



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE CATÁLISE MOLECULAR**



**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO CATALÍTICA DE
NANOPARTÍCULAS DE RUTÊNIO “SUPORTADAS” EM LÍQUIDOS IÔNICOS**

TESE DE DOUTORADO

EDSON TARABAL SILVEIRA

Porto Alegre, julho de 2005.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

À COMISSÃO EXAMINADORA ABAIXO ASSINADA, APROVA A TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO CATALÍTICA DE
NANOPARTÍCULAS DE RUTÊNIO “SUPORTADAS” EM LÍQUIDOS IÔNICOS**

ELABORADA POR:

EDSON TARABAL SILVEIRA

COM O REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
QUÍMICA

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof.: Drº Jaírton Dupont – Orientador – IQ – UFRGS (Porto Alegre-RS)

Prof.: Drº Ernesto Schulz Lang – UFSM (Santa Maria-RS)

Prof.: Dr^a Ione Maluf Baibich – IQ – UFRGS (Porto Alegre-RS)

Prof.: Dr João Henrique Zimnoch dos Santos – IQ – UFRGS (Porto Alegre-RS)

Prof. Drº Paulo Anselmo Ziani Suarez – Unb (Brasília -DF)

Dedico essa tese a minha noiva Andréa Kayser
e ao meu filho Rodrigo Bello Silveira.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço ao professor Dr. Jaírton Dupont pela oportunidade oferecida em seu Laboratório de Catálise Molecular para o desenvolvimento desta tese;

- Aos professores doutores; Ernesto Schulz Lang, Giovanna Machado, Günter Ebeling, Ione Maluf, João Henrique dos Santos, Liane Rossi, Paulo Suarez, Paulo Fichtner, Roberto de Souza e Sérgio Teixeira (Durão) pela contribuição na minha formação como profissional e pessoal;

- A minha mãe dona Geny e aos meus irmãos Carlos Delíbio e Cláudio Roberto, assim como minha cunhada Zaira;

- Aos meus futuros sogro(a) Mirgon e Ignez pelo enorme amparo e atenção nos momentos mais difíceis;

- Ao amigo Marcos Gelesky pela grande convivência, pelo apoio nos momentos mais conturbados e pelas extensas conversas, que às vezes quase acabam em brigas, mas no final sempre se resolviam e eram muito comemoradas e mais, principalmente, pela troca de conhecimentos.

- A amiga Carla W. Scheeren pela fidelidade de sua amizade e pela troca de conhecimentos;

- A minha supervisora da PETROBRAS Sandra Chiaro pela colaboração e atenção durante todo esse trabalho;

- Aos colegas que deram o caminho inicial para os conhecimentos na área de catálise e para a construção desta tese Alexandre Umpierre e Glédison Fonseca;

- Aos meus colegas do Laboratório de Catálise Molecular: Alinne Bernd (Lili), Aline Lopes, Brenno Amaro, Cláudia Cassol, Crestina Consorti, Fabrício Flores, Fabiana Mancilha, Gilber Rosa, Jackson Damiani, Marcelo Stracke, Martina Wust, Pedro da Silva, Vinícius Reis (B1) e Vinícius Alano (B2);

- Aos funcionários do Instituto de Química pela auxílio e em especial a Elga pelo auxílio no início desta jornada;

- Aos meus amigos Marcelo Müller e Valmir Manhago pelo apoio, força e acima de tudo companheirismo por todos esses anos;

- A PETROBRAS pela bolsa.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA TESE

Silveira, E. T.; Umpierre, A. P.; Rossi, L. M.; Machado, G.; Morais, J.; Soares, G. V.; Baumvol, I. J. R.; Teixeira, S. R.; Fichtner, P. F. P.; Dupont, J. The Partial Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene by Nanoscale Ruthenium Catalysts in Imidazolium Ionic Liquids, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3734.

Fonseca, G. S.; **Silveira, E. T.**; Gelesky, M. A.; Dupont, J. Competitive Hydrogenation of Alkyl-Substituted Arenes by Transition-Metal Nanoparticles: Correlation with the Alkyl-Steric Effect, *Advanced Synthesis and Catalysis*, **2005**, 347, 847.

TRABALHO PREMIADO DURANTE A TESE

Silveira, E. T.; Gelesky, M. A.; Fonseca, G. S.; Scheeren, C. W.; Dupont, J. *Nanopartículas de metais de transição em líquidos iônicos: síntese, caracterização e aplicação em reações de hidrogenação*, Prêmio PETROBRAS de Tecnologia (primeira edição), eleito um dos três melhores trabalhos na categoria refino e petroquímica a nível nacional (colocação não divulgada até o momento), Rio de Janeiro – RJ, **2005**.

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 Propriedades dos sistemas catalíticos.....	25
3.1.1 Definição de colóides tradicionais.....	25
3.1.2 Definição de nanopartículas de metais de transição	26
3.2 Métodos de síntese de nanocatalisadores	26
3.3 Agentes estabilizantes de nanopartículas de metais de transição	27
3.3.1 Estabilização eletrostática de metais de transição	28
3.3.2 Estabilização estérea de metais de transição.....	28
3.3.3 Estabilização eletroestérea de metais de transição.....	29
3.4 Líquidos iônicos como agentes estabilizantes de nanopartículas de metais de transição	30
3.5 Mecanismo de formação de nanopartículas de metais de transição	31
3.6 Caracterização das nanopartículas de metais de transição	32
3.7 Aplicação catalítica das nanopartículas.....	33
3.7.1 Hidrogenação de aromáticos	34
3.7.2 Hidrogenação competitiva de monoaquilbenzeno	35
3.8 Nanopartículas de metais de transição	38
3.9 Nanopartículas de rutênio.....	46
4 PARTE EXPERIMENTAL	62
4.1 Métodos gerais	62
4.1.1 Cromatografia em fase gasosa (CG).....	62
4.1.2 Difração de raios X (DRX)	63
4.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	63
4.1.4 Espectroscopia de fotoelétrons (XPS).....	63
4.1.5 Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS)	64
4.2 Sistema utilizado para a síntese das nanopartículas de rutênio.....	65
4.3 Avaliação catalítica	66
4.3.1 Sem solvente	66
4.3.2 Bifásica líquido-líquido.....	67
4.3.3 Reações de hidrogenação competitivas	67
4.4 Síntese dos líquidos iônicos	67
4.4.1 Síntese do cloreto de 1- <i>n</i> -butil-3-metil-imidazólio (BMI.Cl).....	68

4.4.2 Síntese do LI hexafluorofosfato de 1- <i>n</i> -butil-3-metil-imidazólio (BMI.PF ₆)..	68
4.4.3 Síntese do LI tetrafluoroborato de 1- <i>n</i> -butil-3-metil-imidazólio (BMI.BF ₄)..	69
4.4.4 Síntese do LI trifluorometanosulfonato de 1- <i>n</i> -butil-3-metil-imidazólio (BMI.CF ₃ SO ₃)	70
4.5 Síntese do precursor catalítico e das nanopartículas	70
4.5.1 Síntese do (η ⁴ -1,5ciclooctadieno)(η ⁶ -1,3,5ciclooctatrieno) rutênio(0) [Ru(cod)(cot)].....	70
4.5.2 Síntese das nanopartículas de rutênio [Ru(0)] _n .LI	71
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
5.1 Caracterização das nanopartículas de rutênio	74
5.1.1 Difração de raios X (DRX)	74
5.1.2 Difração de área selecionada (DAS)	76
5.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	77
5.1.4 Espectroscopia de fotoelétrons (XPS).....	85
5.1.5 Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS)	86
5.2 Cálculo da estrutura das nanopartículas segundo os números mágicos.....	92
5.3 Reações de hidrogenação catalítica de olefinas e aromáticos	93
5.4 SUBSEÇÃO 1	95
5.4.1 Hidrogenação catalítica de olefinas	95
5.5 SUBSEÇÃO 2.....	105
5.5.1 Hidrogenação catalítica de aromáticos.....	105
5.5.1.1. Estudo da influência do ânion nas nanopartículas de rutênio.....	107
5.5.1.2. Estudo da influência do meio nas nanopartículas de rutênio.....	111
5.5.1.3. Hidrogenação parcial do benzeno para cicloexeno	113
5.5.1.4. Hidrogenação do benzeno e seus derivados monossubstituídos.....	116
5.6 SUBSEÇÃO 3.....	119
5.6.1 Hidrogenação competitiva do benzeno e seus derivados monossubstituídos	119
5.6.1.1. Considerações iniciais	119
5.6.1.2. Hidrogenações Competitivas: Determinação da Constante de Seletividade (S)	120
5.6.1.3. Relações Lineares de Energia Livre (RLEL).....	123
6 CONCLUSÕES:	131
7 REFERÊNCIAS.....	134

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Imagem esquemática de duas nanopartículas estabilizadas eletrostaticamente. A adsorção de íons sobre a superfície da nanopartícula cria uma dupla camada elétrica resultante da repulsão coulombica, impedindo a agregação do material e mantendo a estabilização do sistema.	28
Figura 2. Imagem da interação de duas partículas estabilizadas por polímeros. A região entre as duas partículas contém uma alta concentração de polímeros impedindo a aproximação das partículas e evitando a formação de aglomerados. ⁴	29
Figura 3. Representação da barreira criada pela combinação eletrostática (“inorgânica”; $P_2W_{15}Nb_3O_{52}^{9-}$) e estérea (“orgânica”; Bu_4N^+) para a estabilização de duas partículas de metais de transição (M) resultantes da associação entre a componente do polioxoânion e a componente do cátion tetrabutilamônio. Figura adaptada da referência 4.....	29
Figura 4. Preparação dos sais fundidos à base do cátion 1,3-dialquilimidazólio.	30
Figura 5. Mecanismo para a formação de nanopartículas de irídio. Figura adaptada da referência 39.....	32
Figura 6. Mecanismo clássico de Horiuti-polanyi para a hidrogenação do benzeno pela ação de um metal de transição.....	37
Figura 7. Representação esquemática proposta por Bönnemann das nanopartículas de: A) $[Ti^{0.0,5} THF]$ estabilizadas por THF e B) Mn, Pd ou Pt estabilizadas por tetrahidrotiofeno. Figura adaptada da referência 4.....	38
Figura 8. Micrografia das nanopartículas de irídio $[Bu_4N]_5Na_3[(1,5-COD)Ir \cdot P_2W_{15}Nb_3O_{62}]$ (esquerda) obtidas por MET e histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio das partículas de irídio (direita). Figura adaptada da referência 72.....	39
Figura 9. Modelo proposto por Finke para a estabilização das nanopartículas de irídio através do polioxoânion e Bu_4N^+ . Figura adaptada da referência 3.....	40
Figura 10. Micrografia das nanopartículas de irídio (esquerda) obtidas por MET e histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de irídio (direita). Figura adaptada da referência 13.....	41

Figura 11. Micrografia das nanopartículas de platina (esquerda) obtidas por MET e histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de platina (direita). Figura adaptada da referência 26.	41
Figura 12. Micrografia das nanopartículas de ródio (esquerda) obtidas por MET e histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de ródio (direita). Figura adaptada da referência 74.....	43
Figura 13. Micrografia das nanopartículas de RuO ₂ (esquerda) obtidas por MET, onde se observa os planos cristalinos (imagem ampliada) e histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio destas nanopartículas de RuO ₂ (direita). Figura adaptada da referência 75.....	44
Figura 14. Representação esquemática da síntese das nanopartículas de paládio na presença do BMI.PF ₆ . Figura adaptada da referência 76.....	44
Figura 15. Partes da MET mostrando as nanopartículas de paládio dispersas no LI BMI.PF ₆ , sendo que as amostras foram analisadas antes (esquerda) e depois (direita) da catálise. Figura adaptada da referência 76.....	45
Figura 16. Partes da MET mostrando as nanopartículas de ródio redispersas no LI BMI.PF ₆ , sendo que as amostras foram expostas à excitação com laser antes (esquerda) e depois (direita). Figura adaptada da referência 14.....	46
Figura 17. Micrografia das nanopartículas de rutênio obtidas por MET, o agente estabilizador utilizado foi PVP. Figura adaptada da referência 77.....	47
Figura 18. Microscopia eletrônica de transmissão e histograma de distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de rutênio sintetizadas em PVP. Figura adaptada da referência 78.....	48
Figura 19. Representação dos caminhos reacionais na hidrogenação do citronelal por nanopartículas de rutênio. Figura adaptada da referência 78.	48
Figura 20. Curvas de conversão do citronelal frente à reação catalítica com nanopartículas de rutênio nos correspondentes produtos. Figura adaptada da referência 78.....	49
Figura 21. Microscopia eletrônica de alta resolução das partículas de rutênio estabilizadas por metanol. Figura adaptada da referência	50
Figura 22. Microscopia eletrônica de transmissão e histograma de distribuição do diâmetro médio (d_m) das nanopartículas de rutênio sintetizadas em diferentes misturas de THF/MeOH. a) 95:5, $d_m = 17$ nm; b) 75:25, $d_m = 34$ nm c) 50:50, $d_m = 48$ nm e d) 10:90, $d_m = 86$ nm. Figura adaptada da referência 80.....	51

