

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

**Nanopartículas de Ir em Líquidos Iônicos: Efeito do Precursor
Metálico Sobre as Propriedades Catalíticas e Morfológicas**

Pedro Migowski da Silva
Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, janeiro de 2009

Pedro Migowski da Silva

**Nanopartículas de Ir em Líquidos Iônicos: Efeito do Precursor Metálico
Sobre as Propriedades Catalíticas e Morfológicas**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Jaírton Dupont

Porto Alegre, Janeiro de 2009

Dedico esta dissertação à meus pais, Fernando Duro da Silva e Tatiana Almeida Migowski

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu professor orientador Dr. Jairton Dupont por ter me acolhido em seu laboratório desde o começo de minha formação e me dado toda a liberdade de trabalhar em diversos temas. Ao Prof. Dr. Günter Ebeling por ter me ensinado química orgânica (especialmente na bancada).

Também gostaria de demonstrar a toda minha família, especialmente meus pais, Fernando e Tatiana, avós, Amarílis e Walter, e irmã, Ana Lúcia, minha gratidão pela compreensão de minhas ausências nos almoços em família.

A Fernanda Paim Bonella pelo carinho, amizade, compreensão e pelos bons momentos que passamos durante todo meu mestrado.

A meus colegas de laboratório, em especial a Dra. Crestina Suzi Consorti, Dr. Alexandre Perez Umpierre e Dr. Marcos Alexandre Gelesky por me emprestarem um pouco de sua experiência e pelas discussões sempre construtivas.

A meus amigos e “co-orientadores” da Física, Prof. Dr. Sergio Ribeiro Teixeira (Durão), Msc. Adriano Friederich Feil e Dra. Giovanna Machado pelos bons momentos que passamos juntos nos cafés e almoços, além da ajuda indispensável em discussões sobre técnicas de caracterização de materiais.

E agradecer também à pesquisadora do LNLS, Dra. Daniela Zanchet, por me auxiliar nas análises de TEM e pelas discussões sempre pertinentes.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA DISSERTAÇÃO

Migowski, P.; Dupont, J., Catalytic applications of metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids. *Chemistry-a European Journal* **2007**, 13, (1), 32-39.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS	4
2.2 LÍQUIDOS IÔNICOS PARA A SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS	5
3. OBJETIVO	10
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	11
4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	11
4.2 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	12
4.2.1 Síntese de $C_4MI.BF_4$	12
4.2.1.1 Método do cloreto	12
4.2.1.1.1 Preparação do Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ($C_4MI.Cl$)	13
4.2.1.1.2 Preparação do Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ($C_4MI.BF_4$)	13
4.2.1.2 Método do Metanossulfonato	14
4.2.1.2.1 Síntese do metanossulfonato de butila:	14
4.2.1.2.2 Preparação do metanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio ($C_4MI.MeSO_3$)	14
4.2.1.2.3 Síntese do Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ($C_4MI.BF_4$)	15
4.2.2 Síntese de $C_{10}MI.BF_4$	15
4.2.2.1 Síntese do Metanossulfonato de Decila:	15
4.2.2.2 Preparação do Metanossulfonato de 1-decil-3-metilimidazólio ($C_{10}MI.MeSO_3$)	15
4.2.2.3 Síntese do Tetrafluoroborato de 1-decil-3-metilimidazólio ($C_{10}MI.BF_4$) ..	16
4.3 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE PRECURSOR DE Ir COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES	16
4.4 REAÇÕES DE REDUÇÃO:	17
4.5 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TEM:	17
4.7 PREPARAÇÃO DE AMOSTRA PARA XRD	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE Ir UTILIZANDO DIFERENTES PRECURSORES METÁLICOS	20
5.2 PROPRIEDADES CATALÍTICAS DOS SISTEMAS NANOPARTÍCULAS DE Ir/LÍQUIDO IÔNICO	37
6. CONCLUSÕES	52
7. PERSPECTIVAS	55
8. REFERÊNCIAS	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Líquidos Iônicos derivados dos cátions dialquilimidazólio, N,N-dialquilpirrolidínio e N-alkilpiridínio, da esquerda para a direita, associados a ânions X ⁻ pouco coordenantes.....	4
Figura 2. Arranjo tridimensional do cátion 1-sec-butil-3-metilimidazol associado com os ânions SbF ₆ ⁻ (esquerda) e PF ₆ ⁻ (direita) mostrando os canais.....	6
Figura 3. Diferenças nas tendências observadas na preparação das nanopartículas de Co e Ni variando-se as cadeias alquílicas de butil para tetradecil.....	7
Figura 4. Modelo de estabilização de nanopartículas metálicas por líquidos iônicos.....	9
Figura 5. Rotas de síntese de líquidos iônicos utilizadas.....	20
Figura 6. Reação de formação das nanopartículas de Ir nos LIs pela redução do precursor [Ir(COD) ₂]BF ₄ com H ₂	22
Figura 7. Espectros de RMN ¹ H dos C ₄ MI.BF ₄ utilizados na síntese das nanopartículas de Ir a) C ₄ MI.BF ₄ sintetizado pelo método do cloreto com 0,2 % de C ₄ MI.MeSO ₃ b) C ₄ MI.BF ₄ sintetizado pelo método do cloreto c) C ₄ MI.BF ₄ sintetizado pelo método sem cloreto 1 ^a batelada e d) C ₄ MI.BF ₄ sintetizado pelo método sem cloreto 2 ^a batelada.....	23
Figura 8. Micrografias e histogramas de distribuição de tamanho das nanopartículas de Ir sintetizadas em C ₄ MI.BF ₄ a partir do [Ir(COD) ₂]BF ₄ nas seguintes temperaturas e concentrações a) 75 °C e 0,01 mol.L ⁻¹ e b) 35 °C e 0,01 mol.L ⁻¹ . As Imagens foram adquiridas com o microscópio JEOL-JEM 1200ExII (CME-UFRGS) operando à 80 kV.....	25
Figura 9. Micrografias e histogramas de distribuição de tamanho das nanopartículas de Ir sintetizadas em C ₁₀ MI.BF ₄ a partir do [Ir(COD) ₂]BF ₄ nas seguintes temperaturas e concentrações a) 75 °C e 0,01 mol.L ⁻¹ b) 35 °C e 0,01 mol.L ⁻¹ c) 75 °C e 0,001 mol.L ⁻¹ e d) 35 °C e 0,001 mol.L ⁻¹ . As imagens foram adquiridas com o microscópio JEOL-JEM 1200ExII (CME-UFRGS) operando a 80 kV.....	26
Figura 10. Micrografias de amostras brutas de colóides de Ir em a) C ₄ MI.BF ₄ e b) C ₁₀ MI.BF ₄ ; preparadas pela redução de soluções 0,01 mol.L ⁻¹ de precursor [Ir(COD) ₂]BF ₄ à 75°C e 4 bar H ₂ . As Imagens foram adquiridas com o microscópio JEOL-JEM 1200ExII (CME-UFRGS) operando a 80 kV.....	28
Figura 11. Micrografias representativas e respectivos histogramas de distribuição de tamanhos das nanopartículas de Ir preparadas à 75 °C, 4 bar H ₂ e 500 rpm a partir de soluções 0,01 mol.L ⁻¹ dos precursores “dissolvidos” nos LIs a) [Ir(COD) ₂]BF ₄ em C ₄ MI.BF ₄ , b) [Ir(COD) ₂]BF ₄ em C ₁₀ MI.BF ₄ , c) [Ir(COD)Cl] ₂ em C ₄ MI.BF ₄ e d) [Ir(COD)Cl] ₂ em C ₁₀ MI.BF ₄ . Imagens com tamanho de pixel igual a 0,046 nm.....	30
Figura 12. Soluções 0,01 mol.L ⁻¹ dos precursores de Irídio após serem dissolvidas à 500 rpm e 75 °C por a) [Ir(COD) ₂]BF ₄ ; 5 min, b) [Ir(COD)Cl] ₂ ; 5 min e c) [Ir(COD)Cl] ₂ ; 30 min.31	31
Figura 13. Difratoograma de raios X obtido das nanopartículas de Ir preparadas em C ₄ MI.BF ₄ pela redução do precursor [Ir(COD) ₂]BF ₄ . Em preto está apresentado o difratograma obtido experimentalmente, em vermelho o difratograma ajustado pelo método de Rietveld e em verde o resíduo obtido no ajuste.....	36
Figura 14. Gráficos de conversão de cicloexeno para cicloexano em função do tempo realizadas a 75 °C, 500 rpm e razão substrato/catalisador 1000:1 variando a pressão. Nanopartículas de Ir preparadas pela redução do precursor [Ir(COD) ₂]BF ₄ a uma concentração inicial de 0,01 mol.L ⁻¹ nos líquidos iônicos a) C ₁₀ MI.BF ₄ e b) C ₄ MI.BF ₄ 39	39
Figura 15. Efeito da variação de temperatura nas reações de hidrogenação de cicloexeno com nanocatalisadores de Ir preparados pela redução de [Ir(COD) ₂]BF ₄ com uma concentração de 0,01 mol.L ⁻¹ em a) C ₁₀ MI.BF ₄ (3) e b) C ₄ MI.BF ₄ (4). Reações realizadas a 8 bar de H ₂ , 500 rpm e uma razão substrato/catalisador 1000:1.....	41

Figura 16. Efeito da variação de temperatura nas reações de hidrogenação de cicloexeno com nanocatalisadores de Ir preparados pela redução de $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ com uma concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ em a) $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$ (5) e b) $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ (6). Reações realizadas a 8 bar de H_2 , 500 rpm e uma razão substrato/catalisador 1000:1	42
Figura 17. Comparação das curvas de hidrogenação de cicloexeno catalisadas por nanopartículas de Ir preparadas pela redução de diferentes precursores nos LIs estudados. a) e c) redução de $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$; b) e d) redução de $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	45
Figura 18 Comparação da reprodutibilidade das reações de hidrogenação a 35°C catalisadas por nanopartículas preparadas pela redução do $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ nos LIs a) $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ e b) $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$	46
Figura 19. Comportamento catalítico das nanopartículas de Ir em $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ contaminadas com 0,6 % mol/mol de metanossulfonato. Reações realizadas a 75°C , 8 bar de H_2 , 500 rpm e razão substrato/catalisador 1000:1.	48
Figura 20. Recargas de cicloexeno nos diferentes sistemas catalíticos de hidrogenação a) NPs de Ir preparadas em $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$ pela redução do $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ b) NPs de Ir preparadas em $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ pela redução do $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ c) NPs de Ir preparadas em $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$ pela redução do $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ e d) NPs de Ir preparadas em $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ pela redução do $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$. Reações realizadas à 75°C , 4 bar de H_2 , 500 rpm e razão substrato/catalisador 1000:1	49
Figura 21. Micrografias representativas e respectivos histogramas de distribuição de tamanhos das nanopartículas de Ir preparadas à 75°C , 4 bar H_2 e 500 rpm à partir de soluções $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ dos precursores “dissolvidos” nos LIs após recargas catalíticas a) $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ em $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$, b) $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ em $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$, c) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ em $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ e d) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ em $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$. Imagens com tamanho de pixel igual a 0,046 nm.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Propriedades macroscópicas e microscópicas obtidas das nanopartículas de Ir preparadas em $C_4MI.BF_4$ sintetizados por diferentes métodos	22
Tabela II. Diâmetros médios obtidos na contagem das nanopartículas de Ir sintetizadas nas diferentes condições experimentais.....	27
Tabela III. Valores dos diâmetros médios obtidos por XRD e por TEM das nanopartículas de Ir preparadas em $C_4MI.BF_4$ pela redução do $[Ir(COD)_2]BF_4$	37
Tabela IV. Constantes de Henry para o hidrogênio medidas para líquidos iônicos derivados do tetrafluoroborato de 1-alkil-3-metilimidazólio ⁷⁴	40
Tabela V. Taxas de conversão iniciais calculadas para as reações de hidrogenação de cicloexeno para os sistemas NPs Ir/ $C_{10}MI.BF_4$ (3), NPs Ir/ $C_4MI.BF_4$ (4) 3 e 4 foram preparados pela redução do $[Ir(COD)_2]BF_4$ $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ nos LIs e para os sistemas NPs Ir/ $C_{10}MI.BF_4$ (5), NPs Ir/ $C_4MI.BF_4$ (6) onde 5 e 6 foram preparados pela redução do $[Ir(COD)Cl]_2$ $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ nos LIs	43
Tabela VI. Valores dos diâmetros médios, seus desvios padrão e formas observadas das nanopartículas de Ir antes e depois de 7 recargas catalíticas de hidrogenação de cicloexeno.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS

NP(s) : nanopartícula(s)

AFM: microscópio de força atômica

STM: microscópio de varredura por tunelamento

LITAs: líquidos iônicos à temperatura ambiente

LI(s): líquido(s) iônico(s)

TEM: microscopia eletrônica de transmissão

XPS: espectroscopia de fotoemissão de raios X

Ni(COD)₂: bis(1,5-ciclooctadieno)níquel (0)

C₄MI.BF₄: tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

C₁₀MI.BF₄: tetrafluoroborato de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio

CL: Câmara de Luvas

[Ir(COD)₂].BF₄: tetrafluoroborato de bis(1,5-ciclooctadieno)irídio (I)

[Ir(COD)Cl]₂: bis[cloro-1,5-ciclooctadieno irídio (I)]

TEM-HR: microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

RMN ¹H: espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio

C₄MI.Cl: cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

C₄MI.MeSO₃: metanossulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

C₁₀MI.MeSO₃: metanossulfonato de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio

PTFE: poli-tetrafluoroetileno

PE: poli-etileno

XRD: difração de raios X

SAXS: espalhamento de raios X a baixos ângulos

K_{ps}: produto de solubilidade

C₄MI.PF₆: hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio

CME: centro de microscopia eletrônica

LNLS: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

C₆MI.BF₄: tetrafluoroborato de 1-*n*-hexil-3-metilimidazólio

C₈MI.BF₄: tetrafluoroborato de 1-metil-3-*n*-octilimidazólio

RESUMO

O presente trabalho avaliou a influência do precursor metálico na síntese de nanopartículas (NPs) de Ir. As NPs de Ir foram sintetizadas a partir da redução com H_2 de dois compostos organometálicos de Ir(I) dissolvidos em líquidos iônicos (LI), o tetrafluoroborato de bis(1,5-ciclooctadieno)irídio(I) $\{[Ir(COD)_2]BF_4\}$ (**1**) e o dímero cloro-1,5-ciclooctadieno irídio(I) $\{[Ir(COD)Cl]_2\}$ (**2**). Foram escolhidos dois líquidos iônicos com mesmo ânion (BF_4^-), porém com os tamanhos da cadeia lateral diferentes (cátion 1-*n*-decil ou 1-*n*-butil 3-metilimidazólio). Avaliou-se a influência da pureza do LI, da temperatura, da concentração, do tamanho da cadeia lateral dos LIs e da solubilidade dos sais precursores nas propriedades morfológicas e catalíticas das nanoestruturas obtidas.

Observou-se que a concentração e/ou a solubilidade dos precursores metálicos nos LIs determina o tamanho e a forma das partículas sintetizadas. Mais que isso, essas propriedades morfológicas dependem em qual domínio do LI as espécies metálicas são dissolvidas (domínios iônicos ou apolares). As propriedades catalíticas das NPs suspensas nos LIs foram testadas com reações de hidrogenação de ciclo-hexeno. Os sistemas de nanopartículas em $C_{10}MI.BF_4$ sempre apresentaram uma maior atividade em relação aos análogos de cadeia menor, indicando que a solubilidade dos substratos tem um papel determinante na velocidade da reação. Os sistemas preparados pela redução de **2** apresentam uma atividade catalítica menor do que as preparadas por **1**, devido à um possível envenenamento da superfície com cloretos. Em geral foi possível reciclar várias vezes os sistemas catalíticos sem a observação de desativação do catalisador, exceto para as partículas preparadas em $C_4MI.BF_4$ pela redução de **2**. As nanoestruturas não apresentaram um aumento significativo em seus tamanhos após várias reações de hidrogenação, exceto o sistema de nanopartículas em $C_4MI.BF_4$ preparadas pela redução de **1**, que mudaram sua forma de esféricas para nanovermes.

ABSTRACT

This work evaluates the influence of the metallic precursor on the synthesis of Ir nanoparticles (NPs). The Ir NPs were synthesized by reduction with H₂ of the organometallic compounds of Ir(I) dissolved in ionic liquids (ILs), bis(1,5-cyclooctadiene)iridium(I) tetrafluoroborate {[Ir(COD)₂]BF₄} (**1**) and chloride-1,5-cyclooctadiene iridium(I) dimer {[Ir(COD)Cl]₂} (**2**). Two ionic liquids were chosen, both with the same anion (BF₄⁻) but with different alkyl side chains sizes (1-*n*-decyl and 1-*n*-butyl 3-methylimidazolium cations). The influence of the ILs purity, synthesis temperature and concentration, size of the side chains and solubility of the precursor salt were evaluated on the morphological and catalytic properties of the nanostructures obtained.

It was observed that the precursor concentration and/or solubility of the metallic precursor in the ionic liquids determine the size and shape of the synthesized nanoparticles. Above all, the morphological properties depend on which domain of the ionic liquid the metallic species dissolve (ionic or apolar domains). The catalytic properties of the NPs suspended in the ILs were tested with cyclohexene hydrogenation reactions. The NPs in C₁₀MI.BF₄ systems showed higher catalytic activities than their analogous IL with shorter chain, indicating that the solubility of the substrates is determinant for the reaction rates. The catalytic systems prepared with **2** were less active than the ones prepared with **1**, possibly due to surface poisoning by chloride anions. In general, it was possible to recycle the catalytic systems without any loss of activity, except for particles prepared in C₄MI.BF₄ by reduction of **2**. The nanostructures did not show a significant increase in the mean diameters, even after several hydrogenation reactions, except for the NPs prepared by the reduction of **1** in C₄MI.BF₄, which changed their shape from spherical to worm-like structure.

1. INTRODUÇÃO

O grande interesse da comunidade científica em torno da síntese de materiais nanoestruturados está ligado ao fato de que, nessa escala de tamanhos, a matéria adquire novas propriedades ópticas, magnéticas e catalíticas. Suas características não dependem unicamente de seu tamanho, mas também de seu formato. As alterações não são somente provocadas por um efeito dimensional, mas sim por mudanças físico-químicas específicas em cada tipo de material. Por exemplo, as alterações nos comprimentos de onda absorvidos por nanocristais de semicondutores em relação a seus *bulks*, como CdSe ou CdS, são devidas a um confinamento da mobilidade eletrônica; enquanto que, para partículas metálicas na escala de alguns nanômetros, como nanopartículas de Au, começam haver oscilações coletivas dos elétrons superficiais da partícula, conhecida como ressonância plasmônica, as quais absorvem fótons com energias na região do visível.¹ Na catálise a diminuição dos tamanhos de partículas metálicas, assim como a alteração de seus formatos, modifica a relação volume/superfície e também os planos cristalinos expostos, podendo gerar catalisadores com diferentes atividades e seletividades.²

Existem diversas técnicas para a síntese de nanomateriais, dentre elas destacam-se: i) em fase gasosa; ii) em alto vácuo e; iii) em solução, esta última recebendo maior destaque na área da química. Historicamente, os colóides de metais em meios aquosos foram as primeiras nanoestruturas sintetizadas e pesquisadas cientificamente. Os primeiros relatos de investigação científica na síntese de colóides, realizada por Michael Faraday, datam de 1857. Ele foi capaz de sintetizar nanopartículas de Au através da redução de um sal de Au utilizando íons citrato como agentes estabilizantes. Algumas das amostras preparadas por ele ainda estão estáveis e podem ser visualizadas no museu Cavendish, em Cambridge.

O desenvolvimento relativamente recente de equipamentos comerciais de caracterização, principalmente os microscópios eletrônicos e de sonda (microscópio de força atômica AFM e microscópio de varredura por tunelamento STM), possibilitou um grande avanço na nanociência. A empolgação da comunidade científica aliada com a possibilidade de futuras aplicações gerou um aumento exponencial do número de publicações nesta área. A maior parte dos trabalhos realizados até então têm se focado na síntese de novos nanomateriais com diferentes tamanhos e formas.

Além de produzir novos nanomateriais com novas propriedades, é necessário uma compreensão mais detalhada de suas superfícies. Na maior parte de suas futuras aplicações a qualidade e a estrutura da superfície das nanopartículas, sem sombra de dúvidas, terão um

papel determinante nas suas funções. O fato das partículas serem pequenas acarreta grande instabilidade nas superfícies das mesmas, devido principalmente a sua alta energia e a sua grande curvatura. A elevada instabilidade termodinâmica faz com que suas propriedades físico-químicas sejam facilmente alteradas ao utilizá-las. Com isso, fica evidente que a utilização plena das nanoestruturas nas mais variadas aplicações depende de nosso conhecimento e da habilidade em controlar e entender as suas propriedades físico-químicas.

A tendência termodinâmica das nanopartículas é a de minimizar suas energias superficiais. Portanto, para mantê-las na escala nanométrica, é necessário controlar cineticamente seu crescimento. Pode-se fazer isso, especificamente, na síntese de fase líquida, com auxílio de agentes estabilizantes. Essas substâncias adsorvem-se à superfície das NPs, fornecendo uma barreira que evita a aproximação entre elas, prevenindo a aglomeração e o crescimento. Essa estabilização pode ser formada através de repulsões eletrostáticas entre cargas oriundas de íons e/ou por repulsão estérica gerada por moléculas ou macromoléculas adsorvidas na superfície das partículas.

Dentre os diversos materiais na escala nanométrica até então sintetizados destaca-se a síntese de NPs metálicas, as quais são as mais antigas das nanoestruturas estudadas. Os interesses nestes tipos de materiais vão desde suas propriedades ópticas (ressonância de plasmon), magnéticas (superparamagnetismo) até aplicações como catalisadores nas mais variadas reações.

A síntese coloidal é a metodologia que alia o melhor controle sobre as nanoestruturas com um custo relativamente baixo. Somente controlando parâmetros como solvente, precursor metálico, temperatura, agente redutor e estabilizantes utilizados, é possível obter nanopartículas de quase todos os metais nos mais variados tamanhos, com populações monodispersas e formas definidas .

