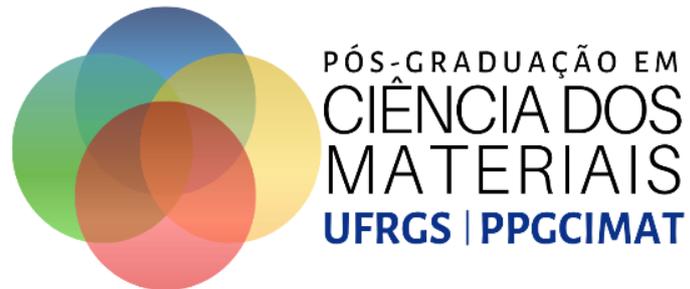


Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



Hidrogenação de CO₂ para ácido fórmico em líquidos iônicos, catalisado por Irídio, utilizando sistema homogêneo e heterogêneo.

Rodrigo Webber

Tese de Doutorado

Porto Alegre, novembro de 2023.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Hidrogenação de CO₂ para ácido fórmico em líquidos iônicos, catalisado por irídio, utilizando sistema homogêneo e heterogêneo.

Rodrigo Webber

Tese de Doutorado realizada sob a orientação do Prof. Dr. Jairton Dupont, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento dos pré-requisitos para defesa de doutorado em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2023

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que de alguma forma colaboraram para o desenvolvimento desta tese.

Especialmente:

Ao prof. Dr. Jairton Dupont pela oportunidade em trabalhar e desenvolver este trabalho junto ao seu grupo de pesquisa. Ao Pós- Doc. Irfan por toda a ajuda durante todo o desenvolvimento da parte experimental do trabalho, e discussão dos resultados.

A todos os colegas do LAMOCA.

Agradeço ao Gabriel Rodrigues do NEA-UFRGS, pelo suporte em relação aos problemas de saúde mental dos alunos.

Agradeço aos meus pais Domingos e Irma Webber.

A minha noiva, Jessica Tayana Nunes, pela paciência durante todo esse período. E aos nossos filhos de quatro patas: Bibico e Floquinho, que iluminam nossas vidas.

Aos professores da Banca Examinadora.

À CAPES pela bolsa concedida.

Artigos publicados durante o período de doutoramento

Webber, Rodrigo; Qadir, Muhammad I.; Sola, Eduardo; Martín, Marta; Suárez, Elizabeth; Dupont, Jairton. Fast CO₂ hydrogenation to formic acid catalyzed by an Ir(PSiP) pincer hydride in a DMSO/water/ionic liquid solvent system. *Catalysis Communications*, **2020**.

Qadir, Muhammad I.; Webber, Rodrigo; Dupont, Jairton. Transition metal-catalyzed hydrogenation of carbon dioxide in ionic liquids. *Advances in Organometallic Chemistry*. 1ed: Elsevier, **2019**, v. p. 259-274.

O mundo é um lugar perigoso de se viver, não por causa daqueles que fazem o mal, mas sim por causa daqueles que observam e deixam o mal acontecer.

Albert Einstein

INDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO	4
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	5
2.1 CATÁLISE	5
2.1.1 Catálise Homogênea do Ácido Fórmico.....	6
2.1.2 Catálise Heterogênea do Ácido Fórmico	8
2.2 LIQUÍDO IÔNICO	10
2.3 EFEITO DO METAL ÍRIDIO...13	
2.3.1 Complexos de irídio do tipo pinça (PSiP).....	13
2.3.2 Nanopartículas de metais de transição.....	16
2.3.3 Nanopartículas Bimetálicas.....	18
2.4 SISTEMA DE GAIOLA.....	21
3. OBJETIVOS.....	23
4. PARTE EXPERIMENTAL	24
4.1 Materiais e equipamentos.....	24
4.2 Síntese dos líquidos iônicos.....	24
4.2.1 Líquidos Iônicos Clorados	24
4.2.2 Troca Iônica	24
4.2.3 Síntese do líquido iônico 1-n-buteil-3-metilimidazólio.....	25
4.2.4 Síntese de metanosulfonato de n-butila.....	25
4.2.5 Síntese do metanosulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio	26
4.2.6 Síntese do bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-n-butil-3- metilimidazólio.....	26
4.3.1 Síntese das nanopartículas bimetálicas.....	27
4.3.2 Isolamento das Nanopartículas	27
4.4.1 Caracterização dos líquidos iônicos	27
4.5.1 Caracterização das Nanopartículas.....	29

4.6 Síntese do ácido fórmico	33
4.6.1 Caracterização do Ácido Fórmico.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 Hidrogenação em sistema homogêneo	35
5.1 Complexos intermediários do ciclo catalítico	42
5.2 Hidrogenação em sistema heterogêneo	45
5.2.1 Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	29
5.2.2 Análise por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	31
5.2.3 Análise por Difração de Raios X.....	32
6. CONCLUSÃO.....	55
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	56
8. ANEXOS.....	64

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema geral das reações de obtenção de LIs e AF abordadas.....	4
Figura 2: Gráfico conceitual da energia de ativação.....	5
Figura 3: Principais cátions e ânions encontrados na literatura para síntese de LIs.....	11
Figura 4: Estrutura bidimensional polimérica supramolecular dos LIs, mostrando as ligações de hidrogênio entre os íons.....	12
Figura 5: Exemplos de LIs explorados para hidrogenação de CO ₂	12
Figura 6: Diagramas de orbitais moleculares das porções sigma fosfina e Si-H não clássica.....	14
Figura 7: Esquema de interação dos hidretos.....	15
Figura 8: Mecanismo geral de crescimento das NPs.....	17
Figura 9: Exemplos encontrados na literatura para a) estabilização eletrostática b) estérica e c) eletroestérica.....	18
Figura 10: Possível padrão de mistura em um sistema bimetálico: (a) estrutura caroço@casca, (b) heteroestrutura separada por fase, (c) liga.....	19
Figura 11: Representação esquemática de nanopartículas encapsuladas em LIs...21	
Figura 12: Esquema para modelo de catalisadores de NPs de Au preparados via deposição por sputtering: Au/ γ -Al ₂ O ₃ , Au/B1 (X:Cl) e Au/B2 (X:NTf ₂).....	22
Figura 13: Esquema para as etapas de síntese dos LIs via troca iônica.....	25
Figura 14: Esquema reacional da síntese do metanosulfonato de n-butila.....	25
Figura 15: Esquema reacional da síntese do BMIM.CH ₃ SO ₃	26
Figura 16: Esquema reacional da síntese do BMIM.N(CF ₃ SO ₂) ₂	26
Figura 17: Representação esquemática de um reator autoclave.....	34
Figura 18: Esquema de formação do ácido fórmico usando base.....	35
Figura 19: Estruturas do precursor do catalisador [IrClH{κP,P,Si-Si(Me)(C ₆ H ₄ -2-PiPr ₂) ₂ }] e os LIs (BMMIm.BF ₄ e BMMIm.OAc) usados neste estudo.....	36

Figura 20: Hidrogenação catalítica de CO ₂ para AF vs. tempo usando BMIm.OAc como LI e 1,6 μmol do catalisador.....	37
Figura 21: Complexos organometálicos e DMSO como solvente para a produção de ácido fórmico, na reação de Hidrogenação de CO ₂	38
Figura 22: Rendimentos de hidrogenação estimados no tempo de reação de 18 h.....	40
Figura 23: (a) a 30 ° C sob diferentes pressões totais e composições da mistura de gás CO ₂ /H ₂ . (b) a diferentes temperaturas abaixo de 60 bar de CO ₂ /H ₂ (1: 2).....	41
Figura 24: Comparação entre as regiões de hidreto do espectro de RMN de e possíveis intermediários catalíticos.....	43
Figura 25: Esquema da síntese dos possíveis intermediários de reação.....	43
Figura 26: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (120 keV) e histogramas mostrando a distribuição de tamanhos das diferentes NPs de Ni/ Ir.....	30
Figura 27: Imagens de microscopia de alta resolução (HRTEM) e do MET 200 keV das amostras: Ni/Ir (a) 1:1 (b) 2:1.....	31
Figura 28: Espectros de RBS para as amostras do (a) Ni/Ir 1:1, (b) Ni/Ir 2:1.....	32
Figura 29: Difractogramas de raios X (a) Ni/Ir 1:1 (b) Ni/Ir 2:1.....	33
Figura 30: (a) Análise TEM de NPs Ir/Ni preparados em LI BMIm.NTf ₂ , e (b) NPs Ir gerados in situ após a catálise.....	46
Figura 31: Hidrogenação catalítica de CO ₂ em HCO ₂ H; a) diferentes pressões, diferentes temperaturas, Ir/Ni 1,0 mg, BMIm.OAc (200 mg), H ₂ O (200 mg), DMSO (8,7 g), CO ₂ /H ₂ (1: 2, 60 bar) e Tempo 24h.....	52
Figura 32: (a) Uma relação entre a quantidade de BMIm.OAc LI e HCO ₂ H gerado durante a hidrogenação de CO ₂ , (b) Gráfico de energia de Arrhenius, neste caso TOF foi calculado com base na concentração de Ir (c) Efeito da composição do gás CO ₂ /H ₂ vs TOF/h e (d) Representação gráfica das energias de ativação de Ir e NPs de Ir/Ni em nosso sistema catalítico, com o complexo Ir-H em KOH e THF.....	53
Figura 33: Representação esquemática da hidrogenação de CO ₂ em HCO ₂ H por NPs Ir/Ni em líquidos iônicos.....	54

INDICE DE DE TABELAS

Tabela 1: caracterização dos Líquidos iônicos.....	28
Tabela 2: Hidrogenação catalítica de CO ₂ para AF por composto 3.....	36
Tabela 3: Variação da razão CO ₂ /H ₂	46
Tabela 4: Variação da temperatura da reação para as NPs “in situ”.....	47
Tabela 5: Variação da concentração do líquido iônico.....	48
Tabela 6: Variação da pressão de CO ₂ /H ₂	48
Tabela 7: Variação da temperatura da reação para as NPs Ir/Ni.....	49
Tabela 8: Variação da concentração do líquido iônico.....	49
Tabela 9: Hidrogenação catalítica de CO ₂ em HCO ₂ H por diferentes sistemas catalíticos.....	50

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

AF – Ácido Fórmico	Mr – Magnetização remanente
Ir/Ni NPs – NPs de irídio/níquel	Ms – Magnetização de saturação
BMIM – 1-Butil-3-metilimidazólio	NP - Nanopartícula
BMIM.CH ₃ SO ₃ - Metanosulfonato de n-butila	NTf ₂ –
BMMIN.OAc - 1- acetato de ⁿ butil-3-metil-imidazólio	Bis(trifluormetanosulfonil)imidato
CG – Cromatografia gasosa	TON - Número de rotação
COD – 1,5-Ciclooctadieno	TOF – Frequência de rotação
DB – 17 – Coluna cromatográfica composta por (50% fenil)-metilpolisiloxano	P = pressão de H ₂ ;
DMSO – Dimetilsulfóxido	R ² = coeficiente de correlação
DRX – Difractometria de Raios X	RBS – do inglês, <i>Rutherford backscattering spectroscopy</i>
E _a = Energia de ativação	RMN ¹³ C – Ressonância magnética nuclear de carbono 13
EDX – Espectroscopia de raios- X por dispersão de energia	RMN ¹ H – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
EXAFS – Espectroscopia de Absorção de Raios X, do inglês <i>Extended X-ray absorption fine structure</i>	TCD – Detector de condutividade térmica
FID – Detector por ionização de chama	THF – Tetrahidrofurano
HRTEM – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, do inglês <i>High resolution transmission electronic microscopy</i>	XAS – Espectroscopia de absorção de raios – x, do inglês <i>X-ray absorption spectroscopy</i>
LI – Líquido iônico	ΔH = variação de entalpia
MET – Microscopia eletrônica de transmissão	ΔG = energia livre de Gibbs
	ΔS = variação da entropia

RESUMO

Um complexo $[\text{IrClH}\{\kappa\text{P},\text{P},\text{Si-Si}(\text{Me})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-PiPr}_2)_2\}]$ foi usado para criar um sistema homogêneo, que foi preparado usando uma mistura de solventes DMSO/H₂O e líquido iônico Acetato de 1-butil de -3-metilimidazol-3-io (BMIm.OAc). Um sistema heterogêneo também foi preparado usando a mesma mistura de solventes e líquido iônico, mas com o uso de nanopartículas (NPs) de Ir/Ni. O sistema homogêneo exibiu notável atividade catalítica na hidrogenação do CO₂, gerando ácido fórmico 0,94 M com frequência de rotação (TOF) iniciais de até 1432 h⁻¹ a 30°C e relação CO₂/H₂ de 20/40 bar. Embora os resultados da hidrogenação tenham sido semelhantes aos de outros sistemas eficientes em DMSO/H₂O em relação à composição do gás, pressão e dependência da temperatura, a dependência cinética da carga do catalisador apresentou efeitos não lineares. Em contraste, o sistema heterogêneo mostrou hidrogenação de CO₂ altamente eficiente e seletiva para 1,02 M de ácido fórmico "puro" livre de base e número de rotação (TON) de 3642, com um efeito sinérgico positivo para atividade catalítica, ao usar uma combinação de Ir e Ni. As NPs Ir/Ni preparadas (1,97 ± 1,7 nm) apresentaram relativamente menos energia de ativação (13,6 ± 1,8 kJmol⁻¹) em comparação com as NPs de Ir geradas in situ (20,7 kJmol⁻¹) para a hidrogenação do CO₂, o que é significativo para este tipo de catálise à base de irídio.

ABSTRACT

A complex $[\text{IrClH}\{\kappa\text{P},\text{P},\text{Si-Si}(\text{Me})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-PiPr}_2)_2\}]$ was used to create a homogeneous system, which was prepared using a mixture of solvents DMSO/H₂O and ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazol-3-ium acetate (BMIm.OAc). A heterogeneous system was also prepared using the same mixture of solvents and ionic liquid, but with the use of nanoparticles (NPs) of Ir/Ni. The homogeneous system exhibited remarkable catalytic activity in the hydrogenation of CO₂, generating 0.94 M formic acid with initial TOFs of up to 1432 h⁻¹ at 30°C and CO₂/H₂ ratio of 20/40 bar. Although the hydrogenation results were similar to those of other efficient systems in DMSO/H₂O regarding gas composition, pressure, and temperature dependencies, the kinetic dependence on the catalyst loading showed non-linear effects. In contrast, the heterogeneous system showed highly efficient and selective CO₂ hydrogenation for 1.02 M base-free "pure" formic acid and 3642 turnover numbers, with a positive synergistic effect for catalytic activity when using a combination of Ir and Ni. The prepared Ir/Ni NPs (1.97 ± 1.7 nm) showed relatively less activation energy (13.6 ± 1.8 kJmol⁻¹) compared to the Ir NPs generated in situ (20.7 kJmol⁻¹) for the hydrogenation of CO₂, which is significant for this type of iridium-based catalysis.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da emissão de dióxido de carbono na atmosfera, resultado da contínua dependência global de combustíveis fósseis na matriz energética, tem despertado um crescente interesse no armazenamento e na conversão desse gás, já que à perspectiva continuará alta por um período considerável. O objetivo é reduzir os impactos causados pela acumulação de CO₂ na atmosfera, e promover o desenvolvimento de tecnologias para o armazenamento e a conversão desse gás em compostos de valor econômico e energético.¹

Diversos estudos e pesquisas estão sendo realizados para desenvolver catalisadores eficientes para a chamada hidrogenação do CO₂, e assim converter esse gás em hidrocarbonetos e compostos oxigenados, como: ácido fórmico, metanol, metano e hidrocarbonetos de maior peso molecular.²

No entanto, a principal dificuldade no processo de hidrogenação de CO₂ reside na alta energia de ativação necessária para que a reação ocorra, e nesse sentido, o uso de catalisadores é essencial para reduzir essa barreira termodinâmica. O ácido fórmico, um dos produtos que pode ser obtido através da hidrogenação de CO₂, necessita que haja o deslocamento do equilíbrio a seu favor, em sistemas catalíticos básicos ou tamponados.^{3,4}

Então, dentro desse contexto, o trabalho a seguir apresenta dois sistemas catalíticos para a hidrogenação de dióxido de carbono (CO₂) em ácido fórmico. O sistema homogêneo (cat. A), complexo de Irídio do tipo PSiP, e sistema heterogêneo (cat. B), NPs bimetálicas de Ir/Ni, no qual ambos estão numa solução *buffer* de LI/DMSO/água. Com base nos resultados obtidos, as vantagens e desvantagens de cada sistema serão discutidas para melhor compreensão do trabalho.

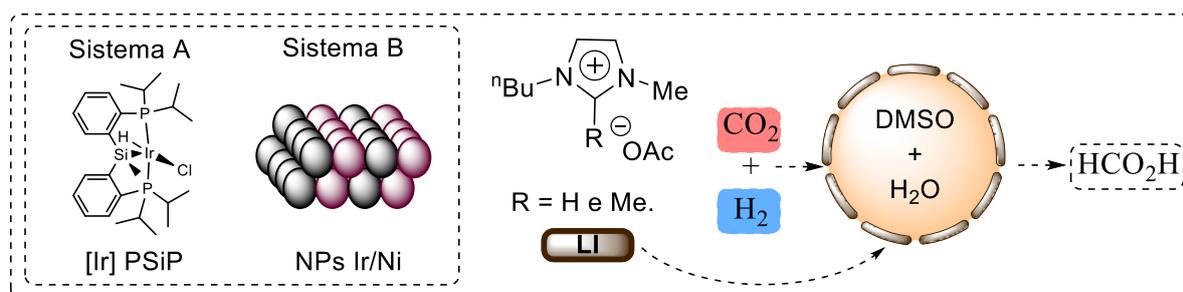


Figura 1. Esquema geral das reações de obtenção de LIs e AF abordadas.

2.REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 CATÁLISE

Um modo de aumentar a velocidade de uma reação é usar um catalisador, uma substância que acelera uma reação fornecendo um caminho alternativo, um mecanismo de reação diferente, entre reagentes e produtos. Esse novo caminho tem energia de ativação mais baixa do que o caminho original (Figura 2). O termo catalise é dividido em dois tipos: catalise homogênea e heterogênea. No caso de um sistema homogêneo, o reagente e os centros ativos dos catalisadores estão presentes na mesma fase (geralmente líquida) e devido à fácil acessibilidade dos centros ativos ao reagente resulta em alto desempenho de atividade. Enquanto no caso de catálise heterogênea os centros ativos dos catalisadores estão em uma fase diferente do reagente (geralmente sólido). Os catalisadores heterogêneos mais comuns são sólidos finamente divididos ou são porosos para que tenham a grande área superficial necessária para as reações elementares que permitem o caminho catalisado.⁵

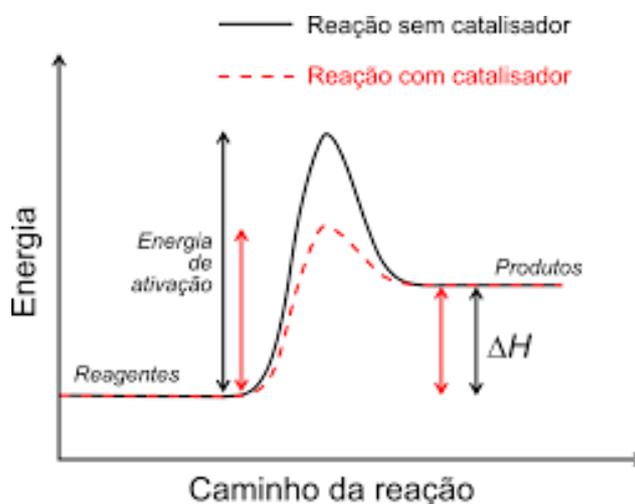


Figura 2: Gráfico conceitual da energia de ativação.

Além disso, a avaliação da atividade catalítica é frequentemente expressa pelo Número de rotação (TON) e Frequência de rotação (TOF). De forma geral, o TON é definido como o número de mol de produto obtido por mol de catalisador, para uma determinada reação. TOF, também denominado eficiência catalítica, corresponde ao TON por unidade de tempo e quantifica a atividade específica do

centro catalítico para uma dada reação por meio do número de ciclos catalíticos que ocorrem nesse centro por unidade de tempo.⁶

2.1.1 Catalise Homogênea do Ácido Fórmico

Catalisadores homogêneos têm sido os mais bem-sucedidos na redução de CO₂ a derivados de ácido fórmico, como formamidas de formiatos. Desde a descoberta de complexos de Ru à base de fosfina por Inoue e colaboradores⁷ publicada em 1976, a formação de ácido fórmico a partir de CO₂ tem sido extensivamente estudada como um processo homogêneo, nomeadamente complexos Ir⁸⁻¹⁰, Ru¹¹⁻¹³ e Rh¹⁴ contendo ligantes sofisticados (N-carbenos heterocíclicos, ligantes de pinça e fosfinas). Esse processo tem sido realizado em solventes orgânicos¹⁵, água^{15,12,16} ou líquidos iônicos, ou então diretamente em CO₂ supercrítico (scCO₂)^{11,17,18}. Para que o ácido fórmico seja estabilizado e os rendimentos melhorados, podem ser utilizados reagentes como uma base, álcoois ou epóxidos, dando origem a sais de formato, ésteres de formato ou dióis, respectivamente¹⁹.

Noyori e colaboradores utilizaram o scCO₂, celebrando sua alta miscibilidade com hidrogênio, altas taxas de mistura e fraca associação molecular, resultando em alta reatividade de catalisadores e reagentes. Usando o complexo Ru(II)-fosfina, eles obtiveram formato de amônio, formato de alquila e formamida com altos rendimentos¹⁷. Eles obtiveram ácido fórmico com frequência de rotação (TOF) de 1.400 h⁻¹, usando aditivos como metanol ou dimetilsulfóxido (DMSO) melhoraram o rendimento para TOF = 4.000 h⁻¹,¹⁸ que se pensava terem efeitos promotores devido dissolução em água. Na ausência de amina, não foi produzido ácido fórmico. Dentro das condições de scCO₂, o TOF mais alto de 95.000 h⁻¹ foi alcançado usando o catalisador RuCl(OAc)(PMe₃)₄, devido à sua solubilidade em sc(CO₂)¹¹.

Apesar dos resultados impressionantes obtidos com o scCO₂, ele também apresenta algumas desvantagens inerentes; a obtenção de alta pressão crítica garante maiores custos de capital em relação ao uso de solvente convencional, bem como a necessidade de equipamentos especializados²⁰. Alternativas ao scCO₂ incluem solventes orgânicos ou aquosos com aditivos como aminas ou bases orgânicas para otimizar a dissolução e conversão de CO₂ gasoso. Joó e colaboradores investigaram a hidrogenação do dióxido de carbono e seus

derivados em soluções aquosas em função do pH²¹. Eles estabeleceram anteriormente a forte dependência do pH da formação de hidretos de rutênio (II) solúveis em água, como $[H_2Ru(tppm)s_4]$ e $HRuCl(tppm)s_2]_2$ de $[RuCl_2(tppm)s_2]_2$, $tppm$ s e H_2 , e sua distribuição em solução aquosa, levando a seletividades opostas em soluções ácidas e básicas durante a hidrogenação bifásica de aldeídos insaturados¹³.

A reação foi seletiva para hidrogenação C=C em pH baixo enquanto em condições alcalinas também foi observada seletividade para hidrogenação do aldeído. Continuando seu trabalho, eles investigaram a hidrogenação do dióxido de carbono e seus derivados usando complexos de fosfina metálica do grupo da platina solúveis em água em soluções aquosas de $NaHCO_3$, eles relatam que o substrato bicarbonato pode ser produzido in situ na reação de carbonatos e CO_2 . Esta foi a primeira hidrogenação catalítica homogênea de HCO_3^- em soluções aquosas relatada na literatura. Uma solução 1M de $NaHCO_3$ correspondente a pH 8,3 produz rapidamente hidretos solúveis em água de complexos de rutênio(II)-fosfina, catalisando de forma ideal a hidrogenação de HCO_3^- a HCO_2^- com TOF até $262\ h^{-1}$.

Katho e colaboradores regularam o pH através do tampão CO_2/HCO_3^- variando a pressão de CO_2 no sistema de reação $CO_2/HCO_3^-/CO_3^{2-}$. Desta forma, não houve utilização de aminas ou outras bases orgânicas. O aumento da concentração de prótons aumentou a atividade do catalisador para a formação de HCO_2^- , atingindo um TOF máximo de $807\ h^{-1}$ a 10% $HCO_3^-/90\% CO_2$. A taxa de reação caiu drasticamente quando todo o bicarbonato foi convertido em formato, em CO_2/H_2O puro, o valor encontrado foi de TOF $1,8\ h^{-1}$. Ao explorar o mecanismo do processo catalítico, descobriu-se que a taxa de formação de HCO_2^- em função da concentração de $[RuCl_2(PTA)_4]$ é de primeira ordem em relação a $[Ru(II)]$, nivelada com o aumento de $[HCO_3^-]$, permitindo a suposição de que o substrato responsável pela hidrogenação é o ânion bicarbonato. Em sistemas aquosos semelhantes, o principal papel dos aditivos de amina pode ser aumentar $[HCO_3^-]$, conforme encontrado por Leitner e colaboradores²², deslocando o pH em favor da formação de bicarbonato. Iniciado em 2009, Nozaki e colaboradores investigou a hidrogenação de CO_2 catalisada por Ir (III) em meio básico. O complexo pinça de trihidreto de irídio $[Ir(H)_3(PiPrNPYPiPr)]$ obteve excelente atividade (TOF $150.000\ h^{-1}$ a $200\ ^\circ C$, 50 bar) e produtividade, número

de rotação (TON) = 3.500.000 a 120°C em KOH aquoso⁹. Este tem sido o catalisador mais ativo para a hidrogenação de CO₂ até o momento.

2.1.2 Catalise Heterogênea do Ácido Fórmico

Apesar dos rendimentos impressionantes de ácido fórmico a partir da hidrogenação de CO₂ através de catálise homogênea, esses catalisadores requerem procedimentos complicados de síntese e/ou manuseio e a separação do ácido fórmico do catalisador e das bases também permanece um desafio, portanto, as indústrias estão relutantes em usar a catálise homogênea para produção em grande escala. É importante ressaltar que esses catalisadores homogêneos também são conhecidos por promoverem a decomposição do ácido fórmico gerado em CO₂ e H₂ durante a(s) etapa(s) de separação²³. Apesar da vantagem prática óbvia na separação da catálise heterogênea da mistura de reação final, o desenvolvimento fica significativamente atrasado, portanto o progresso é altamente desejável.

