

Leandro Luza (IC), Crestina S. Consorti (PG), Jairton Dupont (PQ)
Laboratório de Catálise Molecular, IQ, UFRGS, Porto Alegre, RS
leandro.luza@ufrgs.br, www.iq.ufrgs.br/lamoca

INTRODUÇÃO

Nanopartículas de metais de transição constituem uma nova classe de catalisadores. Sabe-se que os líquidos iônicos (LI's), por possuírem propriedades físico-químicas diferenciadas, são excelentes estabilizantes para a formação desses nanocatalisadores.¹ Como a grande quantidade de LI utilizado nessas reações torna o processo caro, modificar a superfície de um suporte sólido de alta área superficial com um filme fino de LI é uma alternativa, já que as espécies ativas (nanopartículas metálicas) podem ser imobilizadas e estabilizadas na fase do LI.²

OBJETIVO

Combinar as vantagens dos LI's como agentes estabilizantes de nanopartículas metálicas com a γ -Al₂O₃ (**A0**) como suporte sólido, a fim de formar nanopartículas de Rh(0) nos poros da alumina utilizando o LI como fase suportada. O material obtido será utilizado para reações de hidrogenação de aromáticos.

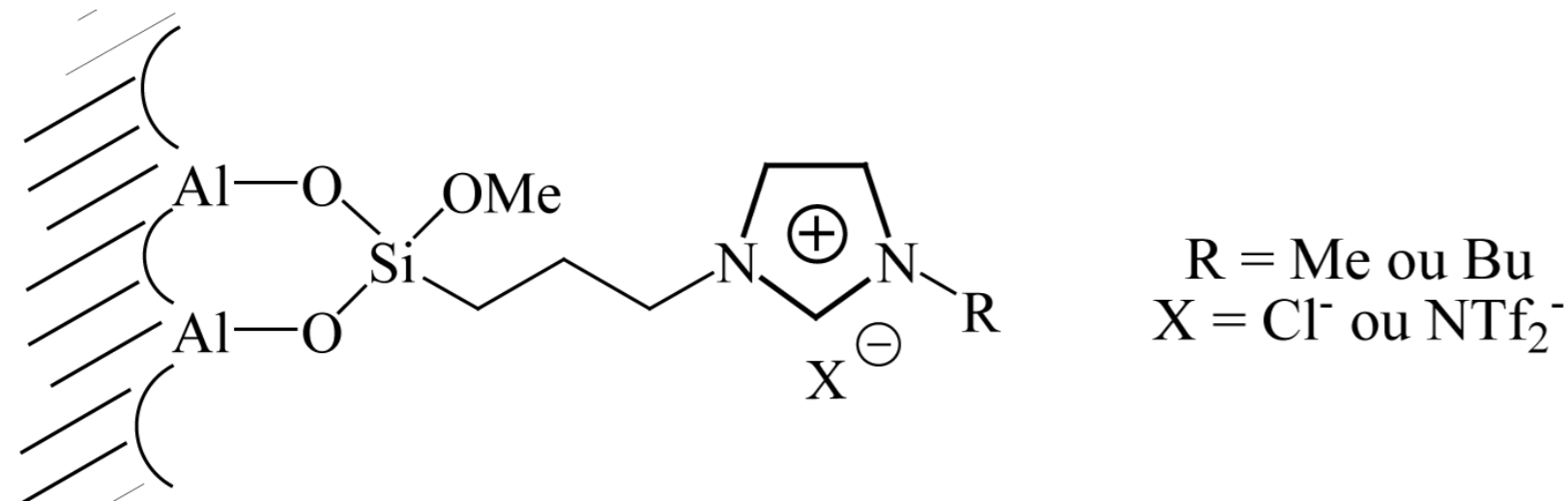


Fig. 1 – Superfície das aluminas funcionalizadas com diferentes LI's.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os líquidos iônicos e as aluminas funcionalizadas foram preparados seguindo procedimento descrito em literatura.^{2,3} Percebe-se, na tabela 1, que os suportes **A1** e **A2** possuem, praticamente, o mesmo percentual de material orgânico (LI), aumentando em 1% para o suporte **A4**. Porém para o suporte **A3**, a quantidade de LI presente na estrutura do sólido é consideravelmente maior.

