



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



***Nanopartículas de Irídio em Líquidos Iônicos:
Síntese, Caracterização e Aplicação em
Reações de Hidrogenação Catalítica***

Tese de Doutorado

Glédison Santos da Fonseca

Porto Alegre, 2005

“I'm a wheel, I'm a wheel
I can roll, I can feel
And you can't stop me turning
Cause I'm the sun, I'm the sun
I can move, I can run
But you'll never stop me burning
Come down with fire
Life my spirit higher
Someone's screaming my name
Come and make me holy again
I'm the man on the silver mountain”
Ronnie James Dio, Rainbow, 1975.

Tese dedicada ao Prof. Dr. Jairton Dupont

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre setembro de 2000 e novembro de 2004, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob a orientação do professor Dr. Jairton Dupont. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Victor Luís dos Santos Teixeira da Silva

Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera

Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza

Glédison Santos da Fonseca

Artigos publicados em revistas científicas no período decorrente da presente tese de doutoramento

FONSECA, G. S.; Silveira, E. T.; Gelesky, M. A.; Dupont, J. Competitive Hydrogenation of Alkyl-Substituted Arenes by Transition-Metal Nanoparticles: Correlation with the Alkyl-Steric Effect. *Advanced Synthesis and Catalysis*, **2005**, *In Press*.

FONSECA, G. S.; SCHOLTEN, J. D.; DUPONT, J. Iridium Nanoparticles Prepared in Ionic Liquids: An Efficient Catalytic System for the Hydrogenation of Ketones. *Synlett*, **2004**, *9*, 1525.

FONSECA, G. S.; UMPIERRE, A. P.; FICHTNER, P. F. P.; TEIXEIRA, S. R.; DUPONT, J. The Use of Imidazolium Ionic Liquids for the Formation and Stabilization of Ir(0) and Rh(0) Nanoparticles: Efficient Catalysts for the Hydrogenation of Arenes. *Chemistry: A European Journal*, **2003**, *9*, 3263.

FONSECA, G. S.; UMPIERRE, A. P.; FICHTNER, P. F. P.; TEIXEIRA, S. R.; DUPONT, J. Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: Recyclable Catalysts for Biphasic Hydrogenation Reactions. *Journal of the American Chemical Society*. **2002**, *124*, 4228.

Artigos publicados no período sem referência ao trabalho de doutorado

FONSECA, G. S.; de SOUZA, R.F.; DUPONT, J. Biphasic Telomerization of 1,3-butadiene with HNEt₂ catalyzed by palladium/sulphonated-phosphine complexes. *Catalysis Communications*, **2002**, *3*, 377.

Trabalhos publicados em congressos:

FONSECA, G. S.; MACHADO, G.; DUPONT, J.; TEIXEIRA, S. R. Iridium Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids: Synthesis and Characterization by TEM.

BRAZILIAN MRS MEETING 2004 – III ENCONTRO DA SBPMat. 2004. Foz do Iguaçu.

FONSECA, G. S.; MACHADO, G.; DUPONT, J. Estudo da Morfologia de Nanopartículas de Metais de Transição em Líquidos Iônicos por MET. *OFICINA DE APLICAÇÕES DE LUZ SÍNCOTRON E MICROSCOPIAS EM CATÁLISE HETEROGÊNEA, 2004*, LNLS, Campinas.

FONSECA, G. S.; ALVES, M. C. M.; DUPONT, J. Nanopartículas de Iridio em Líquidos Iônicos: Síntese e Caracterização por DRX, MET e EARX. *Reunião Anual dos Usuários do Laboratório Nacional Luz Síncrotron. 2003*, LNLS, Campinas.

FONSECA, G.S.; FICHTNER, P. F. P; TEIXEIRA, S. R.; DUPONT, J. Utilização de Líquidos Iônicos para a Formação e Estabilização de Nanopartículas de Iridio: Um Eficiente Catalisador para a Hidrogenação de Arenos. *12 ° CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 2003*, Angra dos Reis.

FONSECA, G. S.; DUPONT, J. Iridium Nanoparticles in Ionic Liquids: Synthesis and Application in Hydrogenation Reactions. *XI BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY. 2002*, Ouro Preto.

FONSECA, G. S.; UMPIERRE, A. P.; DUPONT, J.; FICHTNER, P. F. P; TEIXEIRA, S R. Transition-Metal Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids: Recyclable Catalytic Systems for Biphasic Hydrogenation Reactions. *13 INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HOMOGENEOUS CATALYSIS. 2002*.Tarragona.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Jairton Dupont pela oportunidade oferecida em seu laboratório para o desenvolvimento desta tese e principalmente por sua amizade;

Aos meus pais por toda a colaboração e carinho demonstrados ao longo dos anos;

À Neiva por todo o carinho e paciência e também por colaborar nas feijoadas do laboratório;

À Dr. Giovanna Machado por sua colaboração na área de Microscopia Eletrônica de Transmissão e SAXS, mas principalmente por ter se tornado uma grande amiga pessoal;

Ao Prof. Dr. Sérgio Teixeira (Durão) por sua contribuição na área de Difração de raios-X e por alegrar o ambiente de trabalho com suas piadas;

Ao Prof. Dr. Faruk Nome, por sua atenção em me receber em Florianópolis em pleno verão, para discussões muito rentáveis de cinética;

Ao Prof. Dr. Roberto de Souza e Michele de Souza por estarem sempre disponíveis para qualquer tipo de discussão e por sua amizade, apesar de colorados;

Ao Prof. Dr. Adriano Monteiro pelas discussões sobre cromatografia gasosa e por sua amizade;

Ao Prof. Dr. Paulo Fichtner por sua contribuição na área de Microscopia Eletrônica de Transmissão encontrando as primeiras nanopartículas sintetizadas em líquidos iônicos;

À Dr. Maria do Carmo Alves e Dr. Jonder Moraes pelas contribuições na área de Absorção de raios-X e XPS respectivamente;

Ao colega e grande amigo Fabrício Flores por seus ensinamentos na área de informática e por me apresentar o milagroso *Fireworks* (de onde saíram praticamente todos os desenhos da tese), mais do que isso, por ter demonstrado ser um grande parceiro nos momentos bons, mas principalmente nos ruins;

Aos amigos Eduardo Schmitt e Carlos Serolli (boy) por tornarem os momentos de descontração e zikzira mais divertidos;

Aos colegas do Laboratório de Catálise Molecular por suas contribuições e por tornar a vida dentro do laboratório, ora muito boa, ora infernal;

Aos colegas Crestina Consorti e Alexandre Umpierre pelo tempo dispensado em discussões de cinética, as quais na maioria das vezes acabavam no “cafezinho”;

Aos colegas Edson Tarabal e Marcos Gelesky por sua contribuição no desenvolvimento do estudo de hidrogenações competitivas;

Ao Jackson Damiani pela colaboração na bancada;

À Alinne Bernd pela ajuda na revisão final;

Ao LNLS pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho (projeto: XAS1 – 1244);

Aos funcionários do Instituto de Química pela colaboração.

ÍNDICE GERAL

LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiv
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 <i>Catálise Homogênea e Heterogênea</i>	7
2.2 <i>Catálise Organometálica Bifásica</i>	7
2.2.1 Líquidos Iônicos.....	10
2.3 <i>Colóides</i>	12
2.4 <i>Nanotecnologia</i>	13
2.5 <i>Nanopartículas de Metais de Transição</i>	16
2.5.1 Números Mágicos Aplicados a Nanopartículas de Metais de Transição.....	20
2.5.2 Estabilização de Nanopartículas de Metais de Transição.....	22
2.5.2.1 Estabilização Eletrostática.....	23
2.5.2.2 Estabilização Estérica.....	23
2.5.2.3 Estabilização Eletroestérica.....	25
2.5.3 Métodos de Síntese.....	25
2.5.3.1 Redução Química de Sais Metálicos.....	26
2.6 <i>Métodos de Caracterização</i>	43
2.6.1 Difração de Raios-X (<i>DRX</i>).....	43
2.6.2 Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (<i>SAXS</i>).....	45
2.6.3 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (<i>XAS</i>).....	47
2.6.3.1 Espectroscopia de Absorção de Raios-X da Borda de Absorção (<i>XANES</i>)... 50	
2.6.3.2 Espectroscopia de Absorção de Raios-X da Estrutura Fina (<i>EXAFS</i>).....	50
2.6.4 Microscopia eletrônica de Transmissão (<i>MET</i>).....	54
2.6.5 Difração Eletrônica.....	57
2.6.6 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X (<i>XPS</i>).....	58
3. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS.....	62
3.1 <i>Nanopartículas de Ir(0) Sintetizadas em BMI.PF₆</i>	63
3.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	63
3.1.1.1 Preparação das Amostras.....	63

3.1.1.2	Análise das Micrografias.....	64
3.1.2	Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS) e Difração Eletrônica	67
3.1.3	DRX.....	68
3.1.4	XPS.....	69
3.2	<i>Nanopartículas de Ir(0) Sintetizadas em BMI.BF₄</i>	71
3.2.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão	71
3.2.1.1	Análise das Micrografias.....	71
3.2.2	Difração Eletrônica.....	73
3.2.3	DRX.....	73
3.3	<i>Nanopartículas de Irídio(0) Sintetizadas em BMI.CF₃SO₃</i>	74
3.3.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão	75
3.3.1.1	Análise das Micrografias.....	75
3.3.2	Difração Eletrônica.....	77
3.3.3	DRX.....	78
3.3.4	XPS.....	78
3.4	XAS.....	80
3.4.1	Procedimento Experimental.....	80
3.4.2	Resultados e Discussão.....	81
3.5	SAXS	86
3.5.1	Procedimento Experimental.....	86
3.5.2	Resultados e Discussão.....	86
3.6	<i>Cálculo da Estrutura das Nanopartículas Segundo os Números Mágicos</i>	91
3.7	<i>Teste do Mercúrio</i>	92
3.8	<i>Conclusões</i>	93
4.	HIDROGENAÇÃO DE ALQUENOS.....	96
4.1	<i>Introdução</i>	97
4.2	<i>Resultados e Discussão</i>	98
4.3	<i>Conclusões</i>	132
5.	HIDROGENAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS.....	134
5.1	<i>Introdução</i>	135
5.2	<i>Resultados e Discussão</i>	136
5.3	<i>Conclusões</i>	148

6. HIDROGENAÇÃO DE CETONAS.....	150
6.1 <i>Introdução</i>	151
6.2 <i>Resultados e Discussão</i>	152
6.3 <i>Conclusões</i>	161
7. HIDROGENAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS FUNCIONALIZADOS.....	163
7.1 <i>Introdução</i>	164
7.2 <i>Resultados e Discussão</i>	165
7.3 <i>Conclusões</i>	176
8. HIDROGENAÇÃO COMPETITIVA DE ALQUILBENZENOS.....	178
8.1 <i>Introdução</i>	179
8.2 <i>Resultados e Discussão</i>	181
8.2.1 <i>Considerações Iniciais</i>	181
8.2.2 <i>Reações de Hidrogenação Competitivas: Determinação da Constante de Seletividade (S)</i>	182
8.2.3 <i>Relações lineares de Energia Livre</i>	187
8.3 <i>Conclusões</i>	201
9. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	203
9.1 <i>Considerações Gerais</i>	204
9.1.1 <i>Procedimentos Experimentais Gerais</i>	205
9.2 <i>Síntese dos líquidos Iônicos</i>	206
9.2.1 <i>Considerações Gerais</i>	206
9.2.2 <i>Cloreto de 1-<i>n</i>-butil-3-metilimidazólio</i>	206
9.2.3 <i>Hexafluorofosfato de 1-<i>n</i>-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆)</i>	207
9.2.4 <i>Tetrafluoroborato de 1-<i>n</i>-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄)</i>	207
9.2.5 <i>Trifluorometanosulfonato de 1-<i>n</i>-butil-3-metilimidazol (BMI.CF₃SO₃)</i>	208
9.3 <i>Síntese das Nanopartículas de Iridio (0)</i>	208
9.4 <i>Testes Catalíticos</i>	210
9.4.1 <i>Reações de Hidrogenação em Sistema Bifásico</i>	210
9.4.1.1 <i>Nanopartículas preparadas in situ (condições gerais)</i>	210
9.4.1.2 <i>Nanopartículas redispersas no líquido iônico (condições gerais)</i>	210
9.4.2 <i>Reações de Hidrogenação em Sistema sem Solvente</i>	211
9.4.2.1 <i>Reações de hidrogenação isoladas</i>	211

9.4.2.2	Reações de hidrogenação competitivas	211
10.	CONCLUSÕES	212
11.	REFERÊNCIAS	218

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1. Sistema bifásico de hidrogenação de uma olefina catalisada por um metal de transição miscível em líquido iônico. 8
- Figura 2. Representação esquemática dos níveis eletrônicos em um complexo mononuclear (a), nanopartícula (b), e aglomerado metálico (c). Figura extraída da referência 68. 18
- Figura 3. Estrutura de um cubo-octaedro mostrando o número mágico v_1 (13) o qual corresponde a 13 átomos totais, sendo 1 interno e 12 externos. 21
- Figura 4. Representação esquemática de duas nanopartículas estabilizadas eletrostaticamente²⁵. Íons são adsorvidos na superfície das partículas criando uma dupla camada elétrica promovendo uma repulsão coulombiana e conseqüentemente uma estabilização quanto à aglomeração. 23
- Figura 5. Esquema da estabilização estérica promovida por um polímero adsorvido na superfície de duas nanopartículas em solução. 24
- Figura 6. Proposta feita por Schmid para o modelo estrutural de nanopartículas de $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$. A estrutura da esquerda contém o núcleo metálico (cubo-octaédrico) cercado pelos ligantes (fosfinas, indicados pelos círculos) e a direita o núcleo metálico com estrutura fcc (cúbico de face centrada) contendo os ligantes fosfinas e cloretos ligados aos respectivos átomos de ouro. 27
- Figura 7. À esquerda está uma micrografia de uma nanopartícula de Au cercada pela camada dos ligantes estabilizantes. À direita (alta resolução) está a imagem de uma nanopartícula de Platina (Pt_{309}) na direção (110) mostrando a estrutura fcc, correspondente a um “cluster” com quatro camadas atômicas. Imagens extraídas da referência 69. 28
- Figura 8. Modelo idealizado por Moiseev para o cluster $Pd_{560}fen_{60}(Oac)_{180}$. 1: Os átomos de Paládio estão coordenados aos ligantes fenantrolina; 2: átomos de Pd estão acessíveis para a coordenação com os ânions OAc^- ou moléculas de substrato ou solvente. 3: Superfície formada pelas interações de van der Waals ou ligantes fenantrolina coordenados. Figura extraída da referência 96. 29
- Figura 9. (A) Representação esquemática das nanopartículas solúveis em éter $[Ti^0.0,5 THF]$ sintetizadas por Bonnemann. (B) Representação de nanopartículas de Mn, Pd ou Pt estabilizadas por tetraidrotiofeno. Estas representações foram extraídas diretamente da referência 24. 33
- Figura 10. Representação idealizada por Bonnemann para o catalisador heterogêneo formado pela adsorção de nanopartículas em um suporte sólido. Figura extraída e traduzida da referência 99. 34
- Figura 11. Mecanismo postulado por Reetz et al para a formação de suas nanopartículas sintetizadas pela rota eletroquímica e estabilizadas por sais de amônio quaternário. Figura extraída da referência 24. 36

Figura 12. Distâncias medidas por MET e STM. Neste desenho foi omitido o local aonde se encontrariam os ânions inorgânicos. Figura adaptada da referência 24	38
Figura 13. Modelo idealizado da estabilização de uma nanopartícula de Ir(0) pelo polioxoânion e Bu_4N^+ . Figura reproduzida da referência 25.	39
Figura 14. Histograma mostrando a distribuição das nanopartículas obtidas por Finke. Figura extraída da referência 48.	40
Figura 15. Modelo idealizado da estabilização fornecida pela combinação do polioxoânion com o sal de amônio quaternário, formando, além de uma barreira coulombiana contra a aglomeração, uma barreira estérica propiciada pelo sal de amônio quaternário. Figura extraída da referência 79.	41
Figura 16. Figura ilustrando as condições descritas pela lei de Bragg.	44
Figura 17. Desenho esquemático do espalhamento de raios-X por uma partícula.	46
Figura 18. Espectro de absorção de raios-X na borda K do Ni mostrando a separação das regiões XANES e EXAFS.	49
Figura 19. Representação esquemática do espalhamento simples na região EXAFS. A onda emergente (círculos em negrito), proveniente do átomo central, propaga-se em direção aos átomos vizinhos. As ondas retro-espalhadas (círculos finos) modificam a função de onda no átomo central originando as oscilações EXAFS.	51
Figura 20. Secção de todos os componentes que compõe o MET.	55
Figura 21. Diagrama de energia de uma amostra condutora aterrada juntamente com o espectrômetro. Os níveis de Fermi da amostra e do espectrômetro estão alinhados de forma que a medida de BE dependa da função trabalho(ϕ_e) do espectrômetro.	59
Figura 22. a) Contribuição dos elétrons para o pico elástico (pico de fotoemissão) e para o fundo (espalhamento inelástico); b) influência da geometria na profundidade analisada. Quanto maior θ , menor a profundidade da amostra que é analisada.	61
Figura 23. Micrografia obtida por MET mostrando as nanopartículas de Irídio observadas a 200 kV com uma magnificação de 500 k e um “underfocus” de 500 nm.	64
Figura 24. Micrografia obtida por MET mostrando as nanopartículas de Irídio observadas a 200 kV com uma magnificação de 500 k e um “underfocus” de 500 nm.(após teste catalítico)	66
Figura 25. Espectro de Dispersão Eletrônica confirmando a presença de Irídio nas partículas observadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão.	67
Figura 26. Micrografia de Difração Eletrônica obtida por MET das nanopartículas de Ir(0). Anéis padrões teóricos de Ir (0) (lado esquerdo) e experimental (lado direito).	68
Figura 27. Difratoograma de Raios-X obtido das nanopartículas de Irídio sintetizadas no líquido iônico BMI.PF ₆ .	69
Figura 28. Espectro de XPS deconvoluído das nanopartículas de Ir(0) sintetizadas em BMI.PF ₆ , mostrando as diferentes espécies que podem estar contribuindo além da ligação Ir-Ir esperada.	70

Figura 29. Micrografia obtida por MET mostrando as nanopartículas de Irídio sintetizadas em BMI.BF ₄ observadas a 200 kV com uma magnificação de 500 k.	72
Figura 30. Micrografia de Difração Eletrônica obtida por MET das nanopartículas de Ir(0) sintetizadas no líquido iônico BMI.BF ₄ . Anéis padrões teóricos de Ir (0) (lado esquerdo) e experimental (lado direito).	73
Figura 31. Difratoograma de Raios-X obtido das nanopartículas de Irídio sintetizadas no líquido iônico BMI.BF ₄ .	74
Figura 32. Micrografia obtida por MET mostrando as nanopartículas de Irídio sintetizadas em BMI.CF ₃ SO ₃ observadas a 200 kV com uma magnificação de 500 k.	76
Figura 33. Micrografia de Difração Eletrônica obtida por MET das nanopartículas de Ir(0) sintetizadas no líquido iônico BMI.BF ₄ . Anéis padrões teóricos de Ir (0) (lado esquerdo) e experimental (lado direito).	77
Figura 34. Difratoograma de Raios-X obtido das nanopartículas de Irídio sintetizadas no líquido iônico BMI.CF ₃ SO ₃ .	78
Figura 35. Espectro de XPS deconvoluído das nanopartículas de Ir(0) sintetizadas em BMI.CF ₃ SO ₃ mostrando as diferentes contribuições além da ligação Ir-Ir esperada.	80
Figura 36. Espectro de EXAFS normalizado na borda L _{III} do Ir. (—) Partículas de Ir(0) em BMI.PF ₆ . (...) Folha de Ir(0) padrão. A ampliação mostra o sinal de XANES normalizado.	82
Figura 37. Sinais de EXAFS das nanopartículas de Ir(0) (linha cheia) e da folha padrão de Ir(0) (linha pontilhada).	83
Figura 38. Função de distribuição radial produzida pelas Transformadas de Fourier do espectro de EXAFS das nanopartículas de Ir(0)(linha cheia) e da folha padrão de Ir(0) (linha pontilhada) na faixa de (k) entre 3.1-13.3 Å ⁻¹ .	84
Figura 39. Ajustes para o sinal filtrado (a e c) e para os módulos da FT (b e d) considerando somente as contribuições Ir-Ir (a e b) e as contribuições Ir-F e Ir-Ir (c e d). Os dados experimentais são representados pelas linhas cheias e os ajustes pelos pontos.	85
Figura 40. Função correlação para os líquidos iônicos BMI.BF ₄ , BMI.PF ₆ e BMI.CF ₃ SO ₃ .	87
Figura 41. Função correlação obtida para a dispersão contendo as nanopartículas de Ir(0) nos líquidos iônicos BMI.BF ₄ , BMI.PF ₆ e BMI.CF ₃ SO ₃ .	88
Figura 42. Ilustração esquemática do modelo proposto de estabilização das nanopartículas de Ir(0) pelo líquido iônico BMI.PF ₆ (adotado como exemplo). (a) L _m é interpretada como a mais provável distância entre os centros de gravidade de um cristal e sua região de desorientação adjacente. (b) L _M é dada como a distância estimada para a camada desordenada.	89
Figura 43. Modelo proposto para a estabilização das nanopartículas de Ir(0) promovido pelo líquido iônico BMI.PF ₆ . (As dimensões mostradas na figura são apenas ilustrativas para a melhor compreensão do modelo).	94
Figura 44. Estrutura do líquido iônico hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazólio.	98
Figura 45. Mecanismo proposto por Horiuti e Polanyi para a hidrogenação de aromáticos catalisada por superfícies metálicas, adaptada do esquema 1, pg 259 da referência 149.	148

- Figura 46. Performance catalítica das nanopartículas de Ir(0)₃₀₀ em BMI.PF₆ mostrando a possibilidade de reutilização do catalisador por, no mínimo, 15 ciclos. 157**
- Figura 47. Reator Fisher-Porter modificado usado nas reações de hidrogenação catalítica e síntese das nanopartículas. 205**
- Figura 48. Precursor catalítico [Ir(cod)Cl]₂ imobilizado no líquido iônico BMI.PF₆ (esquerda). Nanopartículas de Ir(0) obtidas após a redução do precursor catalítico sob 5 atm de H₂ e 75 °C (direita). 209**
- Figura 49. Redução do complexo [Ir(cod)Cl]₂ em diclorometano, sem a presença de líquido iônico. É possível visualizar, ao fundo do reator, o aglomerado formado por irídio metálico. 209**

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Histograma mostrando a distribuição dos tamanhos das nanopartículas de Ir (0).....	65
Gráfico 2. Histograma mostrando a distribuição dos tamanhos das nanopartículas de Ir (0) após um teste catalítico de reação de hidrogenação do 1-deceno.	66
Gráfico 3. Histograma mostrando a distribuição dos tamanhos das nanopartículas de Ir(0) sintetizadas no líquido iônico BMI.BF ₄	72
Gráfico 4. Histograma mostrando a distribuição dos tamanhos das nanopartículas de Ir(0) obtidas através da redução do precursor [Ir(cod)Cl] ₂ no líquido iônico BMI.CF ₃ SO ₃	76
Gráfico 5. Reação de hidrogenação do 1-deceno. Condições reacionais: 57 mmol de substrato, 1 mL de BMI.PF ₆ , Pressão de 5 atm absolutas de Hidrogênio, T = 75 °C, [deceno]/[Iridio(0)]=1200.	99
Gráfico 6. Curvas de hidrogenação do 1-deceno a 5 atm de hidrogênio , 75 °C variando a razão substrato/catalisador.A concentração de catalisador varia desde 0,013 mol/l até 0,0008 mol/l. Os valores em parêntese representam a razão substrato/catalisador.....	103
Gráfico 7. Variação da velocidade da reação em função da concentração do substrato.....	104
Gráfico 8. Curvas de hidrogenação do 1-deceno a 75 °C e com uma razão substrato/catalisador de 4900 variando apenas a pressão de hidrogênio.	106
Gráfico 9. Ajuste linear mostrando os valores do coeficiente angular (k) e de correlação (r). Os pontos foram extraídos da curva de hidrogenação do 1-deceno em função do tempo a uma pressão constante de 2 atm.....	107
Gráfico 10. Ajuste linear mostrando os valores do coeficiente angular (k) e de correlação (r). Reação a uma pressão constante de 3 atm.	107
Gráfico 11. Ajuste linear mostrando os valores do coeficiente angular (k) e de correlação (r). Reação a uma pressão constante de 4 atm.	108
Gráfico 12. Ajuste linear mostrando os valores do coeficiente angular (k) e de correlação (r). Reação a uma pressão constante de 5 atm.	108
Gráfico 13. Ajuste linear mostrando os valores do coeficiente angular (k) e de correlação (r). Reação a uma pressão constante de 6 atm.	109
Gráfico 14. Ajuste linear mostrando os valores do coeficiente angular (k) e de correlação (r). Reação a uma pressão constante de 7 atm.	109
Gráfico 15. Ajuste linear mostrando os valores do coeficiente angular (k) e de correlação (r). Reação a uma pressão constante de 8 atm.	110
Gráfico 16. Relação entre as constantes cinéticas (k) e as diferentes pressões de hidrogênio nas reações de hidrogenação do 1-deceno, a 75 °C. As barras representam o erro máximo admitido para nanopartículas de metais de transição (15%).....	111
Gráfico 17. Curvas de hidrogenação do 1-deceno sob pressão constante de 5 atm e com uma razão substrato/catalisador de 4900 variando apenas a temperatura do sistema.....	112
Gráfico 18. Ajuste fornecido pela Equação 20 dos pontos experimentais extraídos da curva de hidrogenação do 1-deceno a 2 atm de hidrogênio.	113

Gráfico 19. Ajuste fornecido pela Equação 20 dos pontos experimentais extraídos da curva de hidrogenação do 1-deceno a 3 atm de hidrogênio.	114
Gráfico 20. Ajuste fornecido pela Equação 20 dos pontos experimentais extraídos da curva de hidrogenação do 1-deceno a 4 atm de hidrogênio.	114
Gráfico 21. Ajuste fornecido pela Equação 20 dos pontos experimentais extraídos da curva de hidrogenação do 1-deceno a 5 atm de hidrogênio.	115
Gráfico 22. Ajuste fornecido pela Equação 20 dos pontos experimentais extraídos da curva de hidrogenação do 1-deceno a 6 atm de hidrogênio.	115
Gráfico 23. Ajuste fornecido pela Equação 20 dos pontos experimentais extraídos da curva de hidrogenação do 1-deceno a 7 atm de hidrogênio.	116
Gráfico 24. Ajuste fornecido pela Equação 20 dos pontos experimentais extraídos da curva de hidrogenação do 1-deceno a 8 atm de hidrogênio.	116
Gráfico 25. Relação entre as constantes de adsorção (K) e as diferentes pressões de hidrogênio nas reações de hidrogenação do 1-deceno, a 75 °C. As barras representam o erro máximo admitido para nanopartículas de metais de transição (15%).....	117
Gráfico 26. Ajuste fornecido pela Equação 32 aplicado a reação de hidrogenação do 1-deceno sob 4 atm de hidrogênio molecular, a 75 °C. O valor obtido de k_2 deve ser dividido por 5000 devido a estequiometria da reação ($S/C=5000$).....	124
Gráfico 27. Ajuste fornecido pela Equação 32 aplicado à reação de hidrogenação do 1-deceno sob 5 atm de hidrogênio molecular, a 75 °C.	124
Gráfico 28. Ajuste fornecido pela Equação 32 aplicado à reação de hidrogenação do 1-deceno sob 6 atm de hidrogênio molecular, a 75 °C.	125
Gráfico 29. Ajuste fornecido pela Equação 32 aplicado à reação de hidrogenação do 1-deceno sob 7 atm de hidrogênio molecular, a 75 °C.	125
Gráfico 30. Ajuste fornecido pela Equação 32 aplicado à reação de hidrogenação do 1-deceno sob 8 atm de hidrogênio molecular, a 75 °C.	126
Gráfico 31. Relação entre a constante de nucleação (k_1) e as diferentes pressões aplicadas na reação de hidrogenação do 1-deceno a 75 °C resultando em um k_1 (médio) de $0,036 \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1} \pm 0,005$	127
Gráfico 32. Relação entre a constante de crescimento(k_2) e as diferentes pressões aplicadas na reação de hidrogenação do 1-deceno a 75 °C resultando em um k_2 (médio) de $1,53.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1} \pm 0,23.10^{-5}$	128
Gráfico 33. Hidrogenação de compostos olefínicos catalisada por nanopartículas de Ir(0) ₋₃₀₀ sob 5 atm de hidrogênio a uma razão $S/C = 1215$ e a 75 °C. Mostrando as diferenças nas velocidades de reação variando a quantidade de substituintes na dupla.	129
Gráfico 34. Hidrogenação de um composto contendo uma ligação dupla interna (cicloexeno) e um composto contendo a ligação externa (4-vinilcicloexeno). Reações catalisadas por nanopartículas de Ir (0) ₋₃₀₀ sob 5 atm de hidrogênio molecular a 75 °C.	130

Gráfico 35. Hidrogenação do estireno catalisada por nanopartículas de Ir(0) ₃₀₀ a 75 °C e 5 atm de hidrogênio molecular.....	131
Gráfico 36. Comparação de reciclagem do catalisador entre o sistema catalítico de nanopartículas de Irídio versus o complexo catalítico de Crabtree.....	132
Gráfico 37. Curva de hidrogenação do benzeno catalisada por nanopartículas de Ir(0) a 5 atm e 75 °C testando a dependência do sistema catalítico frente a agitação.	137
Gráfico 38. Hidrogenação do benzeno em diferentes sistemas: acetona, água, sem solvente e líquido iônico.	138
Gráfico 39. Curvas de hidrogenação do benzeno catalisada por nanopartículas de Ir (0) mostrando a permutação tanto entre a síntese das partículas bem como sua redispersão nos líquidos iônicos BMI.PF ₆ e BMI.BF ₄ . [benzeno]/[Ir]=500, 75 °C, 5 atm de H ₂	139
Gráfico 40. Curvas de hidrogenação do benzeno catalisadas por nanopartículas de Ir(0) sob 5 atm de hidrogênio à 75 °C, [Benzeno]/[Ir]= 250 ilustrando a possibilidade de reutilização do catalisador.	140
Gráfico 41. Curvas de hidrogenação do benzeno catalisadas por nanopartículas de Ir(0) em sistema bifásico (BMI.PF ₆) sob 5 atm de hidrogênio à 75 °C, [Benzeno]/[Ir]= 250.	141
Gráfico 42. Curvas de hidrogenação do Benzeno utilizando as nanopartículas de Ir(0, [substrato]/[catalisador]=250, 5 atm e 75 °C. Teste mostrando a reprodutibilidade do sistema.	144
Gráfico 43. Curvas de hidrogenação do benzeno catalisadas por nanopartículas de Ir(0) em sistema sem solvente a 75 °C.....	145
Gráfico 44. Constante cinética (k) obtida através da regressão linear dos pontos obtidos experimentalmente da curva de hidrogenação do benzeno em sistema sem solvente a 75 °C e 2 atm de hidrogênio.	145
Gráfico 45. Constante cinética (k) obtida através da regressão linear dos pontos obtidos experimentalmente da curva de hidrogenação do benzeno em sistema sem solvente a 75 °C e 3 atm de hidrogênio.	146
Gráfico 46. Constante cinética (k) obtida através da regressão linear dos pontos obtidos experimentalmente da curva de hidrogenação do benzeno em sistema sem solvente a 75 °C e 5 atm de hidrogênio.	146
Gráfico 47. Constante cinética (k) obtida através da regressão linear dos pontos obtidos experimentalmente da curva de hidrogenação do benzeno em sistema sem solvente a 75 °C e 7 atm de hidrogênio.	147
Gráfico 48. Relação entre os logaritmos da pressão de hidrogênio (P) e das constantes cinéticas da reação de hidrogenação do benzeno catalisadas por nanopartículas de Ir(0) em sistema sem solvente.....	147
Gráfico 49. Curvas de hidrogenação da ciclohexanona promovida por nanopartículas de Ir(0) ₃₀₀ em condições sem solvente a 5 atm, mostrando a otimização da temperatura da reação.	153

Gráfico 50. Curvas de hidrogenação da cicloexanona demonstrando sua dependência em função da pressão.	153
Gráfico 51. Gráfico $\ln v$ versus $\ln[\text{pressão}]$ mostrando que a reação de hidrogenação da cicloexanona tem ordem 1 em relação a pressão de hidrogênio.....	155
Gráfico 52. Curvas de hidrogenação da cicloexanona mostrando a influência da variação da concentração das nanopartículas de Ir(0) ₃₀₀	156
Gráfico 53. Relação $\ln v$ versus $\ln[\text{Iridio}(0)]$ mostrando que a reação de hidrogenação da cicloexanona tem uma ordem experimental de 1,5 em relação ao catalisador.	156
Gráfico 54. Variação da concentração dos produtos formados na reação de hidrogenação da cicloexanona catalisada por nanopartículas de Ir(0) ₃₀₀ a 75 °C, 5 atm de hidrogênio e [cetona]/[Iridio]=250.....	160
Gráfico 55. Reação de hidrogenação da isoforona mostrando os produtos formados. Reação catalisada por nanopartículas de Ir(0) ₃₀₀ a 75 °C, 5 atm de hidrogênio e [cetona]/[Iridio]=250. (1) cetona saturada, (2) álcool saturado, (3) produto de hidrogenólise.	161
Gráfico 56. Curvas de hidrogenação dos cresóis(o-, m- e p-) catalisada por nanopartículas de Ir(0) a 75 °C , 5 atm em condições sem solvente.	169
Gráfico 57. Curva de hidrogenação do nitrobenzeno catalisada por nanopartículas de Ir (0) ₃₀₀ a 75 °C, 5 atm e S/C=250.	171
Gráfico 58. Concentração dos produtos obtidos a partir da redução da acetofenona catalisada por nanopartículas de Ir (0) ₃₀₀ a 75 °C, 5 atm e S/C=250 em função do tempo de reação.	174
Gráfico 59. Reações de hidrogenação competitivas entre o tolueno e os demais mono-alquilbenzenos a 75 °C, 5 atm de hidrogênio catalisadas por [Ir(0)]IL. A seletividade (S) é o coeficiente angular de cada reta.	183
Gráfico 60. Hidrogenação competitiva entre benzeno e etilbenzeno catalisada por [Ir(0)]LI a 75 °C e 5 atm de hidrogênio. A inclinação da reta representa o valor de seletividade (S).....	185
Gráfico 61. Hidrogenação competitiva entre benzeno e iso-propilbenzeno catalisada por [Ir(0)]LI a 75 °C e 5 atm de hidrogênio. A inclinação da reta representa o valor de seletividade (S).....	186
Gráfico 62. Curvas de hidrogenação competitivas e isoladas (conversão x tempo) dos substratos benzeno e tolueno mostrando o efeito da competição pelos sítios catalíticos nas velocidades de reação.	187
Gráfico 63. log das conversões relativas comparado frente aos parâmetros de Taft (E _s) das reações individuais de mono-alquilarenos catalisada por nanopartículas de Ir (0)(tolueno considerado como padrão).....	190
Gráfico 64. log das conversões relativo comparado frente aos parâmetros de Charton (ν) das reações individuais de mono-alquilarenos catalisada por nanopartículas de Ir (0)(tolueno considerado como padrão).	191
Gráfico 65. Frequências de rotação a 10 % de conversão obtidas nas reações isoladas dos mais variados mono-alquilbenzenos catalisada por nanopartículas de Ir(0) a 75 °C e 5 atm constante de hidrogênio molecular.	192

Gráfico 66. Relação entre as conversões relativas e os parâmetros estéricos de Taft (E_S) para reações competitivas entre tolueno e vários mono-alkilbenzenos catalisada por nanopartículas de Ir(0) ₃₀₀ a 75 °C e 5 atm constante de hidrogênio molecular.	194
Gráfico 67. Relação entre as conversões relativas e os parâmetros estéricos de Charton (ν) para reações competitivas catalisada por nanopartículas de Ir(0) ₃₀₀ a 75 °C e 5 atm constante de hidrogênio molecular.	195
Gráfico 68. Correlação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas frente aos parâmetros estéricos de Taft utilizando o catalisador de Adams (PtO ₂) a 75 °C e 5 atm de hidrogênio molecular em condições sem solvente.	195
Gráfico 69. Correlação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas frente aos parâmetros estéricos de Charton utilizando o catalisador de Adams (PtO ₂) a 75 °C e 5 atm de hidrogênio molecular em condições sem solvente.	196
Gráfico 70. Correlação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas frente aos parâmetros estéricos de Taft utilizando nanopartículas de [Rh(0)]LI a 75 °C e 5 atm de hidrogênio molecular em condições sem solvente.	196
Gráfico 71. Correlação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas frente aos parâmetros estéricos de Charton utilizando nanopartículas de [Rh(0)]LI a 75 °C e 5 atm de hidrogênio molecular em condições sem solvente.	197
Gráfico 72. Correlação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas entre mono-alkilbenzenos (tolueno como padrão k_0) frente aos parâmetros estéricos de Taft catalisadas por Rh/C a 75 °C e 5 atm de hidrogênio molecular em condições sem solvente. .	197
Gráfico 73. . Correlação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas entre mono-alkilbenzenos (tolueno como padrão k_0) frente aos parâmetros estéricos de Charton (ν) catalisadas por Rh/C a 75 °C e 5 atm de hidrogênio molecular em condições sem solvente.	198
Gráfico 74. Relação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas entre mono-alkilbenzenos (tolueno como padrão k_0) frente aos parâmetros estéricos de Taft catalisadas por nanopartículas de Ru(0) sob as condições padrões de reação.	198
Gráfico 75. Relação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas entre mono-alkilbenzenos (tolueno como padrão k_0) frente aos parâmetros estéricos de Charton catalisadas por nanopartículas de Ru(0) sob as condições padrões de reação.....	199
Gráfico 76. Relação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas frente aos parâmetros estéricos de Taft catalisadas por Ru/Al ₂ O ₃ sob as condições padrões de reação.	199
Gráfico 77. Relação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas frente aos parâmetros estéricos de Charton catalisadas por Ru/Al ₂ O ₃ sob as condições padrões de reação.	200

LISTA DE ABREVIATURAS

Ar – radical arila

BF₄ - tetrafluoroborato

BMI – butilmetilimidazólio

Bu - radical butila

CF₃SO₃⁻ – triflato (ânion trifluorometanosulfonato)

CG - cromatografia gasosa

CG-EM - cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

cod – ciclo-octadieno

DRX – Difração de Raios-X

EDS – *Energy Dispersion Spectroscopy*

EXAFS – *Extended X-ray Absorption Fine Structure*

F.R - frequência de rotação

Me - radical metila

Ph - radical fenila

PF₆ - hexafluorofosfato

RMN - ressonância magnética nuclear

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

SAXS – *Small Angle X-ray Scattering*

XPS - *X-ray photoelectron Spectroscopy*

XANES – *X-ray Absorption Near Edge Structure*

SOFTWARES UTILIZADOS

ChemWindow V.6.0

Macromedia Fireworks V.3.0

MestRe-C2.3^a

Microcal Origin 5.0

SigmaScan Pro 5.0

RESUMO

A presente tese descreve a síntese de nanopartículas de Irídio estabilizadas por líquidos iônicos, sua caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão, Difração de Raios-X, EXAFS, SAXS e XPS e principalmente sua aplicação como catalisadores em reações de hidrogenação.

A redução do precursor catalítico $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ dissolvido nos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃ utilizando hidrogênio molecular como agente redutor resultou em nanopartículas de Irídio com um diâmetro médio de $2,0 \pm 0,5$ nm de diâmetro. Essas partículas, devidamente caracterizadas, foram utilizadas como catalisadores na redução dos mais variados compostos olefínicos, carbonílicos e aromáticos.

Em reações de hidrogenação bifásica de compostos olefínicos as nanopartículas de Irídio mostraram-se altamente ativas na redução de compostos mono, di, tri e tetra-substituídos com frequências de rotação na ordem de 6000 h^{-1} e puderam ser reutilizadas por no mínimo 7 recargas.

As nanopartículas foram utilizadas também como catalisadores em reações de hidrogenação de compostos carbonílicos mostrando-se ativas e, mais do que isso, um alternativo catalisador para a redução seletiva de grupos aromáticos em compostos contendo ambos os grupos aromático e carbonílico na mesma molécula.

Os mais variados compostos aromáticos puderam também ser totalmente reduzidos utilizando sistemas bifásico e sem solvente. Obteve-se um número de rotação total de 3509 em 32 h para a reação de hidrogenação de benzeno em sistema sem a utilização de solvente. A hidrogenação de arenos contendo grupos funcionais como o anisol ocorreu concomitantemente com a hidrogenólise da ligação C-O, sugerindo que estas nanopartículas apresentam preferencialmente um caráter de catalisador de superfície do que um “cluster molecular”.

Uma série das taxas constantes iniciais relativas de reações competitivas de hidrogenação de compostos aromáticos monosubstituídos por grupos alquila pode ser correlacionada com os parâmetros estéricos de Taft, obtendo-se valores satisfatórios para os coeficientes de correlação ($r = 0,96-0,99$). Estes resultados mostraram claramente que a taxa de hidrogenação de compostos aromáticos monosubstituídos por

grupos alquila é afetada preferencialmente por fatores estéricos do que quaisquer outros tipos de efeitos não-estéricos.

Os líquidos iônicos demonstraram ser um excelente agente estabilizante para a síntese de nanopartículas de Iridio, bem como um ideal meio para reações de hidrogenação em sistema bifásico, propiciando desta forma, a reciclagem do catalisador.

ABSTRACT

This thesis describes the synthesis of Iridium nanoparticles stabilizing by ionic liquids, its Transmission Electron Microscopy characterization, X-Ray Diffraction, EXAFS, SAXS and XPS and mainly its application as catalyst in hydrogenation reactions.

The reduction of the organometallic precursor $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ dissolved in BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃ ionic liquids by molecular hydrogen as reductor resulted in mono dispersed distribution of Iridium nanoparticles with a mean diameter of 2.0 ± 0.5 nm . These particles properly characterized were utilized as catalyst in reduction reactions of a various olefinics, carbonyls and aromatics compounds.

In biphasic hydrogenation reactions of olefins compounds, the iridium nanoparticles shown to be highly actives with a high TOFs in order of 6000 h^{-1} and can be re-used for at least 7 times.

The nanoparticles were used too as catalyst of hydrogenation reactions of carbonyl compounds shown highly active and, moreover, this catalytic system is also an alternative catalyst for the selective reduction of aromatic rings in substrates containing both aromatic and carbonyl groups in the same molecule.

A plethora of aromatic compounds can be totally reduced in biphasic and solventless systems. A total turnover number of 3509 in 32 h have been achieved in the reduction of benzene by de Iridium nanoparticles in solventless conditions. The hydrogenation of arenes containing functional groups, such as anisole, occurs with concomitant hydrogenolysis of the C-O bond, suggesting that these nanoparticles behave as surface-like catalyst rather than molecular clusters.

A series of initial reaction relative rates constants obtained from competitive hydrogenation reaction of mono alkyl benzenes can be expressed in terms of Taft

parameters obtaining a satisfactory correlation coefficients ($r = 0.96-0.99$). The results show clearly that the alkyl-substituents constants can be expressed by steric factors and are independent of any other non-steric ($r = 0,96-0,99$) factors.

The ionic liquids have been showed an outstanding medium for the preparation and stabilization of Iridium nanoparticles and its application in biphasic catalytic hydrogenation reaction.

1. INTRODUÇÃO

Desde o início das civilizações nosso grande desafio foi melhorar as condições de vida, inventando novas ferramentas para o trabalho, técnicas para o cozimento de alimentos e a extração de produtos fornecidos pelas plantas na obtenção de remédios. À medida que a ciência foi evoluindo, evoluíram também as indústrias químicas e farmacêuticas. A partir daí iniciou-se a obtenção de produtos que melhoraram a qualidade de vida da humanidade como plásticos, têxteis, combustíveis, fármacos, etc. Infelizmente, todo o avanço tem o seu preço, e este veio com a geração de resíduos químicos poluentes, o aquecimento global e a perda da biodiversidade. Até os dias de hoje os químicos são sinônimos de poluição, mas isto vem mudando gradativamente, através de novas tecnologias visando a Química limpa.

A “Green Chemistry” questiona principalmente a real necessidade de um determinado produto e estuda as melhorias que poderiam ser realizadas na obtenção do mesmo como a redução no uso de materiais, produtos menos nocivos, substituição de solventes, etc.

No Brasil e no Mundo as legislações estão cada vez mais rígidas quanto à geração de efluentes ambientalmente nocivos. Cientes disso, as indústrias químicas e farmacêuticas estão fugindo cada vez mais das altas multas empregadas devido à geração destes resíduos indesejáveis e, para tal, apostam em novas tecnologias e metodologias sintéticas¹, utilização de materiais alternativos, solventes menos nocivos, melhoria nas condições reacionais, economia atômica², etc.

Dentre as novas tecnologias de síntese, vem sendo aplicado cada vez mais o uso de catalisadores organometálicos homogêneos e heterogêneos tanto na indústria química como farmacêutica. Os catalisadores heterogêneos, a nível industrial, têm sido usados preferencialmente devido ao fator econômico da reutilização do catalisador empregado, mesmo que a atividade catalítica não seja tão eficiente quanto à de um catalisador homogêneo análogo³. Um dos grandes inconvenientes da aplicação de catalisadores formados por complexos metálicos é a geração de resíduos químicos indesejáveis (solventes clorados, aromáticos, metais pesados), os quais geram um alto custo para seus respectivos tratamentos.

Vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos vários métodos de imobilização de eficientes catalisadores homogêneos para abolir o uso de solventes, utilizando, por

exemplo, sistemas bifásicos aquosos líquido-líquido^{4, 5, 6}, sistemas bifásicos utilizando líquidos iônicos^{7, 8, 9} e bifásicos com fluidos supercríticos^{10,11}.

Dentre os sistemas citados anteriormente, a catálise organometálica bifásica reúne as principais vantagens da catálise homogênea e heterogênea. A aplicação deste sistema vem crescendo cada vez mais devido ao baixo impacto ambiental, pois não utiliza solvente e os produtos da reação podem ser facilmente separados, enquanto que em sistemas bifásicos aquosos, pode ocorrer a desativação do catalisador, bem como gerar resíduos aquosos nos produtos, acarretando em longos processos de extração.

Nos últimos anos vem sendo aplicada na catálise organometálica bifásica, com grande sucesso, uma nova classe de compostos denominados de líquidos iônicos¹². Estes compostos também são conhecidos como sais fundidos por apresentarem uma estrutura iônico-covalente e um baixo ponto de fusão. Os líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-imidazólio e ânions coordenantes apresentam propriedades muito atrativas^{13, 14, 15}. Estas vantagens vão desde sua baixa miscibilidade com hidrocarbonetos e elevada densidade, facilitando assim a separação dos produtos do meio catalítico reacional. Estes líquidos iônicos são empregados em vários tipos de reações catalíticas como hidrogenação^{14, 16}, carbonilação¹⁷, telomerização¹² e hidroformilação¹⁸.

Uma das reações mais importantes e que vem sendo exaustivamente estudada pelos pesquisadores, principalmente pela aplicação industrial, é a reação de hidrogenação de olefinas. Complexos de Ródio¹⁹ e Irídio²⁰ têm se apresentado muito eficientes neste tipo de reação. Complexos insaturados de Irídio provaram ser um dos catalisadores mais ativos empregados em hidrogenação de alquenos²¹ principalmente pelo fato de reduzir olefinas tetra-substituídas, como $\text{Me}_2\text{C}=\text{CMe}_2$, em torno de 4000 ciclos catalíticos por hora (F.R) a uma temperatura de 0 °C.

Com o aprimoramento das diversas técnicas sintéticas e a necessidade de miniaturização dos aparatos científicos, uma nova área da ciência vem se destacando, a Nanotecnologia, sendo conotada como a ciência do futuro, tem esse nome devido às dimensões nanométricas dos novos materiais (1 nanômetro = 1 bilionésimo de metro).

Como não poderia ser diferente, a Química e a Física constituem o cerne desta nova área do conhecimento, propondo novas e reformulando velhas teorias, fornecendo novos materiais com propriedades distintas dos sistemas moleculares, macromoleculares e de superfícies já conhecidos. Várias reações e novas técnicas

sintéticas para a produção de nanomateriais vêm sendo divulgadas, destacando-se a síntese e a aplicação de nanotubos de carbono como ferramenta na remoção de impurezas orgânicas contidas nos efluentes industriais aquosos²².

Através deste avanço da nanoquímica, é possível preparar “análogos solúveis de catalisadores heterogêneos”, ou seja, nanopartículas metálicas de alta atividade cinética devido à sua pequena dimensão e grande área superficial exposta para promover a interação com o substrato, desde que estabilizadas por partículas maiores para evitar a agregação destes materiais^{23, 24}. Essas nanopartículas, que possuem uma dimensão $\leq 100 \text{ \AA}$ (10 nm em diâmetro²⁵), vêm sendo a chave de grandes discussões na catálise, uma vez que está sendo formada uma nova classe de catalisadores coloidais que possuem qualidades atrativas além da alta atividade, estabilidade e longo tempo de vida útil.

As reações de hidrogenação de olefinas têm sido estudadas incessantemente medindo a atividade das nanopartículas envolvidas. Várias espécies estão sendo empregadas para a estabilização dessas partículas quanto à agregação. Dentre estas destacam-se polímeros²⁶, polioxoânions^{25, 27}, surfactantes^{28, 29} e sais de amônio quaternários²⁷. O sistema bifásico utilizando água³⁰ tem sido cada vez mais utilizado principalmente pela fácil separação dos produtos. Infelizmente muitos complexos não são solúveis e/ou estáveis em água, além disso, o sistema tem um problema com a contaminação de água nos produtos finais, fazendo com que ocorra o desenvolvimento de novos surfactantes e/ou novos sistemas para dispersar estas espécies metálicas.

Nosso grupo de pesquisa vem utilizando líquidos iônicos (como o hexafluorofosfato e tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio) em uma série de reações catalíticas, como hidrogenação de dienos³¹, dimerização³², dentre outras. Surgiu então a idéia de aplicar estes sais fundidos (os líquidos iônicos apresentam um ponto de fusão muito baixo) como estabilizantes e/ou promotores na formação de espécies coloidais de Irídio, fundindo assim, vantagens como a possibilidade de reutilização do catalisador, de uma catálise heterogênea, com a alta atividade e seletividade de uma catálise homogênea.

Esta tese versará principalmente sobre a aplicação de nanopartículas de Irídio sintetizadas em líquidos iônicos em reações de hidrogenação de compostos olefínicos, aromáticos e carbonílicos bem como a otimização das condições reacionais e as

metodologias aplicadas nas análises destas partículas quanto a sua forma, tamanho e dispersão. Serão discutidas as vantagens da utilização de diferentes líquidos iônicos na formação, estabilização, atividade catalítica destas nanopartículas, bem como sua aplicação como um novo sistema catalítico reciclável.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Catálise Homogênea e Heterogênea

A catálise tem se tornado um ramo vital para a síntese de produtos químicos. Altas taxas de reação e seletividades são alcançadas mediante a utilização de catalisadores apropriados estruturalmente, bem como a utilização de condições reacionais mais brandas.

A catálise pode ser dividida em duas grandes áreas: a homogênea e a heterogênea. A catálise homogênea^{3, 4} tem como vantagens a fácil descrição dos sítios catalíticos ativos e do mecanismo envolvido em uma determinada reação; O precursor catalítico pode ser modificado para que determinado produto seja obtido seletivamente, além disso, as reações químicas em meio homogêneo apresentam alta reprodutibilidade.

Na catálise heterogênea, a natureza dos sítios ativos já não é de fácil definição acarretando numa difícil elucidação do mecanismo da reação; em contraponto com a catálise homogênea, na catálise heterogênea é mais difícil modificar os sítios catalíticos para a obtenção de um determinado tipo de produto e, a reprodutibilidade do sistema é mais difícil de ser obtida. A grande vantagem da catálise heterogênea frente a homogênea é a reciclagem do catalisador, o que acarreta na diminuição do custo reacional, baixa geração de resíduos e uma eficiente separação dos produtos².

2.2 Catálise Organometálica Bifásica

Intermediária entre a catálise homogênea e a heterogênea encontra-se a catálise organometálica bifásica (líquido-líquido), a qual mescla as vantagens da catálise homogênea e heterogênea e vem sendo uma das áreas mais exploradas e utilizadas principalmente no meio industrial³³. Os processos catalíticos em meio homogêneo ocorrem em uma única fase que contém o precursor catalítico, substratos e produtos. Em sistemas heterogêneos o precursor encontra-se numa fase e os substratos e produtos em outra. Nesse caso, os catalisadores não são espécies moleculares e sim partículas metálicas.

A catálise bifásica implica em que o precursor catalítico seja solúvel em uma fase enquanto que os substratos e produtos sejam solúveis em outra e estas fases praticamente imiscíveis entre si. (Figura 1). Neste sistema bifásico demonstrado, a fase

contendo os reagentes (fase apolar) é pouco miscível com a fase iônica (fase polar) contendo o catalisador ([M]) e a reação pode ocorrer em uma das fases e/ou na interface entre as duas fases. Os parâmetros reacionais como a velocidade de agitação, coeficientes de transferência de massa, são fundamentais para o controle da seletividade e atividade do sistema catalítico. No final da reação, os produtos (fase apolar) são separados por decantação e fase iônica contendo o catalisador (fase polar), pode ser reciclada para uma posterior recarga da reação.

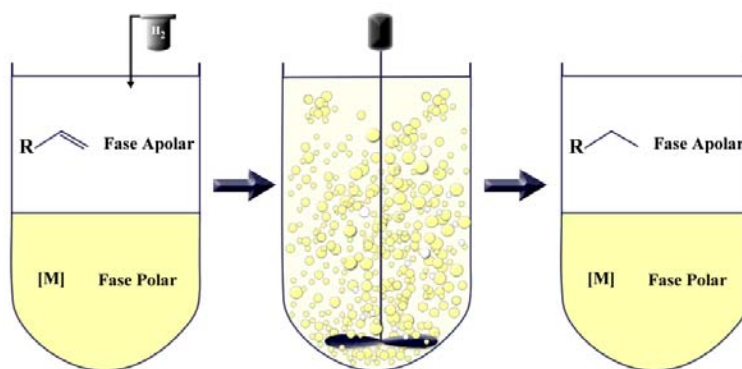


Figura 1. Sistema bifásico de hidrogenação de uma olefina catalisada por um metal de transição miscível em líquido iônico.

Compostos polares como álcoois, por exemplo, são considerados bons solventes para reações catalíticas bifásicas devido ao fato da sua baixa miscibilidade com hidrocarbonetos e por dissolverem facilmente uma variedade de complexos organometálicos. Por exemplo, a reação de oligomerização do eteno catalisada por um complexo fosfina-enolato de níquel dissolvido em 1,4-butanodiol é utilizada pela Shell no processo denominado SHOP e opera com uma produção anual em torno de 10^6 toneladas de olefinas³⁴. Os produtos são facilmente separados por simples decantação devido a baixa miscibilidade do solvente com hidrocarbonetos e a fase contendo o catalisador pode ser re-utilizada por várias vezes sem uma significativa perda na atividade catalítica³³.

Nós últimos 20 anos a água tem emergido como solvente nos mais variados tipos de reações em sistemas bifásicos⁴⁻⁶. Contudo, estas aplicações estão ainda limitadas

devido à baixa miscibilidade de substratos orgânicos, o que conduz frequentemente à baixas conversões reacionais. Além disso, o uso de ligantes especiais hidrossolúveis e, o uso restrito de complexos metálicos estáveis em meio aquosos, torna os custos para a purificação da água, proveniente destas reações, muito onerosos.

Mais recentemente, solventes perfluorados têm sido empregados em muitas reações orgânicas e catalíticas bifásicas^{35, 36}. Tais compostos vêm sendo estudados por solubilizarem uma grande variedade de gases e por serem praticamente imiscíveis com solventes orgânicos. Este sistema é empregado com grande sucesso em reações de hidroformilação de olefinas, oxidação de aldeídos e oligomerização de olefinas. Em reações de epoxidação, por exemplo, os substratos são dissolvidos em tolueno e o catalisador dissolvido no solvente perfluorado formando duas fases. Com o aquecimento do sistema reacional, a reação passa a se tornar monofásica e após o resfriamento ela torna-se bifásica novamente, facilitando a separação dos produtos do meio reacional e a fase contendo o catalisador pode ser reutilizada por vários ciclos. Os inconvenientes da utilização deste tipo de compostos são a preparação de ligantes complexos para a solubilização do complexo metálico no solvente perfluorado e a dificuldade na preparação e toxicidade destes compostos perfluorados.

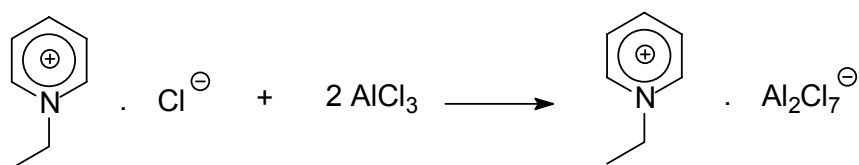
Outro solvente muito utilizado recentemente na catálise organometálica bifásica é o dióxido de carbono supercrítico³⁷. O CO₂ supercrítico é geralmente aplicado na extração de produtos naturais e biomoléculas a uma temperatura de 40 °C e a uma pressão variando de 80 a 200 bar³⁸. O emprego de CO₂ supercrítico como solventes em reações bifásicas é recente e este fluido ecologicamente aceitável possui um grande potencial. Um exemplo é a sua utilização como solvente em reações de hidroformilação de olefinas, catalisada por complexos de ródio¹¹, levando à formação de aldeídos ramificados. Apesar das vantagens deste método, não foi evidenciado o real reaproveitamento do catalisador, sendo uma das grandes limitações deste processo para aplicação em sistema bifásico.

Recentemente, tem sido empregada como solventes em reações orgânicas e na catálise organometálica bifásica uma nova classe de compostos, denominados líquidos iônicos³⁹.

2.2.1 Líquidos Iônicos

O maior objetivo da “Química limpa” é o desenvolvimento de novos processos e materiais que reduzam os resíduos formados por reações químicas nocivos ao meio ambiente. Reações químicas que seguem a economia atômica e fazem uso de muito pouco ou nenhum solvente são preferidas àquelas que utilizam solventes e vários tipos de reagentes químicos. Sendo assim, o solvente ideal para uma reação química deverá ser aquele que apresente uma baixa volatilidade, estabilidade química e térmica, fácil reciclagem e manipulação.

No início da década de 50 foi descoberto um novo sistema iônico com baixo ponto de fusão misturando cloreto de alquilpiridínio com tricloreto de alumínio (Esquema 1), este novo composto foi denominado de líquido iônico a temperatura ambiente e foi primeiramente empregado na área de eletroquímica⁴⁰.



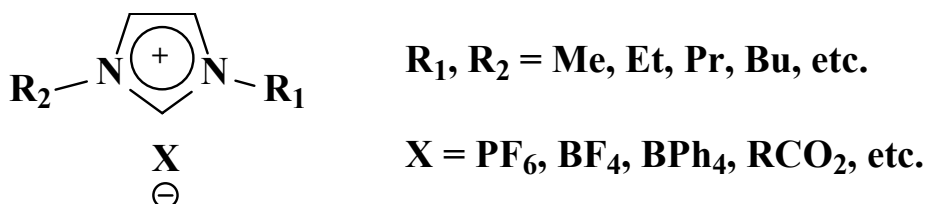
Esquema 1. 1. Líquido iônico a temperatura ambiente derivado do cátion alquilpiridínio.

Líquidos iônicos, também conhecidos como sais fundidos, podem ser definidos então como espécies que apresentam uma estrutura iônico-covalente e um baixo ponto de fusão.

Sais de amônio quaternário e haletos de fosfônio como brometo de tetrabutílamônio e brometo de tetrabutílfosônio puderam ser utilizados como agentes imobilizadores de precursores catalíticos de complexos de metais de transição. Estes sistemas são relativamente estáveis para reações operadas a altas temperaturas e facilitam principalmente a separação dos produtos orgânicos do meio catalítico por simples decantação à temperatura ambiente. Contudo, muitas reações são somente

operadas em condições de reações medianas e a utilização de líquidos iônicos a temperatura ambiente é mais conveniente.

Líquidos iônicos a temperatura ambiente e estáveis ao ar podem ser facilmente obtidos através da substituição do ânion haleto em sais do cátion 1, 3-dialquilimidazólio por ânions mais fracamente coordenantes^{14, 41}. As variações dos grupos alquila no cátion imidazólio e a variação nos ânions coordenantes (Esquema 2) produziram os mais variados líquidos iônicos com propriedades físico-químicas variadas e muito atrativas⁴². Algumas vantagens são: a baixa miscibilidade com hidrocarbonetos, elevada densidade, pressão de vapor nula, baixa viscosidade (relativa ao etilenoglicol) e ecologicamente aceitáveis⁴³, facilitando assim a separação dos produtos do meio reacional, o que o torna um excelente candidato para a utilização em reações em meio bifásico⁴⁴. Outra grande característica destes compostos é sua elevada polaridade facilitando a solubilidade dos mais variados complexos organometálicos além de serem facilmente modulados, através da substituição dos ligantes no cátion imidazólio ou da troca aniônica, permitindo controlar suas propriedades físico-químicas para uma melhor aplicabilidade dependendo do sistema catalítico empregado.



Esquema 2. Variações de líquidos iônicos baseados nos sais de alquilimidazólio.

Dentre as mais variadas combinações possíveis de líquidos iônicos baseados no cátion 1-n-butil-3-metilimidazólio destacam-se os sais contendo os ânions PF₆, BF₄ e CF₃SO₃, devido as suas características físico-químicas diferenciadas (Tabela 1).

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos BMI.BF₄, BMI.PF₆ e BMI. AlCl₃, a 30 °C. ¹⁴

Líquido iônico	η^a (P)	d^b (g.mL ⁻¹)	κ^c (S. m ⁻¹)	T ^d (°C)	Solubilidade ^e		
					H ₂ O	Alcanos	ROH ^f
BMI. BF ₄	2,33	1,17	0,0023	-81	Sim	Não	Sim
BMI. PF ₆	3,12	1,37	0,0019	-61	Não	Não	Sim
BMI. CF ₃ SO ₃ ^{g, 45}	0,90	1,29	0,37	16	Não	Não	Sim

^aViscosidade; ^bdensidade; ^ccondutividade elétrica; ^dtransição de fase; ^e50% em massa; ^fmetanol e etanol; ^gmedido a temperatura de 20 °C.

Estes líquidos iônicos são empregados em vários tipos de reações catalíticas desde hidrogenações até carbonilações^{42, 46, 47}.

2.3 Colóides

Os sistemas coloidais vêm sendo utilizados há muitos anos, quando os povos usavam géis de frutas para alimentos, dispersões de argila para a fabricação de utensílios e até mesmo dispersões de pigmentos para pinturas em cavernas. Estes sistemas estão presentes cada vez mais em nosso cotidiano em produtos como os sabonetes, cremes dentais, até mesmo alimentos como o leite, a manteiga e a maionese. Os colóides ainda estão presentes em alguns processos na produção de bens de consumo, como a água potável, processos de separação nas indústrias de biotecnologia e de ambiente.

Um sistema é denominado coloidal quando pelo menos uma das duas fases presentes no sistema apresenta-se finamente dividida. Estas partículas devem apresentar uma dimensão dentro de um intervalo de 1 a 100 nanômetros e são somente estáveis cineticamente, necessitando de um meio para a sua estabilização.

Devido à grande atividade apresentada em reações de hidrogenação, complexos de Ródio e Irídio têm sido estudados na sua forma coloidal^{48, 49}. Desta forma, os complexos metálicos suspensos em solventes apropriados e devidamente estabilizados

apresentam-se como uma “solução homogênea”, ou seja, estão finamente particulados e dispersos em solução formando um colóide. A atividade destes sistemas cresce abruptamente, pois a superfície de contato entre as moléculas de substrato e o sistema catalítico é muito grande⁵⁰.

As nanopartículas podem apresentar uma distribuição de tamanhos iguais ou diferentes e, devido a isso, o sistema coloidal pode ser caracterizado como mono ou polidisperso; As macromoléculas de proteínas sintetizadas biologicamente, por exemplo, apresentam todas o mesmo tamanho, caracterizando assim, um sistema coloidal monodisperso. O comportamento dos diferentes sistemas coloidais é regido através das propriedades da interface dos sistemas devido à elevada superfície de contato entre as duas fases. As interações entre as partículas coloidais governam as propriedades dos colóides e são dependentes da distância entre as partículas e de sua quantidade. Uma solução coloidal é tanto mais estável quanto mais demorada for a precipitação das suas partículas coloidais. Os principais fatores que contribuem para o aumento da estabilidade dos colóides são as cargas elétricas, onde espécies possuindo cargas de mesmo sinal repelem-se entre si, evitando assim sua aglomeração e precipitação e os efeitos estéricos, que ocorrem quando substâncias presentes na solução atuam como uma película protetora em torno da partícula coloidal, denominada monocamada de solvatação, a qual evita o contato direto entre as partículas coloidais inserindo uma maior estabilidade ao sistema.

2.4 Nanotecnologia

Há muitos anos sabe-se que toda a matéria é composta por moléculas provenientes da combinação química entre átomos. Durante os avanços científicos e tecnológicos foram obtidas descobertas cada vez mais elucidatórias a respeito de como se processam as interações entre os átomos para a formação de moléculas. Tais avanços permitiram a produção dos mais variados materiais sintéticos como diamantes, cristais de silício (com os quais são fabricados os *chips* utilizados na área da informática), materiais magnéticos (como os disquetes e CD-ROM), para gravação e armazenamento de dados, diversas ligas para a indústria mecânica, materiais plásticos e vítreos, e mais

uma grande variedade de materiais com propriedades específicas e otimizadas para aplicações nos mais variados tipos de indústrias tecnológicas.

Como decorrência natural da evolução científica, surgiu uma nova área do conhecimento, denominada nanotecnologia, onde o prefixo *nano*, proveniente do grego antigo, significa “anão”. Na ciência, este prefixo foi adotado para representar o bilionésimo (10^{-9}) e para compreender melhor, 1 nanômetro é 30.000 vezes menor que a espessura de um fio de cabelo. Esta “nova” área veio para colaborar na compreensão de como os átomos se agrupam para formar moléculas e na manipulação de simples átomos para o estudo de interações e síntese de novos materiais.

No entanto, nanotecnologia não é uma ciência tão nova como imaginamos, o que é novo sim, é a sua compreensão e sua manipulação através dos modernos aparatos científicos para visualização de espécies em escala nanométrica como principalmente microscópios eletrônicos de Transmissão (MET).