A ativação do CO₂ é desafiadora e, como óxido ácido, tem forte afinidade com nucleófilos e reagentes doadores de elétrons. Usando catálise homogênea, as conversões de CO₂ podem ser alcançadas usando ligantes doadores de elétrons caros nos sítios ativos do metal, que são propensos à lixiviação. Sem esta promoção do ligante em um sistema catalítico heterogêneo, o CO₂ é sempre ativado em uma conformação curvada pela interação entre a base dissolvida com o CO₂²⁴. O CO₂ pode reagir quimicamente com uma base aquosa, como KOH ou NaOH, para formar bicarbonatos (HCO₃⁻), o precursor para posterior hidrogenação. No entanto, a evolução do CO₂ para formar o intermediário bicarbonato através de um meio termodinâmico na reação. Isto ocorre porque a espécie de bicarbonato é consideravelmente mais estável do que o CO₂ original e o formiato final. Portanto, a hidrogenação adicional do bicarbonato é termodinamicamente desfavorecida, necessitando de maior eficiência do catalisador heterogêneo²⁴.

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para hidrogenação de CO₂ em soluções líquidas tem falhado devido à baixa atividade desses catalisadores.

A síntese de ácido fórmico/ânion formato pela hidrogenação de CO₂ foi descoberta pela primeira vez por Farlow e Adkins em 1935 usando níquel Raney

(liga de Ni-Al de granulação fina) como catalisador na presença de uma amina²⁵, produzindo 55% de ácido fórmico com base em a amina a 80-170°C sob altas pressões de 20-40 MPa em um sistema solvente de etanol/fenol. Apesar da reação não ter sido catalítica (número de rotação < 1), um novo campo de pesquisa foi iniciado. Usando processos eletroquímicos, Mahmood e colaboradores em 1987 descobriram que o ácido fórmico era produzido em baixas taxas em eletrodos impregnados com manganês, cobre ou ftalocianina de zinco²⁶.

A redução de CO₂ em ácido fórmico através de catálise heterogênea só avançou realmente nos últimos 15 anos. Zhang e colaboradores propuseram essa ideia em 2004, quando imobilizaram um catalisador homogêneo na superfície de um suporte²⁷. Rutênio imobilizado em sílica funcionalizada foi utilizado como precursor de catalisador, e então complexos catalisadores de rutênio foram formados in situ no processo de reação de síntese de ácido fórmico. TOF de 1384 h⁻¹ e 100% de seletividade foram obtidos em etanol e CO₂ sobre Si-(CH₂)₃-NH(CH₂)₃CH₃-Ru, utilizando NH₃ como base. Em comparação com o sistema homogêneo, a atividade do catalisador imobilizado foi bastante aumentada, quase três vezes maior. Isto pode ser creditado ao chamado isolamento de locais; fixar o catalisador ao suporte de forma a dispersar os sítios catalíticos, evitando a dimerização ou oligimerização para sítios menos reativos, um processo presente com os seus homólogos homogêneos. É demonstrado que um aumento na capacidade de doação de elétrons do suporte funcionalizado com amina para o metal melhora a estabilidade da ligação Ru-N, aumentando assim também a atividade do catalisador.

Os sistemas catalíticos homogêneos mais conhecidos têm sido baseados em complexos metálicos de metais de transição de segundo e terceiro períodos, como rutênio e ródio, geralmente combinados com halogenetos ou hidretos como ligantes aniônicos, ou fosfinas como ligantes neutros. Outros métodos envolvendo a imobilização de catalisadores homogêneos em suportes heterogêneos para a hidrogenação de CO₂ em ácido fórmico foram estudados desde então, Wesselbaum e colaboradores usaram um catalisador organometálico de rutênio imobilizado²⁸ e trabalharam no grupo de Hicks^{29,30}, onde descobriram que catalisadores de irídio ligados a sílica ofereciam altas

atividades para a produção de ácido fórmico. No entanto, os TOFs dos catalisadores heterogêneos diminuíram para uma ou duas ordens de grandeza em comparação com as contrapartes homogêneas.

Em 2015, nanopartículas de liga de PdNi como catalisadores eficientes para a hidrogenação de CO₂ em ácido fórmico sem qualquer base foram estudadas por Nguyen e colaboradores³¹. A liga PdNi é suportada em compósito nanotubo de carbono-grafeno (PdNi/CNT-GR). GR e CNT, apesar de terem uma grande área superficial, podem facilmente empilhar-se espontaneamente ou agrupar-se, portanto, não são eficazes como suporte de catalisador. Porém, quando o compósito CNT-GR é formado, eles servem como espaçadores entre si, evitando qualquer empilhamento ou agrupamento, expondo suas próprias áreas superficiais elevadas. Eles descobriram que o catalisador bimetálico Pd-Ni tem um efeito sinérgico no rendimento de HCOOH, melhorando a atividade catalítica em comparação com seus equivalentes monometálicos, alcançando TON (5,4) e TOF (1,0 x 10⁻⁴ s⁻¹) respeitáveis quando consideradas as condições de reação; CO₂+H₂ 50 bar (1:1) e 40 °C. Usando uma base nitrogenada em um solvente polar, podem ser obtidos sais de formato de amônio.

2.2 LÍQUIDO IÔNICO

Os líquidos iônicos são conhecidos como eletrólitos líquidos em temperaturas inferiores a 100 °C, constituídos inteiramente por íons. Apresentam propriedades similares entre si, como pressão de vapor negligenciável, larga janela eletroquímica, alta condutividade iônica e elevada estabilidade térmica e química. Além disso, estes compostos podem ser preparados com propriedades físico-químicas e funções personalizadas, de acordo com o que se deseja, conforme o cátion e o ânion utilizados.^{32,33} Os Lis vem sendo amplamente empregados industrialmente em suportes para síntese, uso em extrações, fluídos de armazenamento de gás, lubrificantes e eletrólitos de baterias.³⁴

Os íons mais comumente utilizados na síntese dos Lis estão representados na (Figura 3). Dentre os ânions destacam-se os fluorados como bis(fluorometilsulfonil)imida (NTf₂⁻), hexafluorofosfato (PF₆⁻) e tetrafluoroborato (BF₄⁻) e halogenetos (Br⁻, Cl⁻, I⁻).³⁵⁻³⁷ Em relação aos cátions, destacam-se amônio, piridíneo e imidazólio, sendo o último um dos mais investigados devido sua alta

aplicabilidade como solvente verde,³⁸⁻³⁹ células solares,⁴⁰ lubrificantes,⁴¹ e em tecnologias de separação.⁴²

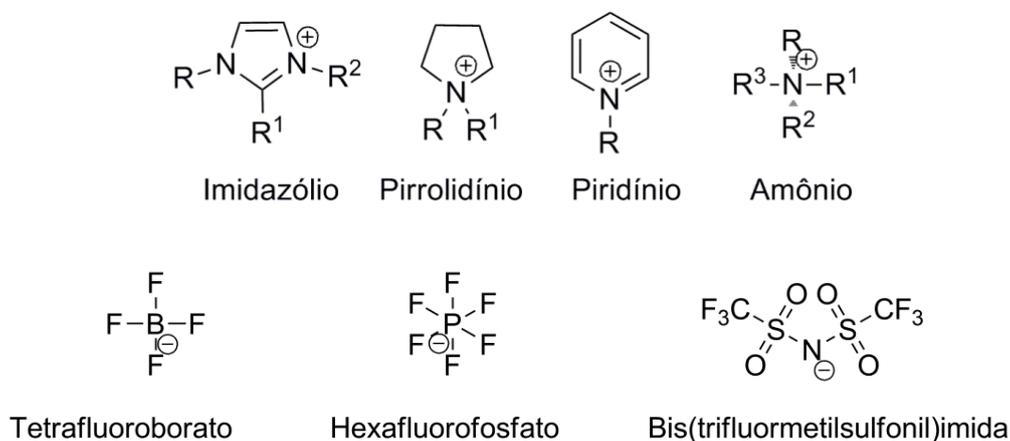


Figura 3: Principais cátions e ânions encontrados na literatura para síntese de LIs.

Inúmeros trabalhos descrevem a organização estrutural e as propriedades físico-químicas dos LIs imidazólios (LIs).⁴³⁻⁴⁵ Sabe-se que sua estrutura organizacional na fase sólida, líquida ou mesmo quando estes sais são misturados com outros compostos, permanece praticamente inalterada, devido às forças de Coulomb e interações intermoleculares que agem entre cátions e ânions. Essas interações, por sua vez, formam pares iônicos e aglomerados de íons que geram uma estrutura mais rígida do que solventes orgânicos tradicionais.⁴⁶⁻⁴⁷ O arranjo nanoestruturado e as propriedades físico-químicas dos Lis surgem como resultados imediatos das características intrínsecas dos íons componentes que se manifestam no sistema.³⁹

Embora, no estado sólido, o número de ânions que rodeiam o cátion (e vice-versa) pode se alterar conforme a natureza do ânion e o tipo dos substituintes de imidazólio, a estrutura principal dos LIs pode ser descrita como rede polimérica supramolecular de ligações de hidrogênio, na qual cada cátion é circundado por três ânions e cada ânion circundado por três cátions (Figura 3).^{44,46}

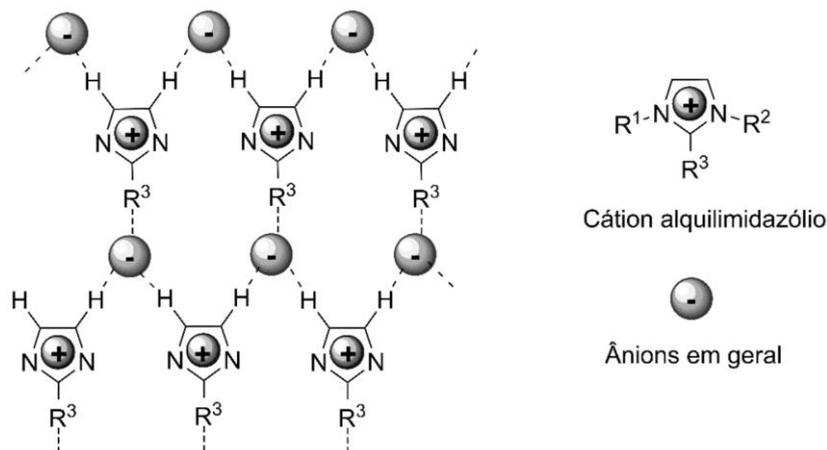


Figura 4: Estrutura bidimensional polimérica supramolecular dos LIs, mostrando as ligações de hidrogênio entre os íons.

Entre as moléculas dos LIs formam-se canais, chamados de volume livre, onde podem ser acomodadas outras moléculas, como CO₂ e/ou água.^{44, 46, 49} A presença de água (mesmo em concentrações muito baixas) afeta a agregação de domínios polares e não polares e modula as propriedades físico-químicas, tais como a difusão e a viscosidade.⁴⁸ Em função da importância dos pares iônicos e do efeito de moléculas de água na estrutura do LI para este trabalho, cada um destes temas será abordado separadamente.

O uso de LIs (Figura 4) como suporte para catalisadores homogêneos, nano e heterogêneos clássicos tem ganhado interesse recente, uma vez que aumentam principalmente a estabilidade do catalisador e a seletividade do produto na hidrogenação de CO₂.

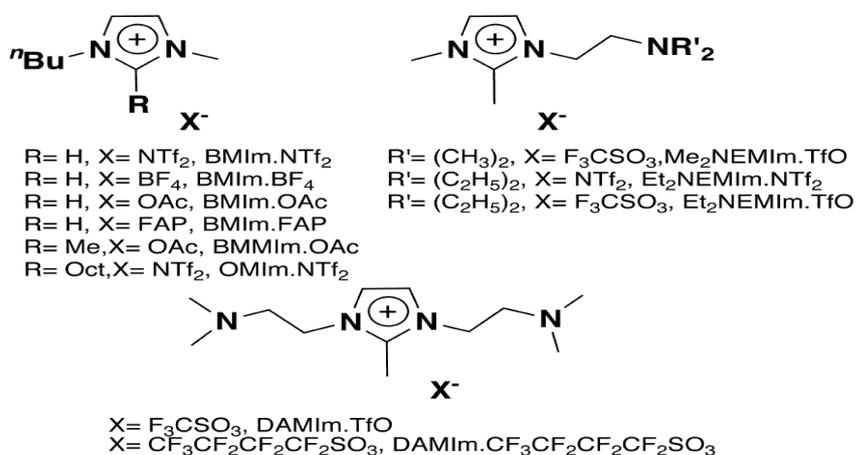


Figura 5: Exemplos de LIs explorados para hidrogenação de CO₂.

O principal motivo está relacionado à alta solubilidade do CO₂ nos LIs,⁵ cujo ambiente de encapsulamento fornecido por eles, para espécies ativas permitem a modulação da estabilidade do catalisador e a miscibilidade dos substratos e produtos na catalise.

2.3 EFEITO DO METAL IRÍDIO

Na química organometálica moderna, o design de ligantes é reconhecido como crucial para o desenvolvimento de complexos eficientes e seletivos para transformações importantes, incluindo química medicinal, ciência de materiais, e como neste trabalho catálise homogênea e heterógena de CO₂. Neste contexto, o metal irídio tem papel fundamental, para a investigação da inserção do CO₂ na ligação M-H visando à formação do complexo de formiato, o qual desempenha um papel crucial na ampliação do entendimento da reação de hidrogenação do CO₂, seja com um complexo ou nanopartículas de irídio.⁵⁰

2.3.1 Complexos de irídio do tipo *pinça* (PSiP)

Os ligantes de silila têm forte caráter doador σ , e mostram uma influência *trans* mais forte, do que os ligantes comumente usados na química de metais de transição.⁵¹ Os ligantes de silila formam um centro metálico rico em elétrons e de espécies insaturadas coordenativamente, por seu forte efeito de labilização-*trans*.

As sililfosfinas são ligantes potencialmente bi-, tri- ou polidentados, o número de coordenação depende do número de frações P ou Si presentes na cadeia principal do ligante. Portanto, os orbitais moleculares podem ser descritos como aqueles das porções doadoras de fosfina e silício. Por exemplo, para o modo de coordenação bidentado não clássico, os orbitais de fronteira são mostrados esquematicamente na (Figura 6).

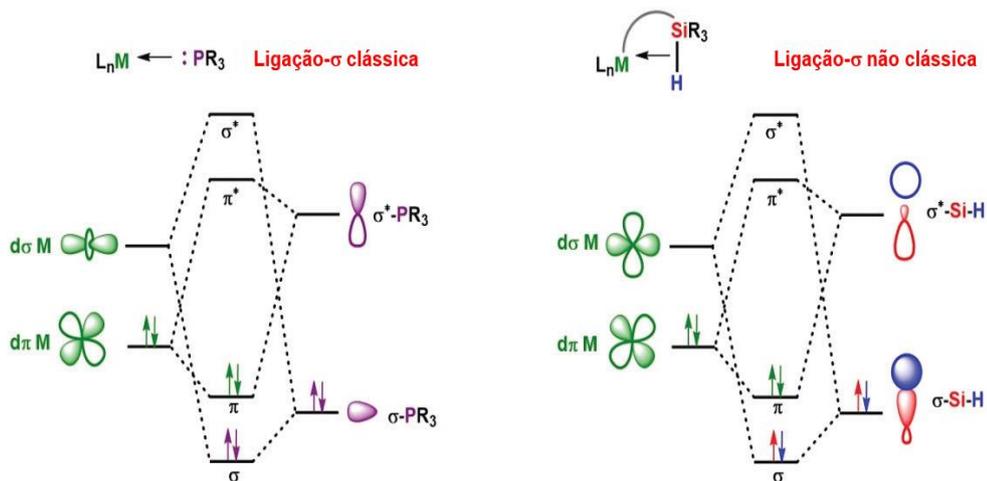


Figura 6: Diagramas de orbitais moleculares das porções sigma fosfina e Si-H não clássica.⁵²

Um ligante bidentado P, Si pode facilmente coordenar o centro do metal através do átomo de fósforo por meio da doação do par de elétrons livres em P para um orbital d vazio no metal e através do par de elétrons σ -Si-H doado para um orbital d vazio adequado no metal gerando uma ligação não clássica 3c-2e (duas ligações de três centros e dois elétrons). Em ambas as ligações, a estabilização é dada pela retrodoação da densidade eletrônica de um orbital d preenchido para um orbital antiligante. No processo de adição oxidativa completa da ligação Si-H ao metal, devido à forte retrodoação do orbital $d \rightarrow \sigma^*(\text{Si-H})$, o produto resulta na formação de duas ligações 2c-2e (ligações de dois centros e dois elétrons): M-H, M-Si. Como esperado, dependendo dos substituintes nos átomos de P e Si, os diagramas de orbitais moleculares e a energia do HOMO e do LUMO irão variar.⁵² Em geral, pode-se dizer de acordo com a (Figura 6), o HOMO geralmente possui um caráter de ligante mais alto, enquanto o LUMO é mais centrado no metal.

Apesar da baixa estabilidade dos complexos de formiato de irídio, há evidências experimentais que provam a formação do formiato sob uma atmosfera de CO_2 .⁵³ A falta de estabilidade dos complexos de formiato é suportado por cálculos DFT, que mostraram que a inserção de uma molécula de CO_2 na ligação Ir-H em tais complexos é geralmente endotérmica.⁸

A exposição de irídio Ir^{III} -PNP trihidreto 1 a CO_2 (1 atm) produziu uma mistura de aproximadamente 50% do trihidreto inicial e formiato de dihidridoirídio(III). A análise do formiato aduto por espectroscopia de RMN ^1H e RMN ^{13}C revelou ressonâncias características para o formiato ligando ($\delta\text{H}=7,88$ ppm, $\delta\text{C}= 168$ ppm).

Além disso, dois picos de hidretos diferentes foram observados por espectroscopia de RMN ^1H , o que indica que o formato é *cis* em relação ao átomo de nitrogênio (Figura 7).⁵³

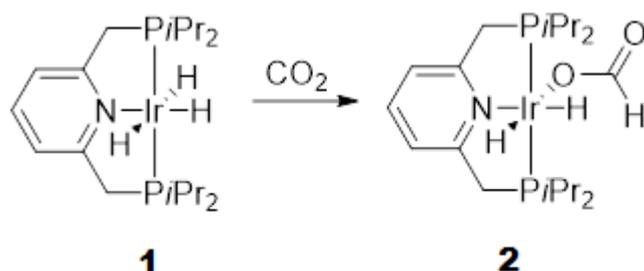


Figura 7: Esquema de interação dos hidretos.

Estudos recentes mostram que a natureza do ligante do tipo pinça, ou seja, o átomo *trans* para o ligante hidrido, determina a facilidade de inserção da molécula de CO₂. Ligantes com forte influência *trans* parecem labilizar o hidreto e, portanto, tornam a inserção de dióxido de carbono na ligação M-H mais favorável.

2.3.2 Nanopartículas de Metais de Transição

As nanopartículas metálicas (NPs) têm sido objeto de estudo por um longo período, com uma história que remonta a cerca de 150 anos, quando Michael Faraday descreveu a produção de uma solução vermelha contendo nanopartículas de ouro (AuNPs), obtida por meio da redução de tetracloroaurato com fósforo.⁵⁴ A primeira compreensão sobre a formação de NPs foi desenvolvida em 1950 com base na teoria de LaMer e Dinegar.⁵⁵ De acordo com esse modelo, o processo de formação de NPs começa com uma nucleação inicial rápida, seguida por um processo de crescimento das partículas conhecido como amadurecimento de Ostwald.⁵⁶

No entanto, somente nas últimas duas décadas, foram desenvolvidos métodos reprodutíveis e com tamanhos controlados para a obtenção de NPs metálicas. Com o avanço das técnicas de síntese, tem sido possível controlar o tamanho, a forma e a composição química das NPs. O modelo proposto por Watzky e Finke é baseado numa nucleação lenta e constante, seguida de crescimento autocatalítico, o qual adaptou-se bem à síntese de NPs metálicas, como irídio, platina, rutênio e ródio.⁵⁷ Além disso, a síntese de NPs envolve muitos estágios, como nucleação, crescimento, agregação, sedimentação, coalescência e oxidação, que podem afetar significativamente o tamanho e a distribuição de tamanho das NPs.⁵⁸ Portanto, ainda há muito a ser explorado e descoberto nesta área de pesquisa.

De acordo com Polte,⁵⁹ os reagentes escolhidos para a síntese juntamente com a adição do agente estabilizante influenciam no crescimento da NP. O autor propôs um mecanismo geral para a formação de NPs metálicas (Figura 8) onde ele mostra que a formação da NP ocorre pela redução do metal, seguido da formação de pequenos aglomerados e de seu crescimento devido à agregação e coalescência, em que o fim desta última etapa é determinado pelo aumento da estabilidade coloidal, ou seja, o aumento no tamanho depende da interação potencial entre as partículas, por isso a importância do meio reacional.

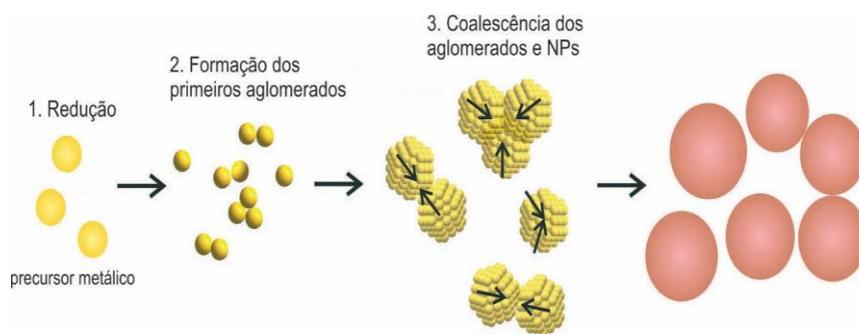


Figura 8: Mecanismo geral de crescimento das NPs.

As NPs de metais são formadas por aglomerados de dezenas a milhares de átomos, que são estabilizadas por ligantes ou surfactantes.⁶⁰ Seu tamanho, portanto pode variar de poucos a dezenas de nanômetros. Contudo, de acordo com a literatura, as NPs mais eficientemente empregadas em processos catalíticos têm tamanho de poucos nanômetros.⁶¹⁻⁶³ Quando em dimensões reduzidas (1-10 nm), efeitos quânticos de confinamento, controlam a disponibilidade de elétrons para formar ligações e participar de reações redox, por exemplo. Adicionalmente, essas partículas em escala nanométrica apresentam uma elevada razão de átomos superfície/volume, formando um sistema com grande número de átomos superficiais e com poucos átomos vizinhos para estabiliza-los.⁶⁴⁻⁶⁶ Por serem apenas cineticamente estáveis, as NPs dispersas livremente em solução precisam ser estabilizadas a fim de impedir a aglomeração, que é processo termodinamicamente mais favorável,^{67,63} e para prevenir que a aglomeração ocorra, podem ser utilizados polímeros,⁶⁸ sais de amônio quaternário ou surfactantes⁶⁹ capazes de promover a proteção eletrônica e/ou estérica na superfície.⁷⁰

Existem três modos principais para estabilizar NPs: estabilização eletrostática^{71,72} que ocorre através de ânions adsorvidos na superfície do metal, criando camadas carregadas e resultando na repulsão entre as partículas. Este tipo de estabilização é sugerido por Merk e colaboradores⁷³ em seu estudo sobre NPs de Au na presença de soluções aquosas de sais que contenham ânions caotrópicos, como iodeto e brometo (Figura 9a).

A estabilização estérica,⁷⁴ é realizada através de moléculas com grupos volumosos ao redor das NPs criando uma barreira que previne o contato entre elas. Este tipo de estabilização é obtido, principalmente, através da utilização de

polímeros. Kyrychenko e colaboradores⁷⁵ observaram esse tipo de estabilização em seu estudo sobre a influência do comprimento das cadeias do PVP sobre a estabilidade de NPs de prata (AgNPs) (Figura 9b).

A estabilização eletroestérica,^{76,77} é a combinação da estabilização estérica e eletrostática e ocorre através do uso de materiais volumosos e que contenham cargas. Tal tipo de estabilização é alcançada pelos líquidos iônicos, conforme mostraram Scholten e colaboradores⁷⁸ em sua revisão sobre NPs em líquidos iônicos (Figura 9c).

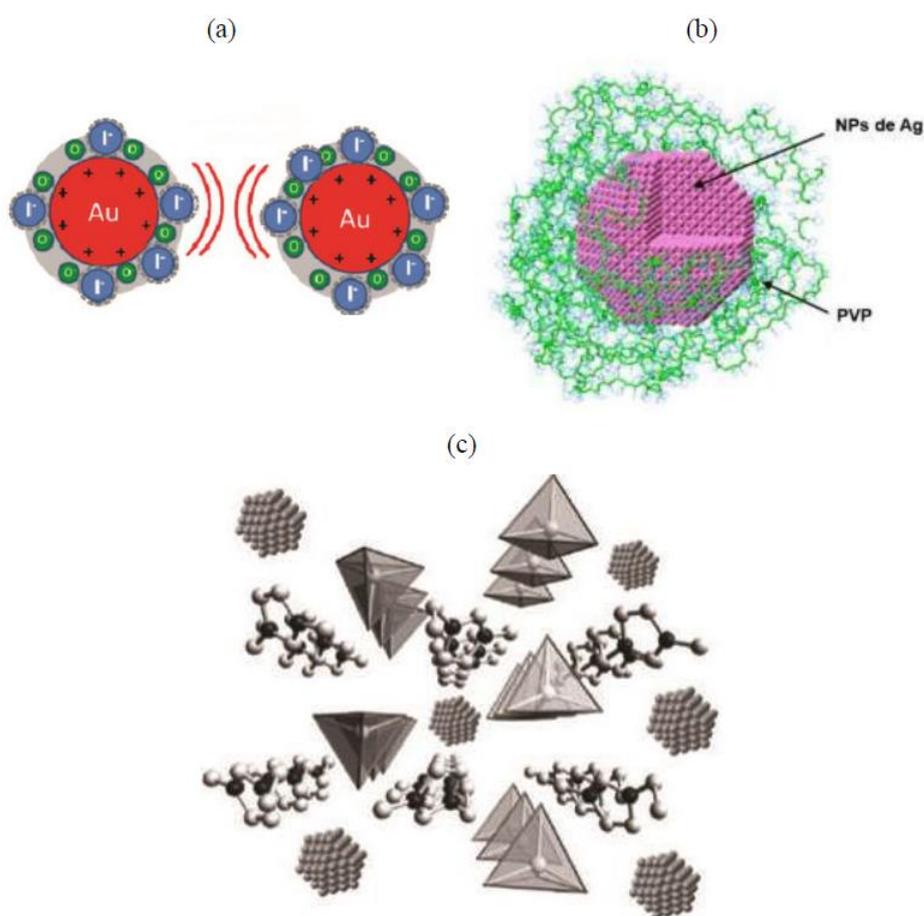


Figura 9: Exemplos encontrados na literatura para a) estabilização eletrostática⁷⁹ b) estérica⁷⁵ e c) eletroestérica.⁷⁸

2.3.3 Nanopartículas Bimetálicas

Inicialmente, pesquisadores estudaram somente as NPs monometálicas, pois estas apresentavam propriedades muito melhores do que os seus respectivos bulks.