Figura 23. Segregação hipotética em solução que influencia o controle do crescimento das nanopartículas de rutênio. Figura adaptada da referência 80.	52
Figura 24. Micrografia das nanopartículas de rutênio, à esquerda o agente estabilizador utilizado foi PVP, à direita as partículas estão estabilizadas por agentes aminas ($C_{16}H_{33}NH_2$). Figura adaptada da referência 81.	53
Figura 25. Representação do modelo de Chaudret <i>et al.</i> , onde está demonstrado o possível modo de coordenação da hexadecilamina a partículas de rutênio.	54
Figura 26. Micrografia e histograma de distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de rutênio sintetizadas em octilsilano. Figura adaptada da referência 82.	55
Figura 27. Micrografia das nanopartículas de rutênio, à esquerda o agente estabilizador utilizado foi 1,2-propanodiol, à direita as partículas estão estabilizadas por dodecano tiol. Figura adaptada da referência 83.	56
Figura 28. Micrografia de MET-HR e histograma das nanopartículas de rutênio 5 % em massa em polidimetilfosfazeno, Ru/PDMP. Figura adaptada da referência 27.	57
Figura 29. Microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de rutênio utilizando diferentes agentes estabilizadores. a) partículas com diâmetro de 1,8 nm carregadas positivamente, cujo estabilizante são prótons hidratados, b) partículas com diâmetro de 10 nm, estabilizadas por PVP, c) partículas com diâmetro de 2,2 nm, estabilizadas por etilenodiamina e d) partículas com diâmetro de 1,8 nm, estabilizadas por dodecilamina. Figura adaptada da referência 84.	58
Figura 30. O processo proposto de deslocamento dos íons citratos na superfície das nanopartículas por -SH (ou -NH ₂). (-): íons citratos e (8): SH- (ou NH ₂ -). Figura adaptada da referência 87.	59
Figura 31. Micrografia das nanopartículas de rutênio sintetizadas em BMI.PF ₆ (esquerda) e histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio destas partículas (direita). Figura adaptada da referência 23.	60
Figura 32. Foto do sistema Fischer-Porter modificado imerso em um banho de óleo silicone com o controlador digital e um reservatório de H ₂ .	66
Figura 33. Difratoograma de raios X das nanopartículas de rutênio preparadas em BMI.PF ₆ , [Ru(0)] _n .PF ₆ , após dois meses da síntese.	75

Figura 34. Anéis de difração de elétrons da amostra de nanopartículas de rutênio, sendo à esquerda os dados experimentais e à direita a simulação com um padrão de rutênio.	76
Figura 35. Micrografia eletrônica de transmissão das nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{PF}_6$ mostrando as superestruturas.	77
Figura 36. Histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio das superestruturas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{PF}_6$	78
Figura 37. Micrografia eletrônica de transmissão das nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{PF}_6$	79
Figura 38. Histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{PF}_6$	80
Figura 39. Micrografia eletrônica de transmissão das nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{BF}_4$	81
Figura 40. Histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{BF}_4$	81
Figura 41. Micrografia eletrônica de transmissão das nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{CF}_3\text{SO}_3$	82
Figura 42. Histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{CF}_3\text{SO}_3$	83
Figura 43. Medida de XPS da superfície de nanopartículas de rutênio, onde se observa a energia de ligação de Ru-Ru e Ru-O em eV, com bombardeamento de Ar^+ após a análise.	85
Figura 44. Desenho esquemático do espalhamento de raios X por uma partícula... ..	87
Figura 45. Ilustração esquemática do modelo proposto para a estabilização das nanopartículas de metais de transição pelo líquido iônico BMI.PF ₆ (adotado como exemplo). a) L_m é interpretada como a mais provável distância entre os centros espalhadores de um cristal e sua região de desorientação adjacente. b) L_M é dada como a distância estimada para a camada semidesordenada. Figura retirada da referência 102.	90
Figura 46. Função correlação para o líquido iônico BMI.PF ₆	91
Figura 47. Função correlação obtida para a dispersão contendo as nanopartículas de rutênio no LI BMI.PF ₆	91
Figura 48. Curvas de conversão frente à reação catalítica com nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{PF}_6$ do 1-hexeno para hexano em meio sem solvente (superior) e	

histograma referente ao número de recargas (inferior) nas condições reacionais apresentadas na Tabela 3.	98
Figura 49. Curvas de conversão frente à reação catalítica bifásica com nanopartículas de $[Ru(0)]_n.PF_6$ do 1-hexeno para hexano, reimmobilizadas em $BMI.PF_6$ (superior) e histograma referente ao número de recargas (inferior) nas condições reacionais apresentadas na Tabela 3.....	100
Figura 50. Curvas de conversão frente à reação catalítica bifásica com nanopartículas de $[Ru(0)]_n.PF_6$ do 1-hexeno para hexano, reimmobilizadas em $BMI.BF_4$ (superior) e histograma referente ao número de recargas (inferior), nas condições reacionais apresentadas na Tabela 3.....	101
Figura 51. Curvas de conversão em função do tempo na hidrogenação do ciclohexeno com nanopartículas de (–) $[Ru(0)]_n.PF_6$, (∇) $[Ru(0)]_n.BF_4$ e (7) $[Ru(0)]_n.CF_3SO_3$ em meio sem solvente, nas condições reacionais apresentadas na Tabela 4.	103
Figura 52. Curvas de conversão em função do tempo na hidrogenação do benzeno com nanopartículas de (8) $[Ru(0)]_n.BF_4$, (!) $[Ru(0)]_n.PF_6$ e (–) $[Ru(0)]_n.CF_3SO_3$ em meio sem solvente, nas condições reacionais apresentadas na Tabela 5.	108
Figura 53. Curvas de conversão em função do tempo na hidrogenação do benzeno com nanopartículas de (–) $[Ru(0)]_n.CF_3SO_3$, (!) $[Ru(0)]_n.PF_6$ e (8) $[Ru(0)]_n.BF_4$ em meio $BMI.PF_6$, nas condições reacionais apresentadas na Tabela 5.	108
Figura 54. Curvas de conversão em função do tempo na hidrogenação do benzeno com nanopartículas de (∇) $[Ru(0)]_n.PF_6$, (,) $[Ru(0)]_n.CF_3SO_3$ e (8) $[Ru(0)]_n.BF_4$ em meio $BMI.BF_4$, nas condições reacionais apresentadas na Tabela 5.	109
Figura 55. Curvas de conversão em função do tempo na hidrogenação do benzeno com nanopartículas de (8) $[Ru(0)]_n.BF_4$, (!) $[Ru(0)]_n.PF_6$ e (–) $[Ru(0)]_n.CF_3SO_3$ em meio $BMI.CF_3SO_3$, nas condições reacionais apresentadas na Tabela 5.	109
Figura 56. Curvas de conversão em função do tempo na hidrogenação do benzeno com nanopartículas de $[Ru(0)]_n.PF_6$ nos meios: (∇) sem solvente, (7) $BMI.PF_6$, (X) $BMI.CF_3SO_3$ e (,) $BMI.BF_4$, nas condições reacionais apresentadas na Tabela 5.	111
Figura 57. Curvas de conversão em função do tempo na hidrogenação do benzeno com nanopartículas de $[Ru(0)]_n.BF_4$ nos meios: (∇) sem solvente, (B) $BMI.CF_3SO_3$, (8) $BMI.PF_6$ e (,) $BMI.BF_4$, nas condições reacionais apresentadas na Tabela 5.....	112

Figura 58. Curvas de conversão em função do tempo na hidrogenação do benzeno com nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{CF}_3\text{SO}_3$ nos meios: (8) BMI.PF ₆ , (!) sem solvente, (-) BMI.BF ₄ e (B) BMI.CF ₃ SO ₃ , nas condições reacionais apresentadas na Tabela 5.....	112
Figura 59. Seletividade do cicloexeno na hidrogenação do benzeno por nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{PF}_6$ (6 atm de H ₂ a 75°C).....	115
Figura 60. Curvas de conversão em função do tempo da hidrogenação de monoalquilbenzeno com nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{PF}_6$: (∇) benzeno, (,) tolueno, (8) Etilbenzeno, (7) <i>iso</i> -propilbenzeno e (ψ) <i>terc</i> -butilbenzeno. Condições experimentais reacionais na Tabela 8.	118
Figura 61. Hidrogenação competitiva entre tolueno e outros aromáticos por nanopartículas de rutênio $[\text{Ru}(0)]_n\text{PF}_6$, nas condições reacionais da Tabela 9. A seletividade (<i>S</i>) é o coeficiente angular.	121
Figura 62. Relação entre as conversões relativas e os parâmetros estéreos de Taft (<i>E_S</i>) para reações competitivas entre tolueno e seus derivados monosubstituídos pela ação de nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{PF}_6$, condições reacionais na Tabela 11.	124
Figura 63. Relação entre as conversões relativas e os parâmetros estéreos de Taft (<i>E_S</i>) para reações competitivas entre tolueno e seus derivados monosubstituídos pela ação de Ru(Al ₂ O ₃), condições reacionais na Tabela 11.	125
Figura 64. Relação entre as conversões relativas e os parâmetros estéreos de Taft (<i>E_S</i>) para reações competitivas entre tolueno e seus derivados monosubstituídos pela ação de Ru/C, condições reacionais na Tabela 11.....	125
Figura 65. Relação entre as conversões relativas e os parâmetros estéreos de Charton (<i>v</i>) para reações competitivas entre tolueno e seus derivados monosubstituídos pela ação de nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{PF}_6$, condições reacionais na Tabela 11.	126
Figura 66. Relação entre as conversões relativas e os parâmetros estéreos de Charton (<i>v</i>) para reações competitivas entre tolueno e seus derivados monosubstituídos pela ação de Ru(Al ₂ O ₃), condições reacionais na Tabela 11.	127

Figura 67. Relação entre as conversões relativas e os parâmetros estéreo de Charton (ν) para reações competitivas entre tolueno e seus derivados monosubstituídos pela ação de Ru/C, condições reacionais na Tabela 11..... 127

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos se baseado no cátion 1- <i>n</i> -butil-3-metil imidazólio (BMI).	31
Tabela 2. Correlação entre os dados da literatura e os experimentais em relação ao diâmetro médio das nanopartículas de rutênio e os agentes utilizados no controle do crescimento.	84
Tabela 3. Hidrogenação do 1-hexeno por nanopartículas de [Ru(0)] _n LI.....	96
Tabela 4. Hidrogenação do cicloexeno por nanopartículas de [Ru(0)] _n .LI.....	104
Tabela 5. Hidrogenação do benzeno por nanopartículas de [Ru(0)] _n LI.....	105
Tabela 6. Valores de FR para a soma dos experimentos de variação do ânion das nanopartículas de rutênio nos quatros meios reacionais.....	110
Tabela 7. Hidrogenação parcial do benzeno por nanopartículas de [Ru(0)] _n .PF ₆ e catalisador suportado de Ru(Al ₂ O ₃) em meio sem solvente e em BMI.PF ₆ . ^a	114
Tabela 8. Hidrogenação do benzeno e seus derivados monosubstituídos por nanopartículas de [Ru(0)] _n .PF ₆ . ^a	116
Tabela 9. Hidrogenação competitiva entre tolueno e outros aromáticos por catalisadores metálicos de rutênio mostrando a seletividade (S) determinada.	122
Tabela 10. Hidrogenação competitiva entre tolueno e outros monoalquilbenzenos por catalisadores metálicos mostrando a seletividade (S).....	123
Tabela 11. Logaritmos das conversões relativas obtidas frente às reações de hidrogenação competitivas de monoalquilbenzenos por catalisadores de rutênio correlacionados com os parâmetros estéreo de Taft e Charton.	128
Tabela 12. Coeficientes de correlação (r) e coeficientes angulares (ρ) obtidos da eq. $\log \left(\frac{k_B K_B}{k_A K_A} \right) = \rho E_S$ na hidrogenação competitiva de monoalquilbenzenos.	129

LISTA DE ABREVIATURAS

Å – angström

atm – atmosfera

BF_4^- – ânion tetrafluoroborato

BMI – butilmetilimidazólio

BMI. BF_4 – líquido iônico tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

BMI. PF_6 – líquido iônico hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

BMI. CF_3SO_3 - líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

But – grupamento butila

$^\circ\text{C}$ – graus celsius

CF_3SO_3^- – ânion trifluorometanosulfonato

cm – centímetros

CG – Cromatografia Gasosa

CG-EM - cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

cod – ciclooctadieno

cot – ciclooctatrieno

DAS – Difração de Área Seleccionada

DRX – Difração de Raios X

E_s – parâmetros de Taft

EDS – Espectroscopia de Dispersão de Energia

EtOH – etanol

eV – elétron-Volts

EXAFS – Espectroscopia de Adsorção de Raios X da Estrutura Fina

FR – Frequência de Rotação

g – gramas

MET-HR – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

IV – infravermelho

k – constante cinética da reação

K – constante do equilíbrio de adsorção

L – litros

log – logaritmo

m – metros

M – mol/litro

min. – minutos

Me – grupo metila

MeOH – metanol

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

nm – nanômetros

Ph – grupo fenila

PF_6^- – ânion hexafluorofosfato

Pr – grupo propila

PVP – Polivinilpirrolidona

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

$\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ – haleto de compostos tetraalquilamônio

$[\text{Ru}(0)]_n.\text{LI}$ – nanopartículas de rutênio no estado de oxidação zero estabilizadas pelo líquido iônico

$[\text{Ru}(0)]_n.\text{BF}_4$ – nanopartículas de rutênio preparadas no líquido iônico BMI. BF_4

$[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6$ – nanopartículas de rutênio preparadas no líquido iônico BMI. PF_6

$[\text{Ru}(0)]_n.\text{CF}_3\text{SO}_3$ – nanopartículas de rutênio preparadas no líquido iônico BMI. CF_3SO_3

Ru/C – catalisador de rutênio suportado sobre carvão

$\text{Ru}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ – catalisador de rutênio suportado sobre alumina

s – segundos

S – constante de seletividade

SAXS – Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo

THF – Tetrahidrofurano

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X

λ – comprimento de onda

ρ – coeficiente angular

r – coeficiente de correlação

v – parâmetros de Charton

RESUMO

A decomposição controlada do precursor organometálico [Ru(cod)(cot)] (cod = η^4 -1,5 ciclooctadieno e cot = η^6 -1,3,5 ciclooctatrieno) com hidrogênio molecular disperso em líquidos iônicos, derivados da associação de cátions 1-*n*-butil-3-metilimidazólio com ânions PF₆⁻, BF₄⁻ e CF₃SO₃⁻, leva a formação de nanopartículas de rutênio.