Tab. 1 – Percentuais de C, H e N nas aluminas funcionalizadas.

Suporte	Radical e Ânion	% C	% H	% N	% LI
A1	Me, Cl ⁻	4,59	1,46	1,40	10,6
A2	Bu, Cl ⁻	5,36	1,50	1,29	10,7
A3	Me, NTf ₂ ⁻	4,14	1,02	1,55	16,1
A4	Bu, NTf ₂ ⁻	3,50	0,90	1,01	11,7

A presença dos LI's nos suportes também é confirmada pelas bandas de estiramento axial ν_{C-H} aromático do anel imidazólio em 3150 cm⁻¹ e de ν_{C-H} alifático em 2960 cm⁻¹. Uma intensa banda de ν_{O-H} da alumina em 3500 cm⁻¹ encobre parcialmente essas bandas. Em todas as amostras estão presentes bandas em 1574 e 1469 cm⁻¹ referentes aos estiramentos ν_{C-N} e $\nu_{C=C}$ do anel imidazólio. Nas amostras **A3** e **A4** as bandas em 1350 e 1203 cm⁻¹ são referentes, respectivamente, às vibrações ν_{C-F} e $\nu_{S=O}$ do ânion NTf₂⁻.

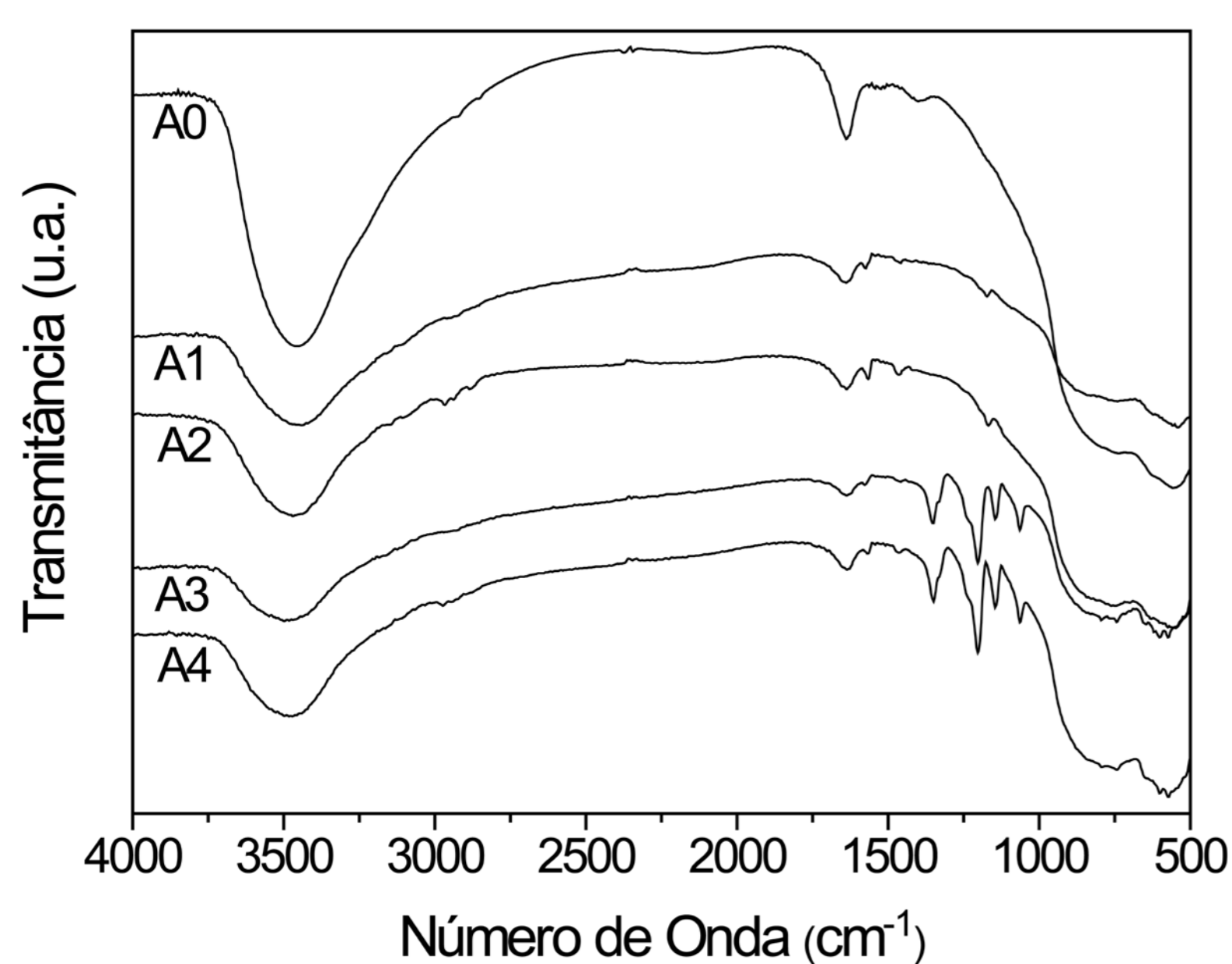


Fig. 2 – Espectro de infravermelho das aluminas.

Os suportes apresentam estrutura mesoporosa, visto que todos possuem valores de diâmetro de poros entre 2 e 50 nm (tab. 2). Comparando-se as aluminas funcionalizadas com mesmo ânion, aquelas que contêm o radical butila no LI suportado tiveram maiores áreas superficiais e menores diâmetros médios de poros.

Tab. 2 – Área superficial, volume e tamanho de poros das aluminas.

Amostra	S _{BET} (m ² /g) ^a	V _p (cm ³ /g) ^b	d _p (nm) ^c
A0	201	0,48	7,4
A1	145	0,35	6,6
A2	151	0,34	5,9
A3	133	0,30	6,3
A4	159	0,34	5,7

^a área superficial (BET); ^b volume de poros (BJH); ^c diâmetro médio de poros (BJH).

Para incorporação de Rh(0) nos suportes, RhCl₃ dissolvido em metanol foi adicionado às aluminas e o sistema foi mantido a 75 °C, 4 atm de pressão de H₂ sob agitação constante por 1h. Os produtos obtidos correspondiam aos catalisadores **B**. As reações de hidrogenação em meio heterogêneo foram realizadas em reator Fischer-Porter.