Somente no final da década de 1980, descobriu-se que as NPs heterogêneas, como ligas metálicas ou sanduíches coloidais de semi-condutores, eram muito mais eficientes do que as partículas individuais correspondentes e que em alguns casos, elas ainda apresentavam novas propriedades, não observadas pelos monometais que as constituíam.⁸⁰ No início da década de 1990, foram sintetizadas NPs semi-condutoras com multicamadas concêntricas, com o intuito de melhorar as propriedades de tais materiais semicondutores. Conseqüentemente, a terminologia caroço/casca foi adotada.⁸¹

As NPs bimetálicas podem ser classificadas de acordo com o seu padrão de mistura.⁸² As ligas separadas por fases incluem estruturas do tipo caroço@casca e estruturas heteronucleares (Figura 10). A diferença estrutural entre elas pode ser simplesmente distinguida pela interface compartilhada. Para uma estrutura caroço@casca, o segundo elemento (casca) cobre toda a superfície do elemento central (caroço), enquanto para as estruturas heteronucleares, os elementos constituintes compartilham apenas as faces ou sítios específicos. As ligas de soluções sólidas são representadas pela Figura 10(c).⁸³ Essas diferenças estruturais podem ser determinadas por análise de raios X. Para as estruturas do tipo caroço@casca e para as heteroestruturas, os picos de difração característicos dos metais que constituem a amostra podem ser observados em conjunto, enquanto para as ligas os picos característicos dos metais constituintes desaparecem e novos picos podem ser observados, indicando a formação de um novo composto.⁸³

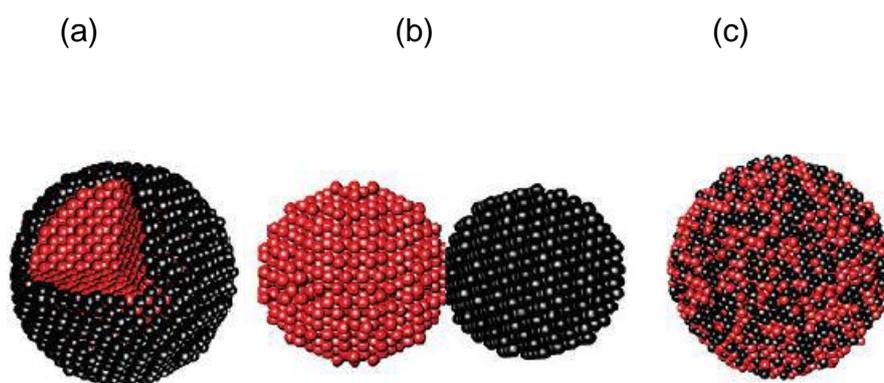


Figura 10: Possível padrão de mistura em um sistema bimetálico: (a) estrutura caroço@casca, (b) heteroestrutura separada por fase, (c) liga.

Atualmente, existem vários métodos bem estabelecidos para a preparação de catalisadores bimetálicos,^{84,85} e a escolha do método a ser empregado depende muitas vezes da superfície e da estrutura desejada.

Nps bimetálicas do tipo liga, utiliza o método de co-redução “one-pot”, onde dois precursores metálicos são adicionados ao mesmo tempo no meio reacional. Nesse caso, os potenciais de redução dos metais desempenham um papel fundamental na determinação da arquitetura final da NP.

Desde o trabalho pioneiro e sistemático da *Exxon Research and Engineering Company* na década de 1990,⁸⁶ o desenvolvimento de catalisadores bimetálicos aumentou significativamente, principalmente nas décadas subsequentes.⁸⁷ Entre todos os catalisadores bimetálicos, os metais do grupo da platina são os mais estudados. No entanto, o seu alto custo e a sua baixa disponibilidade limitam as suas aplicações em processos de grande escala.^{88,89} Este fator econômico gerou uma busca por materiais de menor custo, como o níquel, que possui propriedades eletrônicas que podem substituir o paládio e a platina em reações elementares.^{90,91} O níquel é conhecido por sua alta capacidade de formar ligas com metais nobres, bem como com metais de transição, em diferentes relações de massa, tornando simples o desenvolvimento de um sistema bimetálico a base de níquel.

Uma vez que as propriedades eletrônicas e estruturais de superfície estão intimamente relacionadas com as atividades catalíticas, a alteração da superfície do catalisador é de extrema importância para a melhora da sua performance.^{92,93,94} Portanto, é importante considerar que a modificação da morfologia do catalisador ou a introdução de um segundo componente pode afetar seu desempenho. Geralmente, partículas de ligas metálicas apresentam interações distintas com as moléculas em comparação com as partículas de seus metais correspondentes, agindo isoladamente. A formação de ligações heterometálicas com interações fortes metal-metal pode modificar o padrão de ligação na superfície do catalisador com as moléculas dos reagentes, podendo estabilizar mais facilmente os intermediários da reação, levando a uma melhor atividade e seletividade catalítica em comparação aos correspondentes catalisadores monometálicos.^{95,96}

2.4 SISTEMA DE GAIOLA

Um LI pode ser considerado como um sistema organizado formado através de um processo de automontagem,⁹⁷ assemelhando-se a nano-reatores nos quais o desempenho do catalisador pode ser controlado.⁹⁸⁻¹⁰⁰ De fato, ambientes de nanoconfinamento de LI (Figura 11), têm sido usados para preparar uma nova geração de catalisadores, para a hidrogenação de CO₂ a ácido fórmico livre, em condições mais brandas do que as normalmente exigidas por catalisadores homo e heterogêneos clássicos.

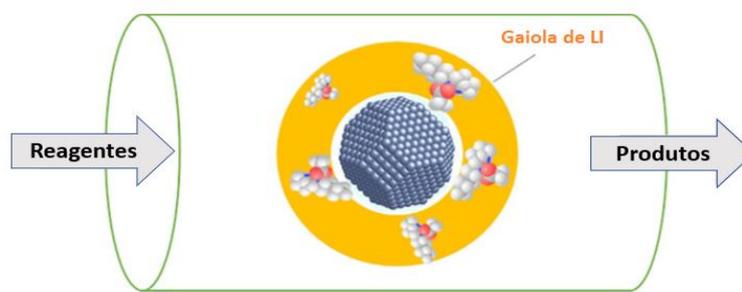


Figura 11: Representação esquemática de nanopartículas encapsuladas em LIs.

Os efeitos da gaiola já foram demonstrados para reações catalíticas em líquidos iônicos e solventes híbridos contendo LIs. Em particular, a hidrogenação do dióxido de carbono (CO₂) para ácido fórmico livre, catalisado por complexos de metais de transição ou nanopartículas em soluções de LIs/DMSO/água, a qual foi proposta por envolver tais como nanorreatores micelares.

O sistema de gaiola descrito na (Figura 12),¹⁰¹ semelhante a uma membrana de LI, atua de duas maneiras: (1) controlando o acesso dos reagentes para as superfícies AuNP e (2) evitando a interação entre AuNPs e Al₂O₃, trocando assim a cinética da reação.

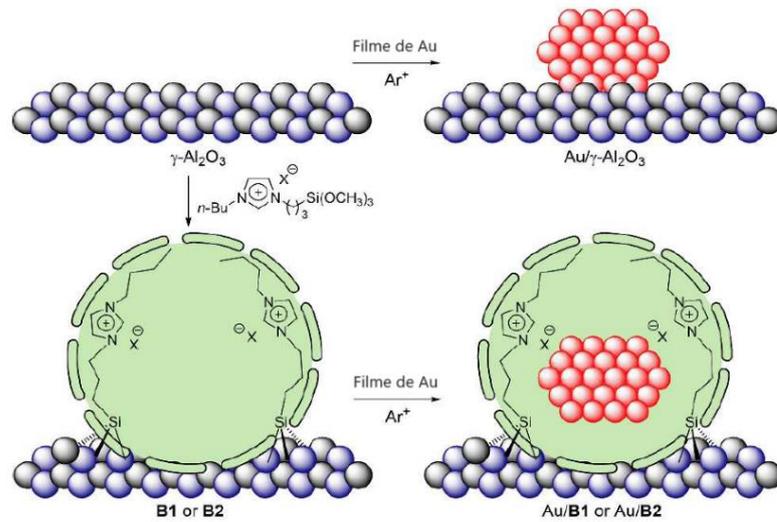


Figura 12: Esquema para modelo de catalisadores de NPs de Au preparados via deposição por sputtering: $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\text{B1}$ ($\text{X}:\text{Cl}$) e $\text{Au}/\text{B2}$ ($\text{X}:\text{NTf}_2$).¹⁰¹

3. OBJETIVOS

Objetivo geral

Investigar o papel da solução *buffer* (líquido iônico/DMSO/H₂O), com complexos de Ir e NPs bimetálicas do tipo liga Ni/Ir, quanto a sua atividade catalítica em reações de hidrogenação de dióxido de carbono para a formação de ácido fórmico.

Objetivos específicos

- i. Preparar o sistema heterogêneo (NPs bimetálicas de níquel e irídio, utilizando o líquido iônico com ânion acetato/DMSO/H₂O);
- ii. Preparar o sistema homogêneo (complexos de irídio, utilizando o líquido iônico com ânion acetato/DMSO/H₂O);
- iii. Estudar as propriedades catalíticas desses sistemas nas reações de hidrogenação de dióxido de carbono para a formação de ácido fórmico.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

As manipulações dos precursores metálicos utilizados, Bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0) e Dímero (1,5-ciclooctadieno)(metoxi) irídio (I), ambos comercialmente adquiridos pela *Sigma – Aldrich*, foram realizadas sob atmosfera inerte de argônio, em câmara de luvas. O benzeno foi destilado na presença de sódio e benzofenona, sob argônio antes do uso conforme procedimento padrão.¹⁰² Todas as demais manipulações foram realizadas utilizando técnicas de Schlenk. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio ¹H e carbono ¹³C dos LIs sintetizados foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance 400.

4.2 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

4.2.1 Líquidos Iônicos Clorados

Os sais de *cloreto de 1-nbutil-2,3-dimetilimidazólio* (BMMI·Cl) e *cloreto de 1-nbutil-3-metilimidazólio* (BMI·Cl) foram sintetizados de acordo com a literatura, obtendo o cloreto correspondente.¹⁰³⁻¹⁰⁷ Em um balão foram adicionados o tolueno (80 mL), o alquilimidazólio correspondente (1 Eq, 120 mmol) e o alquilante (RX, R = Butano, X = Cl) (1,2 Eq, 144 mmol). A mistura reacional foi aquecida até o refluxo e agitada por 48 horas sob atmosfera inerte. Depois de transcorrido o tempo reacional a mistura foi resfriada e o tolueno foi removido por separação de fases. O sólido restante foi lavado com éter etílico (4 x 20 mL) e seco sob pressão reduzida. O produto foi obtido sem purificação quando no estado líquido ou após recristalização com uma mistura acetato/metanol (gotas) quando no estado sólido.

4.2.2 Troca iônica

Os LIs: *acetato de 1-nbutil-2,3-dimetilimidazólio*, *acetato de 1-nbutil-2,3-dimetilimidazólio*, foram sintetizados por coluna trocadora de íons a partir dos precursores clorados. A resina de troca aniônica (Amberlite IRA-400) foi previamente preparada com uma solução de NaOH (1 mol·L⁻¹) e o processo monitorado pela variação de pH, até atingir pH 14. Em seguida, a coluna foi lavada com água até atingir o pH 10. Então soluções aquosas (0,1 mol·L⁻¹) do halogeneto de imidazólio correspondente foram preparadas e passadas através da coluna contendo a resina, efetuando-se assim a troca dos ânions halogeneto por ânions hidroxila. Às soluções

aquosas obtidas foram adicionados os ácidos correspondentes aos ânions em proporções equimolares. As soluções aquosas foram agitadas e concentradas no evaporador rotatório e os produtos secos sob pressão reduzida com agitação vigorosa e aquecimento de 60 °C por 16 horas, todos com rendimentos superiores a 80% (esquema 3).

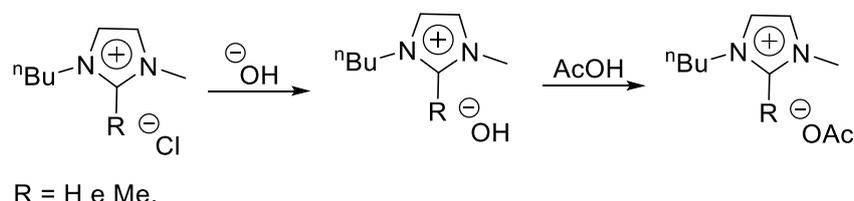


Figura 13: Esquema para as etapas de síntese dos LIs via troca iônica.

4.2.3 Síntese do Líquido Iônico 1-n-butil-3-metilimidazólio

O LI Bis(trifluorometano-sulfonil)imidato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM.NTf₂) foi sintetizado conforme procedimento descrito na literatura.¹⁰⁸

4.2.4 Síntese de metanosulfonato de n-butila

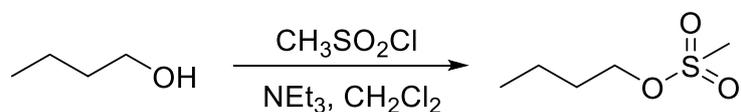


Figura 14: Esquema reacional da síntese do metanosulfonato de n-butila.

Em um balão de 2 L foram misturados 131,1 mL de butanol (111,0 g, 1,5 mol), 209,1 mL de trietilamina (151,8 g, 1,5 mol) e 1 L de diclorometano. A mistura foi mantida em banho de gelo e, com o auxílio do funil de adição, adicionou-se lentamente 116,1 mL de cloreto de metanossulfonila (171,8 g, 1,5 mol) sob agitação. Ao final da adição, a reação foi mantida em temperatura ambiente e sob agitação por 18 h. Posteriormente a mistura foi lavada três vezes com porções de 100 mL de água destilada e deionizada. Após separar a fase aquosa, a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro e filtrada. Obteve-se um líquido incolor com rendimento de 93 %.

4.2.5 Síntese do Metanosulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMIM.CH₃SO₃)

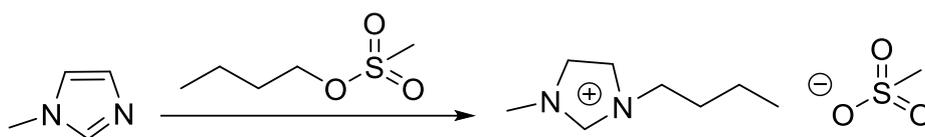


Figura 15: Esquema reacional da síntese do BMIM.CH₃SO₃

O metanosulfonato de n-butila (206,1 g, 1,36 mol) foi misturado com 110 mL de 1- metilimidazol (111,4 g, 1,36 mol). A mistura reacional foi mantida em repouso à temperatura ambiente, obtendo-se um sólido cristalino após 72 horas. Os cristais formados foram dissolvidos em acetona à quente (400 mL) e ao chegar à temperatura ambiente, foi adicionado um cristal de metanosulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio, com o intuito de induzir a cristalização do produto. A solução foi colocada no freezer por aproximadamente 12 hs. Da solução amarelada sobrenadante foram decantados os cristais quase incolores e o processo de cristalização foi repetido. Após secagem sob vácuo, obtiveram-se cristais incolores e higroscópicos de metanosulfonato de 1-n-butil- 3-metilimidazólio com rendimento de 96 %.

4.2.6 Síntese do bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMIM.N(CF₃SO₂)₂)

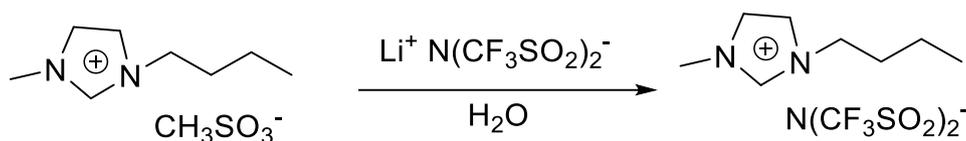


Figura 16: Esquema reacional da síntese do BMIM.N(CFM₃SO₂)₂

Em um erlenmeyer, 300 g (1282 mmol) de metanosulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio foram dissolvidos em 460 mL de água destilada. A essa solução, foram adicionados 387 g de N-trifluorometanosulfonimidato de lítio (1283 mmol) dissolvidos em 180 mL de água destilada. A mistura foi agitada vigorosamente por 45 minutos, à temperatura ambiente. Após esse tempo, o LI foi extraído com diclorometano (4 x 100 mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄ e filtrada. O solvente foi evaporado em um evaporador rotatório e removido totalmente sob vácuo a 50 °C, obtendo-se um líquido viscoso e incolor com rendimento de 98 %.

4.3.1 Síntese das Nanopartículas Bimetálicas

Foram sintetizadas as NPs do tipo liga nas proporções molares 2:1 e 1:1 de níquel:irídio. Em uma reação padrão para a síntese das NPs do tipo liga, foram adicionados ao reator Fisher–Porter, sob atmosfera de argônio, 2 mL de benzeno seco para dissolver 68,7 mg (0,25 mmol) por 34,3 mg (0,125 mmol) do complexo metálico $[\text{Ir}(\text{COD})\text{OMe}]_2$ e 2 mL do LI BMIM.NTf₂. Após a completa dissolução do complexo, o benzeno foi removido sob vácuo, à temperatura ambiente. O sistema foi submetido a pressão de 4 bar de hidrogênio, à 75 °C, por 30 min, seguindo procedimento previamente descrito na literatura.¹⁰⁹ Ao final da reação, os voláteis foram retirados sob vácuo, por 1 hora. Em um Schlenk, 82,8 mg (0,125 mmol) do complexo metálico $\text{Ni}(\text{COD})_2$ foram dissolvidos em benzeno seco, sob atmosfera de argônio e agitação. Após completa dissolução do complexo, a solução foi transferida para o reator Fisher–Porter contendo as NPs de níquel sintetizadas anteriormente e mantido sob agitação por 20 min. Ao final desse período, o benzeno foi removido sob vácuo e o sistema foi submetido novamente a pressão de 4 bar de hidrogênio, à 75 °C, por 30 min. As condições reacionais para a segunda etapa da reação são descritas na literatura.¹¹⁰ Ao final da reação os voláteis foram retirados sob vácuo por 1 hora.

4.3.2 Isolamento das Nanopartículas

Para serem analisadas por, *TEM*, *HRTEM*, *XRD*, *RBS* as NPs foram isoladas do LI por meio de sucessivas lavagens com uma mistura de solventes desaerados. Foram utilizados tetrahidrofurano (THF) e diclorometano (DCM), na proporção de 1:3. Foi utilizado uma centrífuga Excelsa II, modelo 206BL, a 3500 rpm, por 20 min (procedimento repetido 6 vezes). Após esse processo, as NPs foram transferidas para um eppendorf e colocadas sob vácuo, pelo período de 6 horas e, então, armazenadas sob argônio até o momento das análises.

4.3.3 Caracterização das Nanopartículas

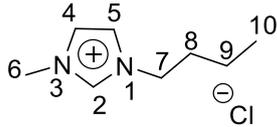
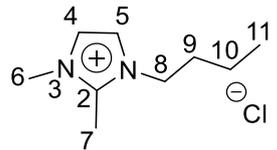
A morfologia das NPs foi avaliada através de análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Essas análises foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS, utilizando os equipamentos JEOL JEM2010 e JEOL JEM1200 EXII, operando a uma voltagem de aceleração de 200 e 120 kV, respectivamente. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta resolução (*HRTEM*, sigla em inglês) foram obtidas no *Laboratório de*

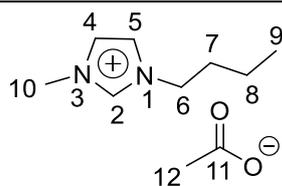
Microscopia do INMETRO (Rio de Janeiro – RJ) em um microscópio XFEG Cs-corrected FEI Titan 80/300, operando com tensão de 300 kV. As imagens de alto contraste foram adquiridas através de um detector de campo escuro de alto ângulo anular (HAADF). A resolução lateral típica foi maior do que 0,1 nm. As amostras foram preparadas a partir das NPs isoladas (sem excesso de LI), que foram então dispersas em acetona com o auxílio de um banho de ultrassom por 30 minutos. Uma gota desta solução foi depositada sobre um grid de cobre (200 mesh) revestido por um filme de carbono. Através das imagens de TEM 120 keV foi possível obter o histograma de distribuição de tamanho das NPs. Com o auxílio do software *Image J* foi possível calcular o diâmetro médio e a distribuição de tamanho de, aproximadamente, 400 partículas.

4.4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Todos os LIs foram caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C , conforme Tabela 1.

Tabela 1: caracterização dos Líquidos iônicos

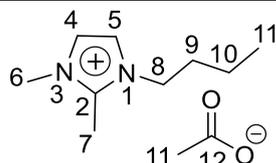
Líquido iônico	Dados Experimentais
 <p style="text-align: center;">LI1</p>	<p>Cloreto de 1-nbutil-3-metilimidazólio: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_2$. Massa Molar: $174,67 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sólido branco. Ponto de fusão: $70 \text{ }^\circ\text{C}$.</p> <p>RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 0,89 (t, 3H, $^3J = 7,4 \text{ Hz}$, H10), 1,28 (sex, 2H, $^3J = 7,3 \text{ Hz}$, H9), 1,82 (qui, 2H, $^3J = 7,4 \text{ Hz}$, H8), 3,86 (s, 3H, H6), 4,17 (t, 2H, $^3J = 7,2 \text{ Hz}$, H7), 7,40 (d, 1H, $^3J = 2,0 \text{ Hz}$, H5), 7,45 (d, 1H, $^3J = 2,0 \text{ Hz}$, H4), 8,04 (s, H2).</p>
 <p style="text-align: center;">LI2</p>	<p>Cloreto de 1-nbutil-2,3-dimetilimidazólio: $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ClN}_2$. Massa Molar: $188,70 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sólido branco. Ponto de fusão: $94 - 96 \text{ }^\circ\text{C}$.</p> <p>RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ ppm 0,96 (t, 3H, $^3J = 7,4 \text{ Hz}$, H11), 1,38 (sex, 2H, $^3J = 7,2 \text{ Hz}$, H10), 1,83 (qui, 2H, $^3J = 7,3 \text{ Hz}$, H9), 2,85 (s, 3H, H7), 4,07 (s, 3H, H6), 4,28 (t, 2H, $^3J = 7,3 \text{ Hz}$, H8), 7,66 (d, 1H, $^3J = 1,9 \text{ Hz}$, H5), 7,90 (d, 1H, $^3J = 1,9 \text{ Hz}$, H4).</p>



LI3

Acetato de 1-nbutil-3-metilimidazólio: $C_{11}H_{20}N_2O_2$. Massa molar: $198,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Líquido viscoso incolor.

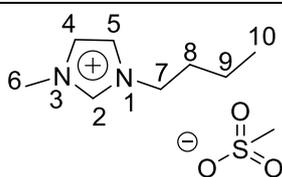
RMN de 1H (500 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 0,97 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H9), 1,33-1,41 (m, 2H8), 1,83-1,89 (m, 2H7); 1,97 (s, 3H12); 4,05 (s, 3H10); 4,29 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H6), 7,24 (s, 1H5); 7,30 (s, 1H4); 11,08 (s, 1H2).



LI4

Acetato de 1-nbutil-2,3-dimetilimidazólio: $C_{11}H_{20}N_2O_2$. Massa molar: $212,29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cristal incolor higroscópico.

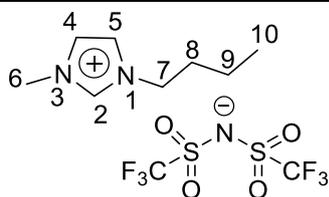
RMN de 1H (500 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 0,96 (t, 3H, $^3J = 7,4$ Hz, H11), 1,38 (sex, 2H, $^3J = 7,2$ Hz, H10), 1,78 (qui, 2H, $^3J = 7,1$ Hz, H9), 1,87 (s, 3H, H13), 2,73 (s, 3H, H7), 3,97 (s, 3H, H6), 4,16 (t, 2H, $^3J = 7,4$ Hz, H8), 7,50 (d, 1H, $^3J = 1,9$ Hz, H5), 7,79 (d, 1H, $^3J = 1,9$ Hz, H4).



LI5

Metanosulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio: (BMIM. CH_3SO_3)

Massa molar: $237,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cristal incolor higroscópico.
RMN de 1H (400 MHz, DMSO) δ ppm 0.91 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz). 1.28 (m, 2H), 1.78 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 4.21 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 7.8 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 9.28 (2, 1H).



LI6

bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMIM. $N(CF_3SO_2)_2$)

Massa molar: $422,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cristal incolor higroscópico.
RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 8.64 (s, 1H), 7.39 (t, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.36 (t, $J = 2.0$ Hz, 1H), 4,17 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 3.93 (s, 3H), 1.85 (qui, 2H), 1,37 (sex, $J = 7.6$ Hz, 2H), 0.95 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H).
RMN de ^{13}C (400 MHz, $CDCl_3$): δ ppm 135.64, 123.68, 122.37, 119.70 (q, $J_{C-F} = 320$ Hz, CF_3), 49.76, 36.06, 31.78, 19.16, 13.00.

