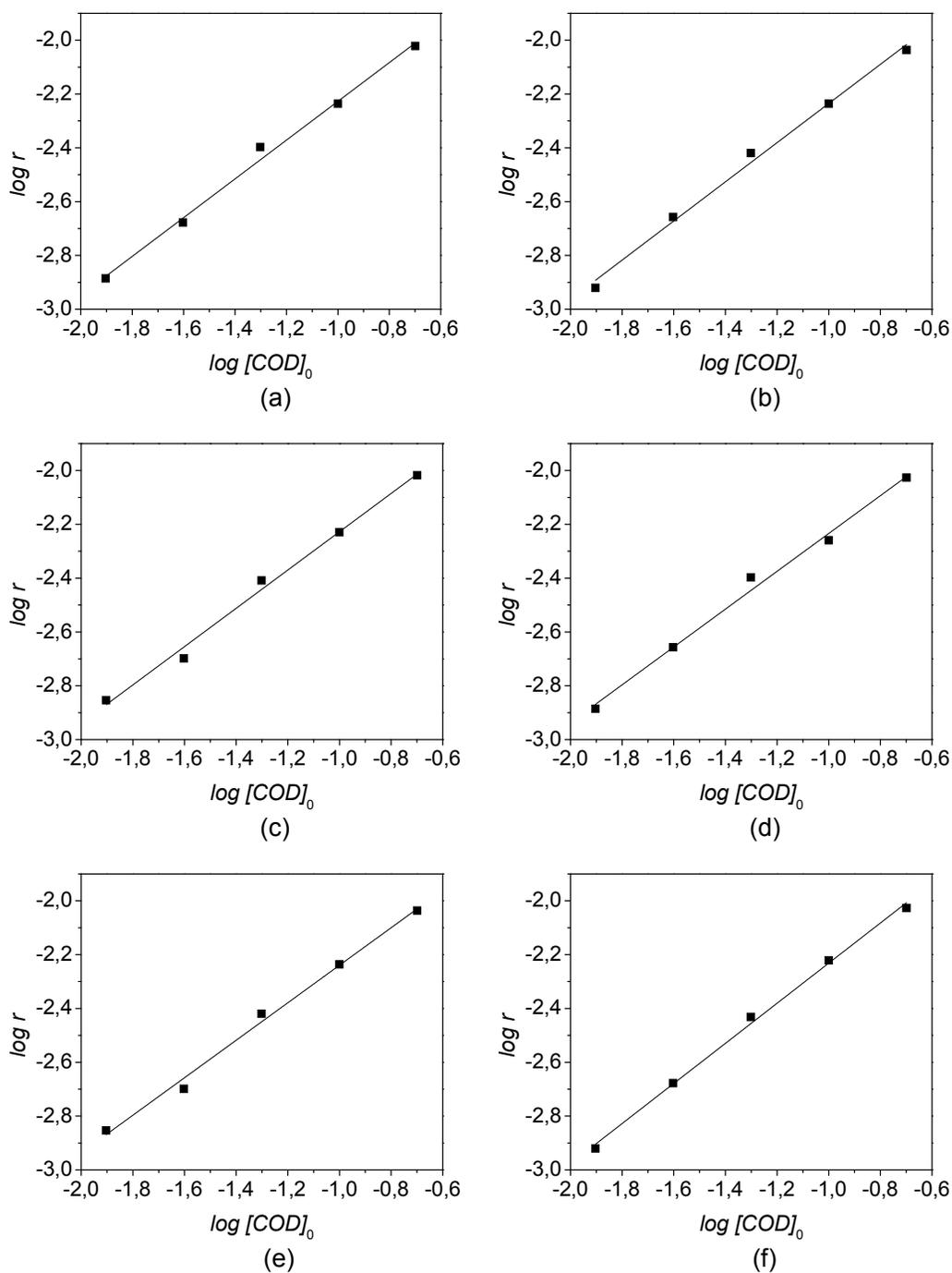


Figura 30. Dependência da taxa de reação em relação à concentração do substrato na hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/**sgB3** sob diferentes pressões de H<sub>2</sub> (a) 2 bar, (b) 3 bar, (c) 4 bar, (d) 5 bar, (e) 6 bar e (f) 8 bar: log da taxa de reação vs. log da concentração inicial de 1,3-ciclooctadieno.

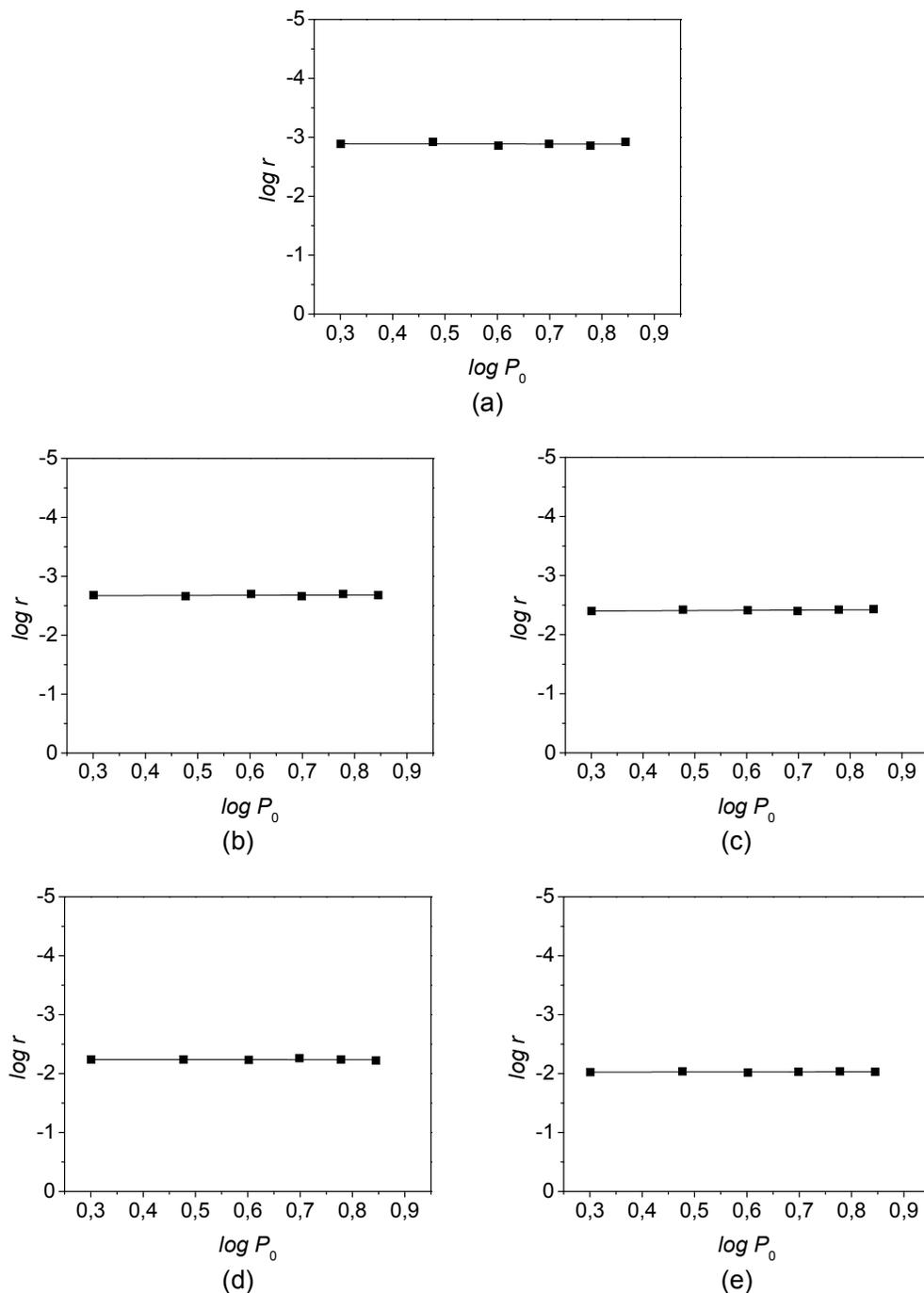
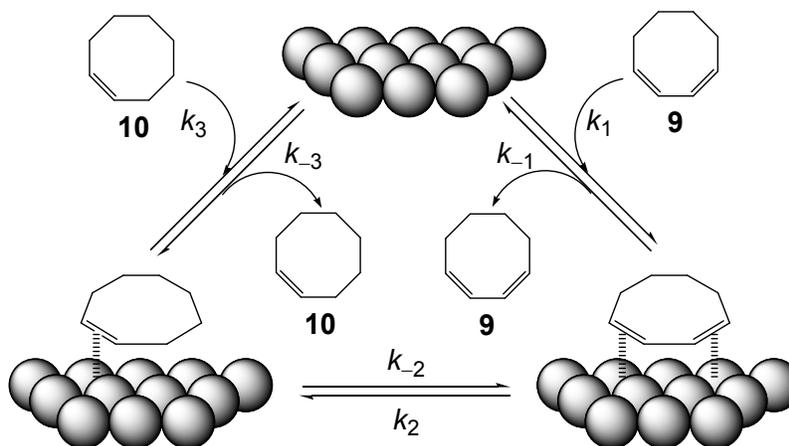


Figura 31. Dependência da taxa de reação em relação à pressão de  $\text{H}_2$  na hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/sgB3 sob diferentes concentrações de substrato (a)  $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , (c)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , (d)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e (e)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ : log da taxa de reação vs. log da pressão inicial de  $\text{H}_2$ .

## 5. Resultados e Discussão

Baseado nestes fatos e considerando que a superfície das Pd-NPs está saturada por  $H_2$ , o mecanismo simplificado para a hidrogenação do 1,3-ciclooctadieno (**9**) pelo catalisador Pd/**sgB3** pode ser ilustrado pelo Esquema 9.

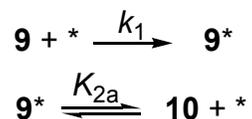


Esquema 9. Mecanismo simplificado para a hidrogenação do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/**sgB3**.

De acordo com o Esquema 9, o substrato 1,3-ciclooctadieno (**9**) interage com a superfície das Pd-NPs formando as espécies adsorvidas que reagem com  $H_2$  para formar o produto final cicloocteno (**10**), no qual  $k_1$  e  $k_3$  são as constantes cinéticas para adsorção e  $k_{-1}$  e  $k_{-3}$  para dessorção do substrato e do produto, respectivamente, e  $k_2$  e  $k_{-2}$  são as constantes da reação de superfície. Neste último caso, assume-se que a reação de superfície engloba a transferência de  $H^-$  em duas etapas com a formação de intermediários  $\pi$ -alila meta-estáveis, assim como acontece com o mecanismo de hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno (**1**) (Esquema 6).

Ao considerar que acima de pressões de 2 bar de  $H_2$  a reação apresentou ordem zero em relação ao hidrogênio e a taxa de reação depende da fração da superfície do catalisador recoberta tanto pelo substrato quanto pelo produto, a hidrogenação do 1,3-ciclooctadieno (**9**) pode ser simplificada a uma reação monomolecular de superfície com três possibilidades diferentes para a etapa determinante da reação (*Rate Determining Step*, RDS).

No primeiro caso, a RDS é a adsorção do substrato:



$$K_{2a} = \frac{[\mathbf{9}^*]}{[\mathbf{10}][*]}$$

na qual a etapa 2a representa o equilíbrio global associado à reação de superfície e à dessorção do produto. O balanço de massa da superfície pode ser expresso por:

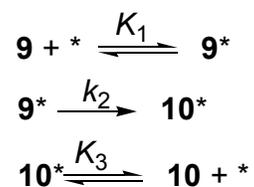
$$[*]_0 = [\mathbf{9}^*] + [*]$$

na qual  $[*]_0$ ,  $[\mathbf{9}^*]$  e  $[*]$  são a área específica das Pd-NPs, a área recoberta pelo substrato e a área livre das Pd-NPs, respectivamente. Dessa forma a expressão da taxa de reação é representada pela Equação 2.

$$r = k_1[\mathbf{9}][*] = \frac{k_1[\mathbf{9}][*]_0}{1 + K_{2a}[\mathbf{10}]}$$

Equação 2. Expressão matemática da taxa de reação na qual a RDS é a adsorção do substrato.

No segundo caso, a RDS é a reação de hidrogenação na superfície das Pd-NPs:



$$K_1 = \frac{[\mathbf{9}^*]}{[\mathbf{9}][*]}$$

$$K_3 = \frac{[\mathbf{10}^*]}{[\mathbf{10}][*]}$$

Neste caso assume-se que tanto substrato quanto produto adsorvidos estão presentes na superfície metálica em quantidades cineticamente significativas, o que leva ao seguinte balanço de massa:

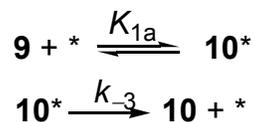
$$[*]_0 = [\mathbf{9}^*] + [\mathbf{10}^*] + [*]$$

e a taxa de reação é expressa pela Equação 3.

$$r = k_2[\mathbf{9}^*] = \frac{k_2 K_1 [\mathbf{9}][*]_0}{1 + K_1 [\mathbf{9}] + K_3 [\mathbf{10}]}$$

Equação 3. Expressão matemática da taxa de reação na qual a RDS é a reação de hidrogenação na superfície das Pd-NPs.

No terceiro caso, a RDS é a dessorção do produto e a etapa 1a representa o equilíbrio global associado à adsorção do substrato e à reação de superfície:



$$K_{1a} = \frac{[\mathbf{10}^*]}{[\mathbf{9}][*]}$$

Neste caso, as moléculas do produto são as espécies mais abundantes na superfície das Pd-NPs:

$$[*]_0 = [\mathbf{10}^*] + [*]$$

e a taxa de reação é expressa pela Equação 4.

$$r = k_{-3}[\mathbf{10}^*] = \frac{k_{-3}K_{1a}[\mathbf{9}][*]_0}{1 + K_{1a}[\mathbf{9}]}$$

Equação 4. Expressão matemática da taxa de reação na qual a RDS é a dessorção do produto.

Uma vez que o cicloocteno (**10**) não está presente nos estágios iniciais da reação, a taxa inicial mudaria proporcionalmente com a concentração do 1,3-ciclooctadieno (**9**) quando sua adsorção é a RDS (primeiro caso), mas não quando a RDS é a reação de superfície ou a dessorção do produto (segundo e terceiro casos, respectivamente). Se a reação de superfície é a RDS, um excesso de cicloocteno (**10**) no meio reacional competiria pelos sítios ativos, deslocando o substrato da superfície das Pd-NPs e diminuindo a taxa de reação (Equação 3). Se o excesso de cicloocteno (**10**) não altera a taxa de reação, consequentemente sua dessorção é a etapa lenta da reação (Equação 4).

## 5. Resultados e Discussão

---

O comportamento da taxa inicial foi investigado para diferentes pressões de hidrogênio. Desse modo, os dados obtidos foram aplicados na Equação 4 e as constantes foram determinadas usando progressões matemáticas não-lineares a 20% de conversão (Tabela 12 e Figura 32).

Tabela 12. Influência da pressão de hidrogênio sobre os parâmetros cinéticos ( $k_{-3}$  e  $K_{1a}$ ) na hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/sgB3.

Entrada <sup>[a,b]</sup>	Pressão de H <sub>2</sub> / bar	$k_{-3}$ / mol m <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> <sup>[c,d]</sup>	$K_{1a}$ / L mol <sup>-1</sup> <sup>[d]</sup>
1	2	0,075	4,90
2	3	0,071	5,20
3	4	0,078	4,57
4	5	0,073	4,89
5	6	0,071	5,07
6	8	0,076	4,67

<sup>[a]</sup> Condições reacionais: 0,1 μmol de Pd, 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 40 °C; <sup>[b]</sup> Conversão e seletividade determinadas por GC; <sup>[c]</sup> Constante normalizada pela área específica das Pd-NPs por unidade de volume; <sup>[d]</sup> Determinado usando progressões matemáticas não-lineares a 20% de conversão.