As NPs metálicas foram inicialmente sintetizadas em meios aquosos, porém nas últimas décadas começaram a ser reportadas sínteses em diferentes meios. O maior problema na utilização de água como solvente é a restrição do número de precursores, agentes estabilizantes e redutores compatíveis devido a problemas de reatividade química e solubilidade. Com esse cenário, grande número de agentes estabilizantes surgiram.³ Os mais largamente utilizados são polímeros,⁴ polioxiânions,⁵ surfactantes,⁶ sais de amônio quartenário⁵ e bases de Lewis.⁴

Dependendo da aplicação desejada para as NPs pode ser interessante mantê-las em solução. Suas propriedades em suspensões coloidais dependem das interações com o solvente, com os agentes estabilizantes, da dispersão e principalmente da sua estabilidade. A dispersão

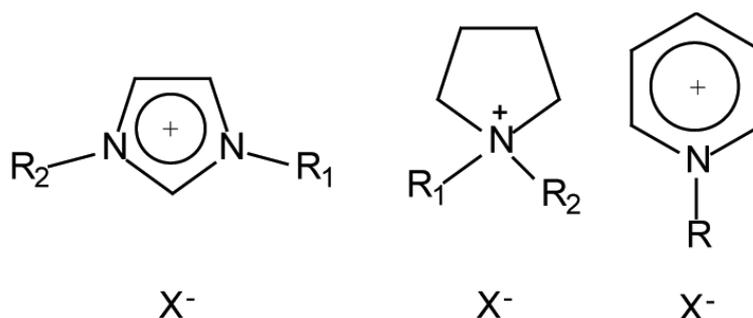
é um ponto crítico na avaliação racional das propriedades ópticas, catalíticas e magnéticas, uma vez que as interações interpartículas exercem grande influência nas características das NPs. As interações do solvente ou dos ligantes com a superfície das nanopartículas metálicas podem modificar as propriedades óticas,⁷ magnéticas⁸ e também envenenar os sítios catalíticos.⁹

Nessa conjuntura surgiram os líquidos iônicos à temperatura ambiente (LITAs), nos quais foram sintetizados uma vasta gama de nanopartículas.¹⁰ Na síntese de nanoestruturas, os líquidos iônicos podem ser considerados tanto solventes como agentes estabilizantes, uma vez que são sais de amônio quartenários. A classe destes compostos que mais obteve atenção na síntese de nanomateriais foi a dos sais derivados do cátion 1,3 dialquilimidazólio. A maior parte das publicações dos colóides de NPs nos LIs concentrou-se na síntese e na aplicação dessas soluções, dando destaque a catálise. Somente alguns poucos¹¹⁻¹³ trabalhos tentaram avaliar como o LI interage e estabiliza as nanoestruturas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos Iônicos são definidos de maneira geral como eletrólitos líquidos compostos inteiramente de íons. Modernamente são considerados LIs sais ou misturas eutéticas de sais orgânicos e inorgânicos que possuem pontos de fusão abaixo de 100 °C.¹⁴ Apesar de serem conhecidos desde o início do século passado, foi somente no começo da década de 1990 que esta classe de fluidos entrou na área da química, com o advento da síntese de novos LITAs estáveis ao ar e à água. Dentre os vários LIs conhecidos, os que possuem as propriedades físico-químicas mais atrativas são os derivados dos cátions 1,3 dialquilimidazólio, N,N-dialquilpirrolidínio e N-alkilpiridínios (Figura 1). Pode-se destacar suas largas janelas eletroquímicas, boas condutividades e mobilidades iônicas,¹⁵ pressões de vapor negligenciáveis e excelentes estabilidades térmicas e químicas.¹⁴



R_1 e R_2 = Grupos Alquila

X^- = BF_4^- , PF_6^- , $(CF_3SO_2)_2N^-$, $CF_3SO_3^-$

Figura 1. Líquidos Iônicos derivados dos cátions dialquilimidazólio, N,N-dialquilpirrolidínio e N-alkilpiridínio, da esquerda para a direita, associados a ânions X^- pouco coordenantes.

Essas propriedades foram inicialmente exploradas na área da eletroquímica, porém logo foram aplicados nas mais diversas áreas como solvente em síntese orgânica e catálise,¹⁶ lubrificantes,¹⁷ eletrólitos para células de combustíveis¹⁸ e células solares,¹⁹ fase estacionária para cromatografia,²⁰ suportes para a imobilização de enzimas,²¹ entre outras.

2.2 LÍQUIDOS IÔNICOS PARA A SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS

Somente no começo dos anos 2000 começou-se a reconhecer o potencial dos LIs para a síntese de nanoestruturas. Nanopartículas metálicas de Pd,²² Ir²³ e Ge²⁴ foram sintetizados a partir de reduções químicas, para os 2 primeiros casos, e eletroquímicas para o Germânio. Pouco depois começaram a ser preparados outros materiais nanoparticulados, como TiO₂²⁵ e pontos quânticos (*quantum dots*).²⁶

Os líquidos iônicos possuem várias características interessantes para a síntese de nanomateriais.²⁷ Apesar de apresentarem alta polaridade, os LIs podem ter baixas tensões interfaciais. Uma vez que baixas tensões interfaciais resultam em altas taxas de nucleação, partículas muito pequenas podem ser geradas, as quais sofrem pouco processo de maturação de Ostwald (*Ostwald Rippening*). Baixa energia interfacial também pode ser traduzida como boa estabilização para objetos maiores e boa solvatação de espécies moleculares. Os LIs se “adaptam” a várias espécies, pois eles possuem regiões hidrofóbicas e uma alta polarizabilidade direcional possibilitando que ele se oriente paralelamente ou perpendicularmente às espécies dissolvidas. Devido a sua alta estabilidade térmica e a pressão de vapor desprezível, reações podem ser realizadas com temperaturas acima de 200 °C sem a necessidade de utilizar reatores para altas pressões.

A maior vantagem dos LIs é uma propriedade pouco usual e muito peculiar desta classe de solventes: eles formam arranjos estendidos de ligações de hidrogênio no estado líquido²⁸ e são, portanto, altamente estruturados.^{29,30} Sendo assim os LIs podem ser considerados compostos poliméricos supramoleculares.³¹ Considerando essas particularidades, os LIs podem ser usados como direcionadores entrópicos de um ordenamento espontâneo, estendido e bem definido de nanoestruturas.²⁷

Em particular, os LIs derivados do cátions dialquilimidazólio, apresentam uma tendência estrutural típica: As estruturas monoméricas do arranjo polimérico supramolecular, no estado sólido, consistem de um cátion imidazólio rodeado de pelo menos três ânions e cada ânion é rodeado por pelo menos três cátions. A disposição dos cátions e ânions dos sais de imidazólio no estado sólido não é somente direcionada de forma a minimizar as repulsões eletrostáticas, sendo de grande importância as ligações de hidrogênio entre os ânions e os prótons do cátion imidazólio. Dependendo das interações entre ambas espécies a disposição das moléculas carregadas positiva e negativamente formam diferentes estruturas, uma na qual cátions e ânions se alternam em um eixo cristalino ou em canais aniônicos e catiônicos (Figura 2). Os líquidos iônicos também formam agregados moleculares em soluções muito

diluídas³² e na fase gasosa.³¹

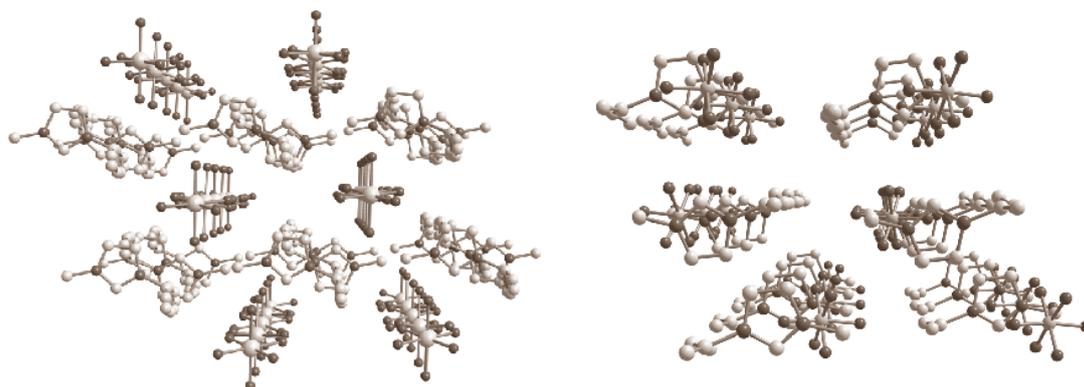


Figura 2. Arranjo tridimensional do cátion 1-sec-butil-3-metilimidazol associado com os ânions SbF_6^- (esquerda) e PF_6^- (direita) mostrando os canais.

Uma outra vantagem muito interessante, porém muito pouco explorada é a possibilidade de analisar sistemas coloidais *in situ* com o auxílio de técnicas que utilizam alto vácuo, como as microscopias eletrônicas de transmissão (TEM)³³ e espectroscopia de fotoemissão de raios X (XPS),³⁴ uma vez que a pressão de vapor de líquidos iônicos é negligenciável. Podem-se ter informações sobre a dispersão dos colóides *in situ* através de imagens, complementando e auxiliando na interpretação dos resultados obtidos com técnicas de espalhamento de luz ou de raios X. Além disso, também evita dúvidas sobre a possibilidade de ocorrer aglomeração e crescimento das partículas durante o processo de isolamento dos nanocristais nas análises de microscopia de transmissão.

Uma vasta gama de NPs de diferentes metais foi sintetizada em líquidos iônicos. Os exemplos presentes na literatura são Ir,^{35,36} Rh,^{37,38} Pt,³³ Ru,^{39,40} Pd,^{41,42} Ag,⁴³ Au,^{12,44} Ni,⁴⁵ Co,⁴⁶ Mo,⁴⁷ Cr,⁴⁷ Os,⁴⁰ Fe⁴⁰ e W.⁴⁷ Basicamente foram utilizadas três diferentes estratégias nas sínteses das NPs: A redução de sais ou compostos organometálicos com o auxílio de agentes redutores (Ir, Pt, Pd, Au e Ag), a decomposição de compostos de coordenação ou organometálicos com metal no estado de oxidação 0 em atmosfera de H_2 (Ni, Pt, Ru), e na decomposição térmica ou com radiação UV de compostos metal carbonila (Co, Os, Fe, W, Mo, Cr, Ru).

Apesar de existirem muitos trabalhos publicados sobre a síntese de NPs metálicas em líquidos iônicos e de suas respectivas aplicações, muito pouco se estudou sobre a influência do LI utilizado na síntese. Os primeiros trabalhos realizados neste sentido avaliaram a influência do ânion sobre as nanoestruturas. Verificou-se que o ânion influencia diretamente no tamanho das NPs, porém o efeito que o ânion exerce sobre o tamanho e a forma das NPs

não parece ter muita correlação para todos os metais. Algumas publicações relacionam a habilidade das diferentes espécies, carregadas negativamente, em coordenar-se à superfície metálica com as variações relativas de tamanho obtidas,³⁵ enquanto outro estudo correlacionou o tamanho das nanopartículas de Ag obtidas com o volume dos ânions.⁴³ Recentemente alguns trabalhos tentaram avaliar a influência do tamanho de cadeias alquílicas na estabilização de nanopartículas de Ni⁴⁵ e Co.⁴⁶ Mais uma vez os resultados obtidos não seguem as mesmas tendências, pois para as nanopartículas de Ni houve uma aparente diminuição dos tamanhos e um aumento na regularidade das partículas quando o tamanho da cadeia alquílica dos LIs foi aumentada de 4 para 14 carbonos enquanto que, para as partículas de cobalto houve um aumento do diâmetro médio (Figura 3).

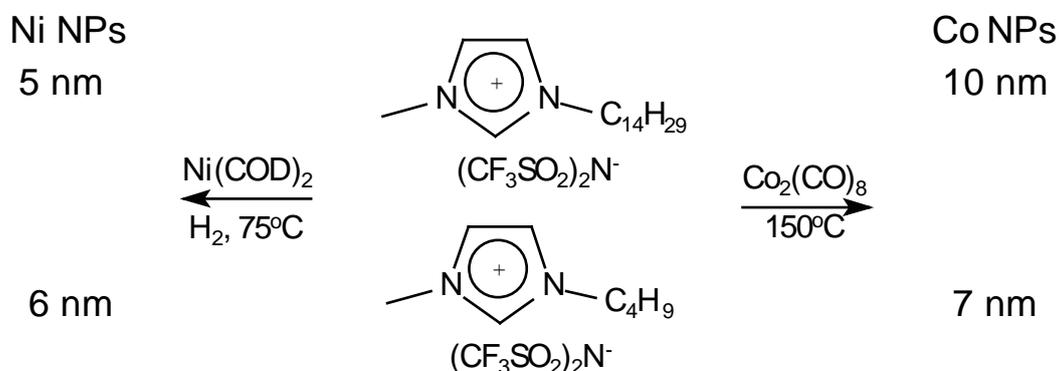


Figura 3. Diferenças nas tendências observadas na preparação das nanopartículas de Co e Ni variando-se as cadeias alquílicas de butil para tetradecil

Essas discrepâncias podem ser justificadas através de uma análise mais criteriosa dos procedimentos experimentais utilizados pelos diferentes autores. A literatura necessita de alguns parâmetros bem estabelecidos para correlacionar os diferentes resultados. Muitas das publicações na área informam que as nanopartículas são estabilizadas por LIs, porém em boa parte delas, os sais de imidazólio são usados como meros agentes estabilizantes em outros meios.^{44,48} Em solução, muitas das propriedades valiosas dos LIs para a síntese de nanoestruturas são perdidas, como sua estrutura supramolecular e sua adaptabilidade. Outro problema constante na síntese de nanopartículas, em LIs, é a questão da solubilidade dos precursores metálicos. Muitas vezes o termo dispersão do precursor é utilizada para descrever a mistura de partida do precursor/LI. Sendo assim, fica difícil inferir se a redução/decomposição ocorre dentro ou fora do líquido iônico e também o que está controlando o tamanho das partículas, já que o processo de transporte de massa do precursor

para solução pode passar a ser limitante na velocidade da reação de crescimento do cristal. Em alguns casos chega-se a reportar diferenças nos tamanhos das partículas em função da solubilidade do precursor⁴³ e a formação de espelhos metálicos devido a baixa solubilidade do complexo utilizado na redução.⁴⁹ A concentração dos precursores também é um aspecto pouco criterioso nas diferentes publicações. Algumas reportam concentrações de cerca de 0,4 mol.L⁻¹ de metal no LI enquanto outros chegam a reportar concentrações na ordem de 2,7 mmol.L⁻¹.^{50,51}

Apesar de todos os problemas experimentais, a maior deficiência das publicações da área é o fato de não estudarem o comportamento coloidal das nanopartículas nos líquidos iônicos. A abordagem usada na maioria dos trabalhos, baseia-se nos parâmetros definidos por Finke,⁵² o qual tentou fazer uma distinção entre colóides e nanopartículas (porém as nanopartículas em solução são colóides). Somente agora alguns autores estão começando a avaliar as estabilidades de soluções coloidais com os LIs como solventes. O único estudo que tentou avaliar as interações do LI com partículas metálicas foi através de medidas de espectroscopia Raman intensificada pela superfície (SERS) em nanopartículas de Au.¹² Um outro estudo recente avaliou a estabilidade de partículas de sílica em líquidos iônicos utilizando o modelo de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO). Segundo esta publicação os líquidos iônicos não estabilizam eletrostaticamente a SiO₂ devido ao seu alto ambiente iônico, sendo necessária uma co-estabilização estérea dessas partículas para se obter partículas dispersas.¹³ Esses resultados parecem coerentes com a literatura até então existente. Comparando os trabalhos que não utilizavam co-estabilizantes com aqueles que usavam esses compostos, percebe-se pelas imagens de TEM que as partículas sem co-estabilizantes apresentam-se altamente aglomeradas em relação às sintetizadas com eles. Muitos trabalhos adicionaram polímeros solúveis⁴² ou ligantes piridínicos⁵³ nos LIs como co-estabilizadores e obtiveram ótimas dispersões e excelentes estabilidades (chegando a cerca de dois anos sem coagulação das NPs) dos colóides obtidos.

O modelo mais aceito até o momento para a estabilização de NPs metálicas nos líquidos iônicos é o dos agregados supramoleculares. O modelo se baseia no fato de que o líquido iônico é melhor descrito na forma de agregados supramoleculares do tipo $\{[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}\}_n$ (onde DAI é o cátion 1,3-dialquilimidazólio e X é o ânion).³¹ No modelo de estabilização de NPs de metais de transição com líquidos iônicos, os agregados aniônicos $[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}$ adsorvem-se na superfície da partícula, promovendo uma estabilização estéreo-eletrônica, Figura 4.⁵⁴

3. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é avaliar a influência de diferentes precursores de irídio nas propriedades catalíticas e morfológicas das nanopartículas deste metal, preparadas em líquidos iônicos derivados do cátion 1-alkil-3-metilimidazólio e associados com o ânion tetrafluoroborato.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Avaliar a influência da pureza dos LIs, em função do método de preparação (Cl^- ou MeSO_3^-), na estabilidade coloidal das soluções e no tamanho e morfologia das nanopartículas de Ir sintetizadas pela redução do precursor $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$.

2. Verificar a influência da concentração de precursor e da temperatura na síntese das nanoestruturas de Ir sintetizados nos LIs $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ e $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$.

3. Sintetizar nanopartículas a partir dos precursores $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ e $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ e determinar suas morfologias e suas distribuições de tamanho em função do LI utilizado na síntese.

4. Estudar as propriedades catalíticas das soluções coloidais de NPs de Ir nos LIs sintetizadas a partir dos diferentes precursores em reações de hidrogenação de olefinas, assim como a reciclabilidade destas dispersões nas reações de hidrogenação.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Todos os solventes foram utilizados sem nenhuma purificação prévia, exceto a acetona para a síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ($C_4MI.BF_4$) preparado pelo método do cloreto,⁵⁵ a qual foi seca com $CaSO_4$ anidro. O 1-metilimidazol 99 % (alfa Aesar) foi destilado pouco antes de ser utilizado, o ciclo-hexeno foi seco com o sistema sódio/benzofenona, destilado com a técnica *trap-to-trap* e armazenado sob argônio (5.0 White Martins) em um frasco Schlenk. Todos os líquidos iônicos utilizados foram secos no vácuo à 60 °C por 24 h, sendo purgados de tempos em tempos com Ar. Depois de secos os líquidos iônicos foram armazenados dentro da câmara de luvas (CL) assim como o tetrafluoroborato de bis(1,5-ciclooctadieno)irídio(I) $\{[Ir(COD)_2]BF_4\}$ (**1**) 99 % (Alfa Aesar) e o dímero cloro-1,5-ciclooctadieno irídio(I) $\{[Ir(COD)Cl]_2\}$ (**2**) 99 % (Strem Chemicals). A manipulação dos LIs, assim como das soluções de precursor, foram somente realizadas dentro da CL. A atmosfera de argônio da câmara de luvas MBraun tem sua quantidade de H_2O controlada abaixo de 1 ppm e seu teor de oxigênio abaixo de 1 ppm.

As reações de redução dos complexos e as de hidrogenação com as nanopartículas foram realizadas em reatores do tipo Fischer-Porter modificados. As reações foram aquecidas com água, que circulava em torno do reator através de uma camisa de vidro presa ao copo de vidro com o auxílio de um anel de latão que continha um anel de borracha para vedação. A temperatura foi regulada por banhos circuladores com temperatura regulável Thermo Electron Corporation Neslab modelo RTE-7. A pressão no reator foi mantida constante com o auxílio de um regulador de pressão conectado a um reservatório do tipo autoclave carregado com 60 bar de H_2 . A pressão dentro do reservatório de H_2 foi monitorada através de transdutores de pressão Huba Control modelo 5436 que operam em uma faixa entre 0-60 bar, os quais estavam ligados à um conversor digital da Novus, que realizava a interface entre os transdutores e o programa de computador Field Chart da Novus para a aquisição dos dados. Os dados de pressão foram adquiridos a cada 5s por canal. A agitação magnética foi mantida constante à 500 rpm pelo agitador Corning modelo PC-420D. Os copos e as barras magnéticas dos reatores Fischer-Porter foram limpos inicialmente com acetona, depois com água régia, enxaguados com água, imersos em uma solução 10 % KOH em etanol, enxaguados novamente com água e água destilada e finalmente limpos com acetona. Depois

de limpos os reatores foram evacuados e flambados com o auxílio de uma pistola de ar quente e deixados esfriar no vácuo, para então serem inseridos na CL.

As análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) foram realizadas em um instrumento Varian Inova 300 MHz, sendo acumulados no mínimo, 64 pulsos para a visualização dos satélites de ^{13}C .⁵⁶ As análises de cromatografia gasosa foram realizadas em um equipamento Agilent 6820 equipado com uma coluna capilar (DB-17-0,25 mm; 25 m S 0,32 mm) e um detector de ionização por chama (FID). A difração de raios X (XRD) foi realizada em equipamento Philips X Pert MRD, com geometria Bragg-Brentan, utilizando um cristal de grafite como monocromador. O equipamento foi operado à 40 kV e 40 mA, em uma faixa de ângulos entre 20° e 90° , com um passo de $0,05^\circ$ e tempo de aquisição de 2s. As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no aparelho JEOL-JEM 1200ExII operando a 80 kV. As micrografias eletrônicas de transmissão de alta resolução (TEM-HR) foram realizadas no aparelho JEOL-JEM 3010 URP operando à 300 kV. As centrifugações foram realizadas à 13400 rpm por 30 min numa centrífuga Eppendorf Mini-Spin.

4.2 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos utilizados foram sintetizados basicamente por 2 metodologias distintas. O $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ foi sintetizado pelo método do cloreto⁵⁵ e pelo método do metanossulfonato,⁵⁶ enquanto o tetrafluoroborato de 1-n-decil-3-metilimidazólio ($\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$) foi sintetizado somente pelo método do metanossulfonato levemente modificado.⁵⁷ A pureza dos líquidos iônicos foi determinada por RMN ^1H , através dos satélites de ^{13}C das metilas dos LIs⁵⁶ (para os preparados pelo método do metanossulfonato) e a determinação de contaminação por Cl^- foi realizada pelo método via úmida, utilizando uma solução aquosa de AgNO_3 10% ($\text{Cl}^- \leq 1,4 \text{ mg.L}^{-1}$).