4.5.1 Síntese do Ácido Fórmico

Os LIs, BMMIm.OAc (acetato de 1,2-dimetil-3-butylimidazólio) e BMMIm. BF_4 (tetrafloroborato de 1,2-dimetil-3-butylimidazólio), foram preparados através de métodos relacionados.¹¹² DMSO foi adquirido da Sigma-Aldrich produtos químicos. CO_2 (> 99,999%) e H_2 (> 99,999%) foram adquiridos da White-Martins Ltd., Brasil. As

reações foram realizadas em um sistema de reatores múltiplos de Parr (100 mL). Tipicamente, 1 (1,6 mmol) foi dissolvido sob atmosfera de argônio em uma solução contendo BMMIm.OAc (200 mg, 0,95 mmol), DMSO (4,35 g, 62 mmol) e H₂O (100 mg, 5,6 mmol). O argônio no reator foi substituído pela passagem do gás hidrogênio. Em seguida, o reator foi preenchido com a mistura CO₂/H₂ na pressão desejada. Após a reação, o reator foi resfriado em água gelada e os gases foram cuidadosamente ventilados.

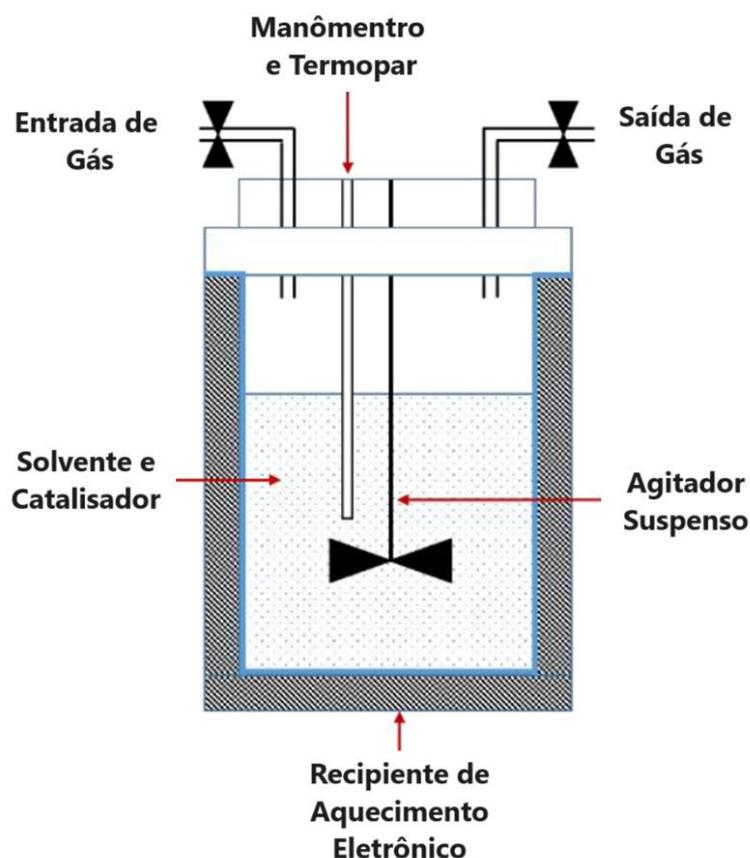


Figura 17: Representação esquemática de um reator autoclave.

4.6.1 Caracterização do Ácido Fórmico

Uma alíquota da mistura de reação dissolvida em DMSO-d₆ foi usada para determinar o rendimento em AF por RMN ¹H. Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa (GC) usando um Agilent 6820 equipado com uma coluna Porapak Q 80-100 mesh e argônio como gás de transporte.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Hidrogenação em sistema homogêneo

A conversão de CO₂ em ácido fórmico por hidrogenação não é favorável do ponto de vista termodinâmico, devido à estabilidade do mesmo, já que a energia livre de Gibbs padrão da reação é de 32,9 kJ·mol⁻¹ (conforme a equação 2). Contudo, a utilização de bases orgânicas e inorgânicas, tais como NaOH, NaHCO₃, imidazol, quinolina e outros compostos heterocíclicos de nitrogênio, pode alterar o equilíbrio da reação em favor do ácido fórmico, aumentando a solubilidade do CO₂ em água (conforme a equação 3).^{113,114} Entretanto, é importante destacar que a adição da base requer uma etapa extra de separação para obter o ácido fórmico puro.

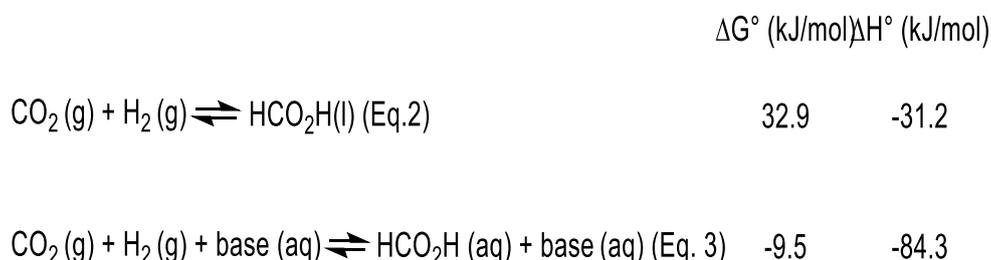


Figura 18: Esquema de formação do ácido fórmico usando base.

Em 2018, Weilhard¹¹⁵ e colaboradores descreveram um estudo sobre a hidrogenação seletiva de CO₂ a ácido fórmico usando o complexo organometálico [Ru₃(CO)₁₂], como catalisador, e LI imidazólio com diferentes ânions básicos. Dentre os diferentes LIs, o BMMIm.OAc (acetato de 1-nbutil-2,3-dimetil-1H-imidazol-3-io) mostrou-se particularmente eficaz, com um TOF de 102 h⁻¹ e um rendimento de 1,1 M AF/LI. O LI desempenha vários papéis na reação, incluindo o aumento da atividade catalítica do catalisador, formando intermediários carbonato/bicarbonato que podem ser reduzidos a ácido fórmico e atuando como um tampão para o ácido para evitar a desativação do catalisador via protonação.

Portanto, na literatura é bem conhecido a formação de ácido fórmico usando complexos organometálicos como catalisador e ânions básicos. Porém o objetivo deste trabalho é investigar o desempenho do complexo do tipo pinça PSiP [IrClH {κP,P,Si-Si (Me) (C₆H₄-2-PiPr₂)₂}] (Figura 23), em sinergia com os efeitos de gaiola do líquido iônico, como solvente, num sistema homogêneo, na hidrogenação catalítica de CO₂ em AF.

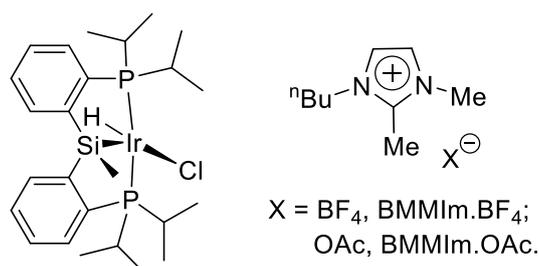


Figura 19: Estruturas do precursor do catalisador $[\text{IrClH}\{\kappa\text{P,P,Si-Si}(\text{Me})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-PiPr}_2)_2\}]$ e os LIs (BMMIm.BF₄ e BMMIm.OAc) usados neste estudo.

Foi testado o composto 3, complexo de Ir, para a conversão de CO₂ em ácido fórmico em soluções contendo (LIs), DMSO e água por meio de hidrogenação catalítica. A escolha do DMSO como solvente se deu devido às suas interações de ligação de hidrogênio com os LIs à base de imidazólio, capazes de resultar em um empacotamento mais amplo da mistura. Essa amplitude pode permitir que os reagentes e o catalisador se movam mais livremente, possibilitando uma taxa de reação e rendimentos superiores.

Tabela 2: Hidrogenação catalítica de CO₂ para AF por composto 3^a.

Entrada	Solvente	AF (mmol)	[AF] (mol.L ⁻¹) ^b	TON
1	DMSO	-	-	-
2	BMMIm.BF ₄ /DMSO	-	-	-
3	BMMIm.OAc/DMSO	3.96	0.94	2475
4	BMMIm.OAc/DMSO	2.88	0.67	1800
5	BMMIm.OAc/H ₂ O	-	-	-
6	NaOAc/H ₂ O	-	-	-

^a Condições de reação: **3** (1,6 μmol), LI (200 mg), DMSO (4,35 g), CO₂/H₂. (1:2, 60 bar), T (30 ° C), tempo de reação 18 h. ^b O volume total da reação foi calculado na composição inicial, assumindo os volumes adicionados. ^c sem LI. ^d H₂O (200 mg). ^e sem DMSO, H₂O (4,35 g). ^f sem LI, NaOAc (82 mg).

Nenhum AF foi produzido quando tetrafluoroborato de 1,2-dimetil-3-butylimidazólio (BMMIm.BF₄) foi usado como LI, enquanto em soluções contendo acetato de 1,2-dimetil-3-butylimidazólio (BMMIm.OAc) mostrou notável atividade catalítica (Tabela 2, entradas 2 e 3). A diferença entre os LIs confirma as propriedades de tamponamento do ânion acetato como cruciais para a estabilização

das espécies de ácido carbônico fraco. As reações contendo o ânion acetato, mas sem LI, também foram consideradas não produtivas (Tabela 2, entrada 6). Uma pequena quantidade controlada de água (100 mg) foi adicionada a meio reacional em relação a mistura de solventes, uma vez que se esperava que beneficiasse a catálise em várias formas:

- i) pode acelerar a reação por causa de sua combinação com CO_2 para formar bicarbonato;
- ii) ii) junto com DMSO pode fornecer um sistema de solvente capaz de estabilizar o produto de AF livre através de ligação H;
- iii) iii) pode influenciar fortemente a organização estrutural e as propriedades eletrônicas dos LIs baseados em imidazólio.

Ainda assim, ao aumentar essa quantidade de água adicionada para 200 mg, o rendimento de AF caiu, chegando a zero na ausência de DMSO (Tabela 2, entradas 4 e 5). Segundo as condições reacionais na qual temos, o DMSO (4,35 g), BMMIm.OAc (200 mg), CO_2/H_2 (1:2, 60 bar), Temperatura (30 °C). A Figura 24 ilustra o progresso no tempo de uma reação de hidrogenação sob as condições experimentais padrão detalhadas na Tabela 2, entrada 3.

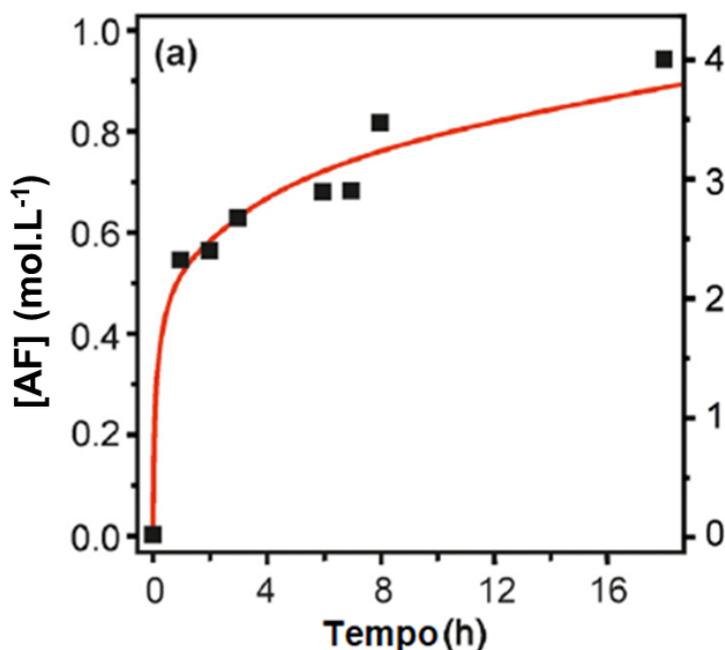


Figura 20: Hidrogenação catalítica de CO_2 para AF vs. tempo usando BMMIm.OAc como LI e 1,6 μmol do catalisador.

A concentração de AF alcançada em 1 h já era tão alta quanto 0,55 M (1432 TON), atingindo o valor de 0,94 M (2475 TON) após período de reação de 18 hs. Atendendo à forma da curva de produção de AF, este último valor de concentração está próximo do rendimento máximo (equilíbrio) do sistema.

Em relação a utilização do DMSO, este resultado se compara bem com o trabalho de Moret e colaboradores,¹¹⁶ que utilizou o complexo de Ru, Figura 25(a), numa relação 1:1 de H₂/CO₂, com pressão de 200 bar, sob temperatura de 40 °C, obteve-se 1.9 M de ácido fórmico com TOF de 7.34 h⁻¹.

Os trabalhos descritos na literatura, onde o sistema com DMSO, como nas entradas 1, 2 e em sinergia com o solvente, o valor TOF inicial, 1432 h⁻¹, está bem acima do máximo dos registrados em métodos similares, o qual demonstra que este sistema catalítico foi eficiente na produção de AF livre relatado até o momento.¹¹⁶

Já o trabalho de Rohmann¹¹⁷ e colaboradores utilizou o complexo de Ru, Figura 25 (b), numa mistura de DMSO/H₂O, onde o melhor resultado foi com uma relação de 95% de DMSO para 5% de água. As condições reacionais foram de 2:1 de H₂/CO₂, com pressão de 120, sob temperatura de 60 °C, obteve-se 0.33 M de ácido fórmico com TOF de 260 h⁻¹.



Figura 21: Complexos organometálicos e DMSO como solvente para a produção de ácido fórmico, na reação de Hidrogenação de CO₂.

Apesar de ser homogênea, a reação evidenciou efeitos não lineares na concentração do catalisador que poderiam ser atribuídos provisoriamente, à já mencionada organização esperada do solvente em gaiolas.

Logo, em relação a relevância do líquido iônico, um caráter básico dele favorece neste tipo de catalise, como descrito no trabalho de Wesselbaum¹¹⁸ e colaboradores. Neste estudo, foi utilizado o complexo [Ru(metilalila)₂(cod)] como

catalisador, nas seguintes condições reacionais: 1:1 de H₂/CO₂, com pressão de 50 bar, sob temperatura de 50 °C como melhor condição, obteve-se 0.54 M de ácido fórmico com TOF de 314 h⁻¹.

Isso aponta para a possível interação LI-catalisador como crucial não apenas para permitir a catálise, como inferido a partir das várias entradas de vazão da Tabela 2, mas também para atingir a cinética ideal. A este respeito, parece concebível que o sistema de solvente possa contribuir para a pré-organização de CO₂ e H₂ em sítios catalíticos da mesma forma que outras estratégias de esfera externa bem-sucedidas fazem, como aquelas baseadas em estruturas de ligante com pares isolados anexados ou H- locais de ligação.

Neste contexto, Nozaki⁹ e colaboradores realizaram um estudo sobre uso de um complexo do tipo pinça de Ir, em meio básico (KOH), na reação de hidrogenação de CO₂ para geração de ácido fórmico. As condições reacionais foram de 1:1 de H₂/CO₂, com pressão entre 50 e 60 bar, sob temperaturas de 120 a 200°C. Os resultados obtidos para o metal Irídio mostrou sua grande atividade catalítica para este tipo de reação, com valores para TOF e TON de 150.000 h⁻¹ e 3.500.000, respectivamente.

Segundo as condições reacionais na qual temos, o DMSO (4,35 g), BMMIm.OAc (200 mg), o rendimento da hidrogenação também foi estudado em diferentes composições e pressões da mistura de gás CO₂/H₂ e diferentes temperaturas. A Figura 26 avalia os valores de concentração de AF obtidos após 18 h de reação (isto é, em equilíbrio ou próximo a ele) que reproduzem as tendências relatadas para outros sistemas DMSO/água.

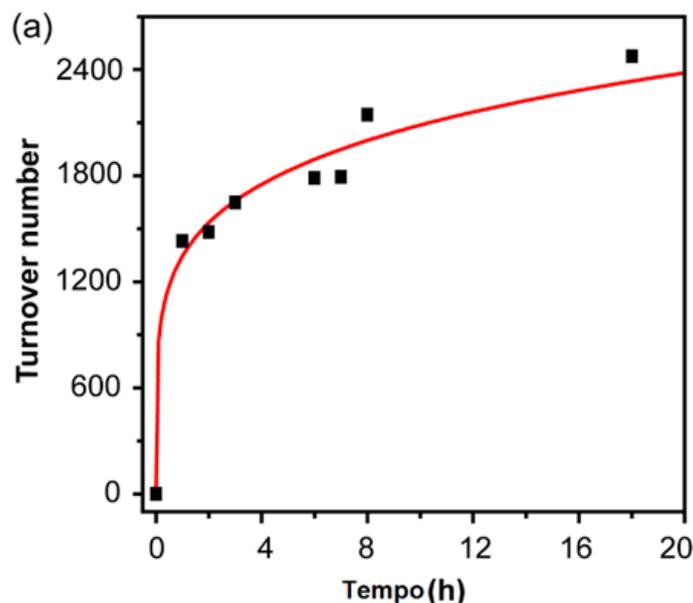


Figura 22: Rendimentos de hidrogenação estimados no tempo de reação de 18 h.

Para misturas de CO_2/H_2 (1:2), ir de 10 a 60 bar levou a um claro aumento de produtividade (Figura 26 (a)), enquanto as composições de gás mais pobres em H_2 levaram consistentemente a rendimentos mais baixos. Além do aumento previsto na solubilidade de cada reagente gasoso individual com o aumento da pressão, sua miscibilidade mútua na fase líquida deve aumentar ainda mais suas concentrações. Nenhum CO foi detectado na fase gasosa em temperaturas abaixo de $80\text{ }^\circ\text{C}$, o que exclui a degradação de AF em condições de reação.

A dependência inversa do rendimento de AF com a temperatura é também uma observação comum em misturas de DMSO/água e corresponde ao esperado qualitativamente a partir das considerações de entropia de equilíbrio e solubilidade.

Uma pequena quantidade controlada de água (100 mg) foi adicionada à mistura de solventes, uma vez que se esperava que beneficiasse a catálise de várias maneiras:

- i) pode acelerar a reação devido à sua combinação com CO_2 para formar bicarbonato;
- ii) junto com DMSO pode fornecer um sistema de solvente capaz de estabilizar o produto de AF livre através da ligação de H;
- iii) pode influenciar fortemente a organização estrutural e as propriedades eletrônicas de LIs à base de imidazólio. Ainda assim, ao aumentar esta

quantidade de água adicionada para 200 mg, o rendimento de AF caiu (Tabela 2, entrada 4).

A Figura 27 (a) ilustra o tempo de progresso de uma reação de hidrogenação sob as condições experimentais padrão detalhadas na Tabela 2. A concentração de AF alcançada em 1 h já era tão alta quanto 2,29 M (1432 TON), atingindo o valor de 3,96 M após um período de reação de 18 h. Atendendo à forma da curva de produção de AF, este último valor está próximo do rendimento máximo (equilíbrio) do sistema. Este está entre o maior rendimento relatado até agora para catalisadores homogêneos ou nano, que podem atingir altos TOFs, mas geralmente oferecem baixo rendimento de AF livre (0,33 – 2,0 M), mesmo sob condições de reação mais drásticas ($T > 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 50\text{-}120\text{ bar}$).

A reação também foi monitorada em diferentes composições e pressões da mistura de gás CO_2/H_2 . Para misturas de CO_2/H_2 (1:2), indo de 10 para 60 bar levou a um aumento do TOF de 35 h^{-1} para 137 h^{-1} (Figura 26 (b)).

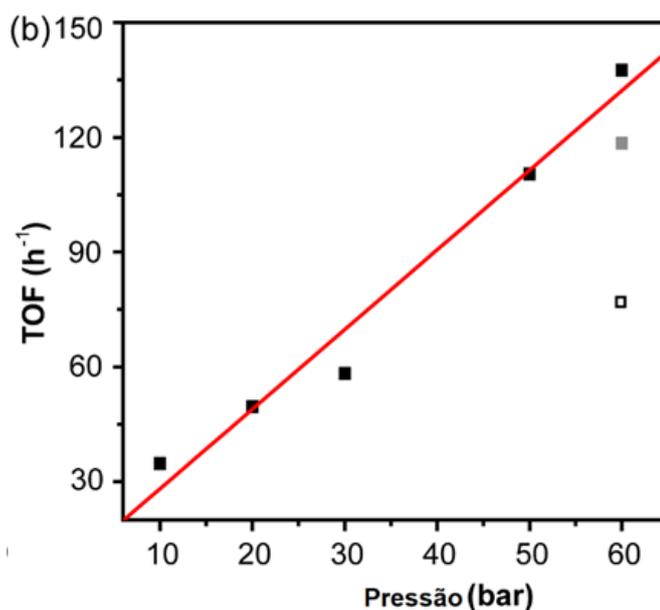


Figura 23: (a) a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob diferentes pressões totais e composições da mistura de gás CO_2/H_2 : ■ (1: 2), ■ (1: 1), □ (2: 1). (b) a diferentes temperaturas abaixo de 60 bar de CO_2/H_2 (1: 2).

Composições de gás mais pobres em H_2 levaram consistentemente a taxas mais lentas. Além do aumento previsto na solubilidade de cada reagente gasoso individual com o aumento da pressão, sua miscibilidade mútua na fase líquida

deverá aumentar ainda mais suas concentrações. Uma concentração mais alta de CO₂ também deve diminuir a viscosidade do solvente e pode acelerar a reação. Nenhum CO foi detectado na fase gasosa em temperaturas abaixo de 80 °C, o que exclui a degradação de AF sob as condições de reação.

5.1.2 Complexos intermediários do ciclo catalítico

As soluções do precursor do catalisador 3 em DMSO-d⁶ exibiram espectros de RMN significativamente diferentes daqueles registrados em C₆D₆ ou CDCl₃, sugerindo que em DMSO-d⁶ 1 está em equilíbrio com o catiônico monohidreto, que resulta após o deslocamento de cloreto por duas moléculas do solvente de coordenação, assim como observado para acetonitrila ou água. Assim, o tripleto de RMN de ¹H característico em cerca de δ -24 ppm (JHP = 14 Hz) em solventes não coordenados amplia e muda para δ - 18,34 em DMSO-d⁶ à temperatura ambiente (Figura 28). Tal sinal de hidreto não era visível nos espectros de RMN de ¹H registrados para 1 na mistura real de solvente catalítico (BMMIm.OAc/DMSO/D₂O) sob CO₂/H₂ (1:1, 40 bar), que por sua vez mostrou numerosas ressonâncias de hidreto evidenciando uma especiação de catalisador intrincada (Figura 28). Pelo menos em parte, a presença de tantas espécies pode ser novamente atribuída à alta organização do meio de reação, que pode oferecer aos hidretos uma variedade de potenciais interações supramoleculares que podem mudar os sinais de hidreto de RMN de ¹H de várias maneiras. No entanto, as principais ressonâncias do espectro: um tripleto em δ - 27,78 (JHP = 12 Hz) e dois tripletos aparentes em δ - 9,96 e - 13,00 poderiam ser identificados como correspondendo a complexos [Ir(OCHO)(H){κP,P,Si-Si(Me)(C₆H₄-2-PiPr₂)₂}]₂ (2) e [Ir(H)₂{κP,P,Si-Si(Me)(C₆H₄-2-PiPr₂)₂}(DMSO)] (3), respectivamente, que foram gerados de forma independente e caracterizados a partir de 3 e reagentes presentes na reação catalítica real, como mostrado no Esquema da Figura 28.

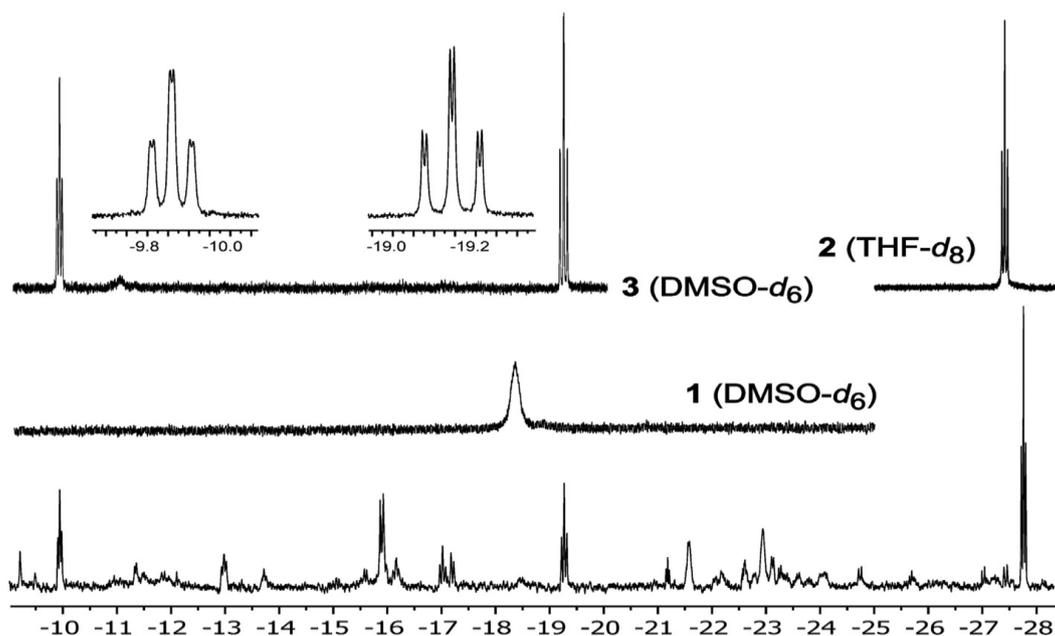


Figura 24: Comparação entre as regiões de hidreto do espectro de RMN de e possíveis intermediários catalíticos.