## 5. Resultados e Discussão

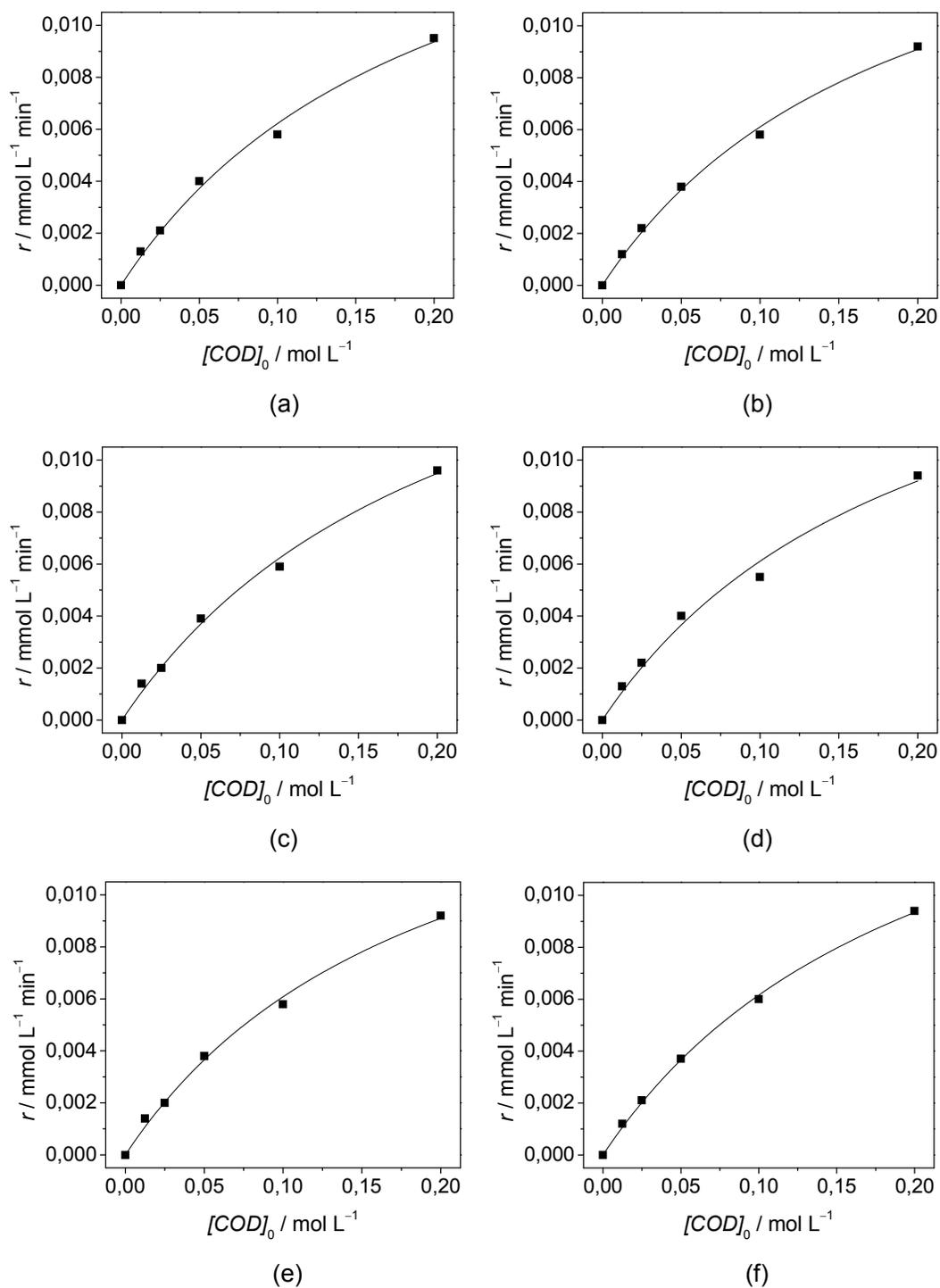


Figura 32. Progressões matemáticas não-lineares da hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/**sgB3** sob diferentes pressões de  $\text{H}_2$  (a) 2 bar, (b) 3 bar, (c) 4 bar, (d) 5 bar, (e) 6 bar e (f) 8 bar: taxa de reação [ $\text{mmol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ] vs. concentração inicial de 1,3-ciclooctadieno.

## 5. Resultados e Discussão

---

Percebe-se que a taxa inicial não é proporcional à concentração do substrato (Figura 32), o que está de acordo com a RDS ser a reação de superfície ou a dessorção do produto. Assim, um experimento adicional foi realizado para distinguir entre esses dois casos. Adicionou-se um excesso do cicloocteno (**10**) ao meio reacional observando que a presença do produto não inibiu a taxa de reação (Figura 33), o que era esperado caso a dessorção do cicloocteno (**10**) fosse a RDS (Equação 4).

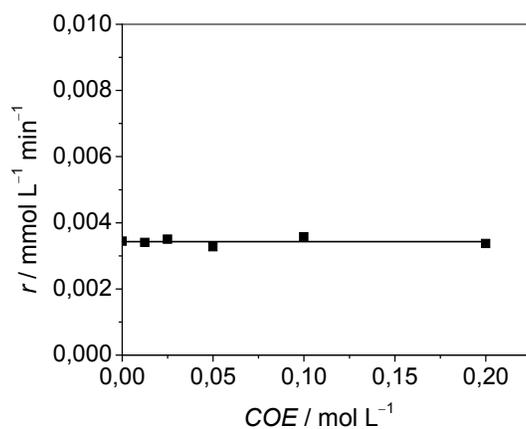


Figura 33. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/**sgB3** sob diferentes concentrações de cicloocteno a 4 bar de H<sub>2</sub>: taxa de reação [mmol L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>] vs. concentração inicial de cicloocteno.

Para todas as pressões de H<sub>2</sub> a constante cinética  $k_3$  é praticamente idêntica com um valor médio de  $0.074 \pm 0.002$  mol m<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> (Tabela 12). Esse fato sugere que o LI no suporte está presente como uma fina camada, o que evita problemas de transferência de massa e aumenta a solubilidade do H<sub>2</sub> deixando a superfície das Pd-NPs saturadas com o gás mesmo a baixas pressões. A independência da pressão de H<sub>2</sub> também foi observada nos valores de superfície recoberta para todas as concentrações de 1,3-ciclooctadieno (**9**) (Tabela 13).

## 5. Resultados e Discussão

---

Tabela 13. Influência da pressão de hidrogênio na fração de superfície recoberta das Pd-NPs ( $\theta_{\text{COE}}$ ) na hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/**sgB3**.

[COD] <sub>0</sub>	$\theta_{\text{COE}}$ (Pressão de H <sub>2</sub> / bar)					
	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(8)
0,0125	0,058	0,061	0,054	0,058	0,060	0,055
0,025	0,109	0,115	0,102	0,109	0,112	0,105
0,05	0,197	0,206	0,186	0,196	0,202	0,189
0,1	0,329	0,342	0,314	0,328	0,337	0,318
0,2	0,495	0,510	0,477	0,495	0,504	0,483

<sup>[a]</sup> Condições reacionais: 0,1  $\mu\text{mol}$  de Pd, 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 40 °C; <sup>[b]</sup> Conversão e seletividade determinadas por GC; <sup>[c]</sup> Constante normalizada pela área específica das Pd-NPs por unidade de volume; <sup>[d]</sup> Determinado usando progressões matemáticas não-lineares a 20% de conversão.

Como esperado,  $r$  é dependente da temperatura reacional (Figura 34). Ao aplicar os mesmos procedimentos matemáticos, é possível observar que os valores de  $k_3$  aumentaram para temperaturas mais altas, o que indica que o cicloocteno (**10**) desorve mais facilmente à medida que a temperatura é elevada (Tabela 14). Em contraponto, os valores para a constante de equilíbrio global ( $K_{1a}$ ) exibiram um decréscimo significativo, o que releva a maior dificuldade do 1,3-ciclooctadieno (**9**) em se manter adsorvido e reagir na superfície da nanopartícula conforme há o aumento da temperatura reacional.

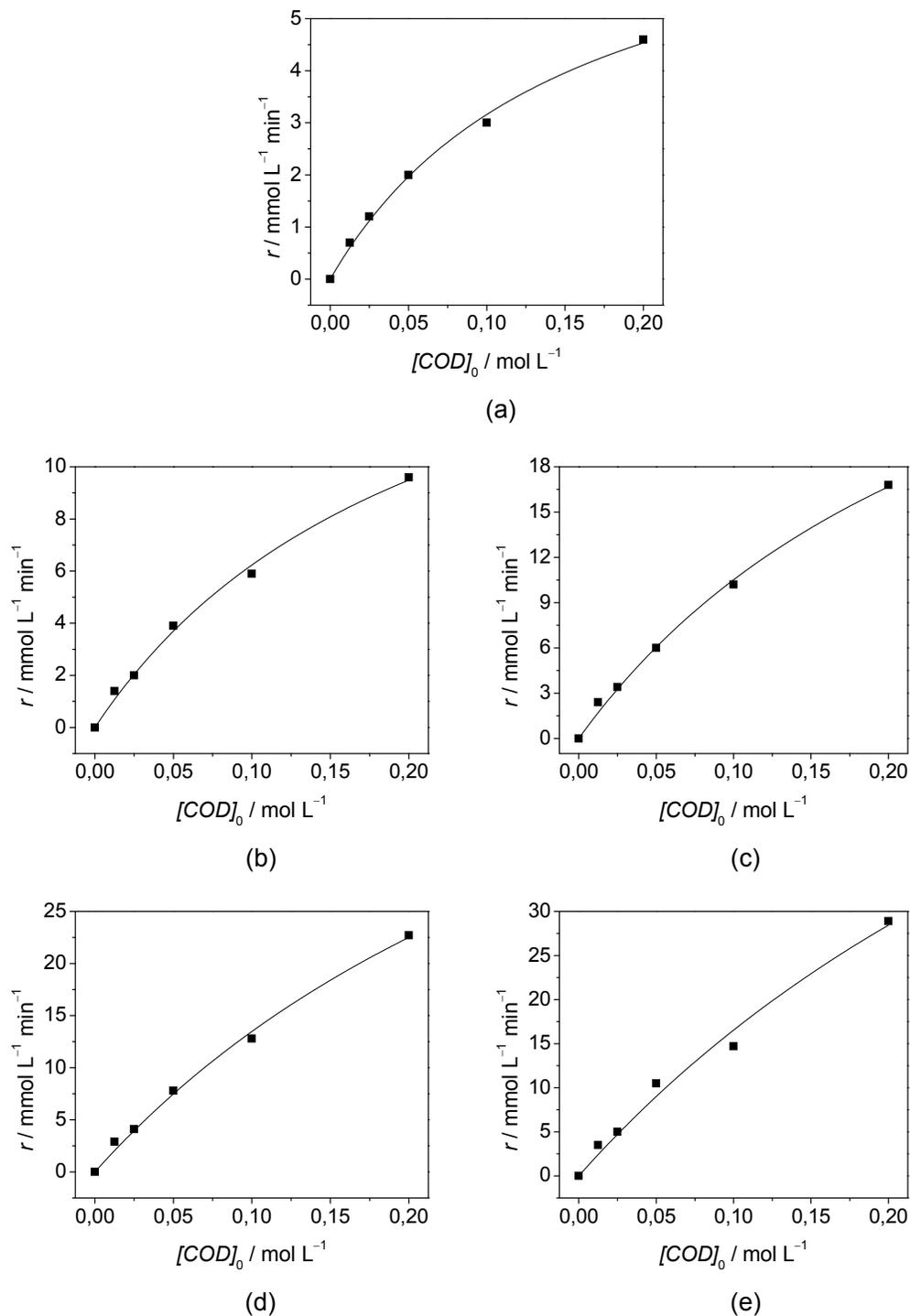


Figura 34. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/sgB3 sob diferentes temperaturas (a) 20  $^{\circ}\text{C}$ , (b) 40  $^{\circ}\text{C}$ , (c) 60  $^{\circ}\text{C}$ , (d) 80  $^{\circ}\text{C}$  e (e) 100  $^{\circ}\text{C}$ : taxa de reação [ $\text{mmol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ] vs. concentração inicial de 1,3-ciclooctadieno.

## 5. Resultados e Discussão

---

Tabela 14. Influência da temperatura sobre os parâmetros cinéticos ( $k_{-3}$  e  $K_{1a}$ ) na hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/sgB3.

Entrada <sup>[a,b]</sup>	Temperatura / °C	$k_{-3}$ / mol m <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> <sup>[c]</sup>	$K_{1a}$ / L mol <sup>-1</sup> <sup>[c]</sup>
1	20	0,032	6,50
2	40	0,078	4,57
3	60	0,159	3,53
4	80	0,269	2,47
5	100	0,401	1,95

<sup>[a]</sup> Condições reacionais: 0,1 μmol de Pd, 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 40 °C; <sup>[b]</sup> Conversão e seletividade determinadas por GC; <sup>[c]</sup> Constante normalizada pela área específica das Pd-NPs por unidade de volume; <sup>[d]</sup> Determinado usando progressões matemáticas não-lineares a 20% de conversão.

O logaritmo natural das constantes cinéticas ( $k_{-3}$ ) e as constantes de equilíbrio globais ( $K_{1a}$ ) plotadas contra o inverso das temperaturas reacionais permite estimar a energia de ativação aparente ( $E_{aap}$ , a partir da equação de Arrhenius) e a entalpia aparente das etapas de equilíbrio (combinadas) de adsorção do substrato e reação de superfície ( $\Delta H_{ap}$ , a partir da equação de Van't Hoff) (Figura 35). A energia de ativação aparente ( $E_{aap}$ ) para a reação foi determinada em 29 kJ mol<sup>-1</sup> e a entalpia aparente ( $\Delta H_{ap}$ ) foi de -14 kJ mol<sup>-1</sup>. O valor negativo de  $\Delta H_{ap}$  confirma a natureza exotérmica das etapas de adsorção/reação de superfície e seu baixo valor, típico de fisissorção, a dessorção do produto como sendo a RDS.

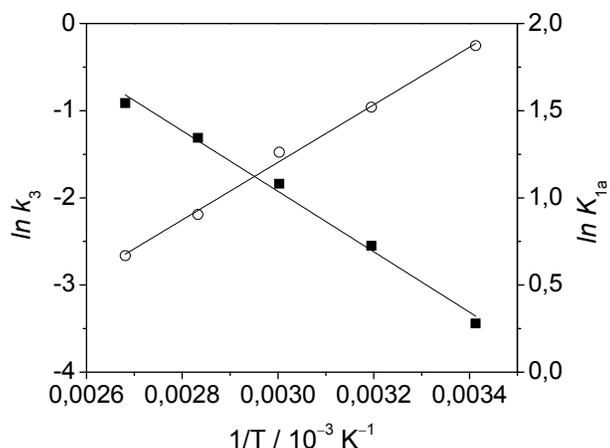


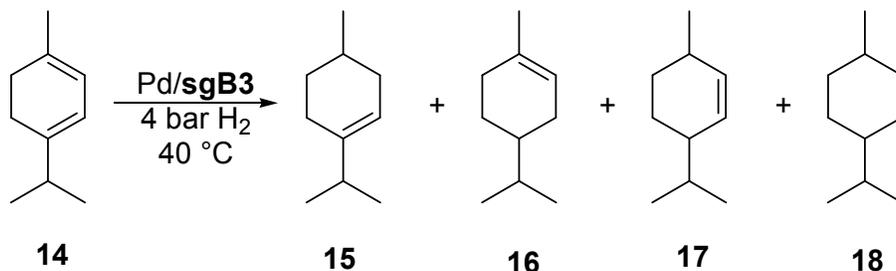
Figura 35. Gráfico de Arrhenius (-■-) e Van't Hoff (-○-) da hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno pelo catalisador Pd/sgB3.

### 5.3.3. Hidrogenação Seletiva do 1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno

O catalisador Pd/sgB3 foi utilizado para a hidrogenação seletiva do 1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno (**14**) alcançando atividades de  $6,2 \text{ s}^{-1}$  (Tabela 15 e Figura 36). Interessantemente, somente produtos de adição 1,2 de hidrogênio foram obtidos com seletividades de 67% e 33% para 1-isopropil-4-metilciclohexeno (**15**) e 4-isopropil-1-metilciclohexeno (**16**), respectivamente. As elevadas seletividades obtidas para o produto com a adição de hidrogênio menos impedida estericamente e a ausência do produto obtido pela adição 1,4 de hidrogênio (3-isopropil-6-metilciclohexeno (**17**)) sugere que há uma influência dos grupos substituintes (isopropila e metila) na adsorção do substrato sobre a superfície das Pd-NPs. Ao contrário da hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno (**1**), não foi observada desproporção para este substrato. Este fato pode estar associado novamente à presença dos grupos substituintes que podem não permitir o arranjo das moléculas do dieno com a correta geometria para a transferência de hidrogênio de uma molécula para outra (mecanismo do tipo *outer-sphere*, Esquema 7).

## 5. Resultados e Discussão

Tabela 15. Hidrogenação seletiva do 1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno pelo catalisador Pd/sgB3.



Entrada <sup>[a,b]</sup>	Substrato	Conversão/ % [t/ h]	Seletividade/ %				TOF/ s <sup>-1</sup> <sup>[c,d]</sup>
			15	16	17	18	
1	14	100 [3,00]	67	33	0	0	6,2

<sup>[a]</sup> Condições reacionais: 0,1 μmol Pd, 1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno/Pd = 5000, 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 4 bar H<sub>2</sub>, 40 °C; <sup>[b]</sup> Conversão e seletividade determinadas por GC; <sup>[c]</sup> TOF = mol dieno convertido/(mol Pd da superfície × tempo); <sup>[d]</sup> Calculado a partir da inclinação da curva de TON vs. tempo a 20% de conversão.