O diâmetro médio destas partículas determinado por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difração de Raios X (DRX) foi de 1,9 – 2,4 e 2,7 nm, respectivamente. A análise por Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS) mostra claramente uma contribuição importante da componente Ru-O indicando a formação de uma camada de passivação nas nanopartículas de rutênio, que desaparece após bombardeamento com Ar⁺. Estudos de Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS) mostram a formação de uma camada semicristalina de líquido iônico em torno das nanopartículas.

Na hidrogenação do 1-hexeno com nanopartículas de [Ru(0)]_n.PF₆ foi possível realizar de 8 e 9 ciclos nos líquidos iônicos BMI.PF₆ e BMI.BF₄, respectivamente. Na hidrogenação do benzeno pela ação de nanopartículas de rutênio verificou-se seletividade para cicloexeno de até 39% a baixas conversões.

Uma série de constantes de velocidades relativas das reações competitivas de hidrogenação de compostos aromáticos monossubstituídos por grupos alquila foram correlacionadas com os parâmetros estéreo de Taft, obtendo-se valores satisfatórios para os coeficientes de correlação. Os resultados mostraram que a velocidade relativa de hidrogenação diminui com o aumento do substituinte alquila.

ABSTRACT

The controlled decomposition of the organometallic precursor [Ru(cod)(cot)] (cod = η^4 -1,5 cyclooctadiene and cot = η^6 -1,3,5 cyclooctatriene) with molecular hydrogen, dispersed in ionic liquids derived of the association of cation 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium with anions PF₆⁻, BF₄⁻ and CF₃SO₃⁻, takes to the formation of ruthenium nanoparticles.

The medium diameter of these particles, determined by Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-ray Diffraction (XRD), was 1,9 - 2,4 and 2,7 nm, respectively. The X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis of such particles clearly show an important contribution of the Ru-O component indicating the formation of a passivated layer in the ruthenium nanoparticles, which it disappears after sputtering with Ar⁺. Moreover, studies of Small Angle X-ray Scattering (SAXS) show the formation of a semi-crystalline layer of ionic liquid around the nanoparticles.

In the hydrogenation of the 1-hexene with nanoparticles of [Ru(0)]_n.PF₆ was possible to recycle them 8 and 9 times in the ionic liquids BMI.PF₆ and BMI.BF₄, respectively. In the benzene hydrogenation by ruthenium nanoparticles cyclohexene selectivity was observed up to 39% at low conversions.

A series of initial reaction relative rates constants obtained from competitive hydrogenation reaction of mono alkyl benzenes was expressed in terms of Taft parameters obtaining a satisfactory correlation coefficients. The results showed that the relative rate of hydrogenation decreases with the increase of the alkyl-substituents.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Considerando-se as questões ambientais e econômicas, as indústrias petroquímicas e de refino buscam o desenvolvimento de catalisadores capazes de executar processos catalíticos com condições mais brandas e com maior eficácia.

Atualmente os catalisadores metálicos suportados são os mais utilizados industrialmente. A atividade desses catalisadores está relacionada a estabilidade térmica e química, assim como a facilidade de separação dos produtos do catalisador e também pela possibilidade de regeneração do catalisador. Essas características são as principais vantagens dos catalisadores heterogêneos em relação aos demais, pois estas características baixam os custos para as indústrias. Os catalisadores heterogêneos são aplicados em vários tipos de reações, no entanto, busca-se uma melhoria na eficiência destes compostos há vários anos. Uma alternativa seria a busca por catalisadores com características diferenciadas em relação ao tamanho, forma e dispersão das partículas metálicas.

Em 1959, o físico Richard Feynman chamou a atenção do mundo científico sobre a possibilidade de desenvolvimento de componentes de alta tecnologia com dimensões muito pequenas, na escala de átomos e moléculas. O físico previu em uma palestra que apesar de não saber como seria possível manipular e controlar materiais em escala tão reduzida poder-se-ia diminuir o tamanho das máquinas e, conseqüentemente, aumentar a velocidade de processamento das informações através da redução dos componentes a escalas atômicas. O visionário, também, previu que as propriedades nestas dimensões deveriam ser diferentes das propriedades da matéria em grande escala e que haveria novos modos de interações e novos tipos de efeitos nesses materiais de dimensões tão pequenas.¹

Após vários anos surge o tema “nanotecnologia”, que durante a última década gerou grande interesse por apresentar características físicas e químicas peculiares. A nanotecnologia pode ser descrita como uma ciência que relaciona a manipulação da matéria ao nível molecular, visando a criação de novos materiais, substâncias e produtos, com uma precisão de átomo a átomo, permitindo uma melhora, sem precedentes na qualidade de fabricação. A nanotecnologia está emergindo como a próxima revolução tecnológica com efeitos sobre todos os aspectos da vida.

Entre as aplicações da nanotecnologia está a síntese de catalisadores em pequenas dimensões a fim de aumentar a eficiência catalítica. Estando esse fato relacionado ao maior número de sítios catalíticos expostos. A síntese de catalisadores metálicos em dimensões nanométricas tem sido amplamente estudada.^{2, 3, 4, 5} Considera-se como nanopartículas de metais de transição os materiais com uma pequena faixa de distribuição de diâmetro, composição bem definida, síntese reprodutível, facilidade de ser isoláveis e redissolvidas em solventes orgânicos e ainda apresentarem superfícies limpas.³

Nanopartículas de metais de transição podem apresentar um estado intermediário entre um sistema molecular e um sistema metálico.⁶ As propriedades ópticas e eletrônicas são únicas, de tal maneira que esta nova classe de materiais, tem sido descrita como sendo um novo estado da matéria. Desta forma, as propriedades físicas e químicas das nanopartículas diferem drasticamente daquelas do mesmo material enquanto sólido estendido ou aglomerado metálico. Estas diferenças nas propriedades influenciam o desempenho do catalisador, o qual pode ser fortemente dependente do tamanho, forma, estrutura da superfície e composição das partículas.

O controle do crescimento das nanopartículas só é possível cineticamente, e através de agentes estabilizantes, sendo que, os mais utilizados são os sais de amônio quaternários, polioxoânions, polímeros e surfactantes. A estabilização pode ser provida de três formas principais: (1) eletrostática, (2) estérea ou (3) eletroestérea. A estabilização eletrostática é obtida pela coordenação de espécies aniônicas, podendo ser haletos, carboxilatos ou polioxoânions. Os resultados das interações dos átomos metálicos da superfície com as espécies aniônicas ocorrem via a formação de uma dupla camada elétrica que causa uma repulsão coulombiana entre as partículas, impedindo que ocorra uma aglomeração do material. A estabilização estérea é obtida através da presença de grupos volumosos, tipicamente materiais orgânicos, os quais impedem a aproximação das nanopartículas, evitando a aglomeração do material nanoparticulado. Como exemplo de estabilizantes estéreos orgânicos destacam-se os polímeros, os dendrímeros e os cátions alquilamônio volumosos.^{7, 8, 9, 10} A terceira forma de estabilização a eletroestérea ocorre pela combinação das duas primeiras, os exemplos mais importantes são os polioxoânions e os líquidos iônicos.^{11, 12, 13}

No contexto atual buscam-se, cada vez mais, novos meios reacionais para a síntese e estabilização de nanopartículas de metais de transição, que sejam “solúveis”, sendo os mais estudados, solventes orgânicos, surfactantes e a água.² Os líquidos iônicos (LIs) surgem como possíveis meios para a preparação e estabilização de nanopartículas de metais de transição. Tais LIs, derivados da combinação do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio com ânions fracamente coordenantes, destacam-se pela sua pronunciada estrutura organizada e são descritos como supramoléculas poliméricas, podendo portanto, serem utilizadas para a preparação de nanoestruturas altamente organizadas. Este fato sugere que a combinação intrínseca de alta carga e o impedimento estérico desses sais pode criar tipos de estabilização eletrostática ou estérica de nanopartículas de metais de transição, similares ao modelo proposto na estabilização de nanoestruturas por polioxoânion ou por sais de tetraalquilamônio.¹⁴

A catálise promovida por nanopartículas de metais de transição através da utilização do líquido iônico (LI) como agente estabilizador abre fronteira para a investigação de novos sistemas catalíticos altamente ativos e seletivos, demonstrando assim, ser um dos métodos que melhor aproxima-se do conceito de economia atômica (máxima incorporação dos reagentes nos produtos com alta atividade e seletividade).¹⁵ Na maioria dos casos, estas nanopartículas são catalisadores excelentes para a hidrogenação de aromáticos e podem ser preparadas através da redução ou da decomposição por hidrogênio molecular de sais ou complexos organometálicos dispersos nos LIs.¹⁶

A presente tese faz parte de um conjunto de trabalhos que vem se desenvolvendo junto ao laboratório de catálise molecular na área de síntese e aplicação de nanocatalisadores utilizando metais nobres como Ir, Rh, Pt e Pd. O nanocatalisador utilizado para esse trabalho foi o rutênio, pois, esse elemento destaca-se por apresentar um grande potencial aplicado como catalisador na redução seletiva de compostos carboxílicos e na hidrogenação parcial do benzeno para cicloexeno.¹⁷ No entanto, existem poucos artigos publicados de síntese e atividade catalítica em nanoescala de partículas estáveis de rutênio.¹⁸

CAPÍTULO 2

2 OBJETIVOS

O objetivo desta tese foi investigar o emprego dos LIs como agentes estabilizadores de nanopartículas de rutênio e as propriedades catalíticas destes novos materiais. Para tanto foram estabelecidas as seguintes estratégias:

Sintetizar nanopartículas de rutênio “suportadas” em LIs;

Caracterizar morfológicamente e estruturalmente as nanopartículas através de métodos convencionais como DRX, MET, SAXS e XPS;

Aplicação catalítica das partículas de rutênio na hidrogenação de olefinas e aromáticos;

CAPÍTULO 3

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica desta tese consiste: em definir as propriedades dos sistemas catalíticos, apresentar os principais métodos de síntese de nanocatalisadores, mostrar como se pode controlar o crescimento nestes nanomateriais através de estabilizações, utilizar os LIs como agentes estabilizantes de nanopartículas de metais de transição, citar o mecanismo proposto para a formação de nanopartículas de metais de transição, bem como abordar as caracterizações e aplicações destes materiais e ainda um breve resumo dos principais artigos de nanopartículas de metais de transição e em especial do rutênio como nanocatalisador, o qual é o tema de estudo deste trabalho.

3.1 Propriedades dos sistemas catalíticos

A eliminação de compostos aromáticos e heteroaromáticos das diferentes frações do petróleo através de processos catalíticos mais brandos (temperatura e pressão de trabalho) e eficientes continua sendo um dos principais problemas a serem resolvidos na indústria do petróleo, devido às legislações ambientais vigentes e do ponto de vista econômico.¹⁹ Neste sentido, a nanocatálise pode gerar catalisadores alternativos para estes processos, atuando em condições reacionais mais brandas. As vantagens dos nanomateriais estão intimamente dependentes da alta relação existente entre a área e o volume dessas partículas que se encontram em dimensões nanométricas. Isso possibilita a obtenção de materiais com características interessantes para uma infinidade de aplicações, tais como: detectores de radiação, fotoquímica, fotocatalise, cerâmicas, catalisadores e outras.²⁰ Dentro da área da catálise por metais de transição podemos separar os catalisadores em colóides tradicionais e nanopartículas.

3.1.1 Definição de colóides tradicionais

O termo colóide tem uma grande abrangência e, dependendo do autor, as definições podem ter pequenas diferenças. Segundo Hiemenz²¹ colóides são sistemas que apresentam duas ou mais fases, onde a fase dispersa está na escala

de 1 nm a 1 μm . Para Schukin²² os colóides são sistemas heterogêneos e polifásicos, no qual a fase dispersa é representada por partículas cujas dimensões se encontram na faixa do micron e que são bem maiores do que os sistemas moleculares. Conceitos mais atuais de colóides de metais de transição são redefinidos e apresentados por Finke.³ Segundo o autor as principais propriedades nestes materiais são apresentar pouca definição na composição molecular, serem maiores do que 10 nm (100 Å), não serem isoláveis ou redissolúveis, não ser solúveis em solventes orgânicos, porém, solúveis em água, e pouca reprodutibilidade na síntese e na atividade catalítica. Os colóides de metais de transição podem ser definidos como catalisadores heterogêneos.

3.1.2 Definição de nanopartículas de metais de transição

Segundo Finke³ as nanopartículas de metais de transição se diferem dos colóides clássicos pelos seguintes aspectos: apresentam uma pequena faixa de distribuição que varia de 1 a 10 nm (10-100 Å), composição bem definida, síntese reprodutível (mantendo-se o controle do tamanho, forma e composição), são isoláveis e redissolvidas, são “solúveis” em solventes orgânicos e as superfícies são limpas (ausente de X^- , O^{2-} , OH^- , H_2O , onde X^- são halogênios).

A aplicação de catalisadores como nanopartículas de metais de transição para reações de hidrogenação tem sido vastamente pesquisada. Como exemplo destes catalisadores destacam-se nanopartículas de Ru, Rh, Ir, Pt e Pd que apresentam relevantes atividades e seletividades sobre vários substratos.^{23, 24, 25, 26}

As nanopartículas de metais de transição podem ser classificadas como materiais que estão no limite entre os catalisadores homogêneos e os catalisadores heterogêneos, pois, apresentam características ora de sistema homogêneo, ora de sistema heterogêneo.⁴

3.2 Métodos de síntese de nanocatalisadores

A obtenção de sistemas nanoparticulados pode se dar pelo método físico ou químico. Os métodos físicos se caracterizam por partir de um material em grande escala e através deste processo obter-se um material na dimensão nanométrica.