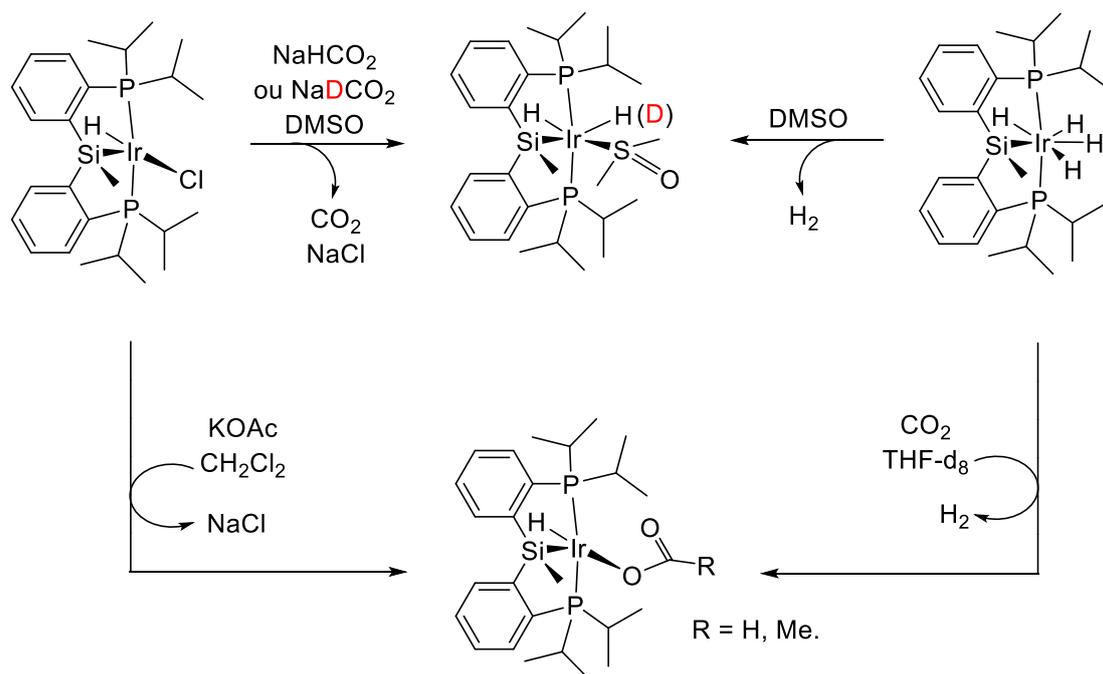


Figura 25: Esquema da síntese dos possíveis intermediários de reação.

A reação entre 4 e formiato de sódio em DMSO-d6 levou diretamente ao di-hidreto 6, provavelmente após a substituição do ligante de cloreto pelo formiato, seguido de desinserção de CO₂. Assim, o correspondente a reação com acetato de potássio deu o complexo acetato-hidrido [Ir(OCMeO)(H){kP,P,Si-Si(Me)(C₆H₄-2-

PiPr₂)₂}} (7), enquanto o uso de formiato de sódio deuterado deu um isotopólogo de 6 seletivamente deuterado no ligante de hidreto trans para silício. Complexo 6 também pode ser gerado a partir do tetrahidrido conhecido complexo [Ir(H)₄{κP,P,Si-Si(Me)(C₆H₄-2-PiPr₂)₂}} em DMSO como solvente, após a simples liberação de H₂. Essas reações indicaram que neste solvente e sem pressão de CO₂, o equilíbrio possível entre 5 e 6 é deslocado para o di-hidreto. Em contraste, a reação do complexo tetrahidrido e o excesso de CO₂ em solventes menos coordenados, como THF-d⁸, proporcionou quantitativamente o complexo hidrido-formiato 5, demonstrando a viabilidade da inserção de CO₂ na ligação Ir-H. Como o acetato complexo parental 7 e análogos contendo ligantes aniônicos O-doadores, tais como triflato, 4 mostra um desvio químico de hidreto de RMN de ¹H que é significativamente menor do que o típico para outros hidretos de Ir (PSiP).

Os mecanismos geralmente aceitos para hidrogenação homogênea de CO₂ apresentam complexos de hidreto capazes de inserir este reagente para produzir intermediários de formiato, que por sua vez são capazes de clivar a ligação do hidrogênio molecular gerando AF (ou formato na presença de base), e regenerando o hidreto inicial. Em nosso caso, o ciclo entre os complexos 6 e 4, respectivamente, podem satisfazer tal esquema. Ainda, esse experimento também indicou que a reação de 4 com H₂ para formar 6 e AF não progride em solventes orgânicos convencionais, um fato que destaca o papel essencial desempenhado pelo sistema de solventes atual.

5.2 Hidrogenação em sistema heterogêneo

Na literatura, a hidrogenação do dióxido de carbono por nanopartículas metálicas bem definidas é uma ocorrência rara, geralmente exibindo atividade catalítica e seletividade muito limitadas para a produção de ácido fórmico. No entanto, em 2018, Qadir¹¹⁹ e colaboradores conseguiram alcançar elevados valores de TON (400) e TOF de 23,52 h⁻¹ na síntese de ácido fórmico. Neste trabalho os autores realizaram a síntese e a caracterização de nanopartículas do tipo liga RuFe, onde a quimioseletividade pode ser modulada pela escolha do líquido iônico.

Os autores observaram que ao empregar o anion NTf₂, a hidrogenação era seletiva para hidrocarbonetos de peso molecular superior, e ao utilizar o anion acetato, o resultado da hidrogenação de CO₂ era favorável a formação de ácido fórmico, sendo observado uma razão 2,03 AF/LI. O que colabora com a ideia da combinação do efeito de gaiola do líquido iônico BMI.OAc em torno do catalisador, a fim de controlar a difusão, o tempo de residência dos substratos, intermediários e produtos na catálise heterogênea.

Portanto, nesse trabalho, o efeito do metal de transição Ir presente na liga Ir/Ni, associado ao ânion básico e hidrofóbico do líquido iônico, com DMSO como solvente, onde serão mostrados como um sistema catalítico promissor, numa abordagem para acessar uma redução seletiva de CO₂ para ácido fórmico.

As NPs bimetálicas de Ir/Ni foram preparadas pela hidrogenação/redução de complexos equimolares [IrCl(COD)]₂ e Ni(COD)₂ em LI hidrofílico BMIIm.NTf₂ a 75 °C sob hidrogênio (4 bar) de acordo com o método relatado. Os subprodutos gerados com propriedades mal coordenadas para a superfície de NPs de metal podem ser facilmente removidos da mistura de reação.

Uma solução de suspensão preta estável contendo NPs foi obtida. Logo abaixo as análises destes materiais.

5.2.1 Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão

A (Figura 17) mostra imagens obtidas através da microscopia eletrônica de transmissão (MET) e os histogramas com as distribuições de tamanho das NPs,

calculados com o auxílio do software *Image J*. Os diâmetros médios encontrados para as NPs estabilizadas em LI são, $1,97 \pm 0,70$ nm (Ni/Ir 1:1) e $1,82 \pm 1,66$ nm (Ni/Ir 2:1).

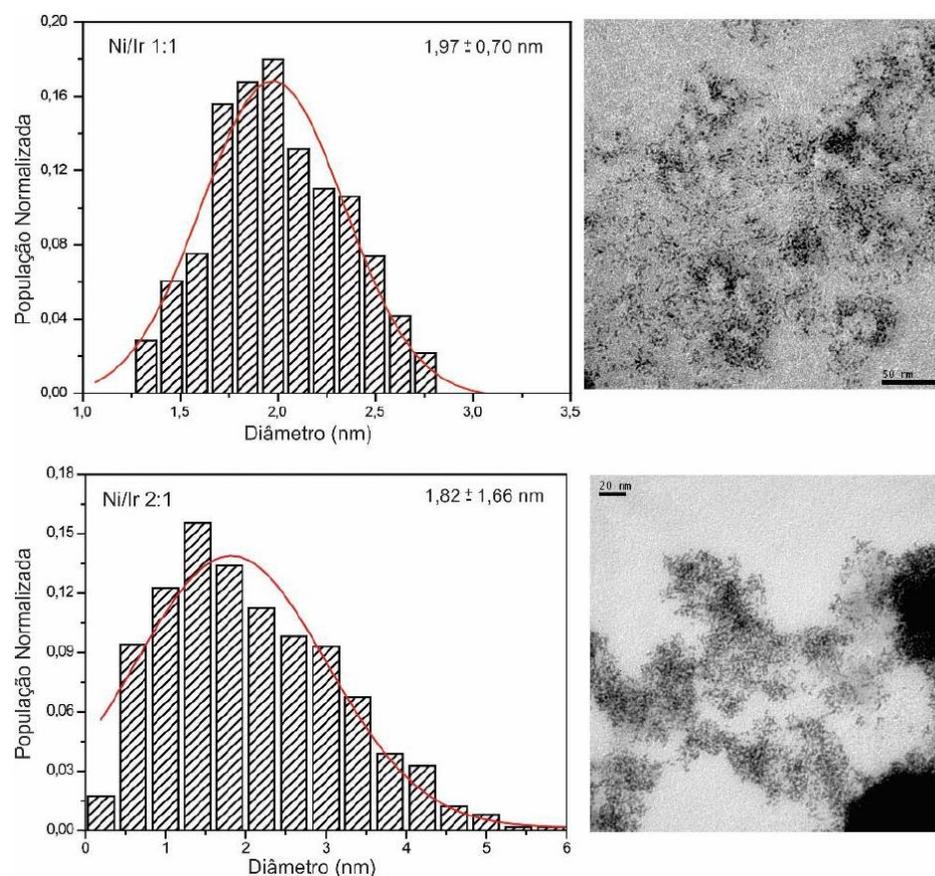
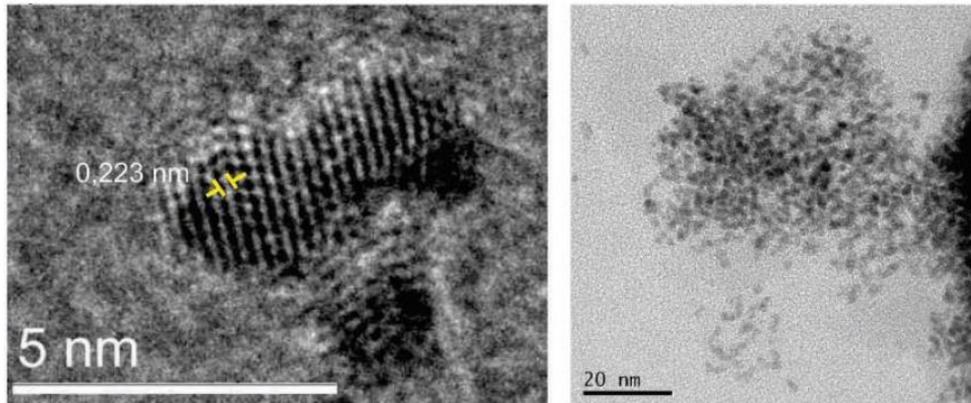


Figura 26: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (120 keV) e histogramas mostrando a distribuição de tamanhos das diferentes NPs de Ni/ Ir.

Através das imagens obtidas por *HRTEM* é possível observar a distância interatômica entre os planos. Nas Figuras 18 (a) e (b) que mostram as imagens de Ni/Ir 1:1 e Ni/Ir 2:1 respectivamente, foi possível encontrar a distância interplanar referente ao plano (111) do irídio ($\sim 0,22$ nm). A componente relativa ao Ni não foi observada nas imagens de *HRTEM* devido a maior probabilidade de espalhamento (difração) no irídio do que no níquel. Essa maior probabilidade está relacionada ao número atômico do Ir ser 77 enquanto o do Ni é 28, indicando uma menor seção de choque de espalhamento. Portanto, a existência de Ni nas estruturas somente seria observada se não houvesse outro metal com número atômico maior.

a) Ni/Ir 1:1



b) Ni/Ir 2:1

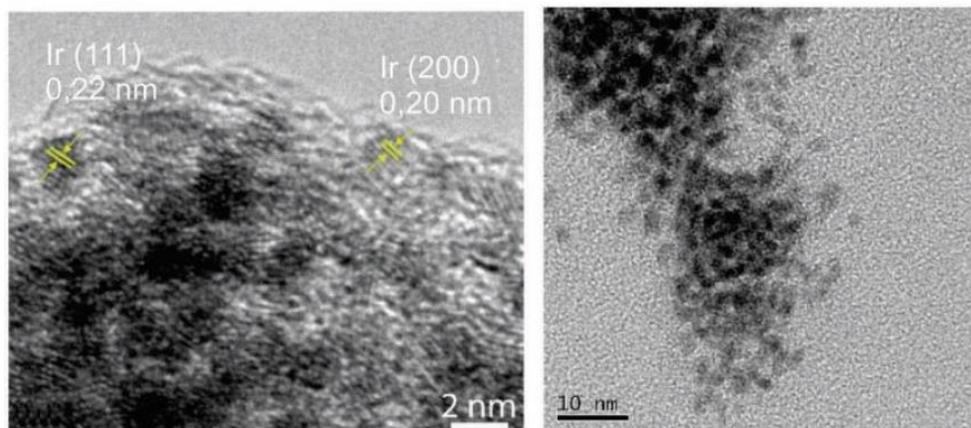


Figura 27: Imagens de microscopia de alta resolução (HRTEM) e do MET 200 keV das amostras: Ni/Ir (a) 1:1 (b) 2:1.

5.2.2 Análise por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Foram realizadas medidas de RBS para quantificar a razão de átomos de Ni e Ir por unidade de área (N_{Ni}/N_{Ir}). A Figura 19 apresenta os espectros de RBS das amostras do tipo liga Ni/Ir 1:1 e Ni/Ir 2:1. As NPs do tipo liga Ni/Ir 1:1 tem razão de Ni/Ir de 0,92 e as NPs de Ni/Ir 2:1 apresentam razão de 1,14, que é um valor inferior ao esperado.

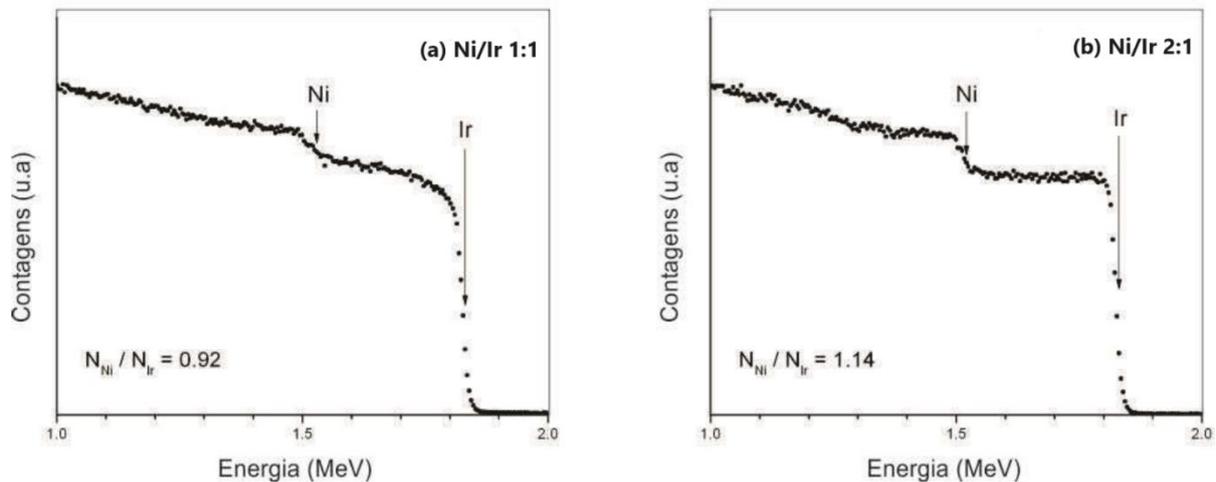


Figura 28: Espectros de RBS para as amostras do (a) Ni/Ir 1:1, (b) Ni/Ir 2:1

5.2.3 Análise por Difração de Raios X

A Figura 26 mostra os difratogramas de raios X das amostras: (a) Ni/Ir 1:1 e (b) Ni/Ir 2:1. É possível observar a natureza cristalina dos nanocatalisadores de Ni-Ir, onde os principais picos de difração estão em 2θ entre 40° - 50° , indexados ao plano (111) do níquel e do irídio. As cartas cristalográficas utilizadas para comparação foram: Irfcc (ICSD 41524), Nifcc (ICSD 41508) e liga IrNifcc (ICSD104522). Como esperado, os picos de difração de todos os nanocatalisadores de Ni-Ir mudaram para ângulos menores em comparação com os observados para Ni metálico, indicando uma expansão de rede devido à presença de átomos de Ni (menores) por átomos de Ir (maiores).¹¹¹ É interessante observar que os picos de difração para todas as amostras estão centrados próximos a difração da família de planos {111} do irídio. Esses planos foram medidos através da HRTEM.

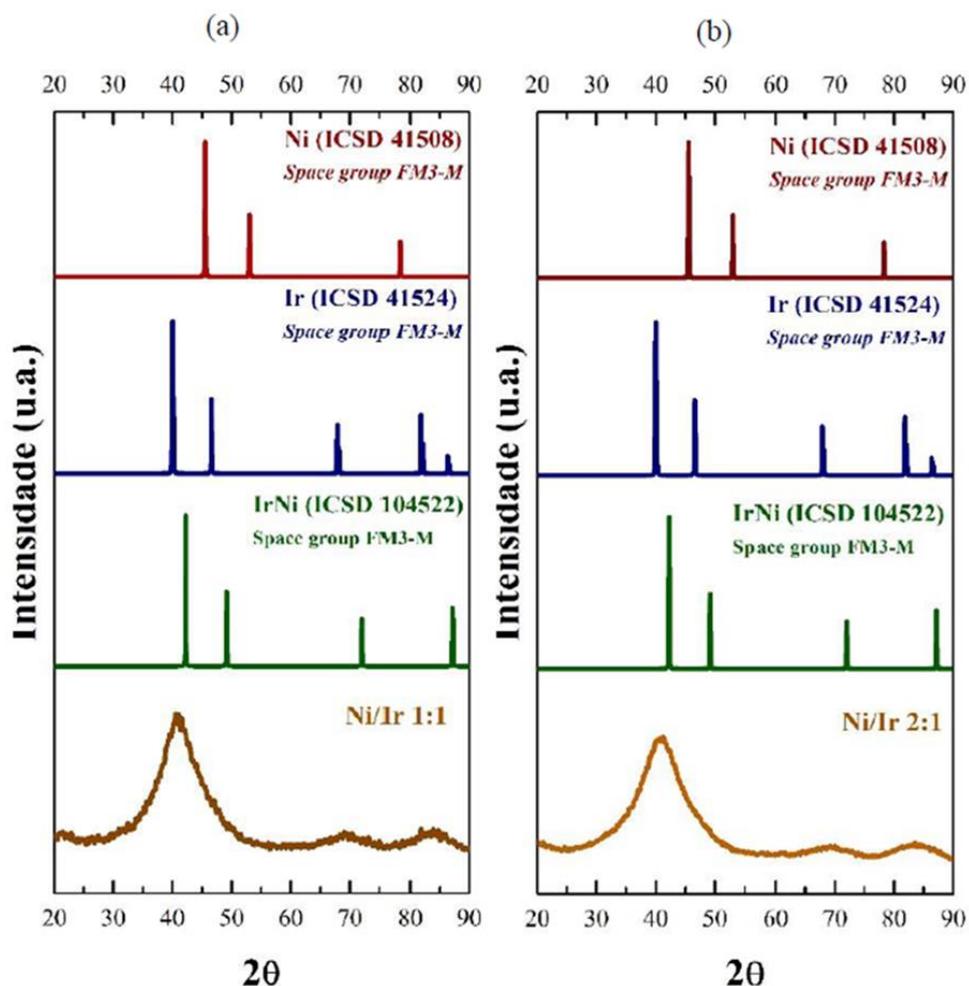


Figura 29: Difratogramas de raios X (a) Ni/Ir 1:1 (b) Ni/Ir 2:1

De forma geral, a análise de TEM mostrou a presença de NPs de formato irregular com tamanho médio de $1,97 \pm 0,7$ nm (Figura 17a). A análise de difração de raios-X de pó (XRD) (Figura 20a) de Ir/Ni NPs representou que os picos de difração de Ni (JCPDS No. 41524) e Ir (JCPDS No. 41508) mudam para um ângulo mais alto, indicando uma contração mais forte da rede como consequência da difusão de Ni no agrupamento Ir. As medições de Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), (Figura 19a), mostraram que os NPs têm a razão atômica Ni/Ir com 0,92.

Foi feito o estudo, ou seja, a otimização da hidrogenação catalítica de CO_2 em HCO_2H , mediante a observação da variação de temperatura, razão dos gases CO_2/H_2 , concentração de líquido iônico, e a variação dos solventes nessa catalise.

Antes disso foi feito testes para as Nps geradas “in situ”, ou seja, uma avaliação preliminar antes de observar os efeitos das nanopartículas isoladas. Além disso, pode ser observado na Figura 30 a análise de TEM das NPs Ir/Ni em relação as NPs geradas in situ.

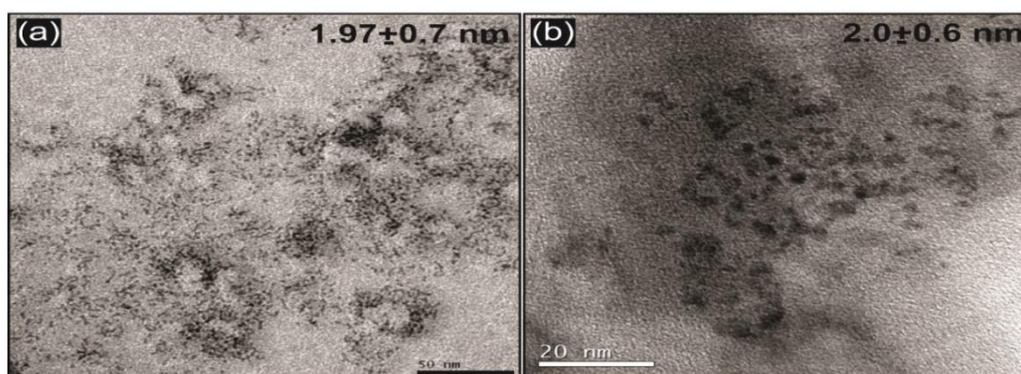


Figura 30: (a) Análise TEM de NPs Ir/Ni preparados em LI BMIm.NTf₂, e (b) NPs Ir gerados in situ após a catálise.

Tabela 3: Variação da razão CO₂/H₂.

Entrada	Pressão CO ₂ /H ₂	AF/LI [M]	TON	TOF/h ⁻¹
1	60 bar (1:2)	0.96	600	30
2	60 bar (1:3)	0.93	581	29
3	60 bar (1:4)	0.90	563	38.5
4	60 bar (2:1)	0.52	325	16

Condições da reação: 60°C; [IrCl(COD)]₂ (1,25 mg), BMIm.OAc (400 mg), H₂O (200 mg), DMSO (8,7 g).

O melhor resultado em relação variação da razão da pressão dos gases CO₂/H₂ foi observado para entrada 1 da tabela x, onde a razão de 20 bar de CO₂ para 40 bar de H₂ obteve 0,96 M de ácido fórmico.

Tabela 4: Variação da temperatura da reação para as NPs “in situ”.

Entrada	Temperatura (°C)	AF/LI [M]	TON	TOF/h ⁻¹
1	30	0.48	300	15
2	40	0.74	463	23
3	50	0.84	525	26
4	60	1.05	656	33
5	70	0.96	600	30
6	80	1.09	682	34

Condições da reação: [IrCl(COD)]₂ (1,25 mg), BMIm.OAc (400 mg), H₂O (200 mg), DMSO (8,7 g).

O melhor resultado em relação a variação da temperatura foi observado para entrada 3 da tabela x, onde a 60 °C obteve-se 1,05 M de ácido fórmico.

A reação também foi monitorada em relação a concentração do líquido iônico com o ânion acetato, e cabe salientar que após os resultados obtidos para as NPs “in situ”, a resolução dos dados serviu de orientação para dois testes importantes: a catalise com NPs Ir/Ni do tipo liga 1:1 e 2:1. E como o resultado da reação com a relação 2:1 mostrou um valor muito abaixo, próximo a traços, o estudo foi direcionado para o catalisador do tipo liga Ir/Ni 1:1, como pode ser observado na sequencia do trabalho.

Tabela 5: Variação da concentração do líquido iônico.

Entrada	BMIm.OAc [LI] (mg)	AF/LI [M]	TON	TOF/h⁻¹
1	50	2.07	1227	61
2	100	1.75	1037	52
3	150	1.67	990	49
4	200	1.22	723	36
5	300	1.09	681	34
6	400	1.05	656	33
7	500	0.90	563	28
8	600	0.78	488	24

Condições da reação: 60°C, [IrCl(COD)]₂ (1,25 mg), H₂O (200 mg), DMSO (8,7 g).

Tabela 6: Variação da pressão de CO₂/H₂.

Entrada	Pressão			
	CO₂/H₂ (1:2)	AF/LI [M]	TON	TOF/h⁻¹
1	20 bar	0.66	1211	60
2	30 bar	0.71	1303	65
3	40 bar	0.79	1450	73
4	50 bar	0.86	1578	79
5	60 bar	0.98	1798	90
6	70 bar	0.86	1578	79

Condições da reação: 60 °C, [Ir/Ni] (0,000545 mg), BMIm.OAc (200 mg), H₂O (100 mg), DMSO (4,35 g).

Tabela 7: Variação da temperatura da reação para as NPs Ir/Ni.

Entrada	Temperatura (°C)	AF/LI [M]	TON	TOF/h ⁻¹
1	30	0.50	917	46
2	40	0.62	1138	57
3	50	0.72	1321	66
4	60	0.98	1798	90
5	70	0.96	1761	88
6	80	1.12	2055	103

Condições da reação: [Ir/Ni] (0,000545 mg), BMIm.OAc (200 mg), H₂O (100 mg), DMSO (4,35 g).

Tabela 8: Variação da concentração do líquido iônico

Entrada	BMIm.OAc [LI] (mg)	AF/LI [M]	TON	TOF/h ⁻¹
1	50	0.46	844	42
2	100	0.62	1137	57
3	150	0.80	1468	73
4	200	0.99	1817	91
5	250	0.89	1633	82
6	300	0.78	1431	71

Condições da reação: 60 °C [Ir/Ni] (0,000545 mg), H₂O (100 mg), DMSO (4,35 g).

A hidrogenação catalítica de CO₂ em HCO₂H foi avaliada por NPs de Ir geradas in situ (2,0 ± 0,6 nm) a partir do complexo [IrCl(COD)]₂ em solução líquida iônica de acetato de 1-butil-3-metilimidazólio em DMSO/H₂O usando CO₂/H₂ a 60 ° C (Tabela 9). Uma quantidade relativamente alta de AF/LI (1,09 M, entrada 4 e Tabela 9) foi obtida quando BMIm.OAc/DMSO foi usado em comparação com BMIm.OAc/CH₃CN (0,42 M) e BMIm.OAc/THF (0,53 M) (entradas 1-2 Tabela 9).