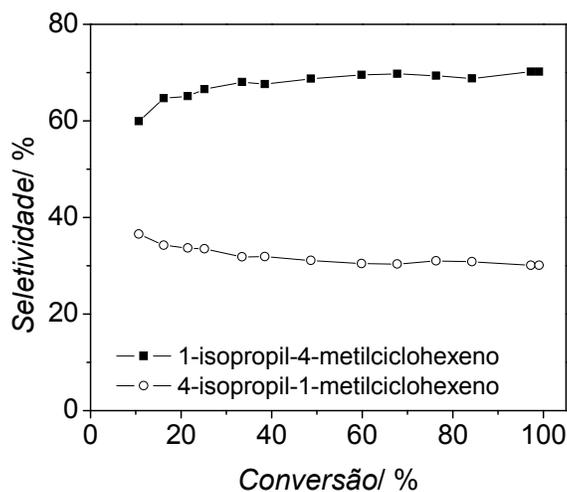
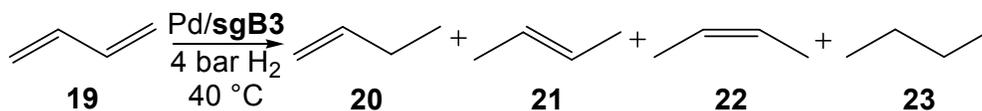


Figura 36. Hidrogenação seletiva do 1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno pelo catalisador Pd/sgB3: seletividade [%] vs. conversão [%].

### 5.3.4. Hidrogenação Seletiva de 1,3-butadienos

Para efeitos de comparação, dienos lineares como o 1,3-butadieno (**19**) e seus derivados metilados (2-metil-1,3-butadieno (**24**) e 2,3-dimetil-1,3-butadieno (**29**)) foram hidrogenados utilizando o catalisador Pd/**sgB3**.

Na hidrogenação do 1,3-butadieno (**19**) (Esquema 10) foram alcançadas atividades de  $11,6 \text{ s}^{-1}$  com 99% de seletividade para butenos e total conversão do substrato. Para conversões acima de 25% a seletividade do 1-buteno (**20**) começa a diminuir enquanto a seletividade para o *trans*-2-buteno (**21**) aumenta. A seletividade para o *cis*-2-buteno (**22**) praticamente não se altera durante o transcorrer a reação e a formação de *n*-butano (**23**) é praticamente inexistente (menor que 1%) (Tabela 16 e Figura 37). Estes fatos sugerem que no transcorrer da reação a adição 1,4 de hidrogênio formando o produto termodinamicamente mais estável *trans*-2-buteno ocorre preferencialmente. Mesmo a baixas conversões, a elevada seletividade para produtos com a dupla ligação C=C interna indica que ocorre preferencialmente adição 1,4 de hidrogênio ao substrato. Ao final da reação as seletividades obtidas foram de 35%, 54% e 10% para 1-buteno (**20**), *trans*-2-buteno (**21**) e *cis*-2-buteno (**22**), respectivamente.



Esquema 10. Hidrogenação seletiva do 1,3-butadieno pelo catalisador Pd/**sgB3**.

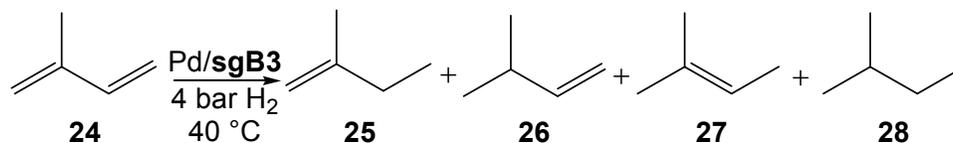
## 5. Resultados e Discussão

Tabela 16. Hidrogenação seletiva do 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno e 2,3-dimetil-1,3-butadieno pelo catalisador Pd/sgB3.

Entrada <sup>[a,b]</sup>	Substrato	Conversão/ % [t/ h]	Seletividade/ %				TOF/ s <sup>-1</sup> <sup>[c,d]</sup>
			20	21	22	23	
1	19	100 [4,00]	20	21	22	23	11,6
			35	54	10	1	
2	24	100 [5,00]	25	26	27	28	3,7
			18	7	75	0	
3	29	100 [5,00]	30	31	32		0,7
			19	81	0		

<sup>[a]</sup> Condições reacionais: 0,1  $\mu\text{mol}$  Pd, 1,3-butadieno/Pd = 5000, 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 4 bar  $\text{H}_2$ , 40 °C; <sup>[b]</sup> Conversão e seletividade determinadas por GC; <sup>[c]</sup> TOF = mol 1,3-butadieno convertido/(mol Pd da superfície  $\times$  tempo); <sup>[d]</sup> Calculado a partir da inclinação da curva de TON vs. tempo a 20% de conversão.

A hidrogenação do 2-metil-1,3-butadieno (**24**) (Esquema 11) forneceu atividades de 3,7 s<sup>-1</sup> e totais seletividades para os três possíveis butenos (Tabela 16). Como no caso do 1,3-butadieno (**19**), a baixas conversões do substrato há predominância do buteno interno (2-metil-2-buteno (**27**)) em detrimento dos butenos terminais (2-metil-1-buteno (**25**) e 3-metil-1-buteno (**26**)) revelando que a adição 1,4 de hidrogênio é favorecida novamente (Figura 37) o que explica a elevada seletividade obtida para o buteno interno (75%). Como era esperado, a seletividade alcançada para o 2-metil-1-buteno (**25**) (18%) foi mais elevada em relação ao 3-metil-1-buteno (**26**) (7%) já que a adição do segundo hidrogênio é menos impedida estericamente.



Esquema 11. Hidrogenação seletiva do 2-metil-1,3-butadieno pelo catalisador Pd/sgB3.

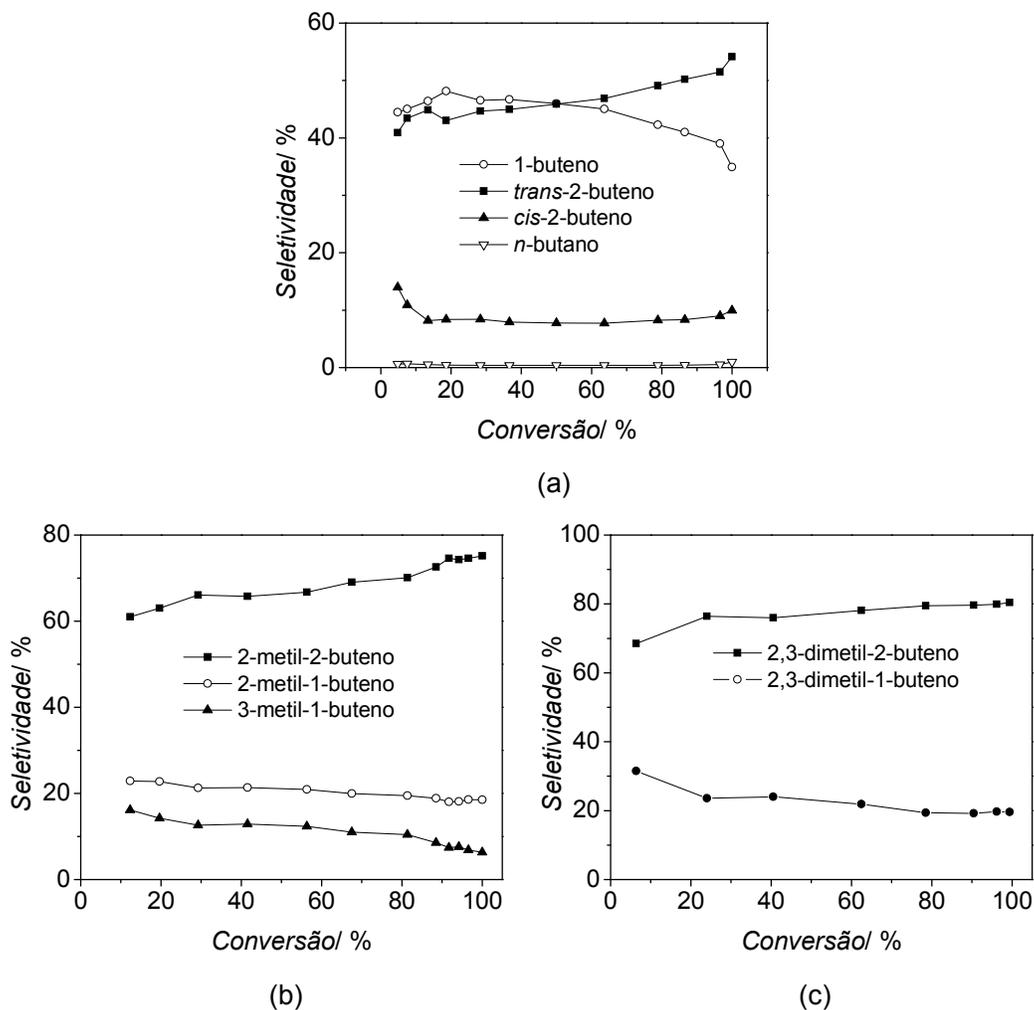
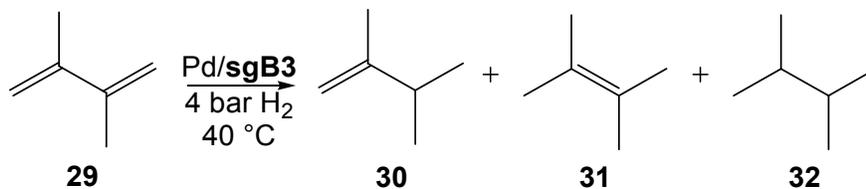


Figura 37. Hidrogenação seletiva do (a) 1,3-butadieno, (b) 2-metil-1,3-butadieno e (c) 2,3-dimetil-1,3-butadieno pelo catalisador Pd/sgB3: seletividade [%] vs. conversão [%].

Na hidrogenação do 2,3-dimetil-1,3-butadieno (**29**) (Esquema 12) atividades de  $0,7 \text{ s}^{-1}$  foram obtidas com total conversão do substrato e total seletividade para os dois butenos possíveis (Tabela 16). Do mesmo modo que os casos anteriores, a elevada seletividade obtida para os butenos internos sugere que a adição 1,4 de hidrogênio é favorecida ao longo da reação.



Esquema 12. Hidrogenação seletiva do 2,3-dimetil-1,3-butadieno pelo catalisador Pd/sgB3.

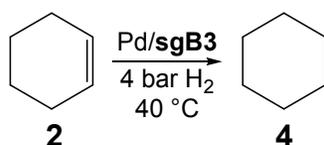
Para a hidrogenação dos três butadienos houve um aumento na seletividade dos butenos internos com a sucessiva introdução de grupos metilas. Como esperado, este fato pode estar relacionado à existência de impedimento estéreo entre os grupos substituintes e a superfície das Pd-NPs. A presença desses grupos não permite o arranjo necessário do substrato para a adição 1,2 de hidrogênio o que, conseqüentemente, favorece a adição 1,4. Também foi possível observar que as atividades diminuíram com a consecutiva adição de grupos substituintes, uma vez que os grupos metilas dificultam a adsorção do substrato.

Finalmente, experimentos com e sem pressão de hidrogênio utilizando os produtos de hidrogenação (1-buteno (**20**), 2-metil-1-buteno (**25**) e 2,3-dimetil-1-buteno (**30**)) não exibiram isomerização para butenos internos. Estes fatos sugerem que os produtos de hidrogenação (alcenos) não se adsorvem à superfície das Pd-NPs com força suficiente para que ocorra a mudança de ligações duplas.

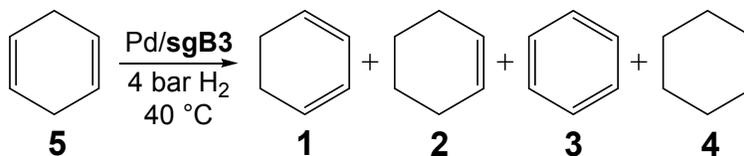
## 5.3.5. Hidrogenação Seletiva de Dienos Não Conjugados e Alcenos

O efeito das ligações duplas C=C conjugadas presente nos dienos foi estudada com o intuito de tentar obter mais evidências sobre as elevadas atividades e seletividades obtidas pelos catalisadores utilizados, mais especificamente com o catalisador Pd/**sgB3**.

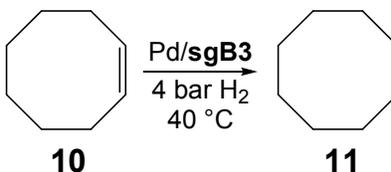
A diferente interação das Pd-NPs com os dienos conjugados, dienos não-conjugados e alcenos pode ser confirmada pela simples hidrogenação de substratos como 1,3-ciclohexadieno (**1**), ciclohexeno (**2**) (Esquema 13), 1,4-ciclohexadieno (**5**) (Esquema 14) e cicloocteno (**9**) (Esquema 15).



Esquema 13. Hidrogenação do ciclohexeno pelo catalisador Pd/**sgB3**.



Esquema 14. Hidrogenação do 1,4-ciclohexadieno pelo catalisador Pd/**sgB3**.



Esquema 15. Hidrogenação do cicloocteno pelo catalisador Pd/**sgB3**.

Conforme era esperado, os dienos  $\pi$ -conjugados (1,3-ciclohexadieno (**1**) e 1,3-ciclooctadieno (**9**)) exibiram maior interação com a superfície das NPs e foram os únicos substratos a apresentar conversão (Tabela 17). Além de não

## 5. Resultados e Discussão

ser hidrogenado, o 1,4-ciclohexadieno (**13**) (como o 1,5-ciclooctadieno (**12**) mostrado anteriormente) não sofreu isomerização ao longo da reação. Os alcenos ciclohexeno (**2**) e cicloocteno (**9**) também não foram hidrogenados nas condições reacionais empregadas.

Tabela 17. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclohexadieno, ciclohexeno, 1,4-ciclohexadieno, 1,3-ciclooctadieno e cicloocteno pelo catalisador Pd/**sgB3**.

Entrada <sup>[a,b]</sup>	Substrato	Conversão/ % [t/ h]	Seletividade/ %				TOF/ s <sup>-1</sup> <sup>[c,d]</sup>
			<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	
1	<b>1</b>	100 [2,67]	97	2	1	0	11,6
2	<b>2</b>	< 1 [6,00] <sup>[e]</sup>	4				—
3	<b>5</b>	< 1 [6,00] <sup>[e]</sup>	1	2	3	4	—
4	<b>9</b>	100 [1,50]	100	0	0	0	13,0
5	<b>10</b>	< 1 [6,00] <sup>[e]</sup>	11				—

<sup>[a]</sup> Condições reacionais: 0,1 μmol Pd, substrato/Pd = 5000, 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 4 bar H<sub>2</sub>, 40 °C; <sup>[b]</sup> Conversão e seletividade determinadas por GC; <sup>[c]</sup> TOF = mol substrato convertido/(mol Pd da superfície × tempo); <sup>[d]</sup> Calculado a partir da inclinação da curva de TON vs. tempo a 20% de conversão; <sup>[e]</sup> Os produtos detectados são correspondentes às impurezas presentes no substrato.

Estes dados revelam que dienos não conjugados e alcenos não são hidrogenados pelo catalisador Pd/**sgB3**. Isto pode sugerir evidências sobre as elevadas atividades e seletividades obtidas pelos catalisadores utilizados neste trabalho, uma vez que parece ser necessária a ocorrência de ligações duplas C=C para que ocorra a hidrogenação do substrato. Estudos posteriores

## 5. Resultados e Discussão

---

utilizando outros dienos conjugados e não conjugados, assim como o uso de alcenos, pode trazer mais dados para a elucidação desta questão.

---

## 6. CONCLUSÕES

---

## 6. Conclusões

---

Foi demonstrado que, utilizando a técnica de *magnetron sputtering*, nanopartículas de Pd uniformemente distribuídas podem ser depositadas sobre sílicas contendo líquidos iônicos covalentemente suportados e que estes sistemas foram aplicados com sucesso na hidrogenação seletiva de dienos  $\pi$ -conjugados.

Os resultados obtidos pela fisissorção de N<sub>2</sub> mostram que líquidos iônicos covalentemente suportados podem ser aplicados como *template* na síntese sol-gel de sílicas com diferentes propriedades texturais. Suportes contendo Lis com ânions hidrofóbicos (PF<sub>6</sub><sup>-</sup> e NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>) exibiram menores áreas específicas, volume e diâmetros de poros quando comparados aos suportes contendo ânions hidrofílicos (Cl<sup>-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

Como esperado, a técnica de STEM revelou que o tamanho das Pd-NPs é diretamente controlado pelas condições de deposição sendo possível observar, por meio das análises de RBS e LEIS, concentrações mais elevadas de Pd em menores profundidades nos suportes com menores diâmetros de poros. A técnica de XAS, na região do EXAFS, revelou que estas concentrações de Pd mais elevadas numa menor faixa de profundidade levam a maiores interações Pd-Pd com consequente diminuição das interações Pd-X (X = Si, O, Cl, N ou F).