Pela utilização de um método físico foi possível escrever o logotipo da IBM com átomos individuais de xenônio adsorvidos em uma superfície de níquel.²⁷

Os métodos químicos são os mais utilizados para a obtenção de nanomateriais, pois, possibilita um maior controle no *design* da estrutura a ser montada. Os processos químicos são conhecidos como *atom up*, ou seja, o material nanoparticulado é construído átomo após átomo, com um extremo controle na organização deste material, gerando um sistema que possibilita a reprodutibilidade, bem como a obtenção de materiais com um alto controle na forma e tamanho.²⁸

Dentre os vários processos químicos de obtenção de nanopartículas de metais de transição pode-se destacar a redução ou decomposição por hidrogênio molecular, que consiste no tratamento de uma solução do sal de metal na presença de um agente estabilizante, seguida pela redução à temperatura elevada. Este método é geralmente satisfatório para compostos inorgânicos, mas não para precursores organometálicos, pois, esses são instáveis a temperaturas altas e necessitam de condições reacionais brandas.²⁷

3.3 Agentes estabilizantes de nanopartículas de metais de transição

O tipo de interações existentes entre a superfície metálica e os agentes estabilizantes são pouco estudados. No entanto, sabe-se que estas interações influenciam na cinética de crescimento, sendo este crescimento o fator determinante na síntese de nanopartículas. Portanto, o agente estabilizante é fundamental, pois é este quem impede o crescimento das partículas com o passar do tempo, evitando a aglomeração e a formação de estruturas maiores do tipo *bulk* ou aglomerados. A aglomeração das nanopartículas ocorre porque estes materiais são termodinamicamente instáveis.⁴

Pode-se classificar em três formas os agentes estabilizantes de nanopartículas de metais de transição: estabilização eletrostática, estabilização estérea e estabilização eletroestérea.

3.3.1 Estabilização eletrostática de metais de transição

As nanopartículas quando dispersas em um meio líquido polar são, via de regra, dotadas de cargas superficiais. A formação destas está associada a duas principais causas: a primeira está vinculada à presença de grupamentos iônicos na superfície e a segunda com a possibilidade de adsorção de íons, surfactantes iônicos ou polieletrólitos. As partículas de mesma carga se repelem devido às forças originadas pelo momento dipolar ou dipolo induzido. Essas forças se tornam significativas à medida que as partículas se aproximam umas das outras até que esta distância esteja na ordem de grandeza da escala atômica, desta forma, as partículas neutras podem ser estabilizadas por adição de espécies como sais de amônio quaternário, polioxoânion e surfactantes.²⁹ Um exemplo bem característico deste tipo de estabilização ocorre com partículas de ouro, as quais foram preparadas pela redução de um sal inorgânico na presença de citrato de sódio.³⁰

A Figura 1 ilustra o modelo eletrostático de uma forma simplificada mostrando as interações existentes entre as partículas.

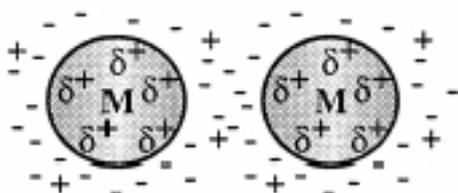


Figura 1. Imagem esquemática de duas nanopartículas estabilizadas eletrostaticamente. A adsorção de íons sobre a superfície da nanopartícula cria uma dupla camada elétrica resultante da repulsão coulombica, impedindo a agregação do material e mantendo a estabilização do sistema.³

3.3.2 Estabilização estérea de metais de transição

A estabilização estérea é obtida pela presença de grupos volumosos, tipicamente materiais orgânicos, os quais estão adsorvidos na superfície metálica e impedem a aproximação das entidades de nanopartículas, evitando o aglomeramento do material “nanoparticulado”.

A Figura 2 mostra o modelo estéreo, de uma forma simplificada, onde se visualiza as interações existentes entre as partículas.

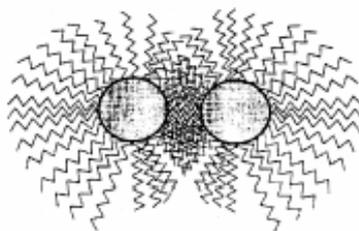


Figura 2. Imagem da interação de duas partículas estabilizadas por polímeros. A região entre as duas partículas contém uma alta concentração de polímeros impedindo a aproximação das partículas e evitando a formação de aglomerados.⁴

3.3.3 Estabilização eletrostérea de metais de transição

Finke *et al.*³ estudaram agentes estabilizantes que apresentam, ao mesmo tempo, os dois tipos de estabilização eletrostática e estérica, como está apresentado na figura abaixo.

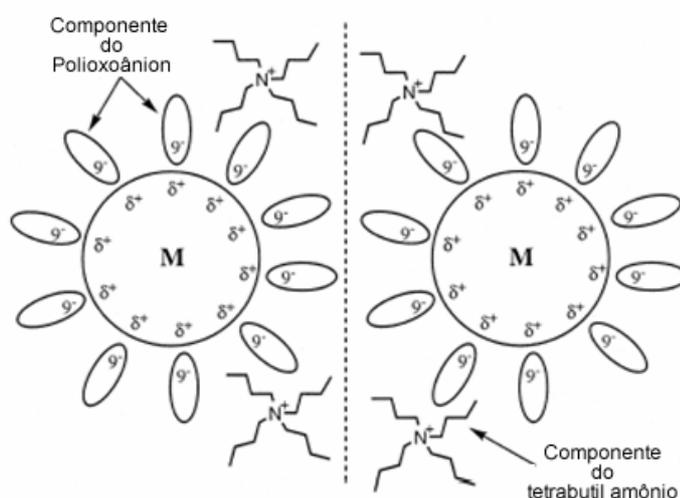


Figura 3. Representação da barreira criada pela combinação eletrostática (“inorgânica”; $P_2W_{15}Nb_3O_{52}^{9-}$) e estérica (“orgânica”; Bu_4N^+) para a estabilização de duas partículas de metais de transição (M) resultantes da associação entre a componente do polioxoânion e a componente do cátion tetrabutílamônio. Figura adaptada da referência 4.

3.4 Líquidos iônicos como agentes estabilizantes de nanopartículas de metais de transição

Como foi descrito anteriormente, existem vários tipos de agentes estabilizadores. A partir destes materiais, buscou-se no laboratório de catálise molecular um novo agente estabilizador, sendo os LIs a alternativa encontrada.

Em 1995 foram desenvolvidos novos LIs estáveis ao ar e mantendo-se na forma líquida em ampla faixa de variação de temperatura. Estes líquidos iônicos, derivados principalmente da associação dos cátions 1,3-dialquilimidazólio e ânions fracamente coordenantes (Figura 4), foram empregados como solventes não aquosos com grande sucesso numa série de reações catalíticas, como hidrogenação de alcenos e dienos, ciclodimerização do butadieno e hidrodimerização de dienos.³¹

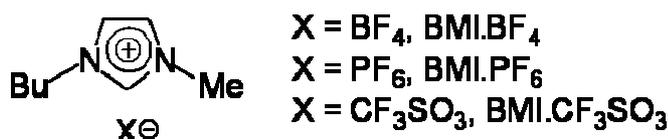


Figura 4. Preparação dos sais fundidos à base do cátion 1,3-dialquilimidazólio.

Esta classe de compostos apresentaram, como principal característica, a possibilidade de imobilização do catalisador devido ao seu caráter iônico. Isso facilita a separação do complexo de metal de transição dos produtos de reação, já que estes devem se encontrar, preferencialmente, na fase orgânica do sistema bifásico. Na maioria dos casos, a fase catalítica pode ser reutilizada em várias recargas sem perder a sua eficiência (atividade e seletividade).

Na Tabela 1 são apresentados alguns dados das propriedades físico-químicas dos líquidos que podem torná-los compostos ecologicamente aceitáveis.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos se baseado no cátion 1-*n*-butil-3-metil imidazólio (BMI).

X ⁻	T (°C) ^a	η_{30} (P) ^b	D_{30} (g.mL ⁻¹) ^c	k_{60} (S.cm ⁻¹ .10 ⁻²) ^d
BF ₄ ⁻	- 81	2.33	1.15	0.864
PF ₆ ⁻	-61	3.12	1.37	0.656
CF ₃ SO ₃ ⁻	16 ^e	0.9 ^e	1.29 ^e	0.37 ^e

^aT = transição vítrea. ^b η_{30} = viscosidade a 30°C. ^c D_{30} = densidade a 30°C. ^d k_{60} = condutividade elétrica a 60°C. ^e medida do experimento a 20°C.

Existem indícios de que estes meios iônicos não agem como solventes usuais. Processos de solvólise e solvatação são raros e pouco estudados e existem vários indicativos de que estes meios viscosos e densos são capazes de estabilizar espécies organometálicas pouco usuais e não detectáveis em meios clássicos.

Os LIs são aplicados em áreas como síntese organometálica, catálise e eletroquímica e uma quarta área de aplicação está surgindo, que é a síntese de sólidos nanoestruturados, que serve para fabricar nanoobjetos (partículas e fibras) ou para a modelação de nanoporos e nanocanais no estado sólido. Os LIs são incomparáveis na sua adaptabilidade em relação a outras moléculas por apresentarem características únicas, sendo assim, os LIs são ferramentas fundamentais com alto potencial na preparação de uma nova geração de nanoestruturas químicas.³²

3.5 Mecanismo de formação de nanopartículas de metais de transição

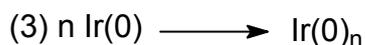
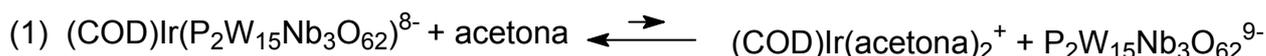
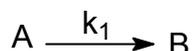
Um dos grupos que mais se deteve no estudo sobre o mecanismo das nanopartículas de metais de transição foi o de Finke e colaboradores. Foram publicados vários artigos elucidando os fenômenos de formação e estabilização de nanopartículas.^{33, 34, 35, 36, 37} A seguir será apresentado esquematicamente o modelo adotado por esse autor.³⁸

Na Figura 5 está demonstrado resumidamente, as seguintes etapas do mecanismo de formação de nanopartículas de irídio:

a) Nucleação: (A → B), nesta etapa verificamos três passos (reação 1, 2 e 3), sendo que as duas primeiras reações ocorrem muito lentamente e a terceira ocorre com uma velocidade muito maior do que as anteriores.

b) Crescimento de Superfície autocatalítico: ($A + B \rightarrow 2 B$), esta etapa é uma consequência das anteriores e possui um crescimento de superfície rápido e autocatalítico, como sugere o nome.

a) Nucleação



b) Crescimento de Superfície Autocatalítico

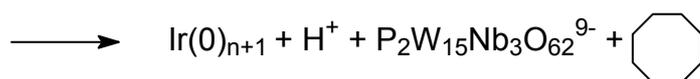
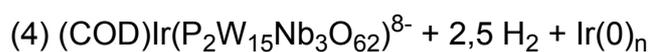
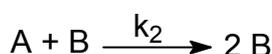


Figura 5. Mecanismo para a formação de nanopartículas de irídio. Figura adaptada da referência 39.

Uma possibilidade de mecanismo para nanopartículas de metais de transição é considerar que as reações catalisadas por esses materiais seguem um caminho semelhante aos clássicos catalisadores heterogêneos, pois, esses sistemas apresentam uma grande complexidade e, conseqüentemente, é muito difícil determinar o mecanismo desses processos. Assumindo-se que nas reações de hidrogenação de aromáticos o provável mecanismo seja semelhante ao das reações onde se utiliza catalisador heterogêneo, foi possível determinar que a hidrogenação de benzeno através nanopartículas de ródio solúveis em água é de primeira ordem para hidrogênio molecular e de ordem zero para benzeno.³⁹

3.6 Caracterização das nanopartículas de metais de transição

Há vários métodos de caracterização de nanopartículas. Entre os principais métodos utilizados podemos destacar as técnicas de Difractometria de Raios X

(DRX), Espectroscopia de Adsorção de Raios X (EXAFS), Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS), Microscopia Eletrônica de Transmissão ou de Alta Resolução (MET/MET-HR) e a Espectroscopia de Dispersiva de Energia (EDS). Essas técnicas podem ser utilizadas para determinar características como morfologia, cristalinidade, diâmetro médio, área superficial, composição da superfície, estado da superfície dos materiais nanoparticulados. As técnicas de MET e DRX se destacam para determinar a morfologia, cristalinidade e diâmetro médio das nanopartículas. Já para se determinar a área superficial se destaca a técnica de adsorção de gases como BET (Brunauer-Emmett-Teller). A técnica de XPS se destaca para determinação da composição e estado da superfície de partículas.

3.7 Aplicação catalítica das nanopartículas

A hidrogenação de olefinas, benzeno e outros aromáticos por catalisadores moleculares é uma fascinante área de pesquisa, nas quais muitos catalisadores foram considerados altamente inovadores. No entanto, sabe-se que catalisadores nanoparticulados surgem como sistemas altamente ativos e seletivos na hidrogenação de compostos aromáticos em condições reacionais mais brandas do que os catalisadores moleculares. Uma das explicações destas vantagens seria o modo de coordenação da superfície das nanopartículas com os compostos aromáticos. Como as nanopartículas possuem vários sítios ativos, essa hidrogenação seria mais rápida do que nos sistemas moleculares onde se tem apenas um sítio de coordenação.⁴⁰

Um grande número de compostos moleculares tem sido utilizado como pré-catalisador para a hidrogenação de benzeno e aromáticos e em alguns casos são utilizados como precursores para catalisadores heterogêneos, como na síntese de nanopartículas de metais de transição. Os precursores catalíticos utilizados para a construção de nanomateriais, na sua maioria, possuem ligantes lábeis ou orgânicos.

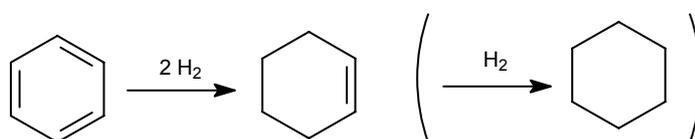
Praticamente todos os processos de hidrogenação de aromáticos baseiam-se em catalisadores heterogêneos, incluindo o sistema de conversão do benzeno para cicloexeno, que posteriormente é transformado em cicloexanol.⁴⁰ Porém, há interesse na síntese de nanocatalisadores que sejam ativos e seletivos para a produção de substâncias químicas com maior valor agregado, embora sua aplicação seja bastante restrita.

