

## 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.<sup>1</sup> 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.<sup>2</sup>

## OBJETIVO

Combinar as vantagens dos LI's como agentes estabilizantes de nanopartículas metálicas com a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**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.

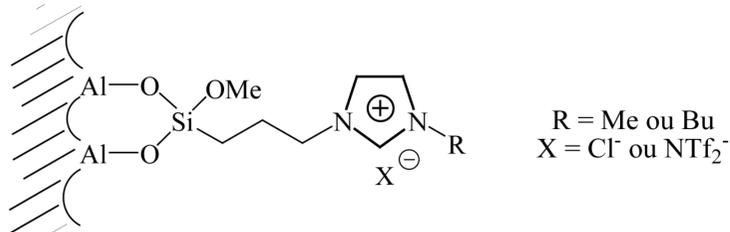


Fig. 1 – Superfície das aluminas funcionalizadas com diferentes LI's.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os líquidos iônicos e as aluminas funcionalizadas foram preparados seguindo procedimento descrito em literatura.<sup>2,3</sup> 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
<b>A1</b>	Me, Cl <sup>-</sup>	4,59	1,46	1,40	10,6
<b>A2</b>	Bu, Cl <sup>-</sup>	5,36	1,50	1,29	10,7
<b>A3</b>	Me, NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4,14	1,02	1,55	16,1
<b>A4</b>	Bu, NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3,50	0,90	1,01	11,7

A presença dos LI's nos suportes também é confirmada pelas bandas de estiramento axial  $\nu_{C-H}$  aromático do anel imidazólio em 3150 cm<sup>-1</sup> e de  $\nu_{C-H}$  alifático em 2960 cm<sup>-1</sup>. Uma intensa banda de  $\nu_{O-H}$  da alumina em 3500 cm<sup>-1</sup> encobre parcialmente essas bandas. Em todas as amostras estão presentes bandas em 1574 e 1469 cm<sup>-1</sup> referentes aos estiramentos  $\nu_{C-N}$  e  $\nu_{C=C}$  do anel imidazólio. Nas amostras **A3** e **A4** as bandas em 1350 e 1203 cm<sup>-1</sup> são referentes, respectivamente, às vibrações  $\nu_{C-F}$  e  $\nu_{S=O}$  do ânion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>.

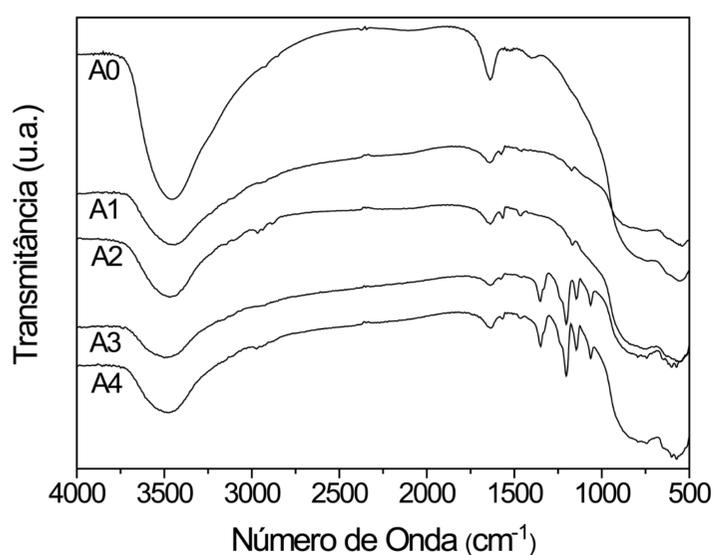


Fig. 2 – Espectro de infravermelho das aluminas.

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 <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	d <sub>p</sub> (nm) <sup>c</sup>
<b>A0</b>	201	0,48	7,4
<b>A1</b>	145	0,35	6,6
<b>A2</b>	151	0,34	5,9
<b>A3</b>	133	0,30	6,3
<b>A4</b>	159	0,34	5,7

<sup>a</sup> área superficial (BET); <sup>b</sup> volume de poros (BJH); <sup>c</sup> diâmetro médio de poros (BJH).

Para incorporação de Rh(0) nos suportes, RhCl<sub>3</sub> dissolvido em metanol foi adicionado às aluminas e o sistema foi mantido a 75 °C, 4 atm de pressão de H<sub>2</sub> 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.

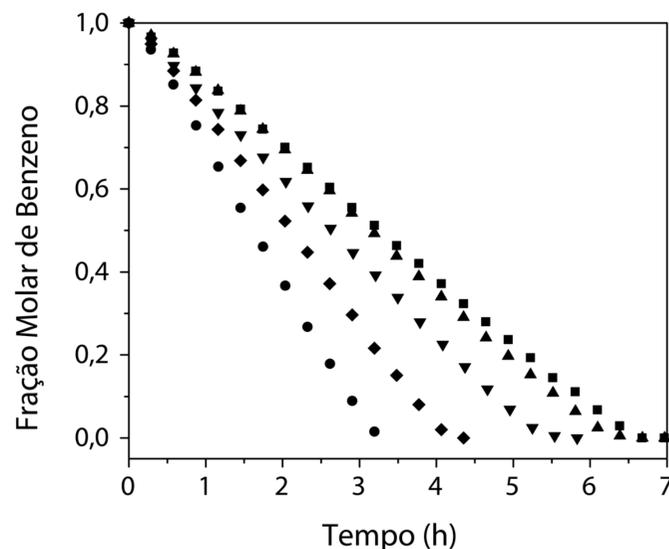


Fig. 3. Reação de hidrogenação com [benzeno]/Rh = 5000 utilizando os catalisadores (■) **B0**, (▲) **B1**, (▼) **B2**, (●) **B3** e (◆) **B4**.

Nota-se um melhor desempenho dos catalisadores que apresentam o ânion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> (**B3** e **B4**) em relação àqueles que possuem o ânion Cl<sup>-</sup> (**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)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>a</sup>

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

<sup>a</sup> Rh(0) 5μmol, 4 atm de H<sub>2</sub>, 75 °C, [benzeno]/Rh = 5000; <sup>b</sup> analisada por CG; <sup>c</sup> turnover frequency = mols de H<sub>2</sub> consumido por mol de Rh(0) por hora; <sup>d</sup> 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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.