Ao analisar os catalisadores por XPS foram observados ambientes químicos na região 3d do Pd relacionados às espécies Pd(0) e Pd-O. Também foram notados ambientes relativos às espécies PdO<sub>2</sub> no catalisador sem líquido iônico e Pd-Cl, Pd-N e Pd-F nos catalisadores contendo os Lis com os ânions Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e PF<sub>6</sub><sup>-</sup>/NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>, respectivamente.

Por apresentarem menores problemas de transferência de massa, catalisadores contendo metal numa menor faixa de profundidade exibiram atividades mais elevadas em reações de hidrogenação seletiva de dienos  $\pi$ -conjugados (1,3-ciclohexadieno, 1,3-ciclooctadieno, 1-isopropil-4-metil-1,3-ciclohexadieno e 1,3-butadienos). A hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno alcançou elevadas atividades (3,0 s<sup>-1</sup>) e seletividades para o ciclohexeno (98%) e ocorre por intermediários  $\pi$ -alila meta-estáveis enquanto sua reação de desproporção, que gera ciclohexeno e benzeno, ocorre por um mecanismo

## 6. Conclusões

---

*outer-sphere*. A hidrogenação do 1,3-ciclooctadieno, que também apresentou elevadas atividades ( $13,0 \text{ s}^{-1}$ ) e seletividades para cicloocteno (100%) é independente da pressão de  $\text{H}_2$ , mas possui dependência direta da concentração inicial do dieno com ordem de reação de 0,7. Estes fatos sugerem que a dessorção do cicloocteno é a etapa lenta da reação.

### *Perspectivas*

Dar continuidade nos estudos de hidrogenação de dienos não conjugados e alcenos, assim como aplicar os catalisadores produzidos em reações de hidrogenação seletiva de compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados como o crotonaldeído, cinamaldeído, ciclohexenona etc.

Utilizar o mesmo suporte para realizar a deposição de Pd sob diferentes condições de *sputtering* a fim de obter nanopartículas com diferentes tamanhos e possivelmente diferentes perfis de profundidade e estudar a influência destas características nas reações de hidrogenação de dienos  $\pi$ -conjugados.

Utilizar o mesmo suporte e distintos alvos como Rh, Ir, Pt, Ag, Au etc para a deposição metálica a fim de obter distintas M-NPs com diferentes perfis de profundidade e estudar a influência destas características nas reações de hidrogenação de dienos  $\pi$ -conjugados.

Investigar se o perfil de profundidade das M-NPs leva a diferentes interações entre metal-metal e metal-suporte/LI e se a obtenção de maior caráter de aglomerado metálico (*bulk*) leva à obtenção de maiores atividades nas reações de hidrogenação de dienos  $\pi$ -conjugados..

Por fim, aprofundar os estudos para o entendimento dos processos de formação de nanopartículas obtidas por *magnetron sputtering* em suportes sólidos.

---

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

## 7. Referências Bibliográficas

---

- [1] C. Van Doorslaer, J. Wahlen, P. Mertens, K. Binnemans, D. De Vos, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8377-8390.
- [2] a) K. L. Luska, J. Julis, E. Stavitski, D. N. Zakharov, A. Adams, W. Leitner, *Chem./ Sci.* **2014**, 5, 4895-4905; b) L. Foppa, J. Dupont, C. W. Scheeren, *RSC Adv.* **2014**, 4, 16583-16588.
- [3] H. Wender, P. Migowski, A. F. Feil, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 2468-2483.
- [4] L. Barrientos, P. Allende, C. Orellana, P. Jara, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, 380, 372-377.
- [5] a) J. Dupont, J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1780-1804; b) E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 583-592.
- [6] G. Schmid, *Nanoparticles : From Theory to Application*, Wiley, **2011**.
- [7] D. Astruc, *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley, Weinheim, **2008**.
- [8] J. Dupont, M. R. Meneghetti, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* **2013**, 18, 54-60.
- [9] J. D. Scholten, B. C. Leal, J. Dupont, *ACS Catal.* **2012**, 2, 184-200.
- [10] P. Migowski, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 32-39.
- [11] B. C. Leal, C. S. Consorti, G. Machado, J. Dupont, *Catal. Sci. Tech.* **2015**, 5, 903-909.
- [12] D. O. Silva, L. Luza, A. Gual, D. L. Baptista, F. Bernardi, M. J. M. Zapata, J. Morais, J. Dupont, *Nanoscale* **2014**, 6, 9085-9092.
- [13] B. Zhang, Y. Yuan, K. Philippot, N. Yan, *Catal. Sci. Tech.* **2015**, 5, 1683-1692.
- [14] K. L. Luska, P. Migowski, W. Leitner, *Green Chem.* **2015**, 17, 3195-3206.
- [15] G. S. Fonseca, J. B. Domingos, F. Nome, J. Dupont, *J. Mol. Catal. A* **2006**, 248, 10-16.
- [16] M. Wilde, K. Fukutani, W. Ludwig, B. Brandt, J.-H. Fischer, S. Schaueremann, H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9289-9293.
- [17] K. S. Weddle, J. D. Aiken, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5653-5666.
- [18] C. Rangheard, C. de Julian Fernandez, P.-H. Phua, J. Hoorn, L. Lefort, J. G. de Vries, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8464-8471.
- [19] R. Van Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.* **1969**, 15, 189-230.

- [20] B. K. Teo, N. J. A. Sloane, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4545-4558.
- [21] A. P. Umpierre, E. de Jesús, J. Dupont, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1413-1418.
- [22] S. J. Pennycook, P. D. Nellist, *Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis*, Springer, **2011**.
- [23] W.-K. Chu, J. W. Mayer, M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, **1978**.
- [24] H. H. Brongersma, in *Characterization of Materials*, John Wiley & Sons, Inc., **2002**.
- [25] P. v. d. Heide, *X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principles and Practices*, Wiley, **2011**.
- [26] D. Koningsberger, R. Prins, *X-Ray Absorption: Principles, applications and techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES in Chemical Analysis*, Vol. 2, John Wiley & Sons, New York, **1988**.
- [27] R. A. Sheldon, H. v. Bekkum, *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley, **2008**.
- [28] A. P. Umpierre, G. Machado, G. H. Fecher, J. Morais, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1404-1412.
- [29] C. Ornelas, L. Salmon, J. Ruiz Aranzaes, D. Astruc, *Chem. Comm.* **2007**, 4946-4948.
- [30] J. Huang, T. Jiang, H. Gao, B. Han, Z. Liu, W. Wu, Y. Chang, G. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1397-1399.
- [31] R. Tao, S. Miao, Z. Liu, Y. Xie, B. Han, G. An, K. Ding, *Green Chem.* **2009**, *11*, 96-101.
- [32] L. Luza, A. Gual, D. Eberhardt, S. R. Teixeira, S. S. X. Chiaro, J. Dupont, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2471-2478.
- [33] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1536-1554.
- [34] a) A. M. Kluwer, C. J. Elsevier, *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, (Eds.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier), Wiley, Weinheim, **2007**; b) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous catalysis: the applications and chemistry of catalysis by soluble transition metal complexes*, Wiley, **1992**.

- [35] a) A. Bunjes, I. Eilks, M. Pahlke, B. Ralle, *J. Chem. Educ.* **1997**, 1323-1325; b) H. Hintze, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1133-1136; c) R. A. W. Johnstone, A. H. Wilby, I. D. Entwistle, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 129-170.
- [36] a) S. Alexander, V. Udayakumar, V. Gayathri, *Transition Met. Chem.* **2012**, 37, 367-372; b) G. Villaverde, A. Corma, M. Iglesias, F. Sanchez, *ChemCatChem* **2011**, 3; c) G. Villaverde, A. Arnanz, M. Iglesias, A. Monge, F. Sanchez, N. Snejko, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9589-9600.
- [37] a) J. Dupont, R. F. Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667-3692; b) J. Dupont, *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 1223-1231.
- [38] a) J. Łuczak, M. Paszkiewicz, A. Krukowska, A. Malankowska, A. Zaleska-Medynska, *Adv. Coll. Interf. Sci.*; b) J. Łuczak, M. Paszkiewicz, A. Krukowska, A. Malankowska, A. Zaleska-Medynska, *Adv. Coll. Interf. Sci.*.
- [39] a) C. C. Han, Y. P. Lin, S. Y. Ho, Y. C. Lai, S. Y. Chen, J. Huang, Y. W. Chen-Yang, *J. Phys. D* **2010**, 43, 035102; b) J. M. MartínezBlanes, B. M. Szyja, F. Romero-Sarria, M. Á. Centeno, E. J. M. Hensen, J. A. Odriozola, S. Ivanova, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 2122-2130; c) K. Kinoshita, H. Yanagimoto, T. Suzuki, H. Minami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 18705-18709; d) M. Krishnappa, V. S. Souza, N. Ganganagappa, J. D. Scholten, S. R. Teixeira, J. Dupont, R. Thippeswamy *Chem.Eur. J.* **2015**, 21, 17624-17630.
- [40] a) S. Dai, Y. H. Ju, H. J. Gao, J. S. Lin, S. J. Pennycook, C. E. Barnes, *Chem. Comm.* **2000**, 243-244; b) Y. Zhou, J. H. Schattka, M. Antonietti, *Nano Lett.* **2004**, 4, 477-481.
- [41] R. K. Donato, M. V. Migliorini, M. A. Benvegnú, M. P. Stracke, M. A. Gelesky, F. A. Pavan, C. M. L. Schrekker, E. V. Benvenutti, J. Dupont, H. S. Schrekker, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2009**, 49, 71-77.
- [42] J. Zhang, Y. Ma, F. Shi, L. Liu, Y. Deng, *Micro. Meso. Mater.* **2009**, 119, 97-103.
- [43] Z. Du, E. Li, G. Wang, F. Cheng, *RSC Adv.* **2014**, 4, 4836-4838.
- [44] B. Gadenne, P. Hesemann, J. J. E. Moreau, *Chem. Comm.* **2004**, 1768-1769.

## 7. Referências Bibliográficas

---

- [45] M. Li, P. J. Pham, C. U. Pittman Jr, T. Li, *Micro. Meso. Mater.* **2009**, *117*, 436-443.
- [46] M. J. Nasab, A. R. Kiasat, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 75491-75499.
- [47] T. Selvam, A. Machoke, W. Schwieger, *Appl. Catal. A* **2012**, *445-446*, 92-101.
- [48] J. Lemus, J. Palomar, M. Gilarranz, J. Rodriguez, *Adsorption* **2011**, *17*, 561-571.
- [49] a) Y. Gu, G. Li, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 817-847; b) H. P. Steinrück, J. Libuda, P. Wasserscheid, T. Cremer, C. Kolbeck, M. Laurin, F. Maier, M. Sobota, P. S. Schulz, M. Stark, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2571-2587.
- [50] C. DeCastro, E. Sauvage, M. H. Valkenberg, W. F. Hölderich, *J. Catal.* **2000**, *196*, 86-94.
- [51] a) C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski, R. A. Cook, *Chem. Comm.* **2002**, 3010-3011; b) A. Riisager, P. Wasserscheid, R. van Hal, R. Fehrmann, *J. Catal.* **2003**, *219*, 452-455; c) A. Riisager, R. Fehrmann, S. Flicker, R. van Hal, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2005**, *44*, 815-819; d) M. Haumann, M. Jakuttis, S. Werner, P. Wasserscheid, *J. Catal.* **2009**, *263*, 321-327; e) S. Werner, N. Szesni, M. Kaiser, R. W. Fischer, M. Haumann, P. Wasserscheid, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1399-1402.
- [52] a) M. Ruta, G. Laurenczy, P. J. Dyson, L. Kiwi-Minsker, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17814-17819; b) M. A. Gelesky, C. W. Scheeren, L. Foppa, F. A. Pavan, S. L. P. Dias, J. Dupont, *Biomacromol.* **2009**, *10*, 1888-1893; c) K. V. Kovtunov, V. V. Zhivonitko, L. Kiwi-Minsker, I. V. Koptug, *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 5764-5766; d) M. Gruttadauria, L. F. Liotta, A. M. P. Salvo, F. Giacalone, V. LaParola, C. Aprile, R. Noto, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2119-2130.
- [53] L. Foppa, L. Luza, A. Gual, D. E. Weibel, D. Eberhardt, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2827-2834.
- [54] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, *Thin Films Material Technology: Sputtering of Compound Materials*, Springer, **2004**.
- [55] P. J. Kelly, R. D. Arnell, *Vacuum* **2000**, *56*, 159-172.

- [56] a) G.-x. Ye, Q.-r. Zhang, C.-m. Feng, H.-l. Ge, Z.-k. Jiao, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 14754-14757; b) H. Ge, C. Feng, G. Ye, Y. Ren, Z. Jiao, *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 5469-5471; c) M. Wagener, B. Günther, *J. Magn. Mater.* **1999**, *201*, 41-44.
- [57] a) T. Suzuki, K.-i. Okazaki, T. Kiyama, S. Kuwabata, T. Torimoto, *Electrochem.* **2009**, *77*, 636-638; b) S. Kuwabata, T. Tsuda, T. Torimoto, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3177-3188; c) H. Wender, L. F. de Oliveira, A. F. Feil, E. Lissner, P. Migowski, M. R. Meneghetti, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 7019-7021; d) Y. Hatakeyama, T. Morita, S. Takahashi, K. Onishi, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3279-3285; e) E. Vanecht, K. Binnemans, S. Patskovsky, M. Meunier, J. W. Seo, L. Stappers, J. Fransaer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5662-5671; f) C.-H. Liu, B.-H. Mao, J. Gao, S. Zhang, X. Gao, Z. Liu, S.-T. Lee, X.-H. Sun, S.-D. Wang, *Carbon* **2012**, *50*, 3008-3014.
- [58] a) T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe, Y. Honda, *J. Alloys Comp.* **2005**, *402*, 227-232; b) G. M. Veith, A. R. Lupini, S. J. Pennycook, G. W. Ownby, N. J. Dudney, *J. Catal.* **2005**, *231*, 151-158; c) Y. K. Mishra, S. Mohapatra, D. Kabiraj, B. Mohanta, N. P. Lalla, J. C. Pivin, D. K. Avasthi, *Scripta Materialia* **2007**, *56*, 629-632; d) H. Yamamoto, K. Hirakawa, T. Abe, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 2118-2121; e) T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi, *Energy Envir. Sci.* **2009**, *2*, 315-321.
- [59] L. Luza, A. Gual, C. P. Rambor, D. Eberhardt, S. R. Teixeira, F. Bernardi, D. L. Baptista, J. Dupont, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 18088-18091.
- [60] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heineman, **1997**.
- [61] Y. S. Chi, J. K. Lee, S.-g. Lee, I. S. Choi, *Langmuir* **2004**, *20*, 3024-3027.
- [62] a) E. Besson, A. Mehdi, C. Reye, R. J. P. Corriu, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4746-4752; b) L. Wang, S. Shylesh, D. Dehe, T. Philippi, G. Dörr, A. Seifert, Z. Zhou, M. Hartmann, R. N. Klupp Taylor, M. Jia, S. Ernst, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 395-400.
- [63] Y. Jeon, J. Sung, C. Seo, H. Lim, H. Cheong, M. Kang, B. Moon, Y. Ouchi, D. Kim, *The J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4735-4740.

- [64] a) R. M. Almeida, T. A. Guiton, C. G. Pantano, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *119*, 238-241; b) I. Montero, L. Galán, O. Najmi, J. M. Albella, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 4881-4884.
- [65] a) T. Buffeteau, J. Grondin, Y. Danten, J.-C. Lassègues, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 7587-7592; b) T. Buffeteau, J. Grondin, J.-C. Lassègues, *Appl. Spec.* **2010**, *64*, 112-119.
- [66] a) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619; b) G. P. Androustopoulos, C. E. Salmas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3764-3777; c) M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1059-1073.
- [67] L. T. Zhuravlev, *Coll. Surf. A* **2000**, *173*, 1-38.
- [68] F. Bernardi, G. H. Fecher, M. C. M. Alves, J. Morais, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 912-917.
- [69] a) Y. Sohn, D. Pradhan, K. T. Leung, *ACS Nano* **2010**, *4*, 5111-5120; b) A. M. Venezia, L. F. Liotta, G. Pantaleo, V. La Parola, G. Deganello, A. Beck, Z. Koppány, K. Frey, D. Horváth, L. Guzzi, *Appl. Catal. A* **2003**, *251*, 359-368.
- [70] M. G. Mason, L. J. Gerenser, S. T. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 288-291.
- [71] T. Wu, W. E. Kaden, W. A. Kunkel, S. L. Anderson, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 2764-2770.
- [72] a) E. T. Silveira, A. P. Umpierre, L. M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, S. R. Teixeira, P. F. P. Fichtner, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3734-3740; b) A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, B. S. K. Gorle, P. Wasserscheid, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 9853-9859.
- [73] M. G. Volkhonskii, V. A. Likholobov, Y. I. Yermakov, *React. Kinet. Catal. Lett* **1982**, *21*, 213-218.
- [74] a) M. Ooe, M. Murata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 999-1002; b) P. P. Zweni, H. Alper, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 725-731; c) T. Mizugaki, M. Murata, S. Fukubayashi, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Comm.* **2008**, 241-243; d) C. Ornelas, J. R. Aranzaes, L. Salmon, D. Astruc, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 50-64.