Acredita-se que o primeiro artefato feito pelo homem contendo um metal nanoparticulado pré-data da ciência moderna por muitos séculos. Talvez o mais velho objeto seja o cálice de Licurgo datado do século V em Roma, o qual continha nanopartículas de ouro e apresentava cores distintas dependendo de como a luz incidia sobre ele. O pigmento azul utilizado pela civilização Maya encontrado no século XI nas ruínas Chichen Itza deve sua cor em parte às nanopartículas de ferro e cromo.

O primeiro a apresentar o termo coloidal foi Michael Faraday em 1857. Ele mostrou partículas de ouro em uma solução que era completamente incolor sob alguns tipos de luzes, mas em outras, a mesma solução chegou a apresentar cores como o vermelho, verde, violeta e azul.

Em 1905, Albert Einstein forneceu uma teoria para a compreensão quantitativa dos sistemas coloidais. Ele considerou que os colóides comportavam-se como “grandes átomos”, elaborando assim a teoria Browniana. Em 1926, Jean-Baptiste Perrin confirmou a teoria de Einstein através de experimentos científicos, o que o aproximou do Prêmio Nobel de 1926.

Em 1932, Langmuir estabeleceu a existência de monocamadas (camadas de átomos ou moléculas na espessura de apenas 1 átomo). Estas monocamadas tiveram peculiares qualidades bidimensionais e levaram ao desenvolvimento de vidros totalmente transparentes através da formação de uma fina camada de um composto a

base de flúor na superfície. Ele foi laureado com o Prêmio Nobel em 1932 pelo seu trabalho com estes filmes.

Richard Feynman, em 1958 numa palestra, deu um pronunciamento avançado dizendo ‘There’s plenty of room at the bottom’, onde ele discutia a possibilidade de controlar materiais ao nível de átomos ou moléculas. Esta foi a primeira visão das possibilidades da ciência e tecnologia em escala nanométrica. Em 1965 Feynman foi laureado com o Prêmio Nobel.

Em 1974 o termo *nanotecnologia* foi utilizado pela primeira vez por Norio Taniguchi da Universidade de Tóquio na “*Proceedings of the International Conference of Production Engineering*”, com sua conferência intitulada: ‘*On the Basic Concept of “NanoTechnology”*’. Ele usou o termo para referir-se a uma tecnologia de produção que iria gerar uma maior precisão e de dimensões muito pequenas.

Em 1981, os cientistas da IBM Gerd Binnig e Heinrich Rohrer inventaram o *STM (Scanning Tunneling Microscope)*, Microscópio de Varredura por Tunelamento. Este microscópio proporcionou a visualização em escala atômica de superfícies tridimensionais. Este microscópio funcionava com uma fina agulha (ficava a poucos nanômetros da amostra) que fazia uma varredura sobre a superfície da amostra e a imagem era formada através da diferença de densidade eletrônica (medida por tunelamento) proporcionada entre os elétrons que “tunelavam” entre a ponta da agulha e a superfície. Em 1986 eles ganharam o Prêmio Nobel por este invento.

Em 1985, Robert Curl e Harold Kroto descobriram o C₆₀ enquanto investigavam a atmosfera ao redor de certas estrelas. Oficialmente conhecido como “*buckminsterfullerene*”, o C₆₀ é conhecido popularmente como *buckyball*, o qual apresenta 60 átomos de carbono dispostos sob a forma de uma esfera, composta por 20 hexágonos e 12 pentágonos, como uma bola de futebol. Os pesquisadores foram laureados com o Nobel em 1996.

1990 foi o ano em que cientistas da IBM mostraram que a posição de átomos podia ser controlada precisamente. Eles utilizaram o STM acoplado a sondas, as quais puderam movimentar átomos de xenônio (35 átomos) sobre uma superfície de níquel, formando as letras IBM.

Nos últimos 15 anos foram descobertos novos processos de síntese como o de formação de nanotubos de carbono de 4-30 nm de diâmetro, formação de

nanotransístores, produção de roupas embebidas em compostos nanométricos (os quais impedem a penetração de líquidos, tornando o tecido menos suscetível a manchas), etc.

A tecnologia no século XXI está requerendo uma miniaturização dos aparelhos em tamanhos nanométricos ao passo que suas performances aumentem consideravelmente. Devido a isso muitas pesquisas têm sido feitas para a síntese de novos materiais com funcionalidades específicas e seletivas. Materiais nanoestruturados estão cada vez mais atraindo a atenção dos pesquisadores devido às suas potenciais aplicações em áreas como a eletrônica⁵¹, ótica⁵², catálise⁵³, etc.

Na área da química, a nanotecnologia teve início há poucos anos e vêm crescendo muito, principalmente na síntese de novos materiais e catalisadores mais eficientes. As propriedades únicas destes nanomateriais são determinadas pelo tamanho (1-10 nm), estrutura superficial e interações entre as partículas. A função da dimensão das partículas é comparável, em alguns casos, à composição química destas partículas, adicionando outro parâmetro flexível para o *design* e controle de seu comportamento.

Uma das mais importantes aplicações de nanopartículas têm sido na catálise^{5, 24, 54, 55}. O grande percentual de átomos na superfície das partículas aumenta consideravelmente a atividade catalítica. A estrutura superficial, os estados eletrônicos e a grande superfície de contato são requisitos para a estimular e promover reações químicas. Para a detalhada caracterização destes novos catalisadores faz-se necessária a utilização das mais variadas técnicas como a Difração de Raios-X (XRD), EXAFS, SAX e principalmente a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

2.5 Nanopartículas de Metais de Transição

O uso de complexos de metais de transição para reações catalíticas de redução é muito vasto. Geralmente, o complexo adicionado é apenas um precursor catalítico e não o catalisador propriamente dito, o qual é formado *in situ*. O verdadeiro catalisador pode ser um complexo molecular modificado a partir do precursor, bem como uma suspensão coloidal do metal formada por condições redutoras ou até mesmo um aglomerado metálico, o qual, na maioria das vezes, é indesejado. É muito importante saber distinguir o verdadeiro catalisador entre a espécie homogênea precursora e as partículas metálicas

“solúveis” (finamente dispersas), isto porque as propriedades do verdadeiro catalisador são influenciadas de diferentes maneiras nestas duas espécies: a atividade do catalisador, seletividade, estabilidade, vida útil e recuperação do catalisador. Em contraste com catalisadores verdadeiramente homogêneos, os quais apresentam tipicamente um único tipo de sítio ativo, partículas metálicas comumente apresentam diferenciados sítios ativos em sua superfície metálica. Além disso, os tipos e a quantidade dos sítios ativos em uma superfície metálica devem variar com o tamanho destas partículas, procedimentos sintéticos e condições reacionais empregadas. Desta forma, é esperada que a seletividade de partículas metálicas seja bem menor do que a de catalisadores homogêneos, a menos que as partículas apresentem ligantes, modificando assim, sua superfície. A vida útil de partículas metálicas finamente divididas também é menor do que seu catalisador homogêneo análogo, uma vez que as partículas são *apenas estáveis cineticamente*, ou seja, para o controle da aglomeração destas espécies, faz-se necessário o uso de espécies que estabilizem devidamente estas partículas como polímeros^{26, 56}, sais de amônio quaternário^{57, 58}, polioxoânions^{59, 60}, surfactantes⁶¹, líquidos iônicos⁶², etc.

Nanopartículas de metais de transição são partículas que apresentam geralmente menos do que 10 nm de diâmetro (1 nm equivale a 1 bilionésimo de metro)²⁵ e têm sido um dos maiores focos de estudos na última década. Talvez a maior razão disso, acredita-se, seja o fato de que nanopartículas irão apresentar propriedades únicas, devido em parte ao fato de que estas partículas e suas propriedades estão situadas em uma posição intermediária entre aglomerados metálicos e simples unidades atômicas⁶³. Sendo assim, esta nova classe de material está sendo potencialmente aplicada em estudos quânticos⁶⁴, novos aparelhos⁶⁵, diodos emissores de luz⁶⁶, litografia industrial⁶⁷. Mais do que isso, pode-se dizer que as nanopartículas são uma ponte que liga os simples elementos químicos com estruturas volumosas cristalinas. As ligações químicas bem estabelecidas, como iônicas, covalentes e metálicas, são a base das estruturas no estado sólido. Sendo assim, um profundo conhecimento da estrutura de uma nanopartícula providencia um grande acréscimo na resolução desde simples átomos até um sólido cristalino.

As nanopartículas introduzem um parâmetro específico que é a razão superfície/volume. A alta porcentagem de átomos na superfície introduz muitos fenômenos dependentes das dimensões destas partículas. Do ponto de vista da estrutura

eletrônica, nanopartículas encontram-se intermediárias entre compostos de coordenação monomoleculares, os quais possuem sistemas eletrônicos bem definidos e discretos níveis de energia, e aglomerados metálicos (*bulk*), os quais apresentam sistemas eletrônicos deslocalizados consistindo em bandas de energia mais largas. Com o aumento do número de átomos metálicos em uma partícula, o número de níveis eletrônicos ligantes e antiligantes cresce (os quais formam, no limite, as bandas de valência e condução, respectivamente) enquanto que a fenda (*gap*) de energia entre os níveis eletrônicos decresce (Figura 2). Nanopartículas podem exibir propriedades típicas dos metais como paramagnetismo e condutividade elétrica⁶⁸.

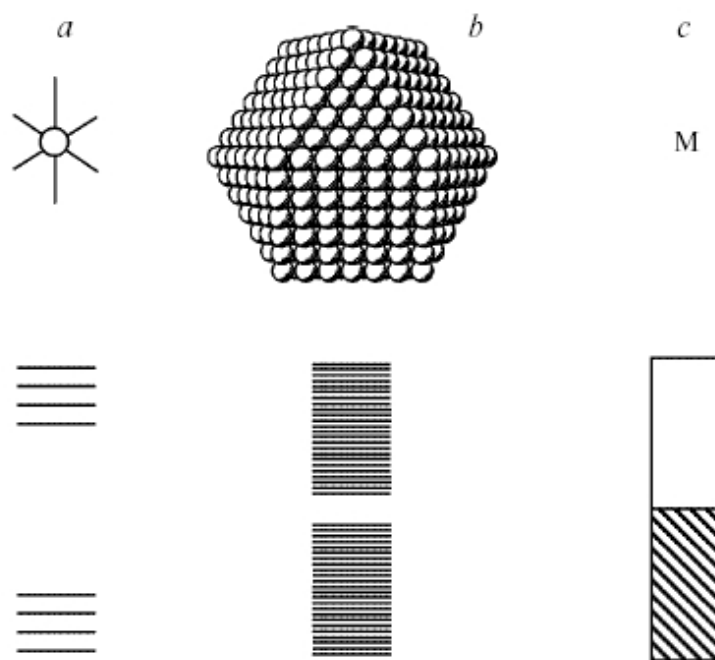


Figura 2. Representação esquemática dos níveis eletrônicos em um complexo mononuclear (a), nanopartícula (b), e aglomerado metálico (c). Figura extraída da referência 68.

As mudanças na estrutura eletrônica de uma nanopartícula como função do seu tamanho é chamado de efeito quântico⁶⁹. O tamanho finito de uma partícula confina a distribuição eletrônica, principalmente aos níveis de energias quânticos devido ao seu

efeito dimensional. Este confinamento quântico tem aplicações em semicondutores, ótica eletrônica, etc.

Alguns autores distinguem nanopartículas de metais de transição de colóides tradicionais. Estas duas formas são diferenciadas através de sua composição, tamanho, estrutura superficial, controle das propriedades desejadas, etc. Estas diferenças estão colocadas na Tabela 2.

Tabela 2. Diferenças entre nanopartículas de metais de transição e as respectivas espécies coloidais⁷⁰.

Propriedades	Sistema	
	Nanopartículas	Colóides tradicionais
Tamanho	1-10 nm (tamanho)	Tipicamente >10 nm
Composição	Bem definida	Composição fracamente definida
Dispersão	≤ 15% (monodisperso)	≥ 15 % (polidisperso)
Síntese	Reprodutível	Alta irreprodutibilidade
Atividade catalítica	Reprodutível (erro ≤ 15%)	Irreprodutível (≥ 500%)
Isolamento	Isoláveis, redissolúveis	Não isoláveis nem redissolúveis
Solubilidade	Solventes orgânicos, água.	Geralmente solúveis em água
Superfície	Limpas (sem óxidos, haletos, água)	Contém haletos, óxidos, água, etc, inibindo sítios catalíticos.

Devido à alta atividade apresentada frente à reações catalíticas como a hidrogenação de olefinas e compostos aromáticos, os nanocatalisadores de metais de transição estão sendo cada vez mais abordados por um vasto número de pesquisadores^{24, 71, 72}. As nanopartículas de metais de transição vêm sendo utilizadas como catalisadores em reações de hidrogenação enantioselectiva⁷³, hidrosililação⁷⁴, hidrogenólise⁷⁵, acoplamento Suzuki⁷⁶ e Heck⁷⁷

A nucleação e o crescimento são dois processos importantíssimos na síntese de nanopartículas. A nucleação é um processo no qual um agregado de átomos é formado e este é o primeiro passo para a formação de uma estrutura definida. O crescimento dos

núcleos resulta na formação de amplas partículas cristalinas, as quais ordenam-se seguindo seus parâmetros de rede cristalina, seguindo uma função matemática de crescimento a qual os cientistas na área de nanopartículas denominam de Números Mágicos.

2.5.1 Números Mágicos Aplicados a Nanopartículas de Metais de Transição

Em nanopartículas, os átomos estão geralmente agrupados em formas poligonais ou poliedrais de alta simetria além de uma alta eficiência de empacotamento e estes agrupamentos atômicos, camada por camada, seguem números característicos. Por exemplo, três, quatro, seis e oito átomos são freqüentemente “empacotados” em arranjos triangulares, tetraédricos, octaédricos e cúbicos, respectivamente. Esta progressão em função dos arranjos geométricos gera números característicos, os quais são denominados de números mágicos⁷⁸. A progressão destes números mágicos, como um resultado de “empacotamentos” de átomos, não é aleatória e segue certas regras regidas por fatores eletrônicos e estéricos.

Os números mágicos são seqüências numéricas na formação de “clusters” relacionadas aos processos de crescimento e nucleação, os quais são governados através da freqüente competição entre fatores de empacotamento e energias de ligação. Uma vez que estes processos devem ser cinética ou termodinamicamente controlados, e desta forma, sensíveis às condições reacionais, os efeitos da força de ligação (os quais são parâmetros eletrônicos) e os parâmetros de empacotamento (que são efeitos estéricos), implicarão em diferentes seqüências mágicas resultantes de sucessivos empacotamentos com distintos “recheios” eletrônicos e cascas atômicas respectivamente.

Sendo assim, o crescimento de uma partícula considerando uma estrutura *fcc* (cúbica de face centrada) gera uma partícula com a estrutura básica (platônica) conforme a Figura 3.

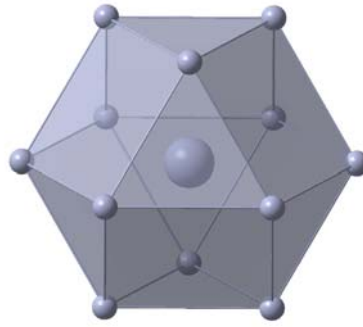


Figura 3. Estrutura de um cubo-octaedro mostrando o número mágico v_1 (13) o qual corresponde a 13 átomos totais, sendo 1 interno e 12 externos.

Uma vez formada a primeira estrutura, ocorre o crescimento da partícula, ou seja, através do contato com outros átomos, o cristal vai se arranjando conforme seus parâmetros de rede até formar uma nova camada de átomos e este novo cristal formado torna-se mais estável termodinamicamente; mas quando este entra em contato com outros átomos, forma novamente estruturas instáveis, que tendem a auto-organizarem-se para formar a partícula com uma menor energia e conseqüentemente uma maior estabilidade. Este rearranjo, geralmente só é controlado cineticamente, uma vez que a estrutura com menor energia é o aglomerado metálico (“bulky”). Este crescimento descreve uma seqüência de números mágicos, aqui demonstrada para icosaedros, segundo a equação:



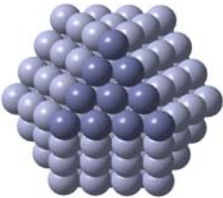
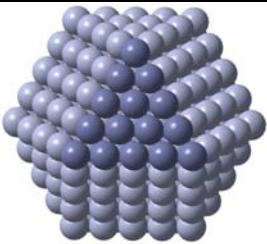
$$G_n = \frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1, \quad n \geq 0$$

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

Equação 1. Progressão matemática descrita para o crescimento de partículas de metais de transição a qual gera os números mágicos. G_n equivale ao número de átomos totais e S_n ao número de átomos na superfície da partícula metálica.

O crescimento, camada por camada, de uma espécie de Ir(0), por exemplo, pode ser visualizada na Tabela 3. Nota-se que o primeiro número mágico v_1 contém 13 átomos e o seguinte número, o v_2 , segundo a Equação 1, irá gerar uma partícula com $55(G_n)$ átomos, sendo 13 internos e 42 externos (S_n), que por sua vez, irá crescer para uma partícula contendo 55 átomos internos e 92 externos ($G_n = 147$) e assim sucessivamente.

Tabela 3. Representação idealizada do crescimento de nanopartículas em arranjo CFC, mostrando o número de camadas, o número total de átomos e a quantidade de átomos expostos na superfície.

Nanopartículas “full-Shell”				
Nº. Camadas	1	2	3	4
Nº. átomos totais (M_x)	13	55	147	309
% átomos superficiais	92	76	63	52

2.5.2 Estabilização de Nanopartículas de Metais de Transição

Nanopartículas de metais de transição são estáveis apenas cineticamente uma vez que o produto termodinamicamente mais estável é o aglomerado metálico (*bulk*). Sendo assim, estas nanopartículas necessitam ser estabilizadas quanto à aglomeração e isso pode ser obtido de três maneiras distintas: estabilização eletrostática, através de ânions adsorvidos na superfície do metal; estabilização estérica, fazendo o uso de

grupos volumosos; e a combinação da estabilização estérica e eletrostática (eletroestérica) fazendo o uso de surfactantes.

2.5.2.1 Estabilização Eletrostática

Esta forma de estabilização é promovida geralmente através do uso de haletos, polioxoânions ou carboxilatos dissolvidos em solução. A adsorção destes diferentes compostos e seus respectivos contraíons na superfície metálica gera uma dupla camada elétrica ao redor de partículas metálicas (Figura 4). Quando o potencial elétrico associado à dupla camada é alto o suficiente, então uma repulsão coulombiana irá estabilizar as partículas quanto a aglomeração²⁴.

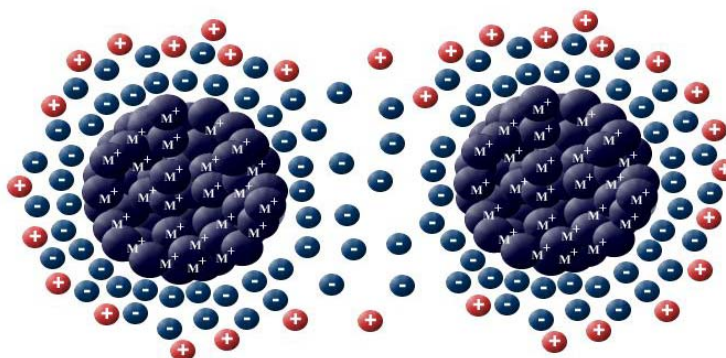


Figura 4. Representação esquemática de duas nanopartículas estabilizadas eletrostaticamente²⁵. Íons são adsorvidos na superfície das partículas criando uma dupla camada elétrica promovendo uma repulsão coulombiana e conseqüentemente uma estabilização quanto à aglomeração.

2.5.2.2 Estabilização Estérica

Uma outra forma de estabilização contra a aglomeração de colóides de metais de transição faz o uso de moléculas volumosas como polímeros ou surfactantes²⁸. Isto se deve ao fato destas espécies adsorverem-se na superfície metálica promovendo uma

camada protetora, geralmente hidrofóbica. Isto pode ser melhor explicado visualizando a aproximação de duas partículas metálicas coloidais (Figura 5). No espaço interpartículas, as espécies adsorvidas irão, através de efeito estérico, restringir o movimento de aproximação destas partículas, reduzindo assim a entropia e conseqüentemente a energia livre envolvida no processo²⁶.

Outro efeito deve-se ao fato da concentração da espécie adsorvida na região interpartículas, onde as mesmas começam a interpenetrar-se resultando em uma repulsão osmótica onde o solvente irá restabelecer o equilíbrio através da diluição das espécies adsorvidas, separando assim as partículas.

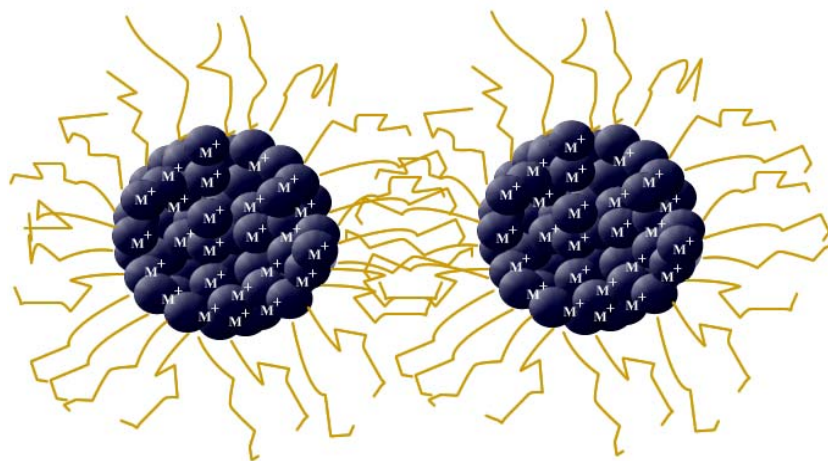


Figura 5. Esquema da estabilização estérica promovida por um polímero adsorvido na superfície de duas nanopartículas em solução.

Contrária à estabilização eletrostática, que principalmente é realizada em sistemas aquosos, a estabilização estérica pode ser utilizada tanto em meio orgânico quanto aquoso. Contudo, a extensão e a natureza das macromoléculas adsorvidas influenciarão a espessura da camada protetora, podendo assim, modificar a estabilidade do sistema metálico coloidal.

2.5.2.3 Estabilização Eletroestérica

As nanopartículas de metais de transição podem ser também estabilizadas com a combinação de interações estéricas e eletrostáticas^{25, 79}. Esta forma de estabilização é promovida geralmente por surfactantes iônicos^{80, 81}.

Os surfactantes iônicos comportam uma “cabeça polar” capaz de promover uma dupla camada elétrica, estabilizando eletrostaticamente uma partícula, e uma “cauda” lipofílica, a qual promove a estabilização estérica. A estabilização eletroestérica pode também ser obtida através da combinação de um sal de amônio quaternário (Bu_4N^+) com um polioxoânion ($\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}^{-9}$). A repulsão estérica significativa do cátion do sal de amônio, associado com o polioxoânion altamente carregado, promove uma grande estabilidade frente à aglomeração de nanopartículas de metais de transição^{24, 79}.

A estabilização de partículas coloidais por ligantes ocorre através da coordenação de espécies como fosfinas^{82, 83}, tióis⁸⁴, aminas⁸⁵ ou monóxido de carbono⁸⁶.

2.5.3 Métodos de Síntese

Nanopartículas de metais de transição têm sido sintetizadas por uma grande variedade de métodos²⁵ levando a diferentes tipos de partículas com distribuições de tamanho, morfologia e atividades catalíticas variadas. Atualmente, o grande desafio enfrentado pelos pesquisadores na área da química coloidal é a reprodutibilidade do método de síntese de nanopartículas, principalmente para um controle da distribuição do tamanho, estrutura, forma⁸⁷, composição⁸⁸, etc.

Os principais métodos para a síntese de nanopartículas de metais de transição são: a redução de um complexo organometálico; a decomposição térmica ou fotoquímica do precursor; a redução do(s) ligante(s) e a síntese eletroquímica^{69, 89}.

Os métodos químicos como a redução dos sais de metais de transição são os mais apropriados para a obtenção de uma distribuição de tamanho controlada do tamanho das partículas e serão abordados com maiores detalhes.

2.5.3.1 Redução Química de Sais Metálicos

A redução de sais de metais de transição é a mais utilizada e a mais simples para a obtenção de espécies coloidais metálicas.

Vem sendo utilizada uma grande variedade de agentes redutores para a obtenção de colóides metálicos desde hidrogênio⁶², CO₂⁹⁰, borohidreto de sódio⁹¹, álcoois⁹², etc^{93, 94}.

A seguir serão mostrados os cinco principais grupos que estudam as propriedades físico-químicas de nanopartículas, cada um com sua contribuição e com diferentes metodologias de síntese e estabilização, sendo eles Günter Schmid, Ilaya Moiseev, Helmut Bönemann, Manfred Reetz e Richard Finke.

Günter Schmid *et al*, da Universidade de Essen, Alemanha, estabeleceram o campo de nanopartículas de metais de transição estabilizada por ligantes com a síntese, em 1981, da espécie Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆⁹⁵. Eles sintetizaram este importante “cluster”, o qual seguia a ordem de números mágicos M₅₅ com 1,4 nm de diâmetro. Esta molécula foi sintetizada através da passagem de diborano (B₂H₆), a 50-60 °C, por uma solução de PPh₃AuCl em benzeno. O diborano reduziu o Au(I) para Au(0) e complexou o excesso de fosfina. Um sólido negro foi isolado, o qual continha uma fórmula analítica de [Au_{9,2}(PPh₃)₂Cl]_n; através de medidas de sedimentação por peso molecular eles obtiveram a fórmula molecular aproximada de Au_{~55}(PPh₃)_{~12}Cl_{~6}. A grande desvantagem deste método é que o Au(0) metálico é produzido com um subproduto indesejado. Além disso, as nanopartículas resultantes apresentaram uma limitada estabilidade térmica, decompondo-se em solução quando aquecidas a 60 °C. A utilização de diborano como agente redutor tem sido estendida para outros metais, levando à partículas com uma fórmula geral M₅₅L₁₂Cl_x, onde M = Au, Rh, L = PPh₃, x=6; M = Rh, Ru, L = P(*t*-Bu)₃, x = 20; M = Pt, L = As(*t*-Bu)₃, x = 20; M = Co, L = PMe₃, x = 20.

A estrutura proposta por Schmid para o complexo Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆ pode ser visualizada na Figura 6.

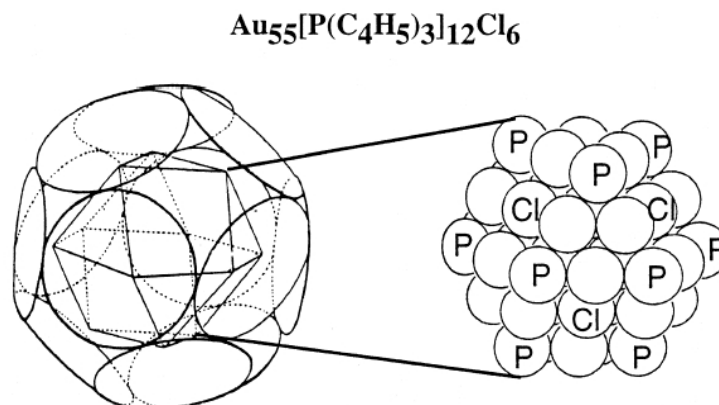


Figura 6. Proposta feita por Schmid para o modelo estrutural de nanopartículas de $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$. A estrutura da esquerda contém o núcleo metálico (cubooctaédro) cercado pelos ligantes (fosfinas, indicados pelos círculos) e a direita o núcleo metálico com estrutura fcc (cúbico de face centrada) contendo os ligantes fosfinas e cloretos ligados aos respectivos átomos de ouro.

Esta estrutura foi baseada através da espectroscopia Mössbauer, uma vez que o acompanhamento do crescimento dos cristais por Difração de raios-X não foi eficiente.

Schmid publicou algumas das mais impressionantes micrografias eletrônicas de transmissão - incluindo Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HR-TEM) - de nanopartículas que existem, incluindo imagens que mostram claramente o núcleo metálico cercado pelos ligantes que o estabilizam⁶⁹ (Figura 7).

Schmid também foi o primeiro a estudar a estabilização dos ligantes sobre as nanopartículas através de STM (microscopia eletrônica de varredura por tunelamento de elétrons), onde obteve imagens das partículas de ouro com um diâmetro total de 2,1-2,5 nm *versus* 1,4 nm que ele havia obtido por MET para o diâmetro do núcleo metálico, em concordância com as previsões teóricas.

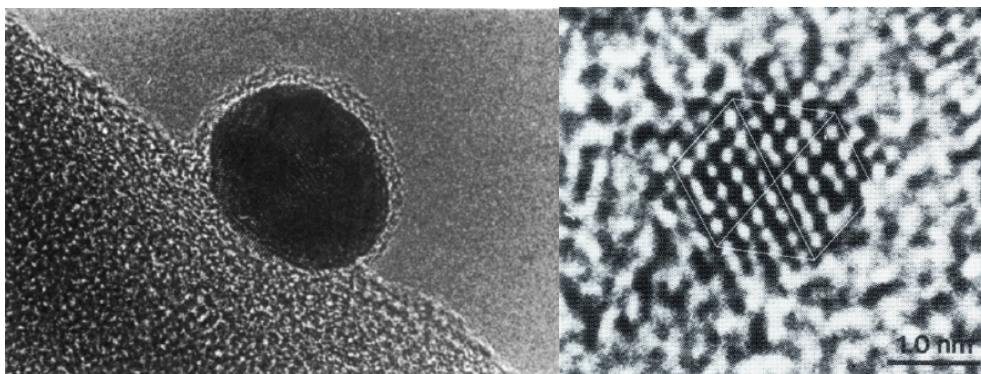


Figura 7. À esquerda está uma micrografia de uma nanopartícula de Au cercada pela camada dos ligantes estabilizantes. À direita (alta resolução) está a imagem de uma nanopartícula de Platina (Pt₃₀₉) na direção (110) mostrando a estrutura fcc, correspondente a um “cluster” com quatro camadas atômicas. Imagens extraídas da referência 69.

Quando aplicou nanopartículas de Rh em “solução” como catalisadores em reações de hidrogenação e hidroformilação, Schmid encontrou o “cluster” original decomposto, o qual não era retido após a reação. Ele acreditava que a aplicação de grandes “clusters” como catalisadores só poderia ser feita via a formação de espécies heterogêneas.

Ilya Moiseev e seu grupo da *Academy of Sciences*, em Moscou, colaboram com um dos sistemas mais estudados na literatura que são chamados de *clusters* gigantes de paládio catiônico com fórmulas Pd₅₆₁L₆₀(OAc)₁₈₀ [L=1,10-fenantrolina ou 2,2'-bipiridina] e Pd₅₆₁fen₆₀O₆₀(PF₆)₆₀. Estes *clusters* têm sido extensivamente caracterizados e foram os primeiros exemplos de nanopartículas isoladas que catalisaram reações dispersas em solução.

A síntese destes *clusters* gigantes é feita em duas etapas. O primeiro passo é a redução de acetato de paládio (II) utilizando hidrogênio molecular como agente redutor em ácido acético, na presença de 1,10-fenantrolina(fen) ou 2,2'-bipiridina. As imagens obtidas por MET mostraram partículas com $2,0 \pm 0,5$ nm de diâmetro, um tamanho corroborado por análises de SAXS (seguindo a teoria dos números mágicos, os cientistas idealizaram que a forma da partícula contém aproximadamente 400 átomos de paládio (Pd₄₀₀)).

Um dos poucos estudos encontrados na literatura, feitos por RMN, das interações entre o ligante estabilizante e a superfície do metal, tem sido feito com o *cluster* $[\text{Pd}_4\text{phen}(\text{Oac})_2\text{H}_4]_n (n \approx 100)$. O espectro de RMN mostrou três tipos de ressonância. Moiseev relacionou o pico em 33 ppm aos hidretos, uma ressonância não muito bem resolvida entre 6 e 9 ppm aos prótons do grupo fenantrolina e a ressonância em torno de 2 ppm aos prótons do ânion acetato. Ele concluiu que o alargamento das ressonâncias dos hidretos e da fenantrolina pode estar relacionado à coordenação direta dos ligantes à superfície metálica⁹⁶, uma vez que a estreita ressonância dos ânions do acetato sugere que eles não estão associados diretamente com a superfície do cluster quando estão em solução.

Moiseev aproximou o número total de átomos por partícula em cerca de 570. Este valor combinado com a análise elementar e a análise do peso molecular da solução levou à fórmula de $\text{Pd}_{570}\text{phen}_{63}(\text{Oac})_{190}$, concordando completamente com o icosaedro idealizado para um *cluster* de empacotamento denso ($n=561$).

O *cluster* de Pd de Moiseev pode ser visto na Figura 8.

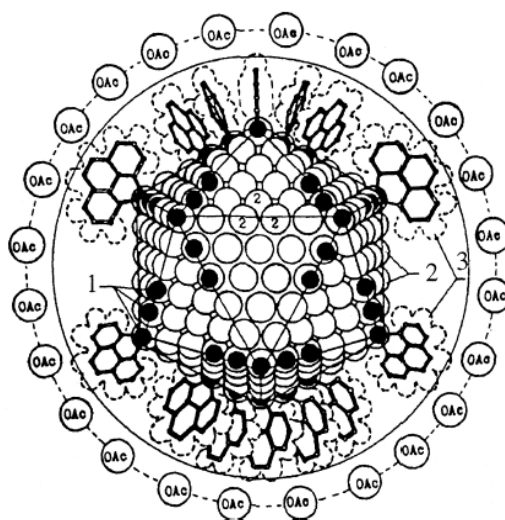


Figura 8. Modelo idealizado por Moiseev para o cluster $\text{Pd}_{\sim 560}\text{phen}_{\sim 60}(\text{Oac})_{\sim 180}$. 1: Os átomos de Paládio estão coordenados aos ligantes fenantrolina; 2: átomos de Pd estão acessíveis para a coordenação com os ânions OAc^- ou moléculas de substrato ou solvente. 3: Superfície formada pelas interações de van der Waals ou ligantes fenantrolina coordenados. Figura extraída da referência 96.

Este modelo consiste em um núcleo de paládio com empacotamento denso (*closed-packed*) circundado por ligantes fenantrolina. De acordo com a fórmula molecular, os autores calcularam que, geometricamente, aproximadamente 60 ligantes fenantrolina podem estar coordenados em um modelo bidentado, a 252 átomos de Pd na superfície da partícula. A espessura estimada da camada dos ligantes é cerca de 4,1 Å, como visualizada por HR-TEM. Existe alguma parte da superfície que não está diretamente recoberta pelos ligantes fenantrolina, indicando que os ligantes devem estar se ligando apenas nos buracos e nos vértices do icosaedro.

O hidreto metálico $[Pd_4fen(Oac)_2H_4]_n$ ($n=100$) catalisa várias reações de hidrogenação, dimerização e isomerização em solução com frequências de rotação na faixa de $0,3\text{ h}^{-1}$ - 15 h^{-1} e longo tempo de vida útil, com valores de número de rotação superiores à 10.000 (não corrigido para o número de átomos expostos na superfície)⁹⁶.

Moiseev obteve evidências indiretas de que o catalisador não é um complexo monomolecular de paládio, estudando os vários efeitos obtidos na seletividade dos produtos quando adicionado pequenas quantidades de água. Evidências indiretas comprovaram também que o verdadeiro catalisador não é uma espécie de paládio metálico (*bulk*). Isto foi constatado quando analisados os efeitos cinéticos isotópicos ($k_{C_nH_{2n}}/k_{C_nHD_{2n}}$) nas reações de oxidação do propileno catalisadas pelas partículas, com valores de $k_H/k_D=3,6$, e para reações catalisada por paládio metálico (paládio *black*), valores de $k_H/k_D=1,0$.

Estes dados sugerem que no caso do etileno, a etapa determinante da reação é a adição oxidativa do etileno coordenado pela ligação *pi* na superfície da partícula de paládio. No caso do propileno, contudo, a etapa determinante pode ser a quebra da ligação alquil-H para a formação do complexo *pi*-alila e o metal hidreto na superfície.

Este estudo foi um dos primeiros feitos na literatura para a compreensão do mecanismo reacional realizado por nanopartículas de metais de transição.

Helmut Bönemann *et al* do *Max Planck Institut*, em *Mulheim*, desenvolveram rotas genéricas para a obtenção de grandes quantidades (alguns gramas) de nanopartículas na faixa de 1-10 nm através da redução de sais metálicos dissolvidos em THF por hidrotriorganoboratos de tetraalquilamônio, rota esta que eles têm aplicado para a maioria dos metais dos grupos 6 ao 11^{28,97}.

Uma das vantagens na rota de preparação de nanopartículas proposta por Bönnemann é que o agente estabilizante (NR_4^-) pode ser combinado com o agente redutor, não necessitando a adição de excesso de agente estabilizante ou redutor. Uma vez que o THF é removido através de pressão reduzida, o metal coloidal é redissolvido e, então, precipitado através da adição de pentano, éter etílico ou etanol, permitindo a obtenção das nanopartículas sob a forma de pó. Esta reação é feita a temperaturas medianas, geralmente a 50 °C ou menos, e as soluções coloidais filtradas são estáveis durante meses (segundo a literatura, mas nenhum acompanhamento por MET foi publicado para esta comprovação!).

Variações deste procedimento incluem: o uso de diferentes agentes redutores, como hidrogênio molecular, ácido fórmico, hidreto de lítio, dentre outros⁹⁸; o uso de diferentes precursores metálicos, como acetatos metálicos e misturas de haletos, e a adição de diferentes agentes estabilizantes e surfactantes, como o Aliquat 336 ($\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$) para a mudança nas propriedades de estabilização das resultantes nanopartículas. Esta metodologia de síntese também tem sido utilizada para a síntese de partículas bimetálicas como Pt/Rh através da co-redução dos precursores metálicos²⁸.

As análises por MET das nanopartículas de Bönnemann mostram núcleos metálicos com um tamanho médio na faixa de 1,3 nm para partículas de Ru_n até 10 nm para partículas de Au. Foram obtidas ótimas imagens de nanopartículas de Ir utilizando a Microscopia Eletrônica de Alta Resolução. As análises elementares mostraram um conteúdo metálico variando de 12 % até 85 % para partículas de ferro e platina, respectivamente. O boro, proveniente do agente redutor, geralmente é encontrado em baixas concentrações (0,5-1,2 %). As análises por XPS e EDS não mostraram nem halogênios nem nitrogênio presente na superfície das partículas, levando os pesquisadores a proporem que, sob condições de alto vácuo, a camada formada pelo agente estabilizante $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ foi removida⁹⁹. Análises de XPS e EXAFS indicaram que o núcleo metálico de partículas de Rh, estabilizadas por sais de amônio quaternário contendo o ânion sulfonato, consiste de átomos metálicos com valência zero, mas indicam também a presença de RhCl_3 (precursor) que não foi reduzido e permanece presente. Desta forma, algumas destas nanopartículas não são completamente homogêneas.

Mesmo com a intensa utilização deste protocolo sintético, o mecanismo de formação das espécies coloidais destes sistemas ainda não foi bem estabelecido. Os autores assumem que os sais de amônio, os quais são formados em altas concentrações próximos ao centro metálico, atuam como ligantes eficientes e previnem a agregação do material metálico⁹⁹. A estabilização ocorre presumivelmente com os grupos alquilamônio catiônicos circundando os prováveis ânions coordenantes, induzindo desta forma, uma carga negativa na superfície da partícula metálica e, a presença dos grupos alquila providenciando uma maior solubilidade e estabilidade em solventes não aquosos.

Foram realizados também, estudos recentes de XANES e EXAFS de nanopartículas de Cu, sugerindo a formação de um intermediário catiônico (Cu^+) antes do início da etapa de nucleação¹⁰⁰.

Os dados revelam que a escolha do ânion é importante, uma vez que a redução através de hidrogênio molecular de complexos contendo cloretos gera somente um precipitado metálico, enquanto que para brometos a reação não ocorre. Mas uma mistura do complexo contendo os dois ânions, na mesma proporção, gera nanopartículas de 4 nm de diâmetro, após 336 horas de reação. Os autores não explicaram o motivo destas diferenças.

Bönnemann publicou também a síntese de nanopartículas de metais de transição que são estabilizadas somente por solventes¹⁰¹. A redução de $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ com $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$ em THF, rendeu partículas muito pequenas (<1 nm) e extremamente oxofílicas. Estas partículas são estabilizadas pelas moléculas de éter presentes na solução (Figura 9).

As nanopartículas estabilizadas por sais de amônio quaternário, sintetizadas pelo grupo de Bönnemann, depois de isoladas sob a forma de pó, não demonstraram nenhuma atividade catalítica como catalisador em solução.

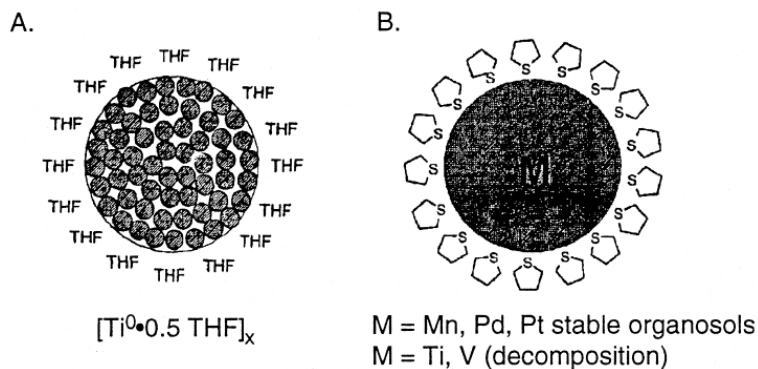


Figura 9. (A) Representação esquemática das nanopartículas solúveis em éter $[Ti^{0.5} THF]_x$ sintetizadas por Bonnemann. (B) Representação de nanopartículas de Mn, Pd ou Pt estabilizadas por tetrahidrotiofeno. Estas representações foram extraídas diretamente da referência 24.

Contudo, uma vez imobilizadas em um suporte sólido, tornam-se ativas e com um alto tempo de vida útil. Para isso, bastou colocar os suportes fornecidos industrialmente como Sílica Aerosil P 24TM e/ou carbono ativado em contato com a solução contendo as nanopartículas (Figura 10). As partículas se adsorvem sobre a superfície do suporte sem que ocorra aglomeração, o que foi constatado por MET⁹⁷. Os autores publicaram que a atividade catalítica e o tempo de vida útil destes catalisadores são muito maiores do que seus catalisadores análogos disponíveis comercialmente. A atividade de uma dispersão coloidal de Rh/C (5 %, com partículas de Rh na faixa de 1,2-2,2 nm de diâmetro) é cerca de 240 % maior do que um catalisador de Rh/C (5 %) comercialmente disponível (com partículas de Rh na faixa de 1-5 nm de diâmetro). Para Bonnemann, no caso de nanopartículas de paládio suportadas, o número de rotação exibido por esses materiais foi de 96000 (para um número desconhecido de átomos na superfície) na reação de hidrogenação do cicloocteno, comparado ao número de rotação de 38000 para um catalisador de Pd/C (no qual foi considerado o número de átomos expostos por quimissorção).

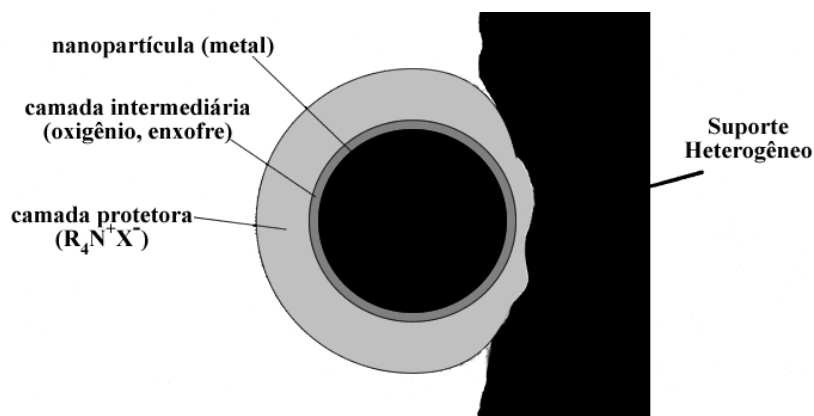


Figura 10. Representação idealizada por Bönnemann para o catalisador heterogêneo formado pela adsorção de nanopartículas em um suporte sólido. Figura extraída e traduzida da referência 99.

Este longo tempo de vida útil é atribuído à camada protetora formada pelo alquilamônio, o qual os autores acreditam que permite a pequenas moléculas como H₂ e O₂ passarem através dela enquanto que previnem a entrada de moléculas maiores que possam envenenar a superfície do catalisador, tornando-o menos ativo.

As grandes vantagens do método de síntese de nanopartículas proposto por Bönnemann incluem a preparação em larga escala (preparação na ordem de gramas de catalisador) e uma vasta gama de nanopartículas de metais disponível. As desvantagens incluem o uso de sais metálicos como precursores (alguns são muito difíceis de se conseguir sob a forma pura, como o IrCl₃), algumas irreprodutibilidades sintéticas, a dificuldade de precisar a composição e a caracterização destes materiais.

Manfred Reetz e seu grupo do *Max Planck Institut*, em *Mülheim*, têm desenvolvido um eficiente método para a preparação de nanopartículas de metais de transição em larga escala e com um controle de tamanho, baseado em métodos eletroquímicos. Utilizando uma célula eletroquímica na qual um ânodo de sacrifício foi usado como fonte de metal e um eletrólito suporte atuando como agente estabilizante de nanopartículas, Reetz publicou em 1994, a síntese de nanopartículas de Pd com diâmetros variando entre 1,4-4,8 nm, estabilizadas por (C₈H₁₇)₄N⁺Br⁻ e dispersas em uma mistura acetonitrila/THF⁸⁹.

Existem vários aspectos significantes nesta técnica, destacando-se o controle do tamanho das nanopartículas através da variação da densidade de corrente aplicada (altas correntes geram partículas de pequeno tamanho), o simples isolamento das nanopartículas (sendo estas precipitadas das soluções sob a forma de um pó preto) e a fácil redispersão das partículas em solventes não aquosos em concentrações superiores a 1 M⁸⁹. Além disso, estas nanopartículas podem ser obtidas com rendimentos superiores a >95% e podem ser sintetizadas em escala moderada. Este método sintético pode ser aplicado a outros metais, facilmente oxidáveis, como Ni, Cu e Au (exceto àqueles em que a natureza do eletrodo de sacrifício esteja dentro das limitações do método eletroquímico sintético).

Através da simples troca do eletrólito é possível alterar a natureza da solubilidade das nanopartículas, podendo estas serem dissolvidas tanto em solventes apolares como o pentano (usando como estabilizante o brometo de tetraoctadecilamônio) quanto em solventes polares como a água (usando propanosulfonato de 3-dimetildodecilamônio sulfobetaina.LiCl)⁸⁹. Esta metodologia tem sido aplicada também para a síntese de nanopartículas a partir de sais metálicos não tão facilmente oxidáveis como a Pt, Rh, Ru e Mo¹⁰². Na Figura 11 é mostrado o método proposto por Reetz, onde é visualizado o esquema mostrando o sal metálico difundindo até o cátion, onde é então reduzido, e a concomitante estabilização promovida pelo eletrólito, que faz com que ocorra a formação de nanopartículas estáveis.

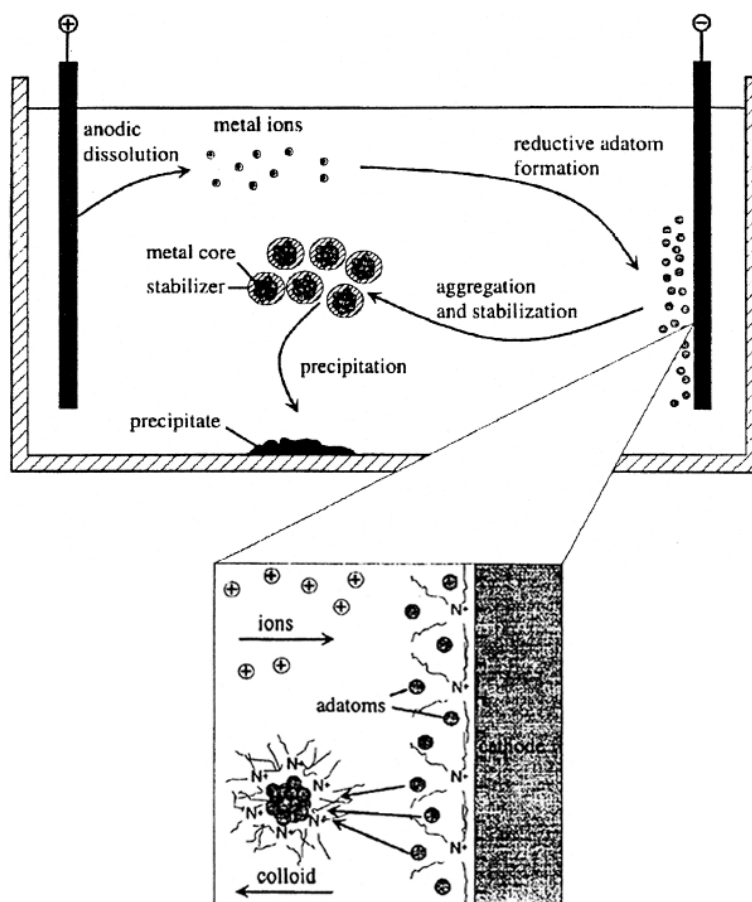


Figura 11. Mecanismo postulado por Reetz, et al para a formação de suas nanopartículas sintetizadas pela rota eletroquímica e estabilizadas por sais de amônio quaternário. Figura extraída da referência 24.

Um grande problema desta técnica é que a formação das nanopartículas não pode ser acompanhada diretamente, limitando uma grande quantidade de informações mecánísticas que poderiam ser obtidas. Reetz diz que o preciso mecanismo é muito difícil de ser determinado, mas ele propõem que a formação das nanopartículas consiste da (i) dissolução do ânodo de sacrificio (por exemplo, $\text{Pd}^{+2}/\text{Pd}^0$), (ii) seguido da migração dos íons para o cátodo, (iii) redução dos íons e formação dos átomos metálicos na interface do cátodo, (iv) agregação dos átomos metálicos, (v) estabilização promovida pelos íons de amônio (auto-organização) ao redor dos núcleos metálicos e, finalmente, (vi) precipitação de aglomerados metálicos (Figura 11). Entretanto, não existe nenhuma evidência cinética direta para a comprovação deste mecanismo.

Reetz publicou a síntese eletroquímica de nanopartículas de Pd com 8-10nm de diâmetro em carbonato de propileno utilizando sais de amônio quaternário como estabilizantes⁷⁷. Contudo, o eletrólito utilizado é o cloreto de sódio em 5 % de etanol, acarretando na presença de partículas estabilizadas por ânions cloreto. Uma solução 0,2 M de nanopartículas de paládio em carbonato de propileno é estável a 140-155 °C por vários dias, sem que seja notada a presença de paládio metálico (aglomerado). Esta é uma importante observação, indicando o uso de solventes polares para uma maior estabilização das partículas. Entretanto, quando as nanopartículas são retiradas da solução e secas, elas não podem ser re-dissolvidas, ou seja, ocorre a aglomeração das mesmas sem a presença de solvente. Uma vez que as nanopartículas sintetizadas em acetonitrila/THF na presença de sal de amônio quaternário podem ser isoladas e redispersas, as nanopartículas sintetizadas em carbonato de propileno não; os autores sugerem que a alta estabilidade é providenciada pela cadeia longa dos cátions, contudo, estudos ainda estão sendo feitos para precisar como o estabilizante atua em diferentes meios.

Reetz e seu grupo foram os primeiros a publicar um estudo contendo a combinação de MET/STM para a visualização de nanopartículas estabilizadas por uma série de brometos de alquilamônio, desde $(C_4H_9)_4N^+Br^-$ até $(C_{18}H_{37})_4N^+Br^-$. Usando a MET, eles determinaram o diâmetro do núcleo metálico (d_{TEM}) e por STM (*Scanning Tunneling Microscope*) e o diâmetro total da partícula (d_{STM}). Como mostrado na Figura 12, os pesquisadores calcularam a diferença entre os diâmetros obtidos por TEM e STM ($2\Delta = d_{STM} - d_{TEM}$). Eles encontraram, em todos os casos, que a distância d_{STM} é maior do que a d_{TEM} , e que a diferença nos diâmetros é dada somente pelo comprimento da cadeia alquílica do agente estabilizante. Entretanto, os autores negligenciam a presença dos ânions Br^- , que a princípio deveriam estar ao redor das nanopartículas, e que não são considerados no modelo.

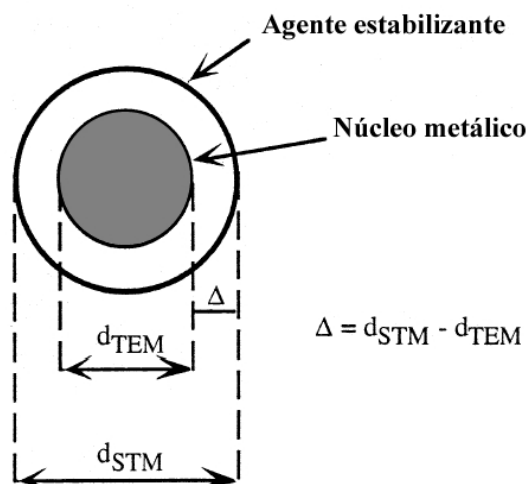


Figura 12. Distâncias medidas por MET e STM. Neste desenho foi omitido o local aonde se encontrariam os ânions inorgânicos. Figura adaptada da referência 24

Reetz e seu grupo têm examinado a atividade catalítica das nanopartículas de paládio em solução (formação de ligação carbono-carbono tipo Heck e Suzuki)⁷⁷ e, imobilizadas em alumina como um clássico catalisador heterogêneo (reações de hidrogenação de olefinas ou acoplamento de Heck)¹⁰². Utilizando as nanopartículas solúveis em carbonato de propileno para reações de Heck, Reetz obteve em reações entre estireno e clorobenzenos, rendimentos em torno de 30% e, com bromobenzenos, os rendimentos ficaram entre 80 e 97%, com as conversões variando de 20-100%.

Reetz desenvolveu também catalisadores suportados além do paládio, como Ni ou Pt/Sn em *pellets* de alumina. Ele desenvolveu catalisadores que podiam ser diferenciados pelo tamanho das partículas presentes na superfície do suporte, apenas variando as condições reacionais. Existe aí uma grande vantagem, pois os problemas difusionais dos substratos no interior do suporte foram minimizados durante a catálise. A imobilização das partículas metálicas no suporte ocorre sem aglomeração ou mudança nos núcleos metálicos, o que foi comprovado por MET. A lavagem do material remove cerca de 95% do estabilizante quaternário de amônio em alguns casos, resultando em “*clusters*” cristalinos, de tamanhos definidos, imobilizados na superfície do suporte. Este é um tipo de catalisador bem conhecido e quando imobilizado em um

suporte (5% em Al_2O_3 , por ex.), sua atividade catalítica é mais do que 3 vezes superior a de um catalisador análogo disponível comercialmente.

Richard G. Finke e seu grupo, da *Colorado State University*, contribuíram para a química de nanopartículas com profundos estudos cinéticos e mecanísticos sobre a formação e aglomeração destas espécies¹⁰³.

Finke e seu grupo propõem a estabilização de nanopartículas de Rh (0) e Ir(0) através de polioxoânions e Bu_4N^+ (Figura 13)¹⁰⁴.

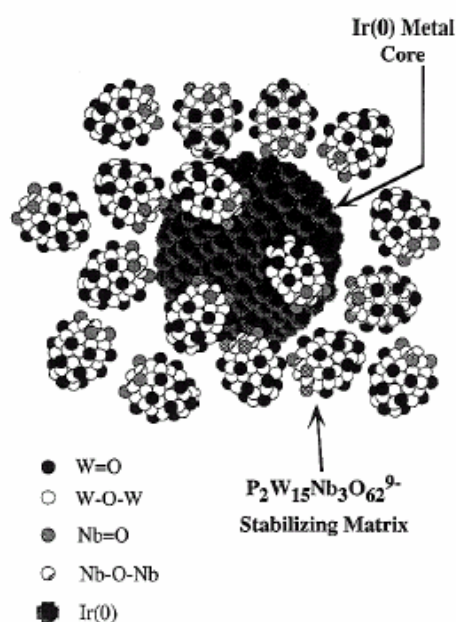


Figura 13. Modelo idealizado da estabilização de uma nanopartícula de Ir(0) pelo polioxoânion e Bu_4N^+ . Figura reproduzida da referência 25.

O precursor catalítico utilizado $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_5 \text{Na}_3[(1,5\text{-cod})\text{Ir} \cdot \text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]$, é a chave para a síntese das nanopartículas de Ir (0) desenvolvidas por Finke. A conversão deste precursor catalítico em espécies de Ir (0) é feita através da simples reação de hidrogenação do cicloexeno em acetona sob aproximadamente 3 atm de H_2 . O produto é isolado, e as nanopartículas de Ir (0) tornam-se mais insolúveis à medida que, a solução reacional torna-se menos polar, devido à hidrogenação do cicloexeno. O polioxoânion, junto com o Bu_4N^+ , estabilizam as nanopartículas de Ir (0), formando uma capa

protetora quanto à aglomeração das mesmas. Estas partículas apresentam-se bem dispersas e com um diâmetro médio de 2,6 a 2,9 nm (Figura 14).

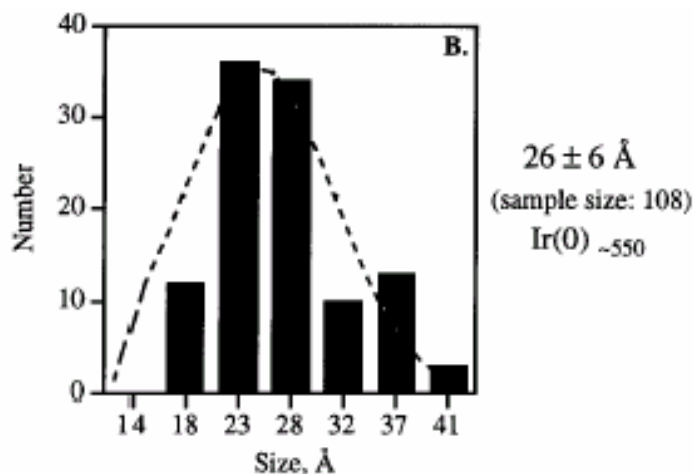


Figura 14. Histograma mostrando a distribuição das nanopartículas obtidas por Finke. Figura extraída da referência 48.

O histograma mostra claramente uma distribuição monomodal de nanopartículas com diferentes diâmetros. O número de átomos presentes em uma partícula de 2,6 nm é cerca de 550 átomos de Ir (0). Para a obtenção deste histograma, as partículas foram suspensas em acetonitrila e adicionadas sobre um grid de cobre recoberto com carbono para as análises de MET. De posse das micrografias obtidas pela MET, foram contadas aproximadamente 300 partículas para a obtenção deste histograma estatístico.

As nanopartículas de Ir(0) obtidas por Finke apresentam composição bem definida e foram muito bem caracterizadas na literatura²⁵. Eles utilizaram MET, HR-TEM, STM, difração eletrônica, análise elementar, peso molecular por ultracentrifugação, eletroforese, cromatografia de troca iônica, espectroscopia de Infra-Vermelho e estequiometria, através do consumo de hidrogênio, em reações de hidrogenação⁷⁹. A difração eletrônica mostrou que o núcleo metálico das nanopartículas é composto inteiramente por Ir(0) com estrutura *cfc*. A análise elementar e, a análise por peso molecular em solução, resultaram em uma fórmula $[\text{Ir}(0)_{\sim 300}(\text{P}_4\text{W}_{30}\text{Nb}_6\text{O}_{123})_{\sim 33}(\text{Bu}_4\text{N})_{\sim 300}\text{Na}_{\sim 228}]$. Espectrometria de massas e infravermelho confirmaram a presença do agente polioxoânion estabilizante. Significativamente, a eletroforese e a cromatografia

de troca iônica, mostraram que em solução, as nanopartículas apresentam uma carga total negativa. Esta observação indica que o estabilizante, altamente carregado negativamente, deve estar ligado as nanopartículas de Ir(0) em solução. Estudos estão sendo feitos com outros polioxoânions, pois acreditam os pesquisadores, que a chave deste processo é combinar, a alta densidade de carga negativa, em conjunto com um cátion contendo um grupo volumoso como o Bu_4N^+ . Pode se dizer que este polioxoânions, combinado com o sal de amônio quaternário, geram uma espécie que estabiliza eletrônica e estericamente as nanopartículas metálicas (Figura 15).

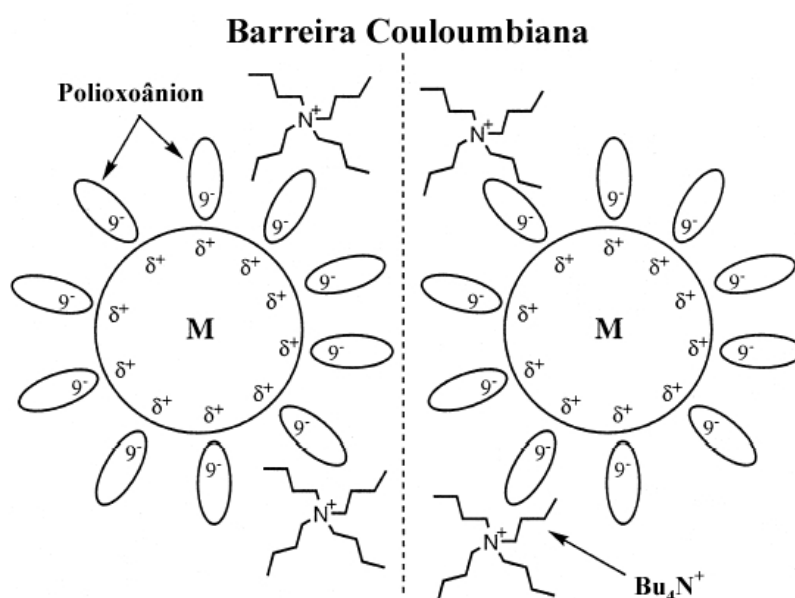


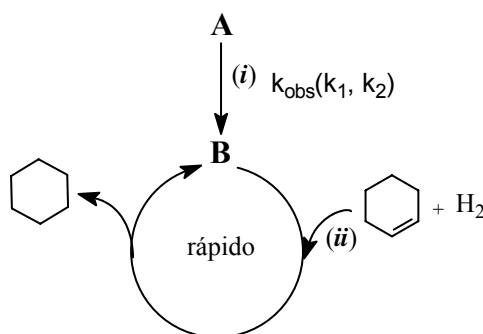
Figura 15. Modelo idealizado da estabilização fornecida pela combinação do polioxoânion com o sal de amônio quaternário, formando, além de uma barreira couloumbiana contra a aglomeração, uma barreira estérica propiciada pelo sal de amônio quaternário. Figura extraída da referência 79.

O sistema proposto por Finke tem uma grande peculiaridade, o qual, pode ser acompanhado em tempo real, ou seja, ele e seu grupo propuseram um estudo no qual, a formação e o crescimento das nanopartículas metálicas puderam ser acompanhados de duas formas: através do consumo de hidrogênio em reações de hidrogenação de olefinas, seguindo as teorias iniciadas pelo pesquisador LaMer, no início de 1950⁸⁸ ou,

mais diretamente, pelo consumo de hidrogênio na redução do precursor, através da conversão do ciclooctadieno(cod), acompanhado por CG.

A curva de hidrogenação *versus* tempo, representando a formação de nanopartículas de Ir (0), apresenta uma forma *sigmoidal*, e mostra um característico e reprodutível, período de indução.

O mecanismo proposto por Finke e seu grupo leva em consideração três etapas: a nucleação, o crescimento e a rápida hidrogenação. Uma vez que a reação de hidrogenação da olefina é um processo rápido, esta é equacionada em função das duas primeiras etapas, fornecendo as constantes de nucleação e crescimento, k_1 e k_2 , respectivamente (Esquema 3). Este mecanismo será melhor discutido no Capítulo 4.2 (Hidrogenação de Alquenos).



Esquema 3. Ciclo proposto por Finke para a formação e crescimento das nanopartículas, utilizando como sonda, a reação de hidrogenação do ciclohexeno.

Este mecanismo sugere, segundo os autores, que as nanopartículas atuam como “*living-metal polymers*”, um conceito que pode ser utilizado para a obtenção de partículas com tamanhos definidos, para isso, bastando adicionar diferentes quantidades de precursor catalítico¹⁰⁴. Tal mecanismo pode prever a síntese de nanopartículas monodispersas através da separação dos períodos de nucleação e crescimento através de mudança nas condições reacionais.

As nanopartículas sintetizadas por Finke podem ser isoladas sob a forma de pó, e redispersas em solução funcionando como catalisadores em reações de hidrogenação¹⁰³. Elas demonstraram uma alta atividade, e um baixíssimo erro experimental quando

suportadas em alumina, resultando em frequências de rotação na faixa de 3200 h^{-1} (mol de produto formado/mol de Ir(0) exposto por hora) comparadas à frequências de rotação de 3900 h^{-1} e 1740 h^{-1} para o catalisador comercial Ir/alumina e de Exxon (apresenta 80 % de Ir (0) disperso sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)¹⁰⁵, respectivamente. Mais do que isso, estudos mostraram que as nanopartículas são capazes de fornecer número de rotação na ordem de 18000, permanecendo em solução por 10 dias, sem que fosse notada a desativação do catalisador.

2.6 Métodos de Caracterização

2.6.1 Difração de Raios-X (DRX)

Raios-X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda em torno de 1 \AA , o qual é aproximadamente do mesmo comprimento do diâmetro de um átomo (genericamente).

A difração de raios-X é um processo que resulta quando os raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos que formam um determinado cristal sem que ocorra uma mudança no comprimento de onda (dispersão coerente ou de Bragg). Um feixe difratado é então produzido por espalhamento só apresentando máximos quando algumas condições geométricas, expressas pela Lei de Bragg, são satisfeitas¹⁰⁶.

A difração de raios-X pode ser definida como um fenômeno onde ocorre a variação da intensidade do feixe difratado em diferentes ângulos de espalhamento. A idéia básica da difração está ligada às relações de fase das ondas espalhadas. Se essas estão em fase, diz-se que esta posição de contagem do aparato experimental gera um pico difratado. Se um feixe de raios-X atingir um plano de átomos, estes difratam raios-X em duas direções principais. Essas direções correspondem, respectivamente, à do prolongamento do feixe incidente e à da reflexão pelo plano. Os planos de uma família, formados pelos átomos da amostra, são todos paralelos e possuem uma distância interplanar (d) constante. Qualquer face do cristal corresponde a um plano (hkl), e o arranjo completo seria um conjunto de planos paralelos ao primeiro. Se dois (ou mais)

planos forem considerados, as condições para o espalhamento em fase vão depender da diferença de caminho percorrido pelo feixe de raios-X (Figura 16).