Tabela 9: Hidrogenação catalítica de CO₂ em HCO₂H por diferentes sistemas catalíticos.

Entrada	Cat.	Solvente	AF/LI [M]	TON	TOF/h ⁻¹
1	NPs Ir ^a	BMIm.OAc/CH ₃ CN	0.42	518	21.6
2	NPs Ir ^a	BMIm.OAc/THF	0.53	654	27.3
3	NPs Ir ^a	BMIm.OAc/DMSO	0.75	925	38.5
4	NPs Ir ^b	BMIm.OAc/DMSO	1.09	1345	56
5	NPs Ni ^b	BMIm.OAc/DMSO	0.20	3.64	0.15
6	NPs Ir/Ni ^c	BMIm.OAc/DMSO	1.12	2000	83.3
7	NPs Ir/Ni ^d	BMIm.OAc/DMSO	1.02	3642	151.7
8	NPs Ir/Ni ^b	DMSO	-	-	-
9	NPs Ir/Ni ^b	BMIm.BF ₄ /DMSO	-	-	-

Condições da reação: ^a [IrCl(COD)]₂ (1,25 mg), BMIm.OAc (200 mg), H₂O (200 mg), Solvente (8,7 g), CO₂/H₂ (1: 1, 60 bar) e T (60 C°). ^b [Ni(COD)₂] (15 mg, 0,055 mmol) foi usado para gerar NPs de Ni in situ. ^c Ir/Ni (1,0 mg), BMIm.OAc (200 mg), H₂O (200 mg), DMSO (8,7 g), CO₂/H₂, (1: 2, 60 bar) e T (60 C°) ^d BMIm.OAc (400 mg). ^e TON e TOF foram calculados com base em mols de AF por mole de átomos da superfície de Ir.

Essa predominância do DMSO sobre outros solventes pode ser devido às interações intermoleculares entre LI e o solvente, com empacotamento mais suave, devido à ligação de hidrogênio de átomos de hidrogênio imidazólio com DMSO.¹²⁰ Além disso, a adição de pequenas quantidades de água tem um efeito significativo devido as suas múltiplas funções; a) pode acelerar a reação por causa da combinação de CO₂ com água e LI para formar bicarbonato, b) pode fornecer um sistema de solvente com DMSO, que desempenha um papel importante na estabilização do HCO₂H livre formado através da ligação de H,¹¹⁷ e c) tem forte influência na organização estrutural e nas propriedades eletrônicas dos LIs à base de imidazólio.^{106,122}

Nenhum ácido fórmico foi formado quando a reação foi realizada na ausência de LI BMIm.OAc, o que reflete seu papel vital na hidrogenação de CO₂ para HCO₂H com base em suas propriedades de tamponamento e estabilização de espécies de ácido carbônico fraco.¹²²

Na aplicação de NPs de Ni gerados in situ, uma quantidade significativamente baixa de HCO₂H com uma razão molar de 0,20 com TON inferior de 3,64 foi observada (Tabela 9, entrada 5). Curiosamente, ao incorporar Ir em NPs de Ni, a razão molar de HCO₂H/LI atingiu 1,12 com uma TON de 2.000 (Tabela 9, entrada 6), o que mostra um efeito de diluição do metal na superfície.²⁵ Notavelmente, uma alta de TON (3.642) e TOF 151,7 h⁻¹ foi obtido usando NPs Ir/Ni (Tabela 9, entrada 7). A atividade altamente catalítica de NPs Ir/Ni pode ser atribuída à geração de átomos de Ir ricos em elétrons com a ajuda dos átomos de Ni circundantes. A importância do estado eletrônico do centro ativo para a hidrogenação de CO₂ em HCO₂H, foi relatada em que a forte capacidade de doação de elétrons de ligantes do tipo pinça PNP, ou carbenos N-heterocíclicos em complexos de Ir são responsáveis por promover a hidrogenação de CO₂ para formiato.^{8,123}

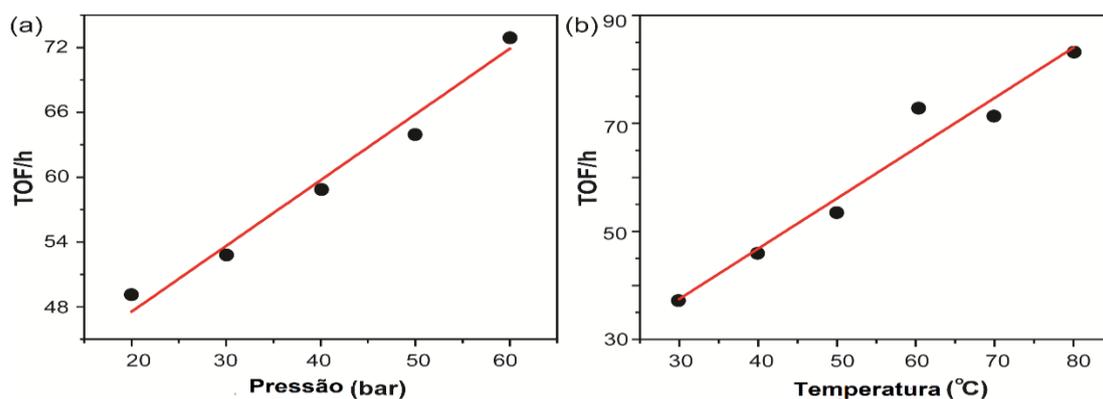


Figura 31: Hidrogenação catalítica de CO₂ em HCO₂H; a) diferentes pressões, Ir/Ni 1,0 mg, BMIm.OAc (200 mg), H₂O (200 mg), DMSO (8,7 g), CO₂/H₂ (1: 2), Temp. 60 ° C e Tempo 24h, b) diferentes temperaturas, Ir/Ni 1,0 mg, BMIm.OAc (200 mg), H₂O (200 mg), DMSO (8,7 g), CO₂/H₂ (1: 2, 60 bar) e Tempo 24h.

A reação também foi monitorada em diferentes pressões de CO₂/H₂ e temperatura. O TOF da reação aumenta com o aumento da pressão da reação (Figura 31a). O TOF atingiu de 49 h⁻¹ a 72,9 h⁻¹ conforme a pressão aumenta de 20 a 60 bar a 60 ° C. O aumento da pressão tem impacto na taxa de hidrogenação de CO₂ resultante devido ao aumento da solubilidade de CO₂ e H₂ no sistema catalítico (fase líquida). Como o CO₂ é miscível com H₂, isso pode aumentar a solubilidade de H₂ em LI, o que faz com que mais CO₂ se dissolva no líquido iônico. O aumento na concentração de CO₂ solúvel pode diminuir a viscosidade de LI e acelerar a taxa de reação.¹²⁴

Além disso, a influência da temperatura da reação variando de 30 a 80 °C, também foi examinada, e observado os aumentos de TOF da reação em pressão constante. É importante notar que uma frequência de turnover muito significativa (37,2 h⁻¹) foi obtida em baixa temperatura (30 °C), e atingiu o valor de 83,3 h⁻¹ a 80 ° C. A taxa de reação com os aumentos de temperatura atingiu 83,3 TOF/h na temperatura de 80 °C.

A energia de ativação (E_a) foi determinada como 13,6 ± 1,8 kJmol⁻¹ para NPs Ir/Ni, que é menor do que as NPs Ir gerados “in situ” com E_a de 20,7 kJmol⁻¹ (Figura 32b). As energias de ativação do nosso sistema catalítico (com NPs em Ir e Ir/Ni) são consideravelmente menores do que com complexo de Ir (26,1 kJmol⁻¹), onde a hidrogenação de CO₂ foi realizada na presença de KOH e THF.¹²⁵

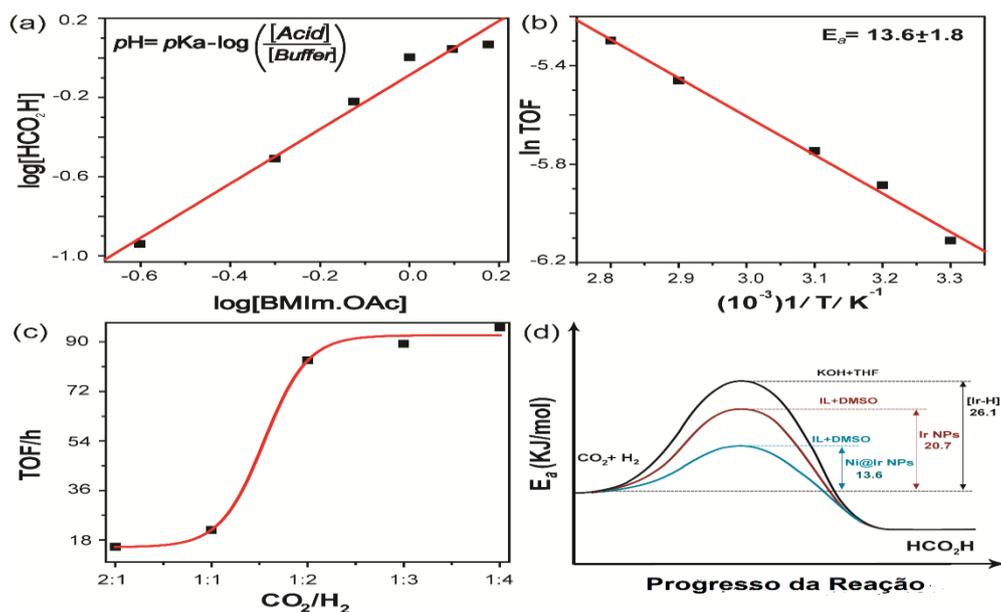


Figura 32: Condições de reação: Ir/Ni 1,0 mg, H₂O (200 mg), DMSO (8,7 g), CO₂/H₂ (1: 2, 60 bar) e Tempo 24h. (a) Uma relação entre a quantidade de BMIIm.OAc LI e HCO₂H gerado durante a hidrogenação de CO₂, (b) Gráfico de energia de Arrhenius, neste caso TOF foi calculado com base na concentração de Ir (c) Efeito da composição do gás CO₂/H₂ vs TOF/h e (d) Representação gráfica da comparação das energias de ativação de Ir e NPs de Ir/Ni em nosso sistema catalítico, com o complexo Ir-H em KOH e THF.

Por exemplo, uma relação linear entre a quantidade de LI e a quantidade de ácido fórmico formado em uma escala logarítmica dupla (Figura 32a) fornece evidências de que LI atua como um tampão durante a hidrogenação de CO₂ em AF. Esse comportamento é explicado pela equação de Henderson-Hasselbach para sistemas de tamponamento^{126,127} é consistente com a formação de ácido fórmico livre. A taxa de reação aumenta com o aumento da pressão do hidrogênio (Figura 32c). Como H₂ e CO₂ são os reagentes, o CO₂ é miscível com H₂. O aumento da concentração de H₂ pode aumentar a solubilidade do CO₂ na fase líquida catalítica e potencializar a hidrogenação.

Uma vez que os líquidos iônicos formam uma gaiola em torno dos NPs, fornecendo um ambiente de nano-contêiner iônico, que permite o controle da difusão de reagentes, intermediários e produtos (principalmente por meio de hidrofobicidade e pares de íons de contato), para os locais cataliticamente ativos. Durante a

hidrogenação do CO_2 , o LI BMIm·OAc desempenha um papel vital na formação de espécies ativas e na estabilização do HCO_2H formado.

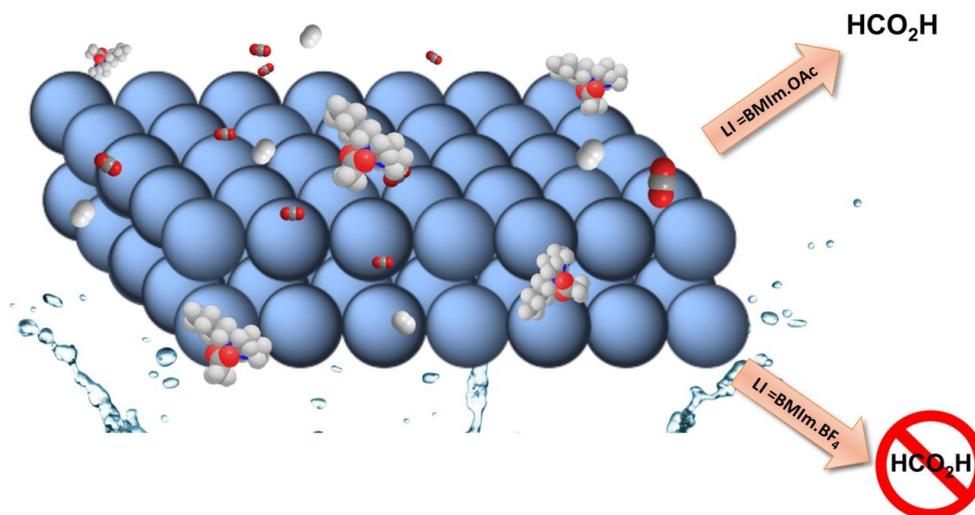


Figura 33: Representação esquemática da hidrogenação de CO_2 em HCO_2H por NPs Ir/Ni em líquidos iônicos.

6. CONCLUSÃO

Em solventes orgânicos convencionais, o complexo 1 pinça de Ir é inativo para a hidrogenação catalítica de CO₂ a AF, mas torna-se muito eficiente em misturas de LI/DMSO/H₂O contendo contra-ânions acetato. Foram obtidas altas concentrações de AF livre, em torno de 4 M/LI. A mudança para atividade é provavelmente provocada pela organização do solvente induzida por LI em gaiolas que contêm o catalisador junto com o acetato básico, que (além de possíveis papéis cinéticos) tampona localmente as soluções para tornar a produção de AF espontânea. As gaiolas de solvente parecem ser compatíveis com intermediários catalíticos observáveis em solventes convencionais, embora, como uma assinatura da organização de alto solvente, a atividade catalítica exibe uma dependência inversa da temperatura (uma aparente energia negativa de ativação). No que diz respeito às contribuições positivas deste sistema de solventes para a reação catalítica atual, acreditamos que também poderia facilitar o desenho de outros novos processos nos quais o controle sobre as concentrações locais de reagentes e produtos é necessário.

Além disso, os LI básicos são vantajosos para a hidrogenação eficaz de CO₂ sob condições livres de base. Neste contexto, as nanopaticulas de Ir/Ni também mostram o meio catalítico eficiente. Na verdade, isso representa uma grande vantagem sobre sistemas que utilizam bases, porque destilações reativas poderiam ser evitadas em esquemas de processos futuros e, assim, melhorar a viabilidade econômica da valorização sustentável do CO₂.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Greenhouse Gases - Capturing, Utilization and Reduction; Liu, G., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, **2012**.
2. M. Z. Jacobson, *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2, 148 -173.
2. Ji Y, Luo Y. *ACS Catal.* **2016**; 6, 2018.
3. Tsai JC, Nicholas KM. *J Am Chem Soc.* **1992**; 114, 5117.
4. Zeng S, Zhang X, Bai L, *Chem Rev.* **2017**; 117, 9625.
5. Shriver & Atkins. Química Inorgânica. 4 ed. Bookman, **2008**.
6. Hagen, J., Industrial Catalysis: A Practical Approach-Capítulo I. 2nd Ed ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**.
7. Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki and H. Hashimoto, *Chem. Lett.*, **1976**, 5, 863–864.
8. R. Tanaka, M. Yamashita and K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 14168–14169.
9. R. Tanaka, M. Yamashita, L. W. Chung, K. Morokuma and K. Nozaki, *Organometallics*, **2011**, 30, 6742–6750.
10. C. Ziebart, C. Federsel, P. Anbarasan, R. Jackstell, W. Baumann, A. Spannenberg and M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 20701–20704.
- 11 P. Munshi, A. D. Main, J. C. Linehan, C. C. Tai and P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7963–7971.
12. F. Gassner and W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 0, 1465.
13. F. Joó, J. Kovács, A. C. Bényei and Á. Kathó, *Catal. Today*, **1998**, 42, 441–448.
14. F. Joó, G. Laurenczy, L. Nádasdi and J. Elek, *Chem. Commun.*, **1999**, 971–972.
15. S. Moret, P. J. Dyson and G. Laurenczy, *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 4017.
16. Á. Kathó, Z. Opre, G. Laurenczy and F. Joó, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2003**, 204–205, 143–148.
17. P. G. Jessop, T. Ikariya and R. Noyori, *Nature*, **1994**, 368, 231–233.
18. P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 344–355.
19. P. G. Jessop, T. Ikariya and R. Noyori, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 259–272.
20. E. J. Beckman, *J. Supercrit. Fluids*, **2004**, 28, 121–191.
21. F. Joó, G. Laurenczy, L. Nádasdi and J. Elek, *Chem. Commun.*, **1999**, 971–972.
22. W. Leitner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2207–2221.

23. G. H. Gunasekar, K. Park, K.-D. Jung and S. Yoon, *Inorg. Chem. Front.*, **2016**, 3, 882–895.
24. Q. Liu, X. Yang, L. Li, S. Miao, Y. Li, Y. Li, X. Wang, Y. Huang and T. Zhang, *Nat. Commun.*, **2017**, 8, 1407.
25. M. W. Farlow and H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, 57, 2222–2223.
26. M. N. Mahmood, D. Masheder and C. J. Harty, *J. Appl. Electrochem.*, **1987**, 17, 1159-1170.
27. Y. Zhang, J. Fei, Y. Yu and X. Zheng, *Catal. Commun.*, **2004**, 5, 643–646.
28. S. Wesselbaum, U. Hintermair and W. Leitner, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2012**, 51, 8585–8588.
29. Z. Xu, N. D. McNamara, G. T. Neumann, W. F. Schneider and J. C. Hicks, *ChemCatChem*, **2013**, 5, 1769–1771.
30. N. D. McNamara and J. C. Hicks, *ChemSusChem*, **2014**, 7, 1114–1124.
31. L. T. M. Nguyen, H. Park, M. Banu, J. Y. Kim, D. H. Youn, G. Magesh, W. Y. Kim and J. S. Lee, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 105560–105566.
32. Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z., Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chemical Reviews* **2002**, 102 (10), 3667-3691.
33. Wasserscheid, P.; Keim, W., Ionic liquids - New "solutions" for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, 39 (21), 3773-3789.
34. Rogers, R. D.; Seddon, K. R., Ionic liquids - Solvents of the future? *Science* **2003**, 302 (5646), 792-793.
35. Mumford, K. A.; Mirza, N. R.; Stevens, G. W., Review: Room Temperature Ionic Liquids and System Designs for CO₂ Capture. *Energy Procedia* **2017**, 114, 2671-2674.
36. Bicak, N., A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate. *Journal of Molecular Liquids* **2005**, 116 (1), 15-18.
37. Peter Wasserscheid, T. W., Ionic Liquids in Synthesis. *Wiley Online Library* **2008**, 2 ed.
38. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D., Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General* **2010**, 373 (1–2), 1-56.
39. Handy, S. T., Room Temperature Ionic Liquids: Different Classes and Physical Properties. *Current Organic Chemistry* **2005**, 9 (10), 959-988.

40. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Exnar, I.; Gratzel, M., Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Journal Of The American Chemical Society* **2003**, *125* (5), 1166-1167.
41. Reich, R. A.; Stewart, P. A.; Bohaychick, J.; Urbanski, J. A., Base oil properties of ionic liquids. *Lubrication Engineering* **2003**, *59* (7), 16.
42. Abraham, M. H.; Zissimos, A. M.; Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Rogers, R. D.; Acree, W. E., Some novel liquid partitioning systems: Water-ionic liquids and aqueous biphasic systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, *42* (3), 413-418.
43. Paulechka, Y. U.; Kabo, G. J.; Blokhin, A. V.; Vydrov, O. A.; Magee, J. W.; Frenkel, M., Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in the ideal gas state. *Journal Of Chemical And Engineering Data* **2003**, *48* (3), 457-462.
44. Dupont, J., On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *Journal Of The Brazilian Chemical Society* **2004**, *15* (3), 341-350.
45. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; De Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Kintzinger, J. P., C-H- π interactions in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetraphenylborate molten salt: Solid and solution structures. *Chemistry-A European Journal* **2000**, *6* (13), 2377-2381.
46. Dupont, J., From Molten Salts to Ionic Liquids: A "Nano" Journey. *Accounts Of Chemical Research* **2011**, *44* (11), 1223-1231.
47. Welton, T., Ionic liquids in catalysis. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248* (21-24), 2459-2477.
48. Stassen, H. K.; Ludwig, R.; Wulf, A.; Dupont, J., Imidazolium Salt Ion Pairs in Solution. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21* (23), 8324-8335.
49. Huang, J.; R  ther, T., Why are Ionic Liquids Attractive for CO₂ Absorption? An Overview. *Australian Journal of Chemistry* **2009**, *62* (4), 298-308.
50. W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3703- 3727.
51. J. Zhu, Z. Y. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384 –9390.
52. Coe, B. J.; Glenwright, S. J. Trans-effects in Octahedral Transition Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 5-80.
53. P. Kang, C. Cheng, Z. Chen, C. K. Schauer, T. J. Meyer, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5500 –5503.

54. Astruc, D. *Nanoparticles and Catalysis: Cap. 1: Transition - metal Nanoparticles in Catalysis: From Historical Background to the State of the Art*, **2008**.
55. LaMer, V. K.; Dinegar, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72 (11), 4847.
56. Kwon, S. G.; Hyeon, T.; *Small*, **2011**, 7 (19), 2685.
57. Bernardi, F.; Scholten, J. D.; Fecher, G. H.; Dupont, J.; Morais, J.; *Chem. Phys. Lett.*; **2009**, 479, 113.
58. Nguyen T. K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 7610–7630.
59. Polte, J., *CrystEngComm*, **2015**, 17 (36), 6809.
60. Astruc, D.; *Nanoparticles and Catalysis: Cap. 6: Transition - metal Nanoparticle Catalysis in Imidazolium Ionic Liquids*, **2008**.
61. Fendler, J. H.; *Nanoparticles and Nanostructured Films. Preparation, Characterizations and Applications*, **1998**.
62. Schmid, G.; Klabunde, K. J.; *Nanoscale Materials in Chemistry*; **2001**.
63. Finke, R. G.; *Metal Nanoparticles. Synthesis, Characterizations and Applications*, **2002**.
64. Jortner, J. *Zeitschrift für Phys. D Atoms, Mol. Clust.* **1992**, 24 (3), 247.
65. Roduner, E. *Nanoscopic Materials*; **2006**.
66. Roduner, E., *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35 (7), 583
67. Dupont, J.; Scholten, J. D.; *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1780
68. Hussain, I.; Graham, S.; Wang, Z.; Tan, B.; Sherrington, D. C.; Rannard, S. P.; Brust, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16398.
69. Jana, N. R.; Wang, Z. L.; Pal, T.; *Langmuir*, **2000**, 16, 2457.
70. Ayvali, T.; Philippot, K.; *New Materials for Catalytic Application, Cap 3 (On the Use of Organometallic Chemistry Concepts for the Synthesis of Nanocatalysts)* **2016**.
71. Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J., *A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. Discussions of the Faraday Society*, **1951**.
72. Aiken, J. D.; Lin, Y.; Finke, R. G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*; **1996**, 114, 29.
73. Merk, V.; Rehbock, C.; Becker, F.; Hagemann, U.; Nienhaus, H.; Barcikowski, S. *Langmuir*, **2014**, 30 (15), 4213.

74. Bonnemann, H.; Braun, G.; Brijoux, W.; Brinkmann, R.; Tilling, A. S.; Seevogel, K.; Siepen, K.; *J. Organomet. Chem.*; **1996**, 520, 143.
75. Kyrychenko, A.; Korsun, O. M.; Gubin, I. I.; Kovalenko, S. M.; Kalugin, O.N.; *J. Phys. Chem. C*; **2015**, 119 (14), 7888.
76. Stoeva, S.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Dragieva, I.; *JACS*; **2002**, 124, 2305.
77. Lin, Y.; Finke, R. G.; *JACS*; **1994**, 116, 8335.
78. Scholten, J. D.; Leal, B. C.; Dupont, J.; *ACS Catal.*, **2012**, 2, 184.
79. Pfeiffer, C.; Rehbock, C., Huhn, D.; Carrillo-Carrion, C.; de Aberasturi, D. J.; Merk, V.; Barcikowski, S.; Parak, W. J.; *J. R. Soc. Interface*, **2014**, 11 (96), 20130931.
80. Henglein, A.; *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1861.
81. Chaudhuri, R. G.; Paria, S.; *Chem. Ver.*, **2011**, 112, 2373.
82. Sankar, M.; Dimitratos, N.; Miedziak, P.J.; Wells, P. P.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J.; *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 8099.
83. Wang, D.; Li, Y.; *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1044.
84. Yu, W.; Porosoff, M. D.; Chen, J. G.; *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 5780.
85. Liao, F.; Lo, T. W. B.; Tsang, S. C. E.; *ChemCatChem*, **2015**, 7, 1998.
86. Fackler Jr, J. P.; *Metal-Metal Bonds and Clusters in Chemistry and Catalysis*, **1990**.
87. De, S.; Zhang, J.; Luque, R.; Yan, N.; *Energy Environ. Sci.*, advance article, **2016**
88. Yu, W.; Porosoff, M. D.; Chen, J. G.; *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 5780.
89. Liao, F.; Lo, T. W. B.; Tsang, S. C. E.; *ChemCatChem*, **2015**, 7, 1998.
90. Li, D.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K.; *Appl. Catal., A*, **2011**, 408, 1.
91. Li, D.; Atake, I.; Shishido, T.; Oumi, Y.; Sano, T.; Takehira, K.; *J. Catal.*, **2007**, 250, 299.
92. (a) Studt, F.; Abild-Pedersen, F.; Bligaard, T.; Sorensen, R. Z.; Christensen, C. H.; Norskov, J. K.; *Science*, **2008**, 320, 1320. (b) Bligaard, T.; Norskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Christensen, C. H.; *Nat. Chem.*, **2009**, 1, 37. (c) Hansgen, D. A.; Vlachos, D. G.; Chen, J. G. G.; *Nat. Chem.*, **2010**, 2, 484. (d) Kobayashi, H.; Yamauchi, M.; Kitagawa, H.; Kubota, Y.; Kato, K.; Takata, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 5576.