## 7. Referências Bibliográficas

---

- [75] F. Meemken, A. Baiker, J. Dupré, K. Hungerbühler, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 344-354.
- [76] a) L. Luza, A. Gual, J. Dupont, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 702-710; b) S. Carrà, P. Beltrame, V. Ragaini, *J. Catal.* **1964**, *3*, 353-362.



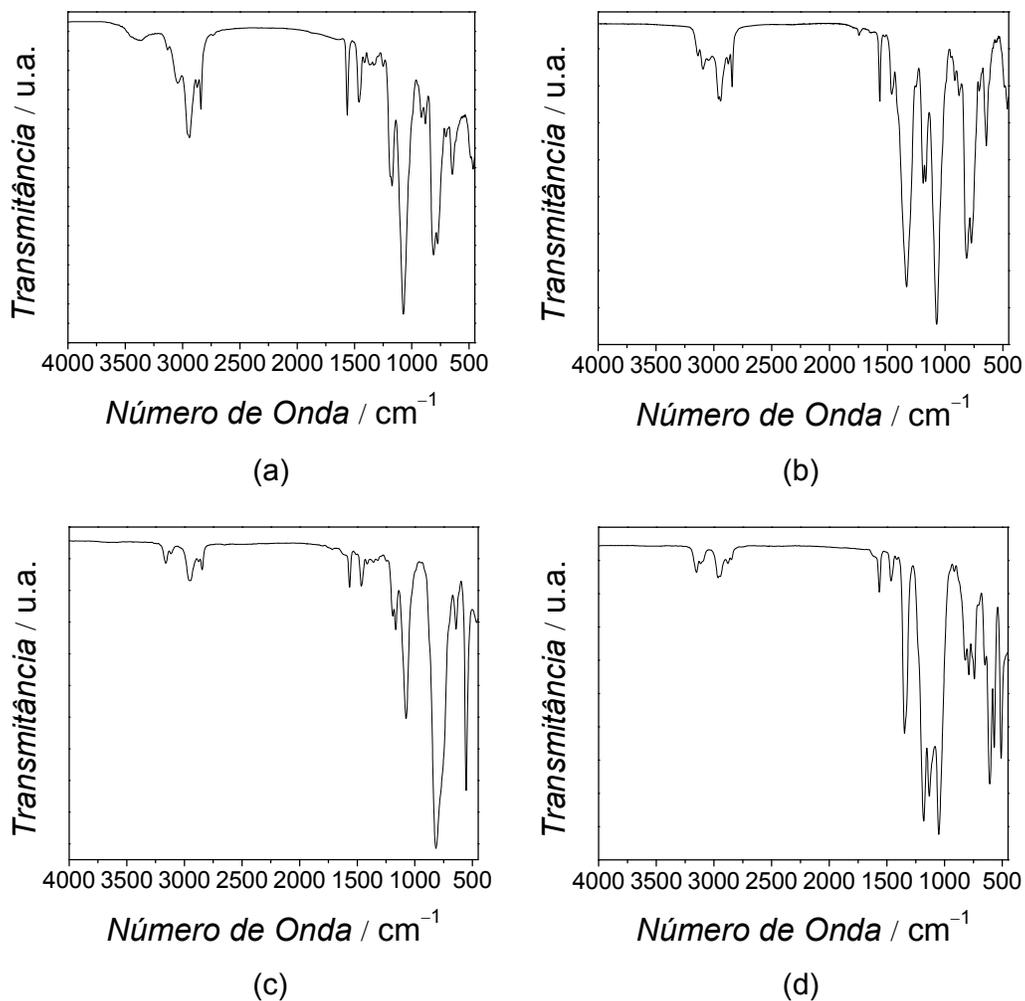


Figura A1. Espectros de FT-IR dos líquidos iônicos (a) **B1** (b) **B2**, (c) **B3** e (d) **B4**.

Tabela A1. Dados de FT-IR dos líquidos iônicos **B1–B4**.

Atribuição	Número de Onda/ cm <sup>-1</sup>			
	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>	<b>B4</b>
$\nu$ (O-H)	3441	3449	3450	3447
$\nu$ (=C-H)	3150	3153	3156	3152
$\nu_{as}$ (C-H)	2970	2971	2968	2972
$\nu_{as}$ (C-H)	2942	2943	2942	2941
$\nu$ (C-H)	2882	2880	2880	2882
$\delta$ (H-O-H)	1644	1652	1650	1647
$\nu$ (C=N)	1567	1570	1570	1572
$\nu$ (C=C)	1567	1570	1570	1572
$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	1461	1466	1462	1462
$\nu$ (N-O)	—	1385	—	—
$\nu_{as}$ (SO <sub>2</sub> )	—	—	—	1350
$\nu_{as}$ (SO <sub>2</sub> )	—	—	—	1330
$\nu_{as}$ (CF <sub>3</sub> )	—	—	—	1209
$\nu$ (S-N-S)	—	—	—	1062
$\nu$ (Si-OH)	961	963	965	961
$\nu$ (P-F)	—	—	849	—
$\nu_{as}$ (P-F)	—	—	745	—

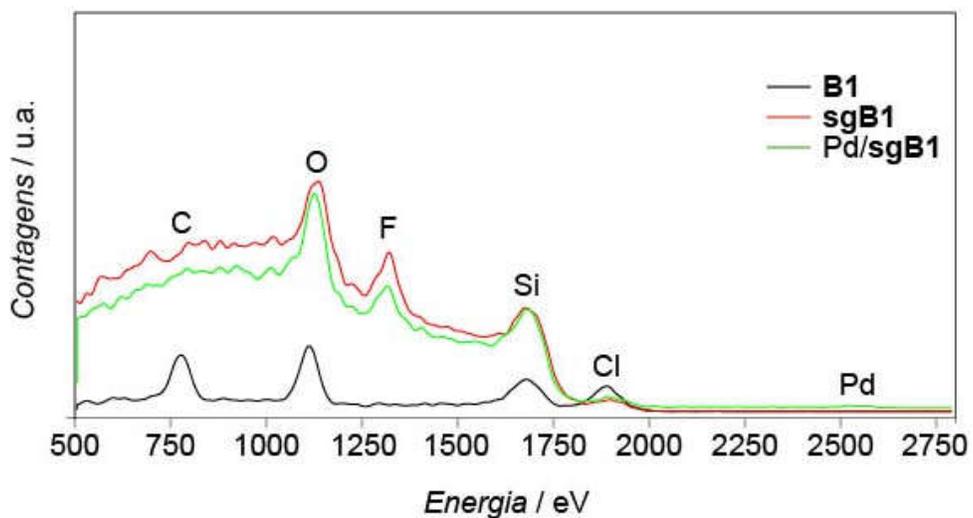


Figura A2. Espectros de LEIS completos do LI **B1**, do suporte **sgB1** e do catalisador **Pd/sgB1**.

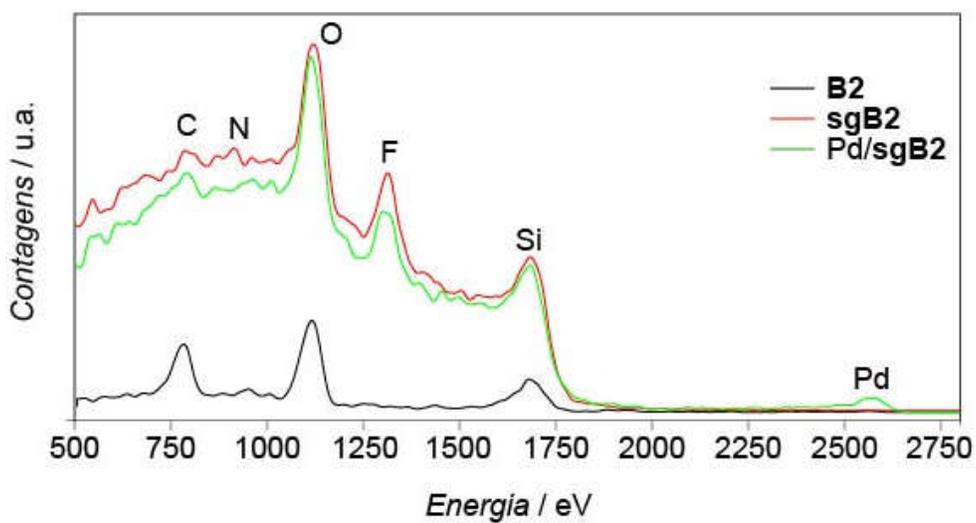


Figura A3. Espectros de LEIS completos do LI **B2**, do suporte **sgB2** e do catalisador **Pd/sgB2**.

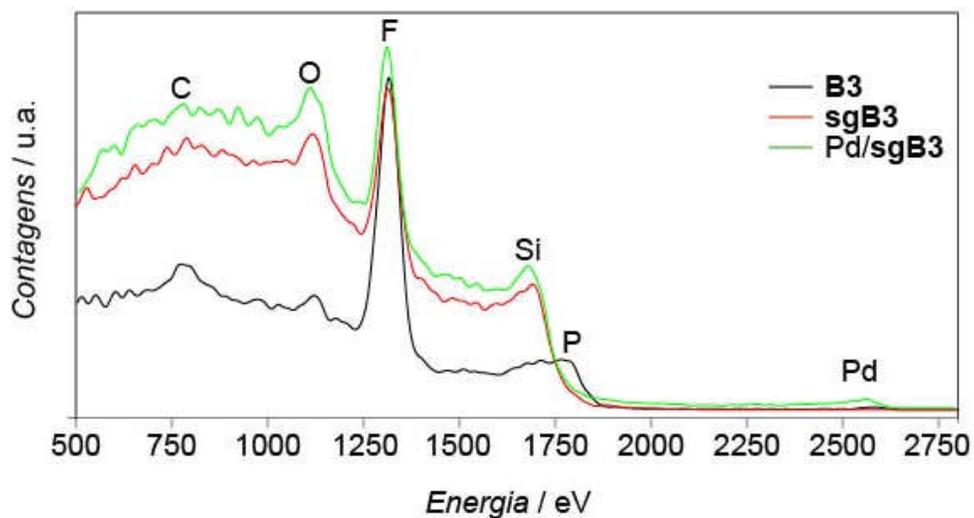


Figura A4. Espectros de LEIS completos do LI **B3**, do suporte **sgB3** e do catalisador **Pd/sgB3**.

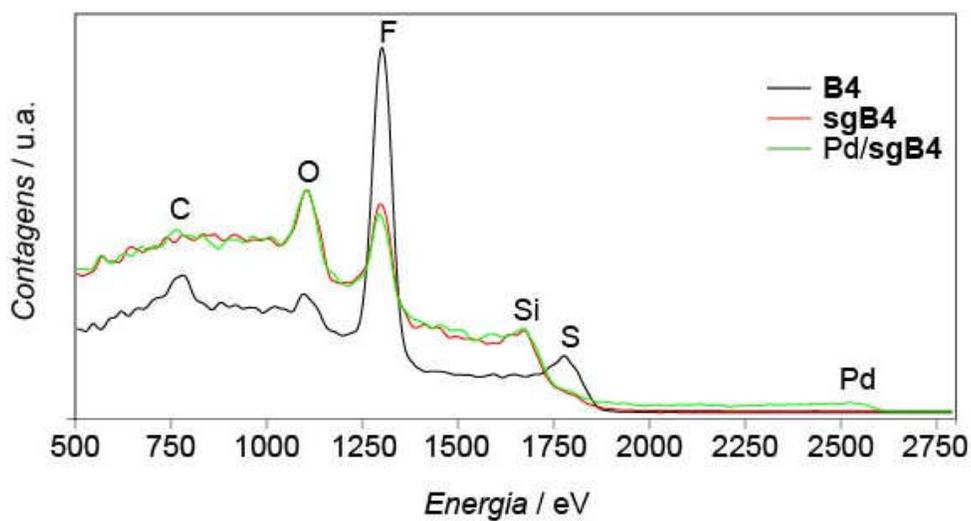


Figura A5. Espectros de LEIS completos do LI **B4**, do suporte **sgB4** e do catalisador **Pd/sgB4**.

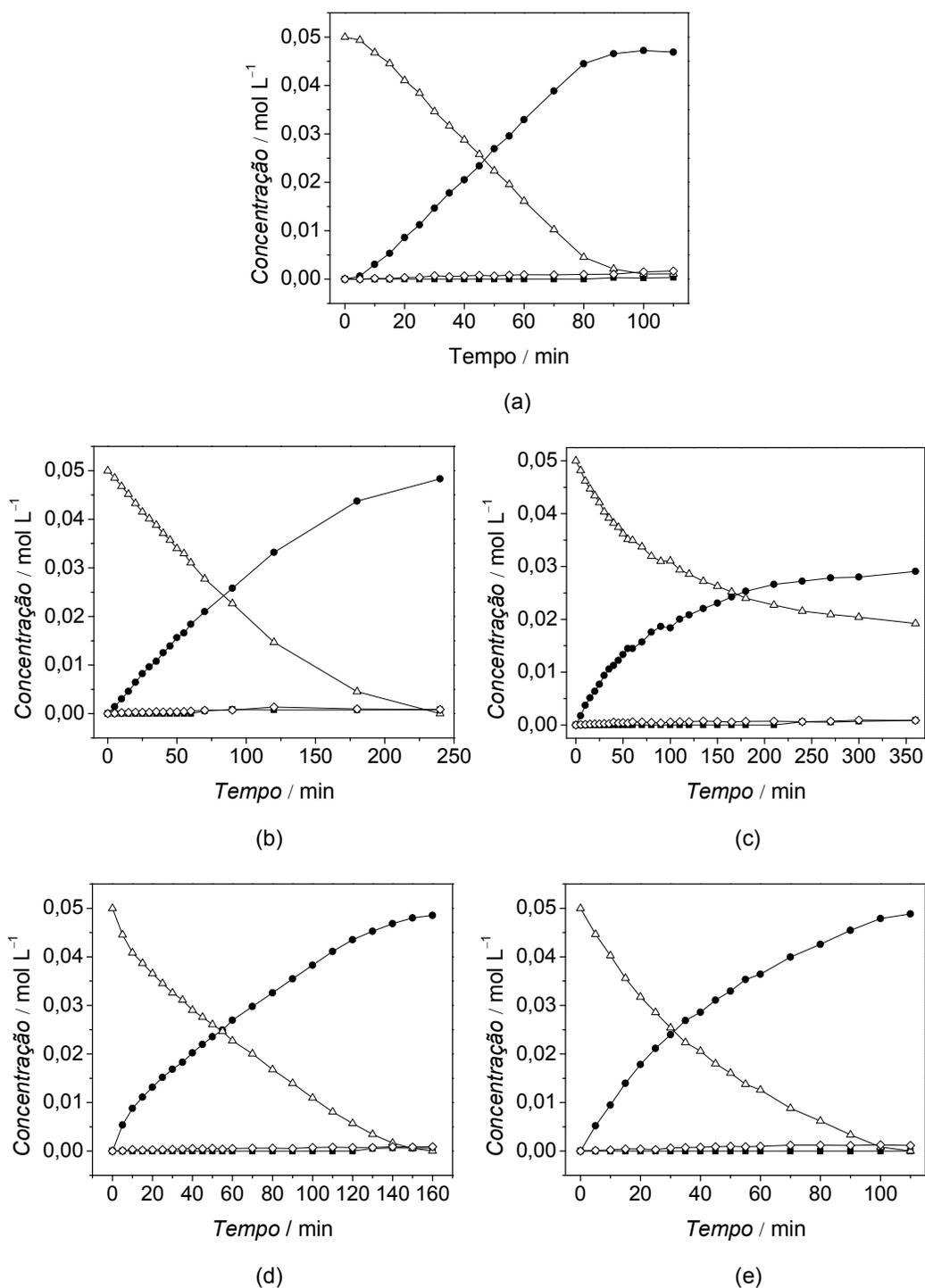


Figura A6. Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno pelos catalisadores (a) Pd/sg0, (b) Pd/sgB1, (c) Pd/sgB2, (d) Pd/sgB3 e (e) Pd/sgB4: TON vs. tempo [min], (-Δ-) 1,3-ciclohexadieno, (-●-) ciclohexeno, (-■-) ciclohexano e (-◇-) benzeno.