4.2.1 Síntese de $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$

4.2.1.1 Método do cloreto

O método do cloreto consiste, basicamente, em preparar o sal precursor pela alquilação do 1-metilimidazol com o cloreto de alquila desejado e posteriormente, fazer a troca aniônica em acetona.

4.2.1.1.1 Preparação do Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (C₄MI.Cl)

Em um balão de 2 L foram refluxados em 100 mL de acetonitrila, por 2 dias, 103 g de 1-metilimidazol (1,3 mol) e 138 g de 1-clorobutano (1,5 mol). Os voláteis foram removidos à pressão reduzida à 60 °C, sendo então adicionado uma pequena quantidade de CH₃CN para evitar a solidificação do produto obtido. A solução viscosa de C₄MI.Cl foi então gotejada, com o auxílio de um funil de adição, em 1 L de acetato de etila. O início da cristalização foi induzido por um cristal de C₄MI.Cl previamente preparado. Após a cristalização o sobrenadante foi retirado por decantação e o sólido resultante foi lavado 2 vezes com acetato de etila e então seco sob pressão reduzida. No final o produto (210 g; 1,2 mol, 94 % de rendimento) foi obtido na forma de um pó branco.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ ppm 10,25 (s, 1H); 7,52 (t, ³J_{HH} = 1,67 Hz, 1H); 7,35 (t, ³J_{HH} = 1,73 Hz, 1H); 4,04 (t, ³J_{HH} = 7,33, 2H); 3,82 (s, 3H); 1,73-1,50 (m, 2H); 1,19-0,95 (m, 2H); 0,64 (t, ³J_{HH} = 7,35 Hz, 3H)

4.2.1.1.2 Preparação do Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (C₄MI.BF₄)

Em um balão de 1 L foram pesados, sob argônio, 50,8 g de C₄MI.Cl (0,29 mol) aos quais adicionou-se 100 mL de acetona anidra. Foram então adicionados 39,4 g de NaBF₄ (0,36 mol) e a suspensão foi mantida em agitação vigorosa por 48 h. Após este período a acetona sobrenadante contendo o produto e NaCl mais o excesso de NaBF₄ foi filtrada sob argônio em Al₂O₃ básica e depois evaporada em um evaporador rotatório. Após retirar o excesso de acetona, o líquido levemente amarelado foi seco na bomba de vácuo para retirar o restante de acetona. Ao líquido viscoso obtido contendo alguns cristais precipitados foi adicionado ~50 mL de CH₂Cl₂, o qual fez precipitar uma grande quantidade de sólidos brancos. A solução de C₄MI.BF₄ em CH₂Cl₂ foi seca com MgSO₄ anidro e mais uma vez filtrada em Al₂O₃ básica, desta vez sem pressão de Ar. Os voláteis foram retirados na linha de vácuo, e depois de removido todo o diclorometano o C₄MI.BF₄ foi seco por 24h à 60 °C, sendo armazenado em um recipiente de vidro dentro da CL. O produto (52,5 g; 0,23 mol; 80 % de rendimento).

RMN ¹H (300 MHz, Acetona d₆) δ ppm 8,96 (s, 1H); 7,74 (t, ³J_{HH} = 1,68 Hz, 1H); 7,69 (t, ³J_{HH} = 1,61 Hz, 1H); 4,33 (t, ³J_{HH} = 7,29 Hz, 2H); 4,02 (s, 3H); 2,00-1,82 (m, 2H); 1,48-1,28 (m, 2H); 0,93 (t, ³J_{HH} = 7,36 Hz, 3H)

4.2.1.2 Método do Metanossulfonato

No método do metanossulfonato, primeiramente, prepara-se o alquilante desejado a partir do respectivo álcool, seguido da alquilação do 1-metilimidazol e posteriormente, a metátese aniônica em água.

4.2.1.2.1 Síntese do metanossulfonato de butila:

Em um balão foram misturados 74,5 g de butanol (1,0 mol), 101,0 g de trietilamina (1,0 mol) e 940 mL de CH_2Cl_2 . A mistura foi colocada em banho de gelo e, com o auxílio de um funil de adição, adicionou-se lentamente 114,5 g de cloreto de metanossulfonila (1,0 mol) sob agitação. Ao término da adição a reação foi colocada à temperatura ambiente. O tempo total de reação foi de 2h. Depois de acabada a reação, a mistura foi lavada duas vezes com H_2O (190 mL e 125 mL respectivamente) e a fase orgânica foi seca com MgSO_4 anidro. O diclorometano foi evaporado no evaporador rotatório e o éster resultante foi destilado à pressão reduzida (~ 1 mmHg, 84°C), obtendo-se um líquido incolor (138,2 g; 0,91 mol; 91 % de rendimento).

4.2.1.2.2 Preparação do metanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio ($\text{C}_4\text{MI.MeSO}_3$)

Foram misturados, em um balão de 1 L, 138,2 g de metanossulfonato de butila (0,91 mol) com 74,2 g de 1-metilimidazol e deixados reagindo por 1 dia, à temperatura ambiente, em um banho de água. Então, adicionou-se um cristal de $\text{C}_4\text{MI.MeSO}_3$, previamente preparado, para induzir a cristalização e diminuir a viscosidade da mistura reacional. Depois de mais 72 h, o sólido amarelado obtido foi recristalizado 3 vezes com acetona. Depois de recristalizado, os cristais foram secos à pressão reduzida, obtendo-se cristais esbranquiçados (204,7 g, 0,87 mol, 96 % de rendimento).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ ppm 9,67 (s, 1H); 7,47 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1,80$ Hz, 1H); 7,36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1,74$ Hz, 1H); 4,11 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,32$ Hz, 2H); 3,89 (s, 3H); 2,59 (s, 3H); 1,72 (qui, $^3J_{\text{HH}} = 7,32$ Hz, 2H); 1,20 (sex, $^3J_{\text{HH}} = 7,32$ Hz 2H); 0,79 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,36$ Hz, 3H)

4.2.1.2.3 Síntese do Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (C₄MI.BF₄)

Em um copo de béquer foram dissolvidos 82,0 g de C₄MI.MeSO₃ (0,35 mol) em 75 mL de H₂O, e à essa solução foi adicionada uma solução de 42,5 g de NaBF₄ (0,39 mol). A mistura foi agitada por 30 min, havendo a formação de duas fases. A fase aquosa inferior foi removida e o LI foi lavado com 3,4 g de NaBF₄ dissolvidos em 5 mL de H₂O. A mistura foi extraída com 200 mL de CH₂Cl₂ e a fase orgânica foi seca com MgSO₄ anidro, filtrada sob Al₂O₃ básica e o solvente foi evaporado sob vácuo. O C₄MI.BF₄ foi obtido como um líquido viscoso incolor de (60,1 g; 0,27 mol; 76 % de rendimento).

RMN ¹H (300 MHz, *Acetona d*₆) δ ppm 8,96 (s, 1H); 7,74 (t, ³J_{HH} = 1,68 Hz, 1H); 7,69 (t, ³J_{HH} = 1,61 Hz, 1H); 4,33 (t, ³J_{HH} = 7,29 Hz, 2H); 4,02 (s, 3H); 2,00-1,82 (m, 2H); 1,48-1,28 (m, 2H); 0,93 (t, ³J_{HH} = 7,36 Hz, 3H)

4.2.2 Síntese de C₁₀MI.BF₄

O tetrafluoroborato de 1-decil-3-metilimidazólio foi sintetizado somente pelo método do metanossulfonato. A estratégia utilizada é igual à utilizada para o C₄MI.BF₄

4.2.2.1 Síntese do Metanossulfonato de Decila:

Em um balão foram misturados 79,0 g de decanol (0,5 mol), 50,6 g de trietilamina (0,5 mol) e 500 mL de CH₂Cl₂. A mistura foi colocada em banho de gelo e, com o auxílio de um funil de adição, adicionou-se lentamente 57,3 g de cloreto de metanossulfonila (0,5 mol) sob agitação. Ao término da adição a reação foi colocada à temperatura ambiente. O tempo total de reação foi de 24 h. Então a mistura foi lavada duas vezes com 100 mL de H₂O e a fase orgânica foi seca com MgSO₄ anidro. O diclorometano foi evaporado no evaporador rotatório, depois na bomba de vácuo e o éster resultante foi usado na sua forma bruta (115,1 g; 0,49 mol; 97 % de rendimento).

4.2.2.2 Preparação do Metanossulfonato de 1-decil-3-metilimidazólio (C₁₀MI.MeSO₃)

Em um balão foram dissolvidos em 100 mL de CH₃CN 115,1 g do metanossulfonato de decila (0,49 mol) e 40,0 g de 1-metilimidazol (0,49 mol) e depois foram deixados sob

refluxo por 2 dias. O solvente foi evaporado e o óleo amarelado foi recristalizado 3 vezes em acetato de etila (1x 200 mL e 2x 150 mL). O sólido branco obtido foi lavado com 2x com 50 mL de acetato de etila gelado, filtrado com o auxílio de um funil-schlenk e seco no vácuo. O produto final foi obtido como um pó finamente branco, extremamente higroscópico (137,6 g; 0,43 mol; 88 % de rendimento).

RMN ^1H (300 MHz, *Acetona d*₆) δ ppm 9,73 (s, 1H); 7,93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1,80$ Hz, 1H); 7,88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1,74$ Hz, 1H); 4,39 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,32$ Hz, 2H); 4,07 (s, 3H); 2,51 (s, 3H); 2,03-1,82 (m, 2H); 1,60-1,17 (m, 14H); 0,88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,67$ Hz, 3H)

4.2.2.3 Síntese do Tetrafluoroborato de 1-decil-3-metilimidazólio ($\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$)

Em um copo de béquer foram dissolvidos 80,00 g de $\text{C}_{10}\text{MI.MeSO}_3$ (0,25 mol) em 260 mL de H_2O , e à essa solução foi adicionada 35,16 g de NaBF_4 (0,32 mol). A mistura foi agitada por 30 min, havendo a formação de duas fases. A fase aquosa inferior foi removida e o LI foi lavado com 7 g de NaBF_4 dissolvidos em 10 mL de H_2O . A mistura foi extraída com 100 mL de CH_2Cl_2 e a fase orgânica foi seca com MgSO_4 anidro, depois filtrada em Al_2O_3 básica e o solvente foi evaporado sob vácuo. O $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$ foi obtido como um líquido bastante viscoso levemente amarelado (72,89g; 0,24 mol; 94% de rendimento).

RMN ^1H (300 MHz, *Acetona d*₆) δ ppm 9,00 (s, 1H); 7,76 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1,79$ Hz, 1H); 7,70 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1,76$, 1H); 4,35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,36$ Hz, 2H); 4,04 (s, 3H); 1,99-1,89 (m, 2H); 1,39-1,21 (m, 14H); 0,86 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,72$ Hz, 3H)

4.3 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE PRECURSOR DE Ir COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES

Inicialmente preparou-se uma solução padrão, a qual continha 12 mg (0,023 mmol) de $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ e a quantidade exata, em gramas, dos respectivos LIs (3,02 g de $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ e 2,45 g de $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$) de modo que a concentração final do precursor fosse $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Todos os líquidos iônicos foram filtrados utilizando unidades filtrantes Millex de PTFE com diâmetro de poro de 200 nm.⁵⁸ A mistura, na proporção certa, foi agitada, com o auxílio de um agitador magnético, por cerca de 1 h até a total dissolução do precursor. As densidades⁵⁹ utilizadas para o cálculo das quantidades a serem pesadas foram para o $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$, $1,26 \text{ g.mL}^{-1}$ e para o $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$, $1,04 \text{ g.mL}^{-1}$. Para preparar a solução com concentração de $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ uma pequena alíquota da solução padrão foi pesada em outro frasco de vidro

(0,1260 g de $C_4MI.BF_4$ e 0,1040 g de $C_{10}MI.BF_4$) e depois diluídas até 1 mL, com os respectivos LIs.

4.4 REAÇÕES DE REDUÇÃO:

Numa reação típica, 1 mL da solução previamente preparada foi transferida, dentro da CL, para o reator Fischer-Porter. Depois de sair da CL, foi acoplada ao reator uma camisa de vidro por onde a água de um banho circulador termorregulável passava para aquecer a reação. Enquanto ele entrava em equilíbrio com a temperatura da água, foi conectado à linha de H_2 e as tubulações foram purgadas 3 vezes. As reduções foram conduzidas em duas temperaturas, 35 °C e 75 °C. Depois de 15 min a temperatura do reator já estava constante e os 4 bar do gás foram admitidos. Após 2 horas retirou-se o H_2 no vácuo e a amostra ficou exposta a uma pressão reduzida por mais 30 min visando a retirada de voláteis. As soluções coloidais foram então guardadas em frascos de PE de 1 mL para posterior análise.

4.5 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TEM:

As amostras foram preparadas basicamente por 2 diferentes métodos:

1) Algumas gotas da solução coloidal foram diluídas em acetona até que sua coloração ficasse levemente acinzentada. Essa solução foi então colocada sobre uma tela de Cu (300 mesh), recoberta com um filme fino de carbono, com o auxílio de uma pequena argola feita de Cu.

2) A solução coloidal foi colocada diretamente sobre a tela de Cu, para o $C_4MI.BF_4$, também com o auxílio da argola de cobre. Tentou-se formar um filme de LI o mais fino possível para se conseguir uma amostra com qualidade. Para o $C_{10}MI.BF_4$ as amostras foram preparadas em grades de Nitreto de Silício com o auxílio da técnica de *spin coating*, devido à grande viscosidade destes líquidos. Para tanto a grade de nitreto de silício foi colada, com uma fita adesiva, à um pedaço de vidro que foi colocado em uma rotação de 5200 rpm. Então 1 gota da solução de nanopartículas de Ir em $C_{10}MI.BF_4$ foi colocada na grade e a rotação continuou por 1,5 min.

Os histogramas de distribuição de tamanhos das nanopartículas foram obtidos através da contagem de 300 partículas das micrografias obtidas de cada amostra. A contagem foi realizada com o auxílio do software Sigma Scan Pro 5.

4.6 REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO

Todas as reações de hidrogenação de cicloexeno foram realizadas com uma razão de catalisador/substrato 1:1000, considerando o número de mols de Ir introduzido na etapa de redução e, no mínimo, em duplicata. Em um frasco de vidro foram pesados 0,01 mmol de precursor de Ir, 5 mg para o $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ e 3,4 mg para o $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, os quais foram transferidos para o copo do reator. Posteriormente os LIs, os quais passaram por filtros Millex de PTFE com diâmetro de poro de 200 nm, foram pesados diretamente no reator (1,26 g para $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ e 1,04 g para $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$). Depois de retirado da CL, o reator foi deixado em agitação de 500 rpm, por 5 min, a 75 °C, para a dissolução dos precursores. Como o $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ é pouco solúvel nos líquidos iônicos, suas dissoluções foram deixadas a 75 °C, por 30 min. Durante este período, as tubulações foram purgadas 3x com H_2 , enquanto a temperatura foi estabilizada. Os 4 bar de H_2 foram então administrados ao reator por um período de 2 h. Após este período a camisa de aquecimento foi retirada, o reator despressurizado na linha de vácuo e purgado 3 vezes com Ar. Após retirar os voláteis, 1 mL de cicloexeno seco e desaerado foi introduzido no reator, em fluxo de Ar, por meio de uma válvula esfera localizada na parte superior da parte metálica do reator.

O sistema, geralmente bifásico, foi colocado na temperatura desejada por 15 min, com agitação à 500 rpm, enquanto a tubulação foi purgada 3 vezes e a pressão desejada foi controlada pelos reguladores do tipo diafragma. Então o gás foi administrado ao sistema e o andamento da reação foi monitorado pela queda de pressão de hidrogênio dentro do reservatório que continha um transdutor de pressão conectado à interface da Novus, ligada a um computador, no qual os dados foram registrados. Quando a queda de pressão cessou, esperou-se ~10 min, a reação foi resfriada e seus produtos foram destilados à pressão reduzida para um pequeno *trap* imerso em N_2 líquido. Depois de liquefeito o produto da reação foi dissolvido em CH_2Cl_2 e injetado no CG-FID para a quantificação da conversão do sistema.

Os dados de pressão, obtidos pelo programa Field-Chart da Novus, foram tratados no software Excel e Origin, nos quais os dados geraram as curvas de conversão de substrato em função do tempo.

4.7 PREPARAÇÃO DE AMOSTRA PARA XRD

Foram transferidos 25 mg de $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ para o copo do reator, no qual 6,30 g $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$, filtrado por filtros Millex de PTFE com diâmetro de poro de 200 nm, foram

pesados. Após retirado da CL, o reator foi deixado em agitação de 500 rpm, por 5 min, à 75 °C, para a dissolução do precursor. Durante este período, as tubulações foram purgadas com H₂ e quando a temperatura foi estabilizada, os 4 bar de H₂ foram administrados ao reator por um período de 2 h. Depois de preparadas, as nanopartículas foram isoladas por centrifugação (13.400 rpm nas soluções puras ou 3500 rpm quando diluídas com acetona). O pó preto obtido foi seco em pressão reduzida por 1 h, obtendo-se 6 mg do pó isolado. Boa parte das partículas não decantaram. O material obtido foi depositado em uma placa de vidro para realizar a análise. As indexações das reflexões de Bragg e o refinamento estrutural das nanopartículas, foram obtidas utilizando o programa FULLPROF.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE Ir UTILIZANDO DIFERENTES PRECURSORES METÁLICOS

A análise da literatura de líquidos iônicos mostra que existem várias contradições nos resultados obtidos em reações dos mais diversos tipos, dependendo da pureza e do método de preparação dos LIs.⁶⁰ Para avaliar o efeito de prováveis impurezas, os líquidos iônicos deste trabalho foram preparados por duas metodologias distintas. As metodologias utilizadas para a síntese do C₄MI.BF₄ foram: o método sem cloreto,⁵⁶ à partir do metanossulfonato, e o método do cloreto fazendo a troca aniônica do Cl⁻ por BF₄⁻ em acetona,⁵⁵ Figura 5.

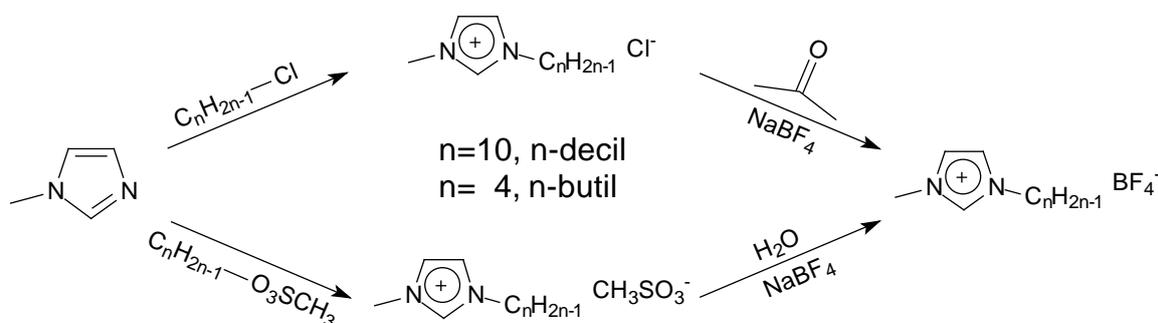


Figura 5. Rotas de síntese de líquidos iônicos utilizadas.

Já o C₁₀MI.BF₄ foi sintetizado somente a partir do C₁₀MI.MeSO₃. Esta metodologia foi somente recentemente descrita e segue o princípio do método sem cloreto,⁵⁷ entretanto, foi necessário um aperfeiçoamento desta rota sintética. De acordo com os autores citados, basta aquecer à 60 °C o metanossulfonato de decila com o 1-metilimidazol por 24 h para se obter o sal desejado em bons rendimentos, após sua recristalização em acetona. Entretanto, mesmo deixando-se a mistura reacional nesta temperatura por uma semana, a reação parou entre 80-90 % de conversão. Esse fato é devido a um aumento muito grande da viscosidade do meio (mesmo a 60 °C), o que fez a mobilidade molecular dos reagentes diminuir e, conseqüentemente, a velocidade da reação de S_N2 cair drasticamente. A solução encontrada foi refluxar 1-metilimidazol com o metanossulfonato de decila em acetonitrila por dois dias com subsequente recristalização do material obtido em acetato de etila. Com o procedimento desenvolvido foi possível obter o metanossulfonato de 1-decil-3-metilimidazólio

(C₁₀MI.MeSO₃) com rendimentos comparáveis aos previamente publicados. Por sua vez, a etapa de troca de ânion foi realizada em condições similares ao já publicado.