93. (a) Alayoglu, S.; Nilekar, A. U.; Mavrikakis, V.; Eichhorn, B.; *Nat. Mater.*, **2008**, *7*, 333. (b) Enache, D. I.; Edwards, J. K.; Landon, P.; Solsona-Espriu, B.; Carley, A. F.; Herzing, A.; Watanabe, M.; Kiely, C. J.; Knight, D. W.; Hutchings, G. J.; *Science*, **2006**, *311*, 362.
94. (a) Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L.; *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 845. (b) Jiang, H. -L.; Xu, Q.; *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 13705. (c) Huber, G. W.; Shabaker, J. W.; Dumesic, J. A.; *Science*, **2003**, *300*, 2075. (d) Kowal, A.; Li, M.; Shao, M.; Sasaki, K.; Vukmirovic, M. B.; Zhang, J.; Marinkovic, N. S.; Liu, P.; Frenkel, A. I.; Adzic, R. R.; *Nat. Mater.*, **2009**, *8*, 325. (e) Stamenkovic, V. R.; Fowler, B.; Mun, B. S.; Wang, G.; Ross, P. N.; Lucas, C. A.; Markovic, N. M.; *Science*, **2007**, *315*, 493.
95. (a) Stamenkovic, V. R.; Mun, B. S.; Arenz, J.; Mayrhofer, M.; Lucas, C. A.; Wang, G.; Ross, P. N.; Markovic, N. M.; *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, 241. (b) Greeley, J.; Stephens, I. E. L.; Bondarenko, A. S.; Johansson, T. P.; Hansen, H. A.; Jaramillo, T. F.; Rossmeisl, J.; Chorkendorff, I.; Norskov, J. K.; *Nat. Chem.*, **2009**, *1*, 552.
96. (a) Lim, B.; Jiang, M.; Camargo, P. H. C.; Cho, E. C.; Tao, J.; Lu, X.; Zhu, Y.; Xia, Y.; *Science*, **2009**, *324*, 1302. (b) Greeley, J.; Mavrikakis, M.; *Nat. Mater.*, **2004**, *3*, 810.
97. Sievers C, Jimenez O, Meuller T. E, Steuernagel S, Lercher J, A. *J Am Chem Soc.* **2006**; *128*,13990.
98. Gutel T, Santini CC, Philippot K, *J Mater Chem.* **2009**; *19*, 3624.
99. Luza L, Rambor CP, Gual A, *ACS Catal.* **2016**; *6*, 6478.
100. Abanades JC, Rubin ES, Mazzotti M, Herzog HJ. *Energy Environ Sci.* **2017**; *10*:2491.
101. L. Luza, C.P. Rambor, A. Gual, J.A. Fernandes, D. Eberhardt, J. Dupont, Revealing hydrogenation reaction pathways on naked gold nanoparticles, *ACS Catal.* **7** (2017) 2791–2799.
102. Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D.; *Purification of Laboratory Chemicals*, **1997**.
103. Fürstner, A.; Alcarazo, M.; Goddard, R.; Lehmann, C. W., Coordination Chemistry of Ene-1,1-diamines and a Prototype “Carbodicarbene”. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (17), 3210-3214.
104. Farmer, V.; Welton, T., The oxidation of alcohols in substituted imidazolium ionic liquids using ruthenium catalysts. *Green Chemistry* **2002**, *4* (2), 97-102.

105. Chen, X.; Li, X.; Song, H.; Qian, Y.; Wang, F., Solvent-free aza-Markovnikov and aza-Michael additions promoted by a catalytic amount of imidazolide basic ionic liquids. *Tetrahedron Letters* **2011**, *52* (28), 3588-3591.
106. Zanatta, M.; Girard, A.-L.; Marin, G.; Ebeling, G.; dos Santos, F. P.; Valsecchi, C.; Stassen, H.; Livotto, P. R.; Lewis, W.; Dupont, J., Confined water in imidazolium based ionic liquids: a supramolecular guest@host complex case. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (27), 18297-18304.
107. Zanatta, M.; Girard, A.-L.; Simon, N. M.; Ebeling, G.; Stassen, H. K.; Livotto, P. R.; dos Santos, F. P.; Dupont, J., The Formation of Imidazolium Salt Intimate (Contact) Ion Pairs in Solution. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (47), 12817-12821.
108. Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J.; *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 348, 243.
109. Liuyi Li, L.; Wang, J.; Wu, T.; Wang, R.; *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18* (25), 7842.
110. Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J., *A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. Discussions of the Faraday Society*, **1951**.
111. Singh, S. K.; Xu, Q.; *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 6545.
112. Simon, N. M.; Zanatta, M.; dos Santos, F. P.; Corvo, M. C.; Cabrita, E. J.; Dupont, J., *ChemSusChem* **2017**, *10* (24), 4927-4933.
113. Bredig, G.; Carter, S. R. Katalytische Synthese der Ameisensäure unter Druck. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 541–545.
114. Farlow, M. W.; Adkins, H. The Hydrogenation of Carbon Dioxide and a Correction of the Reported Synthesis of Urethans. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2222–2223.
115. A. Weilhard, M.I. Qadir, V. Sans, J. Dupont, Selective CO₂ hydrogenation to formic acid with multifunctional ionic liquids, *ACS Catal.* **8** (2018) 1628–1634.
116. S. Moret, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4017.
117. K. Rohmann, J. Kothe, M. W. Haenel, U. Englert, M. Hölscher, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8966-8969.
118. S. Wesselbaum, U. Hintermair, W. Leitner, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 8585-8588.

119. Qadir, M.; I, Weilhard, A; Fernandes, J; A; Pedro, I; Vieira, J; C; B; Waerengorgh, J; C; Dupont, J, et al. *ACS Catal.* **2018**; 8,1621-1627.
120. Marekha, B. A.; Sonoda, K.; Uchida, T.; Tokuda, T.; Idrissi, A.; Takamuku, T., *Journal of Molecular Liquids* **2017**, 232, 431-439.
121. Zanatta, M.; Dos Santos, F. P.; Biehl, C.; Marin, G.; Ebeling, G.; Netz, P. A.; Dupont, J., *J. Org. Chem.* **2017**, 82 (5), 2622-2629.
122. Luska, K. L.; Bordet, A.; Tricard, S.; Sinev, I.; Grünert, W.; Chaudret, B.; Leitner, W., *ACS Catal.* **2016**, 6 (6), 3719-3726.
123. Jantke, D.; Pardatscher, L.; Drees, M.; Cokoja, M.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E., *ChemSusChem* **2016**, 9 (19), 2849-2854.
124. Zhang, Z.; Hu, S.; Song, J.; Li, W.; Yang, G.; Han, B., *ChemSusChem* **2009**, 2 (3), 234-238.
125. Ahlquist, M. S. G., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, 324 (1), 3-8.
126. de Levie, R., *The Chemical Educator* **2002**, 7 (3), 132-135.
127. Po, H. N.; Senozan, N. M., *Journal of Chemical Education* **2001**, 78 (11), 1499.

8. ANEXOS

8.2 Reação de Hidrogenação de CO₂ com NPs Ir/Ni

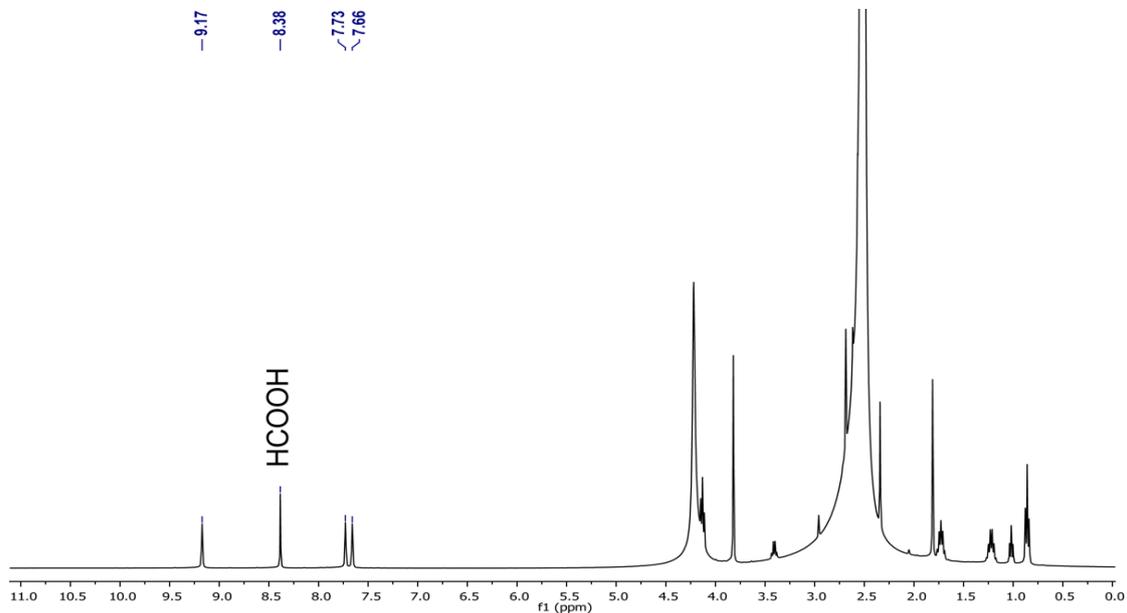


Figura A1: RMN ¹H da reação hidrogenação de CO₂ por NPs Ir/Ni.

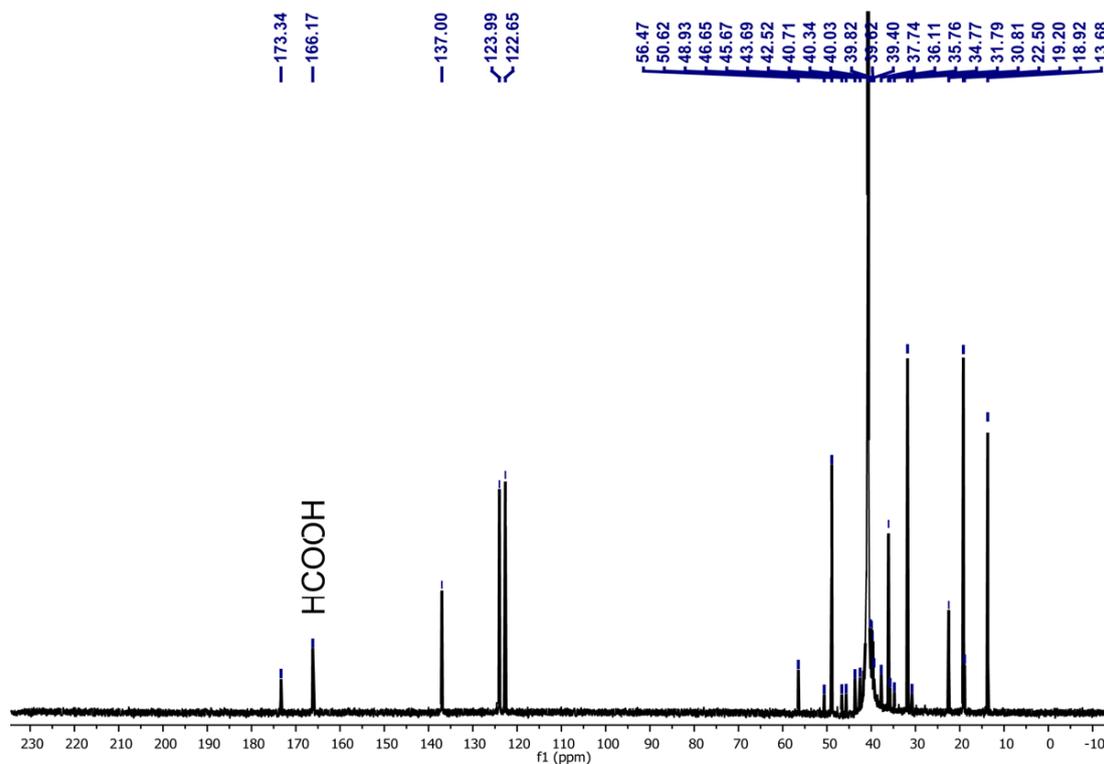


Figura A2: RMN ¹³C da reação hidrogenação de CO₂ por NPs Ir/Ni.

8.3 Hidrogenação de CO₂ Com Complexo do tipo pinça.

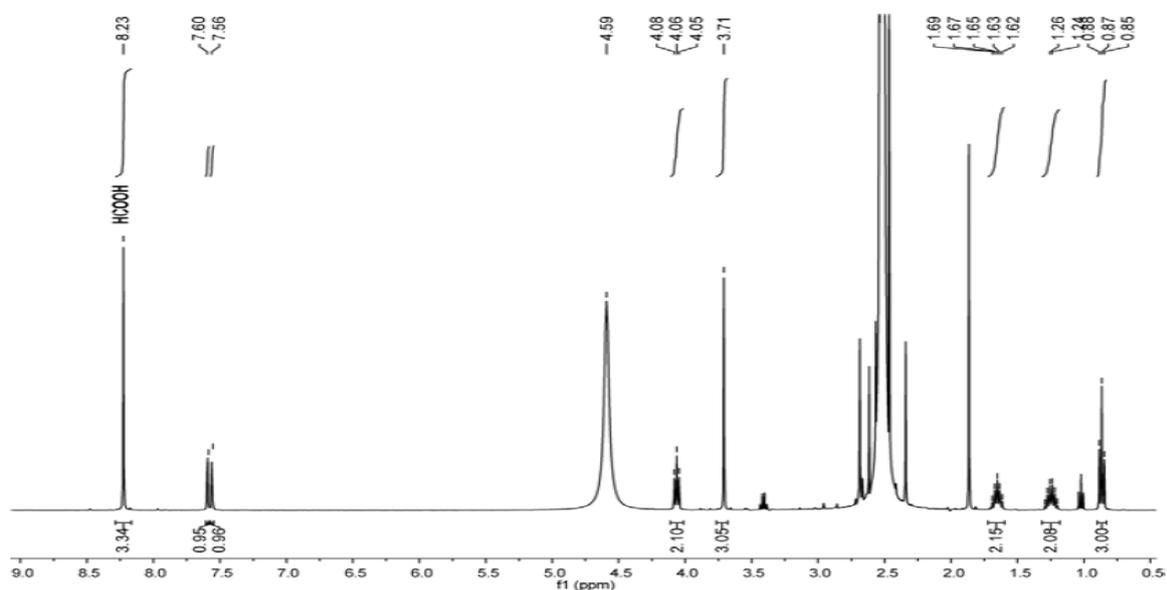


Figura A3: Espectros de RMN ¹H da mistura de reação bruta obtida durante a hidrogenação de CO₂ a 30 °C.

8.4 Análises de RMN dos complexos de Ir.

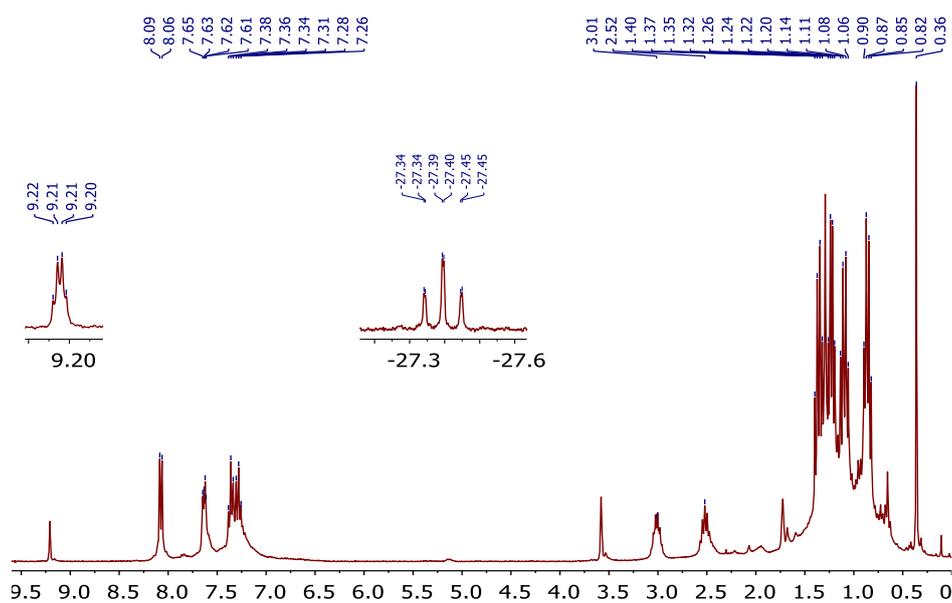


Figura A4: Espectro de RMN de ¹H NMR de [Ir(OCHO)(H){κP,P,Si-Si(Me)(C₆H₄-2-PiPr₂)₂}] **2** em THF-d₈.

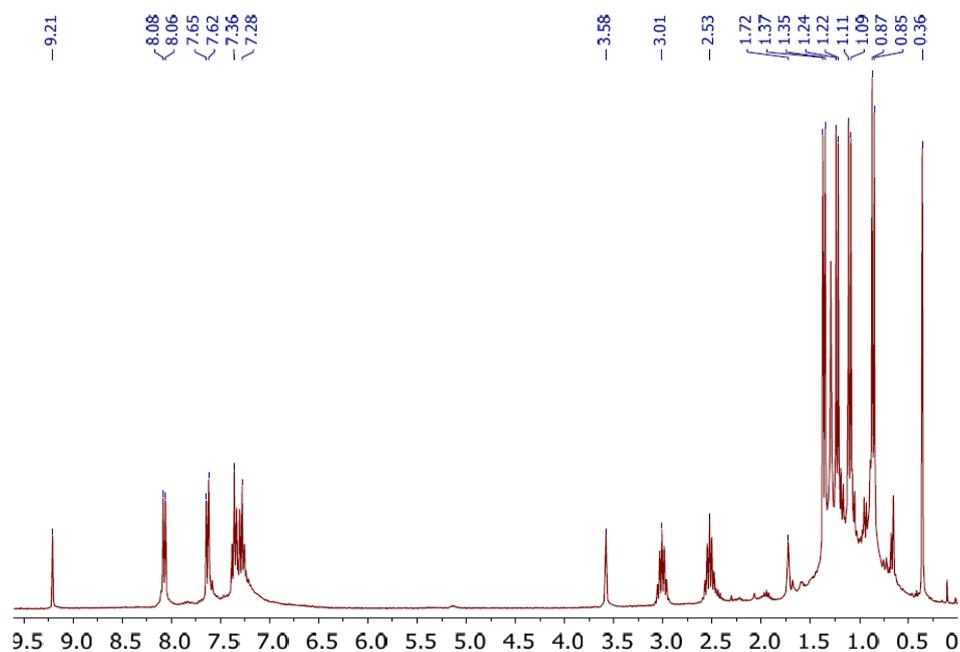


Figura A5: Espectro de RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ de **2** em THF- d_8 .

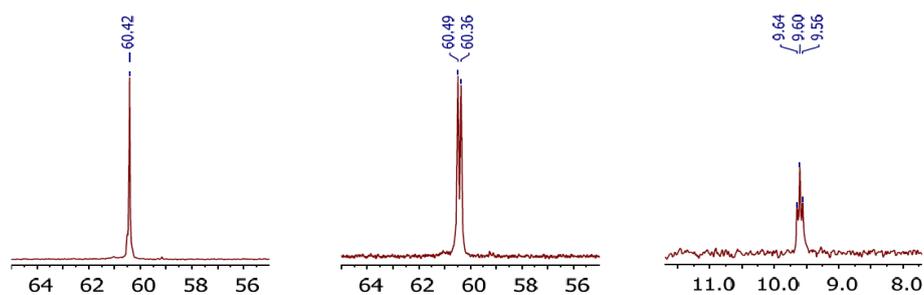


Figura A6: (esquerda) RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, (centro) ^{31}P (acoplado a hidreto) e (direita) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ espectros de **2** em THF- d_8 .

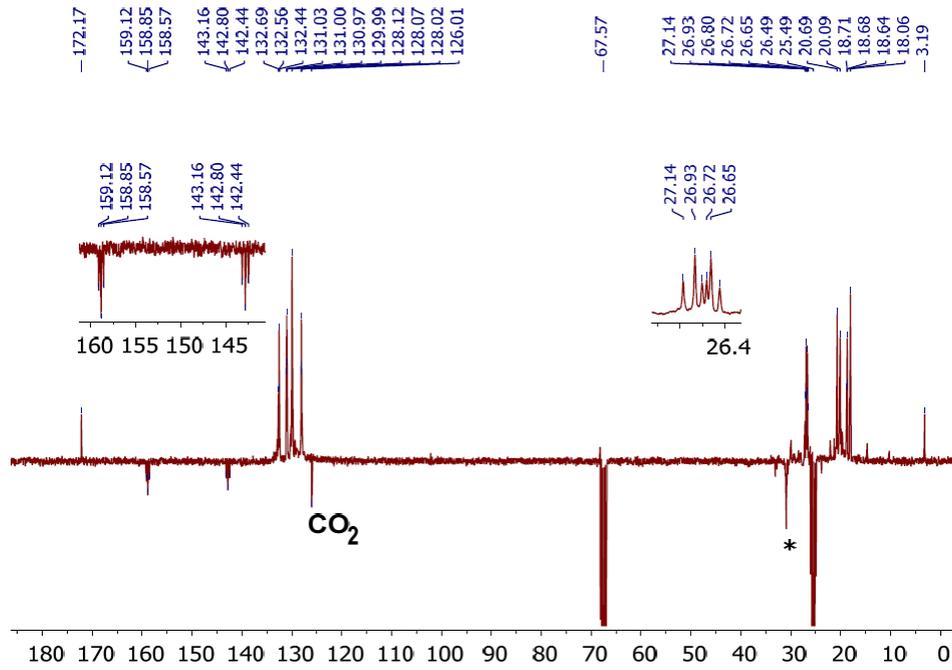


Figura A7: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2** em THF- d_8 . (* impureza).

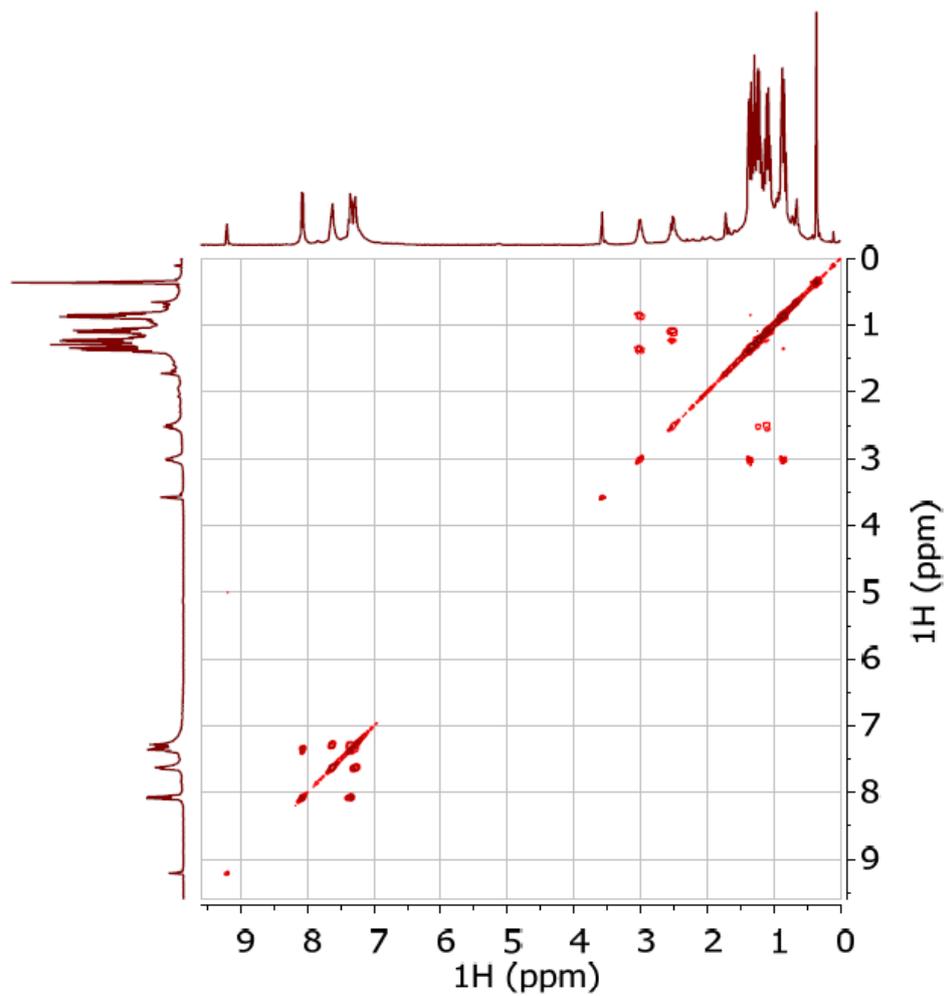


Figura A8: Espectro de RMN ^1H cosy de **2** em THF- d_8 .

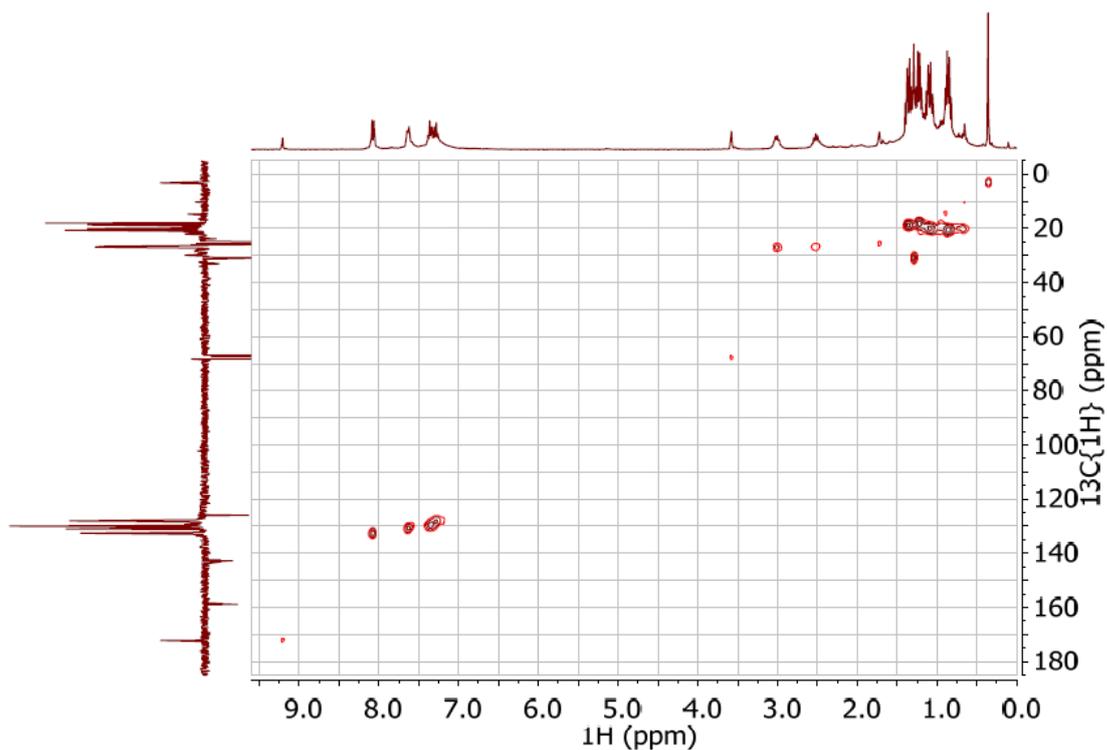


Figura A9: Espectro de RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ hsqc de **2** em THF-d_8 .