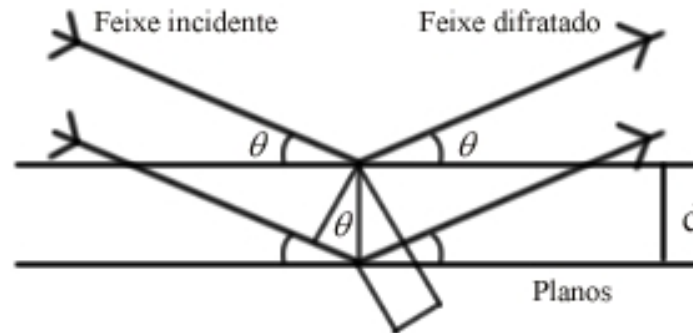


Figura 16. Figura ilustrando as condições descritas pela lei de Bragg.

Para ambos os planos espalharem em fase, a diferença de caminho deve ser um número inteiro de comprimentos de onda, isto é, $n\lambda$, em que n é o número inteiro. Essa condição é descrita pela lei de Bragg (Equação 2).

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Equação 2

Onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} , à distância interplanar; e θ é o ângulo entre feixe incidente e o plano da amostra. Um máximo de difração ocorrerá quando a lei de Bragg for satisfeita.

Quando um cristal espalha raios-X, cada máximo do feixe difratado constitui uma reflexão associada a um conjunto de planos (hkl) de acordo com a equação de Bragg. As propriedades de simetria da estrutura cristalina de um dado material definem o grupo espacial ao qual ele está associado. Isso irá definir os conjuntos de planos hkl existentes no material que, por sua vez, apresentará uma família de reflexões centradas nos ângulos θ_{hkl} , mais conhecidos como ângulos de Bragg¹⁰⁷.

Freqüentemente não é possível dispor de monocristais, mas apenas de amostras que contêm um grande número de microcristais. Neste caso, se tivermos um grande número de microcristais orientados aleatoriamente, significa que existirá um grande número de microcristais posicionados no ângulo de Bragg. O padrão de difração da substância é obtido pelo registro do número de contagens por segundo em função do ângulo 2θ . As informações mais simples que podem ser extraídas deste método para compostos metálicos sob a forma de pó são: a caracterização da cela unitária, identificação dos planos cristalinos e determinação do diâmetro médio de uma partícula. Assumindo que as partículas apresentam uma forma esférica, seus diâmetros médio podem ser obtidos através da equação de Sherrer, $L = \frac{\kappa\lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos\theta}$, onde L é o diâmetro

médio das nanopartículas, $\beta_{1/2}$ é a largura do pico medida na metade da altura do pico de difração, θ é o ângulo de Bragg para um conjunto $\{h k l\}$ de planos, λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å) e $K = 0,893$ para esferas⁶³.

2.6.2 Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS)

O SAXS é uma técnica bem estabelecida para o estudo da morfologia de multifases e está relacionada com a heterogeneidade na densidade eletrônica da amostra. Através desta técnica é possível registrar a contribuição de todos centros espalhadores em função do vetor espalhamento q . O módulo desse vetor, que está relacionado com a transferência de momento durante os espalhamentos elásticos, é definido como:

$$q = 2\pi/\lambda (S - S_0)$$

Equação 3.

E também pela equação:

$$q = (4\pi \sin \theta)/\lambda$$

Equação 4.

onde $(S-S_0)$ é a diferença entre os vetores das ondas espalhada e incidente, λ é o comprimento de onda incidente, o qual foi de $1,608 \text{ \AA}$, e 2θ o ângulo de espalhamento.

As deduções geométricas da Equação 3. e da Equação 4 são mostradas na figura abaixo:

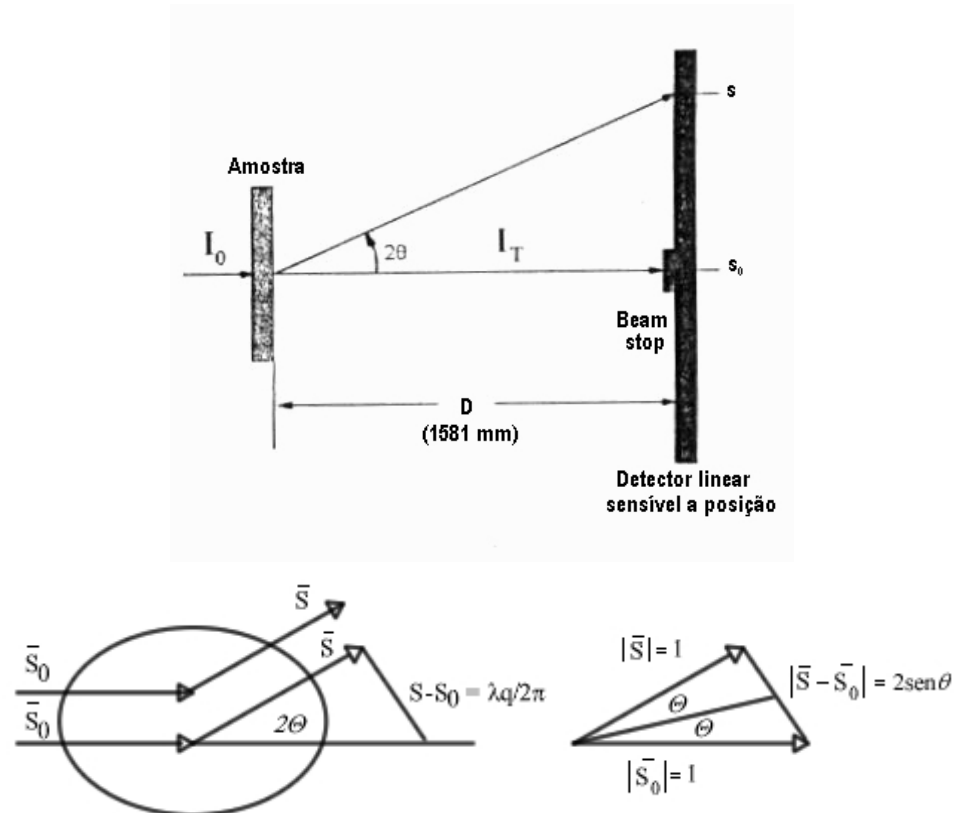


Figura 17. Desenho esquemático do espalhamento de raios-X por uma partícula.

Como o λ usado é da ordem das distâncias interatômicas, o espalhamento a baixos ângulos está relacionado a uma periodicidade grande, dando informações sobre a estrutura da matéria em uma escala muito maior. SAXS é, portanto, uma técnica de baixa resolução na qual distâncias interatômicas em geral não são percebidas.

Após a aquisição de dados de espalhamento de raios-X a baixos ângulos, realizam-se as correções necessárias, antes que a curva de espalhamento possa ser utilizada para o estudo do sistema. Ainda que a medida tenha sido realizada sob vácuo,

existe sempre um espalhamento adicional causado pelos elementos ópticos inseridos no caminho do feixe após a amostra, conhecido como espalhamento parasita. Assim, denomina-se I'_a a curva de espalhamento da amostra e I'_p a curva de espalhamento parasita medida sob as mesmas condições experimentais, e a curva corrigida seria obtida subtraindo-se uma da outra. Porém, a I'_a está atenuada pela absorção da amostra, e precisa ser corrigida com relação a esse fator antes da subtração do espalhamento parasita.

Além disso, as medidas de SAXS são muito sensíveis à flutuações da intensidade incidente, sendo necessário monitorar a intensidade do feixe primário (ou uma quantidade proporcional a ela). Durante a aquisição dos resultados, cada curva de espalhamento deve ser normalizada pela respectiva intensidade primária, NI_0 (contagem do número de fótons, que tende a cair com o tempo). Em geral, além da intensidade incidente, I_0 , monitora-se simultaneamente à intensidade transmitida, I_T , para a determinação experimental do fator de Absorção $A=I_0/I_T$.

As demais equações utilizadas para o tratamento dos dados experimentais que foram utilizadas nesta análise e maiores informações sobre a técnica podem ser encontradas na literatura^{108, 109, 110}.

2.6.3 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS)

Esta técnica caracteriza-se pelo uso de raios-X variando-se o comprimento de onda, ou seja, a energia. Ela refere-se a uma medida do coeficiente de absorção de raios-X (μ) como função da energia dos fótons de raios-X transmitidos ou incidentes na amostra. O coeficiente de absorção μ é dado pela equação:

$$\mu x = \ln(I / I_0)$$

Equação 5

onde I é a intensidade do feixe transmitido, I_0 a intensidade do feixe incidente e x a espessura da amostra. Experimentalmente I e I_0 são medidos para uma série de energias e o gráfico de $\ln(I/I_0)$ é tomado em função de energia. Além das medidas de

transmissão, há também métodos indiretos como o de fluorescência e o de rendimento total de elétrons. Nestes métodos, é monitorado um subproduto do processo de absorção que é proporcional ao número de eventos de absorção que ocorrem e, por consequência, ao coeficiente de absorção. O coeficiente de absorção para o caso de uma medida indireta é obtido pela relação:

$$\mu_x = I / I_0$$

Equação 6

sendo que neste caso I é a intensidade da radiação fluorescente ou dos elétrons emitidos da amostra.

Considerando-se uma medida de transmissão, quando a energia é gradualmente incrementada, o coeficiente de absorção decresce até um certo valor crítico de energia ser alcançado, a partir deste ponto, o coeficiente cresce abruptamente, voltando a um decaimento monotônico até outro valor crítico de energia ser alcançado. Estas discontinuidades correspondem à ejeção de um elétron do caroço de uma das diferentes camadas eletrônicas do átomo, sendo conhecidas como bordas de absorção¹⁰⁷. Para o caso de medidas indiretas, tem-se um crescimento monotônico do coeficiente de absorção com o incremento da energia. As regiões em torno destas bordas de absorção são os pontos principais a serem explorados pela técnica de absorção de raios-X. Uma vez que os valores de energia para cada borda são bem específicos para cada um dos elementos químicos, abre-se a possibilidade de uma seletividade dos tipos de átomos a serem observados nas amostras¹¹¹.

O espectro de absorção na borda K do Ni de uma folha metálica em modo transmissão, é mostrado na Figura 18.

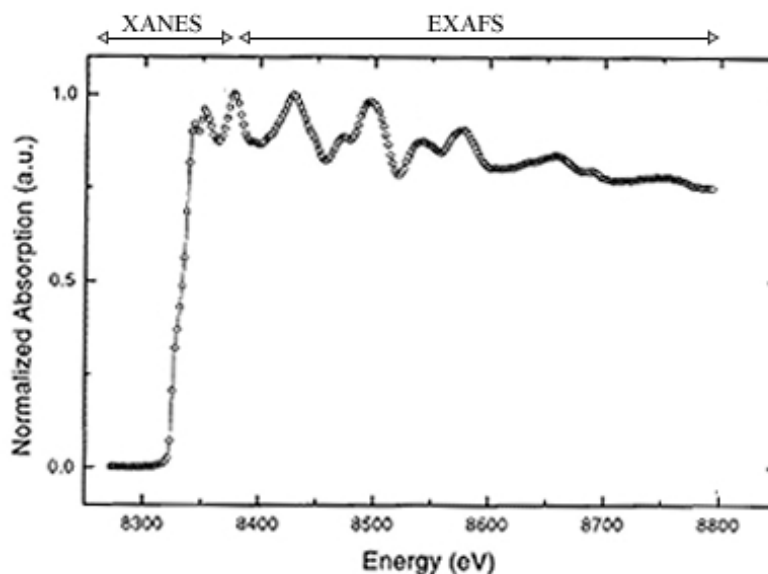


Figura 18. Espectro de absorção de raios-X na borda K do Ni mostrando a separação das regiões XANES e EXAFS.

Como pode ser observado, após a borda de absorção há oscilações que modulam o decréscimo monotônico do coeficiente de absorção. Dentro desta estrutura há uma separação, a qual é caracterizada por duas regiões de energia, uma que vai da borda até aproximadamente 50 eV acima, identificada como XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), e outra de 50-1000 eV (acima da borda), identificada como EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

A origem física destas características na absorção deve-se ao fato de que a interação dos fótons de raios-X com a matéria irá provocar, devido ao efeito fotoelétrico, a ejeção de elétrons de níveis mais externos. Quando a energia incidente é igual à energia de ligação do elétron ocorre ejeção desse elétron do nível profundo (borda de adsorção), ou seja, elétrons da camada K ou L são ejetados para níveis mais externos.

Estes elétrons excitados irão ocupar os níveis de energia mais externos do átomo absorvedor antes de atingir a borda (região chamada de pré-borda), e estados desocupados imediatamente acima do nível de Fermi a partir da borda. Na região de XANES, região próxima à borda de absorção, há uma forte interação dos fotoelétrons

ejetados com os átomos vizinhos devido ao seu grande livre caminho médio, sendo deste modo, dominante o efeito de espalhamento múltiplo nesta região. Por outro lado, na região EXAFS o livre caminho médio dos fotoelétrons é limitado, e um efeito predominante é o de espalhamento simples.

2.6.3.1 Espectroscopia de Absorção de Raios-X da Borda de Absorção (XANES)

A região de XANES reflete a densidade de estados eletrônicos vazios ou parcialmente preenchidos. Deste modo, ela apresenta uma grande sensibilidade quanto ao ambiente local, como por exemplo, no caso de metais de transição podem ser avaliados os elétrons de valência, suas configurações de spin, a simetria e número de coordenação da cela unitária. Embora a medida possa oferecer tantas informações, uma análise quantitativa das estruturas apresentadas na região XANES e a própria interpretação dos processos que se originam nesta região são muito complexas. Esta complexidade deve-se ao espalhamento múltiplo, que é responsável pelo alto grau de sensibilidade da técnica. A interpretação das estruturas é feita utilizando-se diferentes aproximações, nas quais a descrição em termos da densidade de estados está baseada em cálculos de estrutura de bandas.

O espectro de XANES pode fornecer informações sobre a estrutura local em torno do átomo absorvedor, além de ser usada qualitativamente como uma “impressão digital” da estrutura cristalográfica, ao comparar-se o espectro de uma referência de estrutura conhecida com o espectro das amostras.

2.6.3.2 Espectroscopia de Absorção de Raios-X da Estrutura Fina (EXAFS)

O EXAFS é uma técnica experimental utilizada principalmente no estudo da estrutura atômica de materiais que apresentam desde ordenamento imperfeito até materiais altamente cristalinos. Devido à necessidade de dispor de feixes de raios X com espectro contínuo, as experiências de EXAFS são realizadas quase que exclusivamente utilizando radiação de luz síncrotron.

O espectro EXAFS é experimentalmente obtido de várias formas. Pode-se analisar o feixe transmitido (EXAFS por transmissão), a radiação da fluorescência

emitida (EXAFS por fluorescência) ou através dos elétrons emitidos pelo material (EXAFS por elétrons). O fotoelétron emitido pode ser considerado como uma onda emergente que é retro-espalhada pelos seus átomos vizinhos.

A técnica de EXAFS caracteriza-se por um processo de espalhamento simples (Figura 19), onde o fotoelétron emitido por um átomo é retro-espalhado 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 resultam as oscilações observadas na região de EXAFS. O sinal de EXAFS contém informações sobre a distância interatômica, desordem e número de coordenação. A amplitude do sinal está relacionada à natureza, ao número de vizinhos e à desordem, enquanto a frequência está relacionada às distâncias entre o átomo absorvedor e seus vizinhos.

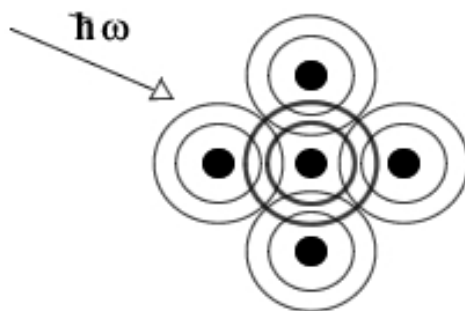


Figura 19. Representação esquemática do espalhamento simples na região EXAFS. A onda emergente (círculos em negrito), proveniente do átomo central, propaga-se em direção aos átomos vizinhos. As ondas retro-espalhadas (círculos finos) modificam a função de onda no átomo central originando as oscilações EXAFS.

A descrição teórica da região EXAFS considera apenas a parte oscilatória do espectro de adsorção, a qual é atribuída ao processo de retro-espalhamento. Esta parte corresponde à porção fracional normalizada do espectro, identificada como $\chi(E)$, e pode ser definida como:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}$$

Equação 7

onde $\mu(E)$ é a absorção medida e $\mu_0(E)$ é a absorção que seria observada para a mesma energia sem a presença das oscilações, com se fosse um átomo isolado. Como exceção, no caso de um gás monoatômico, $\mu_0(E)$ não pode ser medido experimentalmente devido a impossibilidade de se isolar os átomos da amostra no espaço. Deste modo, o valor de $\mu_0(E)$ é aproximado por uma linha suave e determinado numericamente. É mais conveniente tratar $\chi(E)$ no espaço do vetor de onda, k (\AA^{-1}), o qual está relacionado à energia do fotoelétron pela relação:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar} (\hbar\omega - E_0)}$$

Equação 8

onde m_e é a massa do fotoelétron e E_0 , a energia da borda de absorção. A conversão $\chi(E)$ para $\chi(k)$ requer o conhecimento de E_0 , o qual é muito difícil de se determinar exatamente no espectro. Embora a escolha de E_0 possa não ser exata, uma escolha ou determinação apropriada é aceita, uma vez que mudanças em E_0 podem ser acomodadas durante o processo de análise dos dados¹¹².

A obtenção de uma expressão para $\chi(k)$ requer algumas considerações a mais do que um espalhamento simples. O coeficiente de absorção μ , e por consequência $\chi(k)$, é proporcional à probabilidade de transição de um estado inicial $|i\rangle$, com energia E_i para um estado final $|f\rangle$ de energia E_f . Deste modo, na aproximação de partículas simples, em que acontece a absorção do fóton por um único elétron, aplicando a regra de ouro de Fermi e usando a aproximação dipolar, temos:

$$\mu(E) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle f | \hat{e} \cdot \hat{r} | i \rangle|^2 \rho(E) \delta(\hbar\omega + E_i - E_f)$$

Equação 9

onde $\langle f | \hat{e} \cdot \hat{r} | i \rangle$ é o elemento de matriz do operador dipolar, $\rho(E)$ a densidade de estados e δ a função que exprime a conservação de energia. Como o EXAFS é um efeito de interferência envolvendo a função de onda do estado final, é a modulação do elemento de matriz e não a densidade de estados, o fator mais importante. O problema central é o cálculo da função de onda correspondente ao estado final f , sendo que duas aproximações são possíveis para contorná-lo: o uso de cálculos de estrutura de bandas ou o de espalhamento.

Fazendo as devidas aproximações e utilizando teoria de espalhamento, chega-se à expressão de $\chi(k)$ demonstrada abaixo.

$$\chi(k) = \sum_j \frac{f_j(k, \pi) N_j}{k R_j^2} \cdot \text{sen}[2kR_j + \phi(k)] \cdot \exp[-2k^2 \sigma_j^2] \cdot \exp\left[\frac{2R_j}{\lambda_j(k)}\right] \cdot S_0^2$$

Equação 10

A equação acima contém parâmetros estruturais como o número de vizinhos (N_j) e a distância de vizinhos próximo R_j na camada j em torno do átomo absorvedor. A magnitude da amplitude da onda retro-espalhadora, representada por $f_j(k, \pi)$ na região de valores de k mais altos, geralmente aumenta com o incremento do número atômico e a posição do máximo de amplitude move-se para valores maiores de k quando o número atômico dos átomos retro-espalhadores aumenta. A função *seno* contém a diferença de fase entre a onda emergente, que é espalhada em um dos N_j átomos vizinhos à distância R_j , e a que retorna, ou seja, $2kR_j$ mais um termo de defasagem ($\phi_j(k)$), que inclui a contribuição do átomo absorvedor ($\delta(k)$) e dos átomos vizinhos (φ_j) e que pode ser expressa pela Equação 11.

$$\phi_j(k) = 2\delta(k) + \varphi_j$$

Equação 11

O primeiro termo exponencial da Equação 10 leva em conta os efeitos de desordem estática e dinâmica (vibração térmica), onde σ é o fator de Debye-Waller, o qual assume que a vibração térmica é harmônica e a desordem estática é Gaussiana. Este efeito pode ser observado experimentalmente pelo incremento na amplitude EXAFS quanto a temperatura é reduzida, sendo que o efeito de amortecimento é mais acentuado na região de k mais alto. O último termo exponencial da Equação 10 descreve o espalhamento não elástico do fotoelétron, o qual contém o livre caminho médio do fotoelétron, $\lambda(k)$, e o seu efeito de atenuação na amplitude EXAFS é maior na região de k mais baixo. S_0 também é um fator de redução da amplitude de retro-espalhamento, e é devido a efeitos de correlação eletrônica. Os detalhes da derivação desta equação podem ser encontrados na literatura¹¹².

A Equação 10, que descreve as oscilações EXAFS, apresenta dois conjuntos de parâmetros: estruturais (N , R , σ) e atômicos (ϕ , λ , f). Deste modo, obtendo-se experimentalmente $\chi(k)$ e conhecendo-se um dos conjuntos de parâmetros, pode-se determinar o outro conjunto. Este é o procedimento da técnica EXAFS, em que o espectro de uma amostra padrão, com parâmetros estruturais conhecidos, é utilizado para obter os parâmetros atômicos da amostra analisada. De posse dos parâmetros atômicos, os parâmetros estruturais desconhecidos podem ser determinados. Deve-se levar em conta que o padrão e a amostra devem ser semelhantes para que os parâmetros atômicos do primeiro possam ser aplicados à amostra a ser analisada.

2.6.4 Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização de nanopartículas. Esta técnica providencia uma informação visual direta do tamanho, dispersão, estrutura e morfologia destas partículas¹¹³.

A disposição do microscópio eletrônico de transmissão inclui uma fonte de radiação, lentes condicionadoras do feixe, uma amostra transparente ao feixe de elétrons, e aumento da imagem através de sucessivos estágios de lentes. As peculiaridades devidas ao uso de feixe de elétrons são a necessidade de estabelecer

vácuo em todo o percurso destes, a utilização de amostras muito finas e a aquisição da imagem por filmes ou telas fluorescentes.

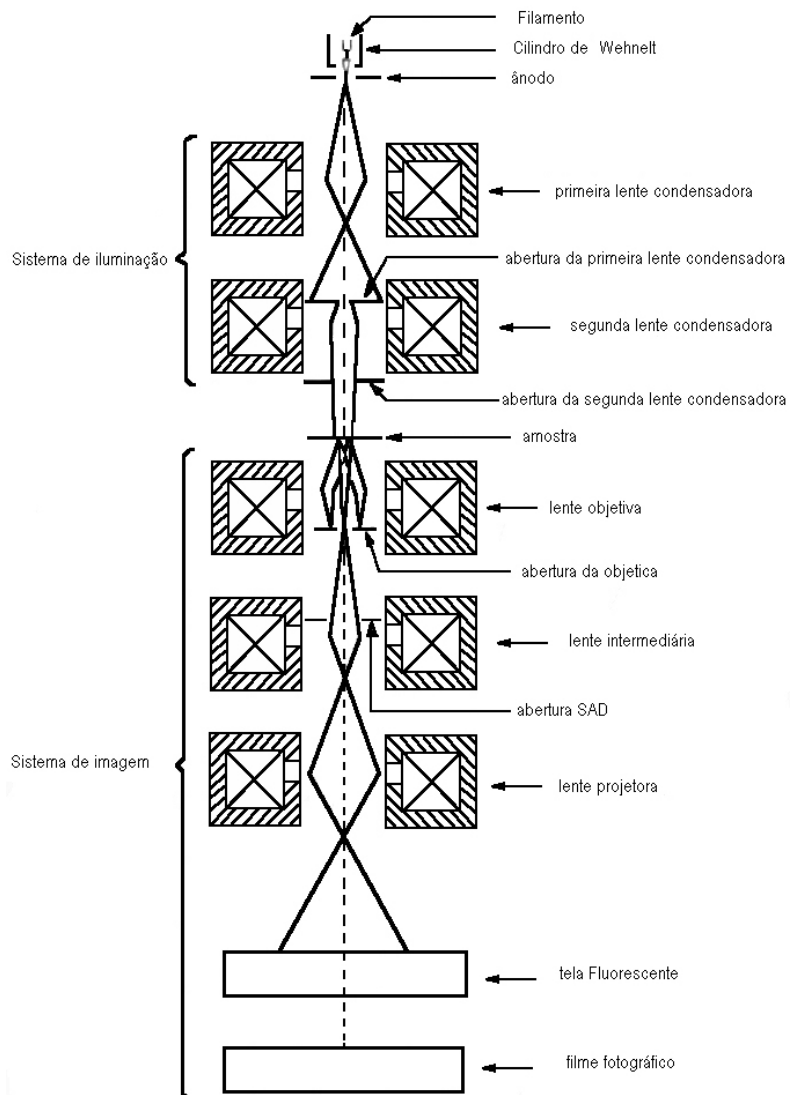


Figura 20. Secção de todos os componentes que compõe o MET.

O canhão eletrônico contém um cátodo, aquecido diretamente, e um cilindro de Wehnelt, que atua como uma blindagem de polarização, montado sobre um isolador. Este cilindro, em conjunção com o ânodo, forma o canhão eletrônico.

O feixe de elétrons passa através de um orifício central do ânodo e depois através de vários conjuntos de lentes eletromagnéticas que focam o feixe na amostra. Um sistema de lentes condensadoras tem como objetivo a escolha conveniente e independente do tamanho do feixe incidente e do seu ângulo de convergência da amostra. Este sistema de lentes torna possível reduzir a secção transversal do feixe embutido, o qual é usado para iluminar a área de interesse na amostra. Uma função importante do sistema de iluminação é o alinhamento do feixe eletrônico e a possibilidade de variação do seu ângulo de incidência com respeito ao eixo ótico da lente objetiva. A corrente da lente objetiva controla o foco da imagem na tela fluorescente de visão

No MET, quando o feixe de elétrons passa pela amostra, ocorre espalhamento devido às diferentes densidades dentro do espécime, ou diferentes interações físicas entre os elétrons e a amostra. A intensidade do feixe transmitido depende dos processos de espalhamento dos elétrons pelos átomos da amostra. Quanto maior o número atômico (Z), menor será o número de elétrons transmitidos e, mais escura aparecerá a região da imagem. Com o foco correto e ampliações adequadamente selecionadas, os elétrons criam uma imagem projetada da amostra na tela fluorescente, sendo esta imagem registrada em uma chapa fotográfica ou câmara CCD contidos no microscópio.

O MET possibilita a obtenção de dois tipos principais de informações: morfológicas e, no caso de amostras cristalinas, cristalográficas.

A absorção, de maior importância no caso de amostras amorfas corresponde, em princípio, ao contraste de amplitude na microscopia ótica, e resulta da absorção diferenciada de elétrons por diversas regiões da amostra, seja por variação de espessura, seja por interação com átomos de maior ou menor número atômico. O contraste de fase resulta da interação entre feixes que percorrem regiões adjacentes da amostra, e entre as quais haja diferenças de fase provocadas por variações de espessura, estrutura cristalina, etc. Este contraste pode ser exemplificado pela observação de defeitos de empilhamento em cristais. Finalmente, uma vez que o comprimento de onda dos elétrons corresponde à distância interatômica nos sólidos, a difração se apresenta como fenômeno de importância. Aplica-se a mesma expressão de Bragg que vale para difração de raios-X, e que resulta em espalhamento elástico coerente para determinadas orientações da malha cristalina.

A simples consideração do comprimento de onda indica uma grande facilidade em resolver os átomos individualmente, uma vez que as tensões usuais de trabalho, entre 100 e 200 kV, correspondem a uma resolução em torno de 0.25 nm. Devido a este alto poder de resolução, a MET é utilizada para detectar a presença de nanopartículas depositadas a partir de soluções reacionais¹¹⁴.

A microscopia eletrônica de transmissão pode detectar a presença de nanopartículas onde a concentração de metal coloidal é $\geq 10^{-12}$ M¹¹⁵. Contudo, esta potencial sensibilidade pode ser enganatória, uma vez que a MET não provém nenhum resultado catalítico a respeito destas partículas, ou seja, pela microscopia é possível identificar nanopartículas de metais de transição e calcular seu tamanho médio, mas não é possível afirmar que estas nanopartículas são responsáveis pelos resultados catalíticos.

Estas limitações requerem que a Microscopia Eletrônica de transmissão seja utilizada em combinação com outras técnicas de caracterização como a Difração de Raios-X, Espalhamento de Luz, EXAFS, XPS, em ordem de conveniência para determinar a natureza do verdadeiro catalisador.

2.6.5 Difração Eletrônica

A difração eletrônica é rotineiramente conduzida em uma análise de microscopia eletrônica de transmissão para obter informações adicionais como a estrutura cristalina, hábito cristalino, e orientação molecular. Os resultados obtidos podem ser comparados aos providenciados pela difração de raios-X, mas a grande diferença está na quantidade de amostra empregada na análise.

Assim como se pode gerar figuras de difração com nêutrons, também é possível gerá-las com elétrons. A fonte de radiação consiste em um cátodo aquecido, como os usados em aparelhos de televisão. Estes elétrons são acelerados através de uma diferença de potencial determinada e incidem na amostra. O comprimento de onda é controlado pela diferença de potencial aplicado, o que permite controlar a energia do feixe. O grande aspecto é a possibilidade de focalizar o feixe de elétrons num determinado ponto da amostra, através de uma combinação de campos elétricos e magnéticos, o que não é possível com raios-X. Os elétrons são espalhados

principalmente pelo campo elétrico dos núcleos atômicos sendo sua dependência com a distância nuclear muito menor do que com nêutrons e raios-X, o que significa que sua capacidade de espalhamento é muito maior do que das outras duas técnicas¹¹⁶.

A consequência disto é que amostras para estudo de estruturas através de difração eletrônica são geralmente filmes muito finos ou camadas superficiais ou amostras extremamente diluídas, como é o caso de gases ou vapores.

As micrografias obtidas com a difração de elétrons utilizando a microscopia de transmissão eletrônica (MET) podem ser digitalizadas e comparadas com projeções teóricas, bastando sobrepor os anéis de difração teóricos e práticos.

2.6.6 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X (XPS)

A técnica de XPS caracteriza-se pela incidência de fótons gerados por uma fonte de raios-X, sobre uma amostra, da qual elétrons são ejetados devido ao efeito fotoelétrico e sua energia cinética pode então ser medida. Para que o efeito fotoelétrico ocorra, é necessário que os fótons tenham uma energia mínima, a qual será totalmente absorvida pelo fotoelétron (elétrons ejetados através do efeito fotoelétrico) no processo de emissão. Assim sendo, o conhecimento da energia dos fótons ($h\nu$) e da energia com que os elétrons são ejetados (energia cinética KE), faz com que se possa calcular, através da conservação de energia, a energia de ligação do elétron na amostra (BE), onde BE é a diferença de energia entre o nível em que se encontrava o elétron e o nível de Fermi (E_F), definido pela equação.

$$BE + \phi_a = h\nu - KE$$

Equação 12.

Onde ϕ_a é a diferença entre a energia de vácuo (E_v) e o nível de Fermi na amostra (E_F). A BE de um sinal em um espectro de XPS está relacionada ao nível eletrônico de um elemento ionizado na amostra durante o processo de fotoemissão e ao ambiente químico em que este se encontra. O número de fotoelétrons está relacionado diretamente com a concentração do átomo emissor.

Com a técnica de XPS é possível identificar todos os elementos presentes em uma amostra em concentrações maiores que 0,1-1% atômico, com exceção de H e He, para os quais a seção de choque de ionização com raios-X é muito pequena.

Para a obtenção de valores precisos de BE é necessária a determinação precisa da energia cinética (KE) dos fotoelétrons com a utilização de um referencial energético adequado. No caso de amostras condutoras, o espectrômetro e a amostra são usualmente aterrados, nivelando assim, o nível de Fermi de ambos a um mesmo valor de energia. Através deste procedimento, é necessário conhecer apenas, para a obtenção do valor de BE , a função trabalho do espectrômetro (ϕ_e), e não mais a ϕ_a (indicado na figura)

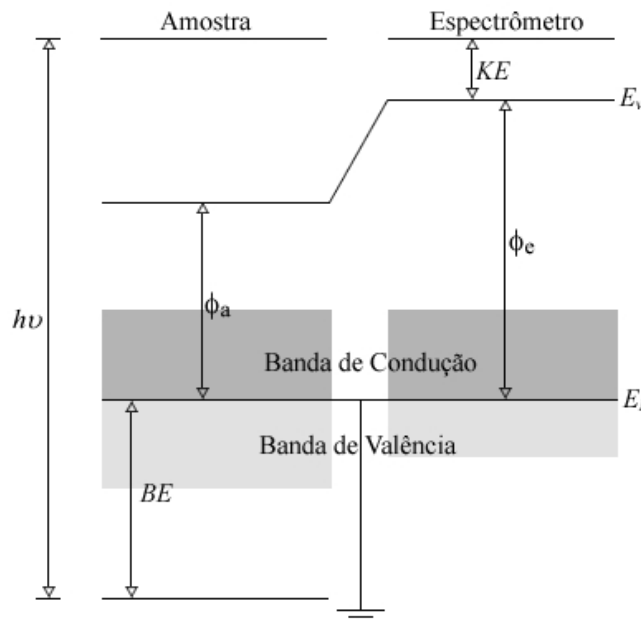


Figura 21. Diagrama de energia de uma amostra condutora aterrada juntamente com o espectrômetro. Os níveis de Fermi da amostra e do espectrômetro estão alinhados de forma que a medida de BE dependa da função trabalho (ϕ_e) do espectrômetro.

O valor de ϕ_e é obtido comparando-se os espectros de amostras padrões com os valores de BE presentes na literatura. Para a análise de materiais isolantes, existe a possibilidade de carregamento da amostra devido à emissão dos fotoelétrons. Isso pode ser evitado utilizando-se uma fonte de elétrons de baixa energia (<20 eV), de maneira a

compensar a carga positiva da amostra. Pode-se também, calcular a *BE* com um sinal de um padrão que esteja no mesmo potencial da amostra; é comum utilizar a posição em energia dos fotoelétrons do nível 1s do C como referência e, também para verificar se ocorre o carregamento das amostras^{117,118}. A energia de ligação deste nível do C em ambiente químico de hidrocarbonetos é de 285,0 eV (contaminante invariavelmente presente na superfície das amostras introduzidas na câmara de análise).

Os diferentes ambientes químicos dos átomos nas amostras induzem uma forte redistribuição das densidades eletrônicas dos elétrons de valência. Essa redistribuição também altera as energias de ligação dos níveis eletrônicos mais internos. Estes desvios nas energias de ligação são denominados de “deslocamentos químicos”, e a partir deles é possível obter informações sobre os ambientes químicos dos átomos nas amostras.

É importante observar também a profundidade de análise na interpretação de espectros de XPS. A penetração de raios-X de 1 keV (energia típica de fontes de raio-X utilizadas em XPS) nos sólidos é de aproximadamente 1000 nm, enquanto a profundidade de escape dos fotoelétrons gerados é de aproximadamente 10 nm. Desta forma, é a profundidade de escape dos fotoelétrons que determina a profundidade analisada nesta técnica. Além disso, a região de interesse dos espectros de XPS é a dos picos elásticos, ou seja, os fotoelétrons que escapam da amostra sem perder energia. Aqueles que, mesmo sendo espalhados inelasticamente na amostra conseguem sair do material, contribuem apenas para as contagens de fundo no espectro de XPS, como esquematizado na Figura 22.

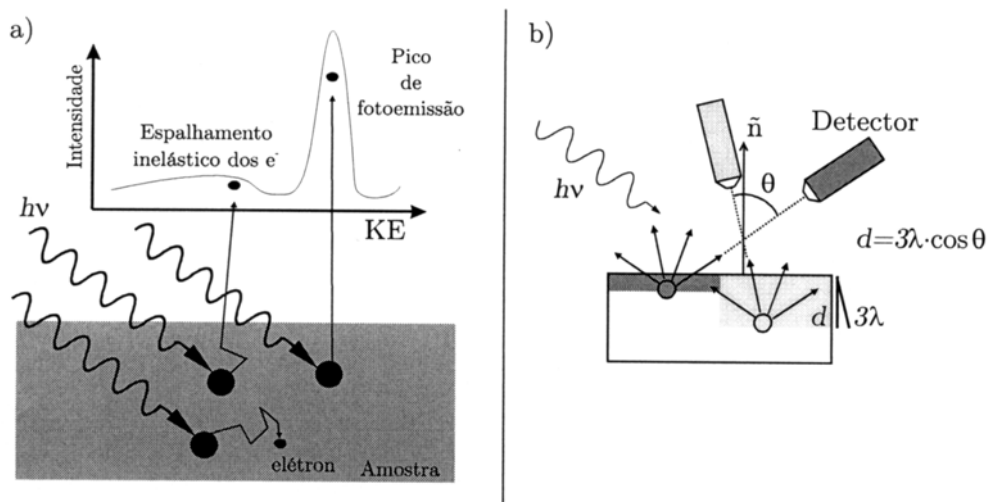


Figura 22. a) Contribuição dos elétrons para o pico elástico (pico de fotoemissão) e para o fundo (espalhamento inelástico); b) influência da geometria na profundidade analisada. Quanto maior θ , menor a profundidade da amostra que é analisada.

Para uma amostra homogênea, é comum descrever a probabilidade de escape elástico como uma lei exponencial do tipo $P(x)=e^{-x/\lambda}$, onde $P(x)$ é a probabilidade de escape elástico, x é a distância percorrida pelo elétron e $\lambda=\lambda(KE)$, é o livre caminho médio inelástico (IMFP) do elétron com energia cinética KE na amostra. Valores de λ já foram medidos para vários materiais, e alguns deles podem ser encontrados na literatura¹¹⁹. Na faixa de energia dos espectros de XPS o IMFP varia tipicamente entre 0,5 a 10 nm. Devido ao caráter exponencial de $P(x)$ não é possível determinar uma profundidade máxima de análise, mas sim quanto uma dada profundidade contribui para o espectro. Por exemplo, a faixa entre a superfície da amostra e 3λ de profundidade é responsável por aproximadamente 95% dos fotoelétrons detectados.

Pode-se variar a profundidade de análise da técnica alterando-se o ângulo de detecção(θ) em relação à normal da amostra, como representado na Figura 22 (b). O aumento no ângulo θ implica no aumento da sensibilidade na região próxima à superfície, enquanto ângulos menores permitem aumentar a sensibilidade nas regiões mais profundas.

3. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS

3.1 Nanopartículas de Ir(0) Sintetizadas em BMI.PF₆

O precursor catalítico [Ir(cod)Cl]₂ foi dissolvido em 1 mL de hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazólio sob 5 atm constante de H₂ a 75 °C por 10 minutos. Ocorreu a formação de uma dispersão coloidal de coloração escura, a qual foi isolada sob a forma de pó (após 3 lavagens com 5 mL de acetona) ou simplesmente isolada no próprio líquido iônico para posteriores caracterizações.

3.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

3.1.1.1 Preparação das Amostras

As amostras para análise de microscopia foram preparadas por dois métodos distintos:

i) Método 1.

As partículas foram suspensas em acetona (1 mg em 2 mL) e depositadas, com o auxílio de uma pipeta Pasteur, sobre um grid de cobre (300 mesh) recoberto com uma fina camada de Carbono. Os grids foram colocados em um dessecador para a retirada do solvente e umidade.

ii) Método 2.

As nanopartículas dispersas em líquido iônico (BMI.PF₆, BMI.BF₄ ou BMI.CF₃SO₃) foram diluídas no respectivo líquido iônico (1/10) e a nova solução foi colocada sob um grid de cobre (300 mesh) recoberto com carbono e cuidadosamente raspado horizontalmente (em relação ao grid) para que houvesse a formação de um filme extremamente fino, possibilitando uma melhor visualização no microscópio.

As distribuições das partículas foram determinadas através do negativo original digitalizado e expandido a 470 dpi para uma melhor resolução e a contagem foi feita utilizando o software *SigmaScan Pro 5*[®]. Os histogramas da distribuição foram obtidos através da medida do diâmetro de aproximadamente 300 partículas de Irídio.

3.1.1.2 Análise das Micrografias

O sólido obtido da redução do precursor catalítico $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ dissolvido em 1 mL de hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio foi analisado por MET utilizando o procedimento de preparação (ii).

Com base na micrografia obtida das partículas de Ir (Figura 23) pode-se notar que elas apresentaram uma forma irregular, parametrizada por um diâmetro característico o qual mostra uma distribuição monomodal (Gráfico 1) com um diâmetro médio de 2,03 nm e um desvio padrão de 0,423 nm.

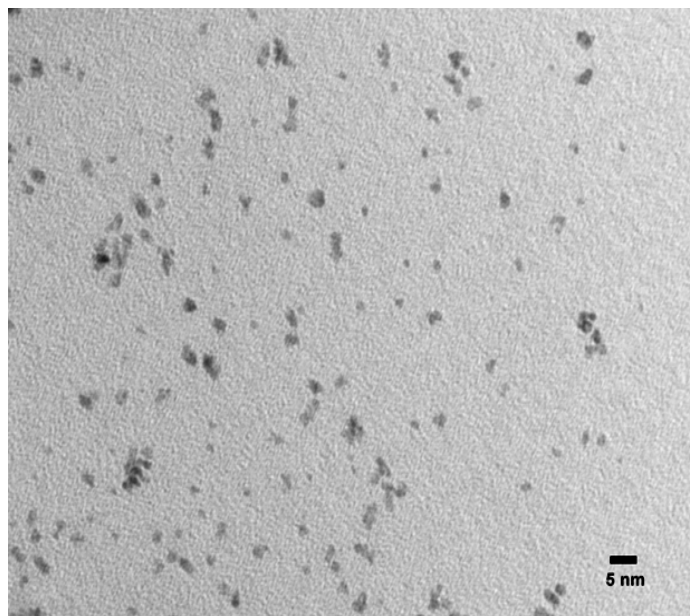


Figura 23. Micrografia obtida por MET mostrando as nanopartículas de Irídio observadas a 200 kV com uma magnificação de 500 k e um “underfocus” de 500 nm.

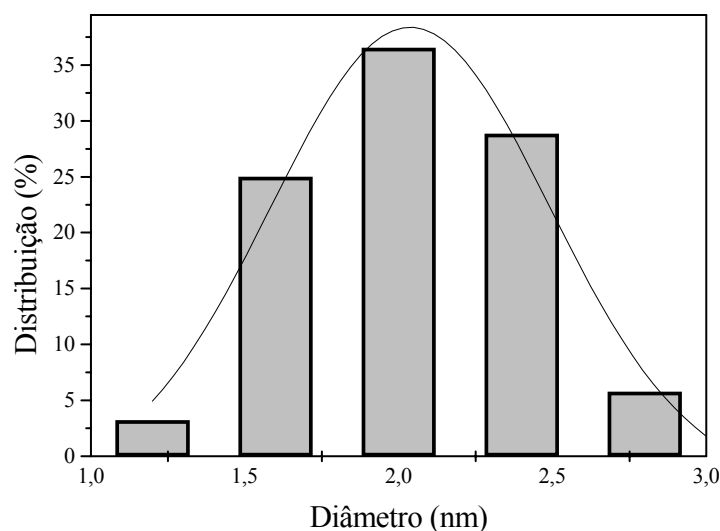


Gráfico 1. Histograma mostrando a distribuição dos tamanhos das nanopartículas de Ir (0).

Foram realizadas também, análises de MET das partículas obtidas após uma reação catalítica de hidrogenação do 1-deceno em sistema bifásico utilizando o líquido iônico BMI.PF₆. As partículas mostraram a mesma forma irregular obtida na micrografia anterior (Figura 24) e aproximadamente a mesma distribuição de tamanho das partículas, apresentando um diâmetro médio de 2,1 nm e um desvio padrão de 0,39 nm. Este resultado corrobora com os testes cinéticos obtidos no Capítulo 4 (hidrogenação de Alquenos), os quais demonstram que a etapa de aglomeração destas nanopartículas é muito lenta frente à velocidade de formação de nanopartículas com aproximadamente 300 átomos de Ir(0) de composição, sugerindo uma estabilidade fornecida pelo líquido iônico BMI.PF₆.

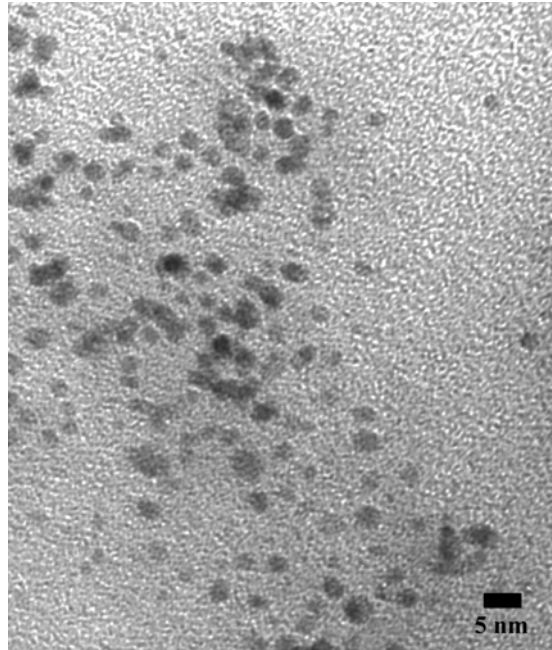


Figura 24. Micrografia obtida por MET mostrando as nanopartículas de Irídio observadas a 200 kV com uma magnificação de 500 k e um “underfocus” de 500 nm. (após teste catalítico)

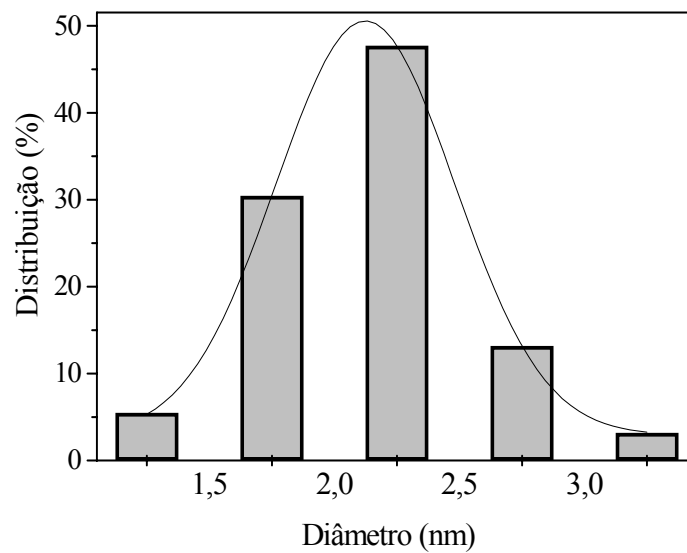


Gráfico 2. Histograma mostrando a distribuição dos tamanhos das nanopartículas de Ir (0) após um teste catalítico de reação de hidrogenação do 1-deceno.

3.1.2 Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS) e Difração Eletrônica

A Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS) é rotineiramente realizada em conjunto com a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para a confirmação de que as espécies que estão sendo vistas através do microscópio eletrônico correspondem ou não às espécies químicas esperadas.

Na Figura 25 é possível notar que o espectro de dispersão eletrônica de uma região selecionada por microscopia eletrônica (1 nanopartícula) apresenta todos os picos característicos do elemento químico Irídio, confirmando então que as espécies vistas nas micrografias são realmente nanopartículas de Ir (0).

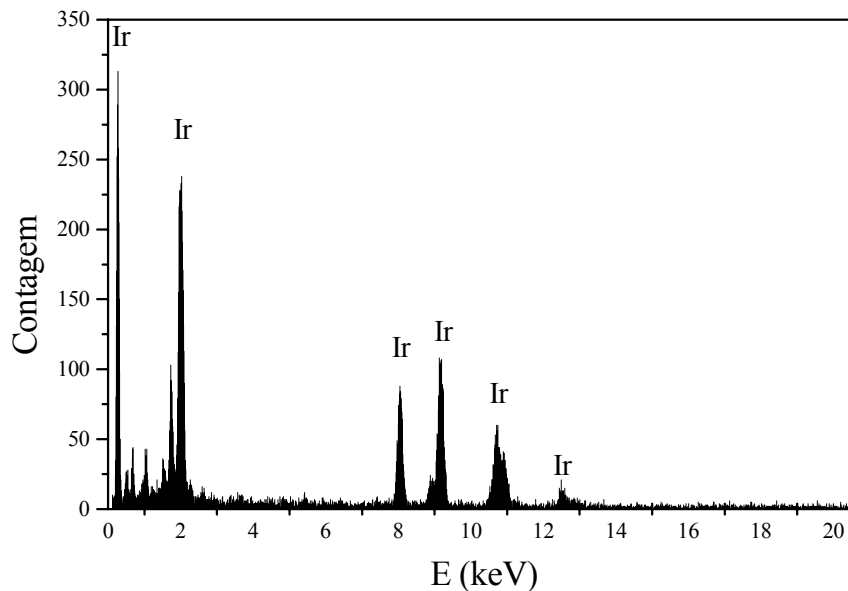


Figura 25. Espectro de Dispersão Eletrônica confirmando a presença de Irídio nas partículas observadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão.

A Difração Eletrônica realizada na mesma região selecionada para a obtenção do EDS mostrou claramente os anéis característicos de uma nanopartícula policristalina (Figura 26, direita). Estes anéis foram comparados aos anéis teóricos de partículas de Ir (0) ajustados por simulação (Figura 26, esquerda) baseada em parâmetros de rede do Ir(0) (SG Fm3m (#225) $a = 3.8394$). Pode-se assim obter as reflexões permitidas hkl de

Miller, (1,1,0), (2,0,0), (2,2,0) e (3,1,1). É possível notar que ambos os anéis se completam perfeitamente, indicando aqui, a presença de nanopartículas de Ir(0) policristalinas.

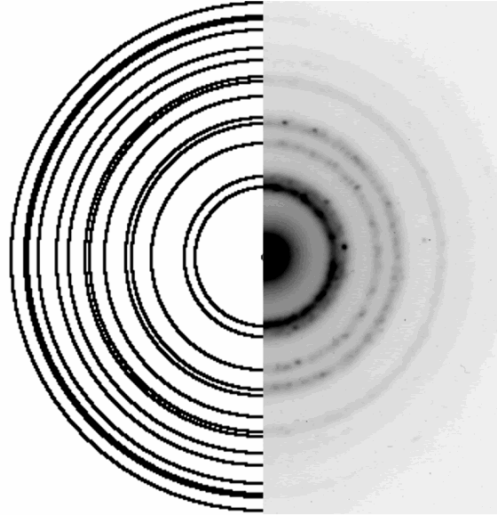


Figura 26. Micrografia de Difração Eletrônica obtida por MET das nanopartículas de Ir(0). Anéis padrões teóricos de Ir (0) (lado esquerdo) e experimental (lado direito).

3.1.3 DRX

A análise de difração de raios-X (Figura 27) mostrou claramente a presença de Ir(0), corroborando com a análise de Difração Eletrônica. O espectro de raios-X (Figura 27), medido na geometria de Bragg-Bentano, é composto por picos muito largos correspondentes as nanopartículas de Ir metálico de tamanho muito reduzido. Assumindo que as partículas apresentam uma forma esférica e seus diâmetros médios podem ser obtidos através da equação de Sherrer, $L = \frac{\kappa\lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos \theta}$, onde L é o diâmetro

médio das nanopartículas $\beta_{1/2}$ é a largura da banda medida a meia altura do pico de

difração, θ é o ângulo de Bragg para um conjunto $\{h k l\}$ de planos e λ é o comprimento de onda da radiação CuK_α (1,5406 Å) e $K = 0,893$ para esferas .

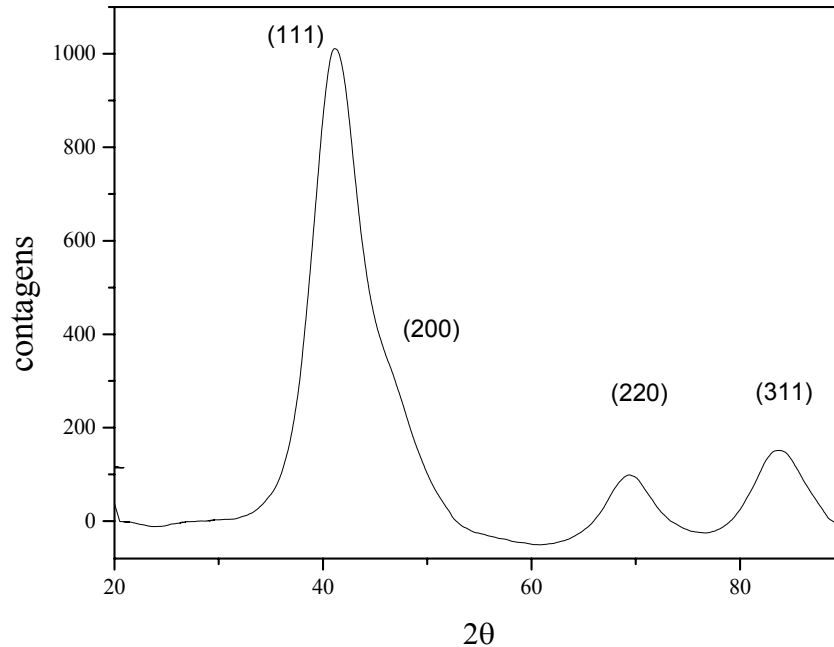


Figura 27. Difratograma de Raios-X obtido das nanopartículas de Iridio sintetizadas no líquido iônico BMI.PF₆.

Calculando a largura do pico (1,0,0) a meia altura e aplicando a equação de Sherrer, obtemos um diâmetro de partícula com 2,5 nm.

3.1.4 XPS

Para a análise por XPS, as nanopartículas foram isoladas do líquido iônico BMI.PF₆ sob a forma de um pó de coloração preto-acizentado conforme descrito na seção 9.3.

Os estudos de fotoemissão foram realizados utilizando a radiação MgK ($h\nu = 1253.6$ eV) e os espectros foram adquiridos com uma resolução total em torno de 200 meV.

A análise de XPS mostrou a presença de irídio, flúor, carbono, e pequenas contribuições de fósforo. É evidente que os sinais referentes a estes elementos são resíduos de líquido iônico na superfície das partículas. Não foram encontradas outras impurezas dentro da sensibilidade da técnica.

A Figura 28 mostra o sinal de XPS na região do Ir 4f. O espectro do Ir 4f indicou a presença três diferentes estados químicos do Irídio na superfície das partículas com diferentes energias de ligação. A principal contribuição é dada pelas ligações Ir-Ir (Ir $_{7/2}$ em 60.7 eV), seguida pela ligação Ir-O (Ir $_{7/2}$ em 62.0 eV), a qual é atribuída à exposição das partículas ao ar, e a ligação Ir-F (Ir $_{7/2}$ em 63.6 eV).

Este resultado indica que o ânion PF_6 pode estar coordenado através dos fluoretos sobre a superfície da partícula formando uma camada protetora contra a aglomeração destas espécies.

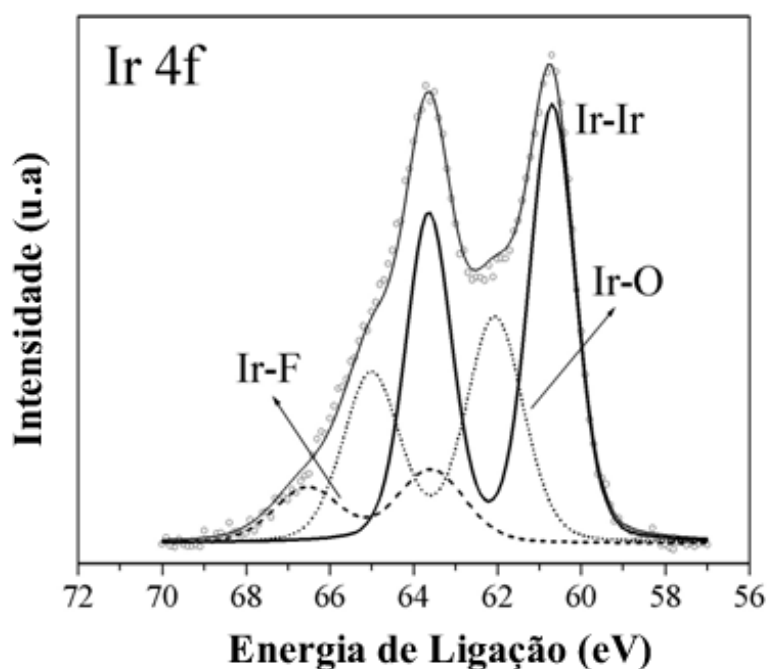


Figura 28. Espectro de XPS deconvoluído das nanopartículas de Ir(0) sintetizadas em BMI.PF_6 , mostrando as diferentes espécies que podem estar contribuindo além da ligação Ir-Ir esperada.

3.2 Nanopartículas de Ir(0) Sintetizadas em BMI.BF₄

O precursor catalítico [Ir(cod)Cl]₂ foi dissolvido em 1 mL do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) sob 5 atm constante de H₂ a 75 °C por 10 minutos. Ocorreu a formação de uma dispersão coloidal de coloração escura, a qual foi isolada sob a forma de pó (após 3 lavagens com 5 mL de acetona) ou simplesmente dispersa no próprio líquido iônico para as posteriores caracterizações.

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O sólido obtido da redução do precursor catalítico [Ir(cod)Cl]₂ dissolvido em 1 mL de tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio foi analisado por MET utilizando o procedimento de preparação *ii* (seção 3.1.1.1).

3.2.1.1 Análise das Micrografias

Baseado nas micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão, observou-se que as nanopartículas de Ir(0) preparadas no líquido iônico BMI.BF₄ apresentam uma forma característica muito similar àquelas obtidas no líquido iônico BMI.PF₆ (Figura 29). O diâmetro médio das partículas, obtido através da medida de aproximadamente 300 partículas, foi de 2,9 nm com um desvio de 0,4 nm, apresentando uma distribuição monomodal de tamanho característico de nanopartículas estabilizadas estericamente (Gráfico 3).

Considerando o desvio padrão obtido e o erro experimental incluso na medida das partículas pode-se dizer que as nanopartículas sintetizadas em BMI.BF₄ apresentam praticamente o mesmo tamanho daquelas obtidas em BMI.PF₆, indicando neste tipo de análise uma pequena influência do ânion de coordenação no tamanho médio das partículas.

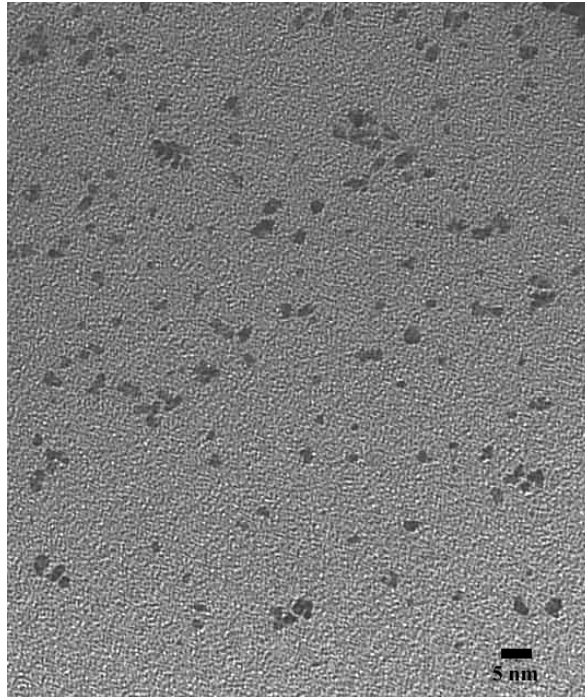


Figura 29. Micrografia obtida por MET mostrando as nanopartículas de Irídio sintetizadas em BMI.BF₄ observadas a 200 kV com uma magnificação de 500 k.

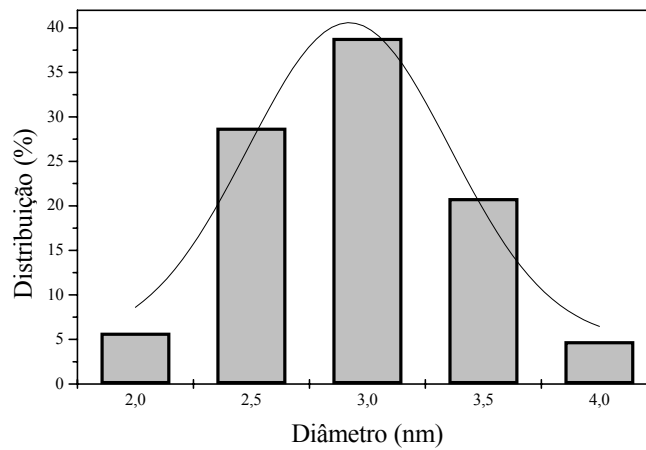


Gráfico 3. Histograma mostrando a distribuição dos tamanhos das nanopartículas de Ir(0) sintetizadas no líquido iônico BMI.BF₄.

3.2.2 Difração Eletrônica

A análise por EDS das nanopartículas sintetizadas no líquido iônico BMI.BF₄ mostraram o mesmo espectro, obviamente, trata-se do mesmo tipo de composto, formado apenas por átomos de Ir(0).

A difração eletrônica das nanopartículas de Ir(0) sintetizadas em BMI.BF₄ mostrou a mesma forma de anéis, indicando uma policristalinidade e também ajustando-se perfeitamente aos anéis teóricos para partículas de Ir(0) (Figura 30).

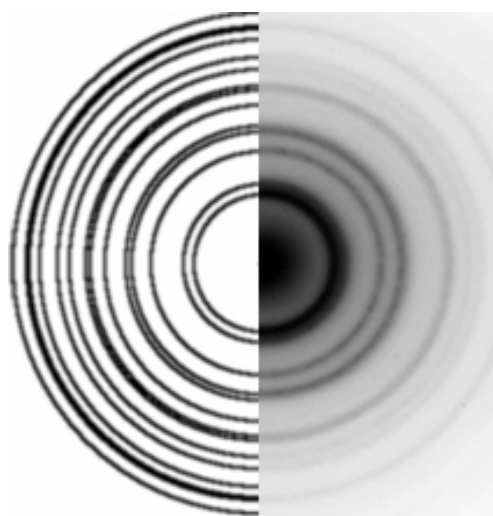


Figura 30. Micrografia de Difração Eletrônica obtida por MET das nanopartículas de Ir(0) sintetizadas no líquido iônico BMI.BF₄. Anéis padrões teóricos de Ir (0) (lado esquerdo) e experimental (lado direito).

3.2.3 DRX

A análise de Difração de Raios-X (Figura 31) mostrou claramente a presença de Ir(0), corroborando com a análise de Difração Eletrônica. O espectro de raios-X (Figura 31), medido na geometria de Bragg-Bentano, é composto por picos muito largos, muito semelhantes àqueles obtidos com nanopartículas sintetizadas em BMI.PF₆. Isso indica a

obtenção de partículas com dimensões muito pequenas. A aplicação da equação de Sherrer no pico (1,1,1), resultou em um diâmetro de partícula de 2,9 nm.

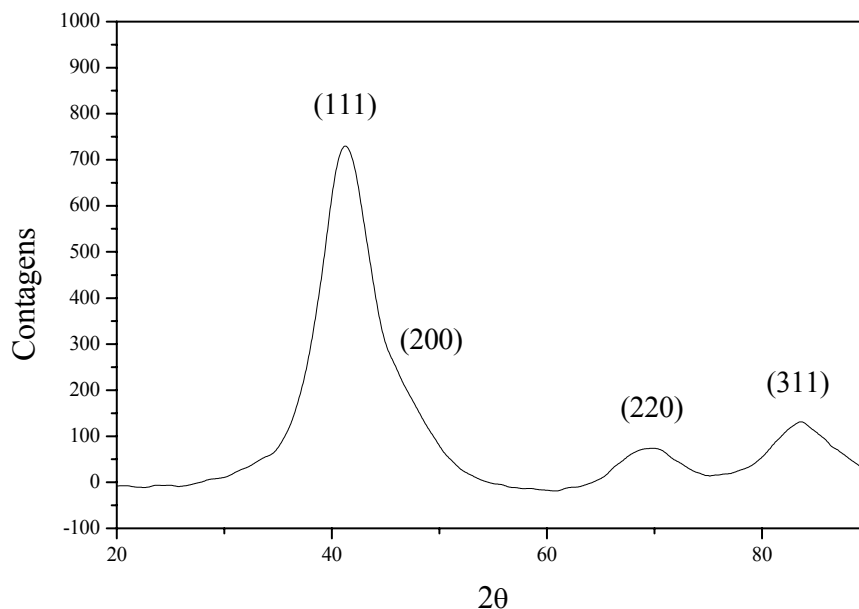


Figura 31. Difratograma de Raios-X obtido das nanopartículas de Irídio sintetizadas no líquido iônico BMI.BF₄.

3.3 Nanopartículas de Irídio(0) Sintetizadas em BMI.CF₃SO₃

O precursor catalítico [Ir(cod)Cl]₂ foi dissolvido em 1 mL de trifluorometanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio sob 5 atm constante de H₂ a 75 °C por 10 minutos. Após a formação de uma dispersão coloidal de coloração escura, a mesma foi isolada sob a forma de pó (após 3 lavagens com 5 mL de acetona) ou simplesmente isolada dispersa no próprio líquido iônico para as devidas caracterizações.

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A dispersão coloidal de coloração preta obtida através da redução do precursor organometálico $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ foi diluído na proporção 1/10 mL no líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio e foi caracterizado por MET utilizando o procedimento de preparação *ii* (seção 3.1.1.1).

3.3.1.1 Análise das Micrografias

As micrografias mostraram que as nanopartículas de Ir(0) preparadas no líquido iônico BMI.CF₃SO₃ apresentam uma forma característica muito similar àquelas obtidas no líquido iônico BMI.PF₆ e BMI.BF₄ (Figura 32). O diâmetro médio das partículas, obtido através da medida de aproximadamente 300 partículas, foi de 2,7 nm com um desvio de 0,6 nm, apresentando uma distribuição monomodal de tamanho característico de nanopartículas estabilizadas estericamente (Gráfico 4).

Considerando o desvio padrão obtido e o erro experimental incluso na medida das partículas pode-se dizer que as nanopartículas sintetizadas em BMI.CF₃SO₃ apresentam praticamente o mesmo tamanho daquelas obtidas em BMI.PF₆ (2,0 nm) e BMI. BF₄ (2,9 nm).