3.7.1 Hidrogenação de aromáticos

Sabatier e Senderens^{41, 42} hidrogenaram benzeno com um catalisador de níquel finamente dividido, aproximadamente, há um século atrás. Após décadas, a hidrogenação de aromáticos continua sendo uma área muito ativa. As hidrogenações de compostos aromáticos são tipicamente executadas com catalisadores heterogêneos do grupo 8, como ródio e níquel suportados em alumina.⁴³ A hidrogenação de aromáticos não é o tópico mais interessante no meio acadêmico, mas tem aplicação na indústria, como na síntese de cicloexano (um precursor para aditivos ácidos usado na fabricação de nylon) e remoção de combinações aromáticas nos combustíveis.

A hidrogenação parcial de aromáticos para cicloexenos também é uma área muito ativa de pesquisa.^{44, 45} Um exemplo desta química é a hidrogenação parcial do benzeno para o correspondente cicloexeno [Eq. (1)]. Essa técnica é praticada pela indústria Japonesa, Asahi Indústria Química, que utiliza catalisador heterogêneo de rutênio.⁴⁵

Eq.: 1



A hidrogenação de aromáticos é muito visada, pois, existe um grande interesse na retirada de aromáticos do óleo diesel. A necessidade de eliminação ou transformação destes aromáticos está vinculada a partículas que podem ser emitidas após a queima do óleo diesel. Essas partículas são carcinogênicas⁴⁶ e também contribuem para alergias respiratórias.^{47, 48}

A catálise multifásica ou bifásica de metais de transição surge como uma alternativa que pode combinar as vantagens dos processos clássicos homogêneos e dos heterogêneos. Tais vantagens são, por exemplo, reciclo do catalisador, separação dos produtos, modulação das propriedades do catalisador e condições reacionais brandas.⁴⁹ Estas propriedades são exploradas, tanto no meio acadêmico, como no meio industrial pelo uso de catalisadores coloidais e/ou organometálicos na fase aquosa⁵⁰ e em LI.⁵¹ Além disso, nestes processos multifásicos, os produtos primários podem ser extraídos durante a reação para modular a seletividade de

produtos. Realmente, este sistema pode constituir um satisfatório método para evitar reações sucessivas de produtos primários e foi, até certo ponto, explorado em processos catalíticos em fase aquosa. Neste caso, a seletividade de aminas primárias pode ser controlada, evitando a formação de aminas secundárias em grande escala. Menos de 2% da amina secundária foi obtida na reação de telomerização do butadieno catalisado por paládio na fase aquosa.⁵² Mais importante ainda pode ser a hidrogenação seletiva de benzeno para cicloexeno, a qual pode ser obtida, com sucesso, pelo uso de um catalisador de rutênio ultrafino suportado e suspenso na fase aquosa, na presença de aditivos.^{53, 54}

A solubilidade de compostos orgânicos em LIs, derivados, principalmente, da associação dos cátions 1,3-dialquilimidazólio e ânions fracamente coordenantes podem ser modulados por mudanças simples no substituinte N-alkilimidazólio e/ou no ânion. Em particular, o benzeno é altamente solúvel em 1-*n*-butil-3-metilimidazólio à temperatura ambiente. Considerando que alcenos e alcanos são pouquíssimo solúveis.⁵⁵ Sendo assim, os LIs derivados do imidazólio podem ser uma excelente alternativa para a hidrogenação seletiva do benzeno para cicloexeno.

É razoável assumir que os LIs atuam como modificadores, pois, o catalisador metálico se encontra na fase iônica, já o cicloexeno (fase orgânica) formado é repelido desta fase, impedindo assim, a sua readsorção e evitando a hidrogenação total que levaria a formação do cicloexano.

3.7.2 Hidrogenação competitiva de monoalkilbenzeno

Os efeitos da estrutura molecular na hidrogenação competitiva por catalisadores heterogêneos tem sido bastante investigados.⁵⁶ Observações experimentais foram realizadas baseando-se nos princípios das Relações Lineares de Energia Livre (RLEL). Com o progresso de modelos moleculares e métodos analíticos modernos, a validade geral de correlações empíricas deveria ser reavaliada criticamente. Em função disso, termos vagos como seletividade de uma reação catalítica, adsorvidade dos substratos na superfície, reatividade competitiva etc., poderiam ser efetivamente redefinidos.⁵⁷

O método da hidrogenação competitiva representa uma ferramenta útil para uma avaliação *in situ* nos processos de superfícies. Permite uma discussão dos efeitos da taxa de fragmentos moleculares e da estabilidade de adsorção na

superfície do catalisador.⁵⁸ Este fato envolve tipicamente dois substratos, os quais estão reagindo em paralelo e competindo assim para adsorção sobre o sítio ativo disponível na superfície do catalisador. A adsorvidade de um substrato, que é um fator fundamental nesta transformação catalítica, invariavelmente depende das propriedades e energia dos orbitais de fronteira que interagem diretamente com sítios ativos do catalisador (o catalisador é tratado como tendo propriedades constantes).

As nanopartículas de metais de transição diferem dos catalisadores heterogêneos clássicos por apresentarem propriedades únicas. Sendo que sua seletividade e/ou atividade está relacionada diretamente com a sua forma, tamanho, estrutura e composição.⁵⁹ As informações quanto a estas propriedades podem ser obtidas lançando mão de duas ferramentas basicamente. A primeira consiste em analisar através de métodos convencionais (MET, DRX, XPS, EXAFS, etc), os quais podem nos dar importantes informações quanto à composição das nanopartículas de metais de transição e permitir uma melhor compreensão das transformações promovidas por estes catalisadores a nível molecular.⁶⁰ Já a segunda opção, ficaria por conta do uso de reações químicas, utilizando estas como sonda de reações ou reações padrão. Como exemplo, pode ser citado o modelo da hidrogenação competitiva, que representa uma ferramenta útil para uma avaliação dos sítios nos processos de superfície. Estas reações permitem uma discussão do efeito sobre o desempenho e a estabilidade de adsorção da superfície deste catalisador.

Em particular, a hidrogenação competitiva de monoalquilbenzenos pode permitir a avaliação da relação entre a estrutura molecular e a velocidade de uma reação de superfície, em paralelo com a estabilidade da superfície complexa de um clássico catalisador heterogêneo.⁶¹ Contudo, o uso de Relações Lineares de Energia Livre (RLEL) em reações catalíticas heterogêneas tem sido menos aplicado quando comparado com reações catalíticas homogêneas. O que pode estar relacionado com a dificuldade de acesso separado aos efeitos estéreos e eletrônicos devido à heterogeneidade dos sítios catalíticos e das condições reacionais. Sendo assim, pode-se assumir que o efeito global é determinado por fatores estéreos e eletrônicos.⁶² No entanto, algumas conclusões interessantes foram obtidas baseadas no estudo da hidrogenação de monoalquilbenzenos por ação de rutênio metálico em metanol realizados na década de 70.⁶³ Concluiu-se que a velocidade de

reação é independente de efeitos eletrônicos e que as espécies adsorvidas são estabilizadas por substituintes doadores de elétrons,⁶⁴ como pode ser explicado pelo mecanismo de Horiuti-Polanyi (Figura 6).⁶⁵

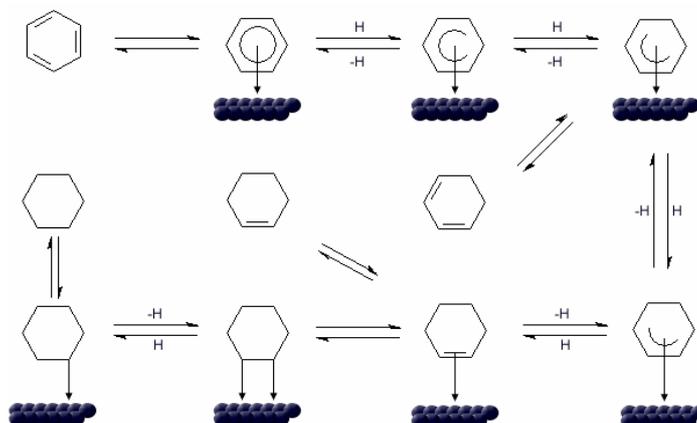


Figura 6. Mecanismo clássico de Horiuti-polanyi para a hidrogenação do benzeno pela ação de um metal de transição.⁶⁶

Além disso, em catálise clássica heterogênea a atividade do catalisador para a hidrogenação de monoalquilbenzeno é menor do que a do benzeno, visto que estes substratos com grandes grupos substituintes podem assumir modos de adsorção diferentes com a superfície metálica do catalisador heterogêneo.⁶⁷ Trabalhos mais recentes demonstram que a hidrogenação competitiva, na fase gasosa, de benzeno (B) e tolueno (T) pode ser usada para investigar a estrutura eletrônica de catalisadores de metais de transição suportados em dimensões nanométricas.⁶⁸ Assume-se, nestes casos, que o benzeno e o tolueno estão em competição pelo mesmo sítio catalítico e têm um modo de adsorção semelhante, isto é, por ligação π à superfície do metal.

Estudos teóricos indicaram que o efeito indutivo do grupo de metila do tolueno só é importante se este grupo estiver inclinado sobre a superfície metálica. Caso contrário a adsorção do tolueno é mais difícil do que a do benzeno devido ao efeito estérico, que causa uma repulsão entre o grupo metila e a superfície do catalisador.⁶⁹

Embora a atividade catalítica das nanopartículas de metais de transição, quanto a hidrogenação de compostos aromáticos, seja bem comprovada,⁷⁰ pouco se conhece sobre o mecanismo destas reações, mas normalmente assume-se que a

hidrogenação de compostos aromáticos pela ação de nanopartículas segue um mecanismo semelhante às clássicas reações catalíticas heterogêneas.

3.8 Nanopartículas de metais de transição

Nesta subseção serão apresentados os principais artigos de nanopartículas de metais de transição. Os principais temas abordados serão: os agentes estabilizantes das nanopartículas, as micrografias desses materiais, o diâmetro médio, as condições reacionais de síntese e a atividade catalítica.

Bönnemann *et al.*⁷¹ sintetizaram nanopartículas de metais de transição estabilizadas por solventes. A redução do complexo inorgânico $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ na presença de THF com $\text{K}[\text{BET}_3\text{H}]$, gerou nanopartículas extremamente pequenas na ordem de 1 nm. O controle do crescimento destas nanopartículas de titânio foi realizado pelas moléculas de éter presentes na solução.

Na Figura 7 estão representados os modelos de estabilização de nanopartículas de metais de transição por solventes.

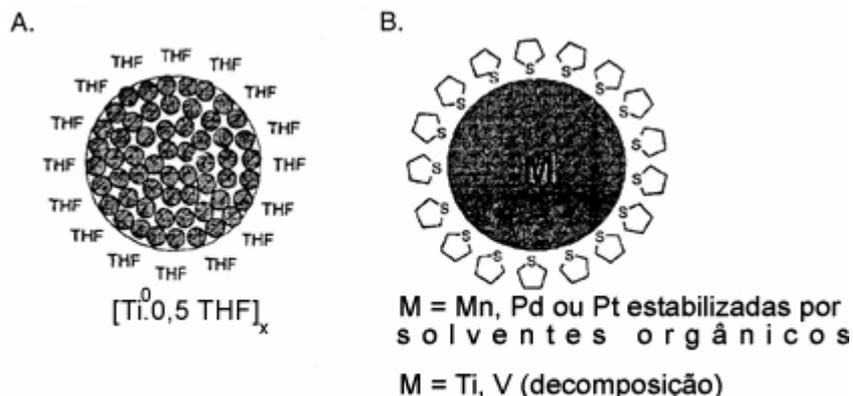


Figura 7. Representação esquemática proposta por Bönnemann das nanopartículas de: A) $[\text{Ti}^{0.5} \text{THF}]_x$ estabilizadas por THF e B) Mn, Pd ou Pt estabilizadas por tetrahidrotiofeno. Figura adaptada da referência 4.

Finke e colaboradores^{3-6, 11, 24, 25, 33-38} publicaram uma grande variedade de artigos com relação a nanopartículas de metais de transição. Dentre os metais de transição pesquisados nesse grupo destacam-se os elementos irídio e ródio. A síntese das nanopartículas de irídio foi realizada a partir do precursor [(n-

$C_4H_9)_4N]_5Na_3[(1,5-cod)Ir.P_2W_{15}Nb_3O_{62}]$ estabilizadas por sais de amônio quaternário (Bu_4N^+).⁷² As condições reacionais para a preparação do material nanoparticulado foram relativamente brandas assim como as condições reacionais catalíticas.

Na Figura 8 está representada a microscopia eletrônica de transmissão das partículas de irídio sintetizadas em uma mistura de cicloexeno e acetona.