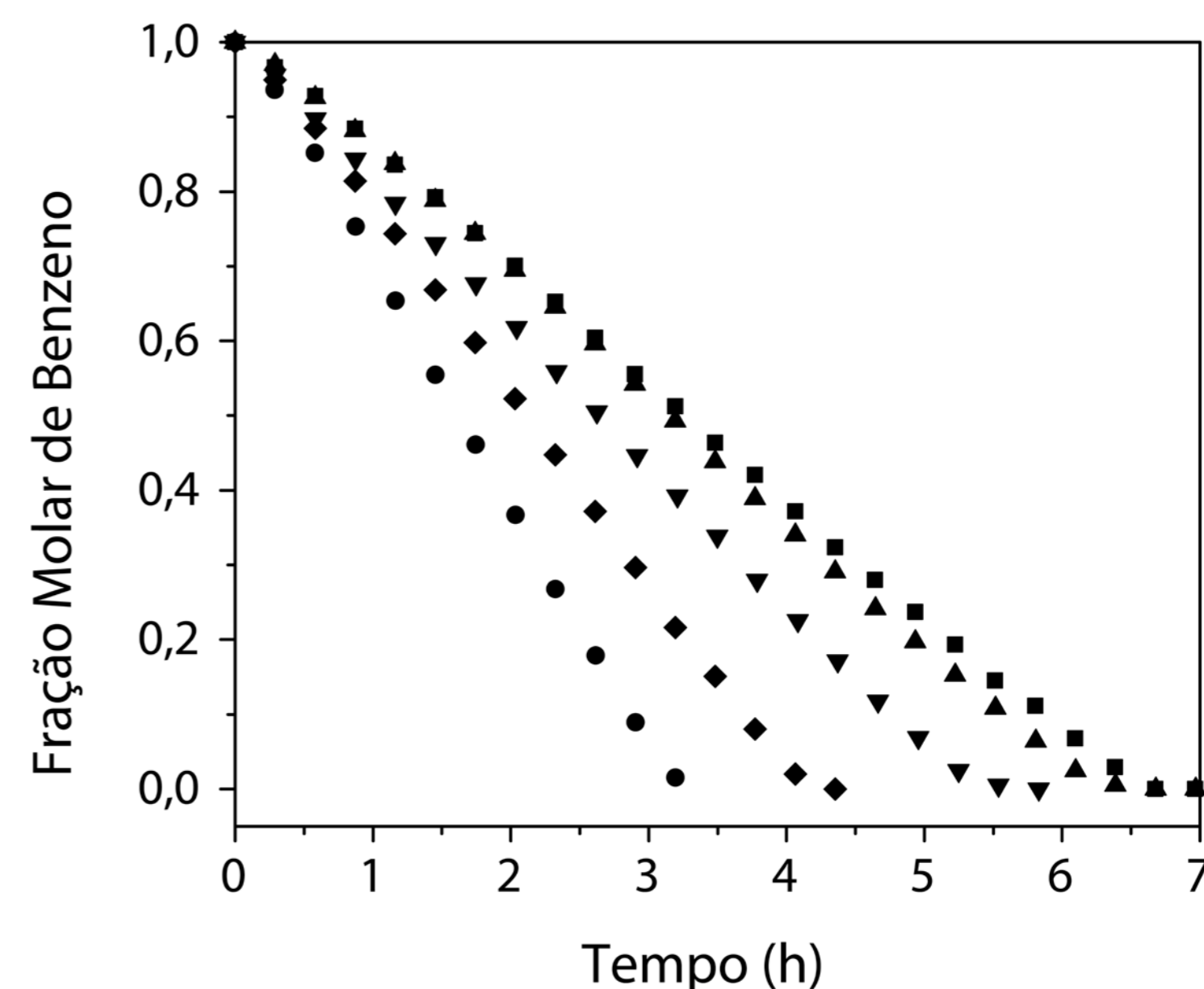


Fig. 3. Reação de hidrogenação com [benzeno]/Rh = 5000 utilizando os catalisadores (■) **B0**, (▲) **B1**, (▼) **B2**, (●) **B3** e (◆) **B4**.

Nota-se um melhor desempenho dos catalisadores que apresentam o ânion NTf₂⁻ (**B3** e **B4**) em relação àqueles que possuem o ânion Cl⁻ (**B1** e **B2**) (tab. 3). Como a alumina **B3** possui uma maior quantidade de LI, um número maior de partículas de Rh(0) pode ser estabilizado, o que justificaria o maior valor de atividade catalítica para esse material.

Tab. 3 – Hidrogenação de benzeno utilizando sistema Rh(0)/Al₂O₃.^a

Catalisador	Suporte	Conversão (%) ^b	t (h)	TOF (h ⁻¹) ^c
B0	A0	100	6,6	2270
B1	A1	100	6,3	2380
B2	A2	100	5,4	2780
B3	A3	100	3,3	4550
B4	A4	100	4,2	3570
D0^d	–	82	41,5	296

^a Rh(0) 5μmol, 4 atm de H₂, 75 °C, [benzeno]/Rh = 5000; ^b analisada por CG; ^c turnover frequency = mols de H₂ consumido por mol de Rh(0) por hora; ^d catalisador comercial Degussa 5% de Rh(0)/C.

CONCLUSÕES

As reações de hidrogenação do benzeno com os catalisadores **B** indicam que os LI's imobilizados na superfície da γ -Al₂O₃ atuam como estabilizantes das partículas de Rh(0), pois percebe-se um aumento dos valores das atividades catalíticas em relação aos suportes sem LI.

REFERÊNCIAS

- [1] Migowski, P.; Dupont, J. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*(1), 32-39.
- [2] Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 243-248.
- [3] Mehnert, C. P.; Afeworki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12932-12933.