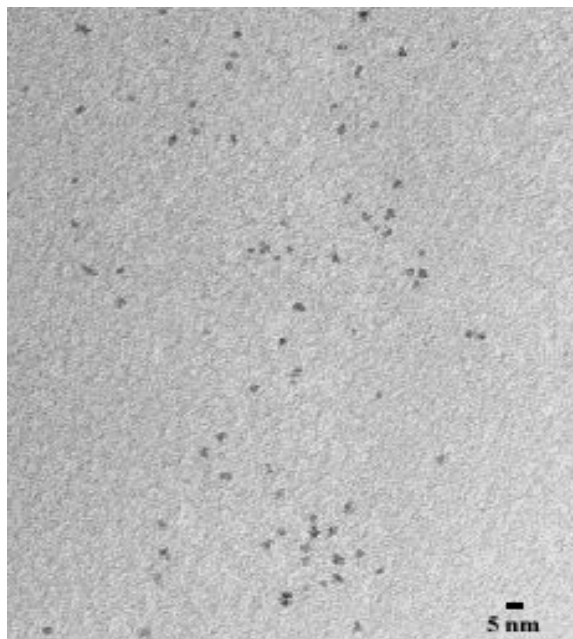


Figura 32. Micrografia obtida por MET mostrando as nanopartículas de Irídio sintetizadas em BMI.CF₃SO₃ observadas a 200 kV com uma magnificação de 500 k.

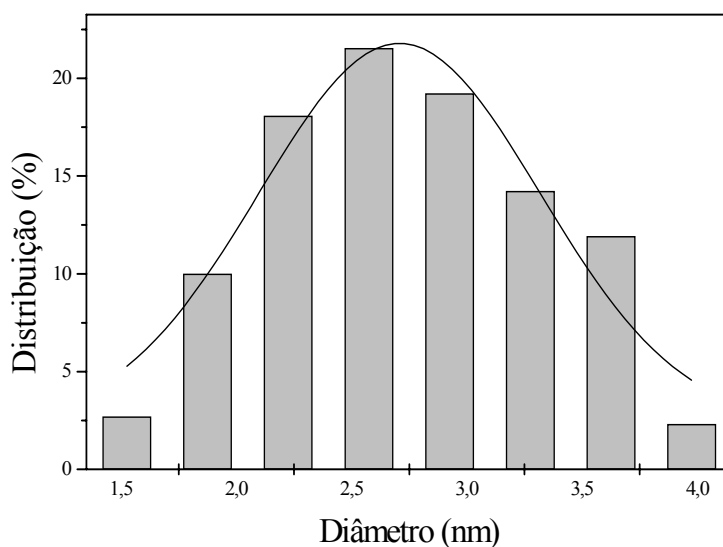


Gráfico 4. Histograma mostrando a distribuição dos tamanhos das nanopartículas de Ir(0) obtidas através da redução do precursor [Ir(cod)Cl]₂ no líquido iônico BMI.CF₃SO₃.

3.3.2 Difração Eletrônica

O espectro de dispersão de energia das nanopartículas sintetizadas em BMI.CF₃SO₃, assim como o de partículas sintetizadas em BMI.BF₄, apresentou a mesma forma do obtido com partículas sintetizadas em BMI.PF₆. Esta é mais uma evidência da presença de Ir(0) na composição das espécies visualizadas na microscopia eletrônica.

A difração eletrônica realizada na região selecionada mostrou, assim como os obtidos com os demais líquidos iônicos, os anéis característicos de partículas policristalinas de Ir metálico. Os anéis obtidos, assim como os anteriores, ajustaram perfeitamente com os anéis calculados teoricamente assumindo uma partícula composta apenas por Ir metálico (Figura 33).

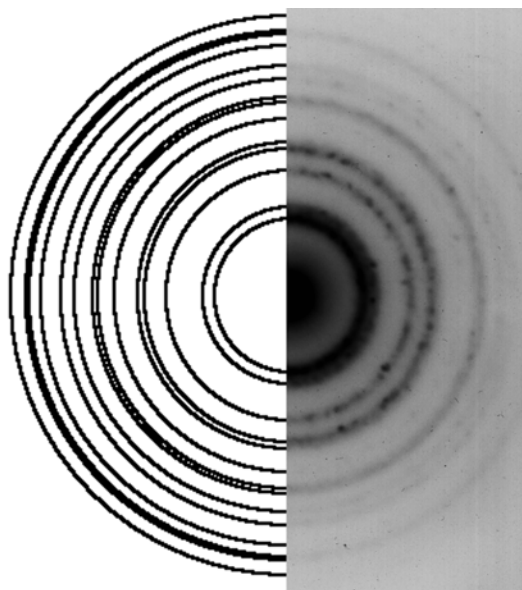


Figura 33. Micrografia de Difração Eletrônica obtida por MET das nanopartículas de Ir(0) sintetizadas no líquido iônico BMI.BF₄. Anéis padrões teóricos de Ir (0) (lado esquerdo) e experimental (lado direito).

3.3.3 DRX

A análise de difração de raios-X das nanopartículas sintetizadas no líquido iônico BMI.CF₃SO₃ (Figura 34) mostrou claramente a presença de Ir(0), corroborando com a análise de Difração Eletrônica. O espectro de raios-X é composto por picos largos, semelhantes àqueles obtidos com nanopartículas sintetizadas em BMI.PF₆ e BMI.BF₄. Isso indica a obtenção de partículas com dimensões muito pequenas, o que corrobora também com os resultados obtidos por Microscopia Eletrônica de Transmissão. A aplicação da equação de Sherrer ao pico (1,1,1), resultou em um diâmetro de partícula de 2,9 nm.

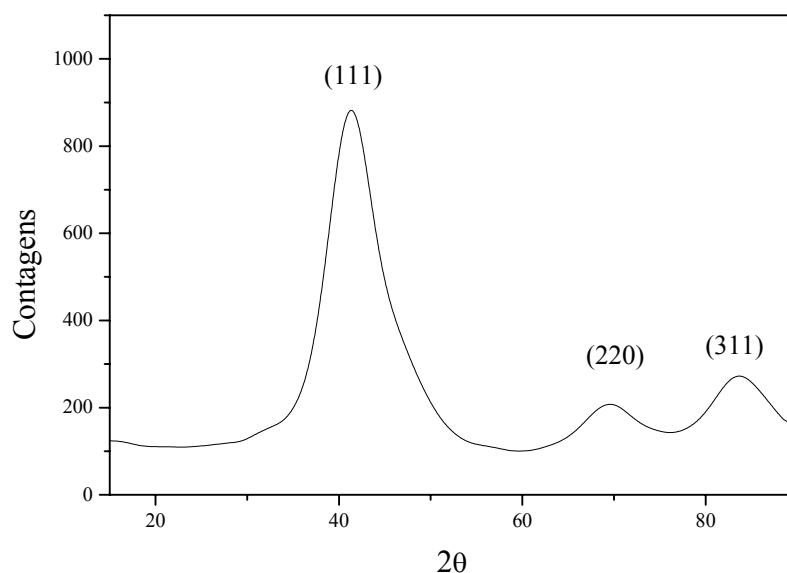


Figura 34. Difratograma de Raios-X obtido das nanopartículas de Irídio sintetizadas no líquido iônico BMI.CF₃SO₃.

3.3.4 XPS

A análise de XPS mostrou a presença de irídio, flúor, carbono e pequena contribuição de cloro.

A Figura 35 mostra o sinal de XPS na região do Ir 4f. O espectro do Ir 4f é muito parecido com o de partículas sintetizadas em BMI.PF₆ mostrando a presença dos três diferentes estados químicos do Irídio na superfície das partículas com diferentes energias de ligação. Como no caso do BMI.PF₆, a principal contribuição é dada pelas ligações Ir-Ir (Ir _{7/2} em 60.7 eV), seguida pela ligação Ir-O (Ir _{7/2} em 62.0 eV), a qual é atribuída à exposição das partículas ao ar, e a ligação Ir-F (Ir _{7/2} em 63.6 eV). Este resultado indica que, mesmo sob condições de alto vácuo, foi possível observar a presença de elementos constituintes dos líquidos iônicos, indicando uma interação relativamente forte entre o agente estabilizante e a superfície da partícula, o que não é visto na literatura para nanopartículas estabilizadas por sais de amônio quaternário⁹⁹.

É facilmente observada que a contribuição da ligação Ir-O é maior em partículas sintetizadas no líquido iônico BMI.PF₆ do que nas partículas sintetizadas no BMI.CF₃SO₃. Isto pode estar relacionado à forte coordenação do ânion triflato na superfície da partícula, formando uma camada de passivação quanto à oxidação na superfície da nanopartícula. Este resultado é um forte indício de que a contribuição do ânion do líquido iônico é fundamental para a estabilização das nanopartículas. Este resultado é corroborado com os testes catalíticos de hidrogenação do 1-deceno em BMI.CF₃SO₃, os quais não resultaram em nenhum produto hidrogenado. Uma vez que a miscibilidade de alquenos alifáticos no líquido iônico BMI.CF₃SO₃ é praticamente o dobro do que em BMI.PF₆¹²⁰, esperar-se-ia que a reação fosse mais rápida no líquido contendo o ânion triflato. Provavelmente, por este ser mais fortemente coordenado na superfície da nanopartícula, ele esteja impedindo, através da formação de uma forte camada aniônica, a coordenação do substrato na superfície metálica, e assim, impedindo que a reação se processe.

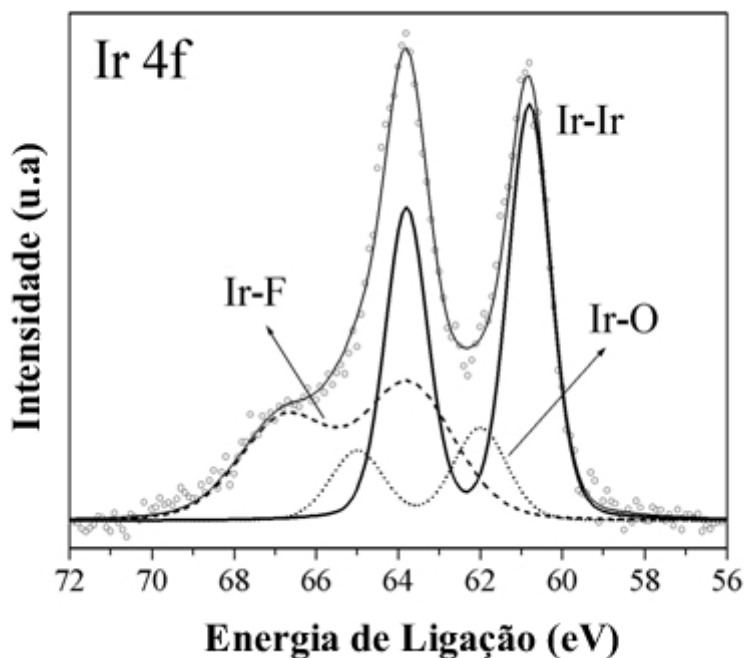


Figura 35. Espectro de XPS deconvoluido das nanopartículas de Ir(0) sintetizadas em BMI.CF₃SO₃ mostrando as diferentes contribuições além da ligação Ir-Ir esperada.

3.4 XAS

Foi utilizada a técnica de espectroscopia de absorção de raios-X para estudar a estrutura atômica local ao redor das partículas de irídio nos diferentes líquidos iônicos (BMI.CF₃SO₃, BMI.PF₆ e BMI.BF₄).

3.4.1 Procedimento Experimental

O precursor catalítico [Ir(cod)Cl]₂ foi reduzido nos respectivos líquidos iônicos conforme descrito na seção 9.3.

As amostras contendo as nanopartículas dispersas nos líquidos iônicos foram acondicionadas em porta amostras de Teflon com janelas de kapton.

Os experimentos de EXAFS foram realizados na borda L_3 do Ir na linha XAS1 do Laboratório Nacional Luz Síncrotron (LNLS).

Foi utilizado um monocromador do tipo *channel cut* de Si(111) e 2 câmaras de ionização.

Os espectros das amostras foram coletados a temperatura ambiente em modo de fluorescência utilizando um detector Ge 15. As amostras foram posicionadas em um ângulo de 45° em relação ao feixe incidente. Os espectros das folhas de Ir(0) foram medidos em modo de transmissão utilizando duas câmaras de ionização e purgadas com argônio.

Os espectros foram coletados na faixa de 11130 - 12000 eV com um passo de 1 eV na região XANES e, 2 eV na região EXAFS. O tempo de aquisição foi de 4 sec/pt e foram coletados 4 espectros e somados para a obtenção de uma boa razão sinal/ruído.

Os espectros de EXAFS foram analisados utilizando o pacote de análises IFEFFIT¹²¹.

As análises foram realizadas segundo o procedimento geral: remoção da absorção atômica (“*background*”) do Ir(0) isolado, dos dados dos coeficientes de absorção de raios-X experimentais. Aplicação da transformada de Fourier (FT) na faixa de $3.1-13.3 \text{ \AA}^{-1}$ utilizando uma janela do tipo *Hanning*. Os parâmetros estruturais foram obtidos através do ajuste dos mínimos quadrados para os dados no espaço r e k , utilizando amplitudes de retroespalhamento e defasagens obtidas a partir do código FEFF¹²² para o irídio metálico (*cfc*) e para o par Ir-F.

Nos ajustes, foram determinados os seguintes parâmetros: distância interatômica (R), fator de Debye Waller (σ), deslocamento de energia (E_0) e fator de redução de amplitude (S_0^2). Devido a grande incerteza no cálculo do número de coordenação, somente o termo S_0^2 foi determinado¹²³.

3.4.2 Resultados e Discussão

Os espectros de EXAFS e XANES obtidos na borda L_{III} do Ir para as nanopartículas dispersas nos três diferentes líquidos iônicos (BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃) são idênticos, sugerindo que os átomos de irídio, componentes das

nanopartículas, apresentam estruturas atômicas locais muito parecidas, independente do meio iônico em que se encontram.

A comparação de um típico espectro de EXAFS das nanopartículas de irídio com o de uma folha padrão de irídio metálico mostra que os espectros são bastante similares; diferenças são apenas observadas na região próxima a borda de absorção, especialmente na região XANES (Figura 36)

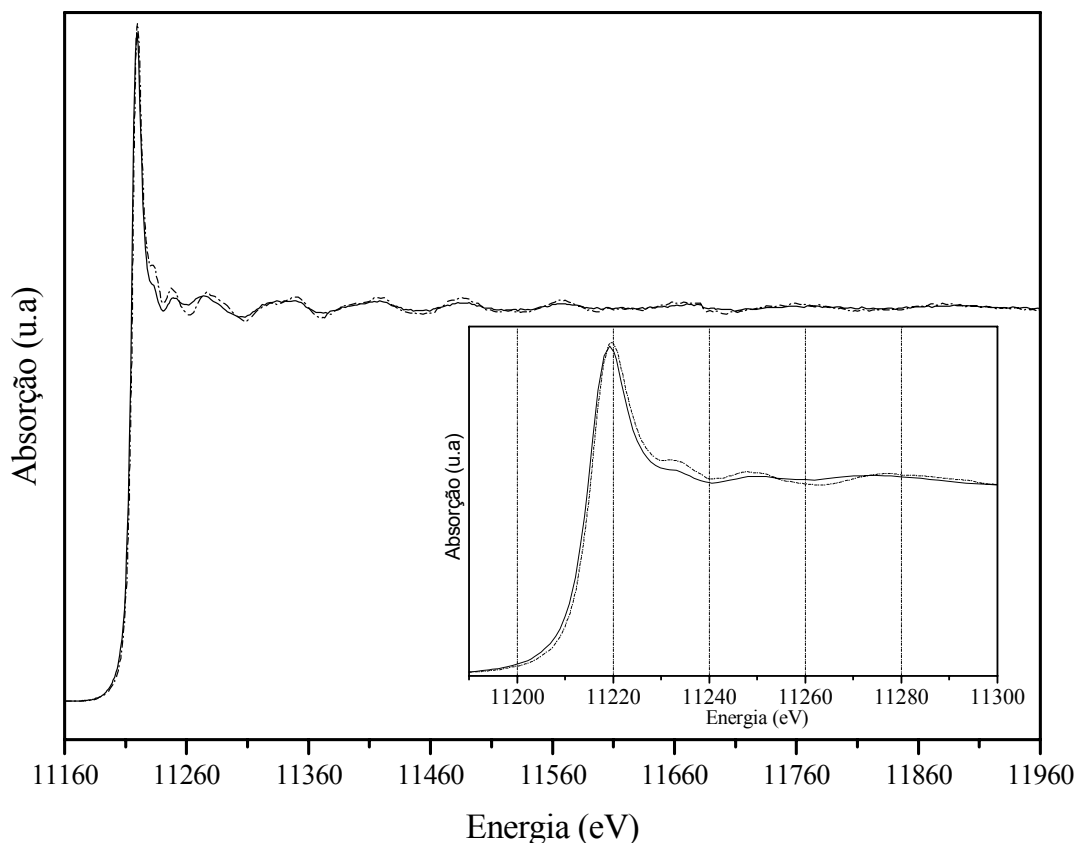


Figura 36. Espectro de EXAFS normalizado na borda L_{III} do Ir. (—) Partículas de Ir(0) em BMI.PF₆. (...) Folha de Ir(0) padrão. A ampliação mostra o sinal de XANES normalizado.

Estas diferenças são melhor visualizadas através do sinal de EXAFS ($\chi(k)$). Existe uma significativa atenuação na amplitude dos sinais de EXAFS em toda a faixa de k e também, um deslocamento nas oscilações para valores de k inferiores a 7 \AA^{-1} (Figura 37).

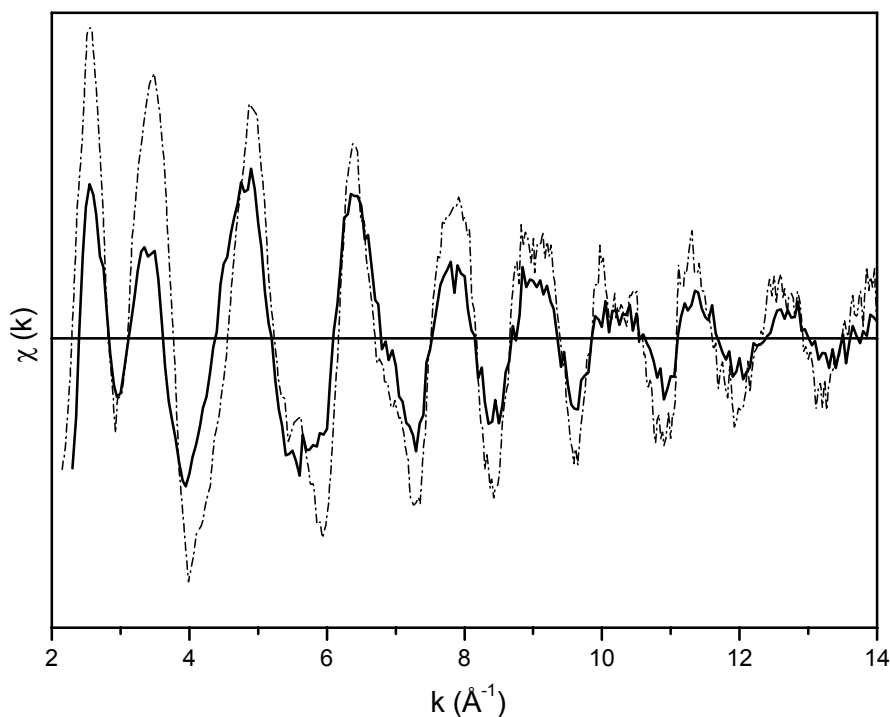


Figura 37. Sinais de EXAFS das nanopartículas de Ir(0) (linha cheia) e da folha padrão de Ir(0) (linha pontilhada).

A variação nas oscilações é resultado da redução do tamanho, uma vez que a intensidade do sinal de EXAFS é proporcional ao número de átomos espalhadores que circundam o átomo central¹²³. A diferença no deslocamento no sinal de XANES pode ser atribuída às mudanças nas distâncias interatômicas.

As transformadas de Fourier (FT) mostram uma total redução na amplitude e, junto com isso, um sinal adicional é observado à baixos valores de R ($\approx 1.5 \text{ \AA}$), o qual corresponde a distâncias interatômicas muito pequenas para serem identificadas como as ligações Ir-Ir. Este resultado sugere algum tipo de interação entre o líquido iônico na superfície das partículas de Ir(0) (Figura 38).

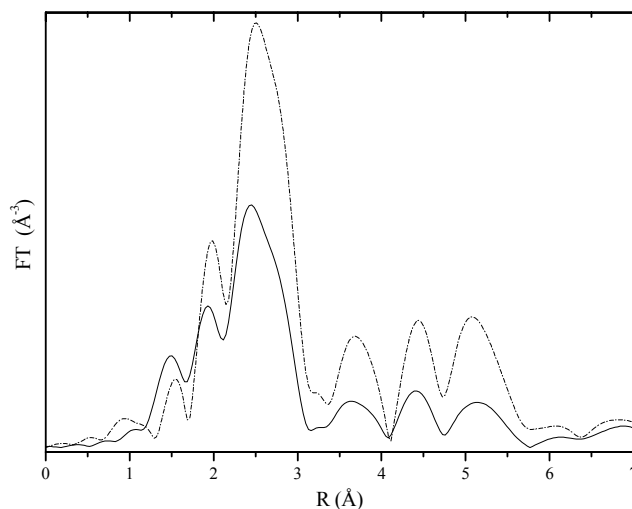


Figura 38. Função de distribuição radial produzida pelas Transformadas de Fourier do espectro de EXAFS das nanopartículas de Ir(0)(linha cheia) e da folha padrão de Ir(0) (linha pontilhada) na faixa de k entre $3.1-13.3 \text{ \AA}^{-1}$.

A análise quantitativa dos dados foi feita, em um primeiro momento, ajustando as Transformadas de Fourier somente às contribuições das ligações Ir-Ir, mas a baixos k e a baixas regiões de r , o sinal filtrado de EXAFS e a FT não foram muito bem reproduzidas (Figura 39, (a) e (b)). Os melhores ajustes foram obtidos quando as contribuições da ligação Ir-F foram consideradas na simulação e puderam ser observadas nos sinais filtrados e nos módulos das FT (Figura 39, (c) e (d)). As análises quantitativas geraram os parâmetros que estão na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros estruturais obtidos através dos ajustes. R é a distância interatômica, σ é o fator de Debye Waller, S_0^2 , o fator de redução da amplitude e E_0 é o deslocamento de energia. Os fatores χ^2 and R estão relacionados à qualidade dos ajustes e são respectivamente 1.4 and 0.0005.

Par	R (Å)	σ^2 (Å ²)	S_0^2	E_0 (eV)
Ir-F	1.89 ± 0.0088	0.0043 ± 0.0010	0.86 ± 0.094	10.0 ± 1.0
Ir-Ir	2.67 ± 0.0013	0.0055 ± 0.00014	0.62 ± 0.016	4.2 ± 0.3

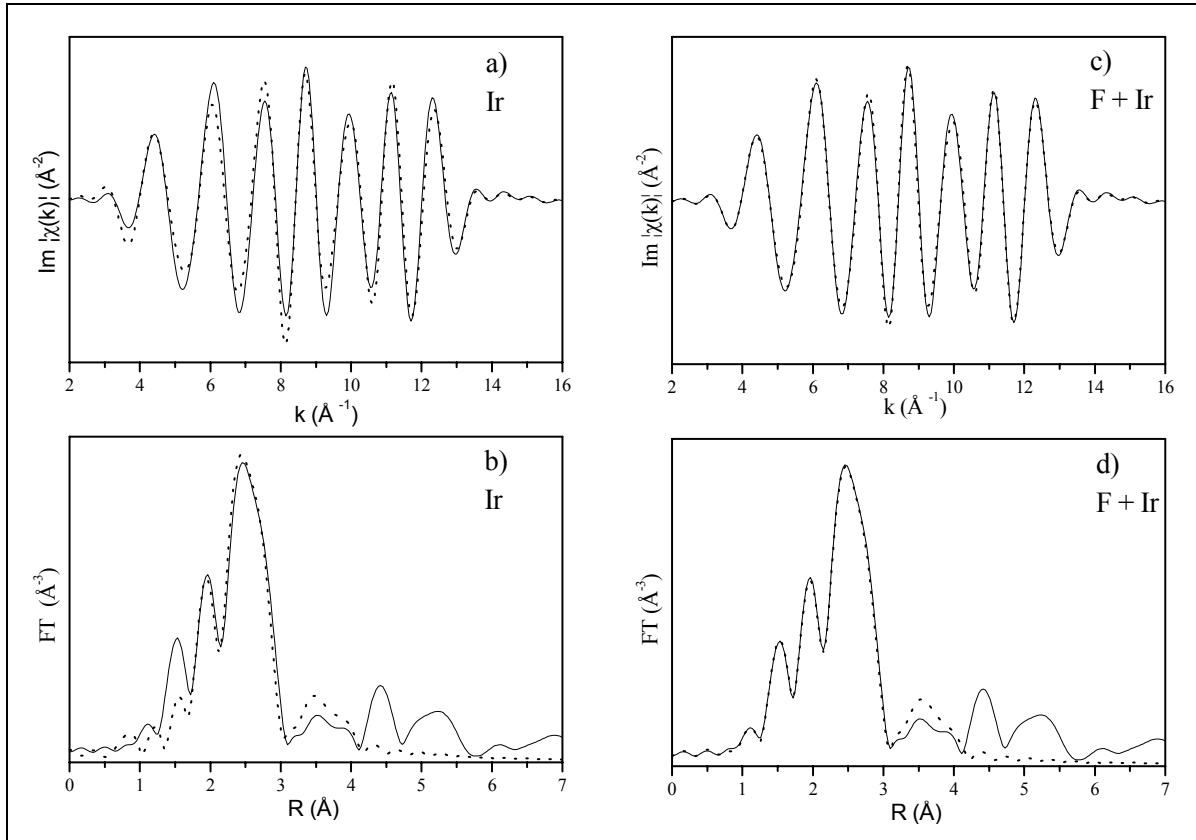


Figura 39. Ajustes para o sinal filtrado (a e c) e para os módulos da FT (b e d) considerando somente as contribuições Ir-Ir (a e b) e as contribuições Ir-F e Ir-Ir (c e d). Os dados experimentais são representados pelas linhas cheias e os ajustes pelos pontos.

As partículas de Irídio apresentaram uma distância média Ir-Ir de 2.67 Å com uma desordem estrutural caracterizada pelo fator de Debye Waller (σ^2) \approx 0.0055, que é um valor baixo sugerindo que a esfera de coordenação não é desordenada.

A partir dos resultados acredita-se que as nanopartículas apresentam-se coordenadas, em sua superfície, através de átomos de flúor com uma distância Ir-F de aproximadamente 1,89 Å. Sabe-se que esta distância é um pouco menor do que a encontrada geralmente para ligações de complexos conhecidos contendo a ligação Ir-F. Assim, sendo, estudos mais detalhados ainda estão sendo feitos para a confirmação destes resultados. O fator S_0^2 para a distância Ir-Ir é um pouco menor do que a encontrada geralmente para outros metais¹²³ (entre 0,7 e 1) e, como este valor está

associado com a amplitude do sinal de EXAFS, um decréscimo neste valor indica uma diminuição no tamanho das partículas.

3.5 SAXS

3.5.1 Procedimento Experimental

As amostras das nanopartículas de Ir(0) foram analisadas à temperatura ambiente utilizando uma câmara de SAXS da linha de luz do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As dispersões contendo o líquido iônico (BMI.PF₆, BMI.BF₄ e/ou BMI.CF₃SO₃) e as nanopartículas foram preparadas no momento da análise e injetadas com uma seringa na câmara de amostragem, a qual foi selada com um filme de *Myler* em ambas as entradas.

O comprimento de onda utilizado foi de 1,608 Å e o tempo de exposição foi de 800s, os dados foram coletados em um detector *image plate 2D* instalado a uma distância D' de 963,8 mm. Para as medidas de SAXS, o intervalo angular de contagem foi de 0° a 3°, o passo angular foi de 0,07°, e o tempo de contagem foi de 1,5 segundos/ponto. A área de exposição foi padronizada em 1,0 cm².

3.5.2 Resultados e Discussão

De acordo com os resultados obtidos por SAXS o diâmetro das nanopartículas de irídio é maior do que a fina camada formada pelos líquidos iônicos. Este resultado corrobora com os resultados prévios obtidos pelo grupo¹²⁴, onde foi observada uma diferença na densidade de contraste por microscopia eletrônica de transmissão na região próxima às nanopartículas, revelando uma diferente espessura na densidade entre a estrutura amorfa e cristalina. Baseado nisso, calculou-se o valor da distância da camada de líquido iônico que circunda a nanopartícula, encontrando os valores de 1,4 nm, 1,75 nm e 1,8 nm para os líquidos iônicos BMI.BF₄, BMI.PF₆ e BMI.CF₃SO₃

respectivamente. Um valor similar foi obtido para o líquido iônico BMI.BF₄ por Antonietti *et al*¹²⁵. Contudo, observou-se neste trabalho duas vezes este valor, indicando a presença de duas camadas ao redor das nanopartículas de irídio(0).

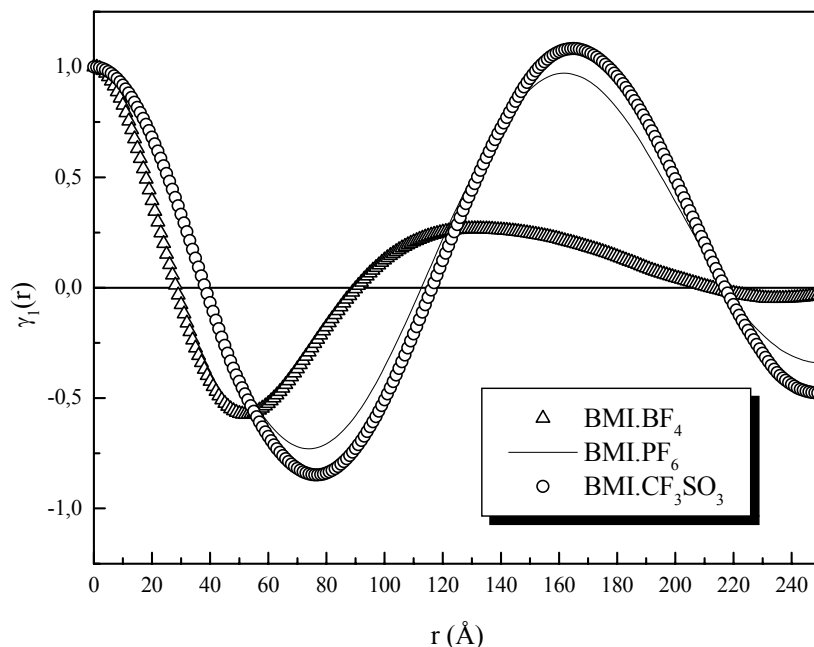


Figura 40. Função correlação para os líquidos iônicos BMI.BF₄, BMI.PF₆ e BMI.CF₃SO₃.

Na Figura 40 é possível observar uma diferença entre os mínimos e os máximos na função correlação, correspondente aos diferentes períodos longos para os três líquidos iônicos e conseqüentemente aos diferentes arranjos estruturais de cada líquido.

Foi observado um considerável aumento em L quando as nanopartículas de Ir(0) foram adicionadas aos diferentes líquidos iônicos. Esta adição foi mais significativa para o líquido iônico contendo o ânion BF₄, o qual deve ter induzido um arranjo mais ordenado, ou seja, foi possível ver uma mudança do máximo associado ao período longo para valores mais altos de r .

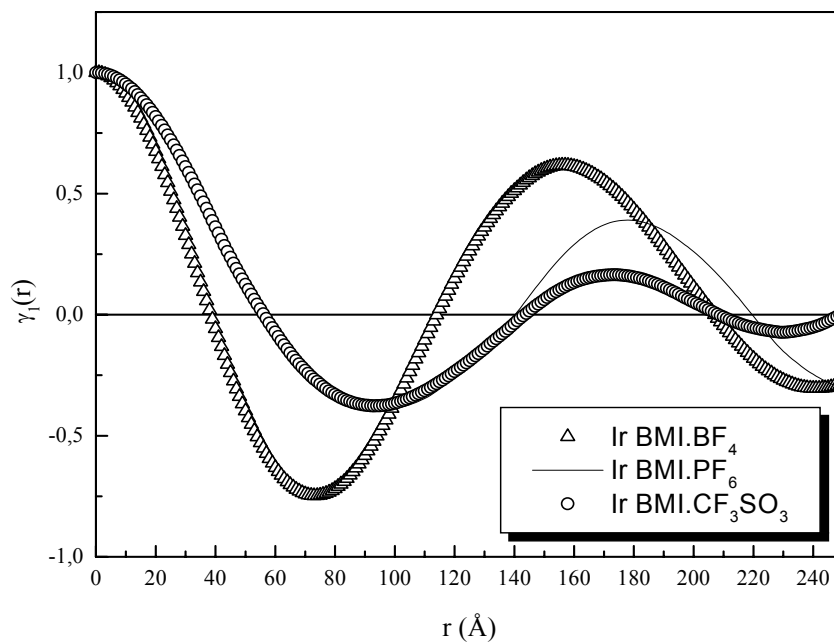


Figura 41. Função correlação obtida para a dispersão contendo as nanopartículas de Ir(0) nos líquidos iônicos BMI.BF₄, BMI.PF₆ e BMI.CF₃SO₃.

Na Figura 42 é mais bem representado o modelo aplicado para a obtenção dos valores dos períodos longos para cada líquido iônico. Neste modelo foi considerado que as nanopartículas de Ir(0) estão circundadas por uma monocamada aniônica (no exemplo, PF₆⁻) seguida de uma bicamada hidrofóbica formada pelos cátions, os quais fazem, além do contrabalanço entre as cargas, uma estabilidade estérica quanto à aglomeração das nanopartículas formando partículas maiores.

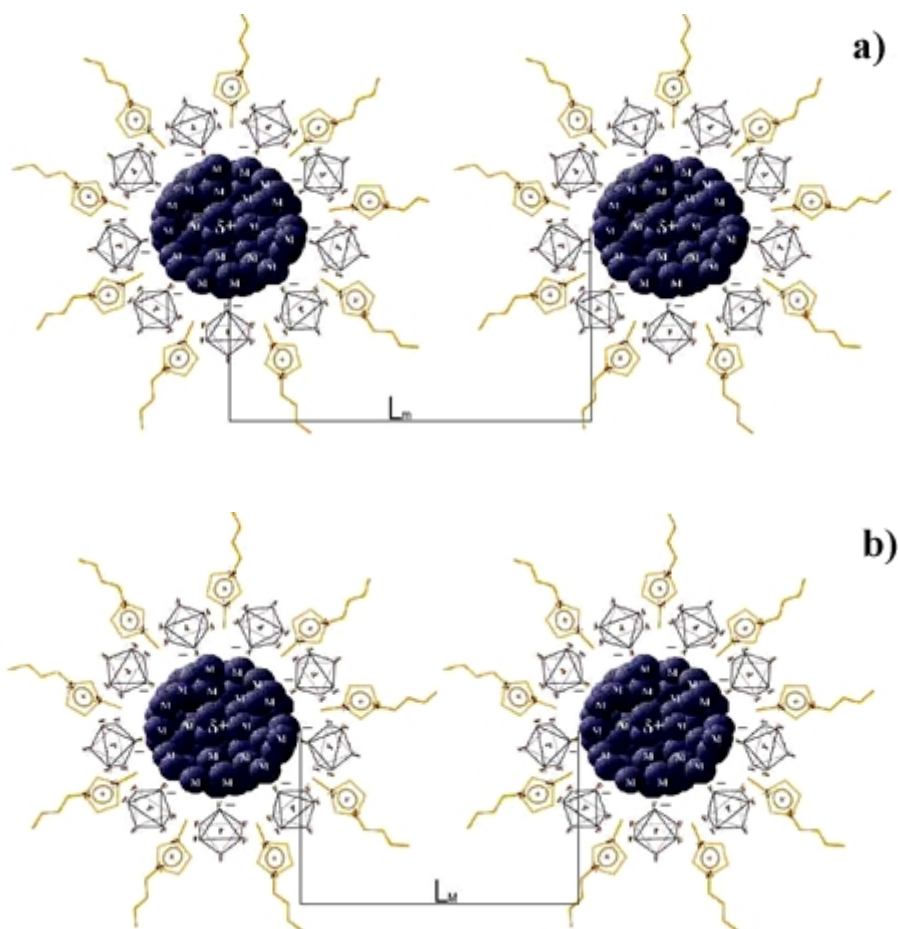


Figura 42. Ilustração esquemática do modelo proposto de estabilização das nanopartículas de Ir(0) pelo líquido iônico BMI.PF₆ (adotado como exemplo). (a) L_m é interpretada como a mais provável distância entre os centros de gravidade de um cristal e sua região de desorientação adjacente. (b) L_M é dada como a distância estimada para a camada desordenada.

Uma possível explicação para as diferenças obtidas pode ser racionalizada em termos das diferenças estruturais dos líquidos contendo os ânions PF_6^- e CF_3SO_3^- , os quais são maiores em tamanho do que o ânion BF_4^- , e desta forma poderiam estar restringindo a mobilidade das espécies, bloqueando a formação de um arranjo mais ordenado com relação às nanopartículas de Ir(0), apesar de os ânions PF_6^- e CF_3SO_3^- serem mais coordenantes que o BF_4^- .

A área integrada sob o perfil ou a invariante Q , associada à diferença de densidade eletrônica entre a região cristalina e a desordenada, também sofre um aumento. Este aumento da área, com a adição das nanopartículas de Ir(0), representa um aumento no ordenamento em relação à estrutura destas espécies.

Estes resultados sugerem que o tamanho das nanopartículas é independente da natureza do ânion de cada líquido iônico, corroborando com os resultados obtidos para o diâmetro das nanopartículas, os quais são praticamente os mesmos para as nanopartículas sintetizadas nos três diferentes líquidos iônicos.

Os resultados obtidos por SAX corroboraram com os obtidos por XRD e MET para os diâmetros das nanopartículas de Ir(0) relativos aos diferentes líquidos iônicos estudados. As comparações entre os valores obtidos com as diferentes técnicas são resumidas na Tabela 4.

Tabela 5. Diâmetro médio das nanopartículas de Ir(0) sintetizadas nos diferentes líquidos iônicos e analisadas por MET, SAXS e XRD.

Amostra	TEM (nm)	SAXS (nm)	DRX (nm)
[Ir(0)]BMI.BF ₄	2.9	3.0	2.6
[Ir(0)]BMI.PF ₆	2.0	2.5	2.1
[Ir(0)]BMI.CF ₃ SO ₃	2.6	2.3	2.5

3.6 Cálculo da Estrutura das Nanopartículas Segundo os Números Mágicos

Baseado nos resultados obtidos por Microscopia Eletrônica de Transmissão, difração de raios-X e SAXS, adotamos como o tamanho médio para o cálculo do número total de átomos (G_n) e do número de átomos na superfície (S_n), o valor médio de 2,1.

Considerando o desvio obtido calculamos o volume de uma esfera com um raio de 1,0 nm. ($V_{\text{esfera}} = 4/3\pi r^3$). O valor obtido foi de **4,40 nm³**.

Foi considerado então o volume de cela unitária na qual os átomos de irídio se “empacotam”, ou seja, numa estrutura cfc (cúbica de face centrada). Os parâmetros de rede para o átomo de Irídio são $a=b=c = 0,384$ nm. Desta forma, foi possível calcular o volume ocupado por apenas uma cela unitária, resultando em $V_{\text{cel}} = \mathbf{0,057 \text{ nm}^3}$.

De posse do volume de uma cela unitária, coube calcular então, quantas celas caberiam em nossa partícula. Para tal, dividiu-se o volume de nossa nanopartícula pelo volume da cela unitária ($N^\circ \text{ celas na esfera} = V_{\text{esfera}}/V_{\text{cel}}$). O valor obtido foi de $N = \mathbf{77,2 \text{ celas}}$ em uma partícula com 2,1 nm de diâmetro.

Sabe-se que cada cela unitária contém 4 átomos de irídio, portanto, para a obtenção do número total de átomos na esfera, simplesmente multiplicou-se o número de celas (N) por 4, resultando em um número total de átomos de **309 átomos**.

Segundo a Equação 1 (seção 2.5.1), a qual descreve o cálculo dos números de átomos totais e superficiais considerando o número de camadas atômicas em partículas de metais de transição, temos:

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

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

Equação 1 (seção 2.5.1),

onde G_n é o número de átomos totais e S_n o número de átomos presentes na camada mais externa, e n o número de camadas atômicas. Sendo assim, aplicamos a equação,

uma vez que nosso valor de G_n encontrado foi de 309 átomos, para a obtenção do número de camadas presentes em uma partícula de 2,1 nm. O valor encontrado foi de **4 camadas atômicas**, ou seja o número de átomos na superfície da nanopartícula, S_n é **igual a 162**.

A área superficial de um átomo de irídio é igual a 0,23 nm². Para o cálculo da área superficial (e aqui está um pequeno erro associado, pois nem todo o átomo estará exposto, considerando uma esfera) basta multiplicar o número de átomos superficiais S_n por 0,23. O resultado obtido para a área superficial de uma nanopartícula com 2,1 nm de diâmetro foi de **29 nm²**. Para a obtenção da área superficial por grama de nanopartícula considerou-se que $6,02 \cdot 10^{23}$ átomos de irídio pesam 192g. Desta forma calculou-se a massa de uma nanopartícula de irídio contendo 308 átomos, resultando em uma massa de **1 .10⁻¹⁹ g**. Sendo assim, a área exposta de uma nanopartícula de 2,1 nm de diâmetro por grama de material é igual a **2,90 nm²** (290 m²/g).

Se não fossem considerados todos os detalhes acima mencionados como os parâmetros de rede, por exemplo, e calculada simplesmente a área de uma esfera de diâmetro 2,1 nm, obteríamos o valor de 138 m²/g, valor este que é menos da metade do valor obtido com as considerações adequadas.

3.7 Teste do Mercúrio

O mercúrio é conhecido como um bom envenenador de catalisadores heterogêneos, devido a sua fácil adsorção sobre a superfície do catalisador formando um amálgama^{126, 127}.

Em um experimento padrão de hidrogenação do 1-deceno foram adicionados 300 equivalentes de Hg(0) (em relação ao precursor [Ir(cod)Cl]₂) e a reação foi conduzida normalmente por 3 horas. Foram retiradas alíquotas da fase orgânica num intervalo de 20 min para análise por cromatografia gasosa. Os cromatogramas mostraram que a reação de hidrogenação do 1-deceno não se processou. Esse resultado sugere que ocorreu o envenenamento do catalisador da reação, indicando a possível presença de Ir metálico, uma vez que o complexo molecular [Ir(cod)Cl]₂ não catalisa a

reação de hidrogenação do 1-deceno, além disso, pode-se notar, ao final da reação uma total separação do amálgama formado do líquido iônico BMI.PF₆.

Este resultado mostrou que as espécies ativas na reação de hidrogenação de olefinas são as partículas compostas de um metal no estado de oxidação (0) e, em conjunto com os resultados obtidos através da caracterização destas partículas metálicas, este estudo serviu como mais uma ferramenta para a confirmação da presença de nanopartículas de Ir metálico e, mais do que isso, que são elas as responsáveis pela catálise nas reações de hidrogenação do 1-deceno e de outros compostos insaturados.

3.8 Conclusões

Com base em todas as caracterizações realizadas das dispersões obtidas pela redução do precursor [Ir(cod)Cl]₂ imobilizado nos diferentes líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃, podemos concluir que foram obtidas nanopartículas com diâmetros médio de 2,0 nm, 2,9 nm e 2,7 nm respectivamente. Este resultado foi corroborado pelas técnicas de MET, DRX e SAXS.

As análises de XPS e XAS indicaram a presença de flúor e fósforo nas partículas, indicando a presença de líquido iônico sobre a superfície da partícula. Mais do que isso, a análise por EXAFS e XANES indicaram a presença de partículas pequenas e que estas partículas possuem uma camada em sua superfície que está relacionada diretamente a ligação Ir-F, sugerindo, que o líquido iônico efetua não somente um simples contato eletrostático mas sim uma efetiva coordenação à superfície das nanopartículas.

Os dados de XPS obtidos para as partículas sintetizadas no líquido iônico BMI.CF₃SO₃ concordaram com os resultados dos testes catalíticos na reação de hidrogenação do 1-deceno no mesmo líquido iônico. A reação realizada em triflato se processou praticamente da mesma forma que a realizada em BMI.BF₄. Uma vez que a miscibilidade do 1-deceno é maior no BMI.CF₃SO₃ esperou-se que a velocidade de hidrogenação fosse superior àquelas realizadas em BMI.PF₆ e BMI.BF₄. Isto pode ser explicado devido à maior coordenação do ânion CF₃SO₃⁻ à superfície da partícula,

formando uma espécie de passivação, dificultando o contato entre o substrato a ser hidrogenado e a superfície do catalisador.

Reunindo todas as análises, chegou-se a um modelo proposto para a estabilização das nanopartículas quanto a aglomeração, fornecido pelos líquidos iônicos. Como exemplo, o modelo será explicado utilizando o líquido iônico BMI.PF₆ como padrão.

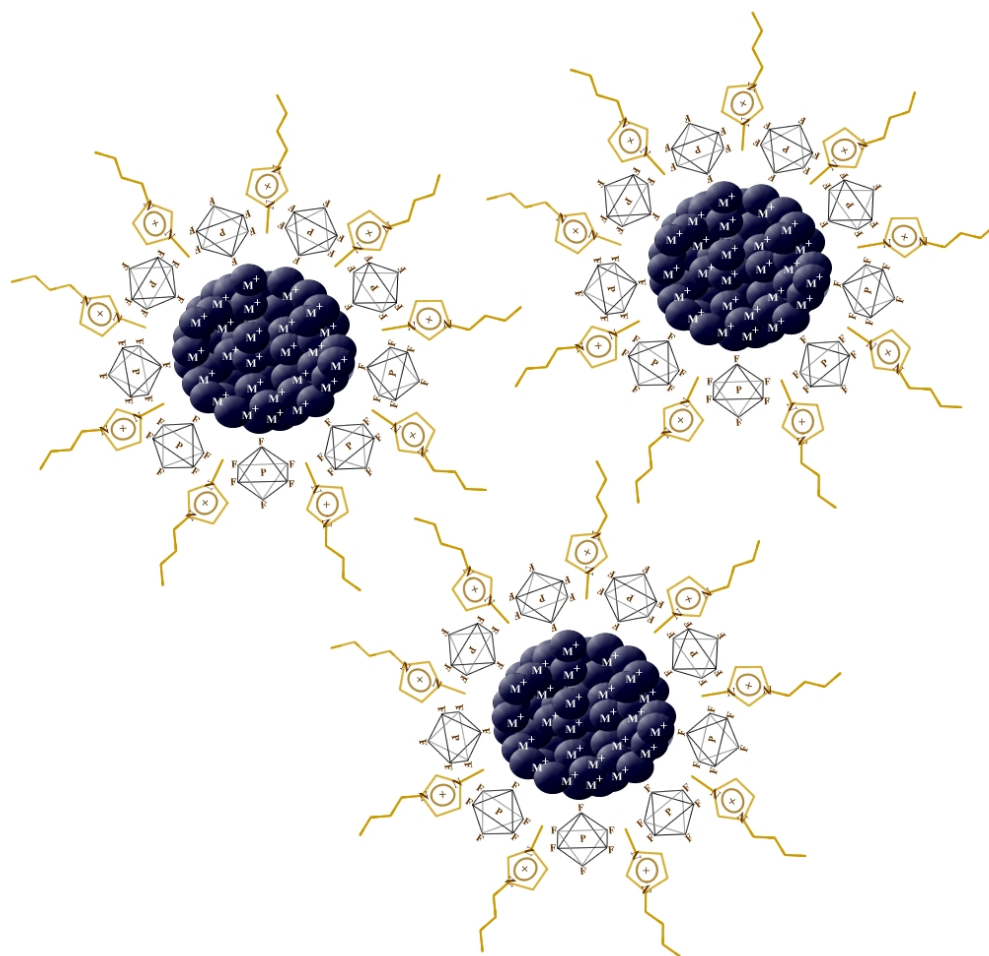


Figura 43. Modelo proposto para a estabilização das nanopartículas de Ir(0) promovido pelo líquido iônico BMI.PF₆. (As dimensões mostradas na figura são apenas ilustrativas para a melhor compreensão do modelo).

A princípio ocorre a coordenação dos fluoretos presentes no ânion, formando uma camada aniônica a qual induz uma densidade de carga positiva na superfície da nanopartícula, seguida de um contrabalanço de cargas fornecido pelos cátions presentes

em solução. Estes cátions, além de promoverem este balanço de cargas, são os maiores responsáveis pela estabilização destas partículas quanto à sua aglomeração, fazendo com que as nanopartículas, não consigam entrar em contato umas com as outras através de efeitos estéricos, uma vez que, a variação dos ânions dos líquidos iônicos, não mostrou uma considerável diferença no tamanho das nanopartículas.

4. HIDROGENAÇÃO DE ALQUENOS

4.1 Introdução

Nos sistemas homogêneos, a homogeneidade dos sítios catalíticos permite, em princípio, um alto controle das propriedades eletrônicas e estéricas do sítio catalítico. Nestes casos, o caminho reacional pode ser investigado em detalhes e suas etapas caracterizadas, como a estabilização de ligantes, coordenação do(s) substrato (s), adição oxidativa, eliminação redutiva, inserções, etc. Entretanto, como mencionado anteriormente, a separação dos produtos e a reciclagem do catalisador, são, na sua maioria, impraticáveis.

A ativação do hidrogênio molecular por íons de metais de transição ou complexos em soluções é bem conhecida¹²⁸. Contudo, somente alguns sistemas catalíticos têm demonstrado eficácia em reações de hidrogenação de olefinas em sistema homogêneo, como cianeto de cobalto (II), catalisador de Crabtree²⁰, e Wilkinson¹⁹.

Um complexo do tipo $[MCl(PPh_3)]$, onde M é ródio, mostrou ser um eficiente catalisador para a hidrogenação de substratos insaturados¹⁹. Entretanto, os complexos análogos de cobalto e Irídio são completamente inativos, mas por diferentes razões. O complexo de cobalto não reage com hidrogênio, enquanto que o complexo análogo de Irídio reage com hidrogênio resultando no aduto estável $[IrClH_2(PPh_3)_3]$; Este aduto, diferentemente do catalisador de Wilkinson, não dissocia a trifenilfosfina, impedindo o acesso do substrato ao sítio ativo. Foi então estudado um complexo contendo uma mistura de ligantes, $[Ir(cod)L(py)PF_6]$ que mostrou ser o mais ativo catalisador frente à hidrogenação de olefinas, particularmente com substratos impedidos como $Me_2C=CMe_2$. Em solventes não coordenantes, este complexo mostrou-se muito mais ativo que seus análogos contendo Ródio^{129, 130}.

A imobilização destes sistemas moleculares, como, por exemplo, suportando-os em materiais inorgânicos (sílicas, aluminas) ou polímeros orgânicos é uma das alternativas para eliminar os problemas referentes à separação e reciclagem do catalisador¹⁵.

Por outro lado, os catalisadores heterogêneos se caracterizam principalmente pelas propriedades de superfície (geralmente metálicas) e pela sua robustez química e

térmica, assim como a recuperação do catalisador e a separação dos produtos são geralmente facilitadas. Entretanto, a dificuldade de se controlar as propriedades estéricas e eletrônicas do sítio catalítico, assim como a reprodutibilidade destes sistemas, são os grandes inconvenientes dos catalisadores heterogêneos. Assim, vários catalisadores, como por exemplo, Pd ou Rh/C são altamente ativos frente a reações de hidrogenação de olefinas, mas sua seletividade dificilmente pode ser controlada.

As nanopartículas “solúveis” de metais de transição podem vir a ser importantes alternativas para a catálise homogênea e heterogênea. Espera-se que as nanopartículas apresentem propriedades intermediárias às apresentadas por catalisadores homogêneos e heterogêneos⁷⁰.

Nas últimas décadas vêm sendo estudadas as reações de hidrogenação de olefinas utilizando nanopartículas de Ródio¹³¹ e Irídio⁸⁸. Estas espécies coloidais apresentaram uma alta atividade catalítica (F.R >4000 h⁻¹) frente à hidrogenação e muitos trabalhos estão visando novas formas de estabilização destas partículas para um aumento no seu tempo de vida útil²⁵.

4.2 Resultados e Discussão

Com a obtenção de uma solução laranja do precursor catalítico [Ir(cod)Cl]₂ dissolvido no líquido iônico (BMI.PF₆), foram iniciados os estudos de formação de nanopartículas e sua atividade frente a reações de hidrogenação catalítica de olefinas.

Foram realizados experimentos de hidrogenação utilizando as nanopartículas de Ir (0) dispersas no líquido iônico BMI.PF₆ (Figura 44) preparadas *in situ* (seção 9.4.1.1).

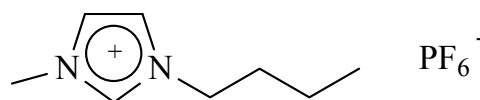


Figura 44. Estrutura do líquido iônico hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazólio.

O sistema coloidal de coloração preta formado pelas nanopartículas de Ir(0) dispersas no líquido iônico BMI.PF₆ mostrou ser um eficiente sistema catalítico para a hidrogenação catalítica em sistema bifásico do 1-deceno e dos mais variados tipos de olefinas. A atividade catalítica do sistema (F.R ≈ 28723 h⁻¹) é muito superior àquelas obtidas em condições bifásicas por clássicos precursores catalíticos de metais de transição imobilizados em líquidos iônicos sob similares condições reacionais¹⁴. Consideravelmente, a hidrogenação pode ser conduzida a temperatura ambiente com uma baixa pressão de hidrogênio.

Para todos os testes catalíticos foi adotada como reação modelo a reação de hidrogenação do 1-deceno. Foi possível observar que à medida que o 1-deceno estava sendo hidrogenado, concomitantemente ocorria a sua isomerização.

Os quatro isômeros, 2-deceno, 3-deceno, 4-deceno e 5-deceno foram detectados por cromatografia gasosa, mas não distinguidos entre si devido a falta de padrões. Sendo assim, foi considerado, para uma melhor compreensão, a soma das concentrações de todos os isômeros (Gráfico 5). A partir de 10 minutos de reação, quando a concentração de isômeros começa a aumentar, a taxa de consumo de 1-deceno é praticamente constante.

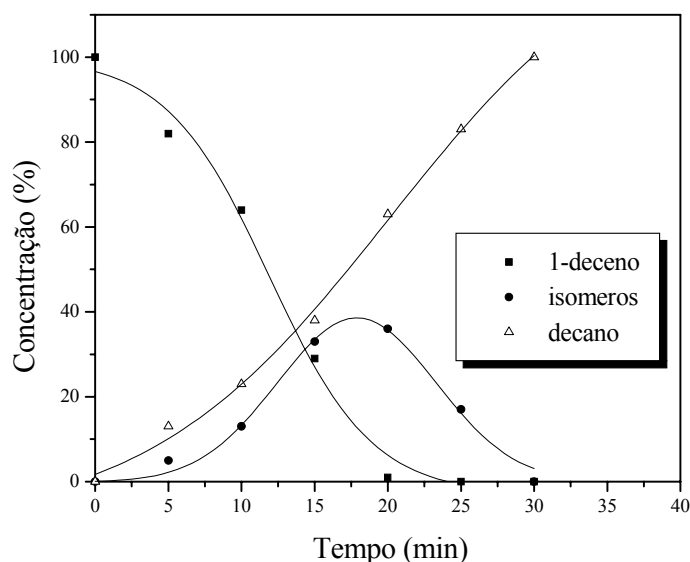
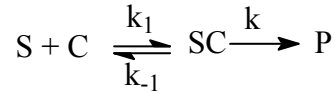


Gráfico 5. Reação de hidrogenação do 1-deceno. Condições reacionais: 57 mmol de substrato, 1 mL de BMI.PF₆, Pressão de 5 atm absolutas de Hidrogênio, T = 75 °C, [deceno]/[Irídio(0)]=1200.

Baseado nesta observação considerou-se que a taxa de hidrogenação dos isômeros não influencia na velocidade global da reação.

Sendo assim, para o estudo cinético, considerou-se apenas a equação química de hidrogenação do 1-deceno resultando como único produto o decano (Equação 13.)



Equação 13.

A taxa de adsorção do substrato na superfície do catalisador a pressão constante pode ser dada por¹³²:

$$r_{abs} = k_1[S](1 - \theta)$$

Equação 14.

A taxa de desorção do substrato na superfície pode ser dada também pela equação:

$$r_{abs} = k_{-1}\theta$$

Equação 15

Sendo θ a fração da superfície recoberta e $1-\theta$ a fração exposta e $[S]$ a concentração do substrato. Como no equilíbrio as taxas de adsorção e desorção são iguais, temos:

$$r_{abs} = r_{des} \Leftrightarrow k_1[S](1 - \theta) = k_{-1}\theta$$

Equação 16.

Esta equação pode ser reescrita relacionando as constantes de adsorção e desorção com as frações recoberta e exposta do catalisador:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_1}{k_{-1}}[S] = K[S]$$

Equação 17.

onde K é a constante admitida como constante de adsorção a qual equivale a razão k_1/k_{-1} . Sendo assim, a fração da superfície do catalisador recoberta pelos substratos pode ser escrita como:

$$\theta = \frac{K[S]}{1 + K[S]}$$

Equação 18.

Em fase líquida, em razão da elevada concentração do substrato, considera-se que a velocidade da reação seja dependente da fração de substrato adsorvido na superfície, então a velocidade global da reação pode ser equacionada como:

$$v = k\theta$$

Equação 19.

onde k é a constante cinética da reação e θ a fração recoberta da superfície do catalisador pelo substrato.

Substituindo então a Equação 18 na Equação 19, podemos equacionar a velocidade de hidrogenação do 1-deceno da seguinte forma:

$$v = \frac{kK[S]}{1 + K[S]}$$

Equação 20.

onde K é a admitida como a constante de adsorção e k , como citado acima, a constante cinética da reação.

Sendo assim foi iniciado um estudo variando a quantidade de precursor catalítico na reação de hidrogenação do 1-deceno com a finalidade de otimizar a concentração do catalisador (Tabela 6). O Gráfico 6 mostra as curvas de hidrogenação do 1-deceno obtidas a uma pressão de 5 atm constante de hidrogênio molecular, 75 °C e agitação constante em sistema bifásico (BMI.PF₆), variando apenas a razão substrato/catalisador. Os resultados mostraram que a partir de uma razão substrato/catalisador igual a 4900 ocorre uma saturação do catalisador e a velocidade da reação passa a ser praticamente igual para concentrações de catalisador superiores a razão 4900/1.

Tabela 6. *Variação da razão substrato/catalisador na reação de hidrogenação do 1-deceno catalisada por nanopartículas de Ir(0) em BMI.PF₆ a 75 °C e 5 atm constante de hidrogênio molecular.*

Experimento	Olefina/Ir	Tempo(h) ^a	F. R (h ⁻¹) ^b
1	1215	0,30	4050(7776)
2	2430	0,33	7363(14137)
3	4937	0,33	14960(28723)
4	6583	0,66	9974(19150)
5	9875	1,33	7425(14256)
6	19750	1,83	10800(20736)

^aTempo necessário para a obtenção de 100 % de conversão do 1-deceno. ^bFrequência de Rotação obtida pela razão mol(olefina)/mol([Ir(cod)Cl]₂).h⁻¹. Os resultados em parênteses representam a frequência de rotação corrigida para o número de átomos expostos em uma partícula de 2,1 nm de diâmetro (52% expostos, seção 3.6).

Este resultado é interessante uma vez que teoricamente a velocidade da reação deveria sempre aumentar com o aumento da concentração do catalisador. Esta saturação pode estar acontecendo principalmente devido ao fator limitante da baixa solubilidade do 1-deceno no líquido iônico BMI.PF₆ (1,4 mol %), ou seja, os problemas difusionais, muito característicos em reações em sistema bifásico gera um fator limitante para a velocidade da reação.

Uma vez que as curvas de hidrogenação do 1-deceno apresentam uma taxa praticamente constante de reação (para valores de $S/C > 5000$), espera-se que a ordem seja 1 para a concentração do substrato. Isto foi comprovado através do gráfico $1/V$ versus $1/[1\text{-deceno}]$ verificando a linearidade da variação da concentração em função do tempo de reação com um coeficiente de correlação de 0,99 (Gráfico 7).

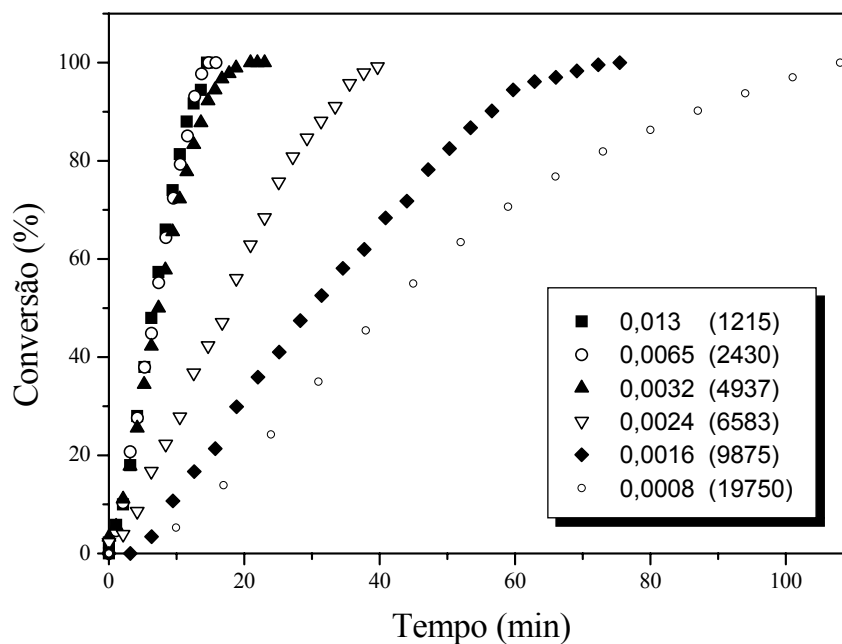


Gráfico 6. Curvas de hidrogenação do 1-deceno a 5 atm de hidrogênio, 75 °C variando a razão substrato/catalisador. A concentração de catalisador varia desde 0,013 mol/l até 0,0008 mol/l. Os valores em parêntese representam a razão substrato/catalisador.

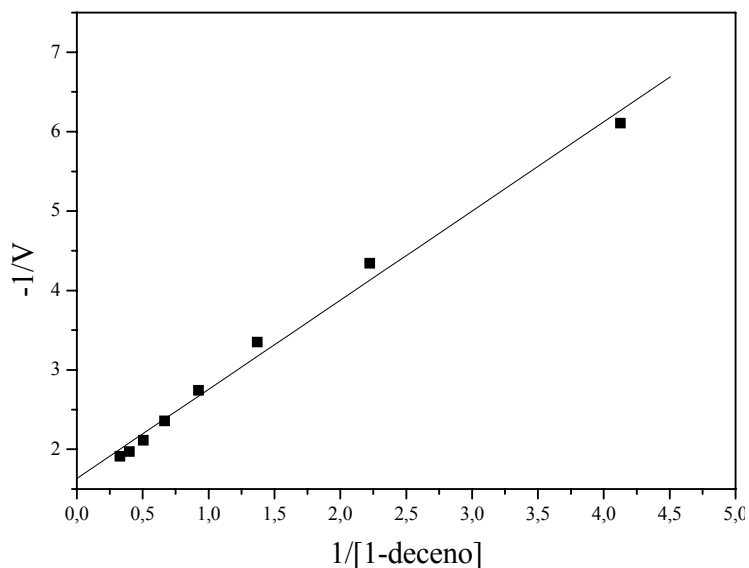


Gráfico 7. Variação da velocidade da reação em função da concentração do substrato.

Sendo assim, podemos supor, através dos resultados experimentais obtidos, que a reação de hidrogenação do 1-deceno ocorre no seio do líquido iônico e não apenas na interface entre as duas fases. Isso é razoável de admitir, uma vez que aumentando a quantidade de catalisador no seio do líquido iônico (não ocorre lixiviação para a fase orgânica!) a velocidade da reação aumenta até um certo ponto ($Cat/Subs = 1/4900$) e depois se mantém estagnada, ou seja, o fator limitante da velocidade da reação é provavelmente a difusão do 1-deceno no interior do líquido iônico.

Uma vez otimizada a concentração de catalisador ($S/C = 4937$), realizou-se o estudo da variação da pressão de hidrogênio para ver sua real influência no mecanismo reacional. Foram realizados 7 experimentos variando a pressão de hidrogênio desde 2 atm até 8 atm constante (Tabela 7, Gráfico 8).

Tabela 7. Variação Pressão de hidrogênio na reação de hidrogenação do 1-deceno catalisada por nanopartículas de Ir(0) em BMI.PF₆ a 75 °C.

Experimento	Pressão H ₂ (atm)	Tempo (h) ^a	F. R (h ⁻¹) ^b
1	2	0,83	5950(11424)
2	3	0,43	11481(22043)
3	4	0,21	23509(45137)
4	5	0,25	19784(37985)
5	6	0,31	15925(30576)
6	7	0,20	24685(47395)
7	8	0,18	27428(52661)

^aTempo necessário para a obtenção de 100 % de conversão do 1-deceno. ^bFrequência de Rotação obtida pela razão mol(olefina)/mol([Ir(cod)Cl]₂).h⁻¹. Os resultados em parênteses representam a frequência de rotação corrigida para o número de átomos expostos em uma partícula de 2,1 nm de diâmetro (52% expostos, seção 3.6).

Foi possível observar no Gráfico 8 que, à medida que a pressão de hidrogênio admitida ao sistema aumentava, a velocidade da reação também aumentava. Contudo a partir de 4 atm de pressão as curvas de hidrogenação do 1-deceno apresentam praticamente a mesma forma e inclinação, ou seja, indicando que a partir de 4 atm de hidrogênio ocorreu a saturação do gás no líquido iônico e a partir daí a ordem de reação experimental em relação ao gás hidrogênio pode ser considerada igual a zero.