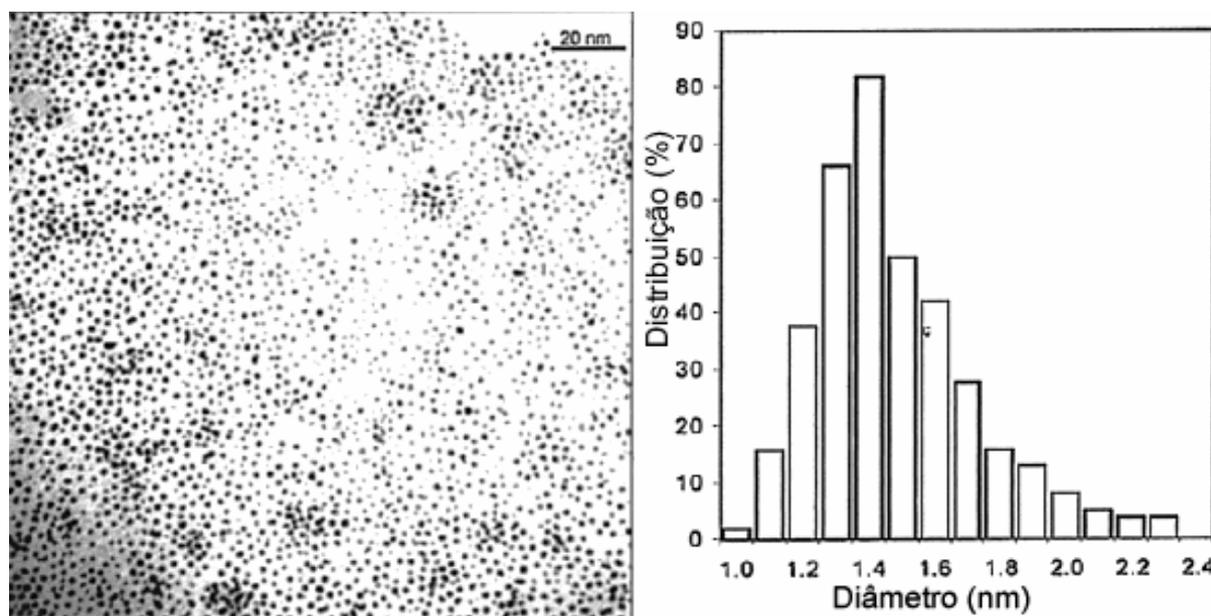


Figura 8. Micrografia das nanopartículas de irídio $[Bu_4N]_5Na_3[(1,5-COD)Ir \cdot P_2W_{15}Nb_3O_{62}]$ (esquerda) obtidas por MET e histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio das partículas de irídio (direita). Figura adaptada da referência 72.

Um modelo proposto pelo autor em relação ao controle do crescimento das nanopartículas de irídio está representado na Figura 9.

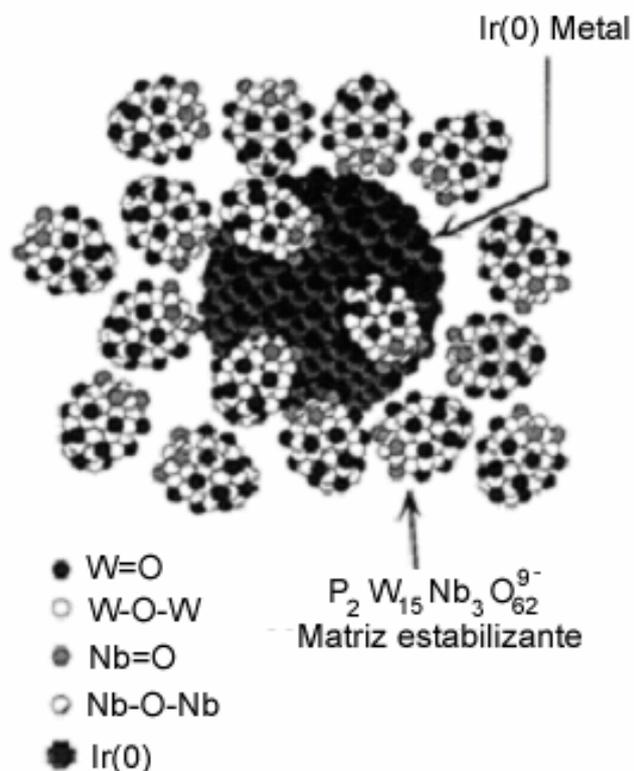


Figura 9. Modelo proposto por Finke para a estabilização das nanopartículas de irídio através do polioxoânion e Bu_4N^+ . Figura adaptada da referência 3.

O grupo de pesquisa do laboratório de catálise molecular (LAMOCA) da UFRGS vem se destacando no âmbito mundial desde 2002 por apresentar trabalhos relevantes na área de catálise nanoparticulada de metais de transição.¹³ Esses trabalhos baseiam-se na síntese, caracterização e propriedades catalíticas de nanopartículas de metais de transição sintetizadas em LIs derivados dos cátions 1,3-dialquilimidazólio. Sendo estes resultantes das associações dos cátions 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI) com ânions, que apresentam interações pouco coordenantes. Dentre os principais ânions se destacam o hexafluorofosfato (PF_6^-), tetrafluoroborato (BF_4^-) e trifluorometanosulfonato ($CF_3SO_3^-$).⁷³

O primeiro trabalho publicado na área de nanocatálise pelo grupo LAMOCA foi a síntese de nanopartículas de irídio obtidas pela redução do complexo organometálico $[IrCl(cod)]_2$ com hidrogênio molecular.¹³ As condições reacionais para a síntese desse sistema foram as seguintes: 4 atm de H_2 , 75 °C por 10 min. em 3 mL de BMI. PF_6 .

A Figura 10 apresenta a caracterização das nanopartículas de irídio através da MET e o histograma do diâmetro médio destas nanopartículas.

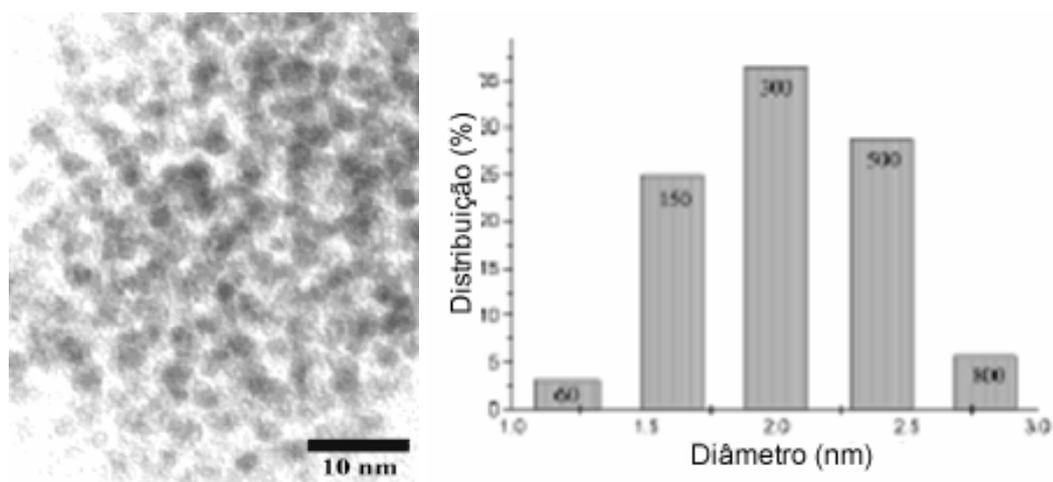


Figura 10. Micrografia das nanopartículas de irídio (esquerda) obtidas por MET e histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de irídio (direita). Figura adaptada da referência 13.

Essas nanopartículas de irídio tem sido utilizadas em testes catalíticos na hidrogenação de olefinas e mostraram-se ótimos catalisadores.

O artigo de Scheeren *et al.*²⁶ trata de nanopartículas de platina obtidas pela decomposição do complexo organometálico $[Pt_2(dba)_3]$ com hidrogênio molecular. As condições reacionais para a síntese desse sistema foram as seguintes: 4 atm de H_2 , 75 °C por 1,5 h em 3 mL de BMI.PF₆.

A Figura 11 apresenta a micrografia das nanopartículas de platina e o histograma de distribuição destas partículas.

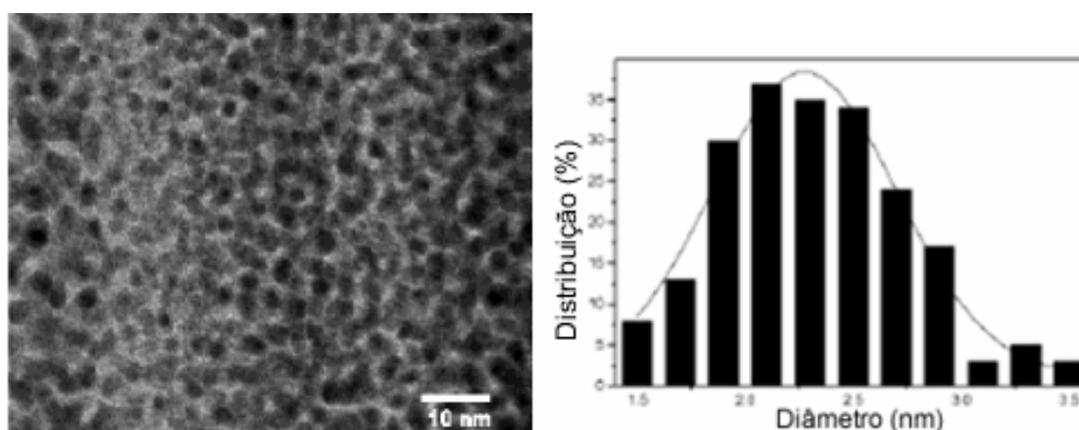


Figura 11. Micrografia das nanopartículas de platina (esquerda) obtidas por MET e histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de platina (direita). Figura adaptada da referência 26.

Uma observação mais minuciosa na microscopia de transmissão das nanopartículas de platina immobilizadas no LI BMI.PF₆, revelou fortes flutuações na densidade de contraste, que são características da concomitante presença de substâncias amorfas e cristalinas. Tais flutuações sugerem uma interação do BMI.PF₆ com a superfície destas nanopartículas de platina. As nanopartículas foram utilizadas para a hidrogenação catalítica de olefinas e aromáticos sob condições reacionais moderadas.

As nanopartículas de ródio foram obtidas a partir do sal inorgânico RhCl₃.3H₂O pela redução com hidrogênio molecular nas seguintes condições reacionais: 4 atm de H₂, 75 °C por 1 h em 3 mL de BMI.PF₆. Na Figura 12 está representada a micrografia das partículas de ródio.⁷⁴

O referido trabalho relaciona nanopartículas de ródio e irídio, que foram isoladas e utilizadas como catalisadores nos meios sem solvente, redispersas no BMI.PF₆ (meio bifásico) ou, ainda, em acetona para a hidrogenação de benzeno, em condições reacionais relativamente brandas.

Em resumo, foi apresentado nesse trabalho que o LI BMI.PF₆ mostrou-se um excelente meio para a preparação e estabilização de nanopartículas de ródio e irídio com um diâmetro médio de 2 – 3 nm e com uma estreita faixa de distribuição. As partículas de irídio mostraram-se excelentes catalisadores para a hidrogenação de aromáticos.

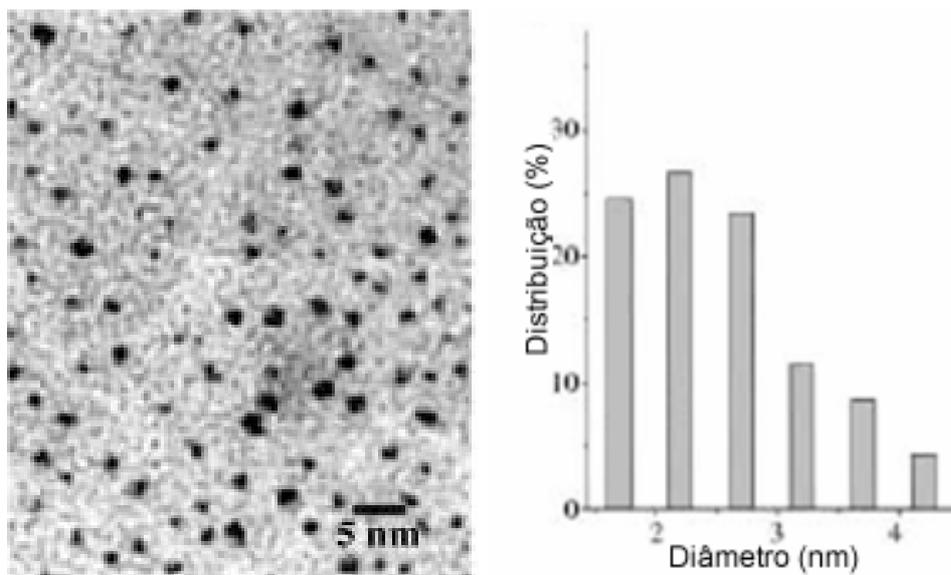


Figura 12. Micrografia das nanopartículas de ródio (esquerda) obtidas por MET e histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de ródio (direita). Figura adaptada da referência 74.

Rossi *et al.*⁷⁵ demonstraram a presença de nanopartículas de RuO_2 em um trabalho recente. A pesquisa desenvolvida trata da hidrogenação catalítica de olefinas e aromáticos tanto em sistema sem solvente, quanto em sistema bifásico pela ação de nanopartículas de RuO_2 . A síntese destas nanopartículas foi realizada a partir da redução com NaBH_4 do precursor RuCl_3 dissolvido em BMI.PF_6 , mostrando ser um método simples e reproduzível de se obter nanomateriais.

Na Figura 13, observa-se a micrografia das nanopartículas de RuO_2 . Outra informação fornecida nesta figura está representada na ampliação do sistema (parte inferior à direita), na qual nota-se a cristalinidade da amostra.

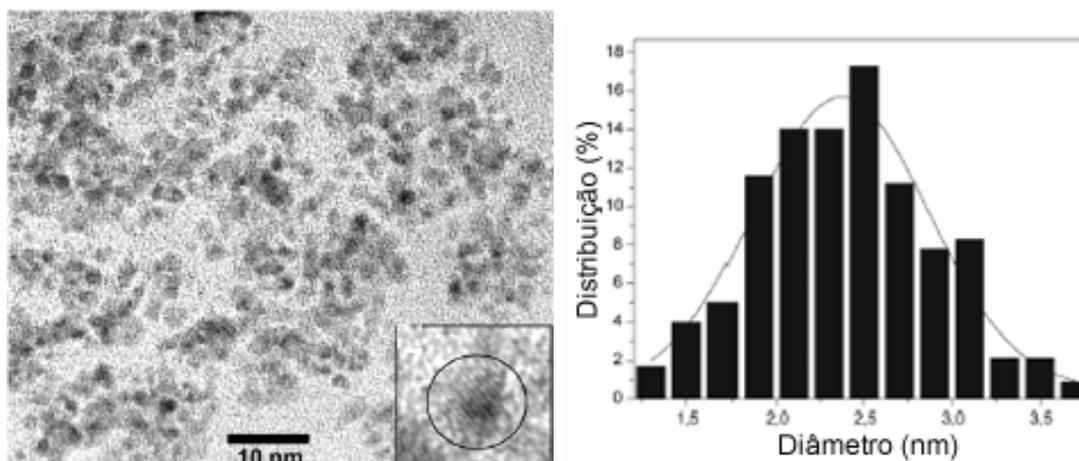


Figura 13. Micrografia das nanopartículas de RuO_2 (esquerda) obtidas por MET, onde se observa os planos cristalinos (imagem ampliada) e histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio destas nanopartículas de RuO_2 (direita). Figura adaptada da referência 75.