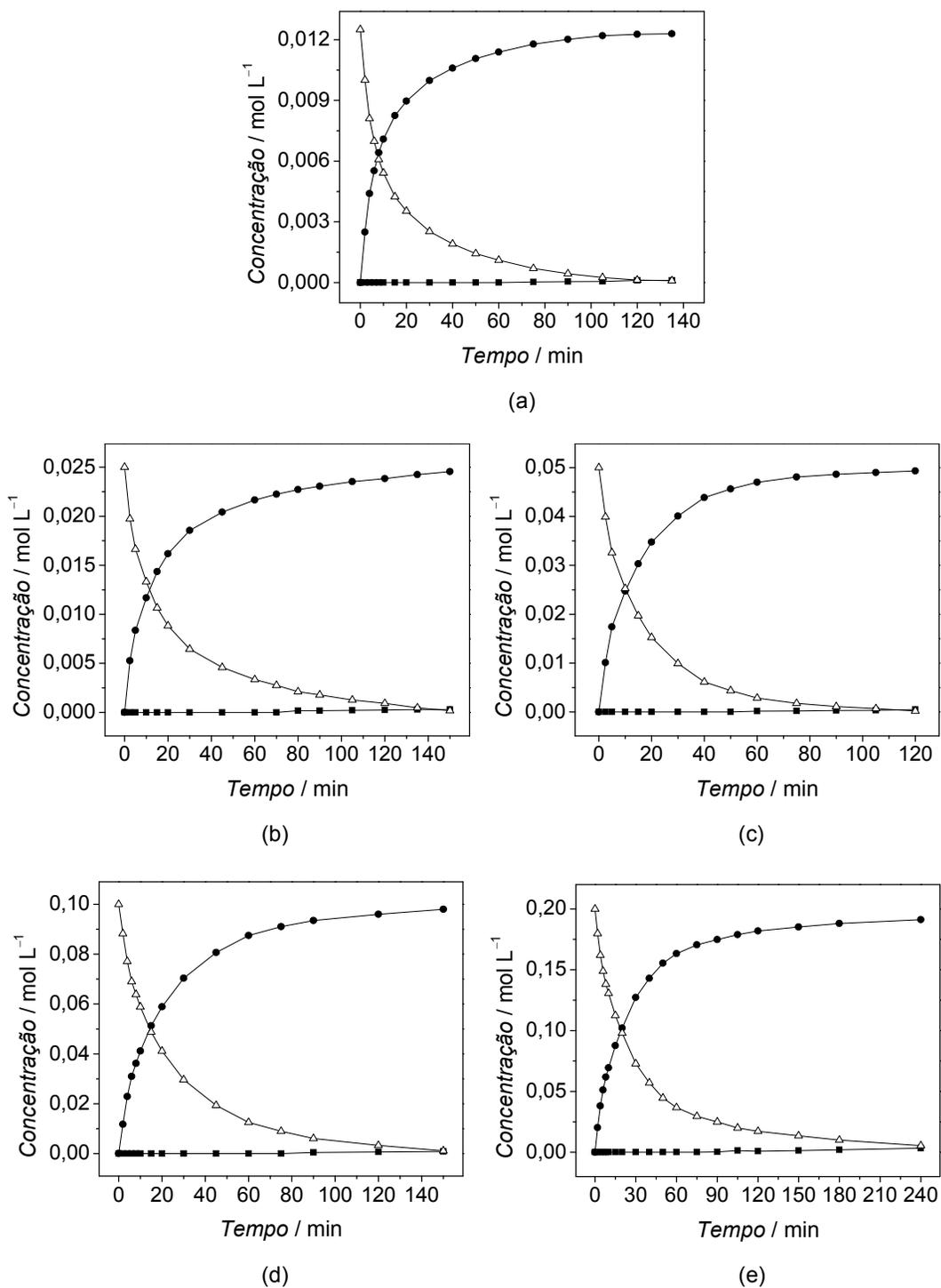


Figura A7. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno com o catalisador Pd/sgB3 a 40 °C e 2 bar de H<sub>2</sub> sob diferentes concentrações: (a) 0,0125, (b) 0,025, (c) 0,05, (d) 0,1 e 0,2 mol L<sup>-1</sup>: concentração [mol L<sup>-1</sup>] vs. tempo [min], (-Δ-) 1,3-ciclooctadieno, (-●-) cicloocteno e (-■-) ciclooctano.

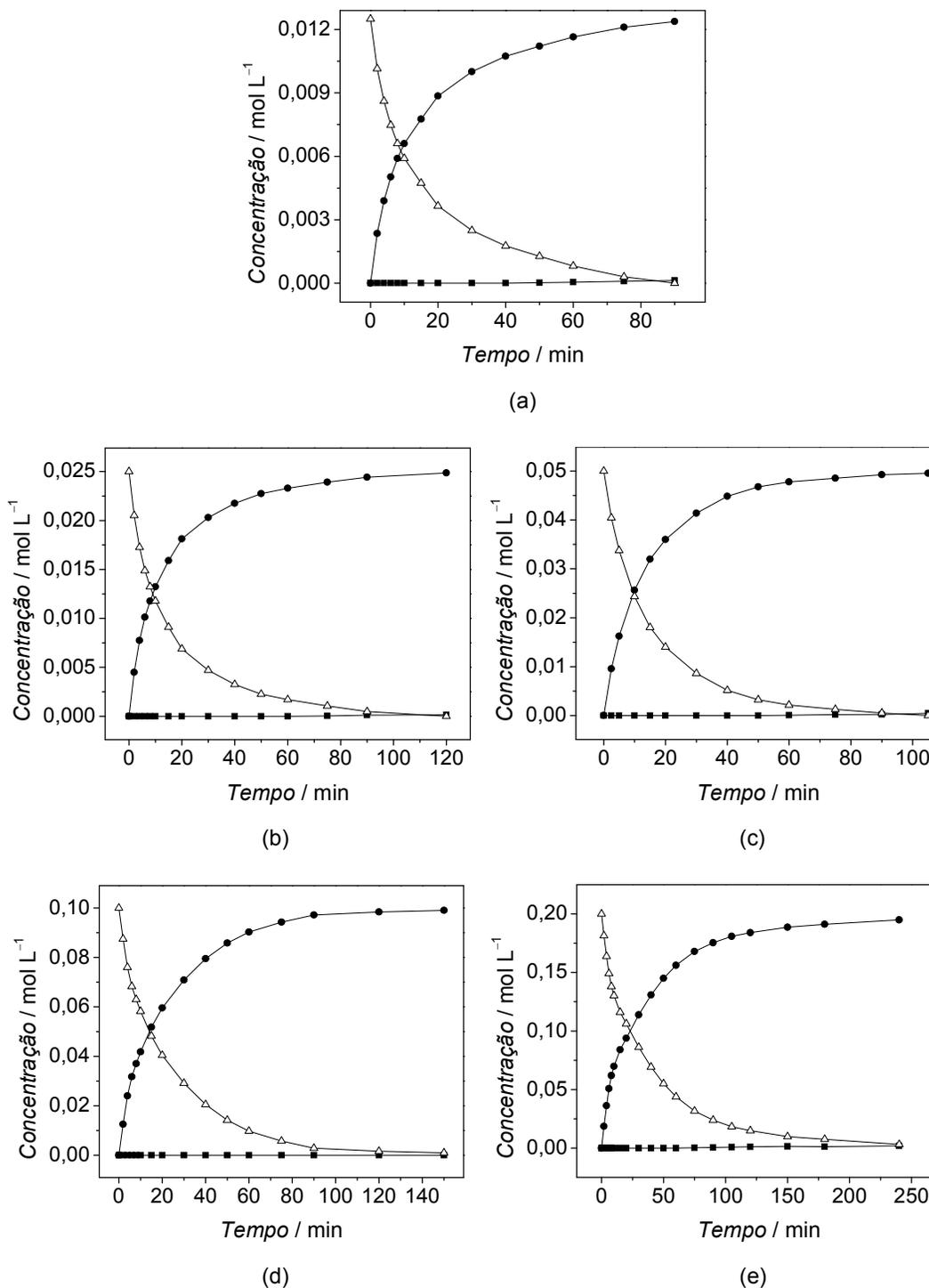


Figura A8. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno com o catalisador Pd/**sgB3** a 40 °C e 3 bar de H<sub>2</sub> sob diferentes concentrações: (a) 0,0125, (b) 0,025, (c) 0,05, (d) 0,1 e 0,2 mol L<sup>-1</sup>: concentração [mol L<sup>-1</sup>] vs. tempo [min], (-Δ-) 1,3-ciclooctadieno, (-●-) cicloocteno e (-■-) ciclooctano.

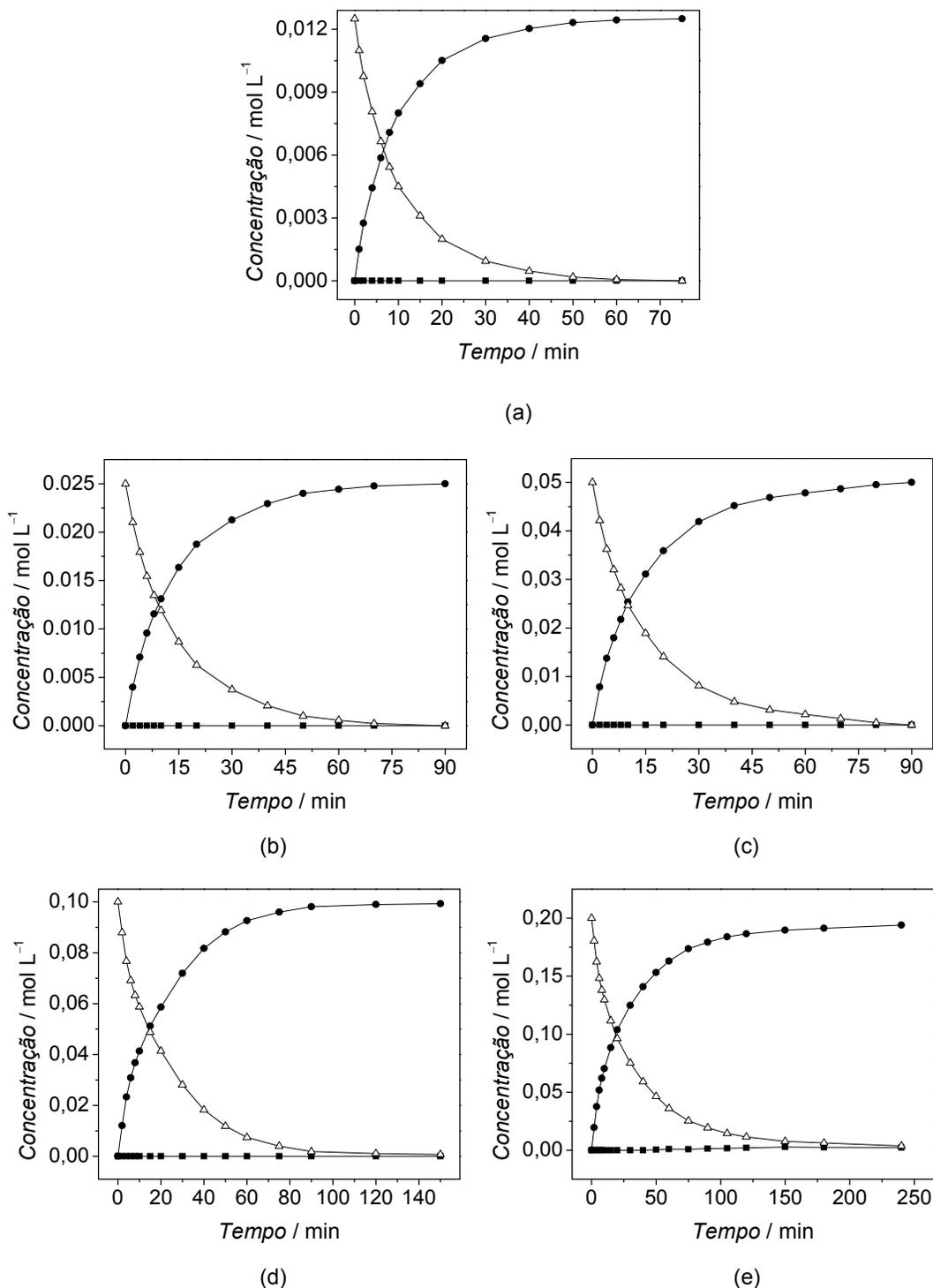


Figura A9. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno com o catalisador Pd/sgB3 a 40 °C e 4 bar de H<sub>2</sub> sob diferentes concentrações: (a) 0,0125, (b) 0,025, (c) 0,05, (d) 0,1 e 0,2 mol L<sup>-1</sup>: concentração [mol L<sup>-1</sup>] vs. tempo [min], (-Δ-) 1,3-ciclooctadieno, (-●-) cicloocteno e (-■-) ciclooctano.

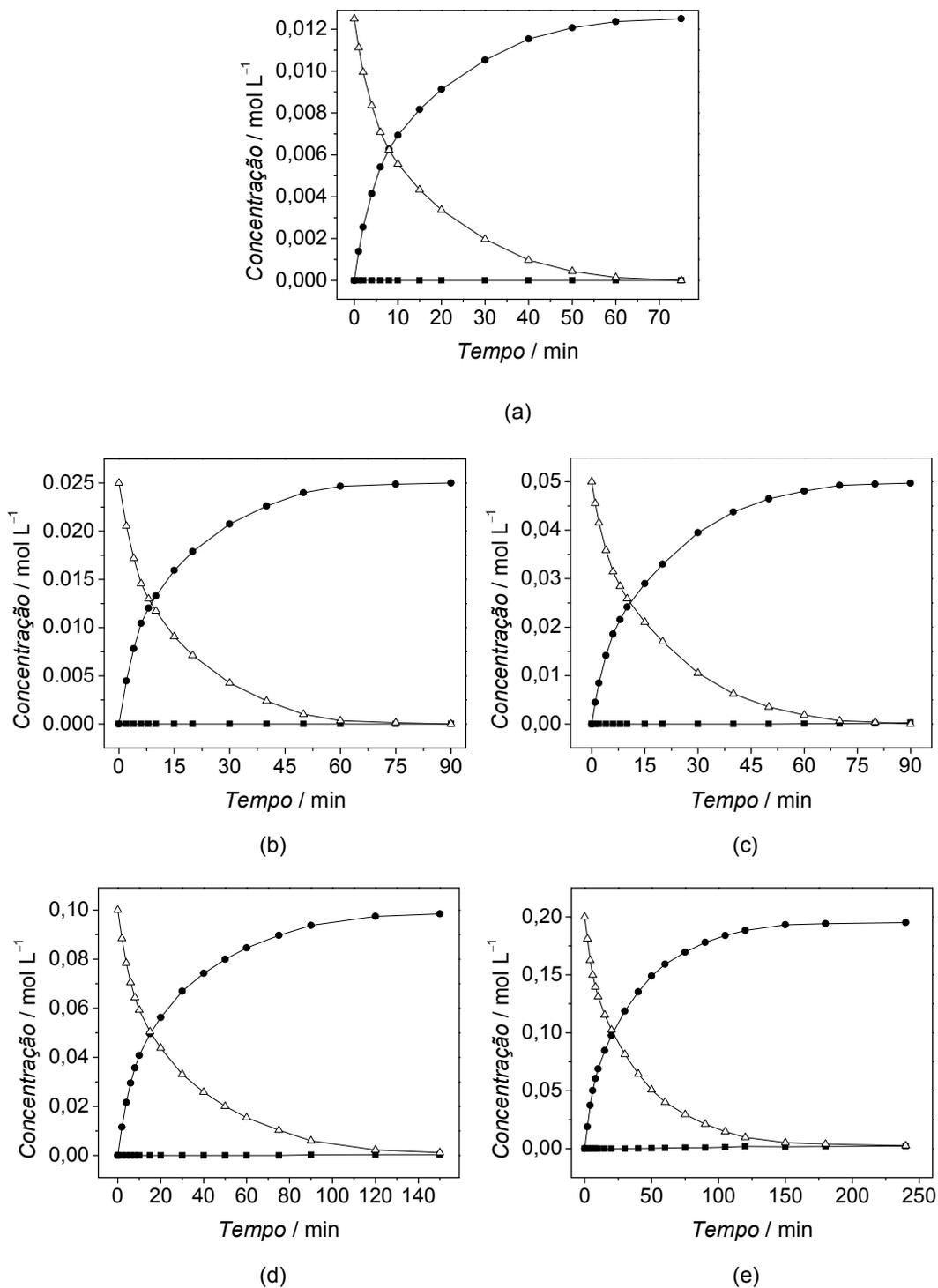


Figura A10. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno com o catalisador Pd/sgB3 a 40 °C e 5 bar de H<sub>2</sub> sob diferentes concentrações: (a) 0,0125, (b) 0,025, (c) 0,05, (d) 0,1 e 0,2 mol L<sup>-1</sup>: concentração [mol L<sup>-1</sup>] vs. tempo [min], (-Δ-) 1,3-ciclooctadieno, (-●-) cicloocteno e (-■-) ciclooctano.