Os testes de pureza realizados focaram-se principalmente na presença de ânions oriundos dos sais precursores, pois estes são os contaminantes que geralmente estão presentes em maiores quantidades nos LIs sintetizados. A análise de cloretos residuais pelo método semiquantitativo com nitrato de prata é um método bastante prático e rápido, porém está limitado ao K_{ps} do AgCl. O limite de detecção desta metodologia é uma concentração de cloretos de 1 ppm, sendo necessária a aplicação de métodos quantitativos para saber a concentração exata destes íons nos LIs com concentrações inferiores.⁶⁰ Por sua vez o método de determinação de metanossulfonato residual é feito por RMN ¹H. Ele é baseado na comparação das intensidades do sinal da metila do metanossulfonato residual (em acetona-d₆ seu deslocamento químico é 2,45 ppm) e o satélite de ¹³C do sinal da metila ligada ao nitrogênio da posição 3 do anel imidazólio. A limitação desta última é uma pureza de no mínimo 99,4 %, uma vez que a abundância natural do ¹³C é de 1,11 %.⁵⁶

Já houve algumas tentativas de correlacionar a pureza dos líquidos iônicos com a morfologia e a estabilidade coloidal de nanopartículas em LIs. No material suplementar de um trabalho de Finke e colaboradores,³⁶ está descrita uma tentativa de analisar o efeito de impurezas de cloretos (teor determinado por cromatografia de troca iônica) e água (titulação Karl-Fischer) presentes no C₄MI.BF₄, tanto sintetizado em laboratório quanto de fontes comerciais, na síntese de nanopartículas de Ir. Todos os sistemas mostraram propriedades macroscópicas (estabilidade coloidal por um período maior que 6 meses e a impossibilidade de centrifugar o material obtido) e microscópicas (tamanho de partículas e dispersão por TEM) similares. A partir destes resultados os autores concluíram que provavelmente a presença destas impurezas não afeta a estabilidade coloidal das nanopartículas no C₄MI.BF₄, descartando a possibilidade de as nanopartículas serem estabilizadas por essas espécies ou por uma combinação de ambas. Por sua vez Scott e colaboradores⁶¹ observaram uma maior estabilidade coloidal de nanopartículas bimetálicas de Pd/Au preparadas em hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (C₄MI.PF₆) contendo 1 mM de 1-metilimidazol do que as preparadas em C₄MI.PF₆ puro. As partículas preparadas no LI “impuro” ficaram estáveis em solução por um período de 1 mês enquanto as no puro rapidamente agregaram e precipitaram. Além disso, a atividade catalítica das nanopartículas preparadas no sistema LI/metilimidazol tiveram maiores atividades catalíticas para reações de hidrogenação de álcoois alílicos

A adição de [Ir(COD)₂]BF₄ em C₄MI.BF₄ preparado pelas rotas envolvendo metanossulfonato ou cloreto, puros ou modificados pela adição de contaminantes, a

temperatura ambiente leva a formação de uma solução laranja clara que exposta a 4 bar de H₂ a 75°C ou 35°C leva a formação de solução escura de nanopartículas de Ir, Figura 6

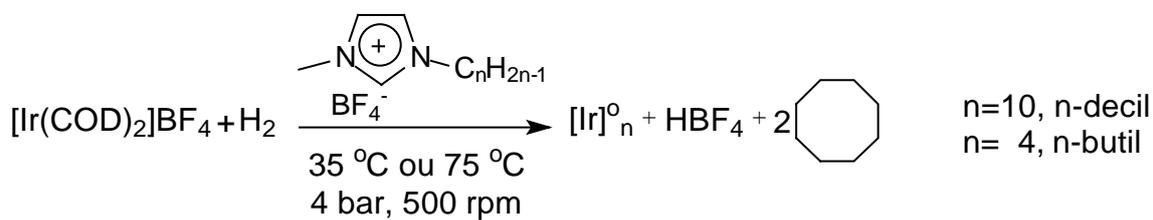


Figura 6. Reação de formação das nanopartículas de Ir nos LIs pela redução do precursor [Ir(COD)₂]₂BF₄ com H₂.

As propriedades macroscópicas e microscópicas obtidas na síntese de nanopartículas de Ir, a partir do precursor [Ir(COD)₂]₂BF₄ nos diferentes C₄MI.BF₄ sintetizados, estão apresentados na Tabela I. Analisando os dados obtidos é possível concluir que alguma contaminação de MeSO₃⁻ restante na síntese do C₄MI.BF₄ da primeira entrada é o responsável pela maior estabilidade coloidal deste sistema, uma vez que as partículas das entradas 1 e 4 têm propriedades parecidas. Entretanto a comparação dos espectros RMN ¹H dos LIs, Figura 7, nos quais foram sintetizados as nanopartículas da Tabela I, percebe-se que o MeSO₃⁻ provavelmente não é o único responsável pela maior estabilidade das colóides de Ir em C₄MI.BF₄.

Tabela I. Propriedades macroscópicas e microscópicas obtidas das nanopartículas de Ir preparadas em C₄MI.BF₄ sintetizados por diferentes métodos

Entrada	Método de Preparo ^(a)	Centrifugável ^(b)	Estabilidade da Solução	Diâmetro Médio (nm)
1	MeSO ₃ ⁻ 1 ^a batelada	Não	> 6 meses	1,5
2	MeSO ₃ ⁻ 2 ^a batelada	Sim	1 semana	---
3	Cl ⁻	Sim	1 semana	1,9
4	Cl ⁻ com 0,6% de MeSO ₃ ⁻	Não	Indefinido	1,8

a) Nanopartículas preparadas por 2 h à 75 °C, 4 bar de H₂, 0,01 mol.L⁻¹ de [Ir(COD)₂]₂ em C₄MI.BF₄. b) Centrifugação à 13.400 rpm.

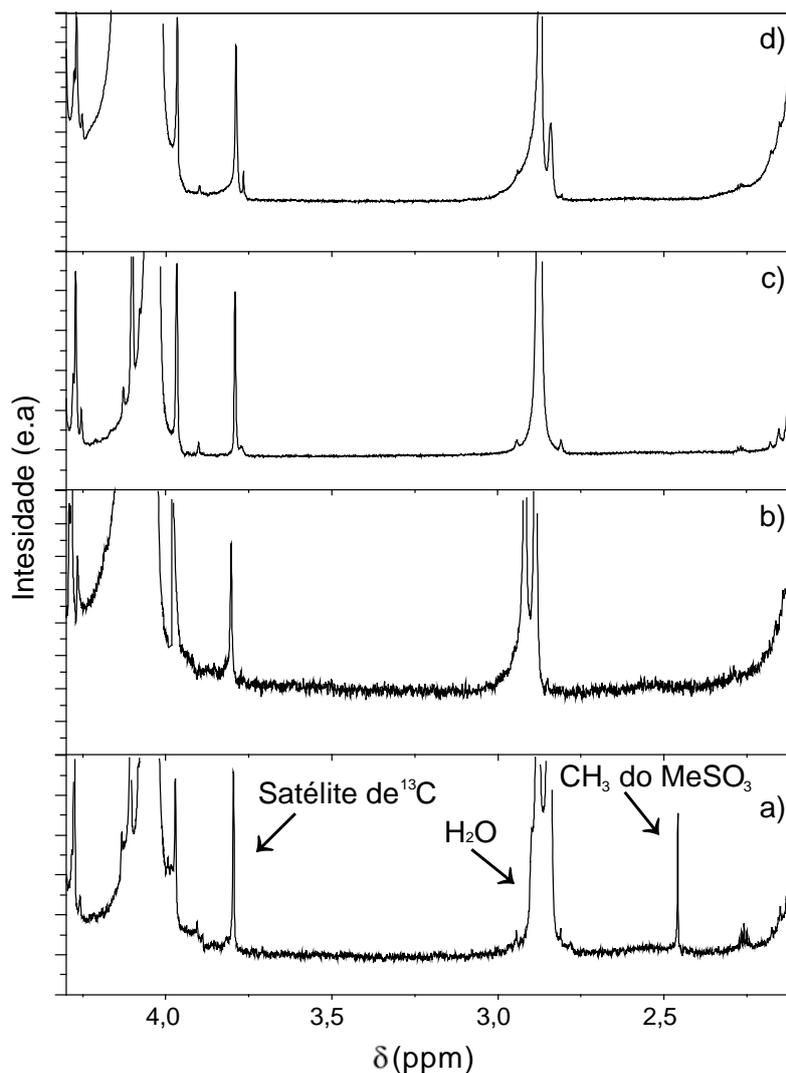


Figura 7. Espectros de RMN ^1H dos $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ utilizados na síntese das nanopartículas de Ir
 a) $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ sintetizado pelo método do cloreto com 0,2 % de $\text{C}_4\text{MI.MeSO}_3$ b) $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ sintetizado pelo método do cloreto c) $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ sintetizado pelo método sem cloreto 1^a batelada e d) $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ sintetizado pelo método sem cloreto 2^a batelada..

Todos os líquidos iônicos preparados pelo método do metanossulfonato, não apresentam sinais em 2,45 ppm, característico de contaminações da metila do metanossulfonato, Figura 7c e d. Conforme a metodologia de determinação de pureza do líquido iônico em relação à troca aniônica para o metanossulfonato, o limite de detecção para estas espécies é de 0,6 %. Entretanto, no espectro de RMN ^1H do $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ preparado pelo método do cloreto, no qual foi adicionado 0,2 % mol/mol de MeSO_3^- (abaixo do limite de detecção previsto) é possível visualizar o sinal em 2,45 ppm, Figura 7a.

A partir destes resultados fica difícil observar uma tendência clara. Apesar do número de publicações na área de líquidos iônicos ter crescido exponencialmente nos últimos 15 anos, muito pouca atenção foi dada a técnicas rotineiras de determinação de impurezas nesta classe

de compostos. Como os métodos de purificação clássicos aplicáveis à compostos orgânicos usuais, como destilação ou extração, são inaplicáveis ou ineficazes para uma boa parcela dos líquidos iônicos (devido à sua baixa pressão de vapor e alto poder de solvatação), fica claro a necessidade de uma determinação mais eficaz das impurezas presentes nestes compostos.⁶⁰ A necessidade de uma quantificação mais precisa dos contaminantes presentes nos LIs é mais evidente quando eles são utilizados como fase imobilizadora de catalisadores, pois impurezas com mais de 0,2 % em mol/mol podem estar em quantidades equimolares com os precursores catalíticos. Além disso, a presença de pequenas variações nas quantidades de impurezas nos LIs é suficiente para alterar propriedades físicoquímicas e sua organização supramolecular. Por exemplo, pequenas quantidades de água no $C_4MI.BF_4$ alteram drasticamente os coeficientes de difusão de espécies carregadas e neutras neste meio, sugerindo que este solvente quando “molhados” devam ser considerados como nanoestruturados.⁶² A quantificação de cátions de metais do grupo 1 e resíduos orgânicos oriundos da síntese (principalmente os derivados do 1-alquilimidazol) raramente é descrita. Para que seja possível comparar os resultados descritos na literatura, é necessária uma caracterização mais criteriosa dos líquidos iônicos preparados. As determinações de pureza utilizadas neste trabalho não são suficientes para uma inferência precisa sobre as diferenças mostradas na Tabela I e provavelmente para comparar com dados previamente publicados. Não é possível descartar a possibilidade de que o teor de água residual nas amostras preparadas (o $C_4MI.BF_4$ é hidrofílico e extremamente higroscópico), mesmo após o processo de secagem, esteja alterando a estruturação do líquido iônico, pois estes não foram determinados. Além disso, os resultados mostrados por Scott e colaboradores,⁶¹ que pequenas quantidades de 1-metilimidazol aumentam a estabilidade coloidal de nanopartículas bimetálicas de Pd/Au no $C_4MI.PF_6$, sugerem também que é necessária a quantificação de resíduos deste composto nos LIs preparados.

A segunda etapa do trabalho consistiu em estudar o efeito da concentração e das temperaturas de síntese das nanopartículas de Ir com o precursor iônico $[Ir(COD)_2]BF_4$. Para tanto foram preparadas soluções de Ir nos LIs $C_4MI.BF_4$ e $C_{10}MI.BF_4$ com concentrações de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$. Devido à maior viscosidade do $C_{10}MI.BF_4$, relativa ao $C_4MI.BF_4$, observou-se uma dissolução mais lenta do precursor neste LI à temperatura ambiente.

A seguir foram conduzidos os experimentos de redução para a formação dos colóides de Ir utilizando H_2 como agente redutor. As reações foram realizadas a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e com

uma pressão constante de 4 bar para cada uma das soluções preparadas. As soluções, independentemente da temperatura e concentração, começaram a escurecer após 5 min, com a exceção das soluções com concentração $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ em $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$. Após 2 horas o reator foi despressurizado e resfriado.

Os diâmetros médios, assim como os desvios padrão das distribuições de tamanho das nanopartículas sintetizadas nos diversos líquidos iônicos foram obtidos através da contagem de 300 partículas das imagens de TEM. Micrografias representativas com os respectivos histogramas das NPs sintetizadas nos LIs com variações na concentração e na temperatura estão apresentadas nas Figura 8, para o $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$, e Figura 9, para o $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$. Na Tabela II estão apresentados os valores médios obtidos para todas condições de síntese.

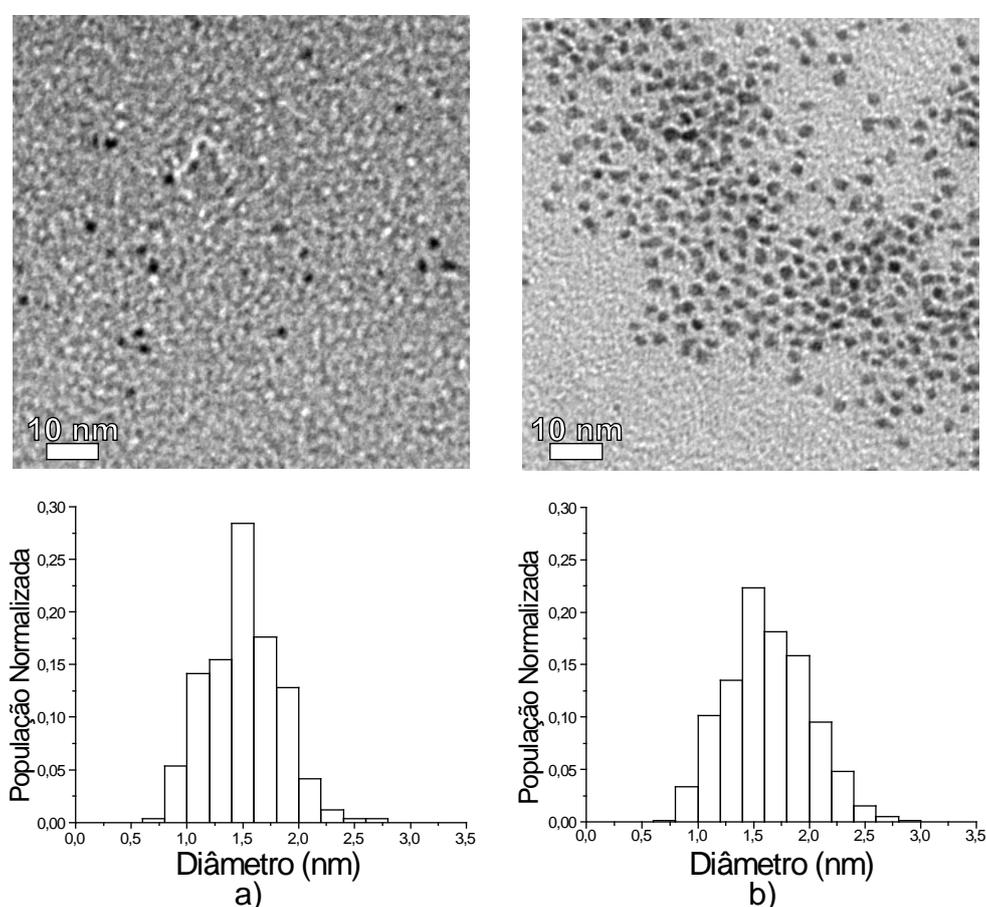


Figura 8. Micrografias e histogramas de distribuição de tamanho das nanopartículas de Ir sintetizadas em $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ a partir do $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ nas seguintes temperaturas e concentrações a) $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e b) $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. As Imagens foram adquiridas com o microscópio JEOL-JEM 1200ExII (CME-UFRGS) operando à 80 kV.

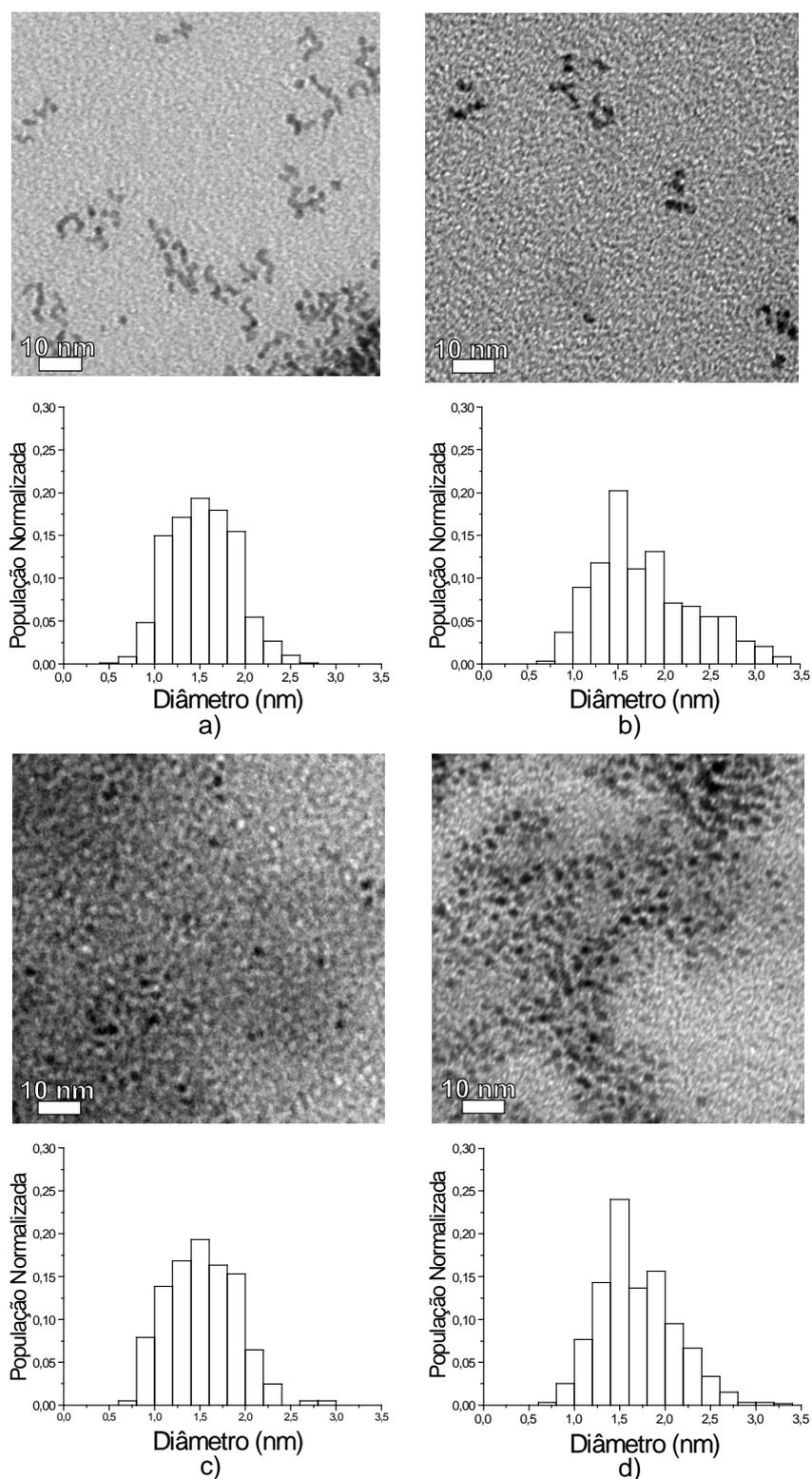


Figura 9. Micrografias e histogramas de distribuição de tamanho das nanopartículas de Ir sintetizadas em $C_{10}MI.BF_4$ a partir do $[Ir(COD)_2]BF_4$ nas seguintes temperaturas e concentrações a) 75 °C e 0,01 mol.L⁻¹ b) 35 °C e 0,01 mol.L⁻¹ c) 75 °C e 0,001 mol.L⁻¹ e d) 35 °C e 0,001 mol.L⁻¹. As imagens foram adquiridas com o microscópio JEOL-JEM 1200ExII (CME-UFRGS) operando a 80 kV.

Tabela II. Diâmetros médios obtidos na contagem das nanopartículas de Ir sintetizadas nas diferentes condições experimentais

Entrada	Líquido Iônico	Temperatura (°C)	Concentração (mol.L ⁻¹)	Diâmetro e forma ^(c) (nm)
1	C ₄ MI.BF ₄	75	0,01	1,5 ± 0,3; esférica
2	C ₄ MI.BF ₄	75	0,001	n.o ^(b)
3	C ₄ MI.BF ₄	35	0,01	1,6 ± 0,4; esférica
4	C ₄ MI.BF ₄	35	0,001	n.o ^(b)
5	C ₁₀ MI.BF ₄	75	0,01	1,5 ± 0,4; vermes e esférica
6	C ₁₀ MI.BF ₄	75	0,001	1,5 ± 0,3; esférica
7	C ₁₀ MI.BF ₄	35	0,01	1,8 ± 0,6; vermes e esférica
8	C ₁₀ MI.BF ₄	35	0,001	1,7 ± 0,4; esférica

(a) Nanopartículas preparadas pela redução do precursor [Ir(COD)₂]BF₄ nas condições indicadas e à 4 bar de H₂ (b) Não foi possível observar nanoestruturas no microscópio utilizado (c) Distribuições de tamanho obtidas de micrografias obtidas no microscópio JEOL-JEM 1200ExII operando à 80 kV.

As amostras das imagens das Figuras 8 e 9 foram preparadas a partir da deposição de uma pequena quantia de uma diluição dos colóides em acetona. Nas amostras preparadas C₄MI.BF₄ percebia-se uma grande dispersão, Figura 8. Interessantemente, não foi possível observar nanopartículas de Ir nos experimentos realizados com uma concentração inicial de 0,001 mol.L⁻¹, sendo possível ver somente contaminações de LI depositadas no filme de carbono utilizado para fazer as análises de microscopia eletrônica de transmissão. Por sua vez, as amostras preparadas em C₁₀MI.BF₄ apresentavam uma morfologia do tipo verme (*worm like*), Figura 9a e 9b, ou esférica, Figura 9c e 9d, dependendo da concentração inicial de precursor de Ir utilizada na síntese. Apesar das diferenças no estado de aglomeração todas amostras apresentam diâmetros médios estatisticamente iguais. Os nanovermes visualizados nas micrografias das partículas de Ir podem ser artefatos produzidos na preparação das grades para a microscopia, tanto na solução em acetona quanto na deposição sobre o filme de carbono.

Para tentar contornar o problema da aglomeração, a qual depende muito de como a amostra foi preparada, decidiu-se fazer imagens das amostras brutas, Figura 10. A amostra preparada a partir da colóide bruta em C₄MI.BF₄, Figura 10a, deu origem a micrografias

apresentando uma ótima dispersão das nanoestruturas de Ir. Por sua vez, a amostra bruta de nanopartículas em $C_{10}MI.BF_4$ confirmou a presença de nanoestruturas do tipo verme, Figura 10b. Desta maneira, a presença de nanovermes nas imagens das amostras preparadas pelo método de diluição em acetona no LI com cadeia lateral mais longa não é devida a um processo de aglomeração em solução de acetona ou no filme de carbono das grades, mas sim de um processo inerente ao sistema utilizado na síntese das nanopartículas.