O desempenho das nanopartículas de RuO_2 foi testado frente a reações de hidrogenação do 1-hexeno em sistema sem solvente, onde se comprovou que essas partículas podem ser reutilizadas até 10 vezes. Esse sistema reacional rendeu um número total de ciclos catalíticos de até 175.000 quando considerados apenas os átomos de rutênio expostos na superfície desse nanomaterial.

Outro trabalho utilizando os LIs para a síntese de nanopartículas de metais de transição foi realizado por Cassol *et al.*⁷⁶ Nessa pesquisa foram sintetizadas nanopartículas de paládio à temperatura ambiente, conforme Figura 14.

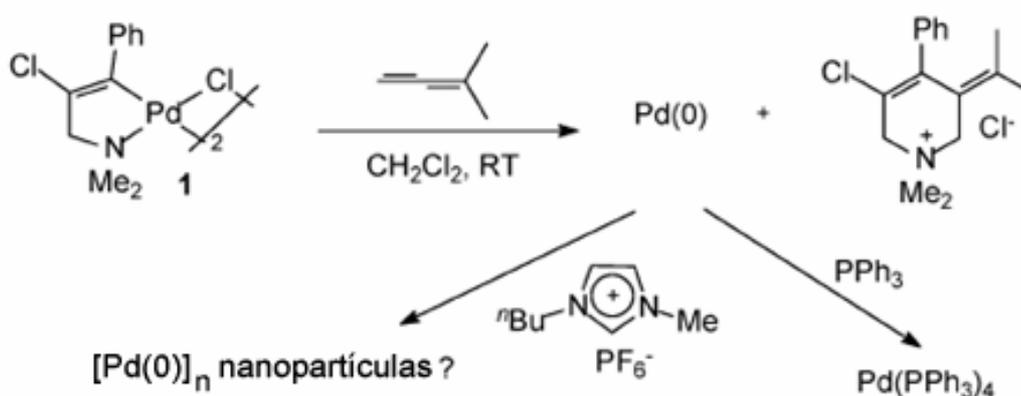


Figura 14. Representação esquemática da síntese das nanopartículas de paládio na presença do BMI.PF_6 . Figura adaptada da referência 76.

As nanopartículas foram utilizadas como catalisadores em reações de Heck. As propriedades das partículas de paládio dispersas em BMI.PF₆ foram testadas no acoplamento entre haletos arila e acrilato de *n*-butila em diferentes temperaturas e bases. As caracterizações foram realizadas por MET, *in situ*, antes e após a catálise, Figura 15.

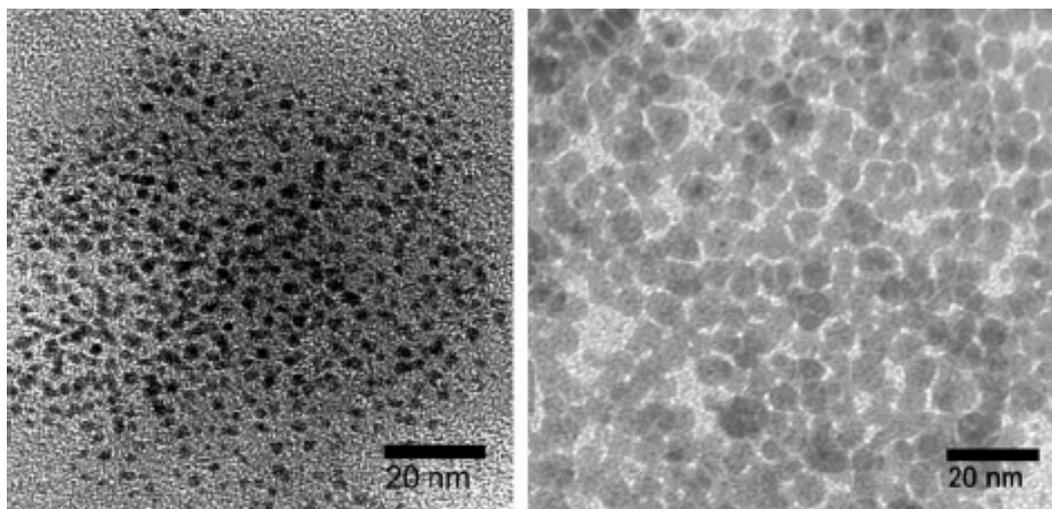


Figura 15. Partes da MET mostrando as nanopartículas de paládio dispersas no LI BMI.PF₆, sendo que as amostras foram analisadas antes (esquerda) e depois (direita) da catálise. Figura adaptada da referência 76.

Um trabalho muito recente foi realizado por Gelesky *et al.*¹⁴ que trataram da investigação das mudanças, *in situ*, da forma e tamanho das nanopartículas de ródio e paládio através da radiação com laser no LI BMI.PF₆. A excitação por laser pode gerar um método complementar para a geração de nanomateriais de metais estáveis em LIs e também para a regeneração de nanopartículas com uma dimensão menor, a partir de aglomerados formados por esses materiais. Após obter o material em nanoescala, pode-se utilizá-lo como catalisador em diferentes aplicações.

A Figura 16 apresenta o material de ródio antes e depois da fragmentação com laser.

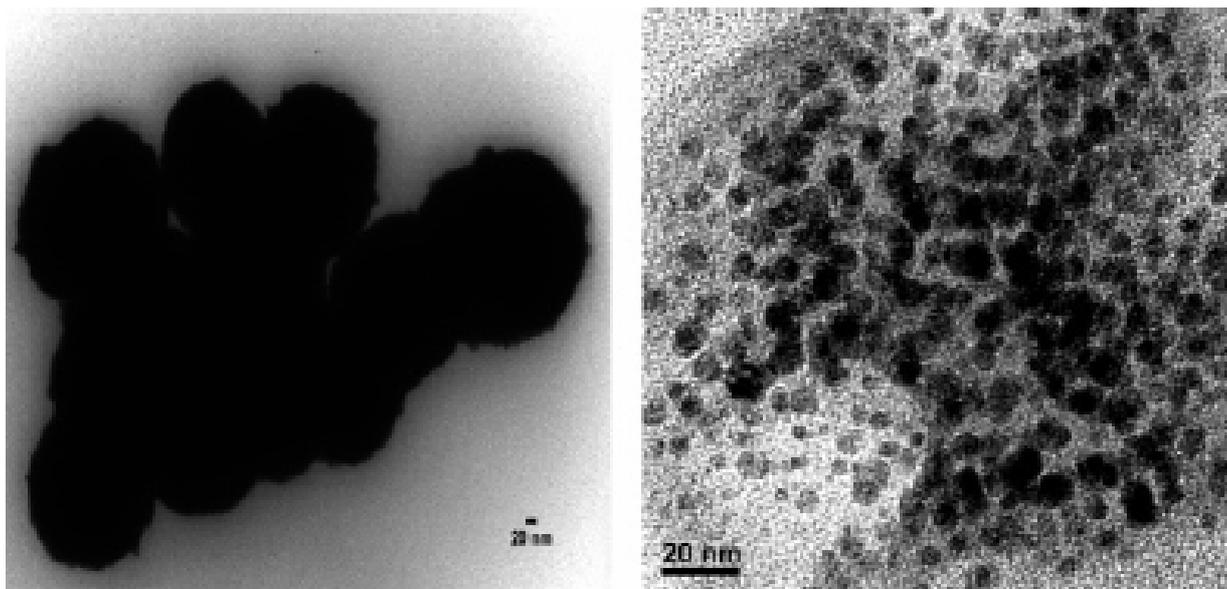


Figura 16. Partes da MET mostrando as nanopartículas de ródio redispersas no LI BMI.PF₆, sendo que as amostras foram expostas à excitação com laser antes (esquerda) e depois (direita). Figura adaptada da referência 14.

Tanto as nanopartículas de ródio quanto as de paládio sofreram significativa redução no seu tamanho após o tratamento com laser. As partículas de ródio e paládio apresentavam um diâmetro médio de 15 e 12 nm, antes da excitação com laser e passaram a ter seus diâmetros de 7,2 e 4,2 nm, respectivamente, após o tratamento.

3.9 Nanopartículas de rutênio

Nesta seção serão apresentados os principais artigos de nanopartículas de rutênio. Será mantida a ênfase sobre os temas do controle do crescimento das nanopartículas (através da utilização de agentes estabilizantes), de distribuição de tamanho, das condições reacionais de síntese e da atividade catalítica desses materiais e, ainda, sobre as condições de temperatura e pressão nestes sistemas catalíticos.

Urbina e colaboradores⁷⁷ sintetizaram nanopartículas de Au, Pt, Pd, Ir e Ru com uma estreita faixa de distribuição tamanho. As referidas partículas foram sintetizadas a partir da redução das espécies metálicas em etileno glicol. Em todos os casos, o diâmetro médio das nanopartículas foi menor que 10 nm. O controle do crescimento dos nanomateriais foi realizado variando-se a concentração inicial do

metal, a temperatura da reação e a concentração de PVP (polivinilpirrolidona). Com a exceção das nanopartículas de irídio, todas as demais sofreram processo de aglomeração quando foi adicionada quantidade maior de PVP.

As nanopartículas de rutênio foram sintetizadas a partir do precursor tricloreto de rutênio por redução com PVP em etileno glicol a uma temperatura de 150 °C. As partículas apresentaram um diâmetro médio de tamanho de 2 nm. A micrografia das referidas partículas está representada na Figura 17.

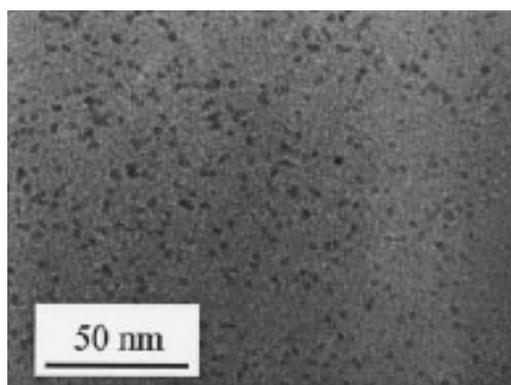


Figura 17. Micrografia das nanopartículas de rutênio obtidas por MET, o agente estabilizador utilizado foi PVP. Figura adaptada da referência 77.

Liu *et al.*⁷⁸ desenvolveram nanopartículas de rutênio estabilizadas por PVP. A síntese foi realizada a partir do precursor RuCl_3 , o qual foi reduzido com NaBH_4 em meio $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, sendo que a mistura reacional foi mantida a temperatura ambiente e com uma agitação magnética vigorosa por 6h. O grupo realizou um estudo variando a quantidade de agente estabilizador (PVP) e, também, a quantidade de agente redutor (NaBH_4). Os resultados obtidos foram nanopartículas de rutênio com uma faixa estreita de distribuição de tamanho entre 1,3 – 1,8 nm, podendo variar conforme as condições reacionais.

Na Figura 18 estão apresentadas a microscopia eletrônica de transmissão e o histograma de distribuição de tamanho das partículas de rutênio estabilizadas por PVP.

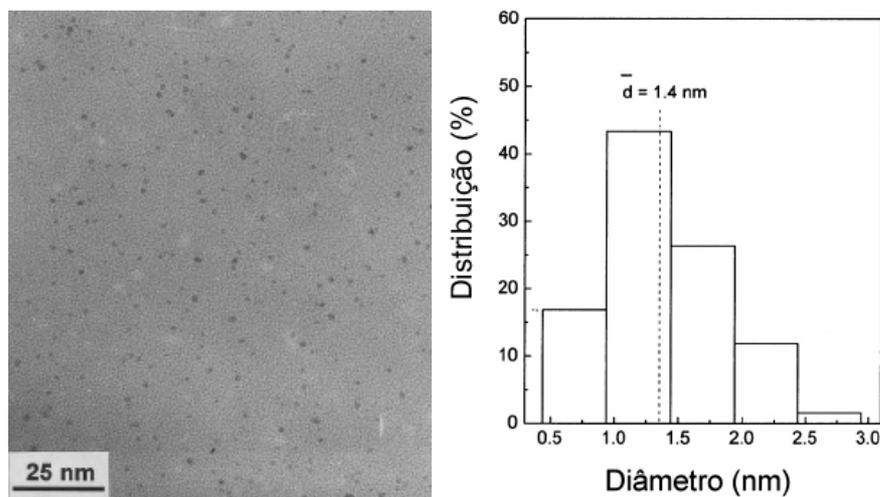


Figura 18. Microscopia eletrônica de transmissão e histograma de distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de rutênio sintetizadas em PVP. Figura adaptada da referência 78.

As nanopartículas foram utilizadas como catalisadores para a hidrogenação do cicloocteno e *n*-hepteno e ainda na hidrogenação seletiva do citronelal para citronelol. Os possíveis caminhos reacionais da hidrogenação do citronelal podem ser representados na figura abaixo.