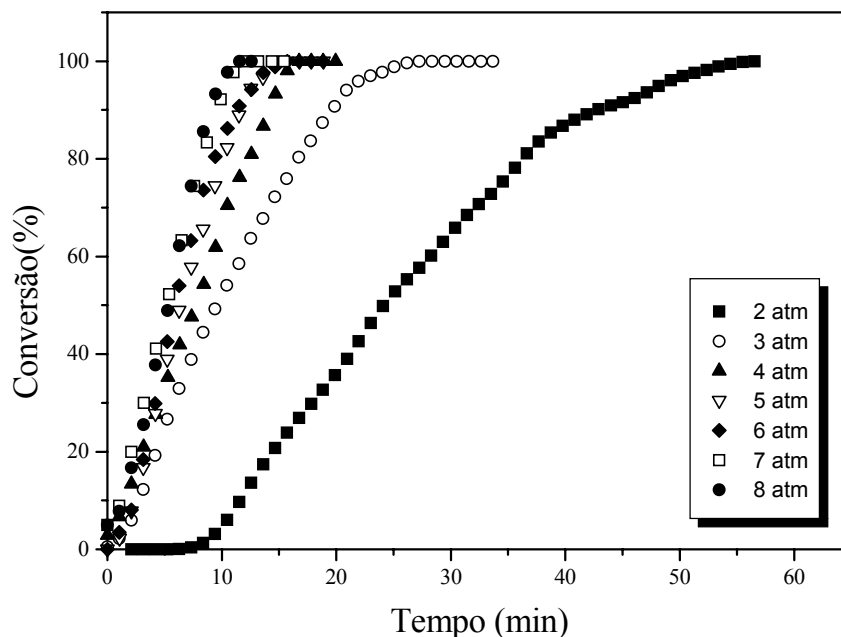


Gráfico 8. Curvas de hidrogenação do 1-deceno a 75 °C e com uma razão substrato/catalisador de 4900 variando apenas a pressão de hidrogênio.

Uma vez que cada uma das curvas de hidrogenação do 1-deceno em função do tempo a diferentes pressões apresenta uma taxa de conversão praticamente constante (uma reta até aproximadamente 80 % de conversão) foram calculadas as velocidades iniciais de cada uma das reações em função do tempo para a obtenção da constante cinética k .

Abaixo são mostradas cada uma das regressões lineares obtidas através das curvas de hidrogenação do 1-deceno em função do tempo. As retas foram obtidas através dos pontos experimentais extraídos em cada uma das reações apresentadas no Gráfico 8. Nos gráficos a seguir são mostrados os valores do coeficiente de correlação entre os pontos e principalmente o coeficiente angular da reta, o qual determina o valor da constante cinética de cada uma das reações.

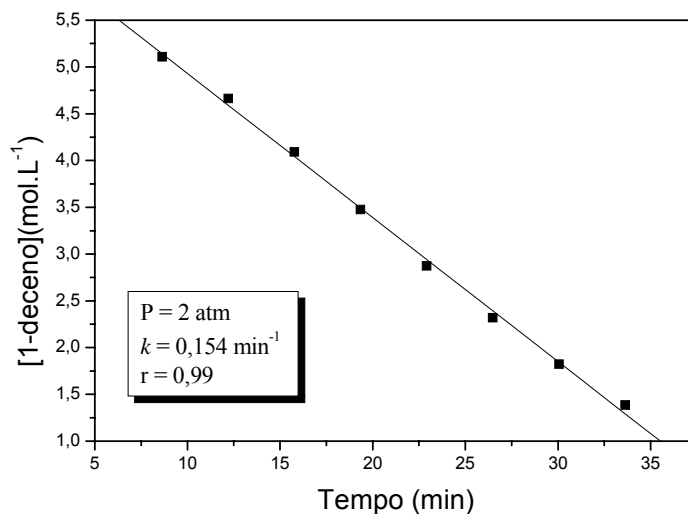


Gráfico 9. Ajuste linear mostrando os valores do coeficiente angular (k) e de correlação (r). Os pontos foram extraídos da curva de hidrogenação do 1-deceno em função do tempo a uma pressão constante de 2 atm.

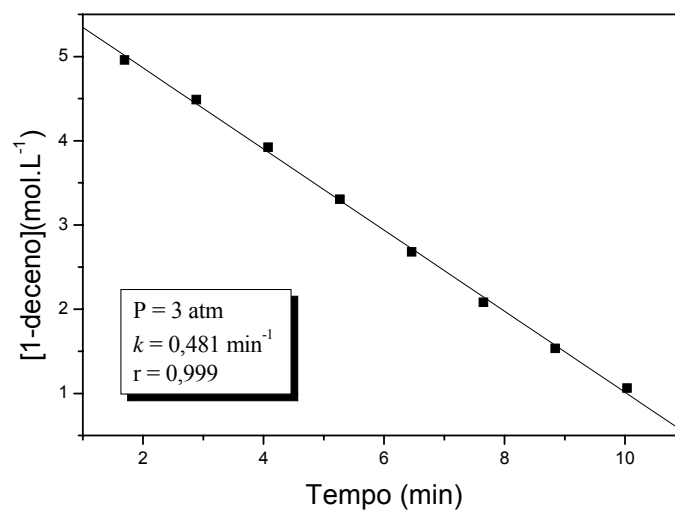


Gráfico 10. Ajuste linear mostrando os valores do coeficiente angular (k) e de correlação (r). Reação a uma pressão constante de 3 atm.

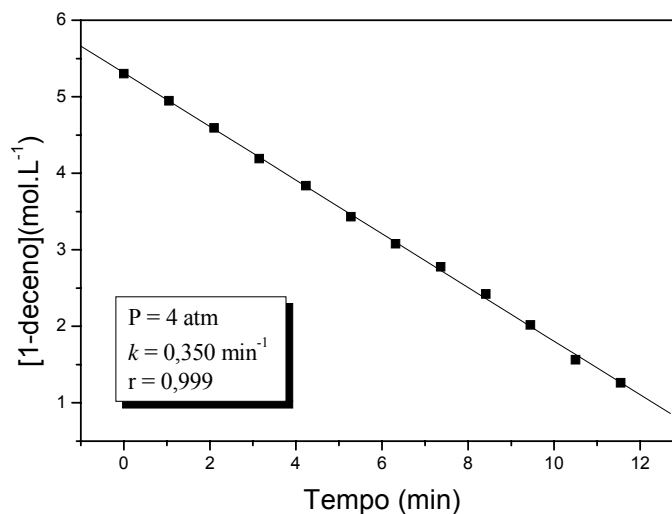


Gráfico 11. Ajuste linear mostrando os valores do coeficiente angular (k) e de correlação (r). Reação a uma pressão constante de 4 atm.

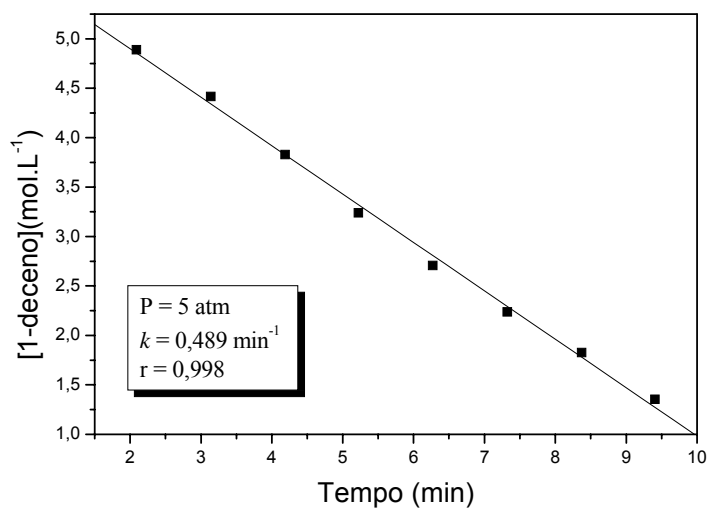


Gráfico 12. Ajuste linear mostrando os valores do coeficiente angular (k) e de correlação (r). Reação a uma pressão constante de 5 atm.

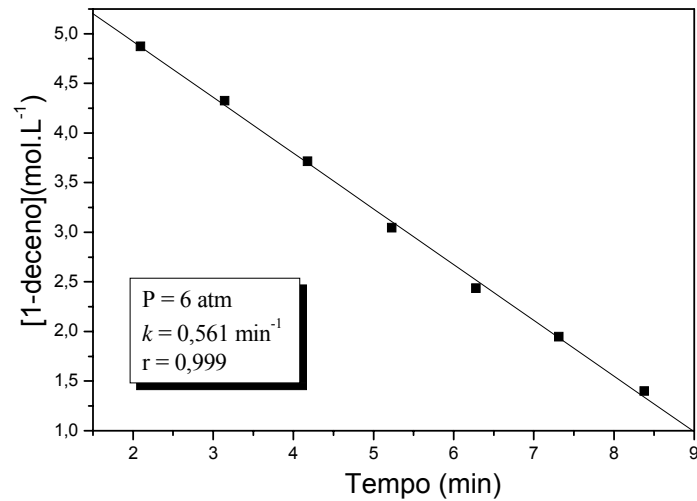


Gráfico 13. Ajuste linear mostrando os valores do coeficiente angular (k) e de correlação (r). Reação a uma pressão constante de 6 atm.

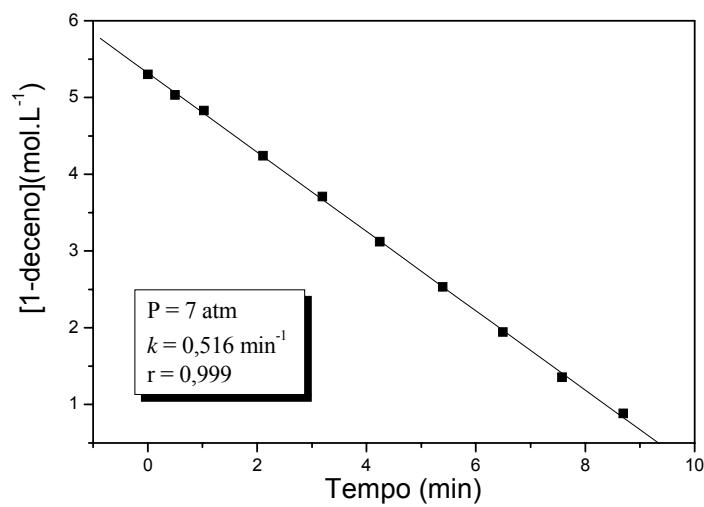


Gráfico 14. Ajuste linear mostrando os valores do coeficiente angular (k) e de correlação (r). Reação a uma pressão constante de 7 atm.

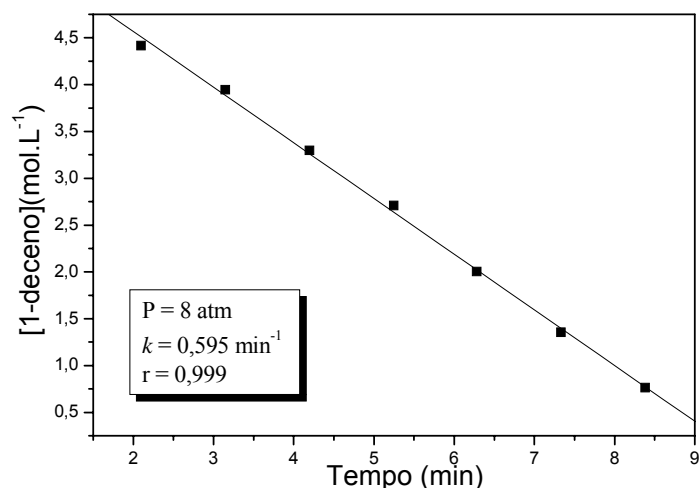


Gráfico 15. Ajuste linear mostrando os valores do coeficiente angular (k) e de correlação (r). Reação a uma pressão constante de 8 atm.

De posse de todos os valores das constantes cinéticas para as reações de hidrogenação do 1-deceno a diferentes pressões, foi traçado um gráfico contendo estes valores (logaritmo de k) *versus* a pressão de hidrogênio.

É possível notar claramente no Gráfico 16 que a partir de 3 atm de hidrogênio molecular as taxas de hidrogenação são praticamente as mesmas (considerando o erro máximo admitido cineticamente para nanopartículas de metais de transição de 15%)⁷⁰. A pressões suficientemente baixas (de 3 a 2 atm) verificou-se que as velocidades de hidrogenação diminuem consideravelmente. Este resultado pode ser explicado através da solubilidade do hidrogênio molecular no líquido iônico, o qual é um processo controlado por transferência de massa muito comum em reações promovidas em sistemas bifásico, ou seja, o líquido iônico a baixas pressões de hidrogênio, não atingiu ainda a concentração máxima na qual a reação passa a tornar-se independente desta concentração. A pressões superiores a 3 atm a reação passa a se tornar praticamente de ordem zero experimental para a pressão de hidrogênio, o que pode ser facilmente visualizado no Gráfico 16, o qual mostra a baixa variação dos valores das constantes cinéticas da reação a partir da pressão de 3 atm. O valor então obtido para a constante cinética (média) da reação de hidrogenação do 1-deceno foi de $0,45 \text{ min}^{-1} \pm 0,06$.

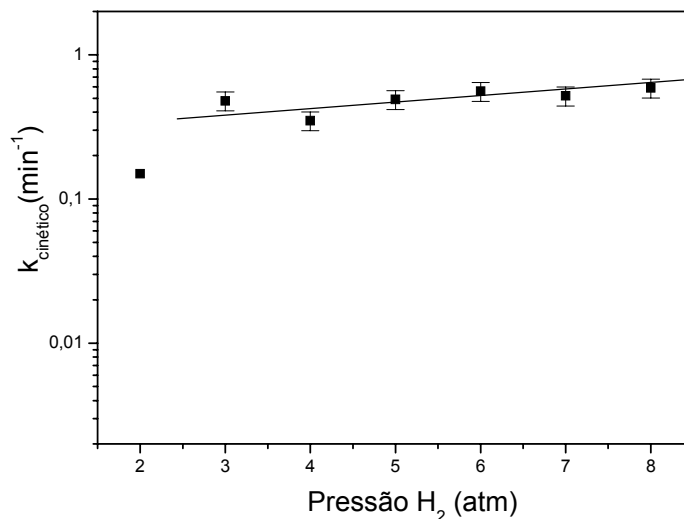


Gráfico 16. Relação entre as constantes cinéticas (k) e as diferentes pressões de hidrogênio nas reações de hidrogenação do 1-deceno, a 75 °C. As barras representam o erro máximo admitido para nanopartículas de metais de transição (15%).

Outro argumento que pode ser introduzido para auxiliar na compreensão do sistema é o estudo da variação da temperatura da reação. Sabe-se que em reações de hidrogenação e/ou oxidação em sistemas homogêneos a velocidade da reação aumenta com o aumento da temperatura, chegando a um máximo e, a partir de uma certa temperatura, ocorre o decréscimo da velocidade, devido a uma maior entropia do gás promovendo sua “saída” do líquido para a fase gasosa. Foi realizado então o estudo da variação da temperatura do sistema, sendo este submetido a três diferentes temperaturas, 50 °C, 75 °C e 90 °C. A reação de hidrogenação do 1-deceno realizada a uma razão substrato/catalisador de 4900 é muito lenta a temperatura ambiente (25 °C). A menor temperatura reacional passível de comparação foi de 50 °C, na qual a reação se processa muito lentamente, necessitando de 4,2 horas para a total conversão do substrato, uma vez que em temperaturas sutilmente maiores como 75 °C e 90 °C o tempo reacional diminui abruptamente para em torno de 25 minutos. É possível notar no Gráfico 17 que as taxas de conversão do substrato a 75 °C e 90 °C são praticamente as mesmas com valores de 0,35 e 0,34 mol.L⁻¹.min⁻¹ respectivamente, indicando mais uma vez que os parâmetros difusionais tais como de pressão do gás e concentração do substrato são fatores limitantes na velocidade global da reação, uma vez que o aumento da

temperatura pode favorecer na melhor dissolução do substrato no líquido iônico, mas este aumento pode acarretar também, em uma perda na concentração de hidrogênio na fase iônica. Sendo assim, a temperatura estimada como ideal foi a de 75 °C, temperatura esta em que o substrato se mantinha na fase líquida e que não afetava na concentração de hidrogênio dissolvido na fase iônica.

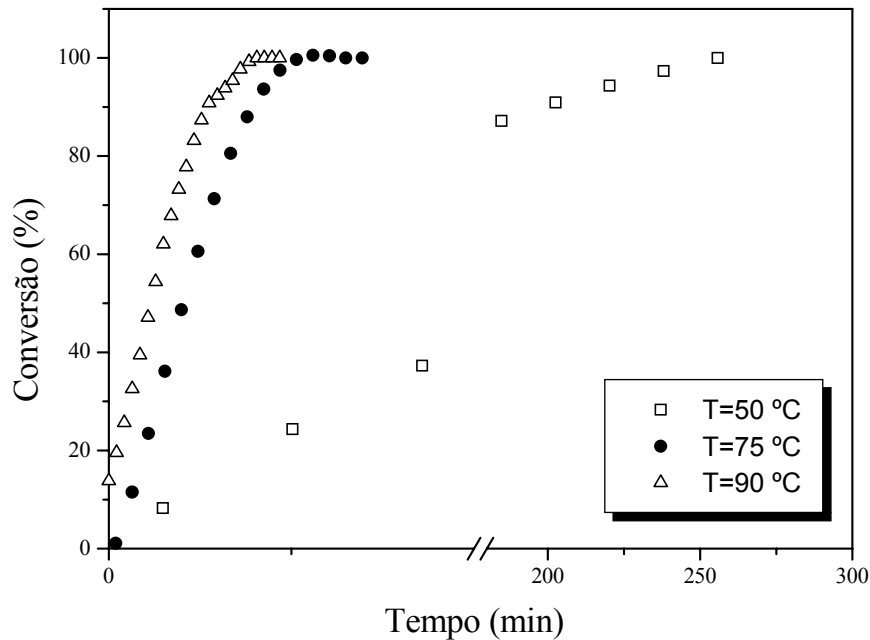


Gráfico 17. Curvas de hidrogenação do 1-deceno sob pressão constante de 5 atm e com uma razão substrato/catalisador de 4900 variando apenas a temperatura do sistema.

A constante cinética k da reação foi obtida através das curvas de hidrogenação do 1-deceno a diferentes pressões de hidrogênio devido à maior confiabilidade nos dados experimentais, uma vez que a taxa de conversão em função do tempo é praticamente constante. A aplicação da Equação 20 ($v = \frac{kK[S]}{1 + K[S]}$) foi útil para a obtenção da constante de adsorção (K) uma vez que, para ao cálculo da constante cinética (k), a curva não se ajusta perfeitamente, ou seja, existe um pequeno erro

associado, sendo melhor obtê-la diretamente das curvas de hidrogenação (baixo erro experimental).

Com todas as variáveis reacionais otimizadas, os resultados de variação de pressão foram relacionados conforme a Equação 20. Sendo assim, a seqüência de transformações dos resultados deu-se da seguinte maneira: primeiramente foi feita a derivada da concentração em função do tempo, $(-d[S]/dt)$ a partir do gráfico $[S]$ versus tempo e aplicada a ele a Equação 20. Os resultados abaixo mostram os gráficos obtidos contendo os pontos experimentais e o melhor ajuste fornecido pela Equação 20.

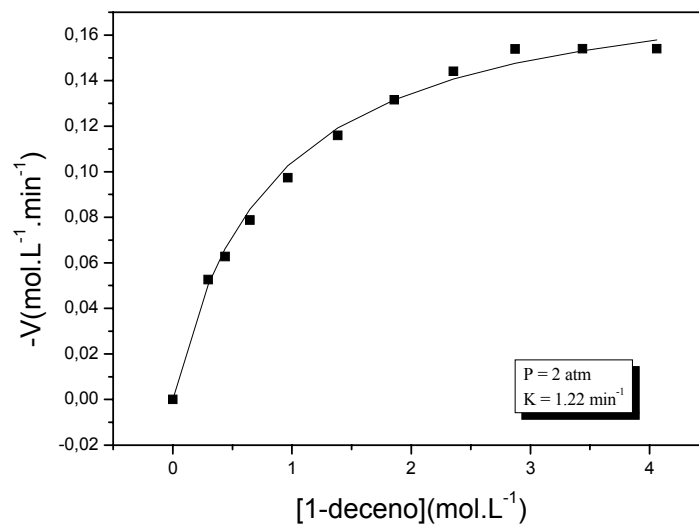


Gráfico 18. Ajuste fornecido pela Equação 20 dos pontos experimentais extraídos da curva de hidrogenação do 1-deceno a 2 atm de hidrogênio.

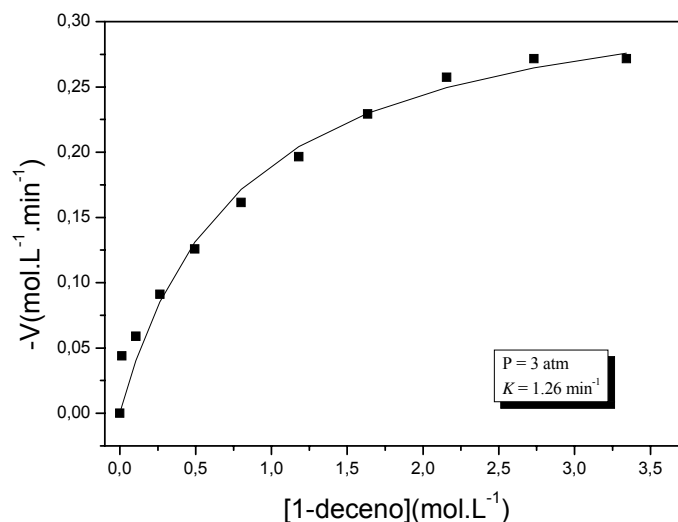


Gráfico 19. Ajuste fornecido pela Equação 20 dos pontos experimentais extraídos da curva de hidrogenação do 1-deceno a 3 atm de hidrogênio.

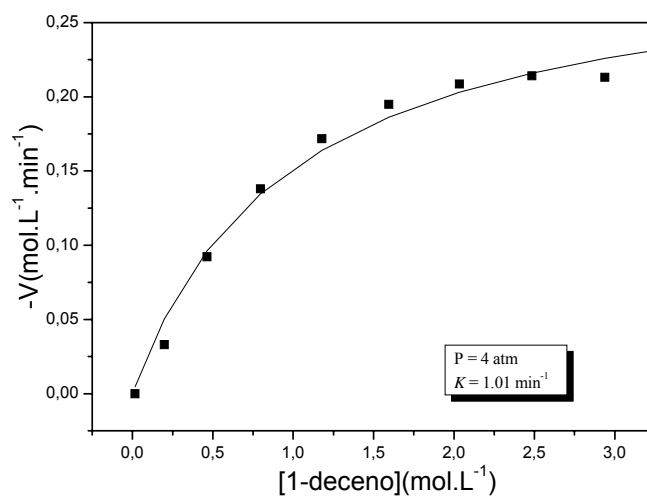


Gráfico 20. Ajuste fornecido pela Equação 20 dos pontos experimentais extraídos da curva de hidrogenação do 1-deceno a 4 atm de hidrogênio.

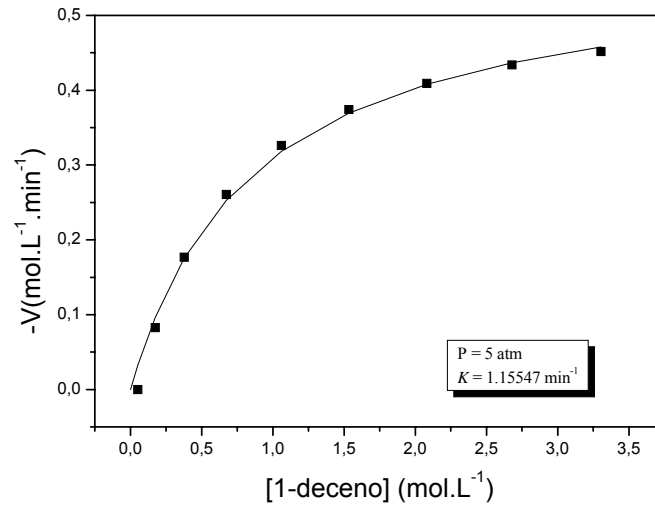


Gráfico 21. Ajuste fornecido pela Equação 20 dos pontos experimentais extraídos da curva de hidrogenação do 1-deceno a 5 atm de hidrogênio.

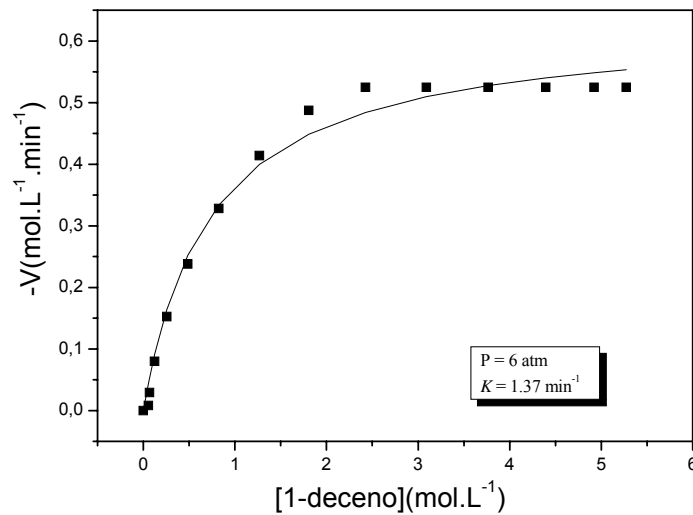


Gráfico 22. Ajuste fornecido pela Equação 20 dos pontos experimentais extraídos da curva de hidrogenação do 1-deceno a 6 atm de hidrogênio.

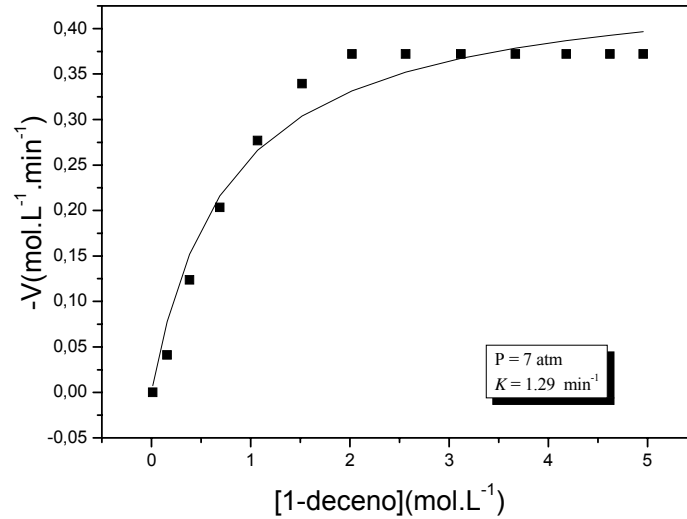


Gráfico 23. Ajuste fornecido pela Equação 20 dos pontos experimentais extraídos da curva de hidrogenação do 1-deceno a 7 atm de hidrogênio.

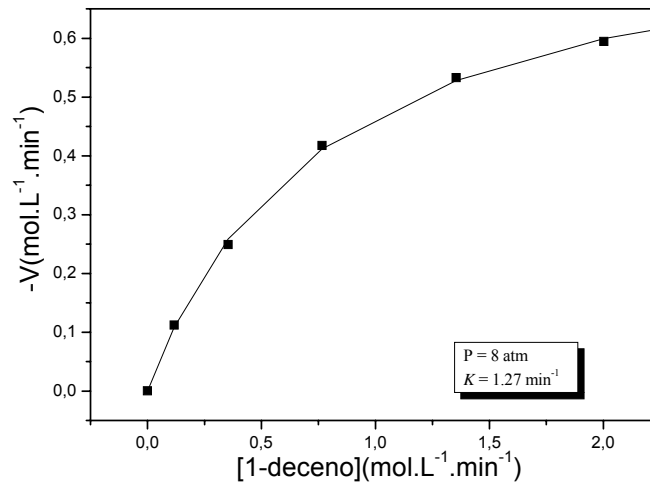


Gráfico 24. Ajuste fornecido pela Equação 20 dos pontos experimentais extraídos da curva de hidrogenação do 1-deceno a 8 atm de hidrogênio.

Foi possível notar, à medida que a pressão de hidrogênio aumentava, que os valores obtidos para as constantes de adsorção permaneceram inalterados ($K = 1,32 \text{ min}^{-1} \pm 0,20$ (Gráfico 25)). Isto indica que a adsorção do substrato à superfície metálica é praticamente independente da pressão de hidrogênio (mesmo a baixas pressões), diferentemente da constante cinética (k), que é dependente apenas da concentração do substrato no seio do líquido iônico (acima de 3 atm).

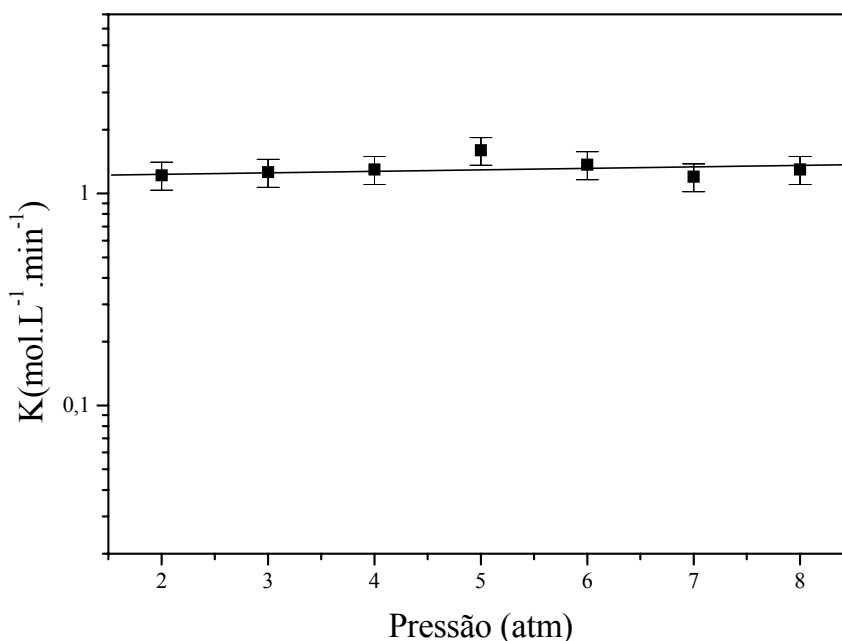
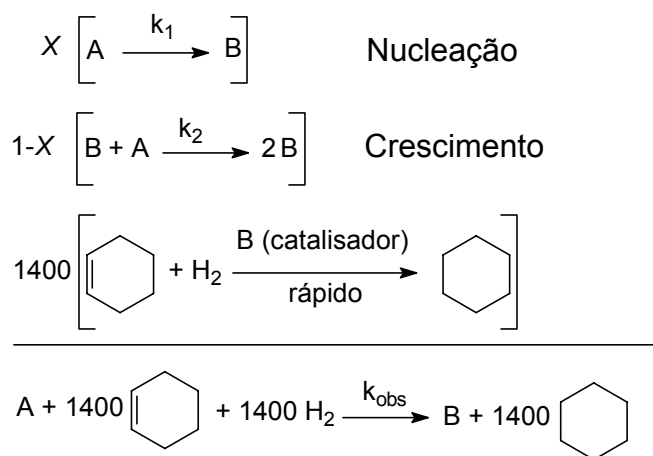


Gráfico 25. Relação entre as constantes de adsorção (K) e as diferentes pressões de hidrogênio nas reações de hidrogenação do 1-deceno, a 75 °C. As barras representam o erro máximo admitido para nanopartículas de metais de transição (15%).

Através dos resultados cinéticos obtidos através da variação da concentração do catalisador é razoável assumir que a reação de hidrogenação do 1-deceno em sistema bifásico utilizando o líquido BMI.PF₆ ocorre no seio do líquido iônico e não somente na interface entre as fases. Isso é corroborado com os resultados obtidos nas reações de hidrogenação variando a pressão do sistema. Uma vez que, a diferentes pressões de hidrogênio, a constante de adsorção (K) é invariável para todas as pressões testadas, nota-se que apenas a concentração do substrato é limitante na velocidade da reação, ou

seja, é totalmente dependente da difusão do 1-deceno no interior (seio) do líquido iônico (solubilidade = 1,4 mol %).

Uma vez caracterizado e resolvido o sistema catalítico, foi necessário realizar um estudo da formação e estabilização das nanopartículas utilizando como “sonda química” a reação de hidrogenação do 1-deceno. Isso foi realizado baseado na literatura fornecida pelo grupo de Finke²⁵. O grupo de Finke sugere que o precursor catalítico **A** (Ir(I) d^8) sofre uma redução através de hidrogênio molecular formando a espécie **B** (Ir(0)), sendo este período chamado de *nucleação*. Posteriormente, a espécie **B** formada, catalisa a formação de outra espécie (já uma nanopartícula com vários átomos metálicos), sendo esta etapa chamada de *crescimento* (etapa esta em que são geradas nanopartículas com diferentes números de camadas, seguindo a teoria dos números mágicos). Baseado neste mecanismo, os autores utilizam a reação de hidrogenação do cicloexeno como “sonda química”, a qual é uma etapa muito rápida frente à etapa de formação das nanopartículas, para a obtenção das constantes k_1 e k_2 .



Esquema 4. Etapas de nucleação e crescimento de nanopartículas de metais de transição, seguido da reação de hidrogenação do 1-deceno, a qual é utilizada como sonda química para a obtenção das constantes cinéticas da reação de formação das partículas.

Adaptando a equação cinética utilizada pelo grupo de Finke para o monitoramento da formação das nanopartículas utilizando como “sonda química” a

reação de hidrogenação da olefina, considerando as condições reacionais das reações de hidrogenação do 1-deceno em sistema bifásico utilizando como precursor catalítico ($A = [\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$) e considerando o fator de escalonamento ≈ 5000 (4937) (que representa a razão substrato/catalisador) podemos chegar aos seguintes equacionamentos:

$$-d[A]/dt = d[B]/dt = k_1[A] + k_2[A][B]$$

Equação 21.

$$[B] = [A_0] - [A]$$

Equação 22.

Substituindo a Equação 22 na Equação 21 temos:

$$-d[A]/dt = d[B]/dt = k_1[A] + k_2[A]([A_0] - [A])$$

Equação 23.

A partir destas primeiras equações, temos que representá-las quantitativamente mostrando o que realmente está acontecendo em termos de quantidades de precursor catalítico, então:

$$-d[A]/dt = d[B]/dt = \frac{1}{5000} \frac{-d[\text{olefina}]}{dt} = \frac{1}{5000} \frac{-d[H_2]}{dt},$$

$$-d[A]/dt = \frac{1}{5000} \frac{-d[\text{olefina}]}{dt}$$

Equação 24.

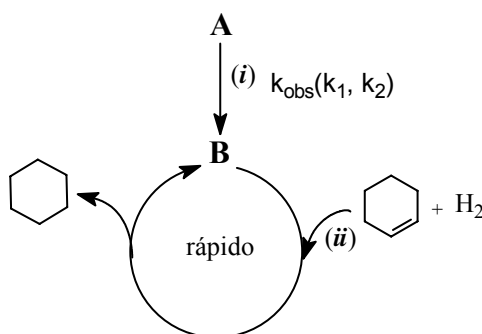
Sendo assim, podemos substituir a Equação 24 na Equação 23 resultando:

$$\frac{1}{5000} \frac{-d[\text{olefina}]}{dt} = k_1[A] + k_2[A]([A_0] - [A]),$$

$$-d[\text{olefina}]/dt = 5000 [k_1[A] + k_2[A]([A_0] - [A])]$$

Equação 25.

O ciclo catalítico envolvido neste mecanismo autocatalítico de formação do catalisador bem como a reação de hidrogenação da olefina pode ser resumido conforme o Esquema 3. Nele são apresentadas a formação da espécie ativa **B** (i) seguido da etapa de hidrogenação da olefina (ii) com a concomitante formação do produto e regeneração do catalisador. Aqui está a chave para todos os equacionamentos uma vez que a concentração das nanopartículas de Ir(0)_{~300} (**B**) produzidas, devido a sua lenta etapa de formação, é considerada constante durante todo o sítio catalítico.



Esquema 3. *Ciclo proposto por Finke para a formação e crescimento das nanopartículas, utilizando como sonda, a reação de hidrogenação do ciclohexeno.*

Seguindo as considerações ditas acima, a equação diferencial que pode ser relacionada com os dados experimentais obtidos, ou seja, o consumo de hidrogênio, devidamente transformado para conversão da olefina, pode ser dada por:

$$-d[\text{olefina}]/dt = -d[H_2]/dt$$

Equação 26.

A concentração de catalisador ($[B]_t$) em função do tempo pode ser escrita, considerando a estequiometria da reação por:

$$[B]_t = \frac{1}{5000} ([olefina]_0 - [olefina]_t)$$

Equação 27.

Substituindo a Equação 22 na Equação 27 obtemos:

$$([A]_0 - [A]_t) = \frac{1}{5000} ([olefina]_0 - [olefina]_t)$$

Equação 28.

Através da estequiometria, temos mais uma vez que:

$$[A]_0 = \frac{1}{5000} [olefina]_0$$

Equação 29.

Substituindo a Equação 29 na Equação 28 temos que:

$$[A]_t = [A]_0 - \left[\frac{1}{5000} ([olefina]_0 - [olefina]_t) \right],$$

$$[A]_t = \frac{1}{5000} ([olefina]_t)$$

Equação 30.

Substituindo a Equação 30 e Equação 29 na Equação 25 obtemos a equação diferencial a qual é utilizada para a obtenção dos ajustes para as curvas de hidrogenação do 1-deceno.

$$-d[\text{olefina}]/dt = k_1[\text{olefina}]_t + \frac{k_2}{5000}[\text{olefina}]_t([\text{olefina}]_0 - [\text{olefina}]_t)$$

Equação 31. Equação diferencial representando a variação da concentração do substrato em função do tempo. Salienta-se que $k_1(\text{ajuste})=k_1(\text{nucleação})$ e 5000 $k_2(\text{ajuste}) = k_2$ (crescimento). O valor 5000 (aproximado de 4987) é a razão substrato catalisador e deve ser considerado na equação.

A Equação 31 pode ser integrada nos limites $(0 \rightarrow t)$ resultando na equação que é aplicada para os ajustes (obtenção das constantes) nas curvas de hidrogenação do 1-deceno.

$$-d[\text{olefina}]/dt = k_1[\text{olefina}]_t + k_2[\text{olefina}]_t([\text{olefina}]_0 - [\text{olefina}]_t);$$

$$\int_0^t \frac{-d[\text{olefina}]}{[\text{olefina}] (k_1 + k_2([\text{olefina}]_0 - [\text{olefina}]_t))} = \int_0^t t dt;$$

$$\frac{1}{k_1 + k_2[\text{olefina}]_0} * \ln \left[\frac{k_1 + k_2([\text{olefina}]_0 - [\text{olefina}])}{[\text{olefina}]} \right]_t^0 = t;$$

$$\ln \left[\frac{(k_1 + k_2([\text{olefina}]_0 - [\text{olefina}]_t))[\text{olefina}]_0}{k_1[\text{olefina}]} \right] = (k_1 + k_2([\text{olefina}]_0))t$$

Rearranjando para a forma exponencial temos:

$$[\text{olefina}]_t = \frac{(k_1/k_2) + [\text{olefina}]_0}{1 + \frac{k_1}{k_2[\text{olefina}]_0} * \exp^{(k_1+k_2[\text{olefina}]_0)t}}$$

Equação 32. *Forma da Equação 31 considerando a variação da concentração da olefina em função do tempo. Esta equação foi aplicada diretamente às curvas de hidrogenação do 1-deceno para a obtenção das constantes cinéticas de nucleação e crescimento das partículas geradas in situ.*

De posse da equação da variação da concentração da olefina em função do tempo para o mecanismo autocatalítico de formação de nanopartículas de metais de transição, a mesma foi aplicada às curvas de hidrogenação do 1-deceno para verificar se as nanopartículas de Ir(0)_{~300} seguem o mecanismo sugerido por Finke. A equação foi aplicada a todas as curvas de hidrogenação em função da variação da pressão de hidrogênio aplicada ao sistema para a obtenção das constantes cinéticas de nucleação e crescimento, k_1 e k_2 respectivamente. Os gráficos de hidrogenação em função do tempo a diferentes pressões são mostrados abaixo, contendo o ajuste fornecido pela Equação 32.

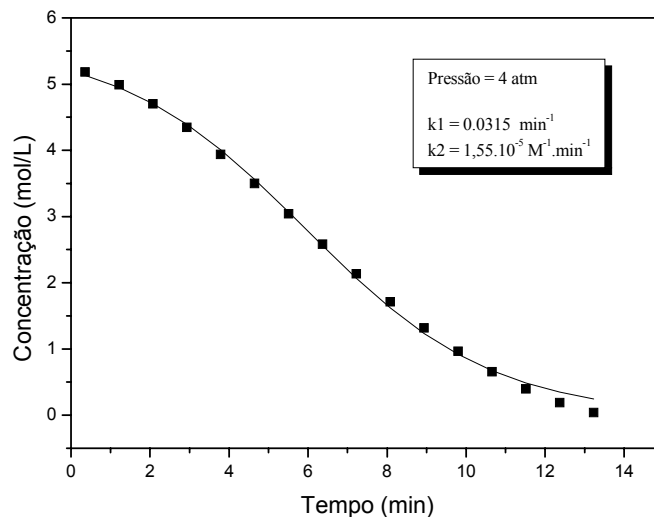


Gráfico 26. Ajuste fornecido pela Equação 32 aplicado a reação de hidrogenação do 1-deceno sob 4 atm de hidrogênio molecular, a 75 °C. O valor obtido de k_2 deve ser dividido por 5000 devido a estequiometria da reação ($S/C=5000$).

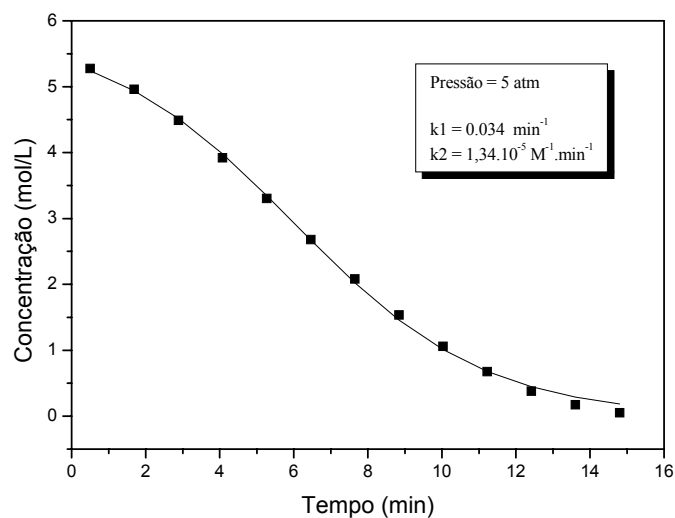


Gráfico 27. Ajuste fornecido pela Equação 32 aplicado à reação de hidrogenação do 1-deceno sob 5 atm de hidrogênio molecular, a 75 °C.

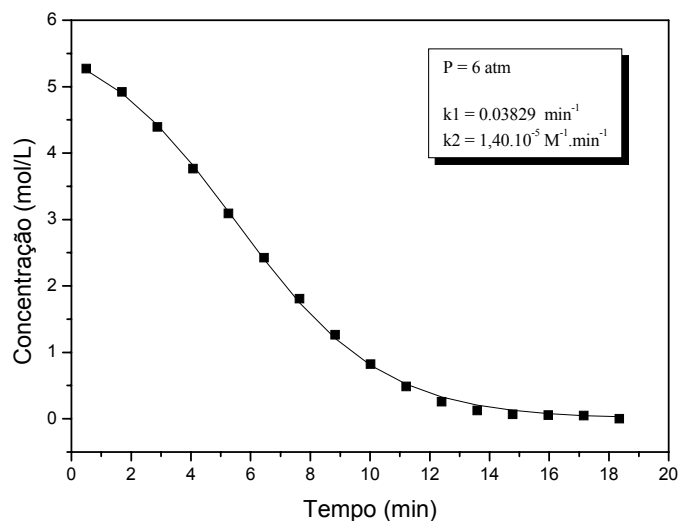


Gráfico 28. Ajuste fornecido pela Equação 32 aplicado à reação de hidrogenação do 1-deceno sob 6 atm de hidrogênio molecular, a 75 °C.

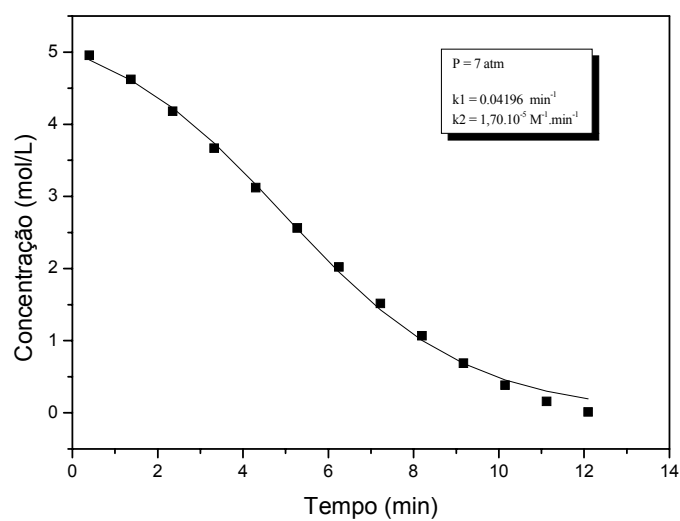


Gráfico 29. Ajuste fornecido pela Equação 32 aplicado à reação de hidrogenação do 1-deceno sob 7 atm de hidrogênio molecular, a 75 °C.

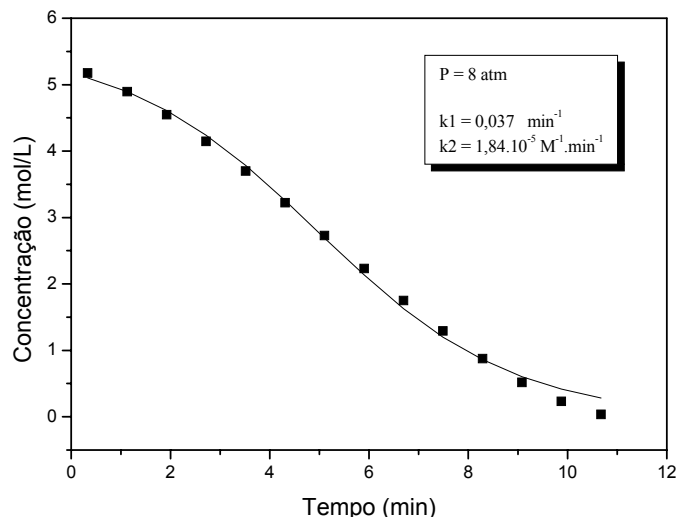


Gráfico 30. Ajuste fornecido pela Equação 32 aplicado à reação de hidrogenação do 1-deceno sob 8 atm de hidrogênio molecular, a 75 °C.

Uma vez ajustadas todas as curvas de hidrogenação do 1-deceno variando a pressão de hidrogênio admitida ao sistema, foram coletados os valores das constantes (k_1 e k_2) fornecidos pela equação ajustada aos pontos experimentais e correlacionados frente às diferentes pressões de hidrogênio. A constante de nucleação (k_1) apresentou um valor médio de $0,036 \text{ min}^{-1} \pm 0,005$ (Gráfico 31) enquanto que a constante de crescimento (k_2) apresentou um valor médio de $1,53 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \pm 0,23 \cdot 10^{-5}$.

Segundo o mecanismo autocatalítico proposto por Finke (Esquema 4), o qual sugere a etapa de nucleação $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$ acompanhada de uma constante cinética k_1 , e a etapa de crescimento $\mathbf{B} + \mathbf{A} \rightarrow 2\mathbf{B}$ acompanhada da constante k_2 , podemos sugerir que, através dos ajustes obtidos para as curvas de hidrogenação do 1-deceno, as nanopartículas de $\text{Ir}(0)_{-300}$ se adaptam perfeitamente a este mecanismo. Sendo assim, podemos considerar que os valores obtidos para as constantes de nucleação (k_1) e crescimento (k_2) são razoáveis e que devido a grande diferença entre os valores obtidos ($R = k_2/k_1 = 4,2 \cdot 10^{-4}$) sugere-se que a velocidade de nucleação é muito superior à de crescimento, indicando que as nanopartículas de $\text{Ir}(0)_{-300}$ permanecem inalteradas durante todo ciclo catalítico, ou seja, devido ao fato da etapa de crescimento ser bastante lenta, isso faz com que as nanopartículas permaneçam com um tamanho médio fixo, sem que ocorra um aumento no número de camadas, acarretando em uma estreita distribuição de tamanho, que pode ser confirmada através dos resultados de microscopia eletrônica de transmissão (3).

Altos valores de R sugerem partículas com grande tamanho e baixos valores de R , como neste caso, indicam partículas com uma pequena dimensão.

Mais do que isso, podemos sugerir através dos dados cinéticos que o líquido iônico está promovendo uma estabilização essencial quanto ao crescimento destas nanopartículas, ou seja, de alguma forma o líquido iônico está “controlando” cineticamente a etapa de crescimento das partículas, gerando partículas menores e conseqüentemente com maior atividade catalítica.

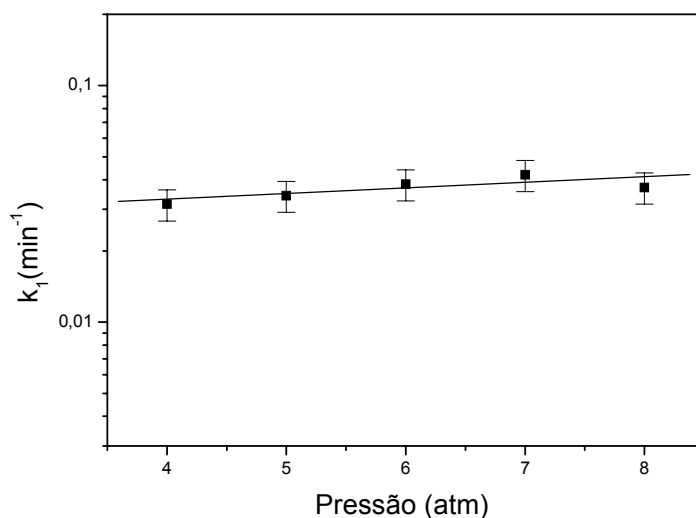


Gráfico 31. Relação entre a constante de nucleação (k_1) e as diferentes pressões aplicadas na reação de hidrogenação do 1-deceno a 75 °C resultando em um k_1 (médio) de $0,036 \text{ min}^{-1} \pm 0,005$.

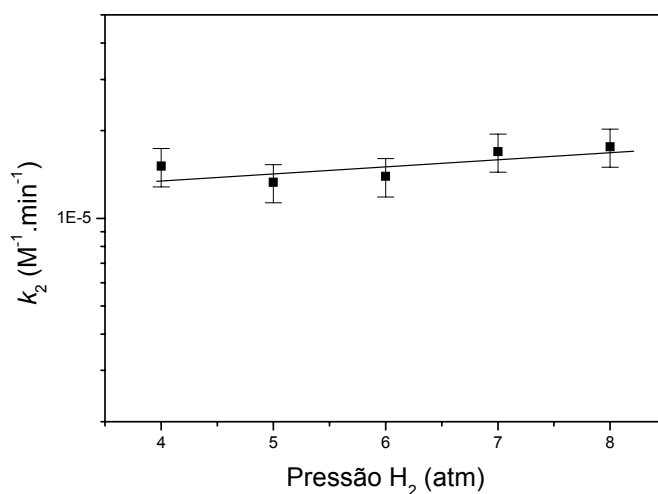


Gráfico 32. Relação entre a constante de crescimento (k_2) e as diferentes pressões aplicadas na reação de hidrogenação do 1-deceno a 75 °C resultando em um k_2 (médio) de $1,53 \cdot 10^{-5} M^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \pm 0,23 \cdot 10^{-5}$.

As nanopartículas de Irídio puderam ser utilizadas também como catalisadores na reação de hidrogenação de olefinas cíclicas, vinílicas, mono, di e tetra-substituídas. Os resultados estão resumidos na Tabela 8.

A hidrogenação de ligações duplas externas catalisadas pelas nanopartículas de Ir(0) mostrou-se mais rápida do que a de ligações internas. No Gráfico 33 é possível notar que a velocidade de hidrogenação dos compostos olefinicos segue uma ordem inversa de substituição da ligação dupla, ou seja, a velocidade de hidrogenação se dá na seguinte ordem: mono-substituída > di-substituída > tri-substituída > tetra-substituída. Este comportamento mostrou-se similar aos sistemas utilizando complexos de Ir (I) em meio homogêneo²¹.

Tabela 8. Nanopartículas de Ir(0) imobilizadas em BMI.PF₆ utilizadas como catalisadores na reação de hidrogenação dos mais variados tipos de compostos olefínicos.

Experimento	Olefina	Tempo(h) ^b	F.R (h ⁻¹) ^c
1	2,3-dimetil-2-buteno	23	53(101)
2	Estireno	2,0	607(1165)
3	cicloexeno	3,0	405(777)
4	1-metilcicloexeno	4,0	303(582)
5 ^d	4-vinilcicloexeno	3,0	405(777)

^aCondições reacionais: : 5 atm de hidrogênio, 75 °C, S/C = 1215. ^bTempo necessário para a obtenção de 100 % de conversão do 1-deceno. ^cFrequência de Rotação obtida pela razão mol(olefina)/mol([Ir(cod)Cl]₂).h⁻¹. ^dEm 1,5 horas de reação foi constatado por CG-EM que havia 100% do produto etilcicloexeno. O tempo de 3 horas foi o tempo necessário para a hidrogenação total do substrato. Os resultados em parênteses representam a frequência de rotação corrigida para o número de átomos expostos em uma partícula de 2,1 nm de diâmetro (52% expostos, seção 3.6).

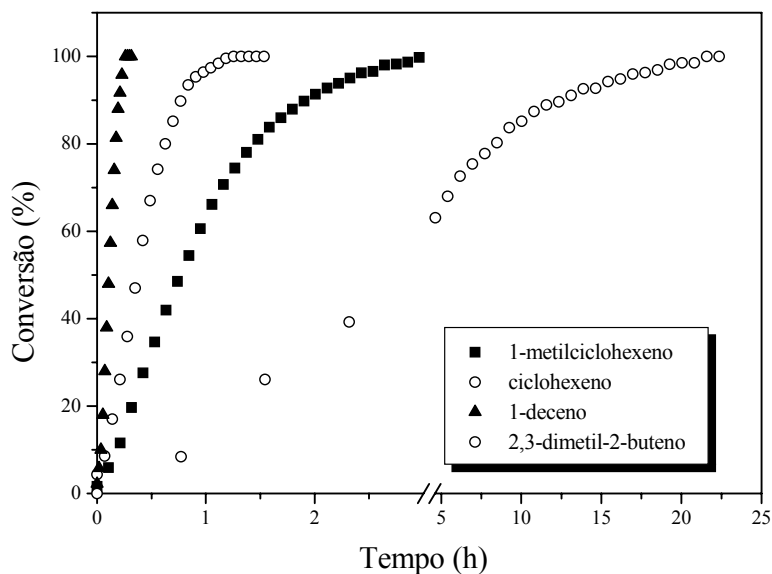
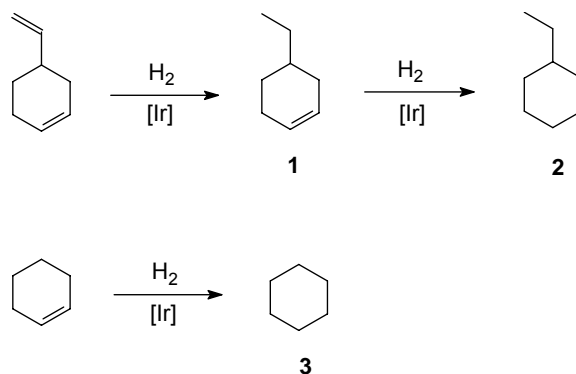


Gráfico 33. Hidrogenação de compostos olefínicos catalisada por nanopartículas de $\text{Ir}(0)_{\sim 300}$ sob 5 atm de hidrogênio a uma razão $S/C = 1215$ e a 75°C . Mostrando as diferenças nas velocidades de reação variando a quantidade de substituintes na dupla.

Foram realizados também, dois experimentos utilizando como substratos o 4-vinilcicloexeno e o cicloexeno para comparar as velocidades de hidrogenação da ligação dupla externa frente à ligação dupla interna, bem como os produtos formados nestas reações. (Esquema 5, Gráfico 34).



Esquema 5. Esquema mostrando a hidrogenação do 4-vinilcicloexeno e cicloexeno e seus respectivos produtos.

Foi possível constatar por cromatografia gasosa (CG-EM) que em uma hora de reação o composto 4-vinilcicloexeno já havia sido totalmente hidrogenado na ligação dupla externa (formando o 4-etilcicloexeno) sem a presença do produto hidrogenado na ligação interna nem do produto totalmente hidrogenado, o qual só começou a ser formado após a total hidrogenação da ligação externa. Este resultado indica mais uma vez que a velocidade de hidrogenação da ligação dupla desimpedida espacialmente é bastante maior do que a velocidade de hidrogenação de uma ligação dupla interna impedida.

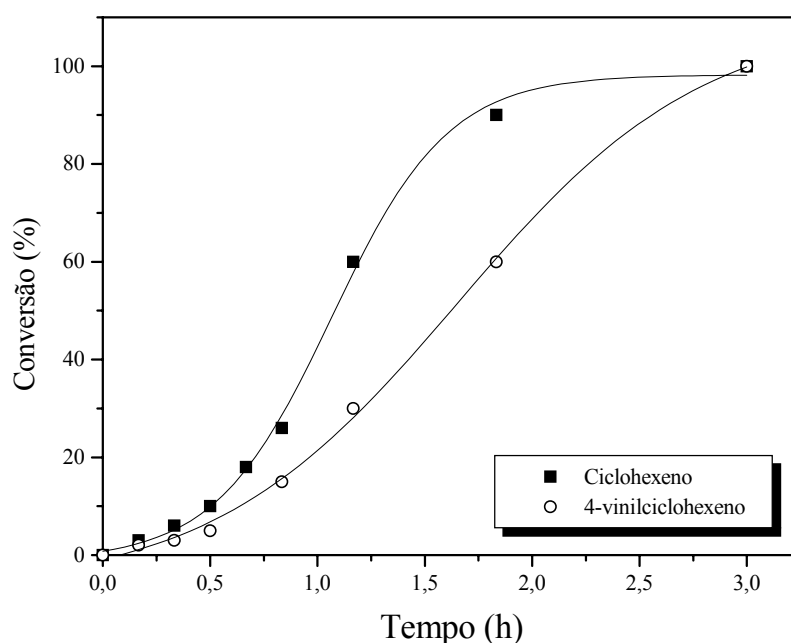


Gráfico 34. Hidrogenação de um composto contendo uma ligação dupla interna (ciclohexeno) e um composto contendo a ligação externa (4-vinilcicloexeno). Reações catalisadas por nanopartículas de Ir (0)₋₃₀₀ sob 5 atm de hidrogênio molecular a 75 °C.

Uma vez confirmada que a velocidade de hidrogenação de uma ligação dupla externa foi maior do que uma ligação interna realizou-se um experimento para verificar a influência de um substituinte rico em elétrons ligado diretamente à olefina. O substrato escolhido foi o estireno. Este substrato possui uma ligação vinílica em conjugação com um anel aromático. Na reação do 4-vinilcicloexeno a

ligação vinílica foi totalmente hidrogenada em 1,5 horas de reação enquanto que no estireno a ligação vinílica foi totalmente hidrogenada em 30 minutos de reação. Provavelmente ocorreu um efeito eletrônico no momento da ativação da ligação vinílica favorecendo sua coordenação ao centro metálico e conseqüentemente uma maior velocidade na etapa de hidrogenação(Gráfico 35).

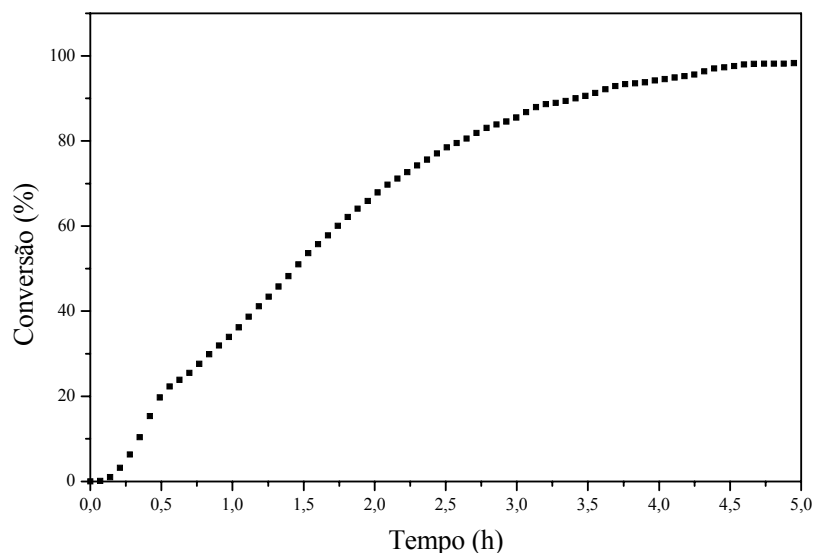


Gráfico 35. Hidrogenação do estireno catalisada por nanopartículas de $Ir(0)_{300}$ a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 5 atm de hidrogênio molecular.

Nota-se claramente no gráfico acima que existem duas curvas completamente distintas entre si. A primeira, representando a conversão da ligação vinílica, até 30 minutos de reação com uma taxa conversão de $5,7\text{ mol.L}^{-1}\text{h}^{-1}$ e a segunda, representando a hidrogenação do anel aromático, com uma taxa de $2,9\text{ mol.L}^{-1}\text{h}^{-1}$. Esta diferença nas taxas de conversão mostra mais uma vez a maior velocidade na hidrogenação de ligações duplas externas e que, além disso, esta hidrogenação também pode ser influenciada por efeitos eletrônicos.

A atividade catalítica das nanopartículas de Irídio e sua reciclagem foram comparadas ao clássico catalisador para hidrogenação de olefinas, o complexo de Crabtree²¹ ($[Ir(\text{cod})\text{py}(\text{PCy}_3)]\text{PF}_6$) dissolvido em BMI.PF_6 sob as mesmas condições reacionais utilizando a hidrogenação do 1-deceno como padrão (Gráfico 36). A atividade catalítica do catalisador de Crabtree decresce significativamente à medida que

o catalisador é reciclado para um novo experimento, enquanto que as nanopartículas de Ir(0)_{~300} mantêm sua eficiência até no mínimo 7 reciclagens (N.R >34000, considerando o n°. mol olefina convertida/ n°. mol de Ir). Todos os experimentos de reciclagem, utilizando as nanopartículas de Ir, levaram a uma total hidrogenação do substrato em 30 min (F.R de aproximadamente 15000 h⁻¹). Foram feitos testes até 7 reciclagens e, visto que a última delas apresentou a mesma atividade que a primeira, acredita-se que o número de reciclagens pode ser ainda maior.

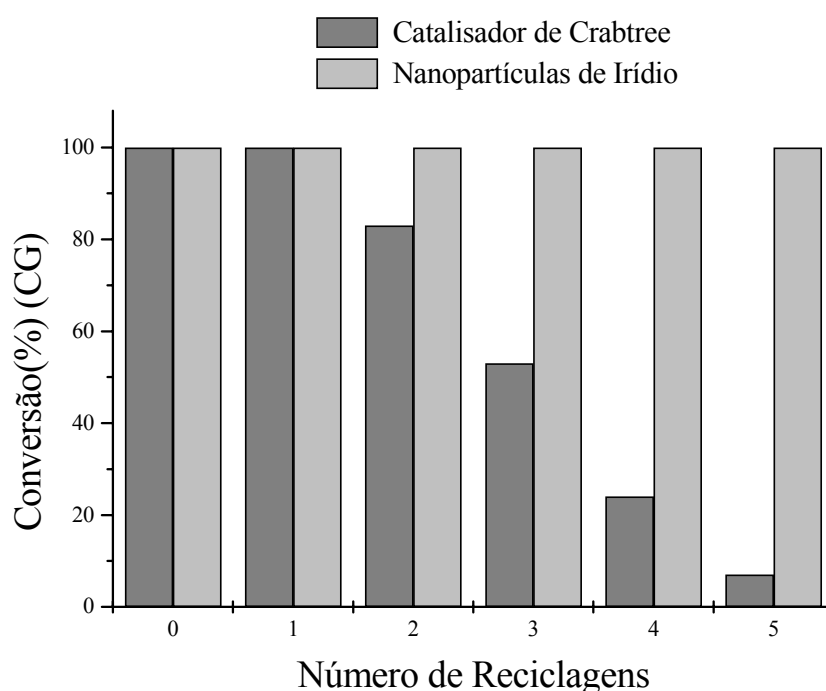


Gráfico 36. Comparação de reciclagem do catalisador entre o sistema catalítico de nanopartículas de Irídio versus o complexo catalítico de Crabtree.

4.3 Conclusões

As nanopartículas de Irídio sintetizadas no líquido iônico BMI.PF₆ mostraram ser um eficiente catalisador na reação de hidrogenação do 1-deceno, com frequências de aproximadamente 15000 h⁻¹.

Observando as curvas de hidrogenação do 1-deceno, concluiu-se que a reação de hidrogenação é de ordem 1 em relação ao substrato (sendo ordem 0 apenas a altas concentrações), ou seja, a taxa de hidrogenação é praticamente constante durante todo o percurso da reação. Sendo assim o valor obtido para a constante cinética (k) da reação foi de $0,45 \text{ min}^{-1} \pm 0,06$. Para a obtenção da constante de adsorção (K) foi aplicada a equação $v = \frac{kK[S]}{1 + K[S]}$, o valor obtido para K foi de $1,32 \text{ min}^{-1} \pm 0,20$.

Uma vez que a variação da pressão do sistema praticamente não afeta à velocidade da reação (após atingir uma certa concentração, acima de 3 atm), concluiu-se que a velocidade é simplesmente dependente da solubilidade do 1-deceno (1,4 mol%) no líquido iônico. A constante de adsorção (K) não apresenta uma variação significativa mesmo a baixas pressões, indicando que a adsorção do substrato é dependente apenas da concentração do substrato no seio do líquido iônico.

Seguindo o mecanismo autocatalítico de formação e crescimento de nanopartículas de metais de transição, foram obtidos os valores para as constantes de nucleação (k_1) e crescimento (k_2) as quais apresentaram uma razão, $R = k_2/k_1 = 4,2 \cdot 10^{-4}$. Isto sugere que a velocidade de nucleação é muito superior à de crescimento, indicando que as nanopartículas de Ir(0)₋₃₀₀ permanecem inalteradas durante todo ciclo catalítico, mostrando que o líquido iônico apresenta um papel fundamental na estabilização de partículas pequenas, impedindo sua aglomeração para partículas maiores.

As nanopartículas de irídio apresentaram uma alta atividade na reação de hidrogenação de outras olefinas como mono, di, tri e tetra-substituídas, além de terem apresentado um alto tempo de vida útil, superando *cataliticamente* um dos mais efetivos catalisadores homogêneos conhecidos para a hidrogenação de olefinas.

5. HIDROGENAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS

5.1 Introdução

A conversão de benzeno é uma das mais importantes e investigadas reações de hidrogenação em processos industriais¹³³. Além disso, o crescimento da demanda de combustíveis com baixo nível de compostos aromáticos, devido à legislação ambiental em vigência, acarreta em um maior número de pesquisas acadêmicas e industriais para a obtenção de sistemas de catalisadores mais simples e eficientes¹³⁴. Na maioria dos casos a transformação é feita através do emprego de catalisadores heterogêneos^{135, 136} ou, em alguns poucos casos, utilizando catalisadores moleculares empregados em sistemas homogêneos¹³⁷ ou em condições bifásicas líquido-líquido^{138, 139}, razoáveis performances foram obtidas sob relativamente drásticas condições reacionais de temperatura e pressão.

O desenvolvimento de novos métodos para a formação e estabilização de partículas coloidais metálicas finamente dispersas em solventes orgânicos ou em água tem permitido o desenvolvimento de sistemas catalíticos mono e bifásicos para a hidrogenação de arenos que operam sob condições relativamente mais brandas^{5, 29, 131}. Estes sistemas bifásicos aquosos líquido-líquido são progressos apreciados, em termos de separação de produtos do meio reacional, reciclagem do catalisador e performance catalítica para a hidrogenação de arenos sobre os métodos já existentes.

Nanopartículas de metais de transição (geralmente menores que 10 nm de diâmetro) podem ser estabilizadas quanto à agregação através do uso de agentes protetores solúveis em água como surfactantes, polímeros, ou espécies iônicas como sais de amônio quaternários⁷⁰. Sendo assim, em perspectivas ambientais, quantidades em pequenos traços de compostos orgânicos (aromáticos em particular) em água são muito difíceis de serem removidas¹⁴⁰. Portanto, o meio ideal para estes sistemas catalíticos bifásicos será aquele que permitir não somente a preparação e estabilização de nanopartículas de metais de transição, mas também a fácil separação dos produtos do meio reacional, evitando então os problemas associados com os sistemas bifásicos aquoso-orgânicos.

As propriedades únicas dos líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio¹⁵, como ausência de pressão de vapor, baixa viscosidade, alta estabilidade térmica,

química e eletroquímica e diferenciada miscibilidade com compostos orgânicos, fazem deles candidatos ideais como agentes imobilizadores de nanopartículas em sistemas bifásicos.

5.2 Resultados e Discussão

As nanopartículas de Ir(0)_{~300} obtidas através da redução do precursor organometálico [Ir(cod)Cl]₂ imobilizado no líquido iônico BMI.PF₆ puderam ser utilizadas na forma sólida (sem solvente), redispersas em BMI. PF₆ (bifásico) ou dispersas em acetona ou água (“homogêneo”) como catalisadores na reação de hidrogenação do benzeno sob condições reacionais brandas (Tabela 9)

Tabela 9. Hidrogenação do benzeno utilizando nanopartículas de Ir(0)_{~300} sintetizadas em BMI.PF₆ a 5 atm de H₂^a.

Experimento	Sistema	[aromat.]/[Ir]	Tempo(h) ^b	FR (h ⁻¹) ^c	FR(h ⁻¹) ^d
1	BMI.PF ₆	250	5	50	96
2	BMI.PF ₆	500	10	50	96
3	BMI.PF ₆	1200	14	85	163
4	BMI.BF ₄	500	18	28	127
5 ^e	BMI.CF ₃ SO ₃	250	-	-	-
6	sem solvente	500	2,0	250	480
7	sem solvente	250	3,0	83	378
8	Acetona	500	2,5 ^f	200	384
9	Água	500	2,5	200	384

^aCondições reacionais: Pressão constante de Hidrogênio (5 atm), 75 °C, volume dos sistemas (1 ml).

^bTempo necessário para 100 % de conversão do benzeno. ^cFrequência de rotação obtida considerando toda a massa de Ir(0) ativa segundo a razão [benzeno](mmol)/[Ir(0)](mmol)/h⁻¹. ^d Frequência de rotação corrigida, considerando a porcentagem de átomos de Ir (52% , seção 3.6).que estão expostos na superfície e que efetivamente atuam como catalisador. ^eNão houve reação devido provavelmente a passivação da superfície, comprovada por XPS. ^fTempo necessário para a completa conversão do benzeno e 82% de redução da acetona em isopropanol.

As reações realizadas em sistema com solvente ou sem solvente requiseram tempos menores de reação para a total conversão do benzeno frente às reações realizadas em líquido iônico. Esta diferença pode ser atribuída devido aos processos difusionais devido à natureza das reações em líquido iônico, as quais são um processo controlado por transferência de massa⁶². Uma das evidências disto foi o teste realizado na reação de hidrogenação do benzeno, na qual iniciou-se a reação com uma velocidade de agitação constante de 1400 rpm, apresentando uma taxa de reação inicial ($-d[\text{benzeno}]/dt$) de $2,5 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Após 4 horas a agitação foi desligada e a taxa de reação diminuiu para $0,9 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, e após o reinício da agitação (2 horas depois) a taxa voltou a aumentar para $1,3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (Gráfico 37). Este resultado mostra claramente a dependência dos fatores difusionais nas reações em sistema bifásico utilizando líquidos iônicos.

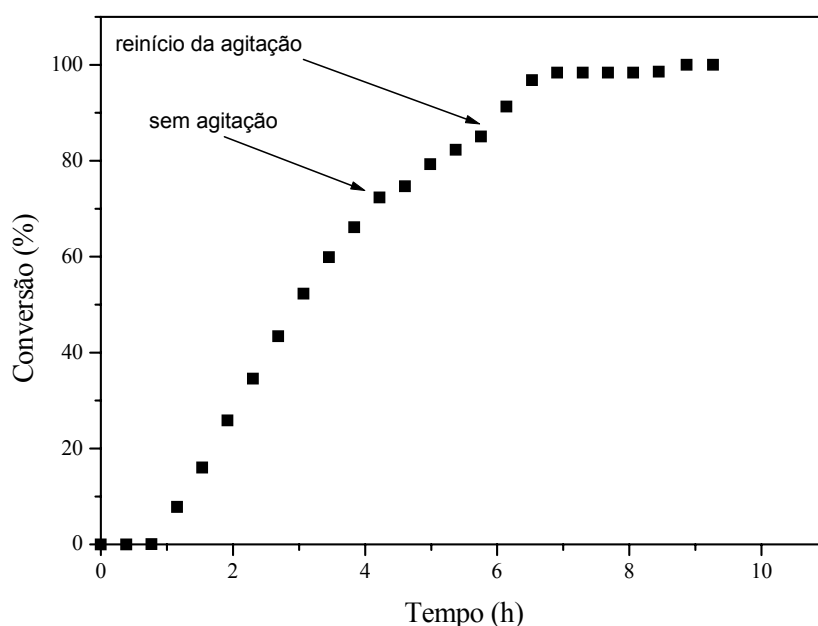


Gráfico 37. Curva de hidrogenação do benzeno catalisada por nanopartículas de Ir(0) a 5 atm e 75 °C testando a dependência do sistema catalítico frente a agitação.

Na reação de hidrogenação do benzeno utilizando acetona como solvente (Tabela 9, entrada 8) além da hidrogenação do composto aromático ocorreu a concomitante hidrogenação da carbonila levando a formação de isopropanol (82 %, 2,5

h). Esta observação foi fundamental para o estudo da utilização destas nanopartículas de Iridio como catalisadores na reação de hidrogenação dos mais variados compostos carbonílicos (capítulo 4). Utilizando água como solvente (Tabela 9, entrada 9) a reação processou-se exatamente da mesma forma que a reação realizada em acetona.

Tanto em acetona quanto em água as nanopartículas mostraram uma desativação catalítica a partir da 2^a recarga, indicando uma possível “lavagem” da superfície da partícula, facilitando assim sua aglomeração.

O Gráfico 38 mostra a diferença na atividade catalítica das nanopartículas nos diferentes sistemas apresentados na Tabela 9, foi traçado um gráfico contendo ambos os sistemas bifásico, sem solvente, acetona e água.

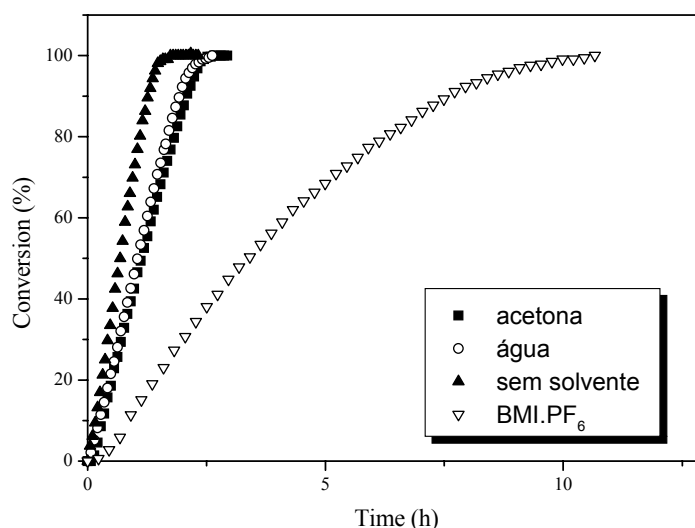


Gráfico 38. Hidrogenação do benzeno em diferentes sistemas: acetona, água, sem solvente e líquido iônico.

Devido às diferenças nos tempos de reação encontradas na reação de hidrogenação do benzeno utilizando dois diferentes sistemas (BMI.PF₆, BMI.BF₄, Tabela 9, entradas 1-5) suportando as nanopartículas de Ir(0) sintetizadas no líquido iônico BMI.PF₆, foi realizado um estudo permutando a síntese das nanopartículas nos dois diferentes líquidos iônicos bem como sua redispersão. Nanopartículas de Ir(0) sintetizadas em BMI.BF₄ foram redispersas no próprio líquido iônico bem como no líquido iônico BMI.PF₆ e vice-versa (Gráfico 39). Os resultados mostram claramente que não importa o líquido iônico onde as nanopartículas são sintetizadas, mas sim qual

o sistema (líquido iônico) empregado. Nanopartículas sintetizadas em BMI.PF₆ promoveram uma reação de hidrogenação do benzeno mais rápida quando redispersas no próprio BMI.PF₆ do que quando redispersas no BMI.BF₄, ocorrendo o contrário com as nanopartículas sintetizadas em BMI.BF₄, as quais promoveram a reação de hidrogenação num tempo menor quando redispersas em BMI.PF₆.

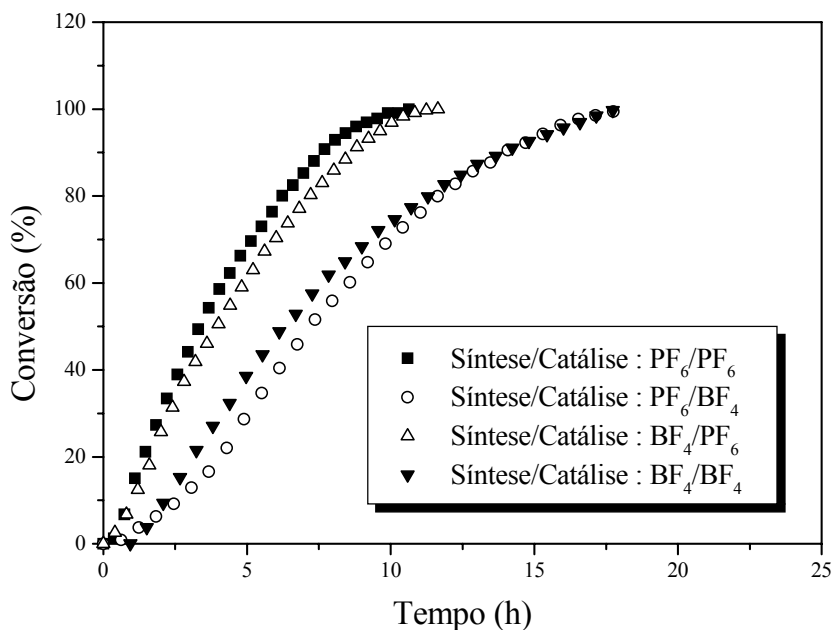


Gráfico 39. Curvas de hidrogenação do benzeno catalisada por nanopartículas de Ir (0) mostrando a permutação tanto entre a síntese das partículas bem como sua redispersão nos líquidos iônicos BMI.PF₆ e BMI.BF₄. [benzeno]/[Ir]=500, 75 °C, 5 atm de H₂.

Este fato pode ser explicado devido a maior miscibilidade do benzeno em BMI.PF₆ do que em BMI.BF₄ o que promoveria um contato mais efetivo entre as nanopartículas de Ir(0) com o substrato e conseqüentemente uma maior atividade do sistema.

As nanopartículas de Ir(0) foram isoladas antes e após o teste catalítico de hidrogenação do benzeno mostrando-se inalteradas quanto a forma e distribuição de tamanho confirmado por MET e XRD (3). Além disso, as nanopartículas de Ir(0)

utilizadas em sistema sem solvente, puderam ser reutilizadas por até 8 recargas sem apresentar uma significativa perda na atividade catalítica (Gráfico 40).

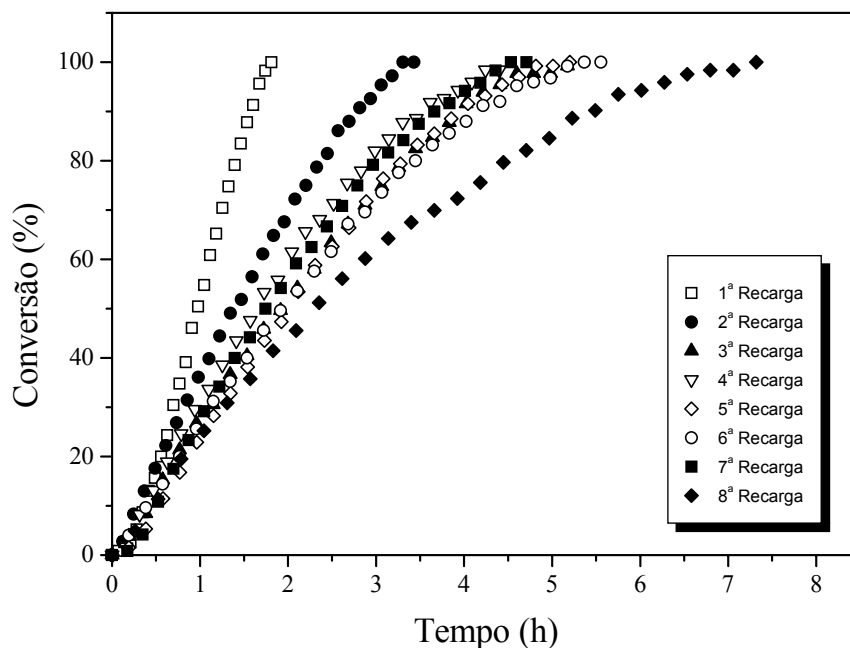


Gráfico 40. Curvas de hidrogenação do benzeno catalisadas por nanopartículas de Ir(0) sob 5 atm de hidrogênio à 75 °C, [Benzeno]/[Ir]= 250 ilustrando a possibilidade de reutilização do catalisador.

Apesar de apresentarem uma alta estabilidade em sistema bifásico, as nanopartículas de Ir (0), devido aos problemas de transferência de massa citados anteriormente, não foram eficientes quanto à reutilização do catalisador, ao contrário das reações realizadas sem solvente. Além disto, o líquido iônico BMI.PF₆ na presença das nanopartículas de Ir(0) e do agente redutor (H₂) com o decorrer da reação catalítica pode sofrer hidrólise e decompor-se em fosfato e ácido fluorídrico devido a presença de uma mínima quantidade de umidade no líquido iônico¹³³. Sendo assim, a reutilização do catalisador só foi possível por no máximo 5 recargas sendo que a partir da 4ª, a atividade do sistema começou a diminuir consideravelmente. Atribui-se isso à decomposição do catalisador pelas espécies presentes no líquido iônico (Gráfico 41).

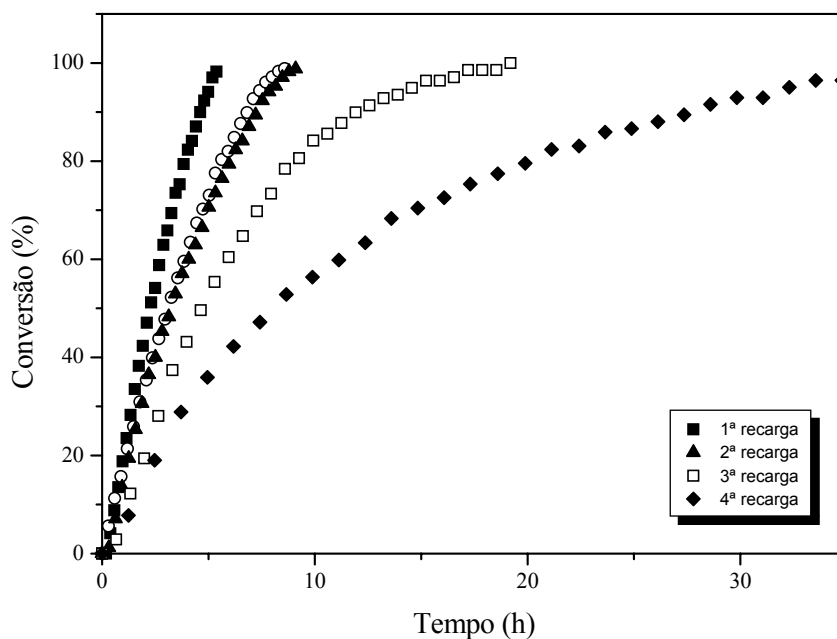


Gráfico 41. Curvas de hidrogenação do benzeno catalisadas por nanopartículas de Ir(0) em sistema bifásico (BMI.PF₆) sob 5 atm de hidrogênio à 75 °C, [Benzeno]/[Ir]= 250.

Devido a uma boa atividade frente a reações de hidrogenação do benzeno em sistema sem solvente, as nanopartículas de Ir(0) foram testadas em reações de hidrogenação catalítica dos mais variados substratos aromáticos(Tabela 10).

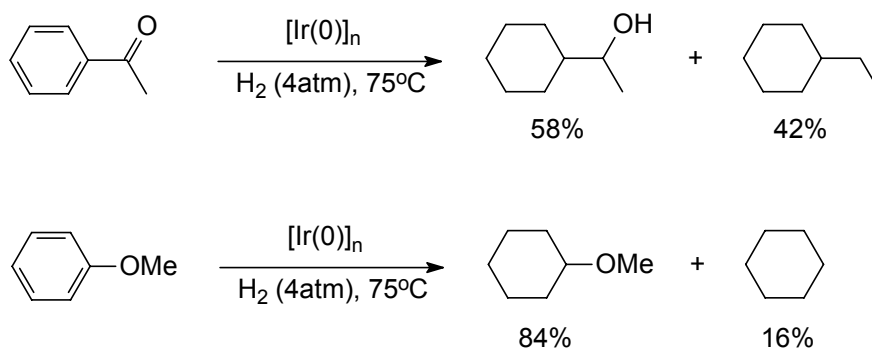
Os resultados obtidos pela reação de hidrogenação do p-xileno indicam uma relativamente baixa seletividade no produto hidrogenado cis (Tabela 10). Na reação processada em meio bifásico (BMI.PF₆) a seletividade cis/trans foi em torno de 83 %, enquanto que em sistema sem solvente a razão cis/trans foi 75%. Considerando que a miscibilidade do produto *cis* p-dimetilcicloexano no BMI.PF₆ seja praticamente a mesma do produto *trans*, esta diferença na seletividade pode ser atribuída à maior estabilidade promovida pelo líquido iônico no substrato adsorvido, ou seja, o líquido iônico pode estar dificultando a descoordenação do substrato após a mono-hidrogenação e assim aumentando a seletividade no produto hidrogenado em apenas uma das faces (produto cis).

Tabela 10. Hidrogenação de arenos catalisadas por nanopartículas de Ir(0) a 5 atm de H₂, 75 °C.

Entrada	Sistema	Areno	Produtos	[ArH]/ [M] ^a	t(h)	Cv ^b (%)	F.R ^c
1	BMI.PF ₆	Tolueno	metilcicloexano	1200	25	93	44(84)
2	BMI.PF ₆	<i>p</i> -xileno	<i>p</i> -dimetilcicloexano	500	18	86 ^d	24 (46)
3	Sem solv.	<i>p</i> -xileno	<i>p</i> -dimetilcicloexano	250	12	100 ^e	21 (40)
4	Sem solv.	Benzoato de metila	cicloexilmetilcarboxilato	250	18	92	13 (25)
5	Sem solv.	acetofenona	etilcicloexano e 1-cicloexil-1-etanol	250	16	100 ^f	15 (29)
6	Sem solv.	anisol	metoxicicloexano e cicloexano	250	18	74 ^g	10 (19)
7	Sem solv.	Estireno	etilcicloexano	250	5	100	50(96)

^an° mol do substrato/n° mol de catalisador. ^bConversão obtida por CG utilizando *n*-undecano como padrão interno. ^cFrequência de rotação = n° mol [ArH]/n° mol [M] por hora. Os valores entre parênteses representam a frequência de rotação corrigida para o número de átomos expostos na superfície da partícula, calculado teoricamente através da teoria dos números mágicos (existem 52 % dos átomos expostos em uma partícula com 2,1 nm de diâmetro médio).

A hidrogenólise (quebra de uma ligação química por hidrogênio) de arenos substituídos por nanopartículas de metais de transição é muito mais lenta quando comparada à reação de hidrogenação do anel aromático. Foi observado a formação de produtos de hidrogenólise nas reações de hidrogenação da acetofenona e anisol em sistema sem solvente (Esquema 6 e Tabela 10, entradas 5 e 6,).



Esquema 6. Hidrogenólise de arenos catalisada por nanopartículas de Ir(0) em sistema sem solvente.

O fato importante é que a hidrogenólise da ligação C-O é observado em reações catalisadas por superfícies metálicas³, sugerindo que estas nanopartículas podem estar apresentando um caráter muito mais de superfície do que de um “*cluster molecular*”.

A reprodutibilidade do sistema é um fator muito importante em estudos catalíticos. Reações processadas em sistemas homogêneos são muito mais reprodutíveis das que realizadas em sistemas heterogêneos. Sistemas heterogêneos, em reações de hidrogenação, na maioria dos casos, apresentam uma irreprodutibilidade em torno de 10-20%. Foi realizado um estudo de reprodutibilidade de síntese e aplicação catalítica das nanopartículas de Ir(0), uma vez que, segundo a literatura⁸⁷ um sistema de nanopartículas de metais de transição apresenta uma irreprodutibilidade sintética de no máximo 15% e, mais do que isso, com uma reprodutibilidade bem maior do que sistemas heterogêneos clássicos. Sendo assim, foi realizada a síntese de nanopartículas de Ir(0) e sua aplicação na reação de hidrogenação do benzeno em sistema sem solvente na razão substrato/catalisador de 250. As reações foram realizadas em momentos distintos com a diferença de aproximadamente 1 mês.

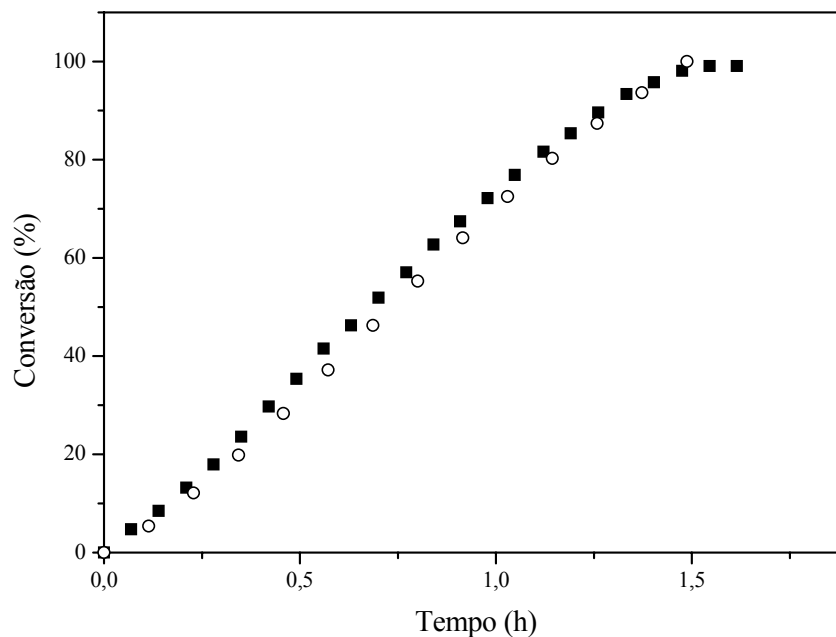


Gráfico 42. Curvas de hidrogenação do Benzeno utilizando as nanopartículas de Ir(0), [substrato]/[catalisador]=250, 5 atm e 75 °C. Teste mostrando a reprodutibilidade do sistema.

É possível notar que as duas curvas de hidrogenação coincidem perfeitamente, indicando que o sistema utilizando as nanopartículas de Ir(0) é um sistema confiável e de fácil reprodução.

No caso das reações dos compostos aromáticos, por serem mais lentas em relação ao 1-deceno, as reações foram processadas na ausência de líquido iônico (sem solvente), portanto o mecanismo proposto por Finke para a formação das nanopartículas *in situ* foi descartado para estes estudos.

Foram realizados testes de hidrogenação variando a pressão de hidrogênio (Gráfico 43) e verificou-se que à medida que a pressão de hidrogênio aumentava ocorreu um aumento na taxa de hidrogenação. As constantes de adsorção não puderam ser calculadas devido à grande variação associada aos valores das constantes. Isto pode ser explicado com base na aglomeração das partículas em função do tempo, ou seja, a natureza do catalisador muda com o caminho reacional, impossibilitando qualquer sugestão a respeito das constantes de adsorção em função da pressão.

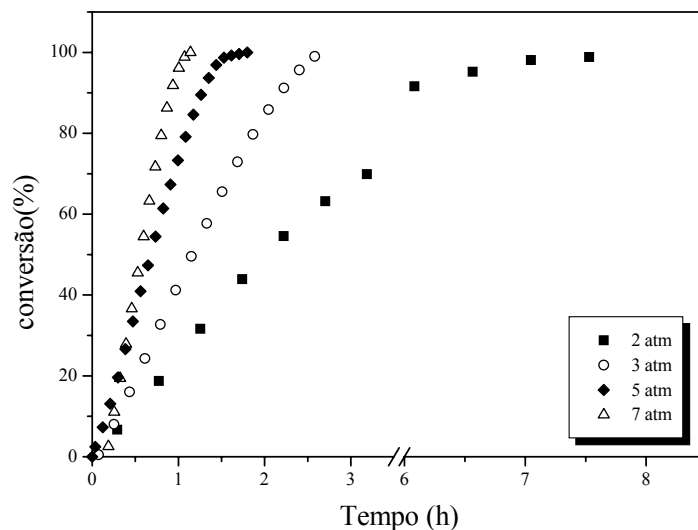


Gráfico 43. Curvas de hidrogenação do benzeno catalisadas por nanopartículas de Ir(0) em sistema sem solvente a 75 °C.

Seguindo a mesma metodologia aplicada no Capítulo anterior, foram extraídas as constantes cinéticas da reação (k) diretamente das curvas de hidrogenação do benzeno a diferentes pressões, que podem ser obtidas diretamente das curvas de concentração *versus* tempo, sendo que as mesmas apresentam uma linearidade em praticamente todo o percurso reacional.

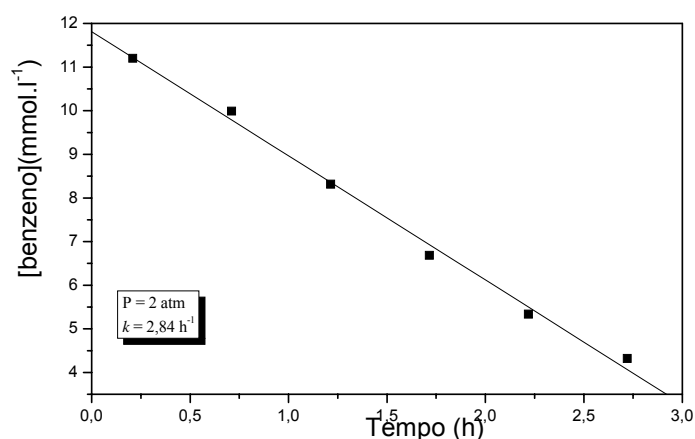


Gráfico 44. Constante cinética (k) obtida através da regressão linear dos pontos obtidos experimentalmente da curva de hidrogenação do benzeno em sistema sem solvente a 75 °C e 2 atm de hidrogênio.

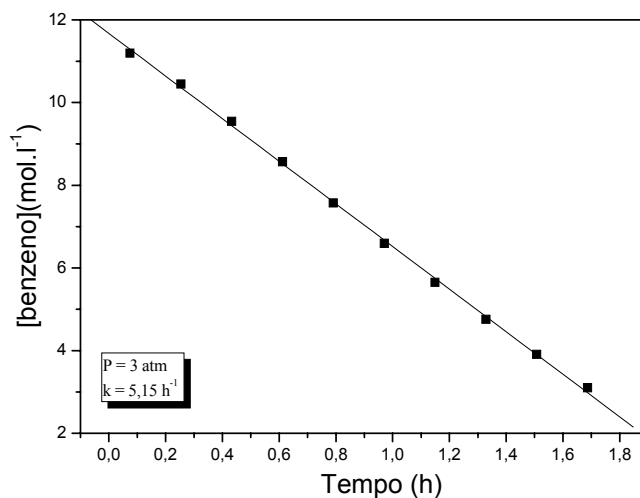


Gráfico 45. Constante cinética (k) obtida através da regressão linear dos pontos obtidos experimentalmente da curva de hidrogenação do benzeno em sistema sem solvente a 75 °C e 3 atm de hidrogênio.

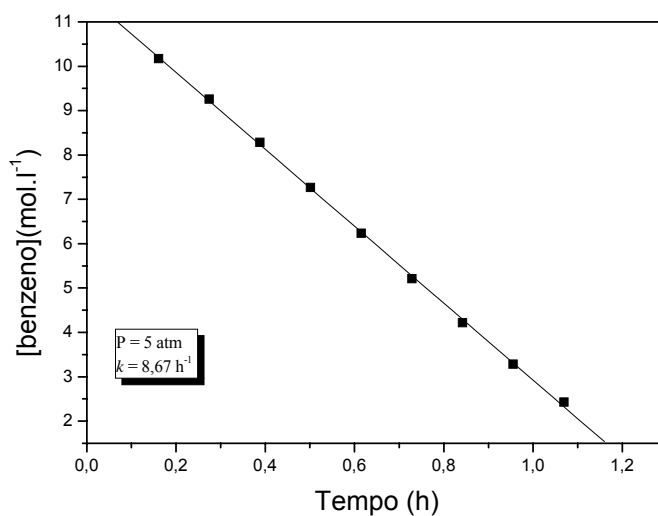


Gráfico 46. Constante cinética (k) obtida através da regressão linear dos pontos obtidos experimentalmente da curva de hidrogenação do benzeno em sistema sem solvente a 75 °C e 5 atm de hidrogênio.

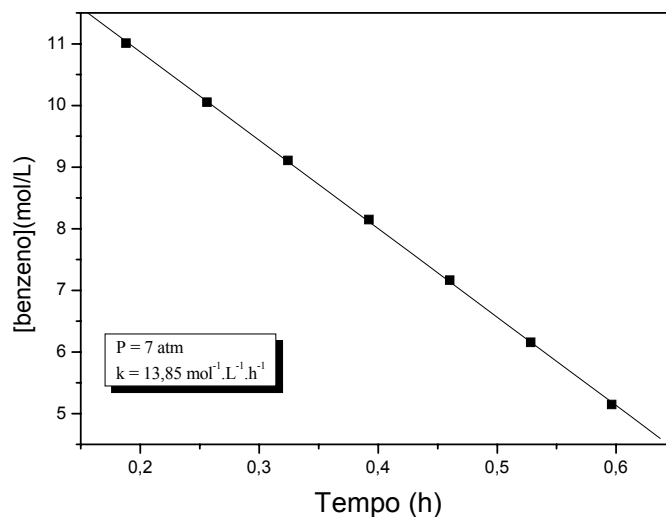


Gráfico 47. Constante cinética (k) obtida através da regressão linear dos pontos obtidos experimentalmente da curva de hidrogenação do benzeno em sistema sem solvente a 75 °C e 7 atm de hidrogênio.

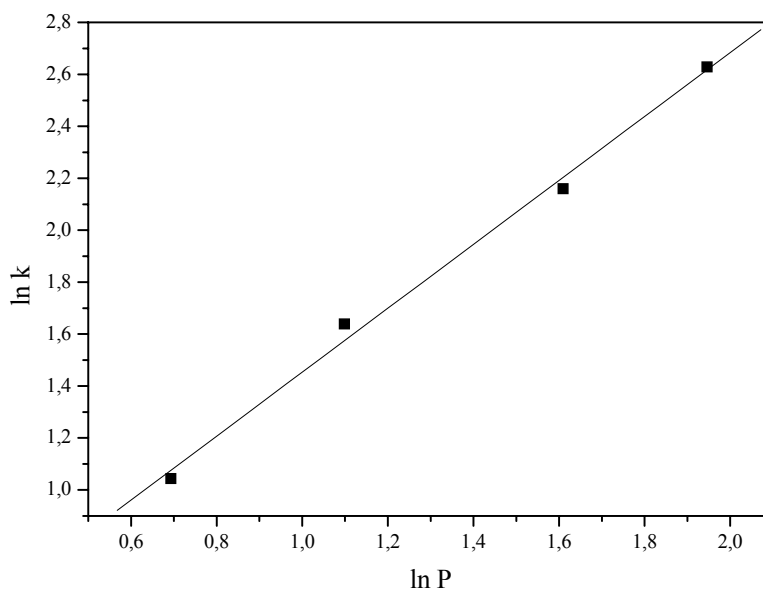


Gráfico 48. Relação entre os logaritmos da pressão de hidrogênio (P) e das constantes cinéticas da reação de hidrogenação do benzeno catalisadas por nanopartículas de Ir(0) em sistema sem solvente.

Através dos valores obtidos das constantes cinéticas da reação de hidrogenação do benzeno a diferentes pressões podemos concluir que a reação segue um mecanismo

de 1ª. ordem em função da pressão de hidrogênio, o que era esperado para este tipo de reação envolvendo a hidrogenação do anel aromático em uma superfície metálica (sistema heterogêneo), o qual segue o mecanismo proposto por Horiuti-Polanyi. A figura descreve o mecanismo mostrando as diferentes formas de adsorção e os diferentes produtos formados através dos distintos caminhos reacionais.

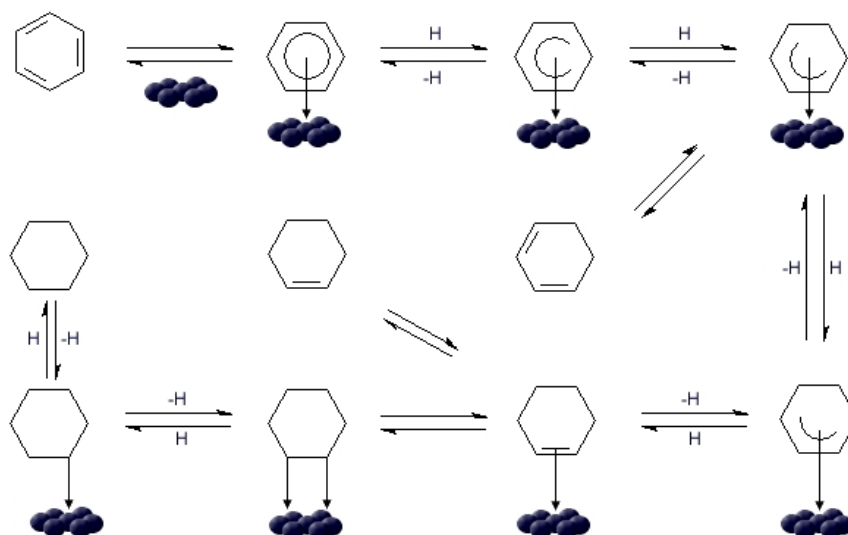


Figura 45. Mecanismo proposto por Horiuti e Polanyi para a hidrogenação de aromáticos catalisada por superfícies metálicas, adaptada do esquema 1, pg 259 da referência 149.

5.3 Conclusões

As nanopartículas de Ir(0) puderam ser utilizadas sob a forma de pó, redispersas em líquido iônico ou “dissolvidas” em solventes, como catalisador na reação de hidrogenação do benzeno e dos mais diversos compostos aromáticos. Foram obtidas frequências de rotação na ordem de 214 h^{-1} para reações em sistema bifásico e de 400 a 600 h^{-1} para reações realizadas em sistema com e sem solvente respectivamente.

Na reação de hidrogenação do benzeno utilizando acetona como solvente, foi observada, além da hidrogenação do anel aromático, a concomitante hidrogenação da acetona. Este inesperado resultado abriu um leque de possibilidades de utilização deste

novo catalisador para a aplicação em reações de hidrogenação de compostos carbonílicos.

Nanopartículas sintetizadas em BMI.PF₆ promoveram uma reação de hidrogenação do benzeno mais rápida quando redispersas no próprio BMI.PF₆ do que quando redispersas no BMI.BF₄, enquanto que a reação utilizando as nanopartículas sintetizadas em BMI.BF₄ e redispersas no líquido iônico BMI.PF₆ foi mais rápida do que aquela em que as nanopartículas foram sintetizadas e redispersas no mesmo líquido. Isto pode ser explicado devido às diferenças de solubilidade do benzeno no líquido iônico, uma vez que a miscibilidade de hexeno, por exemplo, em BMI.PF₆ é praticamente o dobro do que em BMI.BF₄¹²⁰.

As nanopartículas de Ir(0) sintetizadas em BMI.PF₆ utilizadas como catalisador na reação de hidrogenação do benzeno em sistema sem solvente puderam ser reutilizadas por até 8 recargas sem que houvesse uma perda na atividade catalítica, sendo que a partir daí a atividade do sistema começa a cair drasticamente, provavelmente devido à “lavagem” da superfície da partícula, retirando assim o líquido iônico e promovendo a aglomeração das partículas.

Na reação de hidrogenação do *p*-xileno foi observada uma maior seletividade no produto *cis* frente ao produto *trans*. Isto pode ser racionalizado em termos da estabilidade promovida pelo líquido iônico, o qual deve estar dificultando a descoordenação do produto mono-hidrogenado no anel aromático, a qual se fosse efetiva, geraria um aumento no rendimento do produto de isomeria *trans*.

Foi observado a hidrogenólise da ligação C-O em reações catalisadas pelas nanopartículas de Ir(0), as quais podem estar apresentando um caráter muito mais de superfície do que de um “*cluster molecular*”.

Conclui-se que a reação de hidrogenação do benzeno em sistema sem solvente segue um mecanismo de 1^a. ordem experimental em função da pressão de hidrogênio, sendo isto esperado para este tipo de reação em sistema envolvendo somente uma superfície metálica e o substrato a ser hidrogenado, o qual segue provavelmente o mecanismo proposto por Horiuti-Polanyi.

6. HIDROGENAÇÃO DE CETONAS

6.1 Introdução

A redução de compostos contendo grupos carbonilas (como aldeídos e cetonas) é relativamente fácil e pode ser promovida por uma vasta gama de reagentes e catalisadores. Os métodos de redução mais investigados são os que utilizam reagentes como hidretos baseados em alumínio e boro e catalisadores baseados em metais de transição^{141, 142}.

Devido aos fatores ambientais e econômicos os sistemas empregando a hidrogenação catalítica são muito mais requeridos do que os sistemas utilizando reagentes de redução estequiométricos. Sendo assim, o uso de catalisadores homogêneos e heterogêneos para a redução de compostos carbonílicos tem sido extensivamente utilizado para a geração desde simples álcoois racêmicos até compostos quirais complexos utilizados na indústria farmacêutica^{143, 144, 145, 146}. Além disso, nestes sistemas catalíticos, diferentes formas de redução podem ser empregadas sendo consideradas “ambientalmente amigáveis” como a transferência de hidrogênio de álcoois para compostos carbonílicos ou simplesmente hidrogênio molecular sob condições medianas de reação^{147,148}. Um dos grandes inconvenientes da utilização destes sistemas é o uso de solventes orgânicos associados com a dificuldade de separação do catalisador metálico dos produtos da reação. Embora esteja havendo significativos avanços no desenvolvimento de novos sistemas catalíticos recicláveis, muito pouca atenção tem sido direcionada a reações de hidrogenação de compostos carbonílicos.

O uso de complexos de metais de transição imobilizados em líquidos iônicos é um sistema simples, eficiente e vêm sendo muito estudado e empregado industrialmente para a geração de sistemas catalíticos recicláveis¹⁵.

Como visto nos capítulos anteriores, as nanopartículas de Iridio sintetizadas em líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio são um eficiente sistema catalítico reciclável para a reação de hidrogenação desde simples alquenos até compostos aromáticos sob condições reacionais brandas de temperatura e pressão.

Neste capítulo será apresentada a utilização das nanopartículas de Iridio sintetizadas em líquidos iônicos como catalisadores na reação de hidrogenação dos mais

variados compostos carbonílicos em sistema bifásico (líquido iônico) e sem solvente sob brandas condições reacionais e a reciclagem deste novo sistema catalítico, a qual foi possível ser realizada por várias recargas.

6.2 Resultados e Discussão

As nanopartículas de Ir(0) foram obtidas através da redução do dímero organometálico $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, imobilizado no líquido iônico hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF_6), utilizando hidrogênio molecular como agente redutor. As nanopartículas com $2,3 \pm 0,4$ nm foram utilizadas como catalisadores na hidrogenação dos mais variados compostos carbonílicos em sistema sem solvente (nanopartículas + substrato) e bifásico (líquido iônico). A otimização das condições reacionais para os compostos carbonílicos foi feita utilizando a cicloexanona como substrato modelo. Todos os produtos foram isolados e caracterizados por CG-SM e RMN de Hidrogênio.

Foi possível constatar que a reação de hidrogenação da cicloexanona processou-se a baixas concentrações de catalisador (Tabela 11, entrada 7), chegando a concentração de 0,13 mol % com um razoável tempo para a conversão total do substrato. Foram obtidas frequências de rotação similares quando utilizadas as nanopartículas isoladas e redispersas no líquido iônico ou simplesmente as nanopartículas sintetizadas *in situ*.

No Gráfico 49 é possível notar que à medida que a temperatura da reação aumenta ocorre um aumento na taxa de conversão do substrato, entretanto, um aumento na temperatura superior a 75 °C não acarreta em uma mudança significativa no tempo de reação. Sendo esta temperatura a temperatura otimizada para os demais testes catalíticos.

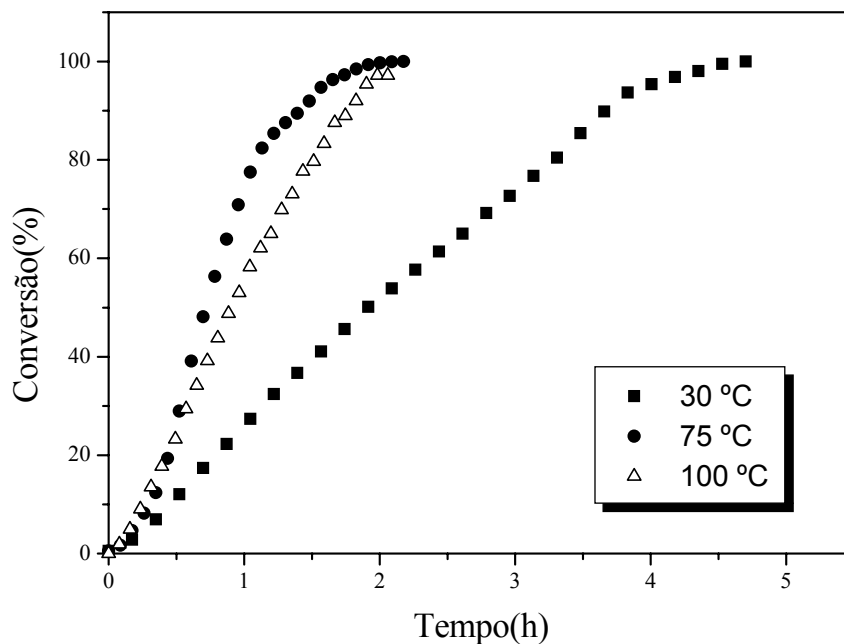


Gráfico 49. Curvas de hidrogenação da ciclohexanona promovida por nanopartículas de $Ir(0)_{300}$ em condições sem solvente a 5 atm, mostrando a otimização da temperatura da reação.

O Gráfico 50 mostra a dependência da reação frente à variação da pressão de hidrogênio admitido ao sistema. É possível notar que à medida que a pressão aumenta ocorre também um aumento na taxa de conversão do substrato.

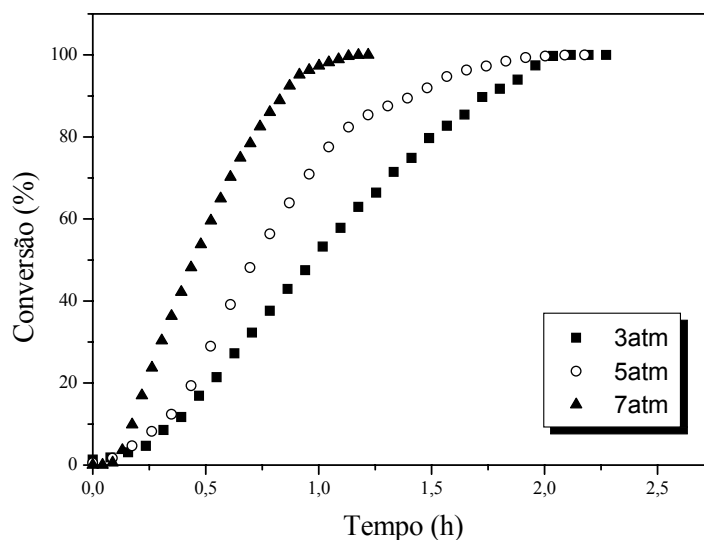


Gráfico 50. Curvas de hidrogenação da ciclohexanona demonstrando sua dependência em função da pressão.

Tabela 11. Hidrogenação da cicloexanona catalisada por nanopartículas de Ir(0) em condições sem solvente.

Entrada	[cetona]/[Ir] ^a	Temperatura(°C)	Pressão (atm) ^b	Tempo(h) ^c	FR (h ⁻¹) ^d
1	250	30	5	4,5	55(105)
2	250	75	5	2,0	125(240)
3	250	100	5	2,0	125(240)
4	250	75	3	2,0	125(240)
5	250	75	7	1,2	208(400)
6	500	75	5	4,0	125(240)
7	750	75	5	8,0	94(180)
8 ^e	250	75	5	17,5	14(27)

^a Mol de cicloexanona/mol Ir(0)₃₀₀. ^b Pressão absoluta e constante de Hidrogênio. ^c Tempo para 100% de conversão da cicloexanona determinada por CG. ^d Mol de cicloexanona/mol Ir(0)₃₀₀ .h⁻¹. Os resultados em parênteses representam a frequência de rotação considerando os 52% dos átomos que estão expostos em uma partículas com um diâmetro de 2,1 nm. ^e Nanopartículas de Ir(0) redispersas em 1 mL de BMI.PF₆.

A velocidade da reação de hidrogenação da cicloexanona a 3 atm é 9,3 mol.L⁻¹.h⁻¹, a 5 atm é 14,6 mol.L⁻¹.h⁻¹ e a 7 atm de hidrogênio a velocidade é 21 mol.L⁻¹.h⁻¹.

Para obtenção da ordem experimental da reação em função da pressão foram calculadas, através das curvas de hidrogenação para cada uma das pressões, as velocidades máximas de cada uma das reações, e traçado o gráfico $\ln v$ versus \ln Pressão. O resultado mostrou uma reta com uma inclinação de 0,95 corroborando com os resultados citados na literatura que a ordem da reação de hidrogenação da cicloexanona catalisada por superfícies metálicas é de primeira ordem em função da pressão de hidrogênio¹⁴⁹ (Gráfico 51).

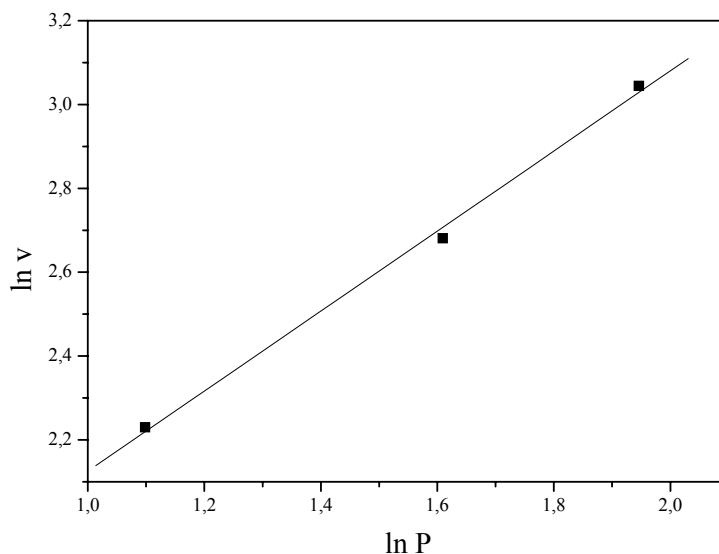


Gráfico 51. Gráfico $\ln v$ versus $\ln[\text{pressão}]$ mostrando que a reação de hidrogenação da cicloexanona tem ordem 1 em relação a pressão de hidrogênio.

O mesmo procedimento foi realizado para verificar a ordem da reação experimental em função da variação da concentração das nanopartículas de Irídio (0) (Gráfico 52). A uma razão $[\text{cicloexanona}]/[\text{Ir}(0)]$ de 250 foi obtida uma taxa de hidrogenação de $14,8 \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; para $[\text{cicloexanona}]/[\text{Ir}(0)]$ de 500 a taxa foi $4,7 \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; e para $[\text{cicloexanona}]/[\text{Ir}(0)]$ de 750 a taxa de hidrogenação caiu para $2,9 \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Foi traçado então o gráfico $\ln v$ versus concentração de Irídio, verificando que a ordem da reação em função da concentração do catalisador foi de 1,5.

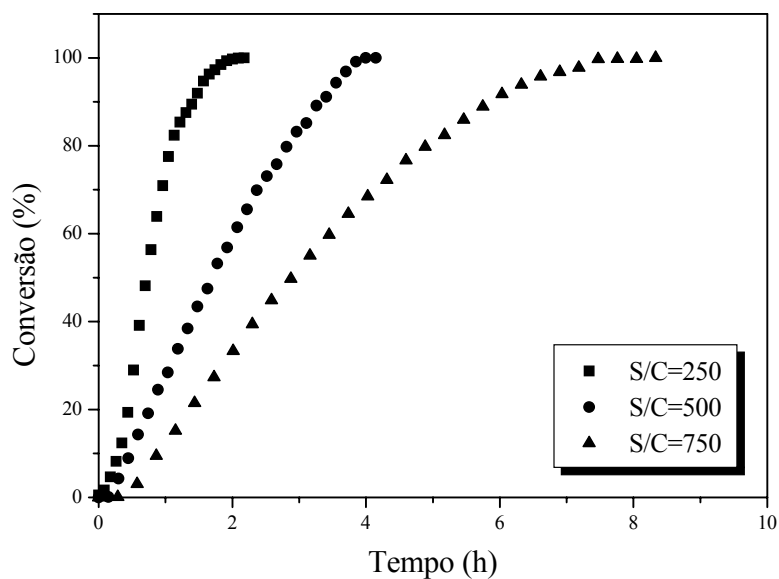


Gráfico 52. Curvas de hidrogenação da cicloexanona mostrando a influência da variação da concentração das nanopartículas de $\text{Ir}(0)_{300}$.

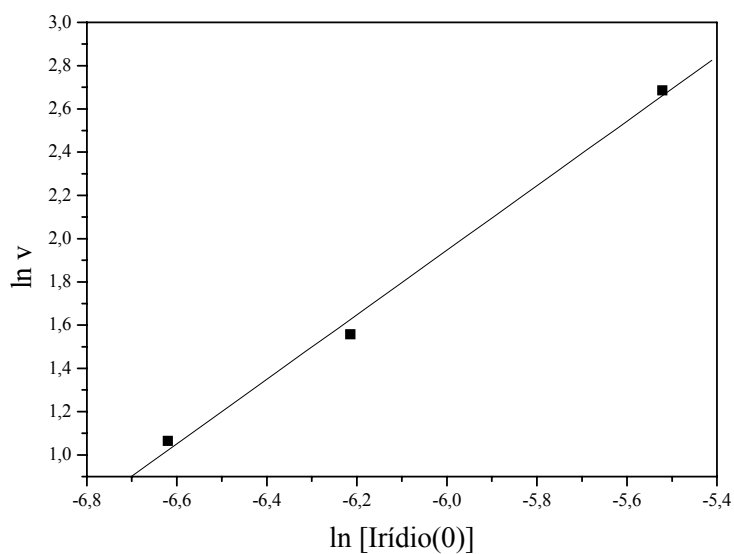


Gráfico 53. Relação $\ln v$ versus $\ln[\text{Irídio}(0)]$ mostrando que a reação de hidrogenação da cicloexanona tem uma ordem experimental de 1,5 em relação ao catalisador.

A reação realizada em sistema bifásico utilizando BMI.PF₆ levou um tempo maior para a conversão total da cicloexanona comparada a reação realizada em sistema sem solvente (Tabela 11, entradas 2 e 8). Esta diferença pode ser atribuída mais uma vez aos fatores difusionais observados nas reações em sistema bifásico¹⁵⁰, o qual é um processo controlado por transferência de massa. Contudo, a dispersão catalítica formada pelas nanopartículas de Ir(0) no líquido iônico, mesmo levando um tempo maior para a conversão total da cicloexanona, pode ser reutilizada por no mínimo 15 vezes sem uma significativa perda na atividade catalítica (Figura 46).

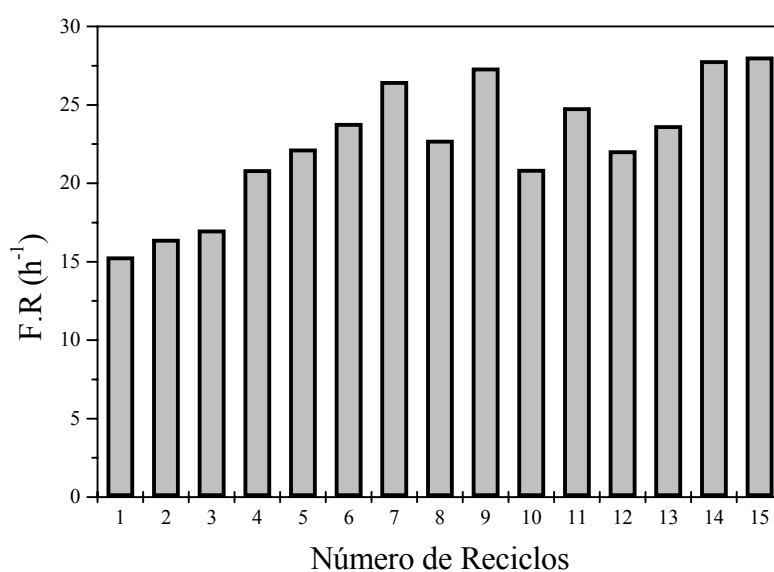


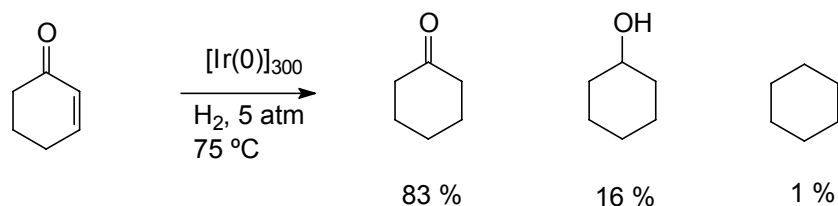
Figura 46. Performance catalítica das nanopartículas de Ir(0)₃₀₀ em BMI.PF₆ mostrando a possibilidade de reutilização do catalisador por, no mínimo, 15 ciclos.

Embora a atividade das nanopartículas utilizada em sistema sem solvente seja maior do que em sistema bifásico, estas puderam ser reutilizadas, mas sua atividade começa a cair drasticamente a partir do 3º reciclo. Isto é uma clara indicação de que o líquido iônico promove uma estabilização quanto à aglomeração das nanopartículas, a qual é o principal efeito para a perda da atividade catalítica destas partículas.

Uma vez que as melhores condições reacionais foram estabelecidas, o mesmo método foi aplicado para outros compostos carbonílicos. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 12.

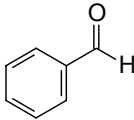
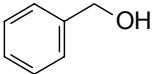
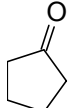
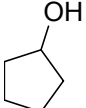
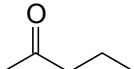
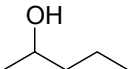
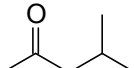
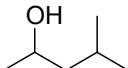
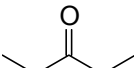
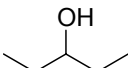
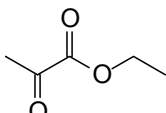
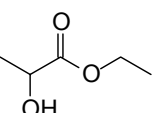


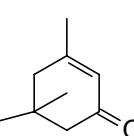
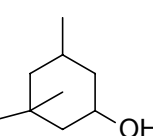
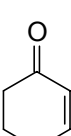
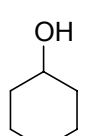
As nanopartículas mostraram ser também um eficiente catalisador para a reação de hidrogenação de compostos carbonílicos cíclicos e alifáticos incluindo aldeídos. Cetonas alifáticas como a 2-pentanona são reduzidas mais rapidamente que a ciclohexanona sob as mesmas condições reacionais (Tabela 12, entrada 2 e 3). Isto pode ser atribuído ao modo de coordenação do substrato sobre a superfície metálica da nanopartícula que deve ocorrer possivelmente através do grupo carbonila, o qual é mais influenciado por fatores estéricos quando comparado ao átomo de oxigênio isolado¹⁴⁹.

As nanopartículas de Ir(0) mostraram também uma certa seletividade na redução de ligação C=C em reações de hidrogenação de cetonas cíclicas α,β -insaturadas como a ciclohexenona e a isofoforona. Na reação de hidrogenação da ciclohexenona sob as condições padrões de reação ([cetona]/[Irídio]=250, 75 °C, 5 atm de hidrogênio) foi obtida uma seletividade de 83% em ciclohexanona a 90 % de conversão com menos de 1 % de hidrogenólise (Esquema 7, Gráfico 54).



Esquema 7. Hidrogenação da ciclohexenona catalisada por nanopartículas de Ir(0)₃₀₀. Os produtos obtidos foram a ciclohexanona, ciclohexanol e ciclohexano.

Tabela 12. Hidrogenação de diversos compostos carbonílicos catalisada por nanopartículas de Ir(0) em condições sem solvente, [substrato]/[catalisador]=250, 75 °C e 5 atm.

Entrada	Substrato	Produto	Rendimento ^a	Tempo(h)	FR (h ⁻¹) ^b
1			100	15,0	17(32)
2			100 ^c	4,0	62,5(120)
3			96	2,5	96(184)
4			96	2,5	96(184)
5 ^c			100	3,7	68(130)
6			98	2,5	98(188)
7			95	2,0	119(228)
8 ^d			100	12	21(40)
9 ^d			100	1,6	156(299)

^aAs conversões foram determinadas por CG. ^b [cetona]/[Iridio(0)].h⁻¹. ^c Foram obtidos como produtos o ciclopentanol (88%) e o éter biciclopentílico (12%). ^d Em ambos os casos ocorreu a formação dos produtos hidrogenados apenas na ligação olefínica (cerca de 83%), os produtos mostrados na tabela são os produtos finais da reação. Os resultados em parênteses consideram o número de átomos expostos na superfície de uma partícula contendo 2,1 nm de diâmetro (52% dos átomos estão expostos).

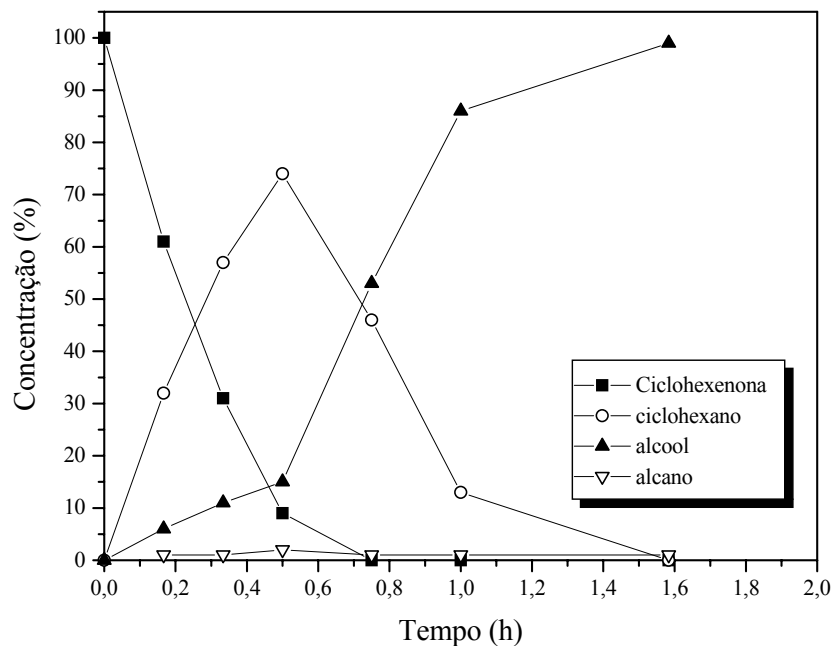
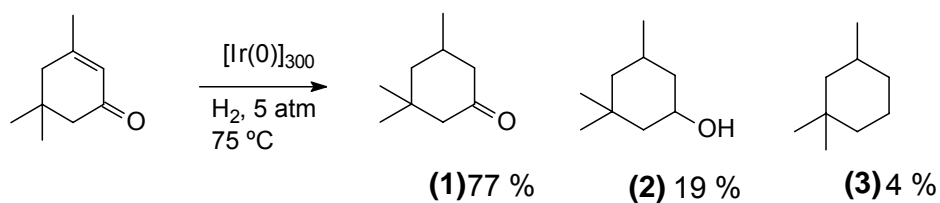


Gráfico 54. Variação da concentração dos produtos formados na reação de hidrogenação da ciclohexenona catalisada por nanopartículas de $\text{Ir}(0)_{300}$ a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 atm de hidrogênio e $[\text{cetona}]/[\text{Iridio}]=250$.

Foi obtida uma seletividade similar na reação de hidrogenação da isoforona sob as mesmas condições reacionais onde 91% de seletividade foi alcançado em 75% de conversão do substrato.



Esquema 8. Hidrogenação da isoforona catalisada por nanopartículas de $\text{Ir}(0)_{300}$. Os produtos obtidos foram a 3,3,5-trimetilciclohexanona, 3,3,5-trimetilciclohexanol e 1,3,3-trimetilciclohexano.

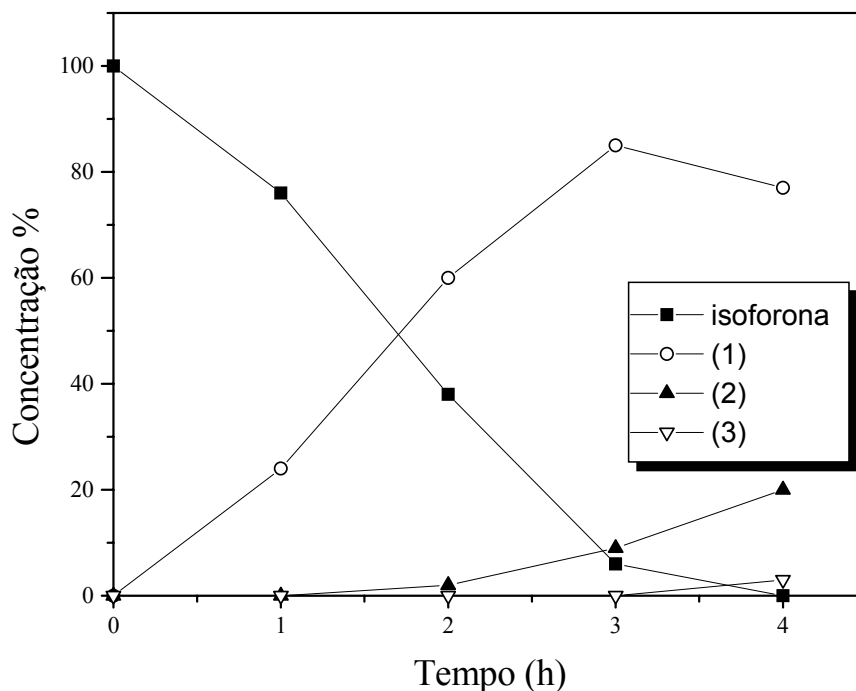


Gráfico 55. Reação de hidrogenação da isoforona mostrando os produtos formados. Reação catalisada por nanopartículas de $Ir(0)_{300}$ a 75 °C, 5 atm de hidrogênio e $[cetona]/[Iridio]=250$. (1) cetona saturada, (2) álcool saturado, (3) produto de hidrogenólise.

Em ambos os casos, tanto na reação de hidrogenação da cicloexenona quanto da isoforona, não foi observada a formação de álcoois insaturados nem a baixas conversões, indicando que a velocidade de hidrogenação da dupla ligação é muito maior do que a velocidade de hidrogenação do grupo carbonila. Sendo assim, o produto final cicloexanol é derivado preferencialmente a partir da redução da cicloexanona formada durante a reação de hidrogenação da cicloexenona. Os produtos de hidrogenólise também foram encontrados em ambas as reações, mas em concentrações inferiores a 4%.

6.3 Conclusões

As nanopartículas de Ir(0) dispersas no líquido iônico BMI.PF₆ demonstraram ser um eficiente catalisador para a reação de hidrogenação de compostos cíclicos e alifáticos incluindo aldeídos.

Cetonas cíclicas foram reduzidas com um tempo maior frente às cetonas alifáticas. Isto pode ser atribuído ao modo de coordenação do substrato sobre a superfície metálica da nanopartícula o qual se dá preferencialmente através do grupo carbonila, sendo tal coordenação provavelmente influenciada por fatores estéricos.

Comparando a velocidade da reação de hidrogenação da ligação dupla frente à carbonílica de compostos contendo ambos a ligação insaturada C=C e C=O, a velocidade na hidrogenação da ligação dupla é superior a da ligação carbonílica, e foi possível obter uma alta seletividade frente ao produto hidrogenado somente na ligação olefínica.