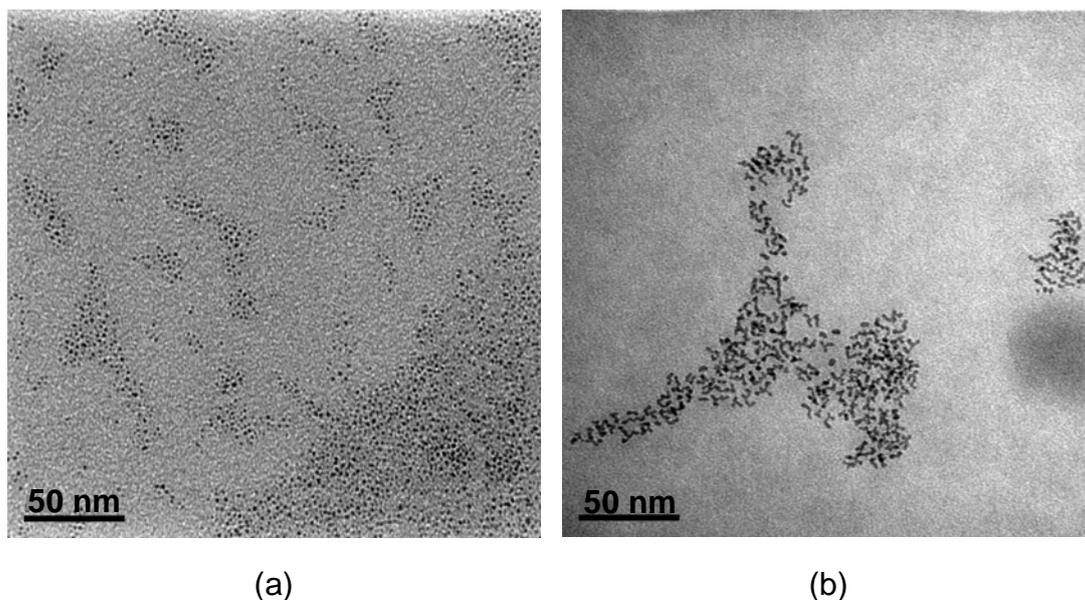


Figura 10. Micrografias de amostras brutas de colóides de Ir em a) $C_4MI.BF_4$ e b) $C_{10}MI.BF_4$; preparadas pela redução de soluções $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de precursor $[Ir(COD)_2]BF_4$ à 75°C e 4 bar H_2 . As Imagens foram adquiridas com o microscópio JEOL-JEM 1200ExII (CME-UFRGS) operando a 80 kV

Uma análise dos resultados obtidos com as micrografias das soluções coloidais brutas e dos resultados mostrados na Tabela II leva a concluir que a concentração de precursor utilizada na reação de redução tem uma grande influência na morfologia das partículas obtidas, apesar de não alterar significativamente os diâmetros médios das nanoestruturas. Os experimentos realizados com uma concentração de $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ deram origem somente nanoestruturas esféricas no $C_{10}MI.BF_4$ e não foi possível observar nenhum material nanoparticulado no $C_4MI.BF_4$. Por sua vez, quando a concentração inicial foi $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, observou-se uma mistura de partículas esféricas e tipo verme para o $C_{10}MI.BF_4$ e somente partículas esféricas para o $C_4MI.BF_4$. Embora as concentrações molares iniciais sejam as mesmas utilizadas para todos os sistemas, a fração molar de precursor nos líquidos iônicos quase dobra quando a cadeia lateral diminui de 10 para 4 na mesma concentração em mol.L^{-1} .

O $C_{10}MI.BF_4$ tem uma massa molecular maior que o $C_4MI.BF_4$ e também possui uma densidade 20% menor que o seu análogo de cadeia menor. Por exemplo: a fração molar de Ir no $C_{10}MI.BF_4$ com uma concentração inicial de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ é de $0,29 \times 10^{-2}$ e no $C_4MI.BF_4$ é de $0,17 \times 10^{-2}$. A diferença entre ambas concentrações parece não ser significativa, porém uma diferença de 10 vezes na concentração em mol.L^{-1} do precursor altera a morfologia das nanopartículas de esféricas para nanovermes no $C_{10}MI.BF_4$. Provavelmente seja melhor utilizar a fração molar de precursor nos respectivos líquidos iônicos para que os resultados possam ser comparáveis.

Apesar de o sistema mais confiável para a preparação de amostras de TEM seja o de utilizar as amostras brutas de nanopartículas nos líquidos iônicos, por motivos práticos as amostras continuaram a ser preparadas pelo método de diluição em acetona. Na preparação de grades com as soluções coloidais brutas muitas vezes formam-se filmes muito espessos de LI/nanopartículas, dificultando a análise das amostras no microscópio eletrônico, especialmente para as imagens em alta resolução.

Como as nanopartículas de Ir sintetizadas tem diâmetros muito pequenos ($\sim 2 \text{ nm}$), foi necessário utilizar um microscópio que possibilitasse obter micrografias com maiores magnificações que o utilizado inicialmente no CME-UFRGS (JEOL-JEM 1200ExII operando a 80 kV).⁶³ Para tanto foram obtidas imagens no equipamento do LME-LNLS (JEOL-JEM 3010 URP operando à 300 kV). As imagens obtidas com maiores magnificações (tamanho de pixel das imagens $0,046 \text{ nm}$) e os respectivos histogramas de distribuição de tamanhos determinados pela contagem de 300 partículas destas micrografias estão apresentados na Figura 11.

As imagens apresentadas nesta figura são de nanopartículas obtidas pela redução de 2 precursores organometálicos de Ir diferentes, um deles com caráter iônico, $[Ir(COD)_2]BF_4$ (**1**), e outro com caráter neutro, $[Ir(COD)Cl]_2$ (**2**). Pelos resultados previamente apresentados (Tabela II), os tamanhos das partículas sintetizadas parecem ser independentes da concentração e da temperatura, porém sua formação e morfologia depende da concentração utilizada. Como não foi possível observar nanopartículas de Ir com concentrações de $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ de precursor para o $C_4MI.BF_4$ e também houve problemas relacionados com a preparação de amostras para TEM com esta concentração, as condições escolhidas para a síntese das nanoestruturas de Ir com diferentes precursores metálicos foi a redução de soluções com concentrações iniciais de compostos de Ir nos LIs igual a $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 bar H_2 e 500 rpm de velocidade de agitação.

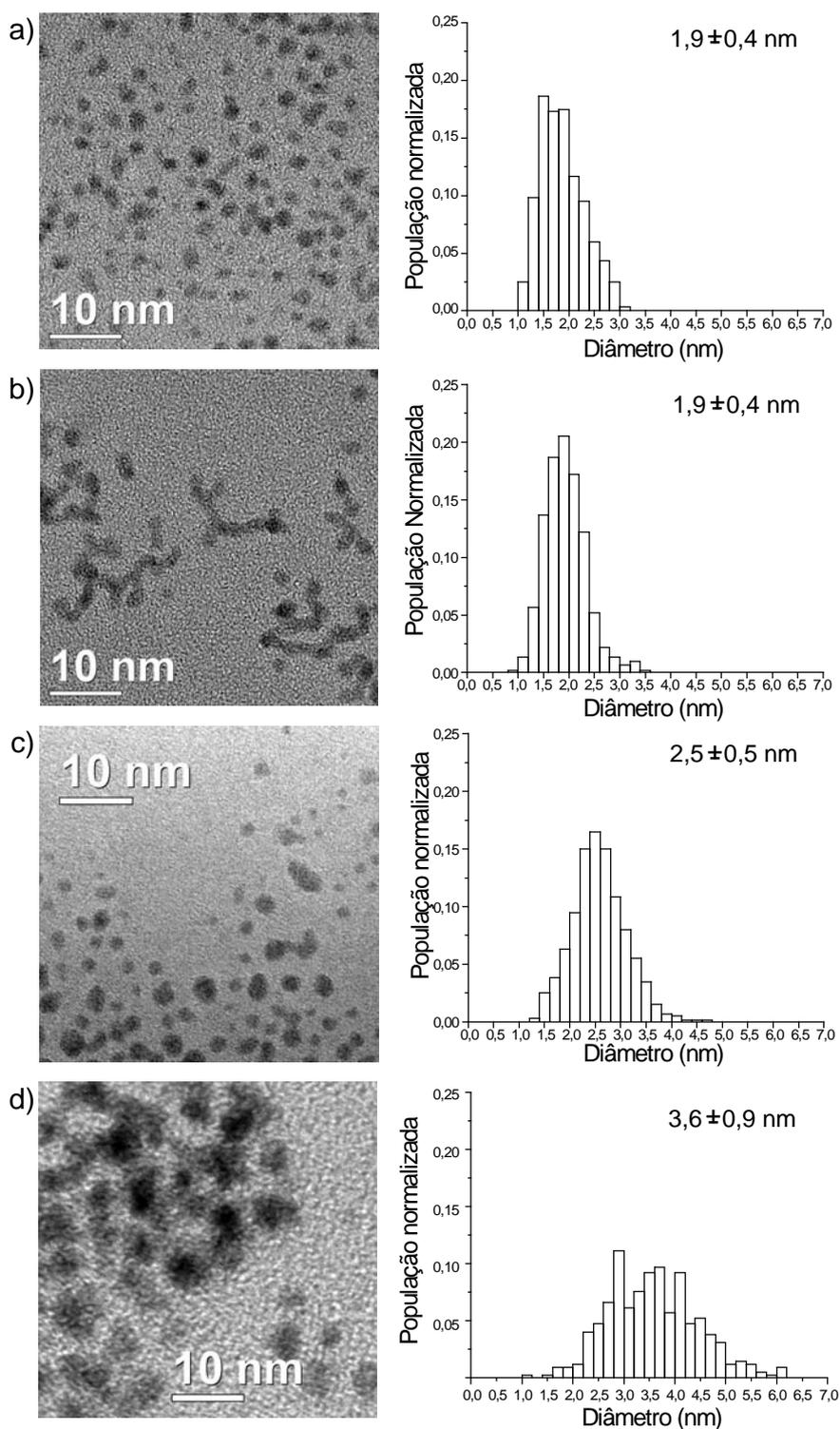


Figura 11. Micrografias representativas e respectivos histogramas de distribuição de tamanhos das nanopartículas de Ir preparadas à 75 °C, 4 bar H₂ e 500 rpm a partir de soluções 0,01 mol.L⁻¹ dos precursores “dissolvidos” nos LIs a) [Ir(COD)₂]BF₄ em C₄MI.BF₄, b) [Ir(COD)₂]BF₄ em C₁₀MI.BF₄, c) [Ir(COD)Cl]₂ em C₄MI.BF₄ e d) [Ir(COD)Cl]₂ em C₁₀MI.BF₄. Imagens com tamanho de pixel igual a 0,046 nm.

Durante o processo de preparação das soluções padrão dos precursores, foi possível observar um grande problema que geralmente é encontrado na escolha do precursor metálico para a síntese de nanopartículas em LIs, a miscibilidade parcial destes compostos com os LIs. A dissolução do precursor $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ à temperatura ambiente era muito rápida e total em todos os LIs testados, enquanto que a dissolução do precursor $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ era mais lenta e somente parcial nas mesmas condições utilizadas para o complexo iônico. Essa diferença está ilustrada na Figura 12, a qual mostra imagens comparativas entre soluções dos precursores iônicos e neutros em $\text{C}_4\text{MI}.\text{BF}_4$.

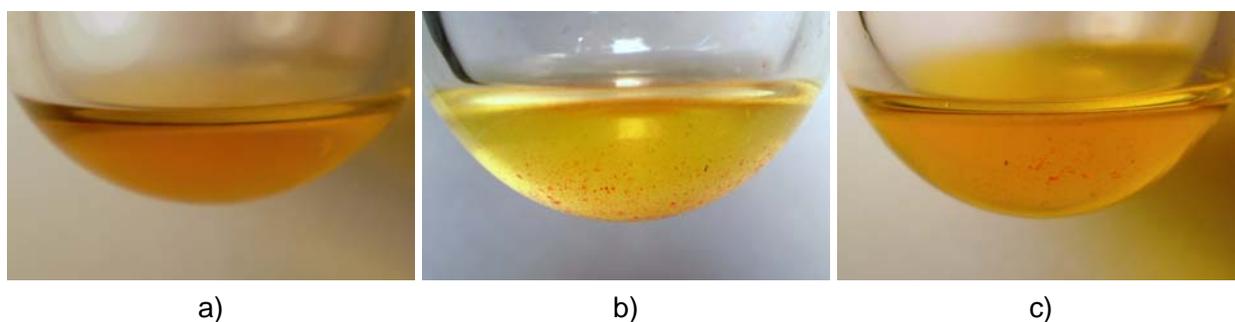


Figura 12. Soluções $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ dos precursores de Irídio após serem dissolvidas à 500 rpm e 75°C por a) $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$; 5 min, b) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$; 5 min e c) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$; 30 min.

Em apenas 5 min a 75°C o $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ encontrava-se completamente dissolvido, Figura 12a, enquanto que o $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ apresentava uma grande quantidade de cristais ainda não dissolvidos, Figura 12b. Em uma tentativa de dissolver todo o material, a mistura de $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ e $\text{C}_4\text{MI}.\text{BF}_4$ foi aquecida por 30min, Figura 12c, com agitação constante de 500 rpm. Está descrito na literatura⁴⁹ que uma solução homogênea de concentração $0,052 \text{ mol.L}^{-1}$, do composto 2 (uma concentração 5,2 vezes maior do que a utilizada neste trabalho) é obtida após 10 min de aquecimento a 75°C em $\text{C}_4\text{MI}.\text{PF}_6$. Todavia, aqui não foi possível observar a completa dissolução deste complexo mesmo após 30 min de aquecimento no LI utilizado. A quantidade de material não dissolvido também variava muito, dependendo do tamanho dos grãos do complexo colocados na mistura reacional.

A comunidade científica está convencida de que os líquidos iônicos apresentam propriedades físico-químicas peculiares em relação a solventes polares e apolares convencionais. É cada vez mais evidente que esta classe de compostos e misturas destes solventes com solutos apresentam uma organização supramolecular e que seu entendimento é fundamental para o entendimento do comportamento não usual destes sistemas.⁶⁴ Estudos de

dinâmica molecular de fase líquida mostram uma interessante tendência para os líquidos iônicos.⁶⁵ Quando um ou ambos íons contém grupos não polares, estes tendem a serem excluídos dos arranjos iônicos por razões termodinâmicas. Se as cadeias laterais são pequenas, os LIs terão um arranjo molecular de modo a minimizar as repulsões eletrostáticas e maximizar as ligações de hidrogênio. Por sua vez, se as cadeias alquílicas constituem uma porção considerável da estrutura molecular destas espécies, estes grupos irão agregar-se em domínios apolares com predomínio de interações de van der Waals, formando regiões ionofílicas e lipofílicas bem definidas. Se o tamanho da cadeia lateral aumenta até um certo patamar, estes compostos tendem a formar mesofases líquido-cristalinas.⁶⁶

O fato de os líquidos iônicos poderem apresentar duas regiões espaciais distintas muda completamente a forma como a solvatação de diferentes espécies nestes meios pode ser entendida. Diferentes solutos não irão interagir somente com uma parte de um íon individual, mas podem ser solvatadas em regiões distintas. A região onde as moléculas serão acomodadas depende de sua polaridade. Moléculas não polares tendem a se localizar nos domínios lipofílicos e espécies polares ou iônicas tendem a localizar-se nos arranjos iônicos.

A solubilidade dos precursores 1 e 2 nos líquidos iônicos também parece estar relacionada com a polaridade destes compostos. Complexos metálicos compostos por cátions e ânions, ou até mesmo espécies modificadas com ligantes ionofílicos⁶⁷ tem sua solubilidade aumentada nos LIs, devido ao seu caráter iônico. Este fato explica a grande solubilidade do composto 1 nos LIs. Sua solubilidade não parece alterar nos dois líquidos utilizados, pois os domínios iônicos provavelmente se mantêm constantes.

Por sua vez o $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ tem um caráter neutro e tende a solubilizar-se nos domínios apolares. De fato este composto é visivelmente muito mais solúvel no $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$ do que no $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$. O composto com cadeia lateral de 10 carbonos tende a formar uma região apolar bem definida, enquanto seu análogo com radical alquila de 4 carbonos não tem uma tendência tão grande em segregar-se em diferentes domínios.

Mais do que influenciar na solubilidade dos diferentes precursores utilizados, a organização supramolecular do líquido iônico provavelmente está influenciando na formação das nanoestruturas de Ir sintetizadas (Figura 11). O volume dos domínios onde as espécies metálicas estão inicialmente dissolvidas parece determinar o tamanho e a dispersão dos diâmetros das nanoestruturas sintetizadas. Assumindo que o volume das regiões iônicas é parecido, devido a similaridade estrutural da parte iônica dos líquidos utilizados, é possível explicar a igualdade nos diâmetros médios e nos desvios padrão encontrados nas contagens das nanopartículas de Ir sintetizadas pela redução do $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$, Figura 11a e 11b. Por

sua vez, para o complexo $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, os volumes das regiões apolares foram altamente modificados, pois o tamanho das cadeias laterais foi acrescido de 6 carbonos. Esse fato pode explicar o aumento do diâmetro de 2,5 nm para 3,6 nm, assim como dos desvios padrão de 0,5 nm para 0,9 nm, Figuras 11c e 11d.

Outro fato que pode ser explicado pela presença de uma organização supramolecular dos líquidos iônicos é a diferença nas morfologias observadas entre as nanopartículas de Ir preparadas em $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$ e $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ a partir do precursor metálico 1. Embora ambos líquidos iônicos sejam isotrópicos nas condições de síntese de NPs as cadeias alquílicas grandes tendem a formar os domínios apolares. Todos os líquidos iônicos que tendem a formar estas regiões carregadas e neutras bem definidas apresentam sinais largos em experimentos de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS).^{45,66} Este fato que faz com que se conclua que, mesmo sendo isotrópicos, os líquidos iônicos retêm um pouco do caráter estrutural de camadas característico de seu estado sólido (cadeias apolares interdigitadas e partes iônicas interagindo para minimizar repulsão eletrostática e maximizar ligações de hidrogênio).⁶⁸ Em outras palavras, esta família de LIs pode ser considerada um intermediário entre cristais líquidos e líquidos isotrópicos.

Esse comportamento intermediário pode ser o responsável pela formação dos nanovermes. O ânion tetrafluoroborato é reconhecidamente um estabilizante para nanopartículas de Ir.⁶⁹ Quando presente em pequenas quantidades, sem a presença de um cátion tetra-alquilamônio, tende a formar as mesmas estruturas *worm-like* observadas no presente trabalho. Esta aglomeração foi justificada pela tendência deste ânion pouco coordenante de formar uma cobertura parcial da superfície das nanopartículas, a qual é dependente do tamanho das partículas.⁷⁰ Em um trabalho com nanopartículas de Ru estabilizadas por aminas de longas cadeias, também foram obtidos nanoestruturas alongadas na forma de vermes. O processo de formação destas estruturas foi justificado pela auto-organização das aminas em solução, aliado com uma coordenação preferencial deste estabilizante ao longo do eixo de crescimento da estrutura cristalina hcp destas partículas.⁴

No caso das partículas sintetizadas neste trabalho, provavelmente a interação entre as cadeias laterais esteja dificultando o processo de reorganização dos agregados supramoleculares em torno das nanopartículas, deixando alguma faceta superficial da nanopartícula mais desprotegida, como no caso das partículas de Ir estabilizadas somente com o ânion tetrafluoroborato.⁶⁹ Por sua vez o $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ é extremamente isotrópico,⁷¹ e pode facilmente se rearranjar em torno da nanoestrutura, criando uma estabilização estérea extra, o que evita a aglomeração.⁶⁹

A influência concentração também é um fator a ser considerado na explicação dos resultados obtidos na Figura 11. No caso do precursor $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ há uma influência direta da solubilidade do precursor. Como a solubilidade deste composto é maior no $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$ sua concentração inicial neste LI é maior que no $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$. Esta diferença pode estar sendo responsável pelas diferenças nos diâmetros médios e nas distribuições de tamanho nas partículas preparadas a partir deste precursor. Para uma melhor compreensão destes resultados, é necessária uma avaliação das variáveis concentração e temperatura na síntese das nanopartículas neste sistema, assim como testar líquidos iônicos com cadeias laterais de tamanhos diferentes. Por sua vez, a concentração inicial do $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ tem uma influência na formação das nanoestruturas em ambos líquidos iônicos. Em baixas concentrações não foi possível observar a formação de nanopartículas no $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$, assim como não foram obtidas as estruturas em forma de vermes no outro LI utilizado. A não formação de nanopartículas no $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ pode ser explicada pelo fato de, nas condições utilizadas na síntese, não se atingir a concentração de supersaturação de “átomos” de Ir reduzido neste meio, e por isso não haver a formação de núcleos.¹ A não formação de nanovermes de Ir no $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$ pode ser uma consequência de uma provável maior interação dos agregados aniônicos do LI com as nanopartículas formadas, evitando a aglomeração. A adaptabilidade da estrutura supramolecular deste líquido iônico pode ser dependente da concentração das nanoestruturas.

As hipóteses sugeridas para explicar a influência da concentração na síntese das nanopartículas devem ser testadas por mais experimentos. Serão realizados futuramente, estudos de SAXS dos sistemas estudados para verificar a influência da dissolução dos diferentes precursores na estrutura supramolecular dos LIs, assim como da estruturação do sistema LI/nanopartículas de Ir.

Foi realizado um experimento de difratometria de raios-x para determinar a estrutura cristalográfica das partículas e confrontar o valor de diâmetro médio obtido pela contagem das partículas das imagens de TEM com o obtido através da equação de Scherrer. Por ser de simples aplicação, a fórmula de Scherrer relaciona a largura meia-altura (β) de um pico de difração com o tamanho médio dos grãos cristalinos na direção perpendicular ao conjunto de planos difratados $L = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta}$, onde L é o diâmetro médio das nanopartículas, β é a largura do pico medido a meia altura, θ é o ângulo de Bragg para um conjunto $\{h k l\}$ de planos, λ é o comprimento de onda da radiação, no caso específico deste trabalho CuK_α (1,5406 Å), e K é

uma constante, que para partículas ou grãos esféricos de estrutura cúbica tem o valor de 0,893.