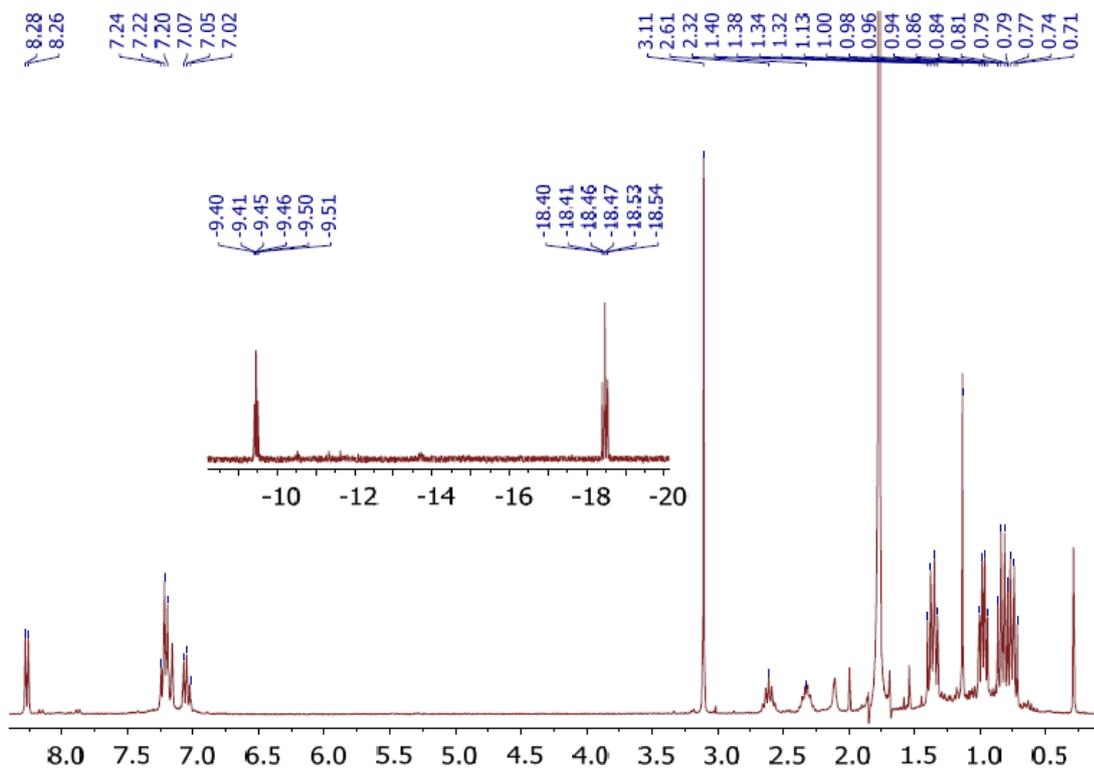


Figura A10: Espectro de RMN de ^1H de $[\text{Ir}(\text{H})_2\{\kappa\text{P},\text{P},\text{Si-Si}(\text{Me})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-P}i\text{Pr}_2)_2\}(\text{DMSO})]$ **3** em C_6D_6 .

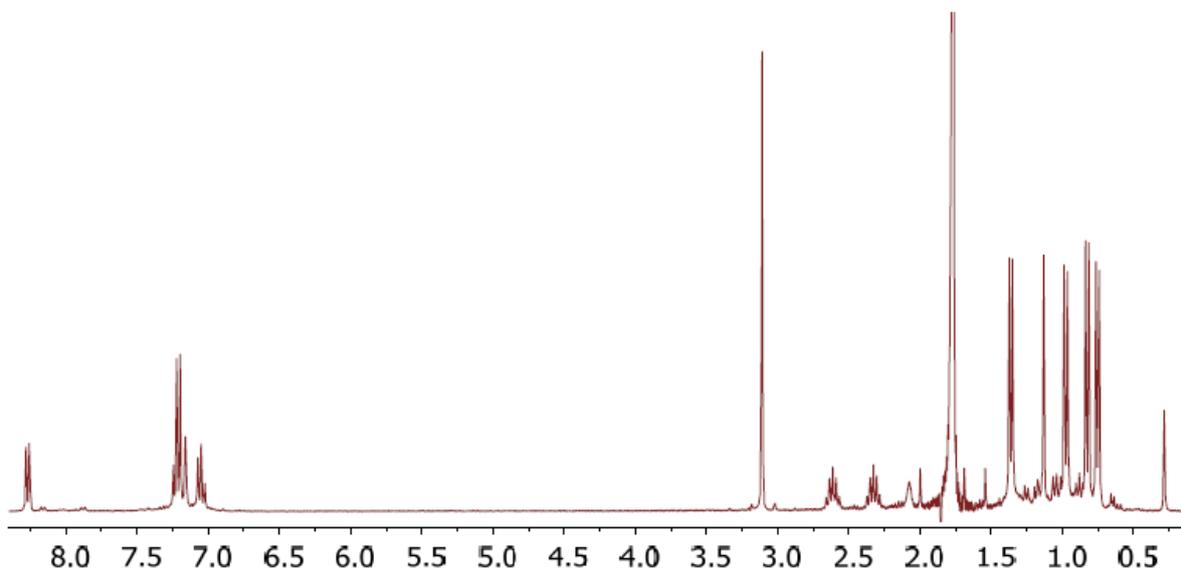


Figura A11: Espectro de RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ de **3** em C_6D_6 .

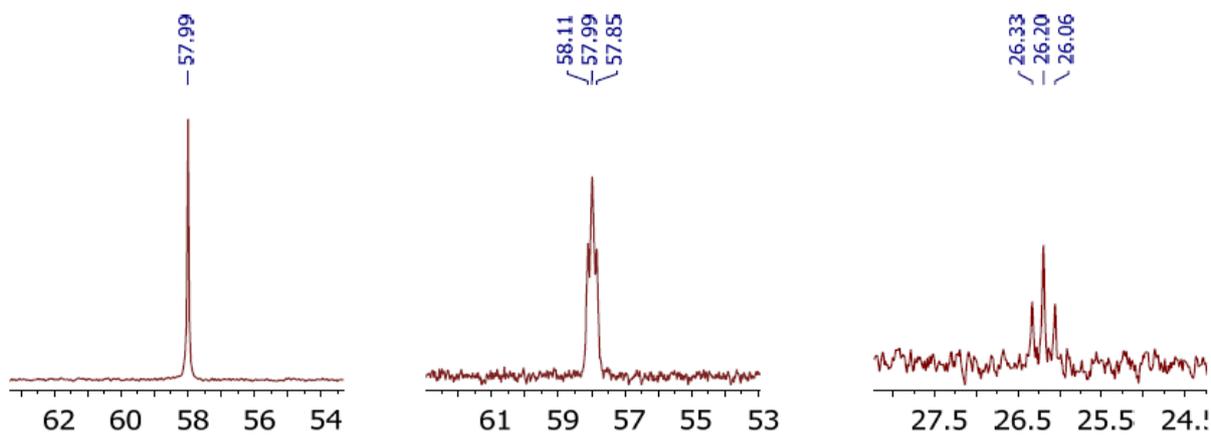


Figura A12: Espectros de RMN de (esquerda) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, (centro) ^{31}P (hidreto acoplado) em C_6D_6 e (direita) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ de **3** em DMSO-d_6 .

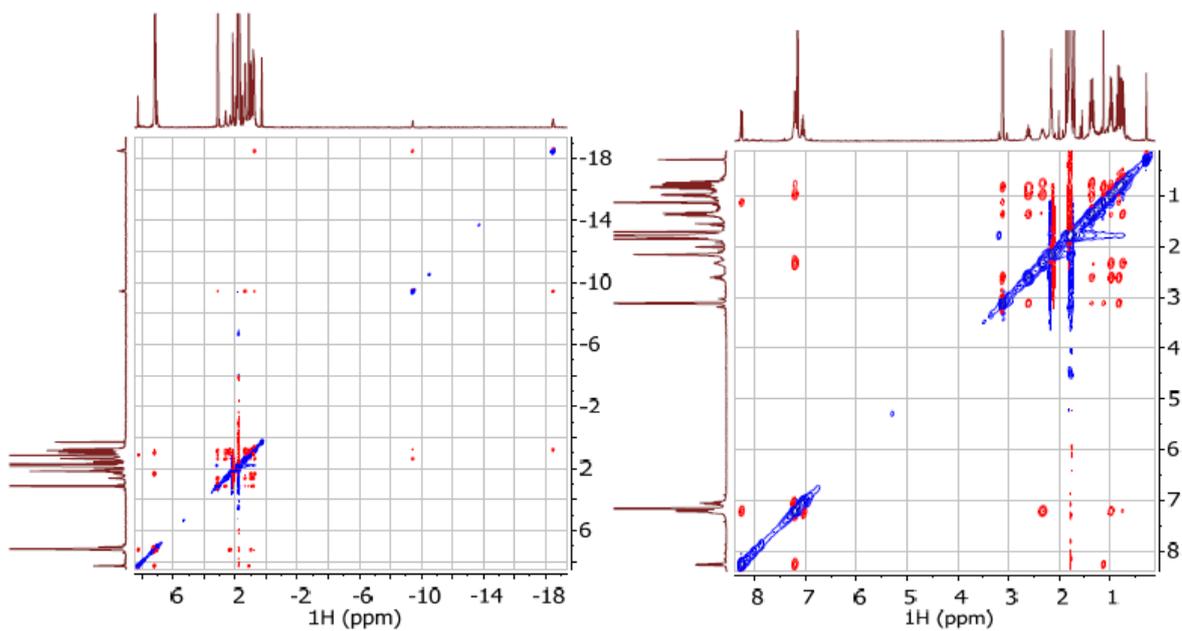


Figura A13: Espectro de RMN de ^1H cosy de **3** em C_6D_6 .

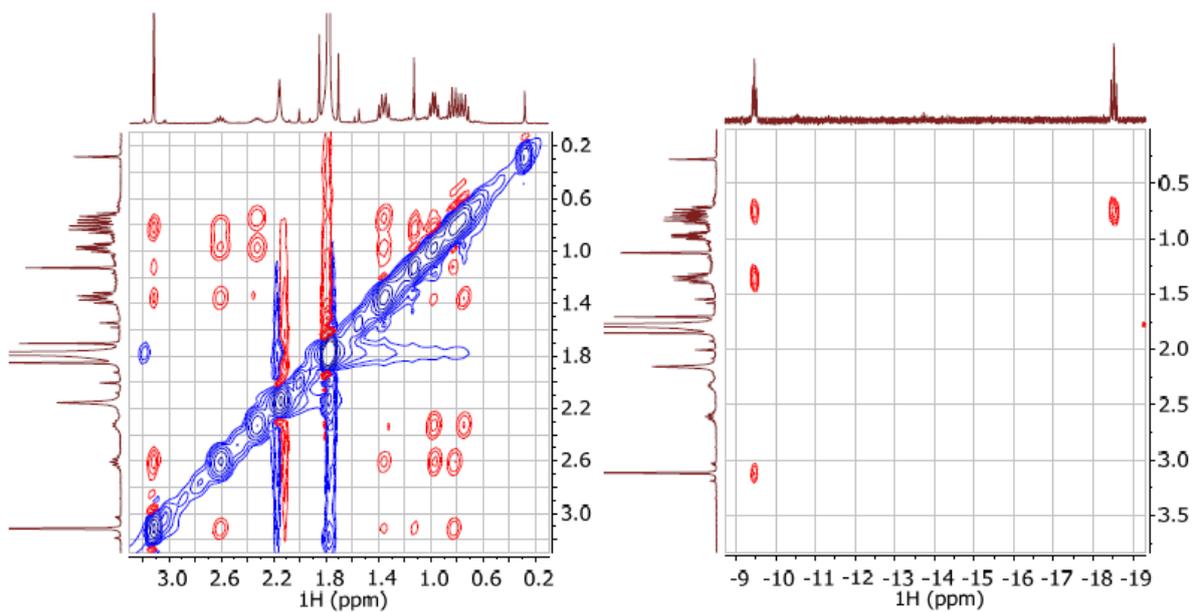


Figura A14: Espectro de RMN de ^1H nOesy de **3** em C_6D_6 .

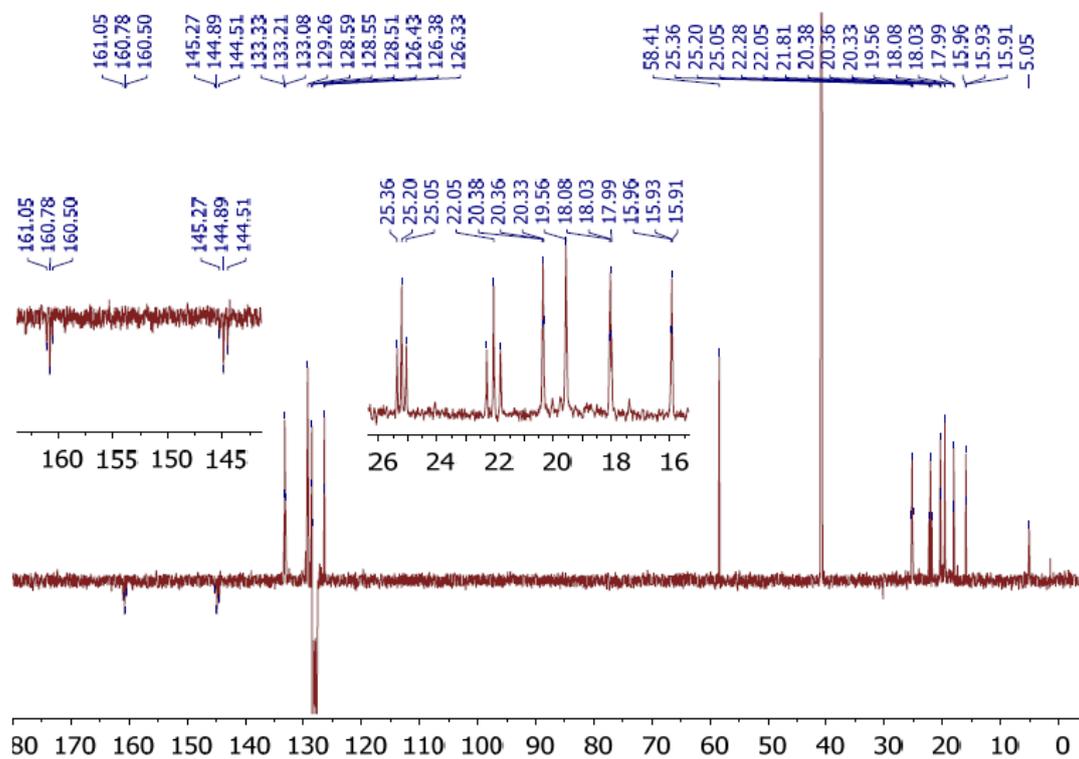


Figura A15: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **3** em C_6D_6 .

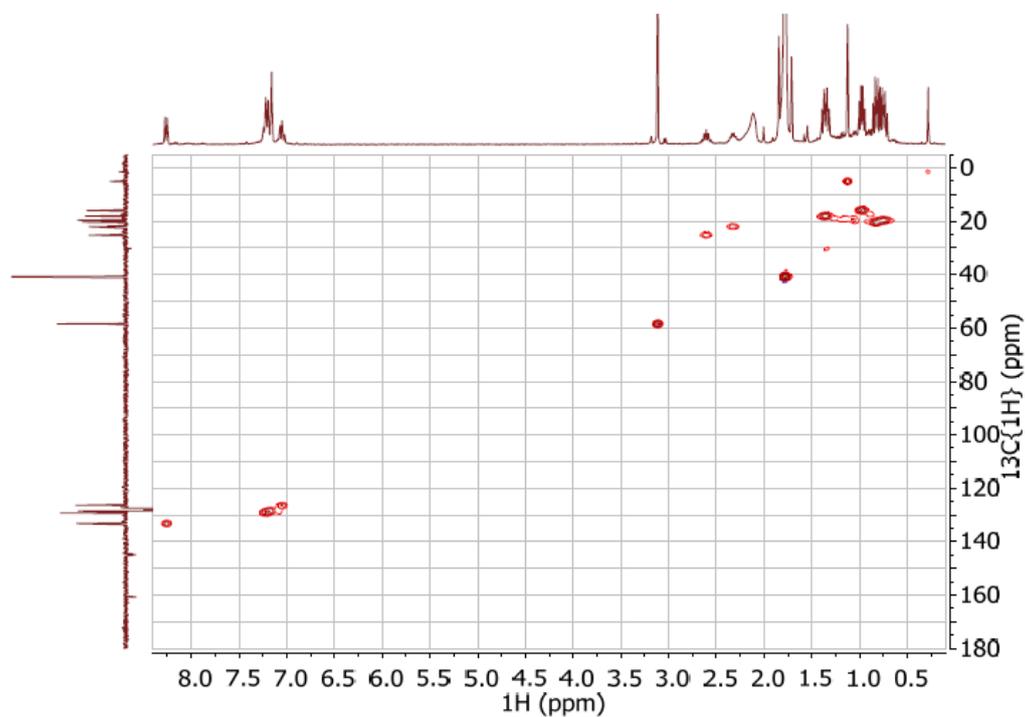


Figura A16: Espectro de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ hsqc NMR de **3** em C_6D_6 .

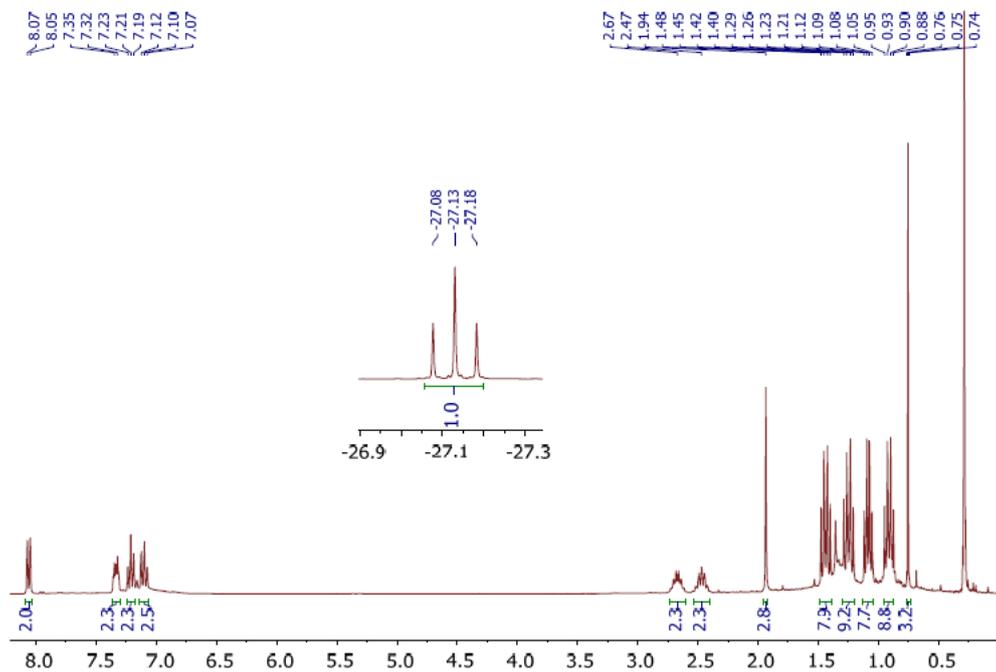


Figura A17: Espectro de RMN ^1H de $[\text{IrH}(\text{O}_2\text{CCH}_3)\{\kappa\text{P,P,Si-Si}(\text{Me})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}2\text{-PiPr}_2)_2\}] \mathbf{4}$ em C_6D_6 a 298 K.

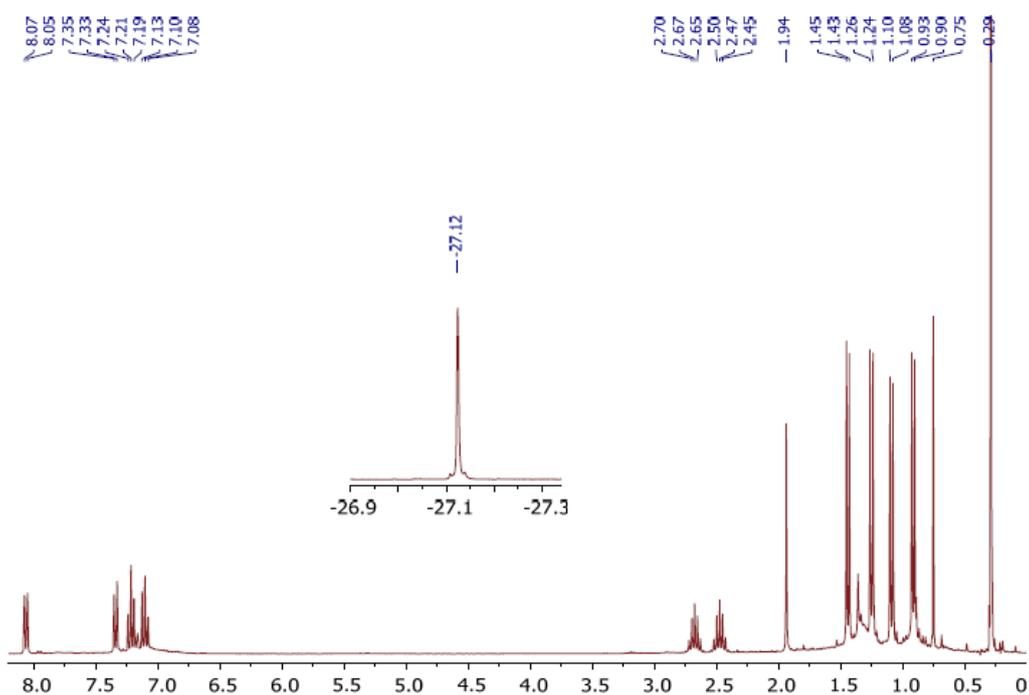


Figure A18: Espectro de RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ de $\mathbf{4}$ em C_6D_6 at 298 K.

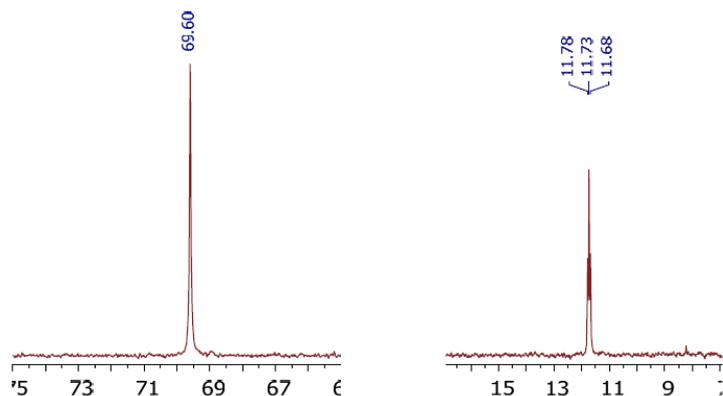


Figura A19: Espectros de RMN (à esquerda) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e (à direita) de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ de **4** em C_6D_6 a 298 K.

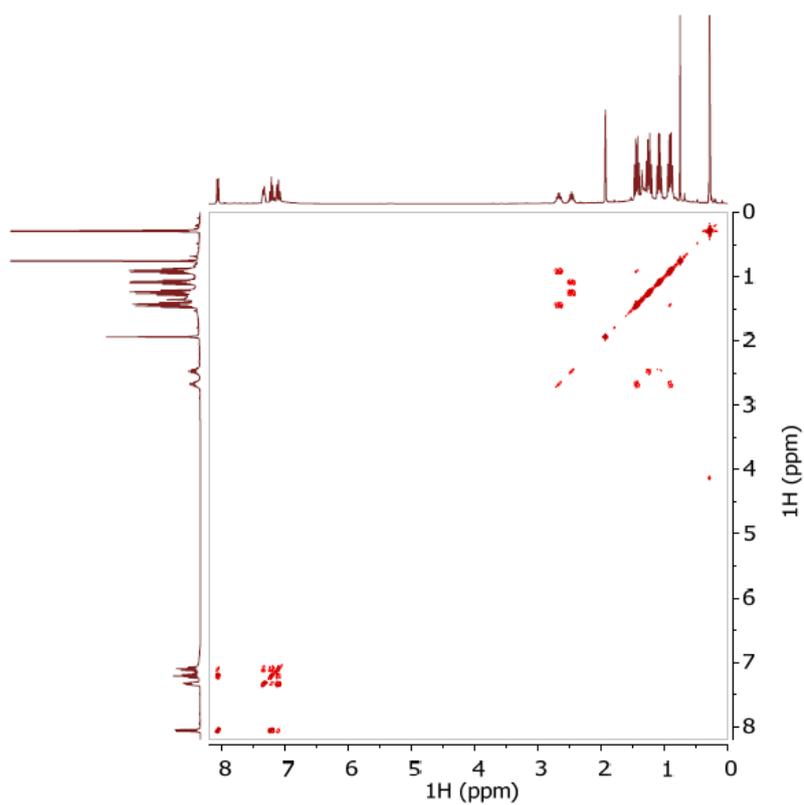


Figura A20: Espectro de RMN na região de baixo campo do ^1H cosy de **4** em C_6D_6 a 298 K.