O sistema formado pelas nanopartículas de Ir(0) imobilizadas no líquido iônico BMI.PF₆ demonstrou, além de ter uma boa atividade catalítica, ser um eficiente sistema bifásico, podendo ser reciclado por no mínimo 15 vezes sem uma considerável perda no desempenho catalítico.

Produtos de hidrogenólise foram também encontrados nas reações de hidrogenação dos compostos carbonílicos, mas em concentrações muito baixas (sendo inferiores a 4%).

7. HIDROGENAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS FUNCIONALIZADOS

7.1 Introdução

As reações de hidrogenação de substratos contendo grupos insaturados e carbonílicos (como aromáticos e cetonas em uma mesma molécula) são alguns dos processos mais importantes, tanto na indústria, quanto em pesquisas em síntese orgânica. Para a realização destas reduções diferentes técnicas e substratos têm sido aplicados, como o uso de reagentes estequiométricos como hidretos e catalisadores homogêneos e heterogêneos. Infelizmente, o uso de reagentes orgânicos para promover a hidrogenação requer drásticas condições reacionais (como alta temperatura e pressão) e gera produtos com baixo rendimento e seletividade. O controle da seletividade em uma reação de hidrogenação contendo na mesma molécula ambos os grupos olefinicos e carbonílicos tem sido amplamente estudado devido à sua alta importância comercial. Contudo, a redução competitiva de compostos contendo ambos os grupos aromático e carbonílico na mesma molécula não vem sendo alvo de muitos estudos. Catalisadores de metais de transição têm sido utilizados na catálise por transferência de fase na promoção da redução seletiva de cetonas aromáticas, usando benzeno ou hexano como fase orgânica, uma solução tampão e um sal de amônio quaternário como agente de transferência de fase. O uso de catalisadores de paládio contendo polioxometalatos como ligantes é um eficiente sistema para a hidrogenação de compostos funcionalizados contendo o grupo carbonila distante do núcleo aromático. Contudo, este sistema requer uma pressão de 30 atm de hidrogênio molecular e temperatura de 230 °C. Chen *et al* estudaram a hidrogenação da acetofenona em nível de adsorção do substrato na superfície de platina suportada em sílica como catalisador. Foi obtido o produto seletivo quanto à hidrogenação do anel aromático frente ao grupo carbonila em baixas conversões do substrato e condições reacionais brandas¹⁵¹.

Devido aos resultados obtidos utilizando nanopartículas de Iridio como catalisadores em reações de hidrogenação de compostos aromáticos e compostos carbonílicos, neste capítulo será mostrada a aplicação das nanopartículas de Iridio como catalisadores em reações de hidrogenação seletiva de compostos contendo ambos os grupos aromático e carbonila sob condições reacionais brandas e com altas conversões

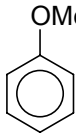
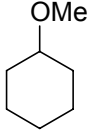

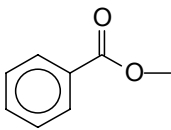
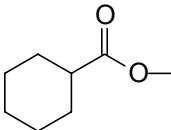
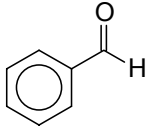
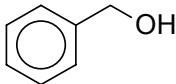
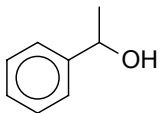
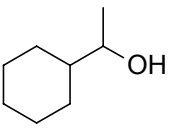
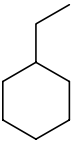
dos substratos. O sistema catalítico se mostrou ativo também na hidrogenação dos mais variados compostos aromáticos funcionalizados.

7.2 Resultados e Discussão

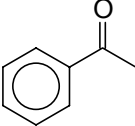
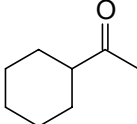
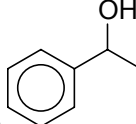
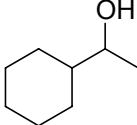
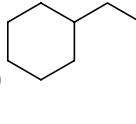
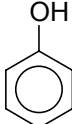
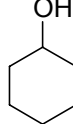
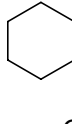
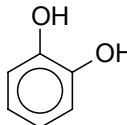
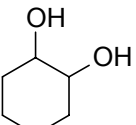
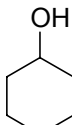
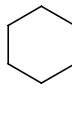
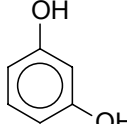
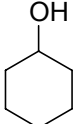
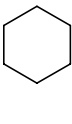
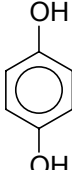
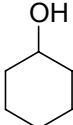
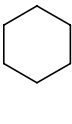
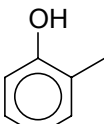
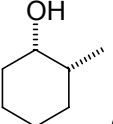
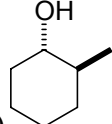
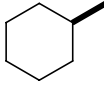
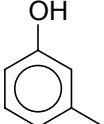
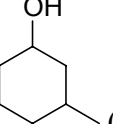
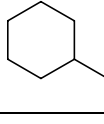
As nanopartículas de Irídio obtidas através da redução do precursor $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ no líquido iônico BMI.PF₆ com hidrogênio molecular foram utilizadas como catalisador na reação de hidrogenação dos mais variados compostos aromáticos funcionalizados em condições sem solvente conforme procedimento experimental 9.3.

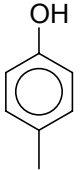
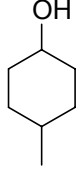

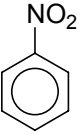
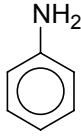
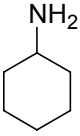
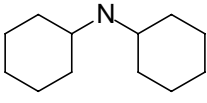
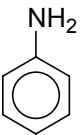
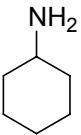
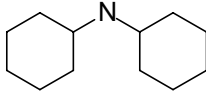
Na Tabela 13 tal estão resumidos os resultados obtidos na reação de hidrogenação dos mais variados substratos.

Tabela 13. Hidrogenação de compostos aromáticos funcionalizados catalisados por nanopartículas de $\text{Ir}(0)_{300}$ a 75°C, 5 atm de hidrogênio e S/C=250.

Entrada	Substrato	Produtos ^a	Conv(%) ^a	t (h)	F.R ^b
1		 (62)  (12)	84	17	12,1(23)
2			100	20	12,5(24)
3			100	17	14,7(28)
4		 (70)  (30)	100	9	27,7(53)

7. Hidrogenação de Compostos Aromáticos Funcionalizados

5		 (35)	 (18)	100	16	15,6(30)
		 (41)	 (6)			
6		 (85)	 (15)	100	12	21(40)
7		 (11)	 (21)	99	14	18(34)
		 (67)				
8		 (33)	 (65)	97	16	15,6(30)
9		 (39)	 (61)	100	12	20,8(40)
10		 (76)	 (18)	100	8	31,2(60)
		 (6)				
11		 (73)	 (27)	100	12	20,8(40)

12		 (63)  (37)	100	8	31,2(60)
13		 (29)  (48)  (23)	100	18	13,9(27)
14		 (72)  (28)	75	20	12,5(24)

^aRendimentos calculados por CG/EM. ^bFrequência de rotação considerando $n^{\circ}\text{mol}[\text{cetona}]/n^{\circ}\text{mol}[\text{Ir}(0)]\cdot\text{h}^{-1}$

¹. Os resultados em parênteses consideram o número de átomos expostos na superfície de uma partícula contendo 2,1 nm de diâmetro (52% dos átomos estão expostos).

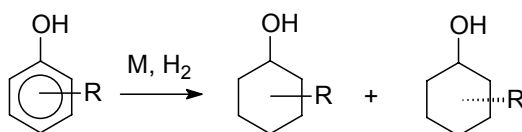
Todas as reações de hidrogenação de compostos aromáticos funcionalizados, como álcoois, éteres, cetonas e aldeídos, resultaram em conversões superiores a 80 %. Os resultados experimentais sugerem que o processo de hidrogenação é mais sensível a fatores estruturais do que eletrônicos. Reações de hidrogenação de substratos contendo grupos eletro-doadores ou eletro-retiradores levaram o mesmo tempo para a total conversão do substrato e, em ambos os casos, produtos de hidrogenólise foram obtidos (Tabela 13, entradas 1 e 5). Como esperado, a hidrogenação do éster benzoato de metila (Tabela 13, entrada 2) resultou como único produto o éster hidrogenado no anel aromático, devido a maior estabilidade do éster.

Na reação de hidrogenação do benzaldeído (Tabela 13, entrada 3) foi obtido como único produto o álcool benzílico. Este resultado sugere que deve existir um modo preferencial de coordenação do substrato à superfície metálica da nanopartícula através do grupo carbonila, gerando apenas um produto de hidrogenação.

A hidrogenação de álcoois (mono e dihidroxilados) aromáticos foi realizada em sistema “homogêneo” utilizando isopropanol como solvente (Tabela 13, entradas 6-9).

Na hidrogenação do fenol (Tabela 13, entradas 6) foi obtido, além do produto hidrogenado (85%), o produto de hidrogenólise cicloexano (15%). Na reação de hidrogenação dos dióis aromáticos como o catecol, resorcinol e hidroquinona (Tabela 13, entradas 7, 8 e 9 respectivamente) foi possível notar que, após a conversão total do substrato (a reação só foi analisada após a conversão de 100%), apenas o catecol (Tabela 13, entrada 7) gerou o produto dihidroxilado hidrogenado no anel aromático em baixa concentração (11%) e os produtos de hidrogenólise (monoálcool hidrogenado(21%) e cicloexano (67%)), enquanto que o resorcinol e a hidroquinona (Tabela 13, entradas 8 e 9 respectivamente) geraram apenas os produtos de hidrogenólise monohidroxilado (rendimento na faixa de 30-40%) e cicloexano (rendimento em torno de 60%). Foram realizadas reações para verificar a hidrogenólise de cicloexanos di-substituídos por grupos hidroxilas. Os substratos *cis* e *trans* di-hidroxícicloexano foram colocados individualmente sob as mesmas condições reacionais de temperatura e pressão, mas a reação de hidrogenação não se processou. Este resultado, somado aos resultados de hidrogenação dos diálcoois aromáticos, sugerem que a hidrogenólise deve estar ocorrendo preferencialmente quando o substrato aromático ainda está coordenado na superfície metálica, ou seja, a quebra da ligação C-OH se dá enquanto o substrato não está hidrogenado no núcleo aromático, gerando então monoálcoois aromáticos que, por sua vez, perdem a hidroxila gerando benzeno, que é finalmente convertido em cicloexano. Este mecanismo de coordenação do anel aromático à superfície da partícula, e seus possíveis equilíbrios de adsorção e desorção de produtos, podem ser mais bem compreendidos quando observado o mecanismo proposto por Horiuti e Polanyi (Figura 45, Seção 5.2)

Em catalisadores metálicos (Pd, Pt, Ni, Rh, Ru, Ir, bimetálicos) compostos fenólicos podem ser hidrogenados com uma alta seletividade aos correspondentes cicloexanóis (Esquema 9)¹⁵². Esta reação pode ser acompanhada através da formação da respectiva cetona e por hidrogenólise.



Esquema 9. Hidrogenação de fenóis catalisada por metais de transição

Segundo a literatura¹⁴⁹, catalisadores de paládio e platina são freqüentemente utilizados para a hidrogenação de fenóis sendo que a platina gera apreciáveis produtos de hidrogenólise enquanto que metais como Pd, Rh, Ru, Ni e Ir geram apenas os produtos hidrogenados no núcleo aromático sem hidrogenólise.

Diferentes resultados foram obtidos quando fenóis substituídos foram testados frente à reação de hidrogenação utilizando nanopartículas de metais de transição. Os substratos escolhidos foram o *o*, *m* e *p*-cresol (Tabela 12, entradas 10-12). Como é possível notar no Gráfico 56 as taxas de hidrogenação de todos os cresóis até aproximadamente 70% de conversão são praticamente idênticas.

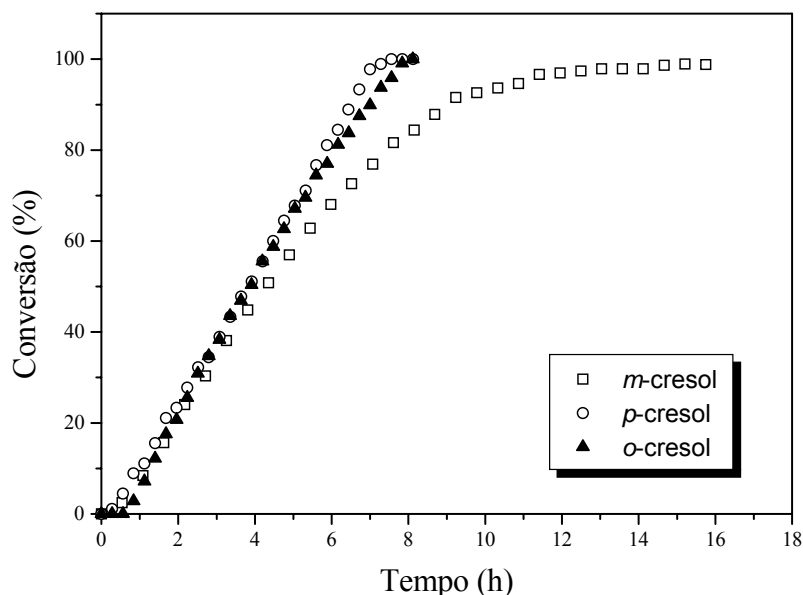
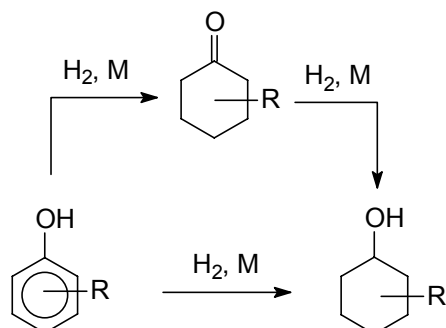


Gráfico 56. Curvas de hidrogenação dos cresóis (*o*-, *m*- e *p*-) catalisada por nanopartículas de Ir(0) a 75 °C, 5 atm em condições sem solvente.

Este resultado difere da literatura onde cita que a ordem de reatividade de cresóis cresce na ordem $p > m > o$ ¹⁴⁹. Este resultado demonstra, que mesmo que as nanopartículas apresentem um caráter mais de catalisador de superfície do que molecular, elas não assumem totalmente as características de um catalisador heterogêneo clássico.

Existem dois mecanismos para a hidrogenação de cresóis: a rota direta e a consecutiva (Esquema 10)



Esquema 10. Mecanismos possíveis na reação de hidrogenação de fenóis substituídos.

A redução do *o*-cresol catalisada pelas nanopartículas de Ir (0) resultou em 94% do produto hidrogenado (*cis/trans* = 4) e 6 % do produto de hidrogenólise (metilcicloexano). A relativamente alta seletividade (80%) no produto *cis* indica que a desorção de um intermediário durante o processo de hidrogenação é muito baixa e a reação pode estar seguindo o mecanismo de Horiuti-Polanyi, o qual favorece a formação do produto *cis*¹⁵³. Mais do que isso, pode-se afirmar que em nenhum momento da reação houve a formação do produto cetônico, ou seja o mecanismo da reação provavelmente passa pelo caminho direto segundo o Esquema 10.

A alta seletividade no isômero *cis*, principalmente na hidrogenação do *m*- e *p*-cresóis, pode estar relacionada com a acidez do meio, já o produto *trans* é majoritariamente obtido em meios básicos ou neutros.

A reação de hidrogenação do nitrobenzeno (Tabela 13, entrada 13) pôde ser acompanhada em função do tempo através da queda da pressão de hidrogênio (Gráfico 57).

É possível notar que a curva de hidrogenação apresenta dois momentos distintos: o primeiro com uma taxa de hidrogenação até 50% de conversão de 2,4 mol.L⁻¹.h⁻¹ e o segundo, após 50 % de conversão, uma taxa de 0,4 mol.L⁻¹.h⁻¹. Este resultado sugeriu a possibilidade de formação de mais de um produto além dos produtos de hidrogenação e

hidrogenólise, uma vez que a mudança da velocidade da reação em função da desativação do catalisador ou da diminuição da concentração do substrato é mais sutil da que observada no Gráfico 57.

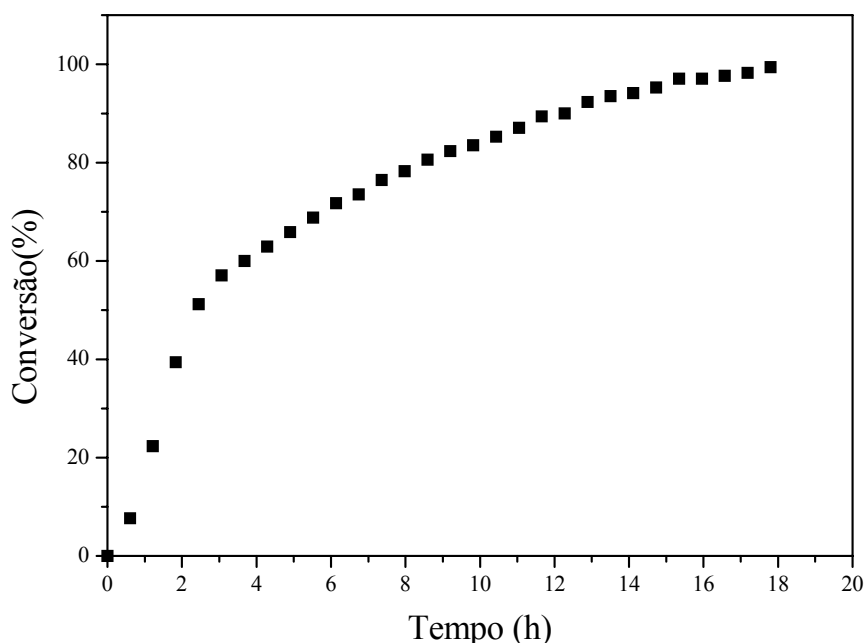
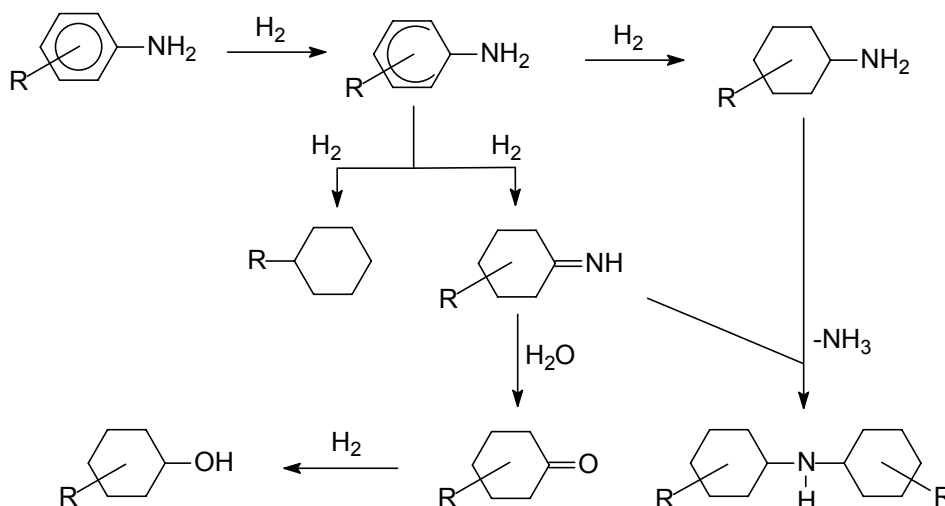


Gráfico 57. Curva de hidrogenação do nitrobenzeno catalisada por nanopartículas de Ir (0)₃₀₀ a 75 °C, 5 atm e S/C=250.

Analisando os produtos obtidos por cromatografia gasosa, espectrometria de massas e ressonância magnética de hidrogênio foi possível notar a formação de três produtos principais (Tabela 13, entrada 13): a cicloexilamina (48%), a anilina (29%) e a bicicloexilamina (23%). A primeira inclinação da curva de hidrogenação do nitrobenzeno (Gráfico 57) de $2,4 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ está relacionada com a hidrogenação do grupo nitro, pois em nenhum momento da reação foi possível observar a formação do produto nitrocicloexano; além disso, o produto bicicloexilamina só começa a aparecer quando já existe uma certa quantidade de anilina formada no meio reacional a qual é derivada diretamente da redução do grupo nitro. Aminas aromáticas são hidrogenadas com maior dificuldade. Metais como Co, Ni, Pd, Rh, Ru e Ir suportados ou não suportados são utilizados como catalisadores desta redução e geralmente o sistema requer drásticas condições reacionais, como alta temperatura e pressão¹⁵⁴.

A hidrogenação de amins aromáticas é principalmente acompanhada por outras duas reações laterais, como a hidrogenólise e o acoplamento reutivo (Esquema 11). A reação de acoplamento reutivo, a qual é também influenciada pelo suporte do catalisador, cresce na seguinte ordem de metais $Ru < Rh \ll Pd \ll Pt$. Carbonatos de metais alcalinos, hidróxidos, amônia e amins são utilizados para suprimir as reações laterais.

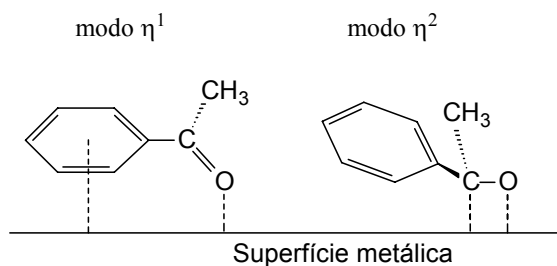


Esquema 11. Possíveis produtos obtidos através da hidrogenação de amins aromáticas catalisada por superfícies metálicas. Figura extraída da referência 149.

Na reação de hidrogenação da anilina (Tabela 13, entrada 14) foi possível observar a formação dos mesmos produtos com praticamente os mesmos rendimentos, mesmo que a conversão da anilina não tenha atingido 100%.

Foi obtido um resultado interessante na reação de hidrogenação da acetofenona (Tabela 14, entrada 1, Gráfico 58). A reação apresentou uma relativamente alta seletividade, em torno de 35%, na hidrogenação do anel aromático frente ao grupo carbonila, em 50 % de conversão do substrato. Geralmente são obtidas seletividades em torno de 10 % a baixíssimas conversões do substrato ou apenas produtos hidrogenados totalmente ou somente reduzidos no grupo carbonila¹⁵¹. As geometrias de adsorção da acetofenona são assumidas como o fator determinante do controle da decomposição e da seletividade em reações de hidrogenação. Em superfícies como a platina, por exemplo,

duas configurações são atribuídas aos modos de adsorção da acetofenona, sendo η^1 o modo onde a coordenação se dá unicamente através do átomo de oxigênio e η^2 o modo de coordenação através do átomo de carbono da carbonila e do átomo de oxigênio concomitantemente (Esquema 12).



Esquema 12. Modos de adsorção da acetofenona em uma superfície metálica. Esquema extraído da referência 151.

Na reação de hidrogenação da acetofenona não existe um modo de coordenação preferencial (η^1 ou η^2) à superfície metálica; em oposição ao benzaldeído (Tabela 13, entrada 3), onde a reação é altamente seletiva para a redução do grupo carbonila, provavelmente passando por uma coordenação do tipo η^2 .

A partir dos resultados obtidos na reação de hidrogenação da acetofenona, foram realizados vários ensaios de hidrogenação de substratos contendo ambos o anel aromático e o grupo carbonila na mesma molécula, variando desde compostos contendo 1 a 2 átomos de carbono separando o grupo carbonila do anel até compostos carbonílicos bi-nucleados. Os resultados estão sumarizados na Tabela 14.

As nanopartículas de Ir(0)₃₀₀ demonstraram ser altamente seletivas frente a substratos contendo grupos carbonila e aromático na mesma molécula. Nos substratos contendo 1 ou mais átomos de carbono separando o núcleo aromático do grupo carbonila (Tabela 14, entradas 2-4) a seletividade frente à hidrogenação do anel foi superior a 90 %.

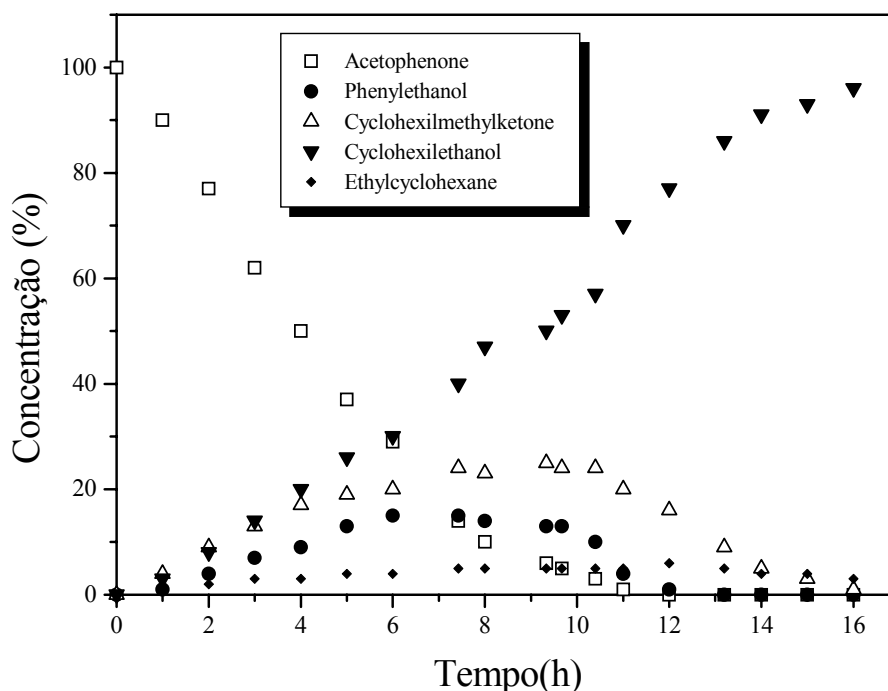
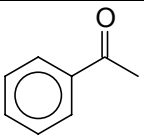
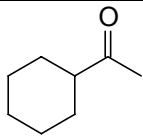
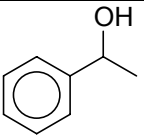
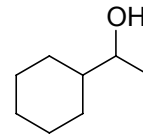
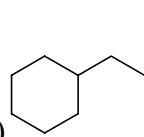
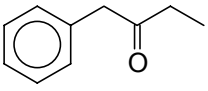
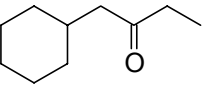
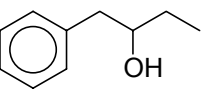
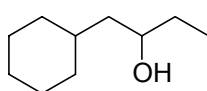
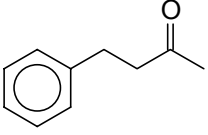
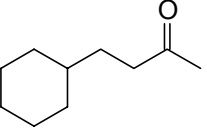
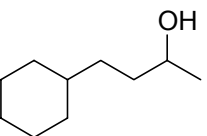
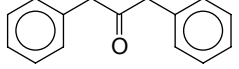
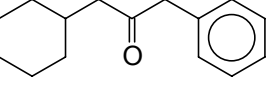
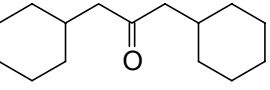
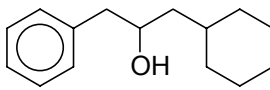
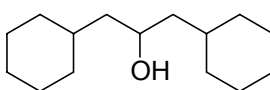


Gráfico 58. Concentração dos produtos obtidos a partir da redução da acetofenona catalisada por nanopartículas de Ir (0)₃₀₀ a 75 °C, 5 atm e S/C=250 em função do tempo de reação.

Não foram constatados produtos de hidrogenólise durante estas reações. Este resultado indica mais uma vez que a coordenação preferencial do substrato na superfície das nanopartículas de Ir(0)₃₀₀ pode ser a η^1 (núcleo aromático e átomo de oxigênio coordenados) a qual favorece preferencialmente a hidrogenação do anel aromático frente ao grupo carbonila. De alguma forma as nanopartículas recobertas de Ir (0) podem estar gerando uma estabilização extra na espécie adsorvida tipo η^1 seja por efeitos eletrônicos ou estéricos, aumentando assim, a seletividade do sistema frente à hidrogenação do anel aromático.

A reação de hidrogenação da 1,3-dibenzilcetona (Tabela 14, entrada 4) rendeu uma variedade de produtos, dentre eles as cetonas mono-hidrogenada (apenas 1 anel aromático hidrogenado) e di-hidrogenada (dois núcleos hidrogenados) bem como os álcoois mono e di-hidrogenados.

Tabela 14. Hidrogenação de cetonas aromáticas catalisadas por nanopartículas de Ir(0)₃₀₀ a 75 °C, S/C=250 e 5 atm constante de hidrogênio molecular

Entrada	Substrato	Produtos ^a	t (h) ^a	F.R. ^b
1		 (35)  (18)  (41)  (6)	16	15,6(30)
2		 (92)  (<1)  (7)	14	17,8(34)
3		 (90)  (10)	12	21(40)
4		 (38)  (52)  (5)  (4)	16	15,6(30)

^aTempo necessário para 100% de conversão do substrato. ^bFrequência de rotação dada por $n^\circ\text{mol}[\text{substrato}]/n^\circ\text{mol}[\text{Ir}(0)] \cdot \text{h}^{-1}$. Os valores em parênteses representam a frequência de rotação corrigida para os 52% de átomos expostos na superfície de uma nanopartícula com 2,1 nm de diâmetro, calculado teoricamente.

Através dos mecanismos de adsorção propostos é possível sugerir que o álcool totalmente hidrogenado pode ser derivado preferencialmente do álcool mono-hidrogenado, uma vez que a adsorção do composto carbonílico di-hidrogenado não tem a estabilidade extra promovida pela coordenação do núcleo aromático à superfície metálica e, além disso, o efeito estérico dos dois grupos alquila deve ser outro fator determinante na obtenção do maior rendimento deste produto, uma vez que para a formação do álcool totalmente hidrogenado seria necessária uma nova coordenação do grupo carbonílico da cetona di-hidrogenada.

7.3 Conclusões

As nanopartículas de Ir(0) mostraram ser também um eficiente catalisador para a reação de hidrogenação dos mais variados compostos aromáticos funcionalizados.

Os resultados sugerem que o processo de hidrogenação é mais sensível a fatores estruturais do que eletrônicos. Reações de hidrogenação de substratos contendo grupos eletro-doadores ou eletro-retiradores levaram o mesmo tempo para a total conversão do substrato e, em ambos os casos, produtos de hidrogenólise foram obtidos.

A concomitante hidrogenólise dos di-álcoois aromáticos deve estar ocorrendo preferencialmente quando o substrato aromático ainda está coordenado na superfície metálica, ou seja, a quebra da ligação C-OH se dá enquanto o substrato não está hidrogenado no núcleo aromático, gerando então monoálcoois aromáticos que por sua vez geram benzeno, que é finalmente convertido em cicloexano. Este mecanismo de coordenação do anel aromático à superfície da partícula e seus possíveis equilíbrios de adsorção e desorção de produtos pode ser compreendido analisando o mecanismo proposto por Horiuti e Polanyi.

Na reação de hidrogenação do benzaldeído foi obtido como único produto o álcool benzílico, sugerindo um preferencial modo de coordenação do substrato à

superfície metálica da nanopartícula através do grupo carbonila, gerando apenas um único produto de hidrogenação.

Nas reações de hidrogenação de cresóis foi possível concluir que as taxas de hidrogenação de todos os cresóis, até aproximadamente 70% de conversão, são praticamente idênticas. Isto difere da literatura onde cita que a ordem de reatividade de cresóis cresce na ordem $p > m > o$ ¹⁴⁹. Isto sugere que mesmo que as nanopartículas apresentem um caráter mais de catalisador de superfície do que molecular elas não assumem totalmente as características de um catalisador heterogêneo clássico.

Na reação de hidrogenação da acetofenona foi observada uma alta seletividade, em torno de 35%, na hidrogenação do anel aromático frente ao grupo carbonila. Geralmente esta seletividade fica em torno de 10 % a baixíssimas conversões do substrato. As geometrias de adsorção da acetofenona são assumidas como o fator determinante do controle da decomposição e da seletividade em reações de hidrogenação.

8. HIDROGENAÇÃO COMPETITIVA DE ALQUILBENZENOS

8.1 Introdução

Espera-se que nanopartículas de metais de transição apresentem propriedades intermediárias entre aglomerados metálicos e o simples elemento do qual elas são compostas¹⁵⁵. Vários fatores podem influenciar fortemente na performance catalítica (atividade e seletividade) de nanopartículas de metais de transição, como tamanho, forma, dispersão, estrutura superficial e composição¹⁵⁶. Evidentemente se faz necessário o uso de métodos de análise estrutural como EXAFS, MET, XRD, SAXS, etc, os quais podem fornecer importantes informações a respeito da composição das nanopartículas de metais de transição e permitir uma melhor compreensão das transformações promovidas por estes catalisadores a nível molecular¹⁵⁷. Entretanto, este conhecimento estrutural pode também ser relacionado e acessado através do uso de sondas químicas (reações padrão).

Em particular o estudo da reação de hidrogenação competitiva de alquilbenzenos deve permitir o acesso às relações entre as taxas de reação na superfície e a estrutura molecular em paralelo com a estabilidade da superfície de um complexo em um clássico catalisador heterogêneo¹⁵⁸. Contudo, o uso de Relações Lineares de Energia Livre (RLEL) em reações catalíticas heterogêneas tem sido menos aplicado quando comparado com reações catalíticas homogêneas. Isto pode estar relacionado com a dificuldade de acesso separado aos efeitos estéricos e eletrônicos devido a heterogeneidade dos sítios catalíticos e das condições reacionais. O que atualmente é assumido é que o efeito total observado é determinado por ambos os fatores estérico e eletrônico¹⁵⁹. Mesmo assim, alguns resultados interessantes foram obtidos, por exemplo, no estudo da reação de hidrogenação de mono-alkilbenzenos catalisada por Ru metálico em metanol¹⁶⁰. Foi concluído que a taxa de reação é dependente dos efeitos eletrônicos e que as espécies adsorvidas são estabilizadas por substituintes eletrodadores seguindo o mecanismo de Horiuti-Polanyi (Figura 45, seção 5.2). Além disso, em catalisadores clássicos heterogêneos a atividade catalítica frente à reação de hidrogenação de alquilbenzenos é menor comparada ao benzeno, uma vez que substratos com grupos volumosos podem assumir diferentes modos de adsorção com a superfície metálica bem como com o suporte do catalisador¹⁶¹. Recentemente foi

mostrado que a reação de hidrogenação em fase gasosa do benzeno e do tolueno pode ser utilizada para estudar a estrutura eletrônica de catalisadores suportados de metais de transição coloidais¹⁶². Neste caso é assumido que ambos benzeno e tolueno estão competindo pelo mesmo sítio catalítico e com um modo de adsorção similar, ou seja, através da ligação *pi* aromática embora com diferentes forças de coordenação. Os estudos concluíram que o efeito indutivo do grupo metila presente no tolueno é somente importante se este estiver, no modo de adsorção, inclinado perante a superfície metálica e o efeito estérico do grupo metila dificulta a coordenação do substrato com o sítio catalítico, ou seja, o tolueno torna-se mais difícil de ser reduzido do que o benzeno¹⁶³.

Como citado anteriormente, as nanopartículas de metais de transição diferem de catalisadores heterogêneos por apresentarem uma homogênea distribuição de tamanho, composição bem definida e reprodutibilidade sintética e catalítica. Entretanto, sabe-se muito pouco a respeito dos mecanismos envolvidos em reações de hidrogenação, mas assume-se que estas partículas apresentem formas de adsorção e reação mais similares às de catalisadores heterogêneos do que homogêneos.

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos no estudo da influência do efeito estérico de substituintes no anel aromático através de reações competitivas de mono-alkilbenzenos catalisadas por nanopartículas de Ir(O)₃₀₀ e comparados com catalisadores heterogêneos clássicos.

8.2 Resultados e Discussão

8.2.1 Considerações Iniciais

Em reações de hidrogenação de arenos catalisadas por clássicos catalisadores de metais de transição a taxa inicial de reação pode ser expressa pela Equação 33 (reação monomolecular irreversível na superfície).

$$-\left(\frac{d[\text{Areno}]}{dt}\right)_0 = \frac{k_{\text{Areno}} K_{\text{Areno}} P_H}{1 + K_{\text{Areno}} [\text{Areno}]}$$

Equação 33

onde P_H é a pressão de hidrogênio, k a constante cinética da reação, K é a constante do equilíbrio de adsorção. Experimentalmente é muito difícil separar a constante de equilíbrio de adsorção da constante cinética. Sendo assim, podemos obter uma nova constante (K_{obs}) realizando reações de hidrogenação competitivas entre monoalquilbenzenos A e B, obtendo a Equação 34.

$$\frac{d[B]}{d[A]} = \frac{k_B K_B [B]}{k_A K_A [A]}$$

Equação 34.

Que pode ser melhor escrita por:

$$\frac{k_B K_B}{k_A K_A} = \frac{\log(1 - X_B)}{\log(1 - X_A)}$$

Equação 35.

onde X_A e X_B são as conversões dos respectivos arenos A e B. A razão $\frac{k_B K_B}{k_A K_A}$, que possui ambos os parâmetros cinético e termodinâmico, corresponde a constante de seletividade (S_{BA}) de acordo com as concentração de A e B respectivamente¹⁶⁴.

A estratégia empregada neste estudo foi investigar as taxas de reação relativas para a hidrogenação de vários mono-alkilbenzenos (tolueno, etilbenzeno, *iso*-propilbenzeno, *sec*-butilbenzeno e *terc*-butilbenzeno). As taxas de reação relativas foram obtidas através da reação competitiva entre o tolueno (substrato adotado como padrão) e os outros mono-alkilarenos *assumindo que todos os sítios catalíticos estão acessíveis para ambos os substratos e que estes estão sendo adsorvidos e hidrogenados nos mesmos sítios catalíticos e através dos mesmos modos de adsorção*. O benzeno não foi adotado como substrato padrão uma vez que sua taxa de hidrogenação é muito maior do que os mono-alkilarenos mais estericamente impedidos.

Para a comparação dos resultados foram escolhidas as nanopartículas preparadas através da redução promovida por hidrogênio molecular dos precursores organometálicos $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ disperso em BMI.PF_6 ($[\text{Ir}(0)]\text{LI}$)¹⁶⁵ (seção experimental 9.3) e $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ na presença do surfactante (Aliquat 386)($[\text{Rh}(0)]\text{Surf}$)⁵⁸, uma vez que ambos os sistemas foram caracterizados como nanopartículas monodispersas, estáveis e ativas na reação de hidrogenação de arenos. Além disso, foram utilizadas também, a título de comparação, nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]\text{LI}$ e $[\text{Ru}(0)]\text{LI}$ preparadas em BMI.PF_6 as quais não são estáveis durante a reação de hidrogenação de arenos (formando aglomerados metálicos). Como não poderia deixar de faltar, foram utilizados catalisadores heterogêneos clássicos para a comparação como PtO_2 (catalisador de Adams, ACROS), Rh/Alumina (5 %, Strem Chemicals), Ru/Alumina (5 %, Strem Chemicals), e Pd/C e Rh/C (5 %, Degussa).

8.2.2 Reações de Hidrogenação Competitivas: Determinação da Constante de Seletividade (S)

Primeiramente foram realizadas reações competitivas do tolueno com cada um dos outros mono-alkilbenzenos catalisada por $[\text{Ir}(0)]\text{LI}$. Os resultados obtidos por

cromatografia gasosa foram coletados e foram colocados em um gráfico de logaritmo de $(1-X_A)$ versus logaritmo de $(1-X_B)$, onde X_A e X_B são respectivamente as conversões dos substratos A e B (Gráfico 59).

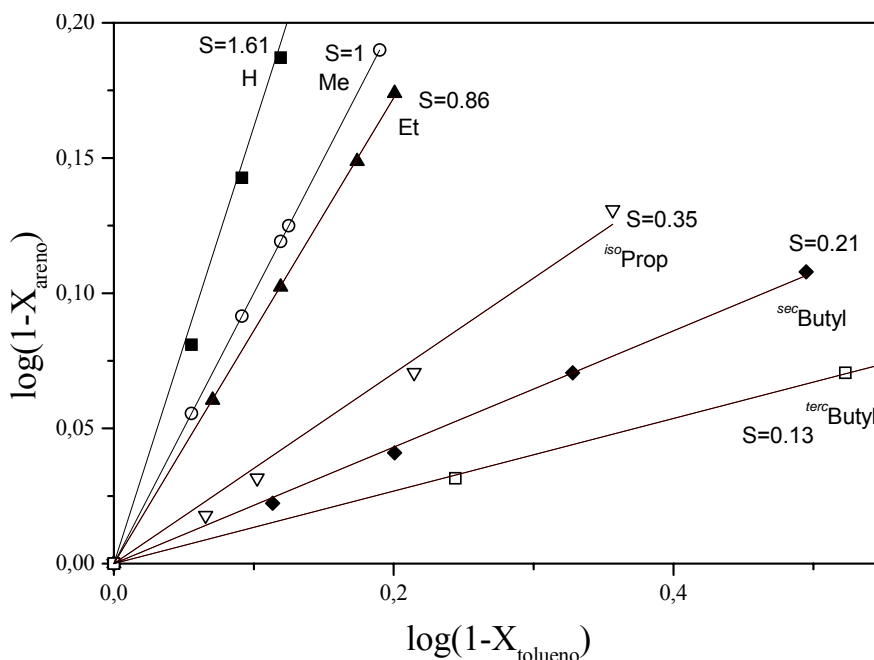


Gráfico 59. Reações de hidrogenação competitivas entre o tolueno e os demais mono-alkilbenzenos a 75 °C, 5 atm de hidrogênio catalisadas por $[Ir(0)]IL$. A seletividade (S) é o coeficiente angular de cada reta.

As seletividades (S , $\frac{k_B K_B}{k_A K_A}$) obtidas nos experimentos de reações de hidrogenação competitivas promovida por $[Ir(0)]IL$, $[Rh(0)]LI$, $[Ru(0)]LI$, $[Rh(0)]Surf$. e pelos outros catalisadores, PtO_2 , $Rh/Alumina$, $Ru/Alumina$ e Pd/C estão resumidos na Tabela 15.

Analisando os resultados (Tabela 15 e Gráfico 59), torna-se evidente que a constante de seletividade (S), para as reações de hidrogenação competitivas de mono-alkilbenzenos, é aparentemente uma função do impedimento estérico promovido pelos diferentes grupos alquila substituídos no anel aromático.

Tabela 15. Reações de hidrogenação competitivas entre o tolueno e os demais mono-alkuilbenzenos a 75 °C, 5 atm de hidrogênio catalisada por diferentes sistemas mostrando a constante de seletividade (*S*) obtida.

Areno/Catalisador	[Ir(0)]	[Ru(0)]	[Rh(0)]	Rh/C	[Rh(0)]	Rh/Al ₂ O ₃	Ru/Al ₂ O ₃
	IL	IL	IL		Surf.		
Benzeno	1.61	3.41	5.11	2.80	5.13	3.45	4.00
Tolueno	1	1	1	1	1	1	1
Etilbenzeno	0.86	0.73	0.73	0.94	0.65	0.92	0.95
Isopropilbenzeno	0.35	0.28	0.30	0.32	0.17	0.51	0.32
Sec-butilbenzeno	0.21	0.17	0.14	0.20	0.07	0.35	0.19
Terc-butilbenzeno	0.13	0.11	0.07	0.16	0.05	0.12	0.11

Baseado nas seletividades obtidas pode-se afirmar que as nanopartículas de Iridio ([Ir(0)]LI) apresentam uma maior seletividade em relação as nanopartículas de Rh e Ru, principalmente nas reações de hidrogenação de mono-alkuilbenzenos mais impedidos estericamente. A variação entre os valores de *S* de um substrato para o outro variam uniformemente a partir do etilbenzeno até o *terc*-butilbenzeno, enquanto que para os demais catalisadores, mesmo que a variação de seletividade seja alta entre benzeno e tolueno, para os demais mono-alkuilbenzenos a variação é muito pequena. É possível notar também que as nanopartículas de Rh e Ru sintetizadas em BMI.PF₆ apresentam valores de seletividade bem diferenciados dos respectivos catalisadores heterogêneos suportados.

Este estudo é interessante pois a partir dos valores de seletividades obtidos entre os pares de reações competitivas entre mono-alkuilbenzenos e tolueno pode-se prever como será a reação competitiva entre os pares de diferentes mono-alkuilbenzenos, ou seja, analisado o Gráfico 59 pode-se, por exemplo, simular teoricamente que a reação entre o etilbenzeno (*S* = 0,86) e benzeno (*S* = 1.61) resultará em um valor de *S* aproximadamente em torno de 1,9 ($S_{\text{benzeno}}/S_{\text{etilbenzeno}}$). Este valor, considerando os erros experimentais envolvidos nessas reações, pode ser considerado satisfatório, uma vez que o valor obtido experimentalmente para a reação de hidrogenação competitiva do

benzeno *versus* etilbenzeno apresentou um valor de $S = 1,6$ conforme visto no Gráfico 60.

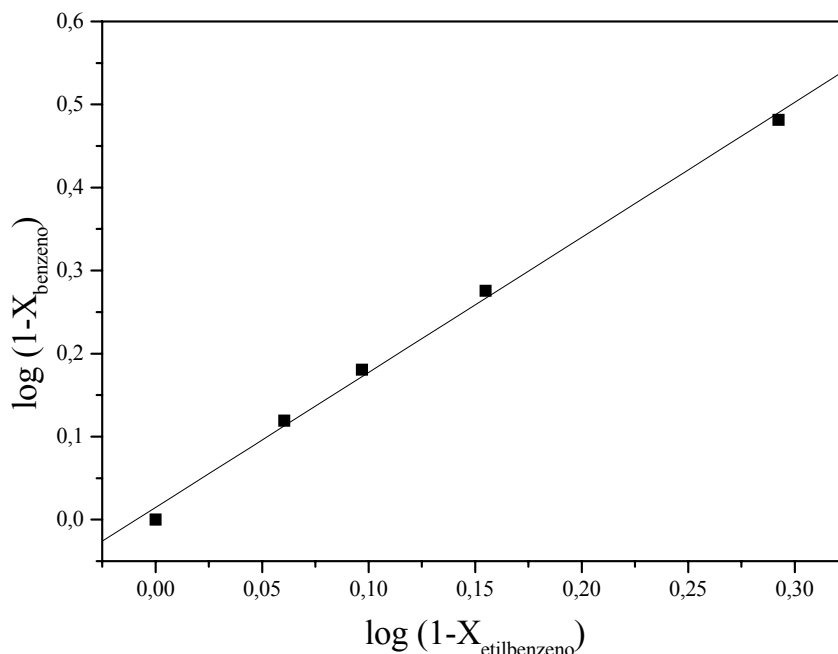


Gráfico 60. Hidrogenação competitiva entre benzeno e etilbenzeno catalisada por $[Ir(0)]LI$ a $75\text{ }^{\circ}C$ e 5 atm de hidrogênio. A inclinação da reta representa o valor de seletividade (S).

Uma vez testada frente a um único par de substratos (etilbenzeno *versus* benzeno) foi importante realizar outros experimentos para verificar com certeza se as reações de hidrogenação competitivas entre mono-alkilbenzenos *versus* tolueno poderiam ser utilizadas como sonda química para os demais pares de reações competitivas entre os outros alquilarenos. Assim sendo, foi realizado o experimento de hidrogenação competitiva entre benzeno e isopropilbenzeno onde o S esperado é de 4,6.

A reação de hidrogenação competitiva entre benzeno e isopropilbenzeno (Gráfico 61) resultou em um valor de S igual a 4,8. Este valor corrobora perfeitamente com o valor esperado, indicando mais uma vez a validade do sistema.

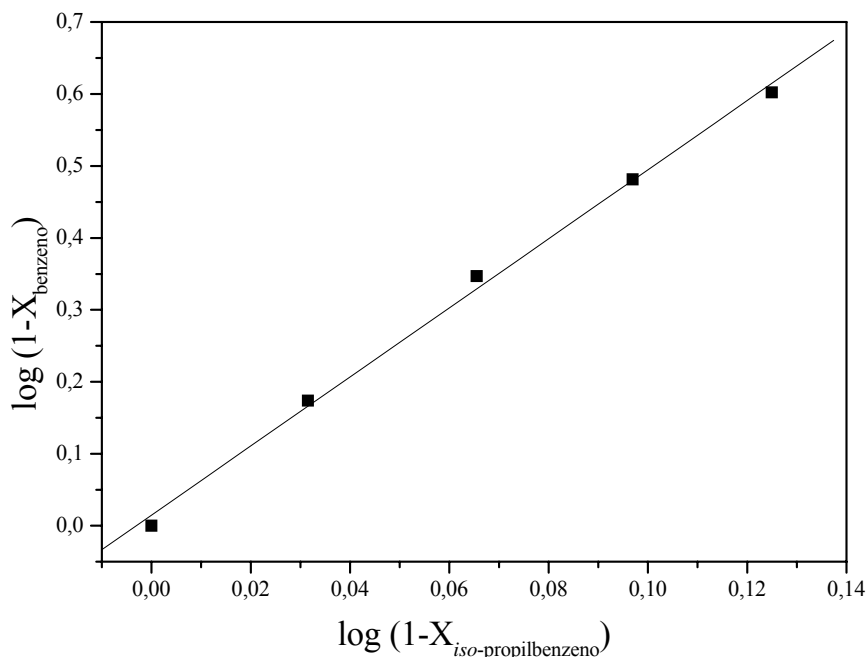


Gráfico 61. Hidrogenação competitiva entre benzeno e iso-propilbenzeno catalisada por $[\text{Ir}(0)]\text{LI}$ a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 5 atm de hidrogênio. A inclinação da reta representa o valor de seletividade (S).

Uma vez que para a realização destes estudos de reações de hidrogenação competitivas entre mono-alkilbenzenos foi considerado que ambos os substratos em competição estariam “disputando”, sob as mesmas condições reacionais, os mesmos sítios catalíticos, foram realizados experimentos em separado para verificar se um dos substratos presentes na reação competitiva realmente reduz ou não a taxa de hidrogenação do outro substrato, ou seja, foram testadas as reações isoladas de hidrogenação tanto de benzeno como de tolueno e comparadas frente as reações competitivas contendo ambos os substratos (Gráfico 62). É possível notar que as taxas de hidrogenação do benzeno isolado (que era de $8,4\text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) caiu para $2,6\text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ com a presença de tolueno no meio reacional, o mesmo acontecendo para o tolueno, que isoladamente tinha uma taxa de $4,5\text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e com a presença de benzeno na reação competitiva caiu para $1,0\text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

Este resultado mostra claramente que ambos benzeno e tolueno estão competindo pelos mesmos sítios catalíticos uma vez que um substrato presente na

mesma reação que o outro promove uma significativa redução nas taxas de hidrogenação.

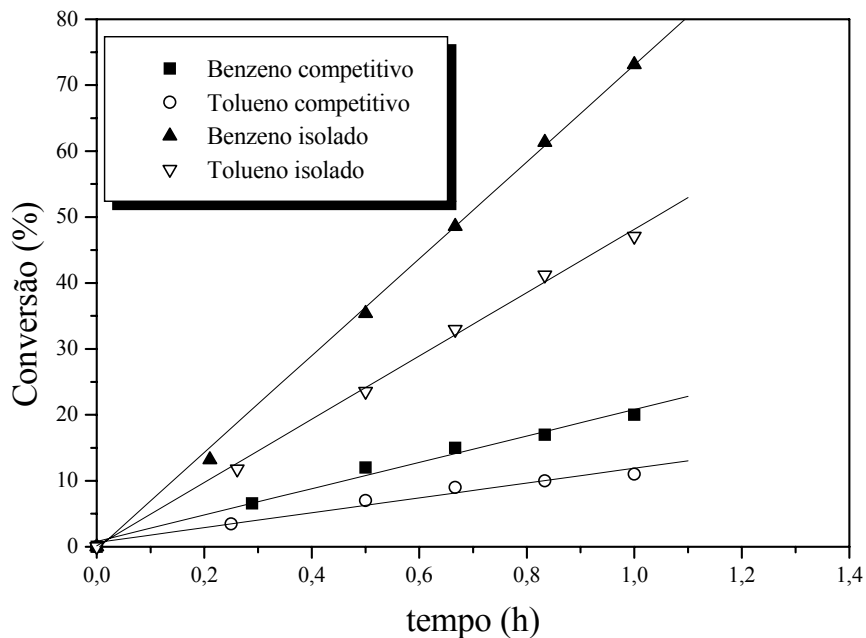


Gráfico 62. Curvas de hidrogenação competitivas e isoladas (conversão x tempo) dos substratos benzeno e tolueno mostrando o efeito da competição pelos sítios catalíticos nas velocidades de reação.

8.2.3 Relações lineares de Energia Livre

A compreensão da dependência da reatividade através de muitas variáveis da reação, como estrutura dos substratos envolvidos, temperatura e pressão, vem sendo, com o passar dos anos, um dos grandes desafios da química moderna. A previsão quantitativa dos resultados experimentais a partir das diversas teorias existentes é ainda um grande objetivo para o futuro. Com isto em mente, várias investigações têm sido feitas para colocar quantitativamente conceitos qualitativos bem estabelecidos como um passo fundamental para teorias mais precisas. Durante o passar dos anos, a constante acumulação de dados cinéticos e termodinâmicos como taxas de equilíbrio e de reação têm levado a um grande número de correlações empíricas. Estas prometem simplificar

os problemas teóricos permitindo focar nossa atenção apenas em uma ou duas variáveis reacionais, enquanto que as demais são mantidas essencialmente como constantes.

A forma genérica para estas correlações é uma relação linear entre os logaritmos das constantes das taxas de equilíbrio para uma reação (A) frente a uma segunda reação (B) sujeitas às mesmas variações de estrutura de reagentes e condições reacionais. Esta relação deve ser expressa pela equação:

$$\log k_B = m \log k_A + c$$

Equação 36.

onde k_B e k_A são correspondentes às constantes taxas de reação ou equilíbrio, m é a inclinação da reta e c é a interceptação da reta obtida no eixo y.

As constantes de equilíbrio (K) estão relacionadas com a energia livre padrão da reação (ΔG^0) pela equação:

$$\log K = -(\Delta G^0 / 2,3RT)$$

Equação 37.

Analogamente, a taxa constante da reação (k) e a energia de ativação (ΔG^\ddagger) estão relacionadas de acordo com a teoria do estado de transição por:

$$\log k = \log \frac{RT}{Nh} - \frac{\Delta G^\ddagger}{2,3RT}$$

Equação 38.

onde N é o número de Avogadro e h a constante de Planck.

A Equação 36 é equivalente a uma relação linear entre a variação da energia livre padrão e as taxas de reação e pode também ser representada por:

$$G_B = m' \Delta G_A + c'$$

Equação 39.

A similaridade das equações 37 e 38 provêem uma explicação para a correlação de ambos os dados de equilíbrio e taxa de reação. Para a validade destas equações deve-se inferir mais, uma vez que as variáveis em questão operam através de cada uma das séries reacionais da mesma maneira. Isto significa basicamente que deve ser considerado que o mecanismo da reação não sofre alterações durante o percurso da mesma em cada série de reações e que os parâmetros derivados a partir das relações pode provir uma medida quantitativa de cada variável e seu respectivo efeito.

Sendo assim, uma relação entre séries reacionais bem estabelecidas, permite prever as desconhecidas reatividades de cada elemento da série e, mais do que isso, correlacioná-las, seja através de parâmetros eletrônicos dos elementos da série, ou de parâmetros estéricos.

Há aproximadamente 70 anos atrás, Hammet¹⁶⁶ encontrou empiricamente que as constantes de taxa de reação e equilíbrio, de compostos derivados do benzeno substituídos nas posições *meta* e *para*, podem ser correlacionadas através da equação:

$$\log k_{rel} = \rho\sigma$$

Equação 40.

onde ρ é um fator de proporcionalidade caracterizando a reação e σ é uma constante relacionada a um substituinte na posição *meta* ou *para*. Os valores da constante σ foram derivados a partir das constantes de dissociação de ácidos benzóicos substituídos para os quais o valor de ρ foi tomado como sendo igual a unidade. Mais tarde, Taft¹⁶⁷ propôs uma equação similar correlacionando a reatividade de compostos alifáticos:

$$\log k_{rel} = \rho^* \sigma^*$$

Equação 41.

Para equação de Hammett o composto de referência é um derivado do benzeno não substituído ($\sigma_H = 0$) e para a equação de Taft o composto de referência é o derivado do benzeno metilado ($\sigma_{Me}^* = 0$).

Uma das melhores maneiras para expressar os efeitos estéricos impostos por diferentes grupos alquila como substituintes e relacioná-los com os dados cinéticos é correlacioná-los com os parâmetros de Taft (E_S)^{167, 168}, que são uma função linear dos raios de van der Waals e independentes de efeitos eletrônicos. Outra correlação possível de ser aplicada é utilizando os parâmetros de Charton (ν), os quais levam em conta os valores obtidos por Taft e os raios de van der Waals¹⁶⁹.

Os resultados obtidos através de reações competitivas de mono-alkilbenzenos (k_{rel}) utilizando o tolueno como padrão ($\sigma_{Me}^* = 0$) foram correlacionados com os parâmetros de Taft (E_S) e são mostrados no Gráfico 66.

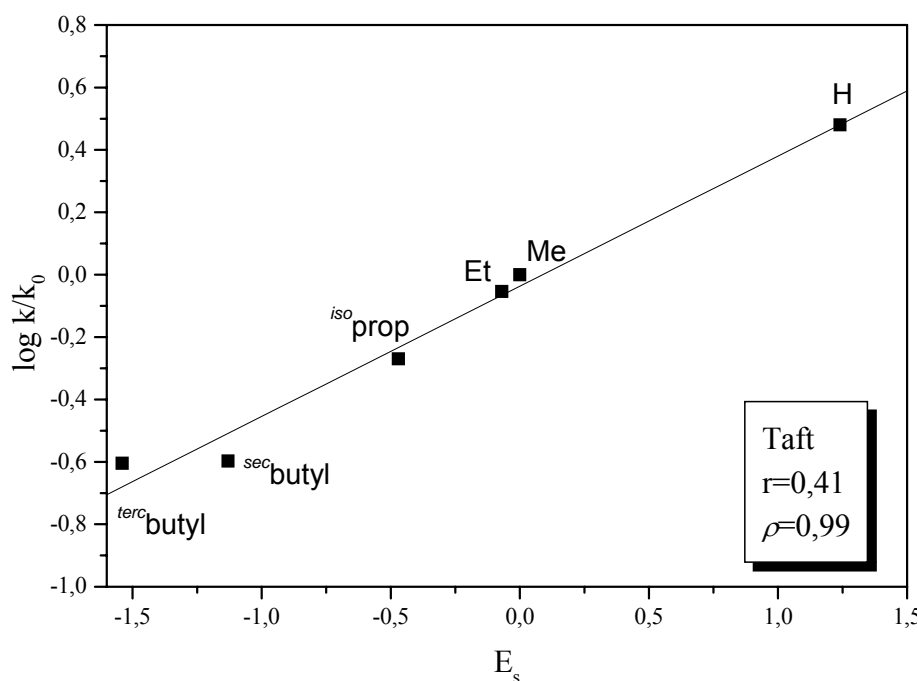


Gráfico 63. *log das conversões relativas comparado frente aos parâmetros de Taft (E_S) das reações individuais de mono-alkilarenos catalisada por nanopartículas de Ir (0)(tolueno considerado como padrão).*

Foi possível perceber que os valores obtidos de k_{rel} mostram uma boa correlação linear ($r=0,97$) com os parâmetros estéricos de Taft com uma inclinação de 0,46 (ρ), indicando que a taxa de reação total ($K_{adsorção} + k_{cinético}$) para as reações competitivas de mono-alkilbenzenos é dependente do impedimento estérico promovido pelos variados grupos alquila.

Além disso, foram realizados experimentos individuais de hidrogenação (não-competitivos) dos mesmos mono-alkilbenzenos e os resultados individuais obtidos foram intercruzados e relacionados frente aos parâmetros estéricos de Taft e Charton. Os resultados foram praticamente os mesmos para as coeficientes de correlação frente aos parâmetros de Taft, com uma inclinação de $\rho=0,41$, e uma correlação de $r=0,99$ (Gráfico 63) e aos parâmetros de Charton ($\rho=0,93$ e $r=0,98$) (Gráfico 64). O Gráfico 65 mostra, de uma forma mais clara, as frequências de rotação para os vários mono-alkilbenzenos no início da reação de hidrogenação individual, em função dos diferentes substituintes alquila no anel aromático.

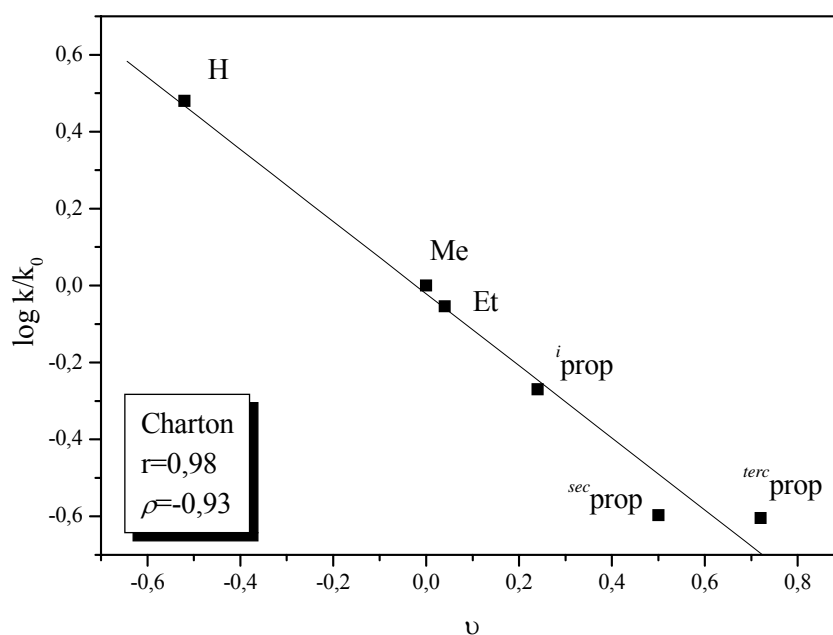


Gráfico 64. *log das conversões relativo comparado frente aos parâmetros de Charton (σ) das reações individuais de mono-alkilarenos catalisada por nanopartículas de Ir (0)(tolueno considerado como padrão).*

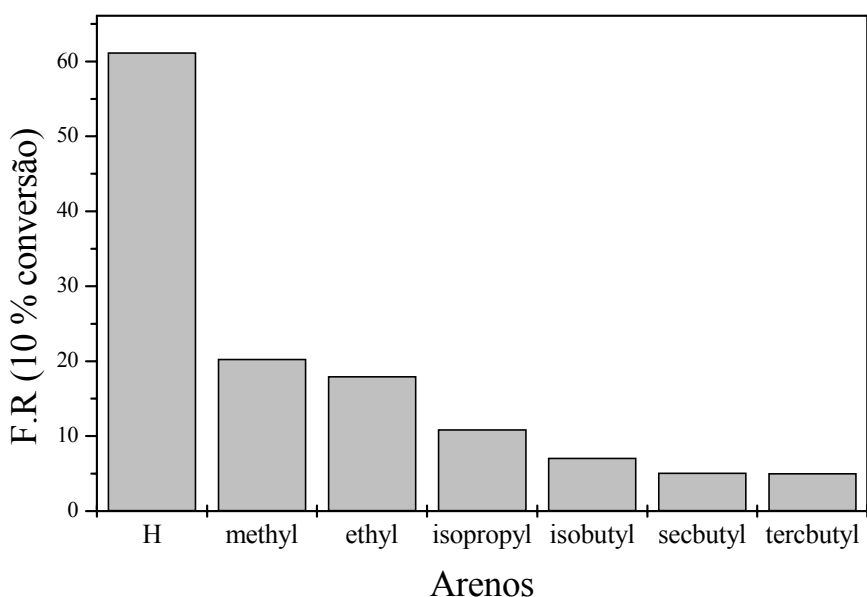


Gráfico 65. *Freqüências de rotação a 10 % de conversão obtidas nas reações isoladas dos mais variados mono-alkilbenzenos catalisada por nanopartículas de Ir(0) a 75 °C e 5 atm constante de hidrogênio molecular.*

É possível notar claramente que à medida que o grupo alquila torna-se volumoso as freqüências de rotação caem consideravelmente seguindo uma ordem que é mais bem visualizada nos gráficos onde são correlacionados os valores de conversões relativas entre mono-alkilbenzenos e os parâmetros estéricos tanto de Taft quanto de Charton.

Foram realizados estudos com outros catalisadores sob as mesmas condições reacionais a fim de comparar os resultados obtidos com as nanopartículas de Ir(0). Os resultados do $\log \left(\frac{k_B K_B}{k_A K_A} \right)$ foram correlacionados frente aos parâmetros de Taft e Charton e são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16. Logaritmos das conversões relativas obtidos frente a reações de hidrogenação competitivas de mono-alkilbenzenos nos mais variados sistemas correlacionados com os parâmetros estéricos de Charton e Taft.