Em grande parte dos sistemas nanoparticulados há a existência de partículas multi-macladas, com estruturas f.c.c imperfeitas ou mesmo uma alta porção de átomos superficiais dos agregados. Isso significa que a simetria translacional não é uma característica de nanopartículas metálicas. A fórmula de Scherrer não considera a existência de uma distribuição de tamanhos e o efeito de possíveis distorções na rede cristalina, pois assume que o alargamento do pico é devido à pequena dimensão dos cristais. O método de Scherrer fornece boas estimativas, embora sujeitas a erros que poderiam ser evitados aplicando-se métodos mais elaborados, como o método da transformada de Fourier do difratograma bruto⁷² ou em particular para as partículas de Ir em LIs o método de refinamento de Rietveld.³⁵

O método de Rietveld baseia-se na simulação teórica do difratograma completo de XRD a partir de um modelo no qual se assume a estrutura cristalina e as espécies atômicas que ocupam os sítios da rede. Para isto, deve-se partir de um modelo cristalino que seja parecido com a estrutura real, pois o padrão de difração calculado é gerado com base neste modelo. O difratograma simulado é ajustado ao experimental em um procedimento numérico em que vários parâmetros estruturais (parâmetro de rede, orientação preferencial, fator de temperatura) são refinados, além de refletir as condições experimentais (geometria utilizada, posicionamento incorreto da amostra, etc.). A confiabilidade dos parâmetros estruturais obtidos dessa maneira é muito maior, pois se utiliza o difratograma experimental completo em vez de um único pico de Bragg.

A amostra analisada por XRD foi preparada em $C_4MI.BF_4$ através da redução do precursor $[Ir(COD)_2]BF_4$ com concentração inicial de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Ela foi a única a ser analisada, pois a amostra preparada pela redução do $[Ir(COD)Cl]_2$ já havia sido publicada³⁵ e porque não foi possível isolar as amostras preparadas nos líquidos iônicos de cadeia maior. O difratograma obtido, a análise de Rietveld e resíduo do ajuste estão apresentadas na Figura 13.

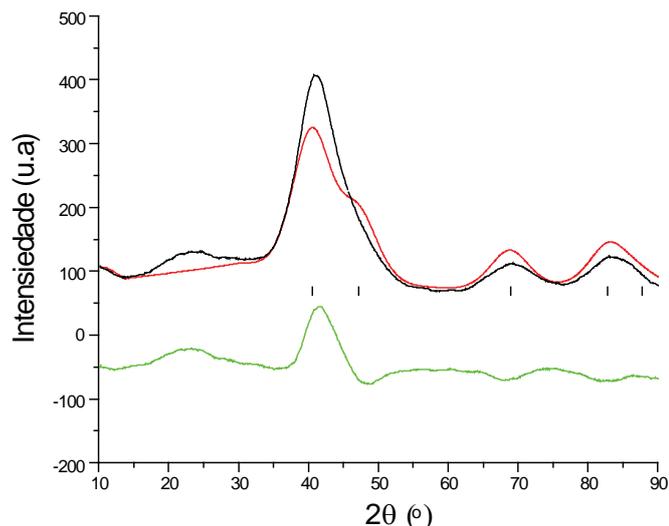


Figura 13. Difratoograma de raios X obtido das nanopartículas de Ir preparadas em $C_4MI.BF_4$ pela redução do precursor $[Ir(COD)_2]BF_4$. Em preto está apresentado o difratoograma obtido experimentalmente, em vermelho o difratoograma ajustado pelo método de Rietveld e em verde o resíduo obtido no ajuste.

O difratoograma da Figura 13 mostra basicamente 4 sinais. Como havia pouco material para a análise, um sinal largo entre 18° e 26° , oriundo do suporte de vidro na qual as partículas estavam depositadas, pôde ser observado. Os outros sinais com máximos em $41,25^\circ$, $69,15^\circ$ e $83,40^\circ$ são devidos aos planos de difração da estrutura fcc do Ir metálico. A difração em $41,25^\circ$ é uma sobreposição dos picos em $40,66^\circ$ (111) e $47,31^\circ$ (200) e os sinais em $69,15^\circ$ (220) e $83,40^\circ$ (311). Para o refinamento de Rietveld o grupo espacial utilizado foi Fm3m, cúbico de face centrada com parâmetros de rede $a=b=c= 3,8394$. O diâmetro da nanopartícula foi estimado pela média dos valores calculados pela fórmula de Scherrer com as larguras à meia altura dos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222), obtidos através do refinamento estrutural. Também determinou-se o diâmetro pela aproximação da difração em $41,25^\circ$ por 2 Lorentzianas. O valor de diâmetro médio obtido pela aplicação da equação de Scherrer nos difratogramas reais e simulados por Rietveld e o valor obtido pela contagem das imagens de microscopia estão apresentados na Tabela III.

Tabela III. Valores dos diâmetros médios obtidos por XRD e por TEM das nanopartículas de Ir preparadas em $C_4MI.BF_4$ pela redução do $[Ir(COD)_2]BF_4$.

	Diâmetro XRD com Rietveld	Diâmetro XRD Difratograma Experimental	Diâmetro TEM
Ir preparado em $C_4MI.BF_4$	1,5 nm	1,9 nm	1,9 nm

Como é possível observar o resultado obtido do diâmetro calculado a partir do difratograma ajustado gerou valores menores dos que os medidos por TEM. Por sua vez a aplicação da equação de Scherrer somente no pico (111) aproximado por uma Lorentziana no difratograma experimental, gerou um valor igual ao obtido por TEM. Isso pode ser explicado devido à má qualidade do difratograma obtido, pois havia pouca amostra na forma de pó. Como a aproximação de Rietveld utiliza o difratograma inteiro, a acurácia de sua simulação depende da qualidade do difratograma completo. No difratograma medido não há uma linha de base bem definida, especialmente à baixos ângulos onde aparece a contribuição do vidro do porta amostra. De fato, facilmente, percebe-se que a simulação não se ajustou aos resultados experimentais. Por sua vez, quando aproxima-se somente um pico de difração por uma Lorentziana, o problema da linha de base é facilmente contornado pela subtração numérica através do software Origin, gerando ótimos ajustes.

5.2 PROPRIEDADES CATALÍTICAS DOS SISTEMAS NANOPARTÍCULAS DE Ir/LÍQUIDO IÔNICO

As propriedades catalíticas dos diferentes sistemas LI/NPs de Ir foram testadas através de reações de hidrogenação de cicloexeno. A hidrogenação de olefinas foi escolhida como modelo, devido à grande quantidade de publicações em reações deste tipo catalisadas por nanopartículas de metais de transição dispersas nos LIs.¹⁰ Especialmente com o Ir - o sistema melhor caracterizado dentre todos descritos na literatura - há uma proposta da cinética que governa reações de hidrogenação de alcenos.⁷³

Reações de hidrogenação em meio bifásico líquido-líquido geralmente têm suas velocidades limitadas pela difusão, tanto do substrato quanto do H_2 gasoso.^{73,74} Para descartar problemas difusionais relacionados com o H_2 , foram realizados experimentos de hidrogenação de cicloexeno variando a pressão de 4-10 bar, nas quais a temperatura e a razão

catalisador/substrato foram mantidas constantes. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 14.

Como pode ser observado, o aumento de 4-8 bar na pressão do sistema contendo o LI com cadeia maior (Figura 14a), promove reações como maiores velocidades, enquanto que nenhum efeito é observado para o $C_4MI.BF_4$ (Figura 14b). Essas variações podem ser relacionadas a dois fatores ou uma combinação de ambos: a difusão do H_2 na fase iônica e a maior solubilidade de cicloexeno nos LIs à baixas temperaturas.

Apesar das constantes de Henry para o sistema H_2/LI não variarem muito para sais de imidazólio com o ânion tetrafluoroborato, Tabela IV⁷⁴, e, por conseqüência, a solubilidade de H_2 em ambos sistemas catalíticos ser similar em condições de equilíbrio, não há o mesmo comportamento em ambos LIs testados. O $C_{10}MI.BF_4$ é mais viscoso que o $C_4MI.BF_4$ (as viscosidades medidas à 30 °C para o $C_{10}MI.BF_4$ e $C_4MI.BF_4$ são 223,1 cP e 65,2 cP respectivamente)⁵⁹ e, portanto, é esperada uma maior dificuldade de difusão do H_2 neste líquido iônico. Ao mesmo tempo, a maior solubilidade do cicloexeno no $C_{10}MI.BF_4$ (não é possível distinguir 2 fases na mistura de 1 mL de cicloexeno e 1 mL de $C_{10}MI.BF_4$ à 35 °C, porém o sistema se torna bifásico a partir de 55 °C) pode estar fazendo com que o agente limitante da taxa de reação seja o hidrogênio a pressões mais baixas, enquanto que no $C_4MI.BF_4$ a velocidade de reação seja dependente da difusão do substrato para a fase cataliticamente ativa. Em um estudo realizado por Fonseca e colaboradores,⁷³ a velocidade de reação de hidrogenação de 1-deceno por nanopartículas de Ir em $C_4MI.PF_6$ torna-se limitada pela difusão do substrato quando pressões de H_2 maiores que 4 atm são utilizadas.

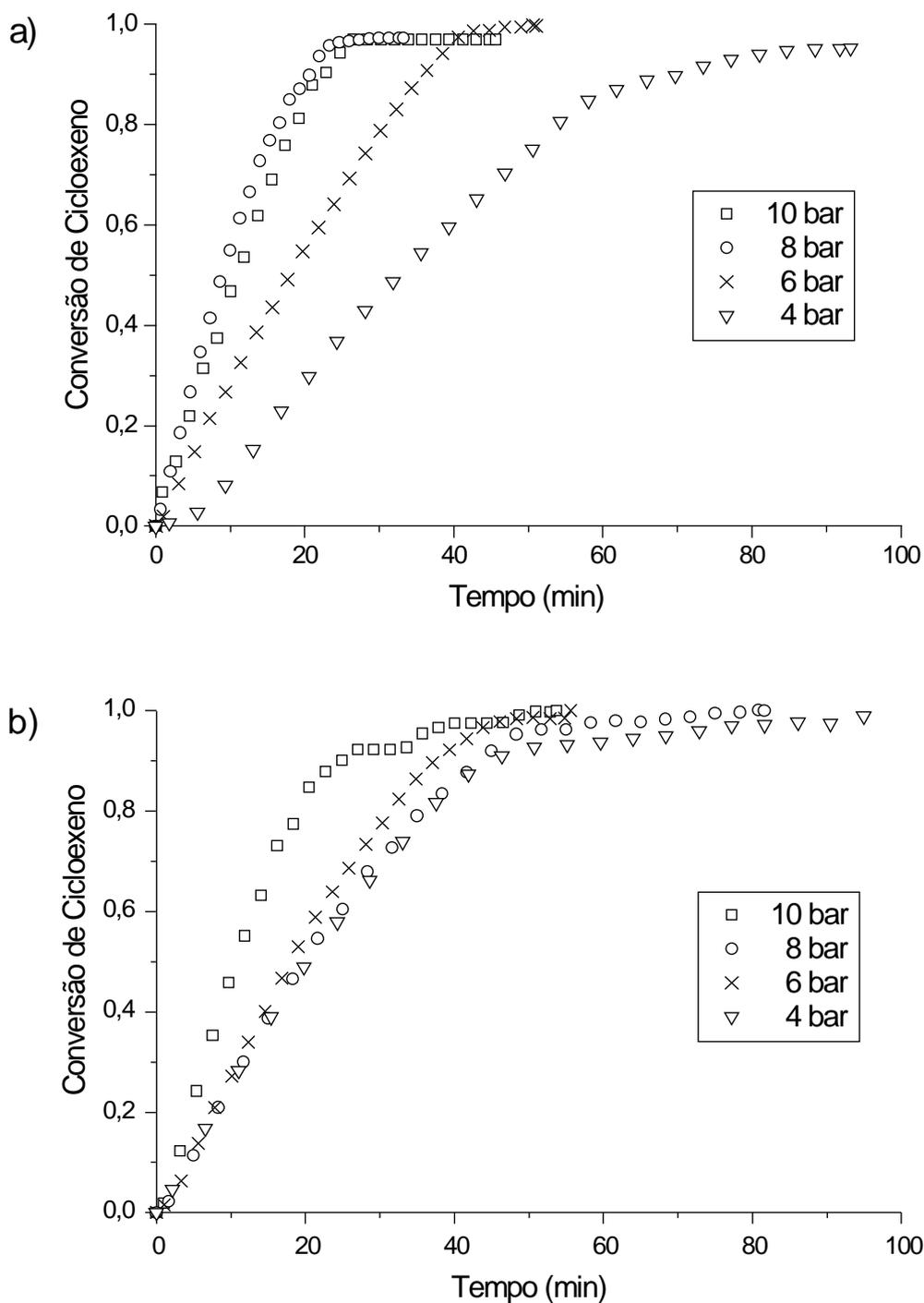


Figura 14. Gráficos de conversão de cicloexeno para cicloexano em função do tempo realizadas a 75 °C, 500 rpm e razão substrato/catalisador 1000:1 variando a pressão. Nanopartículas de Ir preparadas pela redução do precursor $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ a uma concentração inicial de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ nos líquidos iônicos a) $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$ e b) $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$

Tabela IV. Constantes de Henry para o hidrogênio medidas para líquidos iônicos derivados do tetrafluoroborato de 1-alkil-3-metilimidazólio⁷⁴

Líquido Iônico	Constante de Henry k_H (MPa) ^a
$C_4MI.BF_4^b$	$5,8 \times 10^2$
$C_6MI.BF_4^{c,d}$	$5,7 \times 10^2$
$C_8MI.BF_4^{c,e}$	$6,4 \times 10^2$

a) Constante determinada com espectroscopia de RMN 1H a alta pressão (10,1 MPa); b) medida realizada à 293 K; c) medida realizada à 298 K; d) tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazólio; e) tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazólio.

Os resultados anteriormente discutidos mostram que as taxas de reação em sistemas bifásicos líquidos iônico/cicloexeno são extremamente dependentes da difusão dos reagentes na fase catalítica e que quanto maior for a solubilidade do substrato na fase iônica, maior será a taxa de hidrogenação do substrato. De fato, quando não são mais percebidos problemas de difusão de hidrogênio para ambos sistemas (acima de 8 bar), a velocidade inicial de reação no sistema NPs Ir/ $C_{10}MI.BF_4$ (3) é cerca de duas vezes maior que no NPs Ir/ $C_4MI.BF_4$ (4), ambos preparados pela redução do precursor $[Ir(COD)_2]BF_4$.

Como as concentrações de H_2 e a velocidade de difusão serão as mesmas nos líquidos iônicos, dependendo somente da temperatura e do LI usado, a variável pressão foi somente avaliada para as partículas preparadas através da redução do precursor iônico. A partir dos resultados obtidos com estes experimentos, a avaliação do efeito da temperatura nas reações de hidrogenação utilizando nanopartículas de Ir como catalisador foram realizadas com uma pressão constante de 8 bar de H_2 . As curvas de hidrogenação de cicloexeno a diferentes temperaturas catalisadas por nanopartículas sintetizadas pela redução de $[Ir(COD)_2]BF_4$ nos LIs estudados são mostrados na Figura 15 e para as nanopartículas preparadas pela redução do precursor $[Ir(COD)Cl]_2$ estão apresentados na Figura 16.

Como as curvas de hidrogenação apresentam uma taxa constante de conversão em função do tempo até aproximadamente 60 % de conversão, as taxas iniciais de conversão (até 10 %) foram obtidas para fins de comparação da atividade catalítica dos diferentes sistemas. Os valores estão apresentados na Tabela V.

A análise do comportamento catalítico dos sistemas em diferentes temperaturas é bastante complexa, exceto para o sistema de nanopartículas de Ir em $C_4MI.BF_4$ preparados pela redução do complexo 1, sistema 4 Tabela V entradas 5-8; Figura 15b. Esse sistema foi o

único que seguiu a tendência esperada, com um decréscimo gradativo das velocidades iniciais, porém não foi possível utilizar o método de Arrhenius para calcular a energia de ativação da reação.

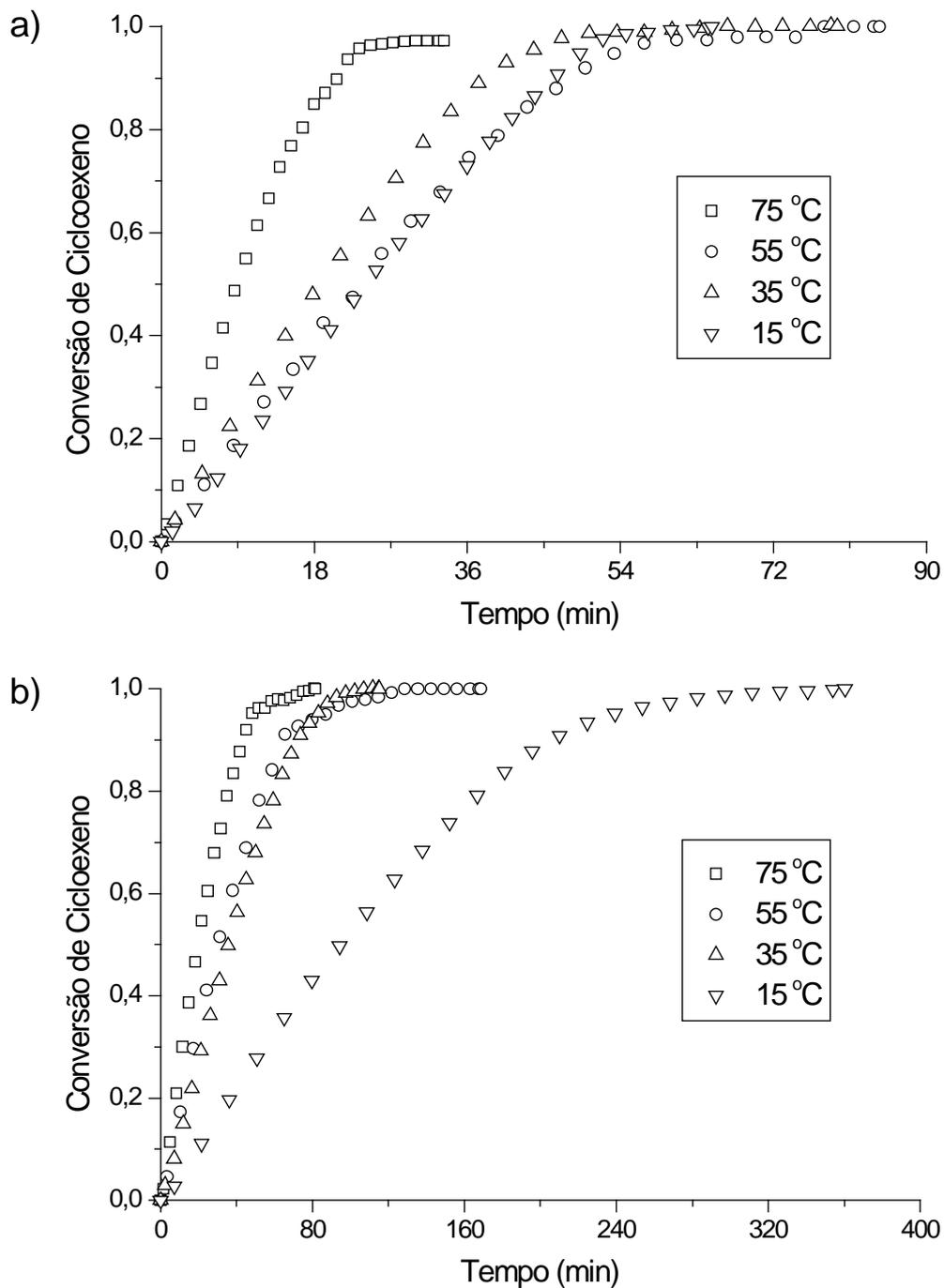


Figura 15. Efeito da variação de temperatura nas reações de hidrogenação de cicloexeno com nanocatalisadores de Ir preparados pela redução de $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ com uma concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ em a) $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$ (3) e b) $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ (4). Reações realizadas a 8 bar de H_2 , 500 rpm e uma razão substrato/catalisador 1000:1

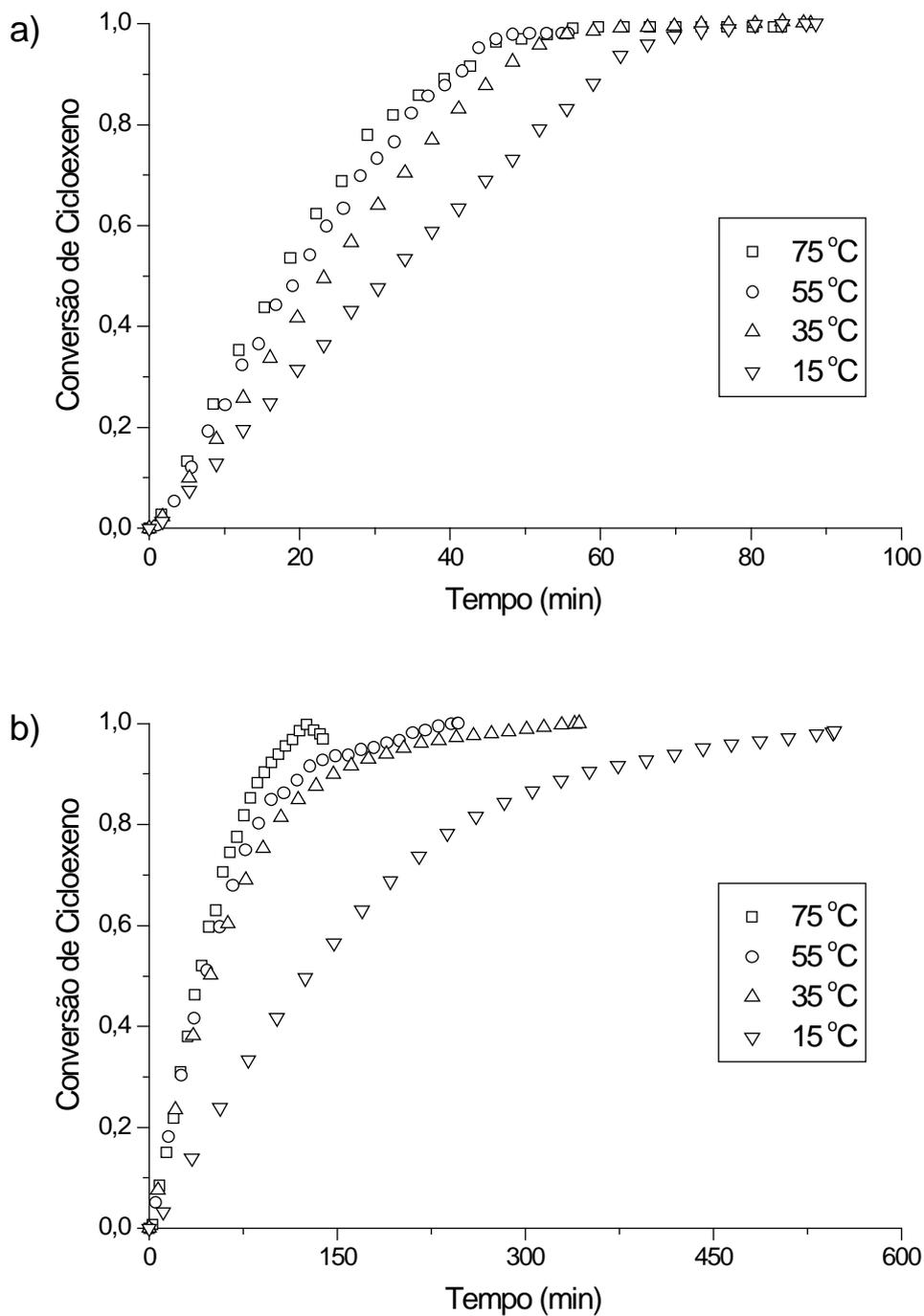


Figura 16. Efeito da variação de temperatura nas reações de hidrogenação de cicloexeno com nanocatalisadores de Ir preparados pela redução de $[Ir(COD)Cl]_2$ com uma concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ em a) $C_{10}MI.BF_4$ (5) e b) $C_4MI.BF_4$ (6). Reações realizadas a 8 bar de H_2 , 500 rpm e uma razão substrato/catalisador 1000:1

Tabela V. Taxas de conversão iniciais calculadas para as reações de hidrogenação de cicloexeno para os sistemas NPs Ir/C₁₀MI.BF₄ (3), NPs Ir/C₄MI.BF₄ (4) 3 e 4 foram preparados pela redução do [Ir(COD)₂]BF₄ 0,01 mol.L⁻¹ nos LIs e para os sistemas NPs Ir/C₁₀MI.BF₄ (5), NPs Ir/C₄MI.BF₄ (6) onde 5 e 6 foram preparados pela redução do [Ir(COD)Cl]₂ 0,01 mol.L⁻¹ nos LIs

Entrada	Sistema NPs Ir/LI	Temperatura (°C)	Taxa inicial de Conversão (min ⁻¹) ^b
1	3	75	0,055
2	3	55	0,022
3	3	35	0,027
4	3	15	0,017
5	4	75	0,021
6	4	55	0,015
7	4	35	0,012
8	4	15	0,0049
9	5	75	0,021
10	5	55	0,020
11	5	35	0,019
12	5	15	0,014
13	6	75	0,013
14	6	55	0,011
15	6	35	0,011
16	6	15	0,0037

a) reações realizadas com 8 bar de H₂, 500 rpm e razão substrato/catalisador 1000:1 b) taxas iniciais de reações determinadas até 10 % de conversão.