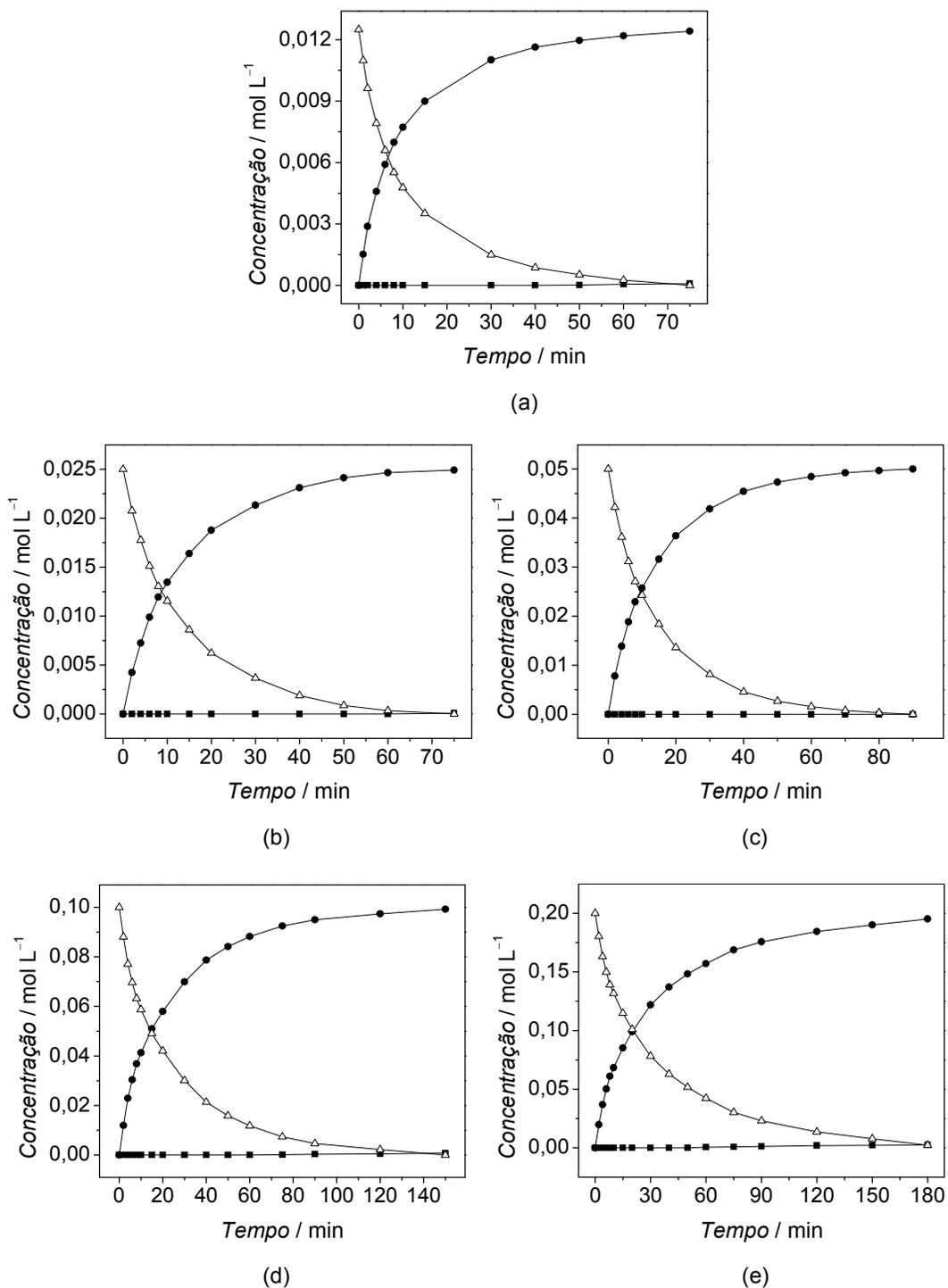


Figura A11. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno com o catalisador Pd/**sgB3** a 40 °C e 6 bar de H<sub>2</sub> sob diferentes concentrações: (a) 0,0125, (b) 0,025, (c) 0,05, (d) 0,1 e 0,2 mol L<sup>-1</sup>: concentração [mol L<sup>-1</sup>] vs. tempo [min], (-Δ-) 1,3-ciclooctadieno, (-●-) cicloocteno e (-■-) ciclooctano.

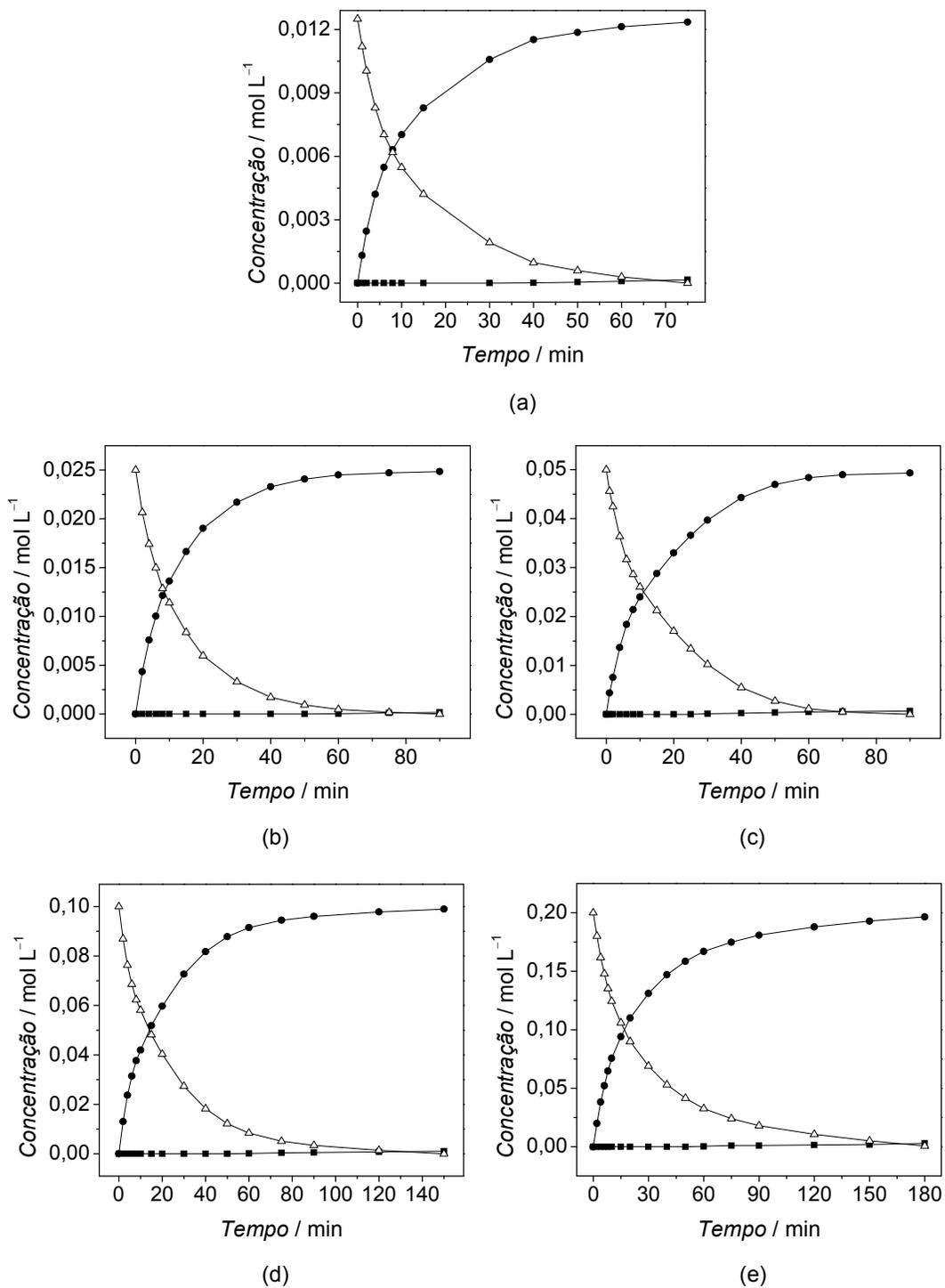


Figura A12. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno com o catalisador Pd/sgB3 a 40 °C e 8 bar de H<sub>2</sub> sob diferentes concentrações: (a) 0,0125, (b) 0,025, (c) 0,05, (d) 0,1 e 0,2 mol L<sup>-1</sup>: concentração [mol L<sup>-1</sup>] vs. tempo [min], (-Δ-) 1,3-ciclooctadieno, (-●-) cicloocteno e (-■-) ciclooctano.

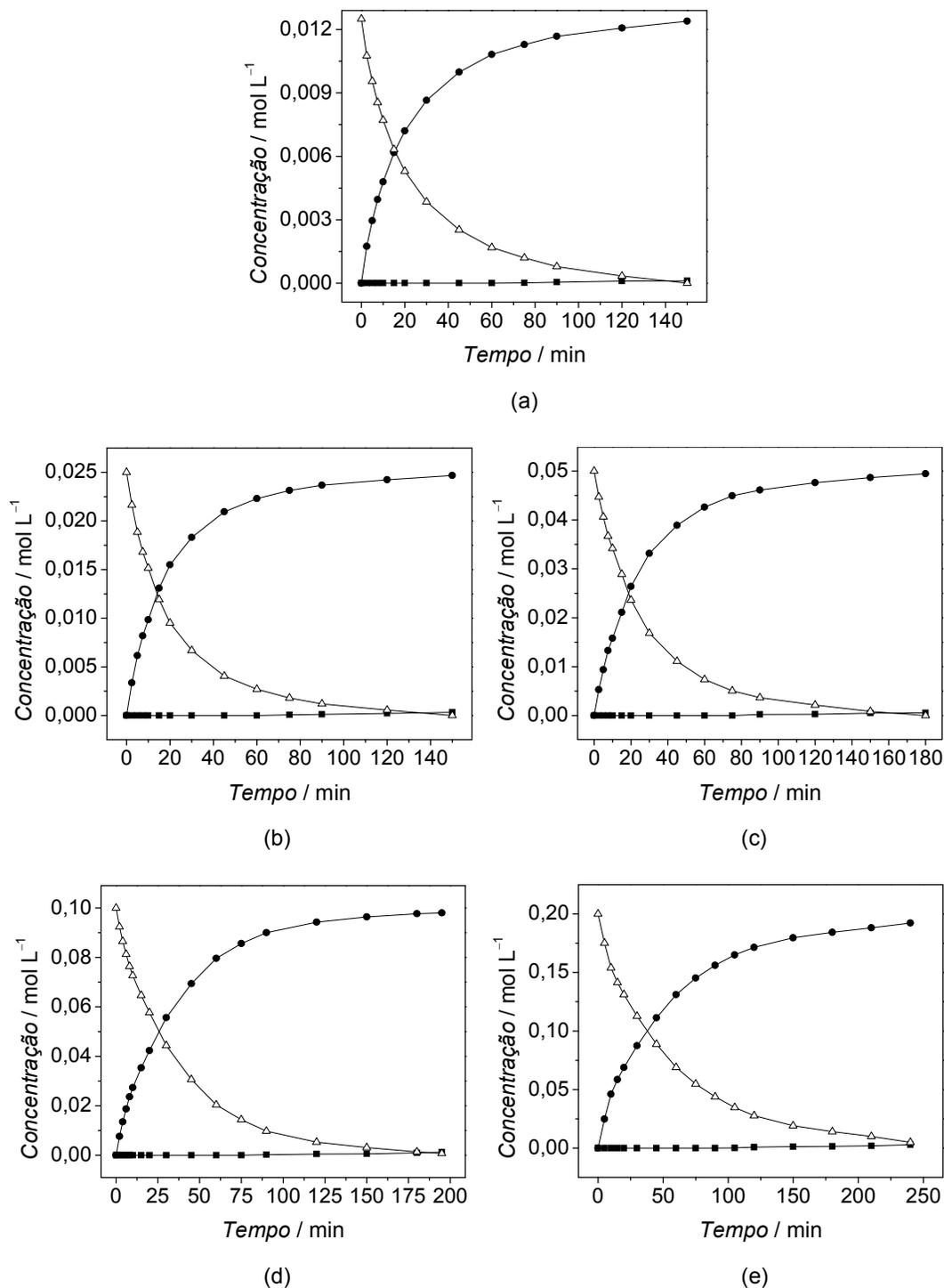


Figura A13. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno com o catalisador Pd/sgB3 a 20 °C e 4 bar de H<sub>2</sub> sob diferentes concentrações: (a) 0,0125, (b) 0,025, (c) 0,05, (d) 0,1 e 0,2 mol L<sup>-1</sup>: concentração [mol L<sup>-1</sup>] vs. tempo [min], (-Δ-) 1,3-ciclooctadieno, (-●-) cicloocteno e (-■-) ciclooctano.

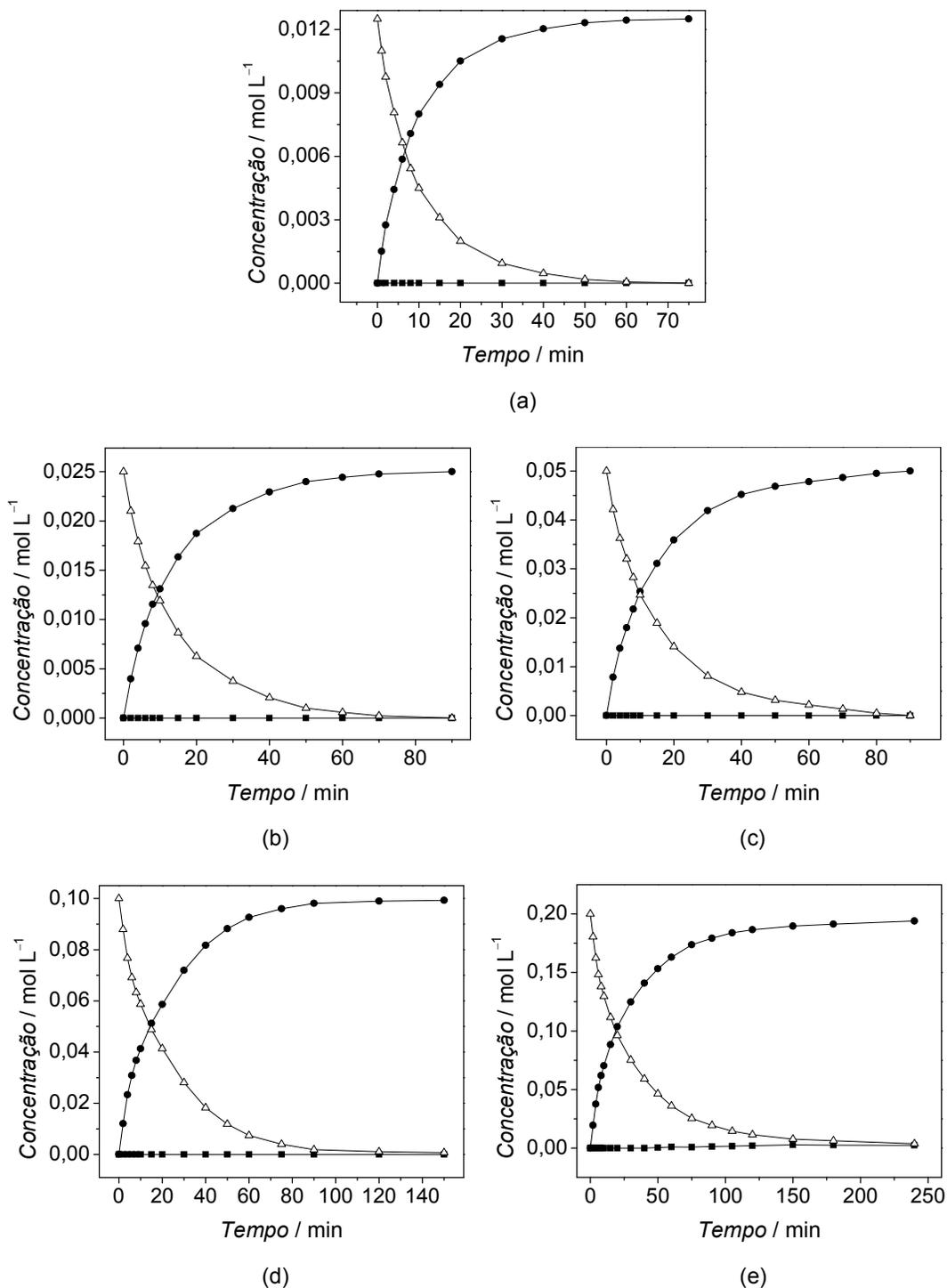


Figura A14. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno com o catalisador Pd/sgB3 a 40 °C e 4 bar de H<sub>2</sub> sob diferentes concentrações: (a) 0,0125, (b) 0,025, (c) 0,05, (d) 0,1 e 0,2 mol L<sup>-1</sup>: concentração [mol L<sup>-1</sup>] vs. tempo [min], (-Δ-) 1,3-ciclooctadieno, (-●-) cicloocteno e (-■-) ciclooctano.