Parte 1.								
Entrada	Alquila	Charton (ν)	Taft (E_s)	$\log k_{rel}$. [Ir(0)]IL	$\log k_{rel}$ [Ru(0)]IL	$\log k_{rel}$ [Rh(0)]IL	$\log k_{rel}$ Rh/C	$\log k_{rel}$ [Rh(0)]Surf
1	H	-0.04	1.24	0.301	0.477	0.70	0.48	1.00
2	Me	0	0	0	0	0	0	0
3	Et	0.12	-0.07	-0.12	-0.30	-0.17	-0.07	-0.17
4	ⁱ Prop	0.20	-0.47	-0.48	-0.42	-0.55	-0.46	-0.70
5	^s But	0.46	-1.13	-0.60	-0.72	-0.93	-0.65	-1.07
6	^t But	0.68	-1.54	-0.98	-0.95	-1.28	-0.70	-1.20

Parte 2								
Entrada	Alquil	Charton (ν)	Taft (E_s)	$\log k_{rel}$ Rh/Al ₂ O ₃	$\log k_{rel}$ Ru/Al ₂ O ₃	$\log k_{rel}$ Ru/C	$\log k_{rel}$ Pd/C	$\log k_{rel}$ PtO ₂
1	H	-0.04	1.24	0.544	0.620	0.342	0.447	0.447
2	Me	0	0	0	0	0	0	0
3	Et	0.12	-0.07	-0.079	-0.080	-0.263	-0.032	-0.062
4	ⁱ Prop	0.20	-0.47	-0.602	-0.367	-0.324	-0.376	-0.602
5	^s But	0.46	-1.13	-0.832	-0.720	-0.556	-0.637	-0.860
6	^t But	0.68	-1.54	-0.954	-0.884	-0.662	-0.669	-1.146

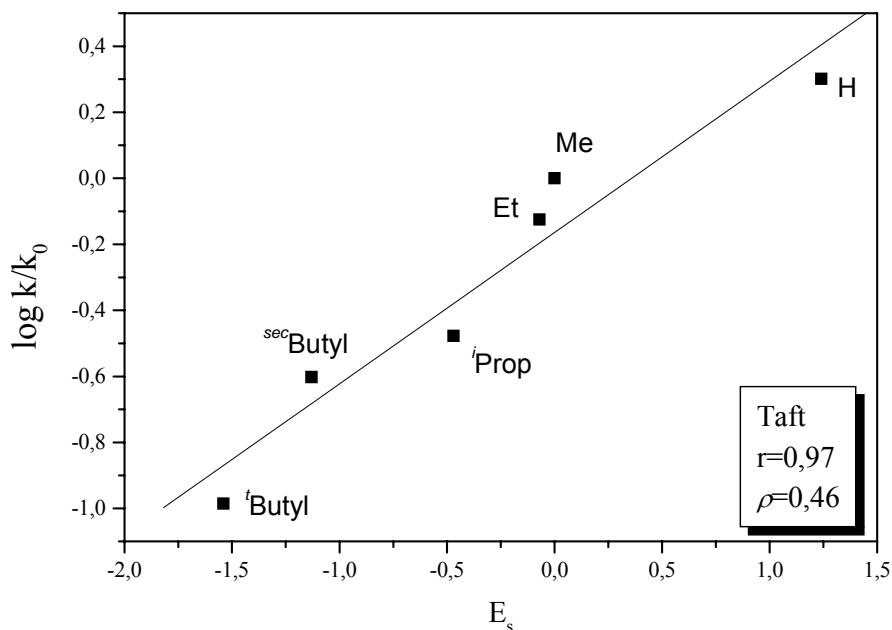


Gráfico 66. Relação entre as conversões relativas e os parâmetros estéricos de Taft (E_s) para reações competitivas entre tolueno e vários mono-alkilbenzenos catalisada por nanopartículas de $Ir(0)_{300}$ a 75 °C e 5 atm constante de hidrogênio molecular.

A partir dos resultados obtidos com as correlações de $\log \frac{k_B K_B}{k_A K_A}$ frente aos parâmetros de Charton e Taft concluímos que as reações de hidrogenação de mono-alkilbenzenos, utilizando os outros sistemas catalíticos indicados na Tabela 16, são influenciadas, assim como o sistema catalisado pelas nanopartículas de $Ir(0)$, pelo impedimento estérico dos grupos alquila substituintes no anel aromático. Alguns dos gráficos obtidos são mostrados abaixo:

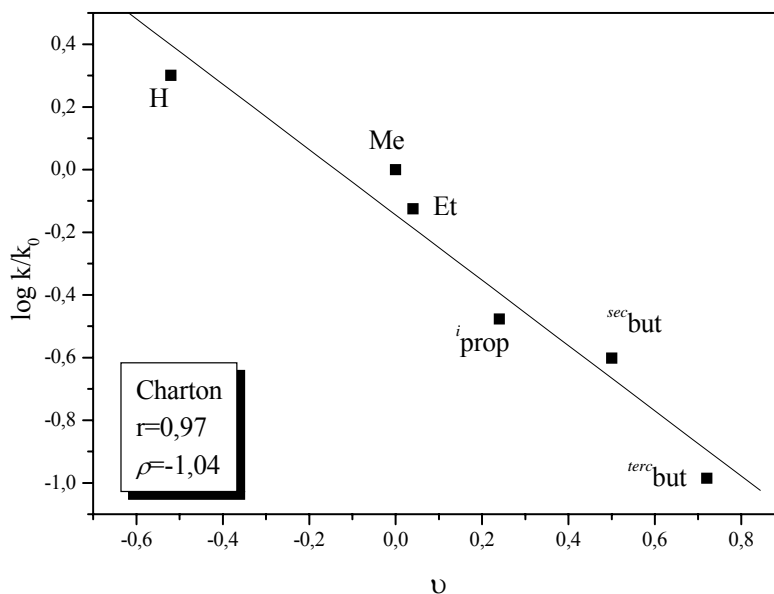


Gráfico 67. Relação entre as conversões relativas e os parâmetros estéricos de Charton (ν) para reações competitivas catalisada por nanopartículas de $\text{Ir}(0)_{300}$ a 75 °C e 5 atm constante de hidrogênio molecular.

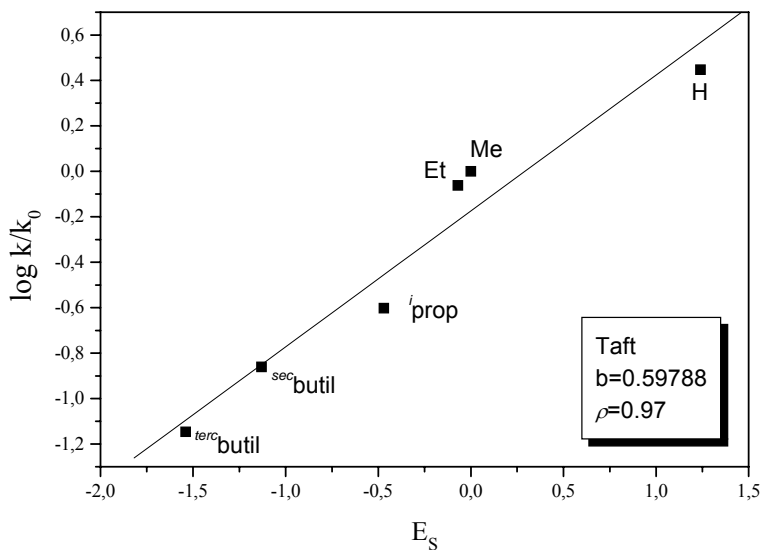


Gráfico 68. Correlação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas frente aos parâmetros estéricos de Taft utilizando o catalisador de Adams (PtO_2) a 75 °C e 5 atm de hidrogênio molecular em condições sem solvente.

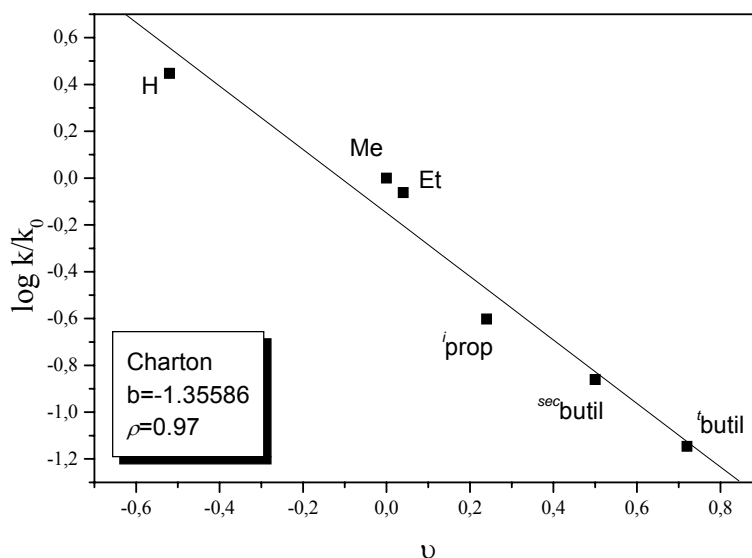


Gráfico 69. Correlação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas frente aos parâmetros estéricos de Charton utilizando o catalisador de Adams (PtO_2) a 75 °C e 5 atm de hidrogênio molecular em condições sem solvente.

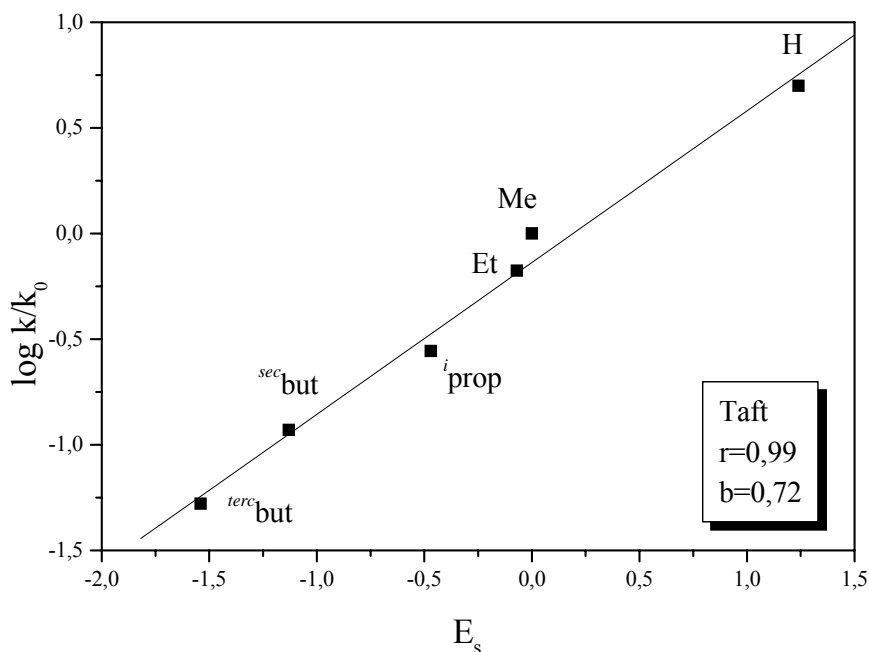


Gráfico 70. Correlação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas frente aos parâmetros estéricos de Taft utilizando nanopartículas de $[Rh(0)]LI$ a 75 °C e 5 atm de hidrogênio molecular em condições sem solvente.

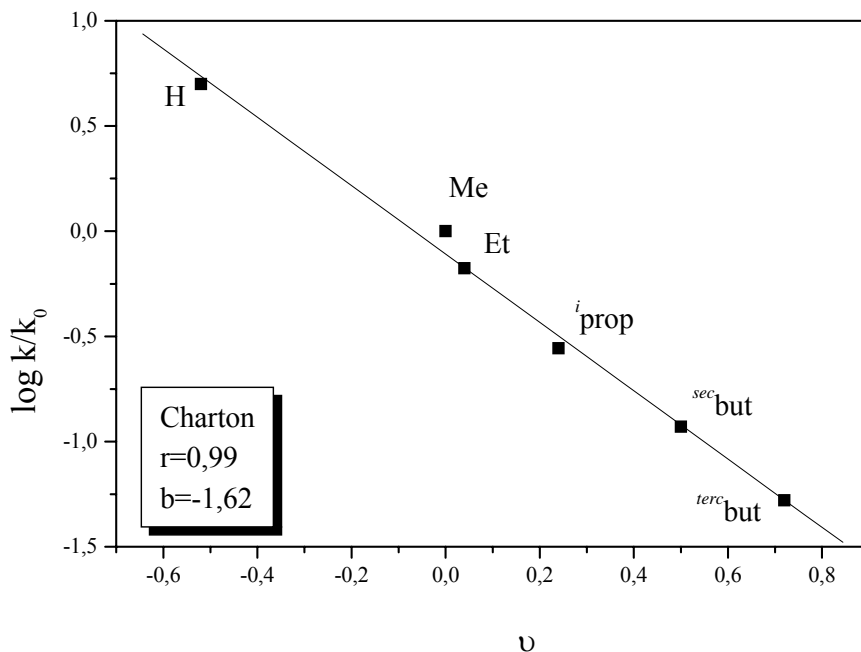


Gráfico 71. Correlação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas frente aos parâmetros estéricos de Charton utilizando nanopartículas de $[Rh(0)]LI$ a 75 °C e 5 atm de hidrogênio molecular em condições sem solvente.

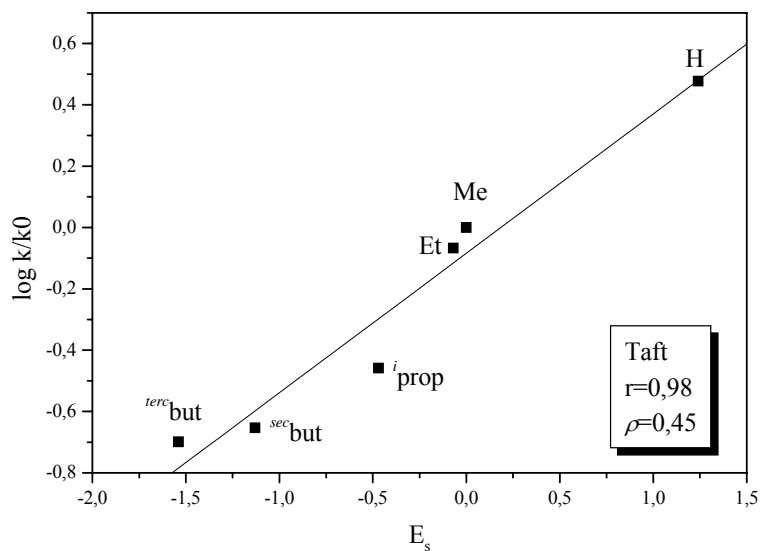


Gráfico 72. Correlação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas entre mono-alkilbenzenos (tolueno como padrão k_0) frente aos parâmetros estéricos de Taft catalisadas por Rh/C a 75 °C e 5 atm de hidrogênio molecular em condições sem solvente.

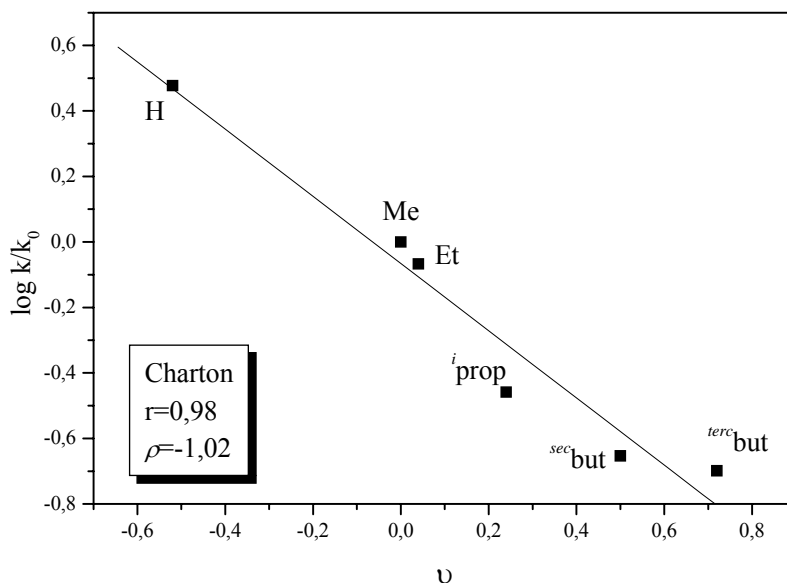


Gráfico 73. . Correlação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas entre mono-alkilbenzenos (tolueno como padrão k_0) frente aos parâmetros estéricos de Charton (ν) catalisadas por Rh/C a 75 °C e 5 atm de hidrogênio molecular em condições sem solvente.

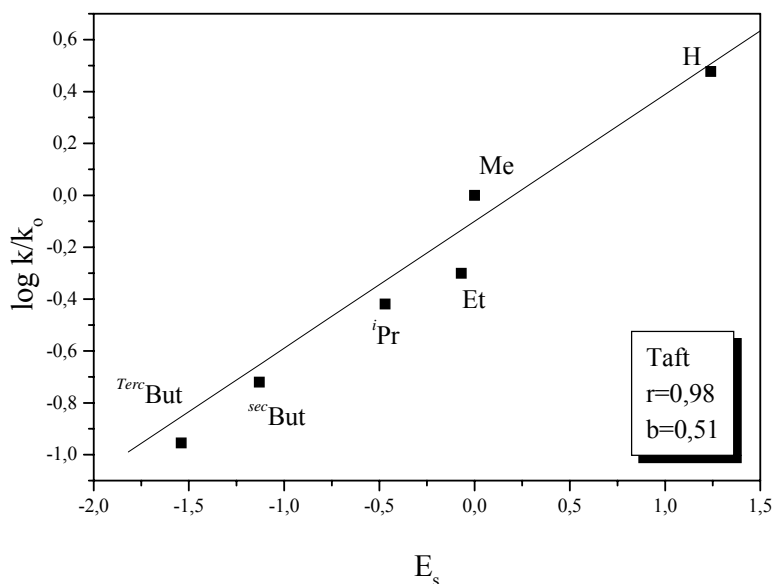


Gráfico 74. Relação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas entre mono-alkilbenzenos (tolueno como padrão k_0) frente aos parâmetros estéricos de Taft catalisadas por nanopartículas de Ru(0) sob as condições padrões de reação.

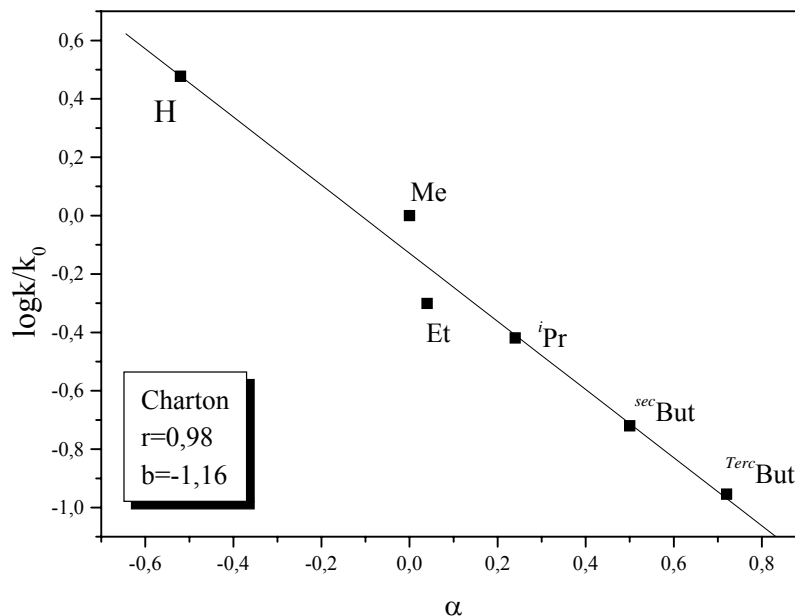


Gráfico 75. Relação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas entre mono-alkilbenzenos (tolueno como padrão k_0) frente aos parâmetros estéricos de Charton catalisadas por nanopartículas de Ru(0) sob as condições padrões de reação.

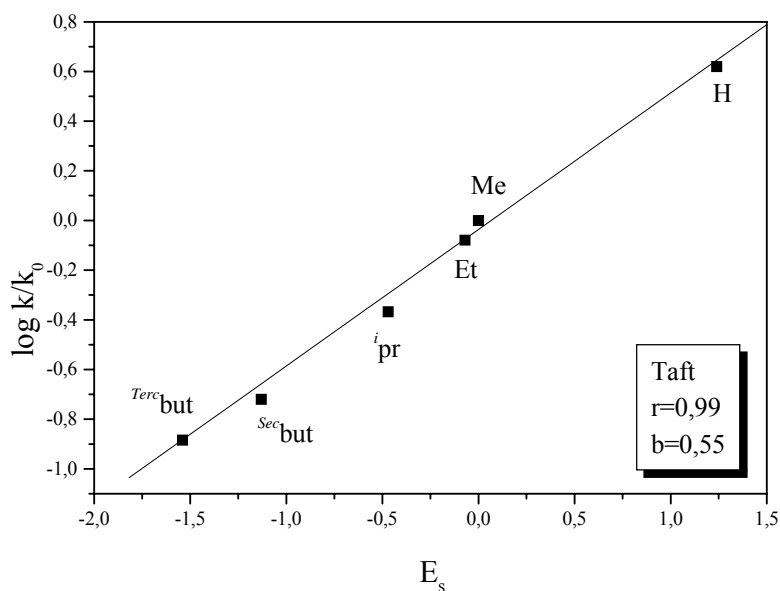


Gráfico 76. Relação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas frente aos parâmetros estéricos de Taft catalisadas por Ru/Al₂O₃ sob as condições padrões de reação.

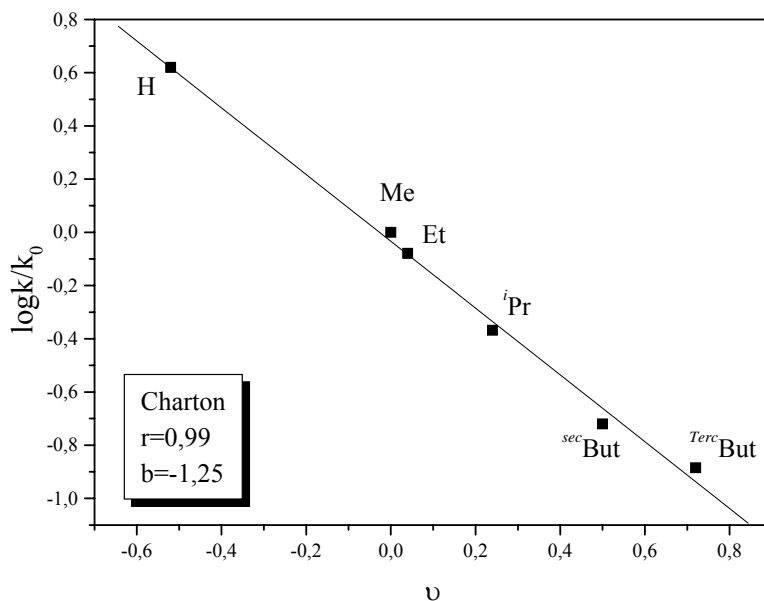


Gráfico 77. Relação das conversões relativas das reações de hidrogenação competitivas frente aos parâmetros estéricos de Charton catalisadas por Ru/Al_2O_3 sob as condições padrões de reação.

Os coeficientes de correlação (ρ) variam de 0,38 no caso de Ru/C (Tabela 17, entrada 5) para 0,82 no caso do $[Rh(0)]Surf.$ (Tabela 17, entrada 8). Pode-se afirmar que quanto maior o coeficiente angular da reta (ρ) maior deve ser a sensibilidade do catalisador aos efeitos estéricos promovidos pelos grupos alquila substituintes. Evidentemente que os desvios significativos dos pontos frente às curvas de Taft-Charton dependem diretamente dos erros experimentais associados. Quando examinados os diferentes catalisadores de Ródio pôde-se notar que aqueles suportados (Tabela 17, entrada 6, 7) são menos sensíveis aos efeitos estéricos do que os catalisadores preparados em $BMI.PF_6$ ou Aliquat-386 (nanopartículas, Tabela 17, entrada 2, 8).

Os coeficientes de correlação (r) variam com valores entre 0,97 e 0,99 os quais são considerados satisfatórios para comprovar que todos os sistemas estão influenciados por efeitos promovidos pela variação dos substituintes alquila no anel aromático em reações de hidrogenação competitivas.

Tabela 17. Coeficientes de correlação (r) e coeficientes angulares (ρ) obtidos através dos resultados indicados na Tabela 16 para os mais variados sistemas catalíticos na reação de hidrogenação competitiva de mono-alkilbenzenos sob as condições padrão de reação.

Entrada	Catalisador	Taft		Charton	
		r	ρ	r	ρ
1	[Ir(0)]IL	0.97	0.46	0.97	-1.04
2	[Rh(0)]IL	0.99	0.72	0.99	-1.62
3	[Ru(0)]IL	0.98	0.51	0.98	-1.15
4	Ru/Al ₂ O ₃	0.99	0.56	0.99	-1.25
5	Ru/C	0.98	0.38	0.96	-0.82
6	Rh/C	0.98	0.45	0.98	-1.02
7	Rh/Al ₂ O ₃	0.98	0.57	0.98	-1.30
8	Rh(0)/Surf.	0.98	0.82	0.98	-1.86
9	PtO ₂	0.97	0.60	0.97	-1.35
10	Pd/C	0.97	0.43	0.98	-0.97

Mais do que isso, para todos os catalisadores estudados, o aumento do tamanho do grupo alquila substituinte no anel aromático acarretou em uma diminuição da taxa global da reação, que deve estar relacionada a um estado de transição mais perturbado devido ao impedimento estérico dos grupos principalmente na etapa de adsorção à superfície metálica.

8.3 Conclusões

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que a constante de seletividade (S) para as reações de hidrogenação competitivas de mono-alkilbenzenos é aparentemente uma função do impedimento estérico promovido pelos diferentes substituintes alquila no anel aromático. Através dos valores de S obtidos dos pares de reações competitivas entre mono-alkilbenzenos e tolueno pode-se prever como será a reação competitiva entre pares de diferentes mono-alkilbenzenos. Ou seja, as reações

competitivas catalisadas pelas nanopartículas de Ir(0) podem funcionar como uma sonda química na previsão entre a reatividade dos mais diferentes mono-alkilbenzenos.

Através das reações competitivas entre benzeno e tolueno pode-se confirmar que ambos competem pelos os mesmos sítios catalíticos uma vez que um substrato presente na reação do outro promove uma significativa redução nas taxas de hidrogenação.

Através dos valores obtidos de k_{rel} foi possível obter uma boa correlação linear ($r=0,97$) frente os parâmetros estéricos de Taft com uma inclinação de 0,46 (ρ) indicando que a taxa de reação total ($K_{adsorção} + k_{cinético}$) para as reações competitivas de mono-alkilbenzenos é dependente do impedimento estérico promovido pelos variados grupos alkila.

9. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

9.1 Considerações Gerais

Todas as manipulações foram executadas utilizando a técnica de tubos Schlenk sob atmosfera de Argônio devidamente seco através de peneira molecular e desoxigenado sobre catalisador BASF R3-11.

Os solventes empregados nas reações foram destilados conforme indicado na literatura¹⁷⁰.

O líquido iônico hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio foi sintetizado conforme literatura¹⁷¹ (descrito a seguir) e sua pureza foi checada pelo teste de AgNO₃, RMN de ¹H e ³¹P.

Foi utilizado o gás Hidrogênio 5.0 analítico proveniente da White Martins.

Os alquenos utilizados como substratos foram destilados e devidamente tratados conforme a literatura¹⁷⁰.

Todos os outros produtos químicos foram adquiridos através das fontes comerciais e usados sem prévio tratamento.

Os Espectros de RMN de ¹H e ³¹P foram realizados em um espectrômetro Inova de 300 MHz. Os espectros de Infravermelho foram realizados em um espectrômetro Bomem B-102.

Os espectros de massas foram obtidos utilizando um CG/EM Shimadzu modelo QP-5050 (EI, 70 eV).

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas em um cromatógrafo gasoso Hewlett-Packard-5890 com detector FID e uma coluna capilar de 30m com uma fase estacionária de dimetilpolisiloxano de 0,25 mm.

As difrações de Raios-X foram realizadas utilizando um difratômetro Philips X'Pert MRD em uma geometria Bragg-Brentano usando um cristal de grafite como monocromador.

Todas as micrografias foram obtidas utilizando um microscópio JEOL 2010 operando a 200 kV e 120 kV e com uma resolução nominal de 0,25 nm.

9.1.1 Procedimentos Experimentais Gerais

A formação das nanopartículas de Ir (0) e as reações de hidrogenação, foram realizadas em um reator Fischer-Porter modificado (Figura 47), imerso em um banho de óleo de silicone, e conectado a um regulador de pressão acoplado a um reator de aço carregado com Hidrogênio molecular, ao qual estava conectado um transdutor de pressão Novus.



Figura 47. Reator Fisher-Porter modificado usado nas reações de hidrogenação catalítica e síntese das nanopartículas.

A queda da pressão foi monitorada através de um computador por intermédio de uma interface entre o conversor digital Novus e o PC. Os dados obtidos foram tratados utilizando o programa Microcal Origin 5.0. A temperatura do sistema foi mantida a 75 °C por uma placa de aquecimento com agitação conectada a um controlador digital (ETS-D4 IKA). Foi mantida uma agitação constante de 1200 rpm sem que houvesse projeção dos substratos. A razão substrato/catalisador foi calculada a partir da

quantidade de $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ empregada ou de nanopartículas de Ir (0), conforme fosse conveniente em cada reação.

9.2 Síntese dos líquidos Iônicos

9.2.1 Considerações Gerais

Todos os reagentes e solventes utilizados para a síntese dos líquidos iônicos foram destilados e secos conforme a literatura¹⁷⁰;

As manipulações foram efetuadas sob atmosfera de Argônio utilizando a técnica de tubos Schlenk;

Os líquidos iônicos foram devidamente caracterizados por RMN de ^1H , ^{31}P e ^{19}F .

9.2.2 Cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

Em um balão Schlenk de 2 L acoplado a um condensador de refluxo, foram adicionados 151,5 g (1,85 mol) de N-metilimidazol, 100 mL de acetonitrila e 220 g (2,4 mol) de 1-clorobutano. A mistura foi colocada sob agitação constante e suave refluxo (75-80 °C) por 48 h. Após, o material foi resfriado até a temperatura ambiente e colocado sob vácuo para remoção dos compostos voláteis. A solução viscosa resultante, levemente amarelada, foi redissolvida em acetonitrila seca (250 mL) e gotejada lentamente através de um funil de adição a um balão Schlenk de 2 L contendo 1000 ml de acetato de etila seco. Imediatamente ocorreu a precipitação de um material de coloração branca. A solução sobrenadante é separada por decantação e o sólido foi lavado com acetato de etila (2x de 100 ml) e seco sob vácuo. O cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio foi obtido com um rendimento de 90% (PF 66-67 °C).

9.2.3 Hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆)

Em um balão de 1 L foram adicionados 65,6 g (0,37 mol) de cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio e dissolvidos em 70 mL de água destilada. Sobre esta solução foram adicionados 69,3 g (0,37 mol) de hexafluorofosfato de potássio. A mistura reacional foi colocada sob agitação constante por 2 horas, resultando em um sistema bifásico. A fase orgânica foi removida e lavada com água destilada (3 x 50 mL). Posteriormente, o material orgânico foi dissolvido em diclorometano e seco com Mg₂SO₄ anidro. Após filtração com papel de filtro quantitativo, a solução foi seca sob vácuo, resultando em um líquido viscoso, levemente amarelado. O rendimento do hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio foi de 81% (PF 10 °C).

9.2.4 Tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄)

Em um balão de 1 L foram adicionados 91,6 g (0,52 mol) de cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio e dissolvidos em 200 mL de acetona. Sobre esta solução foram adicionados 78,8 g (0,62 mol) de tetrafluoroborato de sódio. A mistura reacional foi colocada sob agitação constante por 24 horas, resultando em um sistema heterogêneo. Esta mistura foi seca sob vácuo para a remoção total da acetona. Posteriormente, todo o material foi dissolvido em diclorometano e filtrado para a remoção do sólido. A solução obtida foi seca com Mg₂SO₄ anidro, e novamente filtrada com papel de filtro quantitativo. A solução foi seca sob vácuo, resultando em um líquido viscoso, de coloração levemente dourada. O rendimento do tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio foi de 91% (PF -74 °C).

9.2.5 Trifluorometanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazol (BMI.CF₃SO₃)

Em um balão de 500 mL foram adicionados 9 g de hidróxido de sódio (0,22 mol) dissolvidos em 40 mL de água destilada. A esta solução foram adicionados lentamente, através de um funil de adição, 34 g (0,23 mol) de ácido trifílico. A solução de triflato de sódio foi adicionada lentamente a 33,1 g (0,19 mol) de cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio. Ocorreu a formação de um sistema heterogêneo. A este sistema foram adicionados 30 mL de diclorometano e a fase orgânica foi isolada, seca com Mg₂SO₄ anidro. A solução resultante foi seca sob vácuo resultando em um líquido viscoso de coloração levemente esverdeada. O rendimento do trifluorometanosulfonato (triflato) de de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio foi de 90 %.

9.3 Síntese das Nanopartículas de Irídio (0)

Em um reator Fischer-Porter modificado foram adicionados 0,016g (0,05 mmol) do complexo [Ir(cod)Cl]₂ (*Stream Chemicals*) dissolvidos em 3 mL de diclorometano (Nuclear) e 1 mL de líquido iônico (BMI.PF₆, BMI.BF₄ ou BMI.CF₃SO₃). A solução de coloração alaranjada (Figura 48, esquerda) formada foi colocada sob agitação constante (1200 rpm) a temperatura ambiente por aproximadamente 5 minutos e o diclorometano foi removido através de pressão reduzida a uma temperatura de 75 °C.

O sistema foi imerso em um banho de óleo de silicone e mantido a 75 °C sob agitação constante (1200 rpm) e 5 atmosferas absolutas de pressão de hidrogênio molecular foram admitidas ao sistema. Após 10 minutos, ocorreu o escurecimento da mistura, acarretando em uma emulsão preta (Figura 48, direita). Esta emulsão pode ser utilizada para reações de hidrogenação *in situ* ou isoladas para caracterização e testes catalíticos. Para o isolamento das partículas, a emulsão obtida foi centrifugada a 3000 rpm por 5 minutos e lavada com acetona (3 x 15 mL) e centrifugada novamente após cada lavagem.



Figura 48. Precursor catalítico $[Ir(cod)Cl]_2$ imobilizado no líquido iônico BMI.PF₆ (esquerda). Nanopartículas de Ir(0) obtidas após a redução do precursor catalítico sob 5 atm de H₂ e 75 °C (direita).

A solução sobrenadante foi retirada e o sólido preto residual foi colocado em um tubo Schlenk e seco sob pressão reduzida. O rendimento obtido foi de 92% considerando-se que todo o material é composto de Irídio metálico. O sólido obtido foi analisado por MET, Difração de Raios-X, XPS, EXAFS e SAX.

Quando a reação de síntese das nanopartículas foi processada na ausência de líquido iônico, utilizando, por exemplo, diclorometano como solvente, ocorreu a total aglomeração das partículas como pode ser visto na Figura 49.



Figura 49. Redução do complexo $[Ir(cod)Cl]_2$ em diclorometano, sem a presença de líquido iônico. É possível visualizar, ao fundo do reator, o aglomerado formado por irídio metálico.

9.4 Testes Catalíticos

9.4.1 Reações de Hidrogenação em Sistema Bifásico

9.4.1.1 Nanopartículas preparadas *in situ* (condições gerais)

Em um reator Fischer-Porter modificado foram adicionados a quantidade desejada (a razão [substrato]/[catalisador] varia em determinadas reações) do precursor organometálico $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (*Stream Chemicals*) dissolvida em 3 mL de diclorometano (Nuclear) e 1 mL do líquido iônico a ser estudado (BMI.PF_6 , BMI.BF_4 ou $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$). A solução de coloração alaranjada formada foi colocada sob agitação constante (1200 rpm) a temperatura ambiente por aproximadamente 5 minutos e o diclorometano foi removido através de pressão reduzida a uma temperatura de $75\text{ }^\circ\text{C}$. Subseqüentemente foi adicionado ao sistema, o substrato a ser hidrogenado na concentração desejada e o sistema foi mantido com 5 atm constante de hidrogênio e a $75\text{ }^\circ\text{C}$ sob constante agitação. Para o monitoramento da conversão do substrato foram realizadas medidas através da queda de pressão de hidrogênio e análise das alíquotas de tempo em tempo por cromatografia gasosa. As duas técnicas mostraram o mesmo resultado comparando as curvas obtidas. A técnica adotada como padrão foi a de controle através da queda de pressão, pois além de obter um maior número de pontos, não requer a retirada de alíquotas para análise, facilitando assim, a operabilidade do sistema. Após o término da reação, o produto contido na fase superior foi isolado por decantação e analisado por cromatografia gasosa (CG), espectrometria de massas (CG-EM) e Ressonância Magnética de Hidrogênio (RMN ^1H).

9.4.1.2 Nanopartículas redispersas no líquido iônico (condições gerais)

Em um reator Fischer-Porter modificado foi adicionado 1 mL do líquido iônico desejado (BMI.PF_6 , BMI.BF_4 ou $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$) seguido da adição das nanopartículas de Ir(0) isoladas conforme descrito na seção experimental (9.3). A esta nova dispersão coloidal foi adicionado o substrato a ser reduzido. O sistema foi mantido à temperatura

de 75 °C sob agitação constante e 5 atm constante de hidrogênio molecular. A conversão do sistema foi monitorada através da queda de pressão de hidrogênio. Os produtos foram isolados por decantação e analisados por CG, CG-EM e RMN ¹H.

9.4.2 Reações de Hidrogenação em Sistema sem Solvente

9.4.2.1 *Reações de hidrogenação isoladas*

As nanopartículas de Ir (0) sintetizadas e isoladas conforme o procedimento experimental (seção 9.3) foram adicionadas ao reator Fischer-Porter modificado seguido da adição do substrato a ser reduzido na concentração desejada. A este sistema foram admitidas 5 atm constante de hidrogênio molecular a uma temperatura de 75 °C sob constante agitação e monitoramento. Os produtos foram obtidos por decantação ou centrifugação (dependendo do sistema) e caracterizados por CG, CG-EM e RMN ¹H.

9.4.2.2 *Reações de hidrogenação competitivas*

As nanopartículas de Ir (0) sintetizadas e isoladas conforme o procedimento experimental (seção 9.3) foram adicionadas ao reator Fischer-Porter modificado seguido da adição dos substratos a serem reduzido na concentração desejada. A este sistema foram admitidas 5 atm constante de hidrogênio molecular a uma temperatura de 75 °C sob constante agitação e monitoramento. Os produtos foram obtidos por decantação ou centrifugação (dependendo do sistema) e caracterizados por CG, CG-EM e RMN ¹H.

10. CONCLUSÕES

Os líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio mostraram ser um eficiente agente estabilizante para a síntese de nanopartículas de Irídio. Mais do que isso, os líquidos iônicos demonstraram ser um eficiente meio para a dispersão das partículas para sua utilização em reações de hidrogenação bifásica.

As análises de MET e Difração de raios-X mostraram claramente a existência de nanopartículas de Irídio metálico com um diâmetro médio variando em torno de 2,0nm (BMI.PF₆), 2,9 nm (BMI.BF₄) e 2,7 nm (BMI.CF₃SO₃), apresentando uma distribuição praticamente monomodal, ou seja, com uma estreita faixa de distribuição de tamanho.

Através das análises de XAS e XPS pode-se sugerir que as nanopartículas apresentam-se coordenadas, em sua superfície, através de átomos de flúor com uma distância Ir-F de aproximadamente 1,89 Å (estudos mais detalhados ainda precisam ser feitos). Um decréscimo observado na amplitude do sinal de EXAFS indica que as partículas apresentam um diminuto tamanho, corroborando com as demais análises estruturais. O XPS mostrou a presença de flúor sobre a superfície das partículas e, mais do que isso, os resultados encontrados para partículas sintetizadas em BMI.CF₃SO₃ mostraram um menor índice de oxigênio na superfície. Isto indica que as partículas estão passivadas em sua superfície e, corroborando com os resultados cinéticos, dificulta a coordenação do substrato à superfície da partícula.

A difração de raios-X à baixo ângulo (SAX) sugere que o tamanho das nanopartículas é independente da natureza do ânion de cada líquido iônico, corroborando com os resultados obtidos para o diâmetro das nanopartículas, os quais são praticamente os mesmos para as nanopartículas sintetizadas nos três diferentes líquidos iônicos. Os resultados obtidos por SAX corroboraram com os obtidos por XRD e MET para os diâmetros das nanopartículas de Ir(0) relativos aos diferentes líquidos iônicos estudados.

Através de cálculos teóricos, foi possível prever a quantidade de átomos presentes em uma nanopartícula de Ir(0) e, conseqüentemente a área superficial da partícula. O resultado obtido foi de 290 m²/g; este cálculo considerou uma estrutura de Ir(0) empacotada sob a forma *fcc* e foi equacionado segundo a teoria dos números mágicos para crescimento de *clusters* de metais de transição.

As nanopartículas de irídio apresentaram uma alta atividade catalítica frente à reação de hidrogenação do 1-deceno e de variadas olefinas mono, di, tri e tetra-

substituídas, além disso, apresentaram um alto tempo de vida útil, podendo ser utilizada por no mínimo 8 vezes, superando *cataliticamente* um dos melhores catalisadores homogêneos conhecidos para a hidrogenação de olefinas (catalisador de Crabtree).

Através dos resultados cinéticos obtidos é razoável afirmar que a reação de hidrogenação do 1-deceno em sistema bifásico utilizando o líquido BMI.PF₆ ocorreu preferencialmente no seio do líquido iônico e não somente na interface entre as fases. Isso concorda com os resultados obtidos nas reações de hidrogenação variando a pressão do sistema, uma vez que a diferentes pressões de hidrogênio a constante de adsorção (K) é invariável para todas as pressões testadas, indicando que apenas a concentração do substrato é limitante na velocidade da reação, ou seja, é totalmente dependente da difusão do 1-deceno no interior (seio) do líquido iônico.

Os estudos cinéticos de formação das nanopartículas *in situ*, utilizando como sonda química a reação de hidrogenação do 1-deceno, adaptaram-se perfeitamente ao mecanismo autocatalítico de nucleação e crescimento proposto por Finke. Podemos considerar que os valores obtidos para as constantes de nucleação (k_1) e crescimento (k_2) foram razoáveis e que devido à grande diferença entre eles ($k_2/k_1 = 4,2 \cdot 10^{-4}$), conclui-se que a velocidade de nucleação é muito superior a de crescimento. Isso sugere que as nanopartículas de Ir(0)_{~300} permaneceram inalteradas durante todo ciclo catalítico, ou seja, a etapa de crescimento é lenta o bastante, dificultando o aumento do número de camadas, permitindo que as nanopartículas permaneçam com um tamanho médio fixo (acarretando na estreita distribuição de tamanho que pôde ser observada através dos resultados de microscopia eletrônica de transmissão. Mais do que isso, através da razão entre as constantes R (k_2/k_1) podemos obter informações sobre o tamanho das partículas, uma vez que pequenos valores de R indicam partículas contendo um número baixo de átomos e altos valores de R indicam partículas com uma grande dimensão.

As nanopartículas de Ir(0) foram utilizadas também como catalisador na reação de hidrogenação do benzeno e dos mais variados compostos aromáticos. Elas foram utilizadas sob a forma de pó, redispersas em líquido iônico ou “dissolvidas” em solventes, formando assim distintos sistemas catalíticos. Foram obtidas frequências de rotação na ordem de 214 h⁻¹ para reações em sistema bifásico e de 400 a 600 h⁻¹ para reações realizadas em sistema com e sem solvente respectivamente.

O estudo visando descobrir a influência do ânion dos diferentes líquidos iônicos, (BMI.PF₆ e BMI.BF₄) na reação de hidrogenação do benzeno em sistema bifásico, foi realizado permutando ambas as sínteses e reações catalíticas. As nanopartículas sintetizadas em BMI.PF₆ catalisaram mais rapidamente a reação de hidrogenação do benzeno quando redispersas no próprio BMI.PF₆ do que quando redispersas no BMI.BF₄. Em contrapartida, as nanopartículas sintetizadas em BMI.BF₄ e redispersas no líquido iônico BMI.PF₆ mostraram uma maior atividade catalítica do que aquelas sintetizadas e redispersas no mesmo líquido. Isto pode ser explicado devido a maior solubilidade do benzeno em BMI.PF₆.

As nanopartículas de Ir(0) foram utilizadas como catalisadores sob a forma de pó (sem solvente) na reação de hidrogenação do benzeno. Pode-se notar que a reação segue um mecanismo de 1^a. ordem em função da pressão de hidrogênio, sendo isto esperado para este tipo de reação em sistema envolvendo somente uma superfície metálica e o substrato a ser hidrogenado, o qual provavelmente segue o mecanismo proposto por Horiuti-Polanyi. Compostos substituídos, como o *p*-xileno, mostraram uma alta seletividade no produto *cis* (em torno de 85%) frente ao produto *trans*, em reações de hidrogenação em sistema sem solvente. Isto pode ser devido à presença do líquido iônico na superfície da partícula, o qual estabiliza de alguma forma a espécie coordenada, impedindo, após a hidrogenação de uma das ligações *pi*, a descoordenação do substrato, o qual favoreceria num decréscimo da seletividade.

As nanopartículas de Ir(0) promoveram a reação de hidrogenação de compostos carbonílicos da mesma forma que em reações de hidrogenação de compostos olefínicos e aromáticos. Mais do que isso, em compostos contendo ligações dupla e carbonílica no mesmo composto, as nanopartículas mostraram uma boa seletividade na redução de ligação C=C frente cetonas cíclicas α,β -insaturadas como a cicloexenona e a isoforona. Na reação de hidrogenação da cicloexenona sob as condições padrões de reação foi obtida uma seletividade de 83% em cicloexanona a 90 % de conversão com menos de 1 % de hidrogenólise.

As nanopartículas de Ir(0) puderam ser redispersas no líquido iônico BMI.PF₆ formando um eficiente sistema catalítico para a hidrogenação da cicloexanona, com longo tempo de vida útil, podendo ser aplicada várias recargas ao sistema, sem que ocorresse uma significativa perda na atividade catalítica.

Além de um eficiente catalisador para as reações de hidrogenação de compostos aromáticos e carbonílicos, as nanopartículas de Ir(0) mostraram ser também um eficiente catalisador para a reação de hidrogenação dos mais variados compostos aromáticos funcionalizados.

Pode-se concluir, que o processo de hidrogenação é mais sensível a fatores estruturais do que eletrônicos. A observação de produtos de hidrogenólise, concomitantemente com a reação de hidrogenação de di-álcoois, leva-nos a sugerir que a quebra da ligação C-OH deve estar ocorrendo preferencialmente quando o substrato aromático ainda está coordenado na superfície metálica, ou seja, a quebra se dá enquanto o anel aromático ainda não foi reduzido. Isto gerou mono-álcoois aromáticos, que por sua vez geraram benzeno que é finalmente convertido em cicloexano. Os possíveis equilíbrios de adsorção e desorção, dos diferentes produtos, podem ser compreendidos em termos do mecanismo proposto por Horiuti e Polanyi. Sendo assim, as nanopartículas podem estar apresentando um caráter muito mais de superfície, ou seja, de um catalisador heterogêneo do que de um “*cluster molecular*”.

Na reação de hidrogenação da acetofenona foi observada uma alta seletividade. O fator determinante no controle da decomposição e seletividade na reação de hidrogenação da acetofenona é regida pelas diferentes geometrias de adsorção na superfície do catalisador.

A constante de seletividade (S) obtida para as reações de hidrogenação competitivas entre mono-alquilbenzenos é uma função do impedimento estérico promovido pelos diferentes substituintes alquila no anel aromático. Esta constante de seletividade (S) pode ser muito importante na previsão da reatividade entre pares de substratos aromáticos substituídos por grupos alquila. Através dela, pudemos simular, através de um simples cálculo, qual será a diferença na reatividade entre pares de alquilbenzenos apenas analisando os valores de seletividade de cada uma das reações entre os alquilbenzenos frente ao substrato padrão (tolueno).

A suposição feita inicialmente, de que ambos os substratos estariam competindo igualmente pelos mesmos sítios catalíticos, pode ser confirmada através da reação de hidrogenação do benzeno em competição contra o tolueno. Foi possível perceber claramente que ambos os substratos interferem na reatividade um do outro, ou seja, a presença de um na reação do outro provoca uma queda na velocidade da reação

observada. As taxas de reação global ($k_{\text{cinético}} + K_{\text{adsorção}}$) puderam ser correlacionadas com os parâmetros estéricos de Taft e Charton, obtendo um satisfatório valor para os coeficientes de correlação. Isto foi suficiente para sugerir que as reações competitivas de mono-alquilbenzenos são dependentes do impedimento estérico promovido pelos variados grupos alquila.

11.REFERÊNCIAS

-
- ¹ Bolm, C.; Beckmann, O.; Dabard, O. A. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 907.
 - ² Dupont, J. *Química Nova*, **2000**, *23*, 825.
 - ³ Cornils, B.; Herrmann, W. A. *In Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH; Weinheim, **1996**.
 - ⁴ Herrmann, W. A.; Cornils, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1049.
 - ⁵ Schulz, J.; Roucoux, A.; Patin, H. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, Nº 4, 618.
 - ⁶ Wachsen, O.; Himmler, K.; Cornils, B. *Catalysis Today*, **1998**, *42*, 373.
 - ⁷ Welton, T.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
 - ⁸ Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3773.
 - ⁹ Sheldon, R. *Chem. Commun.* **2001**, 2399.
 - ¹⁰ Bonilla, R. J.; James, B., R.; Jessop, P., G. *Chem Commun.* **2000**, 941.
 - ¹¹ Beckman, E. J. *Science*. **1996**, *271*, 613.
 - ¹² Dullius, J. E. L.; Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Fischer, J.; De Cian, A. *Organometallics*. **1998**, *17*, 815.
 - ¹³ Chauvin, Y.; Mussmann, L.; Olivier, H. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2941.
 - ¹⁴ Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Polyhedron*. **1996**, *15*, 1217.
 - ¹⁵ Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
 - ¹⁶ Monteiro, A. L.; Zinn, F. K.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Tetrahedron: Asymmetry*. **1997**, *8*, 177.
 - ¹⁷ Zim, D.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Monteiro, A. L. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7071.
 - ¹⁸ Brasse, C. C.; Englert, U.; Salzer, A.; Waffenschmidt, H.; Wasserscheid, P. *Organometallics*. **2000**, *19*, 3818.
 - ¹⁹ Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Young, J. F.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A.* **1966**, 1711.
 - ²⁰ Crabtree, R. H.; Felkin, H.; Morris, G. E. *J. Organometal. Chem.* **1977**, *141*, 205.
 - ²¹ Crabtree, R. H. *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, 331.

-
- ²² Park, C.; Engel, E. S.; Crowe, A.; Gilbert, T. R.; Rodriguez, N. M. *Langmuir*. **2000**, *16*, 8050.
- ²³ Lewis, L. N. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2693.
- ²⁴ Aiken, J. D.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1999**, *145*, 1.
- ²⁵ Aiken, J. D.; Lin, Y.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1996**, *114*, 29.
- ²⁶ Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584.
- ²⁷ Aiken, J. D.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8803.
- ²⁸ Bönemann, H.; Braun, G.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Tilling, A. S.; Seevoegl, K.; Siepen, K. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 143.
- ²⁹ Pellegatta, J. -L.; Blandy, C.; Colliere, V.; Choukron, R.; Chaudret, B.; Cheng, P.; Philippot, K. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2002**, *178*, 55.
- ³⁰ Borsla, A.; Wilhelm, A. M.; Delmas, H. *Catalysis Today*. **2001**, *66*, 389.
- ³¹ Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A. P.; de Souza, R. F. *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 293.
- ³² Silva, S. M.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Polym. Bull.* **1998**, *40*, 401.
- ³³ Keim, W.; Behr, A.; Limbäcker, B.; Krüger, C. *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 503.
- ³⁴ Horvath, I. T.; Kiss, G.; Cook, R. A.; Bond, J. E.; Stevens, P. A.; Rabai, J.; Mozeleski, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3133.
- ³⁵ Fish, R. H. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1677.
- ³⁶ Horvath, I. T.; Rabai, J. *Science*, **1994**, *266*, 72.
- ³⁷ Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 475.
- ³⁸ Xiao, J.; Nefkens, S. C. A.; Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2813.
- ³⁹ Chauvin, Y.; Gilbert, B.; Guibard, I. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1715.
- ⁴⁰ Hurley, F. H.; Wier, T. P. *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 203.
- ⁴¹ Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *95*, 1626.

-
- ⁴² Seddon, K. R. *In Molten Salt Chemistry*; G. Marmantov, R. Marassi, Eds, Reidel Publishing Co.: Dordrecht, Holanda, **1987**, p 365.
- ⁴³ Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J. J. *Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, No 4, 337.
- ⁴⁴ Fonseca, G. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 377.
- ⁴⁵ Hagiwara, R.; Yasuhiko, I. *J. Fluorine. Chem.* **2000**, *105*, 221.
- ⁴⁶ Cave, G. W. V.; Raston, C. L.; Scott, J. L. *Chem. Commun.* **2001**, 2159.
- ⁴⁷ Gordon, C. M. *Appl Catal. A: Gen.* **2001**, *222*, 101.
- ⁴⁸ Widegren, J. A.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1558.
- ⁴⁹ Özkar, S.; Finke, R. G. *Langmuir*, **2003**, *19*, 6247.
- ⁵⁰ Widegren, J. A.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **2002**, *1-21*, 3589.
- ⁵¹ Kastner, M. A. *Phys. Today*, **1993**, *46*, 24.
- ⁵² Brus, L. *Appl. Phys. A*, **1991**, *53*, 465.
- ⁵³ Rolison, D. R. *Science*, **2003**, *299*, 1698.
- ⁵⁴ Davies, I. W.; Matty, L. Hughes, D. L.; Reider, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10139.
- ⁵⁵ Niu, Yanhui.; Yeung, L. K.; Crooks, R. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6840.
- ⁵⁶ Willert, M.; Rothe, R.; Landfester, K.; Antonietti, M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4681.
- ⁵⁷ Sasson, Y.; Soran, A.; Blum, J.; *J. Mol. Catal.* **1981**, *11*, 293.
- ⁵⁸ Blum, J.; Amer, I.; Vollhardt, K. P. C.; Schwarz, H.; Hohne, G. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2804.
- ⁵⁹ Hornstein, B. J.; Finke, R. G. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 899.
- ⁶⁰ Kogan, V.; Aizenshtat, Z.; Popovitz-Biro, R.; Neumann, R. *Org. Lett.* **2002**, *4*, N° 20, 3529.
- ⁶¹ Hyeon, T.; Lee, S. S.; Park, J.; Chung, Y.; Na, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12798.
- ⁶² Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P, Texeira, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228.

-
- ⁶³ Klug, H. P.; Alexander, L. E. *In X-ray diffraction procedures*, John Wiley & Sons, New York, **1974**, Chapter 9.
- ⁶⁴ Simon, U.; Schön, G.; Schmid, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 250.
- ⁶⁵ Antonietti, M.; Göltner, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 910.
- ⁶⁶ Colvin, V. L.; Schlamp, A. P.; Alivisatos, A. P. *Nature*, **1994**, *370*, 354.
- ⁶⁷ Reetz, M. T.; Winter, M.; Dumpich, G.; Lohau, J.; Friedrichowski, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4539.
- ⁶⁸ Belyakova, O. A.; Slovokhotov, Y. L. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2003**, *Vol 52, N° 11*, 2299.
- ⁶⁹ Schmid, G. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709.
- ⁷⁰ Finke R. G. *In Transition-Metal Nanoclusters* (Ed. D. L. Feldheim, C. A. Foss Jr.) Marcel Dekker, New York, **2002**, pg. 17-54.
- ⁷¹ Chin, C. S.; L, B.; Monn, J.; Song, J. Park, Y. *In Proceedings of Inorganic Symposium.* **1994**, *2*, 66.
- ⁷² Lai, F. S.; Gates, B. C. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 583.
- ⁷³ Bönnemann, G. A. Braun. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1992.
- ⁷⁴ Lewis, L. N.; Lewis, N. J. *Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7228.
- ⁷⁵ Locatelli, F.; Candy, J-P.; Didillon, B.; Niccolai, G. P.; Uzio, D.; Basset, J-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1658.
- ⁷⁶ Reetz, M. T.; Breinbauer, R.; Wanninger, K. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4499.
- ⁷⁷ Reetz, M. T.; Lohmer, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1921
- ⁷⁸ Teo, B.K.; Sloane, N. J. A. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4545.
- ⁷⁹ Lin, Y.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8335.
- ⁸⁰ Stoeva, S.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Dragieva, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2305.
- ⁸¹ Prasad, B. L. V.; Stoeva, S. I.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 935.
- ⁸² Amiens, C.; De Caro, D.; Chaudret, B.; Bradley, J. S.; Mazel, R.; Roucau, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11638.

-
- ⁸³ Duteil, A.; Schmid, G.; Meyer-Zaika, W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 31.
- ⁸⁴ Dassenoy, F.; Philippot, K.; Ould Ely, T.; Amiens, C.; Lecante, P.; Snoeck, E.; Mosset, A.; Casanove, M. J.; Chaudret, B. *New J. Chem.* **1998**, 22, 703.
- ⁸⁵ Schmid, G.; Morun, B.; Malm, J. O. *Angew. Chem., Int Engl.* **1989**, 28, 778.
- ⁸⁶ Rodriguez, A.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Casanove, M. J.; Lecante, P.; Bradley, J. S. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1978.
- ⁸⁷ Schmid, G. *In Clusters and Colloids: From Theory to Applications*, Nova Iorque, VCH, **1994**.
- ⁸⁸ Watzky, M. A.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10382.
- ⁸⁹ Reetz, M. T.; Helbig, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7401.
- ⁹⁰ Mucalo, M. R.; Cooney, R. P.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 94.
- ⁹¹ Hirai, H.; Wakabayashi, H.; Komiyama, M. *Chem. Lett.* **1983**, 1047.
- ⁹² Hirai, H.; Nakao, Y.; Toshima, N. *Chem. Lett.* **1978**, 545.
- ⁹³ Huang, G. H.; Yan, F. Q.; Kek, Y. M.; Chew, C. H.; Xu, G. Q.; Ji, W.; Oh, P. S.; Tang, S. H. *Langmuir*, **1997**, 13, 172.
- ⁹⁴ Kiwi, J.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7214.
- ⁹⁵ Schmid, G. *Polyhedron*, **1988**, 7, 2321.
- ⁹⁶ Vargaftik, M. N.; Zargorodnikov, V. P.; Stolarov, I. P.; Moiseev, I. I.; Kochubey, D. I.; Likhobolov, V. A.; Vhuvilin, A. I.; Zamaraev, K. I. *J. Mol. Catal.* **1989**, 53, 315.
- ⁹⁷ Bönemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Dinjus, E.; Jouben, T.; Korall, B. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1312.
- ⁹⁸ Bönemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Dinjus, E.; Fretzen, R.; Jouben, T. Korall, B. *J. Mol. Catal.* **1992**, 74, 323.
- ⁹⁹ Bönemann, H.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Fretzen, R.; Jousen, T.; Koppler, R.; Korall, B.; Neiteler, P.; Richter, J. *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 129.
- ¹⁰⁰ Rothe, J.; Hormes, J.; Bönemann, H.; Brijoux, W.; Siepen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6019.
- ¹⁰¹ Franke, R.; Rothe, J.; Pollmann, J.; Hormes, J.; Bönemann, H.; Brijoux, W.; Hindenburg, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12090.

-
- ¹⁰² Reetz, M. T.; Quaiser, S. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2240.
- ¹⁰³ Lyn, Y.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4891.
- ¹⁰⁴ Watzky, M. A.; Finke, R. G. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 3083.
- ¹⁰⁵ McVicker, G. B.; Baker, R. T. K.; Garten, R. L.; Kugler, E. L. *J. Catal.* **1980**, *65*, 207.
- ¹⁰⁶ Noyan, I.C.; Huanh, T.C.; York, B.R. *In Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Residual Stress/Analysis in Thin Films by X-ray Diffraction.* **1995**, V.20, 125.
- ¹⁰⁷ Cullity, B. D. *In Elements of X-Ray Diffraction.* 3^a ed, **1967**, 78.
- ¹⁰⁸ Kellermann, G. *Nanoagregados em Matrizes Vítreas.* Tese de Doutorado. IFGW-UNICAMP (**2003**).
- ¹⁰⁹ Ran, S.; Zong, X.; Fang, D.; HSIAO, B. S.; CHU, B. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 2569.
- ¹¹⁰ Craievich, A F. *Materials Research*, **2002**, *5*, N^o. 1, 1.
- ¹¹¹ Flores, H. W. *Estudo da Evolução Estrutural, Magnética e Magnetoresistiva em Filmes Fidos de Co_xFe_{1-x}/Ag^+* , Tese de doutorado do Instituto de Física da UFRGS, **2000**.
- ¹¹² Teo, B. K. *In EXAFS: Basic Principles and Data Analysis.* Berlin, Springer-Verlag, **1986**.
- ¹¹³ Wang, Z. L. *In Characterization of Nanophase Materials*, 1^a Ed., Weinheim, New York, Wiley-**2000**.
- ¹¹⁴ Lewis, L. N.; Lewis, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2569.
- ¹¹⁵ Crabtree, R. H.; Milhelcic, J. M.; Quirk, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7738.
- ¹¹⁶ Williams, D. B., Carter, B.; *In Transmission electron microscopy: a textbook for materials science.* Diffraction II, 179, **1994**.
- ¹¹⁷ Barr, T. L.; Seal, S. *J. of Vacuum Science and Technology.* **1995**, *13*, N^o 3, 1239.
- ¹¹⁸ Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F. *In Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.* Eden Praire: Perkin-Elmer, **1979**.

-
- ¹¹⁹ Seah, M. P. *Quantification of AES and XPS*. In *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray photoelectron Spectroscopy*. Nova Iorque: John Wiley, 393, **1997**.
- ¹²⁰ Favre, F.; Olivier-Bourbigou, H.; Commereuc, D.; Saussine, L. *Chem. Commun.* **2001**, 1360.
- ¹²¹ Newville, M. J. *Synchrotron Rad.* **2001**, 8, 322.
- ¹²² Zabinsky, S. I.; Rehr, J. J.; Ankudinov, A.; Albers, R. C.; Eller, M. J. *Phys. Rev. B.* **1995**, 52, 2995.
- ¹²³ Koningsberger, D. C.; Prins, R. *X-ray Absorption: Principles, applications and techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. In *Chemical Analysis*; John Wiley & Sons: New York, Vol. 92. **1988**.
- ¹²⁴ Scheeren, C. W, Machado, G.; Dupont, J.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4738.
- ¹²⁵ Zhou, Y.; Schattka, J. H.; Antonietti, M. *Nanoletters*, **2004**, 4, 477.
- ¹²⁶ Georgiades, G. C.; Sermon, P. A. *Chem. Commun.* **1985**, 975.
- ¹²⁷ Anton, D. R.; Crabtree, R. H. *Organometallics*. **1983**, 2, 855.
- ¹²⁸ Halpern, J. *Adv. In Catalysis*, **1959**, 11, 301.
- ¹²⁹ Schrock, R. R.; Osborn, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2134, 2143, 4450.
- ¹³⁰ Crabtree, R. H.; Gautier, A.; Giordano, G.; Khan, T. J. *Organometal. Chem.* **1977**, 141, 113.
- ¹³¹ Weddle, K. S.; Aiken, J. D.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5653.
- ¹³² Laidler, K. J. In *Chemical Kinetics*, USA, McGraw-Hill, 2^a Ed. **1965**. pg. 259-272.
- ¹³³ Parshall, G. W.; Ittel, S. D. In *Homogeneous Catalysis*, Wiley-Interscience, New York, **1992**.
- ¹³⁴ Stanislaus, A.; Cooper, B. H. *Catal. Rev.* **1994**, 36, 75.
- ¹³⁵ Scherzer, J.; Guia, A. J. In *Hydrocracking Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, **1996**.
- ¹³⁶ Goulon, J.; Georges, E.; Goulonginet, C.; Chauvin, Y.; Commereuc, D.; Dexpert, H.; Freund, E. *Chem. Phys.* **1984**, 83, 357.
- ¹³⁷ Rothwell, I. P. *Chem. Commun.* **1997**, 1331.

- ¹³⁸ Suss-Fink, G.; Faure, M.; Ward, T. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 99.
- ¹³⁹ Dyson, P. J.; Ellis, D. J.; Parker, D. G.; Welton, T. *Chem. Commun.* **1999**, 25.
- ¹⁴⁰ Cusack, R. W.; *Chem. Eng. Prog.* **1996**, *92*, 56.
- ¹⁴¹ Abdel-Magid, A. F. In *Reductions in Organic Synthesis*; ACS Symposium Series 641, **1996**.
- ¹⁴² Hudlický, M. In *Reductions in Organic Chemistry*; ACS Monograph 188. **1996**.
- ¹⁴³ Fehring, V.; Selke, R. *Angew. Chem.* **1998**, *55*, 1827.
- ¹⁴⁴ Daley, C. J. A.; Bergens, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3680.
- ¹⁴⁵ Tarnai, T.; Tungler, A.; Máthé, T.; Petró, J.; Sheldon, R. A.; Tóth, G. *J. Mol. Catal.* **1995**, *102*, 41.
- ¹⁴⁶ Noyori, R.; Yamakawa, M.; Hashiguchi, S. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931.
- ¹⁴⁷ Fache, F.; Schulz, E.; Tomasino, M. L.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2159.
- ¹⁴⁸ Takehara, J.; Hashiguchi, S.; Fujii, A.; Inoue, S.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Chem. Soc.* **1996**, 233.
- ¹⁴⁹ Bartók, M.; Czombos, J.; Felföldi, K.; Gera, L.; Göndös, G.; Molnár, ; Notheisz, F.; Pálinkó, I.; Wittmann, G.; Zsigmond, G. In *Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis*; John Wiley and Sons, Hungria, **1985**, 335.
- ¹⁵⁰ Divekar, S. S.; Bhanage, B. M.; Deshpande, R. M.; Deshpande, R. M.; Gholap, R. V.; Chaudhari, R. V. *J. Mol. Catal.* **1994**, *91*, L1.
- ¹⁵¹ Chen, C-S.; Chen, H-W, Cheng, W-H. *App. Catal. A: Gen.* **2003**, *248*, 117.
- ¹⁵² Nishimura, S.; Taguchi, H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1963**, *36*, 353.
- ¹⁵³ Horiuti, J.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 1164.
- ¹⁵⁴ Greenfield, H. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3082.
- ¹⁵⁵ Bell, A. T. *Science*, **2003**, *299*, 1688.
- ¹⁵⁶ Boudart, M.; Djega-Mariadassou, G. In *Cinétique des reactions en Catalyse Hétérogène*. **1982**, Masson, Paris, pg 165-211.
- ¹⁵⁷ Chorkendorf, I.; Niemantsverdriet, J. W. In *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. **2003**, Wiley-VCH, Weinheim.
- ¹⁵⁸ Kacer, P.; Cervený, L. *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *229*, 193.

-
- ¹⁵⁹ Rylander, P. N. In *Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses*, Academic Press: New York, **1979**.
- ¹⁶⁰ Yoshida, T. *Bull. Chem. Soc. Japan*. **1974**, *47*, 2061.
- ¹⁶¹ Moulijn, J. A.; van Leeuwen, P. W. N. M. van Santen, R. A. In *An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*, Eds, Elsevier: Amsterdam, **1993**.
- ¹⁶² Szymansky, R.; Charcosset, H.; Gallezot, P.; Massardier, J.; Tournayan, L. J. *Catal.* **1986**, *97*, 366.
- ¹⁶³ Minot, C.; Gallezot, P. *J. Catal.* **1990**, *123*, 341.
- ¹⁶⁴ Wauquier, J.-P.; Jungers, J. C. *Bull. Soc. Chim.* **1957**, 8-9, 1280.
- ¹⁶⁵ Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R. Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3263.
- ¹⁶⁶ Hammett, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96.
- ¹⁶⁷ Taft, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4231.
- ¹⁶⁸ R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3120.
- ¹⁶⁹ M. Charton, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 615.
- ¹⁷⁰ Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*, 4^a Ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, **1996**.
- ¹⁷¹ Dupont, J.; Consorti, C. Z.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F. *Org. Synth.* **2002**, *79*, 236.