O sistema 3, NPs Ir em C₁₀MI.BF₄ preparados pela redução do [Ir(COD)₂]BF₄, Tabela V entradas 1-4 e Figura 15a, apresentou um comportamento extremamente complexo. A 75 °C mostrou a maior velocidade inicial de reação de todos os sistemas testados, porém nas temperaturas entre 55 °C e 15 °C as taxas iniciais de reação são muito similares. Inclusive há uma inversão na seqüência esperada para as taxas iniciais nas temperaturas de 55 °C e 35 °C, entradas 2 e 3. As reações a 35 °C foram mais velozes que a 55 °C. Esse fato é, provavelmente, devido à formação de um sistema monofásico entre o cicloexeno e a solução

de NPs em C₁₀MI.BF₄ na temperatura de 35 °C, enquanto que a 55 °C o sistema era bifásico. Como já havia sido mencionado, a hidrogenação de olefinas por nanopartículas de Ir dispersas em LIs já foi modelado cineticamente.⁷³ Neste sistema, a velocidade de reação no sistema segue a equação $v = \frac{kK[S]}{1 + K[S]}$ quando a pressão do sistema é mantida constante, onde v é a velocidade de reação, k é a constante cinética de hidrogenação na superfície, K é a constante de equilíbrio de adsorção-dessorção do substrato na superfície da nanopartícula e $[S]$ é a concentração de substrato no meio reacional. O aumento relativo da concentração de substrato disponível para a reação faz com que a velocidade de hidrogenação seja maior, mesmo que a contribuição da constante cinética da equação de velocidade observada a 35 °C, k_{35} , seja menor do que a constante à 55 °C, k_{55} .

Interessantemente, essa tendência de inversão nas velocidades observadas a 35 e 55 °C para 3 não foi observada quando a catálise foi realizada no sistema NPs de Ir em C₁₀MI.BF₄ preparadas a partir do precursor [Ir(COD)Cl]₂ (5), entradas 9-11 Tabela V; Figura 16a. Não houve mudanças significativas nas velocidades iniciais das reações realizadas neste sistema na faixa de 75 °C até 35 °C, indicando que provavelmente o mecanismo reacional mudou. A mesma tendência observada para 5 foi também observada para o sistema de nanopartículas preparadas em C₄MI.BF₄ a partir do mesmo composto organometálico (6), entradas 13-15 Tabela V; Figura 16b. Possivelmente esse comportamento seja devido a um envenenamento da superfície das nanopartículas pelos íons cloreto presentes, os quais são provenientes do precursor organometálico.

Comparando a atividade dos catalisadores preparados nos mesmos líquidos iônicos, porém a partir de precursores diferentes nas condições otimizadas de pressão, entradas 1 e 9 para o C₁₀MI.BF₄ e 5 e 13 para o C₄MI.BF₄, Tabela V; Figura 17, percebe-se que a atividade das partículas preparadas a partir do precursor [Ir(COD)₂]BF₄ apresentam uma velocidade inicial aproximadamente duas vezes maior que as com os preparados pela redução do precursor contendo cloreto. Esses fatos levam a concluir que possivelmente há um efeito de tamanho das partículas, uma vez que as partículas preparadas pela redução do precursor 1 eram menores que a do precursor 2, ou que há um envenenamento da superfície dos catalisadores preparados a partir do [Ir(COD)Cl]₂ pela ação dos cloretos. Por sua vez, analisando as atividades de NPs preparadas pela redução do mesmo precursor mas em diferentes líquidos iônicos, percebe-se que a solubilidade do cicloexeno limita as velocidades das reações, pois, em ambos casos, as nanopartículas de Ir preparadas em C₁₀MI.BF₄ têm

velocidades maiores que as em $C_4MI.BF_4$.

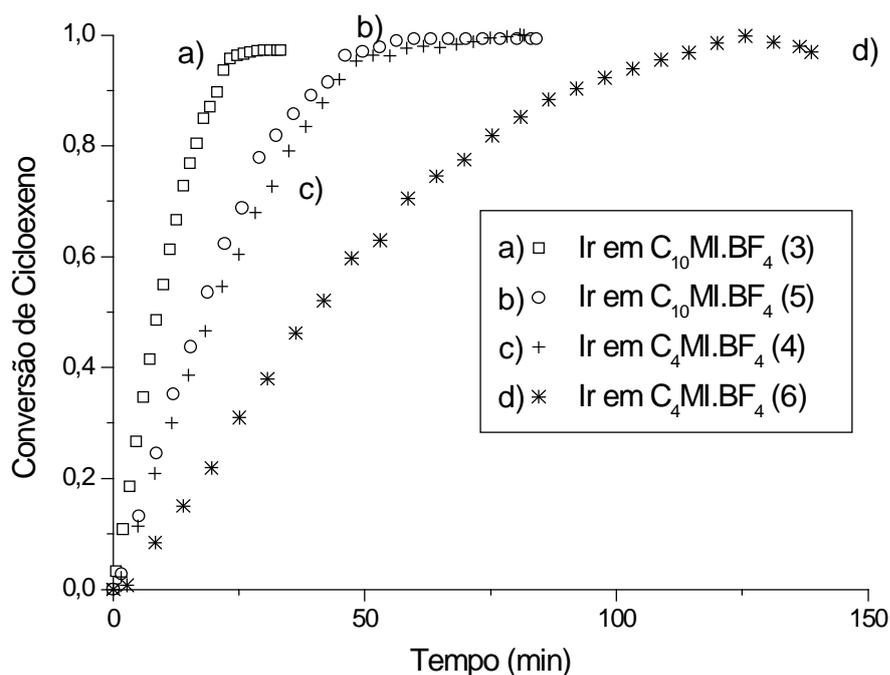


Figura 17. Comparação das curvas de hidrogenação de cicloexeno catalisadas por nanopartículas de Ir preparadas pela redução de diferentes precursores no LIs estudados. a) e c) redução de $[Ir(COD)_2]BF_4$; b) e d) redução de $[Ir(COD)Cl]_2$

Outro aspecto importante a ser observado sobre as propriedades catalíticas das nanopartículas de Ir nos líquidos iônicos é a solubilidade do precursor durante a síntese das nanopartículas. Como observado anteriormente, a solubilidade do precursor $[Ir(COD)Cl]_2$ é parcial no $C_4MI.BF_4$ (Figura 11) e total no $C_{10}MI.BF_4$, enquanto o precursor iônico é totalmente solúvel em ambos. A consequência da dissolução parcial do precursor metálico durante a síntese dos nanocatalisadores pode ser observada na Figura 18. O gráfico compara as curvas de hidrogenação de cicloexeno à $35\text{ }^\circ\text{C}$ e 8 bar de H_2 catalisadas por nanopartículas de Ir preparadas pelo composto 2.

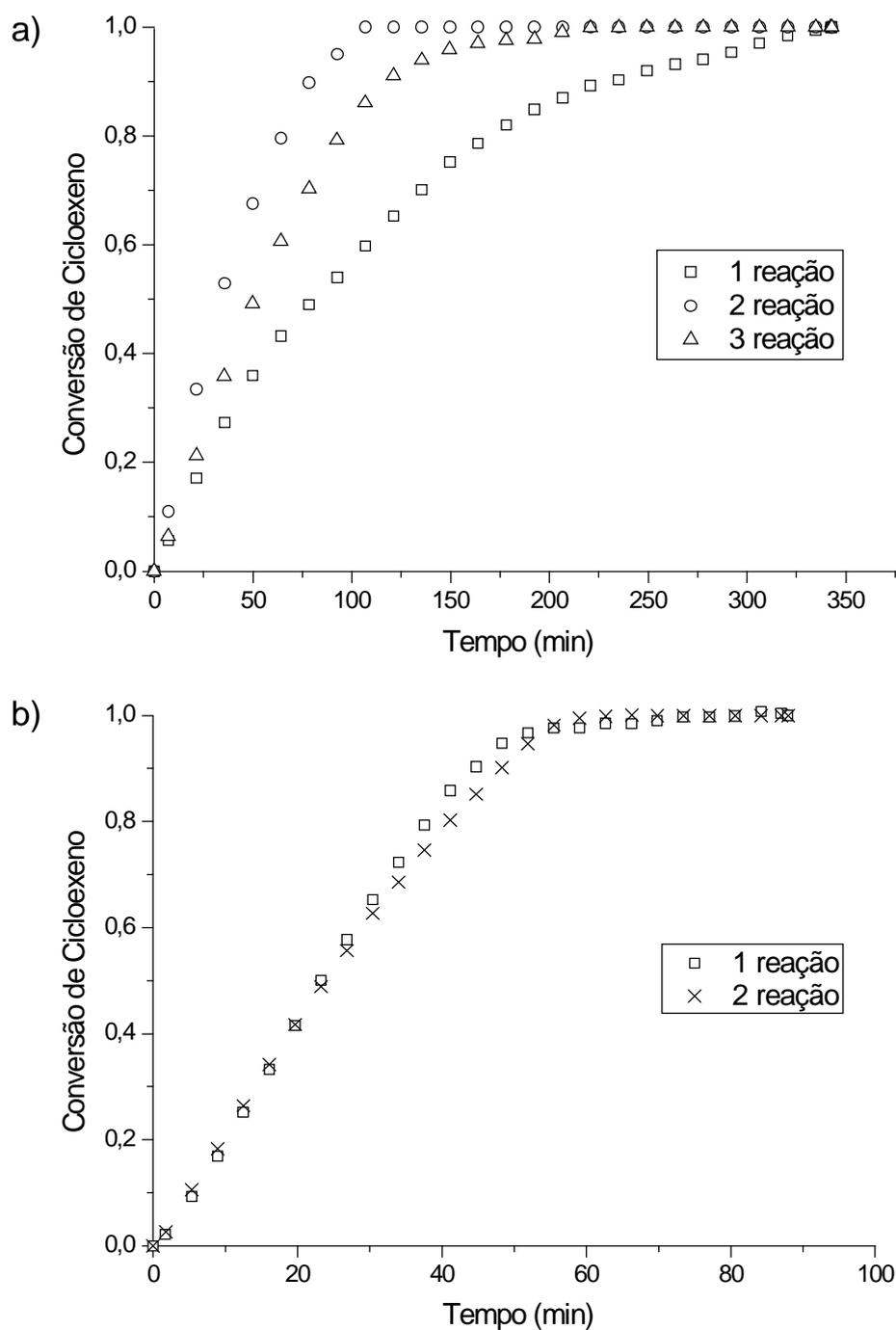


Figura 18 Comparação da reprodutibilidade das reações de hidrogenação a 35 °C catalisadas por nanopartículas preparadas pela redução do $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ nos LIs a) $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ e b) $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$

É perceptível que em cada uma das três reações diferentes realizadas no LI $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$, Figura 18a, há uma taxa diferente de reação, enquanto que ambas reações realizadas no $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$, Figura 18b, apresentam atividades catalíticas idênticas. Esse fato é devido a

flutuações na dissolução deste precursor no $C_4MI.BF_4$, a qual depende de fatores aleatórios como tamanho de cristais adicionados na síntese da nanopartículas e agitação. Foi perceptível a presença de um precipitado preto na suspensão coloidal obtida para a reação 1, Figura 18a. A formação deste precipitado provavelmente é oriunda de cristais não dissolvidos, que geraram partículas massivas de Ir. O fato de serem formadas partículas com tamanhos de cristal grandes, justificaria a menor atividade catalítica.¹¹ Por sua vez, em nenhuma das reações realizadas em $C_{10}MI.BF_4$ com nanocatalisadores de Ir preparados pelo precursor neutro observaram-se flutuações na atividade catalítica, pois a solubilidade deste precursor é total neste meio, Figura 18b.

Outro fator avaliado foi a presença do contaminante metanossulfonato nas propriedades catalíticas das nanopartículas de Ir. Como já foi mencionado anteriormente, a adição de 0,6 % em mol na solução de síntese das nanopartículas de Ir em $C_4MI.BF_4$, Tabela I, não altera seus diâmetros médios. Porém sua presença aumenta a estabilidade coloidal destas partículas nos LIs. A comparação entre a curva de hidrogenação de cicloexeno catalisada por nanopartículas sintetizadas em $C_4MI.BF_4$ “contaminado” e $C_4MI.BF_4$ puro é mostrada na Figura 19. Note que a atividade catalítica das nanoestruturas sintetizadas no LI puro é maior que a das sintetizadas no meio contaminado. Esse fato pode ser relacionado com a maior habilidade relativa de coordenação do ânion metanossulfonato em relação ao tetrafluoroborato na superfície das nanopartículas. A velocidade de reação para a hidrogenação de olefinas em sistemas bifásicos e líquidos iônicos depende da constante de equilíbrio entre moléculas de substrato e a superfície catalítica.⁷³ O valor desta constante é diminuído com o aumento da afinidade de uma espécie estabilizante pela superfície metálica, pois a adsorção do substrato depende da liberação dos sítios catalíticos ativos ligados ao agente estabilizante.⁹

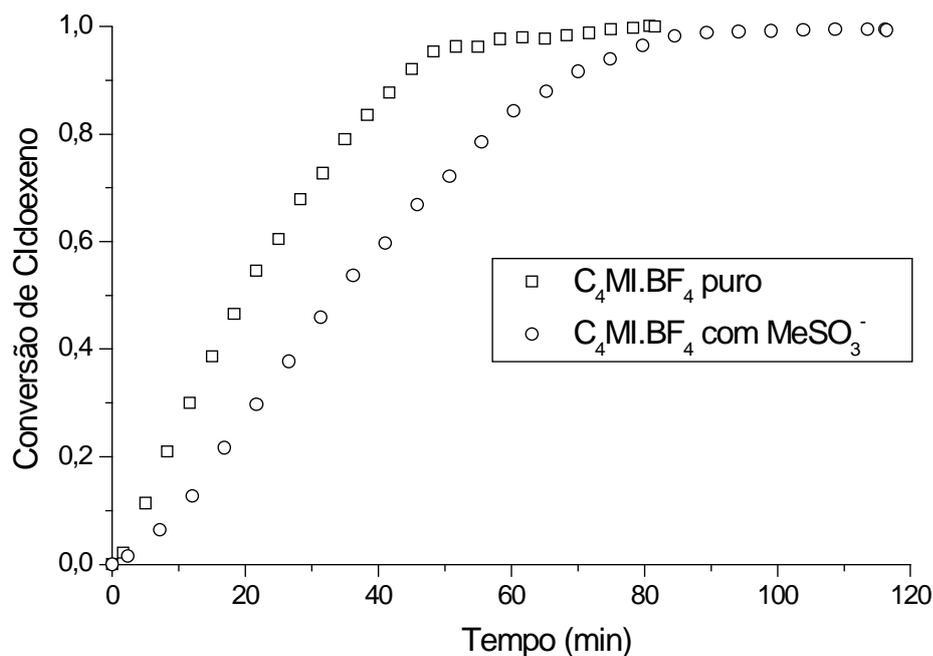


Figura 19. Comportamento catalítico das nanopartículas de Ir em C₄MI.BF₄ contaminadas com 0,6 % mol/mol de metanossulfonato. Reações realizadas a 75 °C, 8 bar de H₂, 500 rpm e razão substrato/catalisador 1000:1.

Por último, foi avaliada a possibilidade de reciclagem dos sistemas catalíticos para reações de hidrogenação de cicloexeno, Figura 20. As várias reações de hidrogenação foram realizadas com os mesmos sistemas catalíticos, com pressão de 4 bar de H₂, 75 °C, 500 rpm e razão substrato/catalisador 1000:1. De todos sistemas catalíticos testados o único que mostrou uma perda significativa de atividade foi o sistema de NPs de Ir preparadas pela redução do [Ir(COD)Cl]₂ em C₄MI.BF₄, Figura 20d. A única hipótese que pode ser levantada é uma provável precipitação das nanopartículas seguida do crescimento dos cristais de Ir. Esse crescimento e precipitação podem estar relacionados com a questão deste precursor formar partículas massivas devido à sua baixa solubilidade no líquido iônico.

Depois de realizadas as recargas, as soluções coloidais de NPs nos respectivos LIs foram guardadas e amostras de TEM foram preparadas para avaliar a aglomeração do sistema após as várias reações sequenciais. As imagens com os respectivos histogramas da distribuição de diâmetros obtidos pelas contagens das nanopartículas encontradas nas micrografias estão apresentados na Figura 21. Os valores dos diâmetros médios e seus desvios padrões assim como a forma das nanopartículas, antes e depois da catálise, são mostrados na Tabela VI.