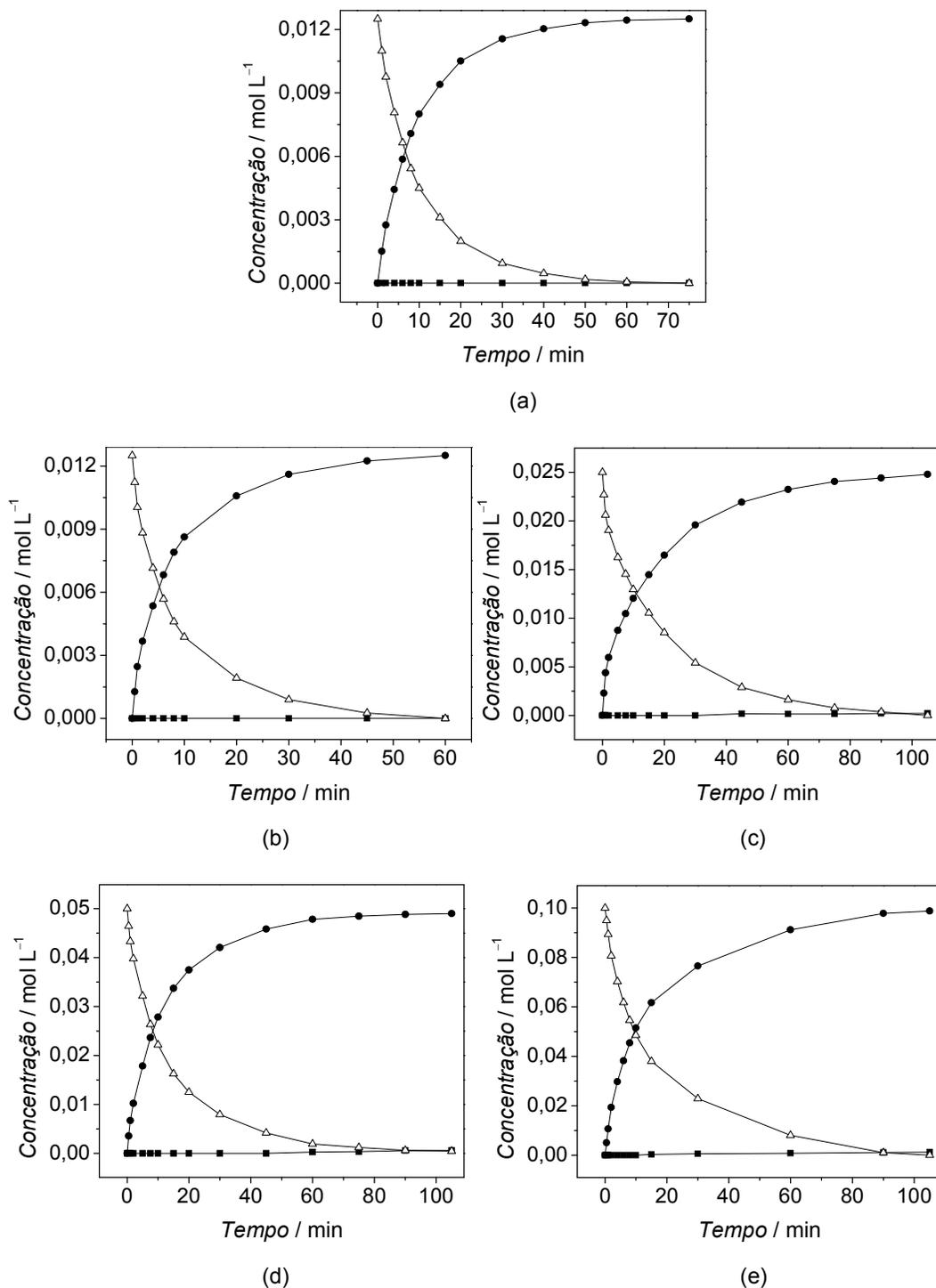


Figura A15. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno com o catalisador Pd/sgB3 a 60 °C e 4 bar de H<sub>2</sub> sob diferentes concentrações: (a) 0,0125, (b) 0,025, (c) 0,05, (d) 0,1 e 0,2 mol L<sup>-1</sup>: concentração [mol L<sup>-1</sup>] vs. tempo [min], (-Δ-) 1,3-ciclooctadieno, (-●-) cicloocteno e (-■-) ciclooctano.

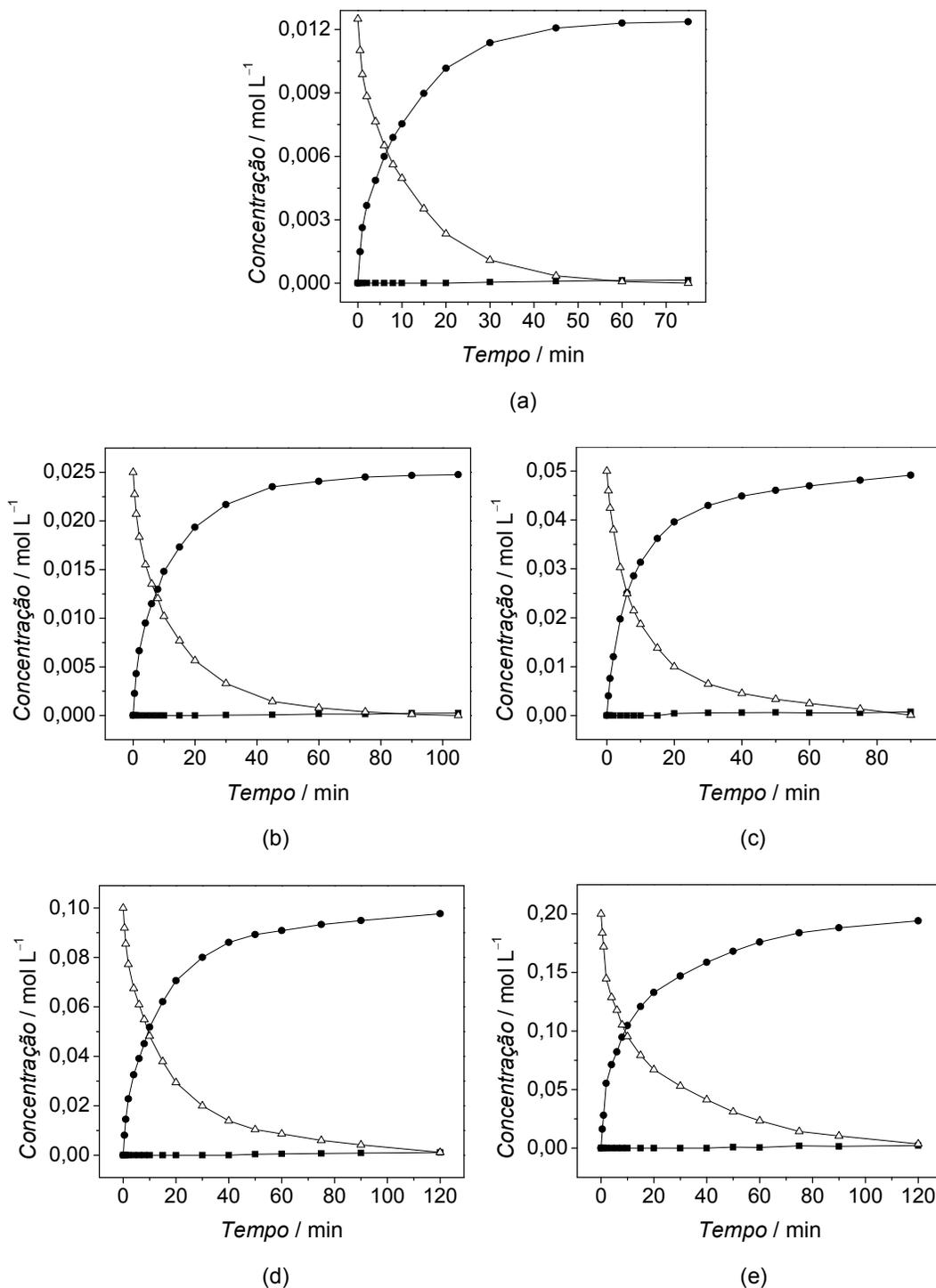


Figura A16. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno com o catalisador Pd/sgB3 a 80 °C e 4 bar de H<sub>2</sub> sob diferentes concentrações: (a) 0,0125, (b) 0,025, (c) 0,05, (d) 0,1 e 0,2 mol L<sup>-1</sup>: concentração [mol L<sup>-1</sup>] vs. tempo [min], (-Δ-) 1,3-ciclooctadieno, (-●-) cicloocteno e (-■-) ciclooctano.

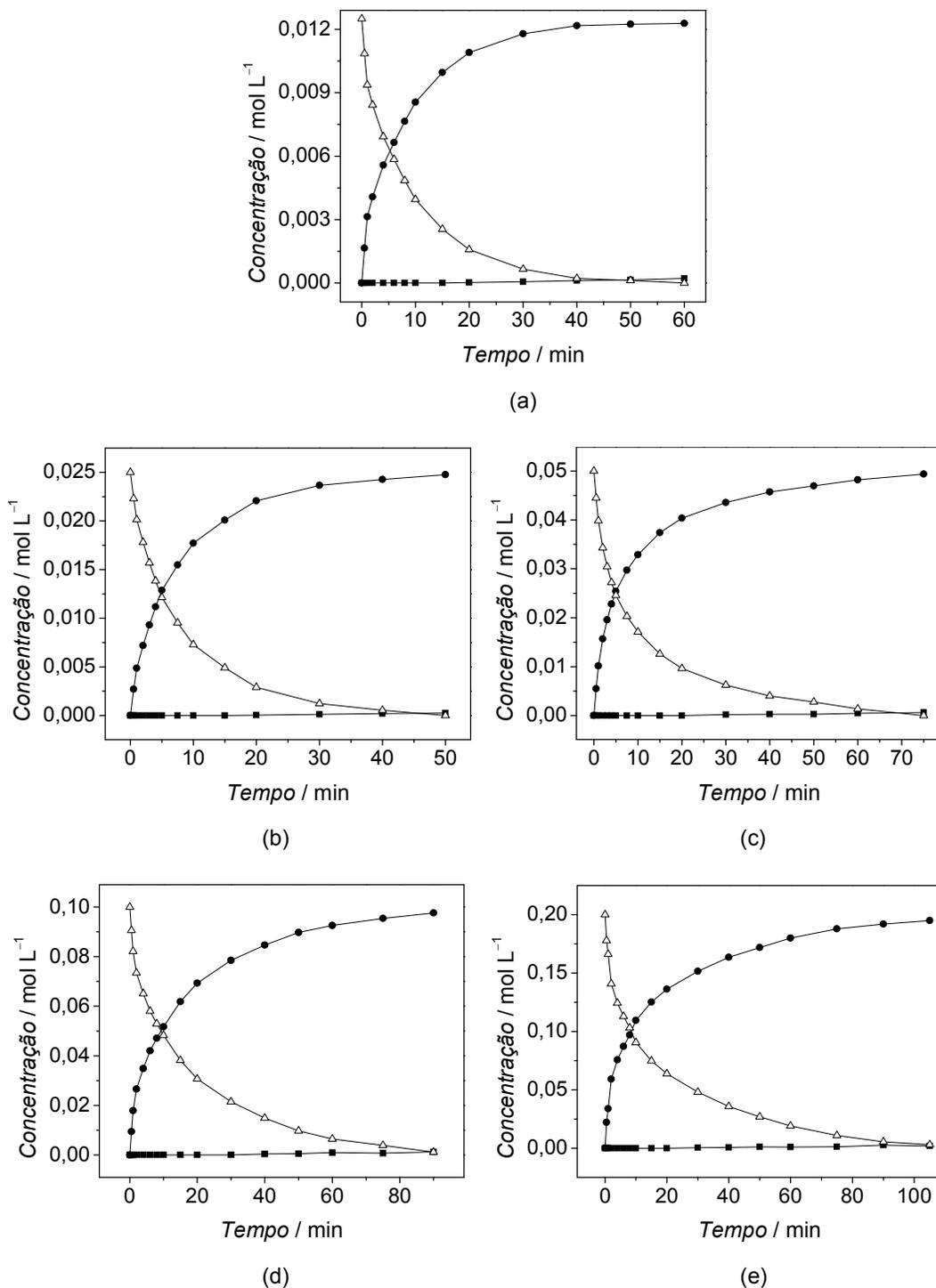


Figura A17. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno com o catalisador Pd/sgB3 a 100 °C e 4 bar de H<sub>2</sub> sob diferentes concentrações: (a) 0,0125, (b) 0,025, (c) 0,05, (d) 0,1 e 0,2 mol L<sup>-1</sup>: concentração [mol L<sup>-1</sup>] vs. tempo [min], (-Δ-) 1,3-ciclooctadieno, (-●-) cicloocteno e (-■-) ciclooctano.

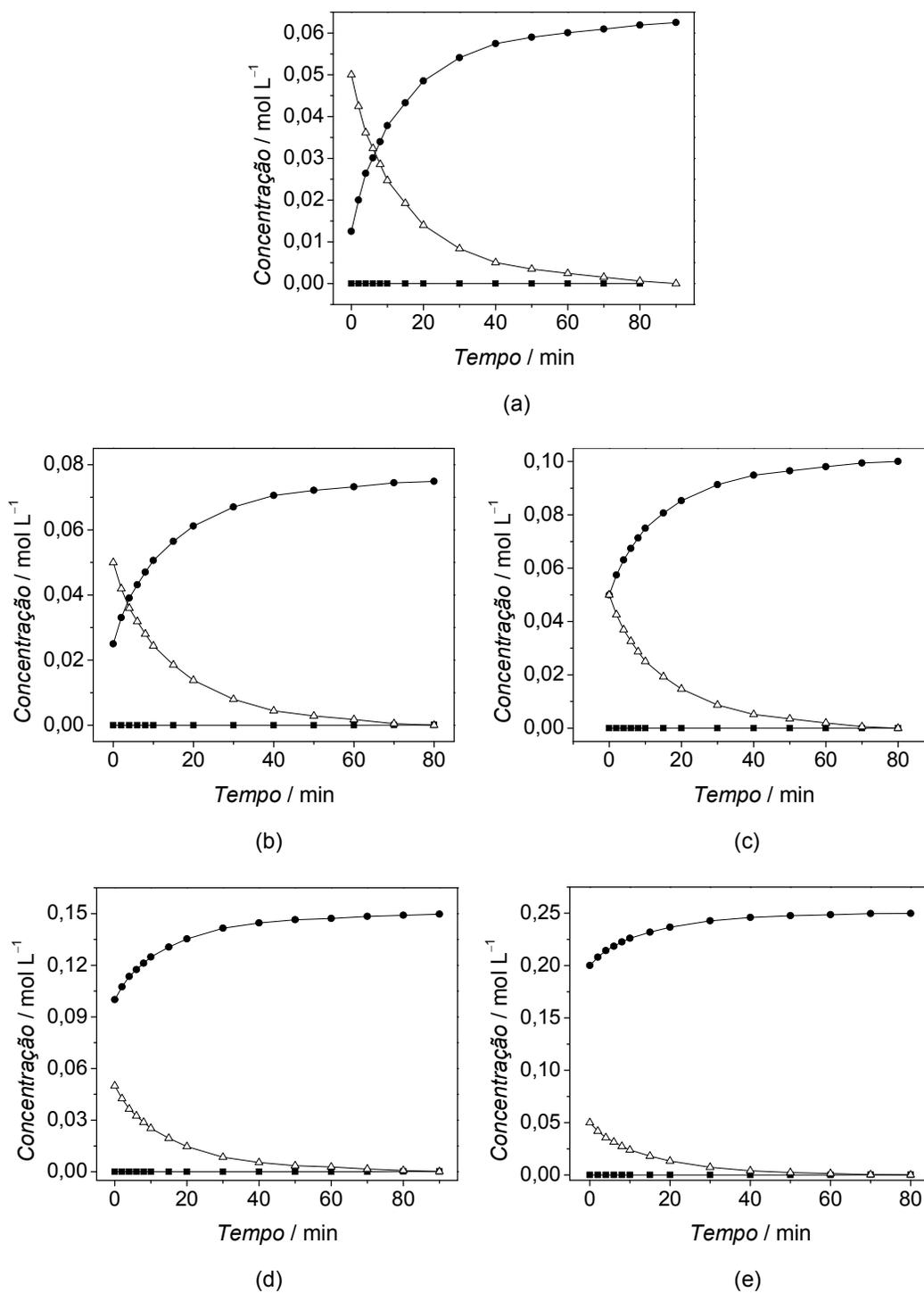


Figura A18. Hidrogenação seletiva do 1,3-ciclooctadieno com o catalisador Pd/sgB3 a 100 °C e 4 bar de H<sub>2</sub> sob diferentes concentrações de cicloocteno: (a) 0,0125, (b) 0,025, (c) 0,05, (d) 0,1 e 0,2 mol L<sup>-1</sup>: concentração [mol L<sup>-1</sup>] vs. tempo [min], (-Δ-) 1,3-ciclooctadieno, (-●-) cicloocteno e (-■-) ciclooctano.