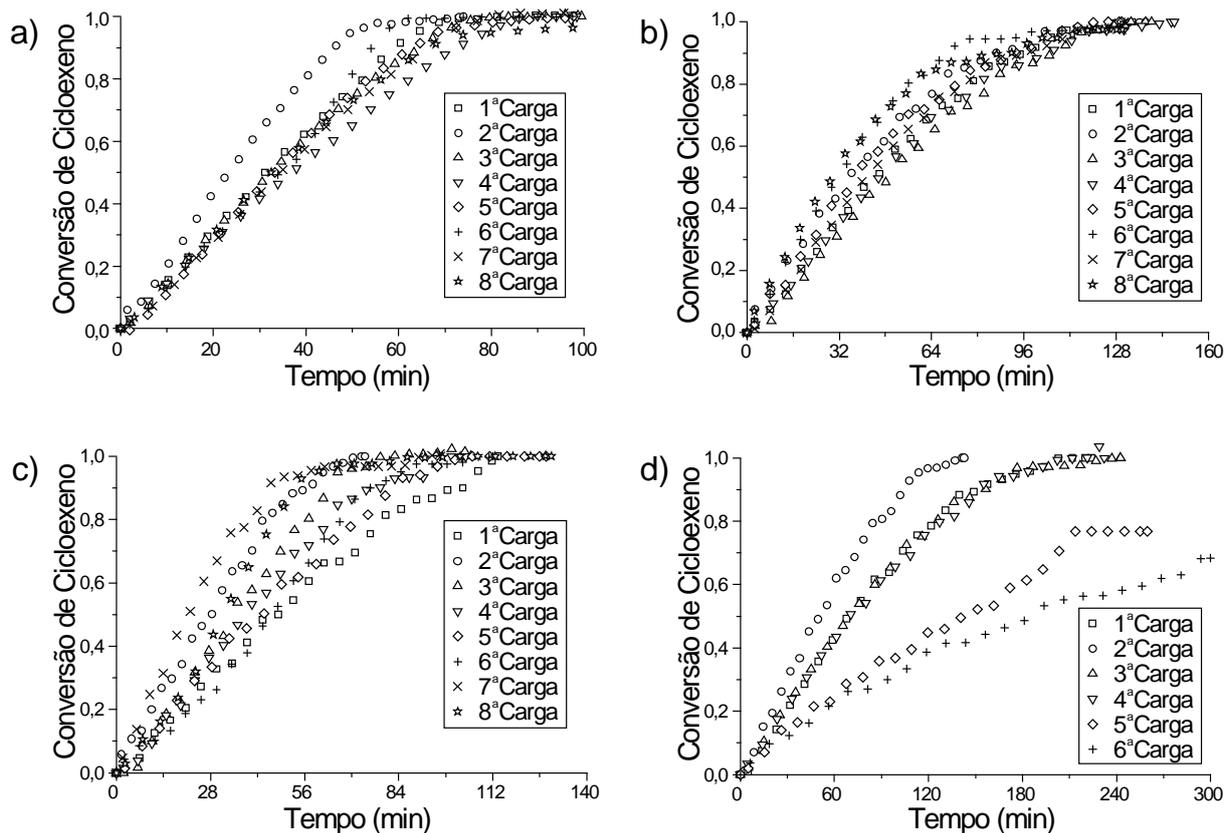


Figura 20. Recargas de cicloexeno nos diferentes sistemas catalíticos de hidrogenação
 a) NPs de Ir preparadas em $C_{10}MI.BF_4$ pela redução do $[Ir(COD)_2]BF_4$ b) NPs de Ir preparadas em $C_4MI.BF_4$ pela redução do $[Ir(COD)_2]BF_4$ c) NPs de Ir preparadas em $C_{10}MI.BF_4$ pela redução do $[Ir(COD)Cl]_2$ e d) NPs de Ir preparadas em $C_4MI.BF_4$ pela redução do $[Ir(COD)Cl]_2$. Reações realizadas à $75\text{ }^\circ\text{C}$, 4 bar de H_2 , 500 rpm e razão substrato/catalisador 1000:1

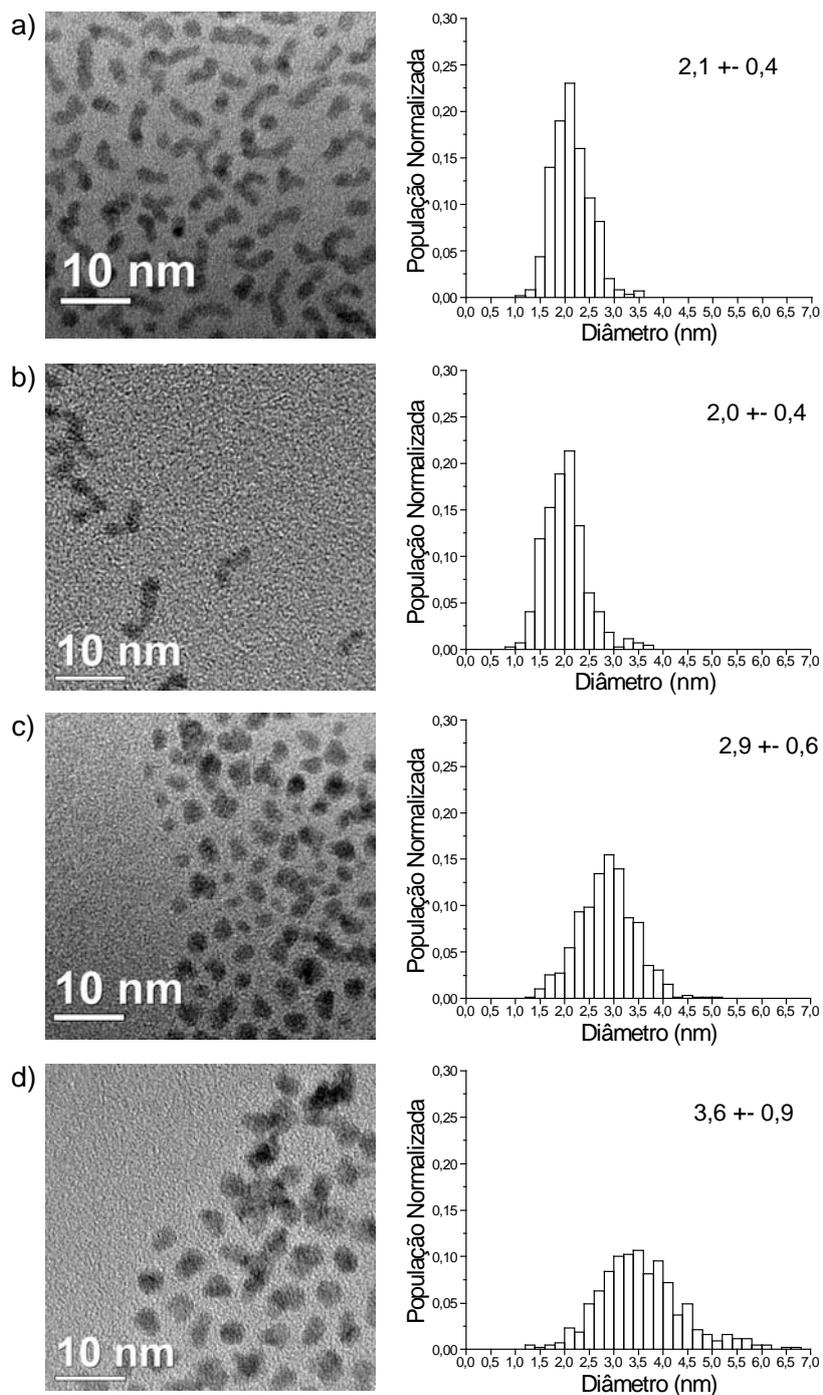


Figura 21. Micrografias representativas e respectivos histogramas de distribuição de tamanhos das nanopartículas de Ir preparadas à 75 °C, 4 bar H₂ e 500 rpm à partir de soluções 0,01 mol.L⁻¹ dos precursores “dissolvidos” nos LIs após recargas catalíticas a) $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ em $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$, b) $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ em $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$, c) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ em $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$ e d) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ em $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$. Imagens com tamanho de pixel igual a 0,046 nm.

Tabela VI. Valores dos diâmetros médios, seus desvios padrão e formas observadas das nanopartículas de Ir antes e depois de 7 recargas catalíticas de hidrogenação de cicloexeno.

Entrada	LI	Precursor	Diâmetro e forma antes da catálise	Diâmetro e forma depois da catálise
1	C ₁₀ MI.BF ₄	[Ir(COD) ₂] BF ₄	1,9 ± 0,4 nm; vermes	2,0 ± 0,4 nm; vermes
2	C ₄ MI.BF ₄	[Ir(COD) ₂] BF ₄	1,9 ± 0,4 nm; esferas	2,1 ± 0,4 nm; vermes
3	C ₁₀ MI.BF ₄	[Ir(COD)Cl] ₂	3,6 ± 0,9 nm; esferas	3,6 ± 0,9 nm; esferas
4	C ₄ MI.BF ₄	[Ir(COD)Cl] ₂	2,5 ± 0,5 nm; vermes	2,9 ± 0,6 nm; esferas

A análise da Tabela VI mostra que as partículas não mudam significativamente de tamanho após as várias reações catalíticas. Entretanto, a forma das partículas preparadas em C₄MI.BF₄ pela redução do precursor iônico sofrem coalescência para formar nanovermes. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que, durante as reações de hidrogenação, deve haver a descoordenação do BF₄⁻ superficial para liberar os sítios catalíticos e possibilitar a adsorção do substrato. Provavelmente quando há a desorção dos produtos da superfície, a face que é menos estabilizada pelos ânions tetrafluoroborato (conforme explicação para a formação dos nanovermes em C₁₀MI.BF₄ antes da catálise) sofre coalescência para formar os nanovermes. Infelizmente não foi possível observar nenhuma estrutura *bulk* de Ir nas imagens das nanopartículas que mostraram desativação durante as recargas. A visualização destas estruturas depende da forma de amostragem para a preparação das grades cobertas com carbono. Provavelmente estas partículas maiores estavam precipitadas e não foram coletadas juntamente com a solução das nanopartículas que foi depositada na amostra analisada por TEM.

6. CONCLUSÕES

Pela análise dos resultados obtidos no presente trabalho pode-se concluir que:

1. É imperativa uma certificação de pureza dos líquidos iônicos utilizada para a síntese de nanopartículas. A presença de impurezas oriundas do método de síntese utilizado tem um papel chave para a estabilidade coloidal dos sistemas LI/NPs, no tamanho e na atividade catalítica das nanopartículas. As determinações do grau de pureza utilizadas no presente estudo não foram suficientes para uma comparação com resultados obtidos em outros estudos.

2. A temperatura de redução do precursor utilizado não influencia na forma e no tamanho das nanoestruturas obtidas, porém a concentração tem uma grande influência. A baixas concentrações, $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$, a exposição do precursor 1 dissolvido em $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$ gerou esferas enquanto que em concentrações 10 vezes maiores forma nanovermes. Por sua vez, quando dissolvido em $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$, formam-se nanoestruturas somente com uma concentração inicial de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

O efeito da concentração talvez seja também um fator que se manifeste no precursor $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, pois este é pouco solúvel no $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$, enquanto sua solubilidade é maior em $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$. Essa diferença na solubilidade pode ser a responsável pelas diferenças encontradas nos diâmetros médios e nas distribuições de tamanho (Figura 12 c e d).

3. A organização supramolecular do líquido iônico influencia no tamanho e na forma das nanopartículas sintetizadas. O líquido iônico com cadeia lateral de 10 carbonos tende a se estruturar em regiões iônicas e apolares. Dependendo da natureza do precursor metálico (neutro ou iônico) ele irá se dissolver em uma ou outra região do LI, fato que pode estar determinando sua forma e tamanho. O tamanho das nanopartículas parece estar relacionado com o volume das regiões onde o precursor está dissolvido, justificando-se a igualdade nos tamanhos das NPs sintetizadas pela redução do precursor iônico e o maior tamanho das partículas sintetizadas em $\text{C}_{10}\text{MI.BF}_4$ pela redução do precursor neutro, relativamente ao $\text{C}_4\text{MI.BF}_4$.

A formação de nanovermes de Ir pela redução do $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ é uma tendência natural do estabilizante tetrafluoroborato. Esta aglomeração é justificada pela tendência deste ânion pouco coordenante de formar uma cobertura parcial da superfície das nanopartículas, a qual é dependente do tamanho das partículas. Porém quando se utiliza um sal de amônio quartenário como contraíon desta espécie, as partículas tendem a ser esféricas.⁶⁹ No caso das partículas sintetizadas neste trabalho, provavelmente a interação entre as cadeias laterais do

$C_{10}MI.BF_4$ esteja dificultando o processo de reorganização dos agregados supramoleculares em torno das nanopartículas, deixando alguma faceta superficial da nanopartícula mais desprotegida, como no caso das partículas de Ir estabilizadas somente com o ânion tetrafluoroborato. Por sua vez o $C_4MI.BF_4$ é extremamente isotrópico e pode facilmente se rearranjar em torno da nanoestrutura, criando uma estabilização estérea extra, o que evita a aglomeração.

4. A análise de XRD mostrou que as partículas sintetizadas tem uma estrutura cristalina fcc, característica do Ir metálico. Os diâmetros médios das nanopartículas foram calculados pela equação de Scherrer, os resultados obtidos correlacionaram relativamente bem com os tamanhos obtidos pelas contagens das nanopartículas das micrografias obtidas.

5. As velocidades das reações catalíticas são governadas pela solubilidade ou difusão dos substratos na fase iônica. De fato, as reações de hidrogenação realizadas em $C_{10}MI.BF_4$ foram sempre maiores que nas realizadas em $C_4MI.BF_4$, comparando-se as partículas sintetizadas pelo mesmo precursor.

6. As nanopartículas preparadas pela redução do complexo catiônico são mais ativas que as partículas preparadas pelo complexo neutro. Essas diferenças podem ser devidas ao menor tamanho das partículas sintetizadas neste meio ou a um envenenamento da superfície metálica com íons cloretos do precursor $[Ir(COD)Cl]_2$.

7. A baixa solubilidade do precursor metálico é responsável pela irreprodutibilidade do sistema de NPs de Ir em $C_4MI.BF_4$ preparadas pela redução do precursor $[Ir(COD)Cl]_2$. Ocorrem variações nas quantidades de precursor que não solubiliza no LI e esta porção de material deve originar partículas *bulk* que apresentam menor atividade catalítica.

8. A presença de impurezas de metanossulfonato, oriundas da síntese dos líquidos iônicos pelo método sem cloreto, age como um veneno para o catalisador.

9. Todos os sistemas catalíticos puderam ser utilizados por, pelo menos, oito reações de hidrogenação consecutivas, exceto as partículas preparadas em $C_4MI.BF_4$ preparadas pela redução do precursor $[Ir(COD)Cl]_2$. Provavelmente esse sistema pode induzir o crescimento das nanopartículas através da presença de partículas *bulk* no meio reacional.

10. As partículas preparadas pela redução do $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ provavelmente são estabilizadas por ânions BF_4^- , enquanto que as partículas preparadas pela redução do $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ devem estar sendo estabilizadas pelos cloretos ou por uma mescla de ânions BF_4^- e Cl^- . Pode-se concluir isso devido à aglomeração das partículas preparadas em $\text{C}_4\text{MI}.\text{BF}_4$ pela redução do $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ após as recargas e ao aparente envenenamento das partículas sintetizadas pela redução do $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.

7. PERSPECTIVAS

O presente trabalho gerou uma série de perspectivas. Ficou claro que os futuros trabalhos realizados com LIs deve-se tomar muito cuidado com a escolha do precursor metálico, especialmente levando em conta sua solubilidade. A pureza dos LIs deve ser especificada e a influência dos contaminantes mais comuns nos LIs (1-metilimidazol, água, cloretos, metanossulfonato, etc) na estabilidade coloidal das dispersões de nanopartículas em LIs e também a influencia destas espécies químicas na atividade catalítica das NPs em LIs.

Os próximos passos para continuar este trabalho são: fazer nanopartículas a partir dos precursores iônicos e neutros em líquidos iônicos com diferentes volumes das regiões iônicas (diferentes cátions e ânions) e apolares (tamanhos de cadeias alquílicas diferentes) para testar a hipótese de que o tamanho médio das partículas está correlacionado com o tamanho destas regiões.

Também seria interessante sintetizar nanopartículas de diversos metais a partir de precursores iônicos e verificar se há influência da região onde o precursor está preferencialmente solvatado. Mais do que isso, deve-se estudar a solvatação de precursores metálicos nos LIs e verificar se há realmente uma dissolução preferencial de espécies iônicas ou neutras nas zonas iônicas ou apolares dos LIs. Uma técnica interessante para estudar esse tema é utilizar SAXS.

8. REFERÊNCIAS

- (1) Burda, C.; Chen, X. B.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025-1102.
- (2) Bratlie, K. M.; Lee, H.; Komvopoulos, K.; Yang, P. D.; Somorjai, G. A. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3097-3101.
- (3) Wilcoxon, J. P.; Abrams, B. L. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1162-1194.
- (4) Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584-7593.
- (5) Aiken, J. D.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8803-8810.
- (6) Bonnemant, H.; Braun, G.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Tilling, A. S.; Seevogel, K.; Siepen, K. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 143-162.
- (7) Roduner, E. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 583-592.
- (8) Cordente, N.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Respaud, M.; Senocq, F.; Casanove, M. J. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 6358-6365.
- (9) Stowell, C. A.; Korgel, B. A. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1203-1207.
- (10) Migowski, P.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 32-39.
- (11) Scholten, J. D.; Ebeling, G.; Dupont, J. *Dalton Transactions* **2007**, 5554-5560.
- (12) Schrekker, H. S.; Gelesky, M. A.; Stracke, M. P.; Schrekker, C. M. L.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Rubim, J. C.; Dupont, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *316*, 189-195.
- (13) Ueno, K.; Inaba, A.; Kondoh, M.; Watanabe, M. *Langmuir* **2008**, *24*, 5253-5259.
- (14) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667-3691.
- (15) Buzzeo, M. C.; Evans, R. G.; Compton, R. G. *Chemphyschem* **2004**, *5*, 1106-1120.
- (16) Song, C. E. *Chem. Commun.* **2004**, 1033-1043.
- (17) Reich, R. A.; Stewart, P. A.; Bohaychick, J.; Urbanski, J. A. *Lubr. Eng.* **2003**, *59*, 16-21.
- (18) de Souza, R. F.; Padilha, J. C.; Goncalves, R. S.; Dupont, J. *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 728-731.
- (19) Gorlov, M.; Kloo, L. *Dalton Transactions* **2008**, 2655.
- (20) Anderson, J. L.; Armstrong, D. W. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 4851-4858.
- (21) Park, S.; Kazlauskas, R. J. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2003**, *14*, 432-437.
- (22) Deshmukh, R. R.; Rajagopal, R.; Srinivasan, K. V. *Chem. Commun.* **2001**, 1544-1545.
- (23) Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228-4229.
- (24) Endres, F.; El Abedin, S. Z. *Chem. Commun.* **2002**, 892-893.
- (25) Zhou, Y.; Antonietti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14960-14961.
- (26) Green, M.; Rahman, P.; Smyth-Boyle, D. *Chem. Commun.* **2007**, 574-576.
- (27) Antonietti, M.; Kuang, D. B.; Smarsly, B.; Yong, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4988-4992.
- (28) Elaiwi, A.; Hitchcock, P. B.; Seddon, K. R.; Srinivasan, N.; Tan, Y. M.; Welton, T.; Zora, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3467-3472.
- (29) Mele, A.; Tran, C. D.; Lacerda, S. H. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4364-4366.
- (30) Saha, S.; Hayashi, S.; Kobayashi, A.; Hamaguchi, H. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 740-741.

- (31) Gozzo, F. C.; Santos, L. S.; Augusti, R.; Consorti, C. S.; Dupont, J.; Eberlin, M. N. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6187-6193.
- (32) Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Farrar, D. H.; Lough, A. J.; Loh, W.; da Silva, L. H. M.; Dupont, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4341-4349.
- (33) Scheeren, C. W.; Machado, G.; Dupont, J.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4738-4742.
- (34) Smith, E. F.; Villar Garcia, I. J.; Briggs, D.; Licence, P. *Chem. Commun.* **2005**, 5633-5635.
- (35) Fonseca, G. S.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Alves, M. C. M.; Dupont, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *301*, 193-204.
- (36) Ott, L. S.; Cline, M. L.; Deetlefs, M.; Seddon, K. R.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5758-5759.
- (37) Bruss, A. J.; Gelesky, M. A.; Machado, G.; Dupont, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *252*, 212-218.
- (38) Zhao, C.; Wang, H. Z.; Yan, N.; Xiao, C. X.; Mu, X. D.; Dyson, P. J.; Kou, Y. J. *Catal.* **2007**, *250*, 33-40.
- (39) Silveira, E. T.; Umpierre, A. P.; Rossi, L. M.; Machado, G.; Morais, J.; Soares, G. V.; Baumvol, I. L. R.; Teixeira, S. R.; Fichtner, P. F. P.; Dupont, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *10*, 3734-3740.
- (40) Krämer, J.; Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. *Organometallics* **2008**, *27*, 1976-1978.
- (41) Umpierre, A. P.; Machado, G.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1404-1412.
- (42) Yang, X.; Fei, Z. F.; Zhao, D. B.; Ang, W. H.; Li, Y. D.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3292-3297.
- (43) Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 14-16.
- (44) Itoh, H.; Naka, K.; Chujo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3026-3027.
- (45) Migowski, P.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Alves, M. C. M.; Morais, J.; Traverse, A.; Dupont, J. *PCCP* **2007**, *9*, 4814-4821.
- (46) Silva D. O., S. J. D., Gelesky M. A., Teixeira S. R., Dos Santos A. C. B., Souza-Aguiar E. F., Dupont J. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 291-294.
- (47) Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. *Chem. Commun.* **2008**, 1789-1791.
- (48) Chen, H. J.; Dong, S. J. *Langmuir* **2007**, *23*, 12503-12507.
- (49) Ott, L. S.; Campbell, S.; Seddon, K. R.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10335-10344.
- (50) Silva, D. O. Dissertação, UFRGS, 2008.
- (51) Mu, X. D.; Meng, J. Q.; Li, Z. C.; Kou, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9694-9695.
- (52) Finke, R. G. *Transition Metal Nanoclusters*; D. L. Feldheim: New York, 2002.
- (53) Huang, J.; Jiang, T.; Han, B. X.; Gao, H. X.; Chang, Y. H.; Zhao, G. Y.; Wu, W. *Z. Chem. Commun.* **2003**, 1654-1655.
- (54) Scheeren, C. W.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Morais, J.; Domingos, J. B.; Dupont, J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13011-13020.
- (55) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; DeSouza, R. F.; Dupont, J. *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217-1219.
- (56) Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 243-248.
- (57) Schrekker, H. S.; Silva, D. O.; Gelesky, M. A.; Stracke, M. P.; Schrekker, C. M. L.; Goncalves, R. S.; Dupont, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 426-433.
- (58) Clare, B. R.; Bayley, P. M.; Best, A. S.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. *Chem.*

Commun. **2008**, 2689-2691.

(59) Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Ramos, J. J. M.; Afonso, C. A. M. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3671-3677.

(60) Stark, A.; Behrend, P.; Braun, O.; Muller, A.; Ranke, J.; Ondruschka, B.; Jastorff, B. *Green Chem.* **2008**, *10*, 1152-1161.

(61) Scott, R. W. J.; Dash, P. In *Materials Research Society Symposium Proceedings*; Materials Research Society: 2008; Vol. 1082, p Q02-04.

(62) Schroder, U.; Wadhawan, J. D.; Compton, R. G.; Marken, F.; Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 1009-1015.

(63) Pyrz, W. D.; Buttrey, D. J. *Langmuir* **2008**, *24*, 11350-11360.

(64) Chiappe, C. *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 1035-1043.

(65) Padua, A. A. H.; Gomes, M. F.; Lopes, J. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1087-1096.

(66) Bradley, A. E.; Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Johnston, S.; McMath, S. E. J.; Nieuwenhuyzen, M. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 629-635.

(67) Consorti, C. S.; Aydos, G. L. P.; Ebeling, G.; Dupont, J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 237-240.

(68) Reichert, W. M.; Holbrey, J. D.; Swatloski, R. P.; Gutowski, K. E.; Visser, A. E.; Nieuwenhuyzen, M.; Seddon, K. R.; Rogers, R. D. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 1106-1114.

(69) Ott, L. S.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8382-8393.

(70) Besson, C.; Finney, E. E.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8179-8184.

(71) Machado, G.; Scholten, J. D.; de Vargas, T.; Teixeira, S. R.; Ronchi, L. H.; Dupont, J. *International Journal Of Nanotechnology* **2007**, *4*, 541-563.

(72) Hall, B. D.; Zanchet, D.; Ugarte, D. *Journal of Applied Crystallography* **2000**, *33*, 1335-1341.

(73) Fonseca, G. S.; Domingos, J. B.; Nome, F.; Dupont, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *248*, 10-16.

(74) Dyson, P. J.; Laurency, G.; Ohlin, C. A.; Vallance, J.; Welton, T. *Chem. Commun.* **2003**, 2418-2419.