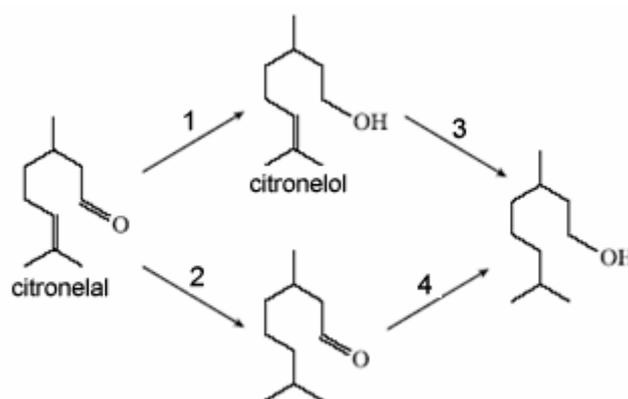


Figura 19. Representação dos caminhos reacionais na hidrogenação do citronelal por nanopartículas de rutênio. Figura adaptada da referência 78.

Pode ser muito fácil utilizar catalisadores heterogêneos ou homogêneos para reduzir uma dupla ligação no citronelal e obter como produto final o 3,7-dimetil-2-octanol (Figura 19, caminho 1). Porém, é muito difícil obter a hidrogenação seletiva, à alta conversão, na ligação dupla que levou a formação do produto citronelol (Figura 19, caminho 1).

As nanopartículas de rutênio exibiram uma seletividade de 95,2 % para citronelol em uma conversão de 88,4 % de citronelal. Tais dados são considerados bons tendo em vista que se trata de um catalisador monometálico. A transformação do citronelal nos seus correspondentes produtos da reação pode ser melhor visualizada na Figura 20.

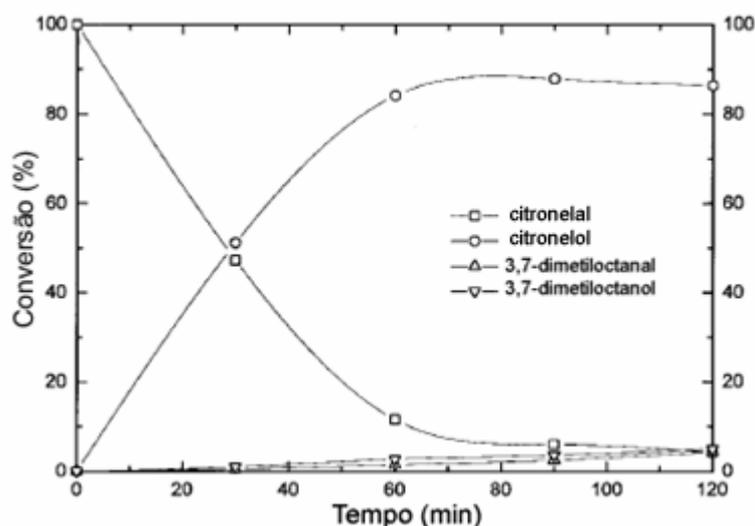


Figura 20. Curvas de conversão do citronelal frente à reação catalítica com nanopartículas de rutênio nos correspondentes produtos. Figura adaptada da referência 78.

Chaudret e colaboradores¹⁸ sintetizaram nanopartículas de rutênio a partir da decomposição através de hidrogênio molecular do complexo organometálico Ru(cod)(cot). Esse complexo foi dissolvido em álcool puro e também numa mistura tetrahidrofurano/álcool.⁷⁹ As nanopartículas de rutênio obtidas através da estabilização do álcool puro (metanol) apresentaram uma faixa de distribuição na ordem de 76 nm, com um tamanho bastante homogêneo e uma boa dispersão das partículas.

Na Figura 21 está apresentada a micrografia das partículas de rutênio sintetizadas na presença do álcool puro.

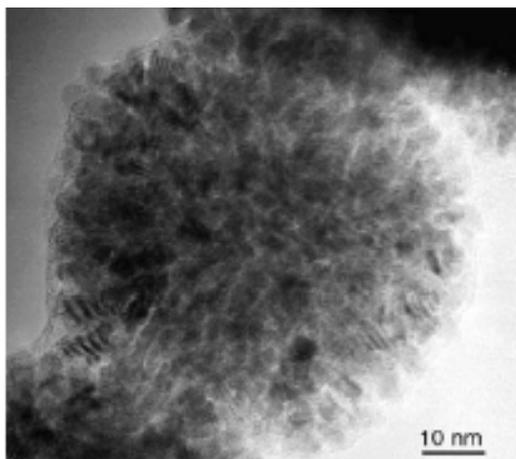


Figura 21. Microscopia eletrônica de alta resolução das partículas de rutênio estabilizadas por metanol. Figura adaptada da referência 80.

Um estudo realizado foi variar o comprimento da cadeia do agente estabilizante (álcool) das nanopartículas de rutênio, variando de um a cinco carbonos. Realmente, o papel do álcool parece ser muito importante, em metanol as partículas são grandes (76 nm), enquanto que nos outros álcoois o tamanho das partículas diminui drasticamente para a faixa de 2 - 5 nm. Uma provável explicação para esse fenômeno seria a miscibilidade do álcool no ciclooctano proveniente da hidrogenação do precursor organometálico $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$. Para tentar entender melhor o que realmente estava acontecendo na síntese destas nanopartículas de rutênio foi realizado mais um estudo do crescimento desses nanomateriais em misturas de THF (tetrahydrofurano) e metanol (MeOH). O tamanho das partículas diminui à medida que se aumenta a relação THF/MeOH, ou seja, quanto se testou as relações 95:5, 75:25, 50:50 e 10:90 obteve-se os respectivos diâmetros médio 17, 34, 47 e 86 nm.⁸⁰

Na Figura 22 estão apresentadas as micrografias e os histogramas de distribuição das partículas de rutênio sintetizadas utilizando como agente estabilizador uma mistura de THF/MeOH.

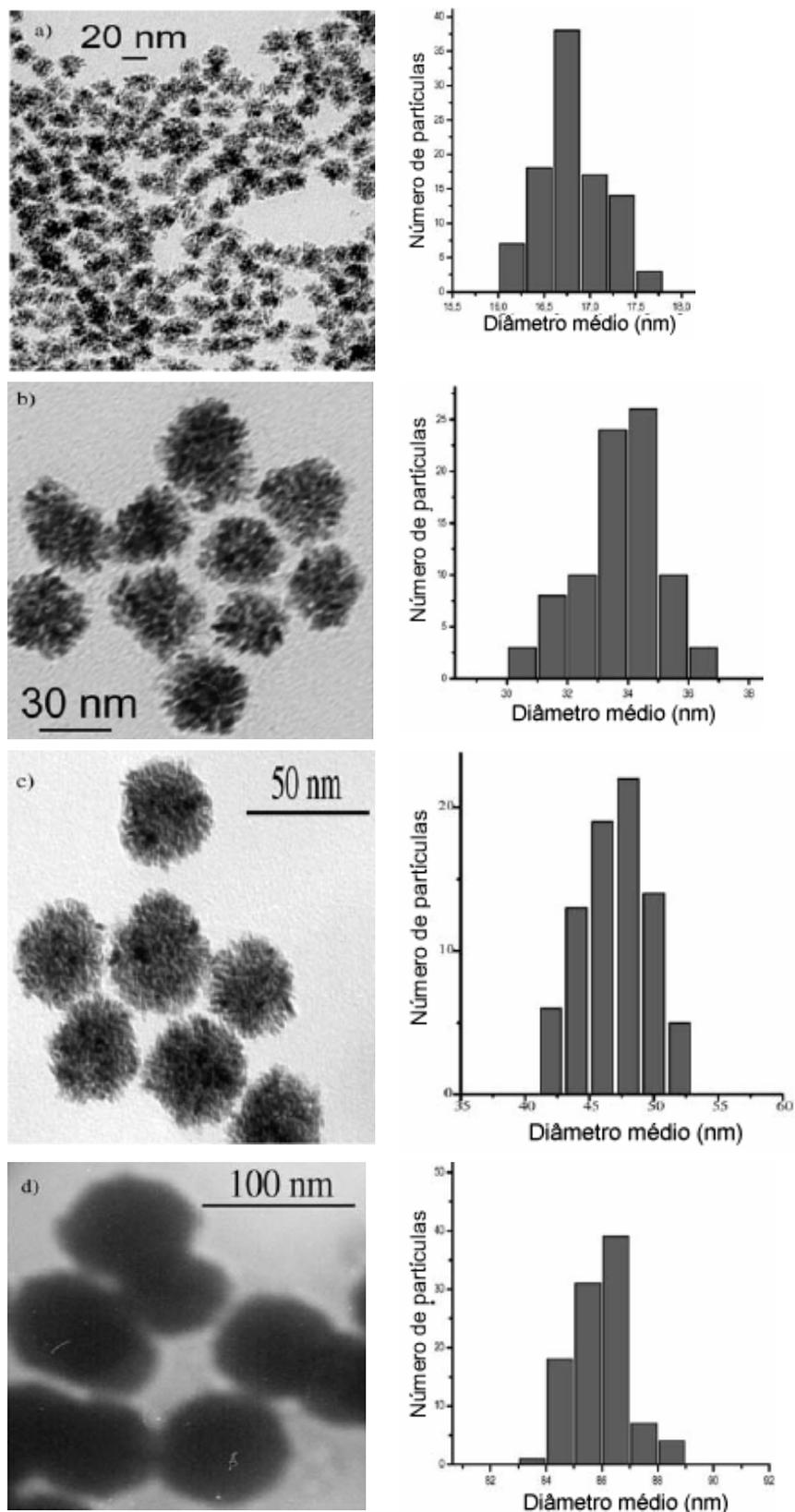


Figura 22. Microscopia eletrônica de transmissão e histograma de distribuição do diâmetro médio (d_m) das nanopartículas de rutênio sintetizadas em diferentes misturas de THF/MeOH. a) 95:5, $d_m = 17$ nm; b) 75:25, $d_m = 34$ nm c) 50:50, $d_m = 48$ nm e d) 10:90, $d_m = 86$ nm. Figura adaptada da referência 80.

Para finalizar o estudo do crescimento das partículas de rutênio estabilizadas pela mistura de THF/álcool, foram executados testes nos quais adicionaram-se quantidades de ciclooctano a essa mistura reacional e observou-se que havia um aumento do diâmetro médio desse material. As constatações possíveis dos autores são que o aumento da cadeia do álcool diminui o diâmetro médio das partículas e à medida que se aumenta a relação de THF na mistura THF/álcool, o diâmetro médio das nanopartículas diminui. Baseando-se nessas informações surgiu a proposta de que o fator que estaria determinando o crescimento das nanopartículas seria a miscibilidade do álcool no ciclooctano, pois, em meios mais polares há uma aglomeração do material enquanto que, em sistemas menos polares, não há aglomeração do material. Observou-se que as partículas sintetizadas na presença do pentanol puro apresentam diâmetro médio na faixa de 2 – 3 nm. Já as partículas sintetizadas na mistura THF/MeOH na proporção de 10:90 apresentam uma distribuição de tamanho na faixa de 86 nm.

Na Figura 23 está representada a proposta de estabilização segundo Chaudret.

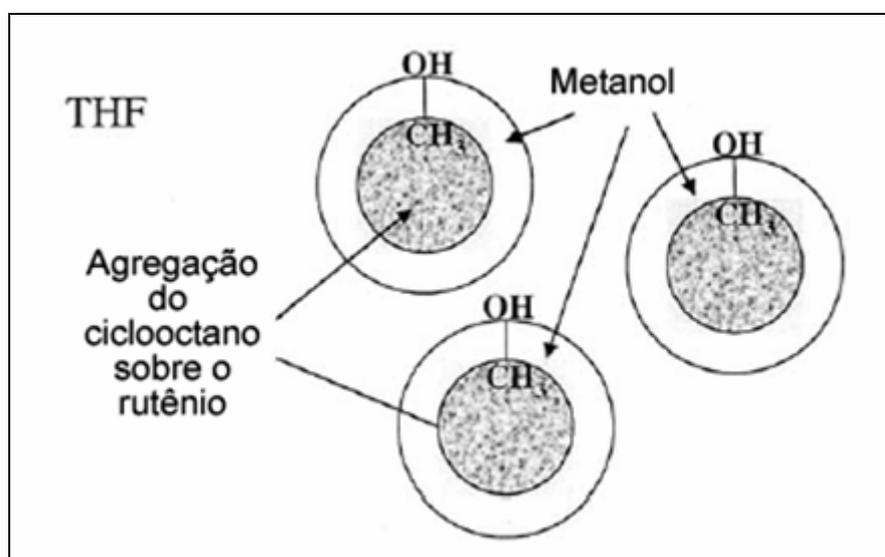


Figura 23. Segregação hipotética em solução que influencia o controle do crescimento das nanopartículas de rutênio. Figura adaptada da referência 80.

As nanopartículas sintetizadas na mistura THF/MeOH mostraram-se promissores catalisadores para a hidrogenação de aromáticos sob condições reacionais relativamente baixas (80 °C, 20 bar de H₂).

Outro trabalho apresentado por Chaudret *et al.*⁸¹ foi a pesquisa de nanopartículas de rutênio estabilizadas por ligantes ou polímeros. A síntese do nanomaterial foi realizada a partir da decomposição do precursor organometálico Ru(cod)(cot) com hidrogênio molecular em meio a THF e na presença dos agentes estabilizadores (tióis ou aminas). As condições reacionais para a síntese das nanopartículas de rutênio foram as seguintes: 3 atm de H₂, 25 °C, no entanto o tempo de reação não foi o mesmo para todas as sínteses. Quando se utilizou o polímero PVP como agente estabilizante a síntese das partículas de rutênio foi executada em 68 h e quando utilizados, como estabilizantes, os tióis ou as aminas o tempo da síntese foi de 20 h.

As nanopartículas de rutênio obtidas através da estabilização de polímeros apresentaram uma estreita faixa de distribuição na ordem de 1,1 nm. Já as obtidas em tióis ou aminas apresentaram uma faixa de distribuição na ordem de 2 – 3 nm.

Na Figura 24 estão apresentadas as micrografias das partículas de rutênio sintetizadas na presença de agentes estabilizadores (PVP e aminas).

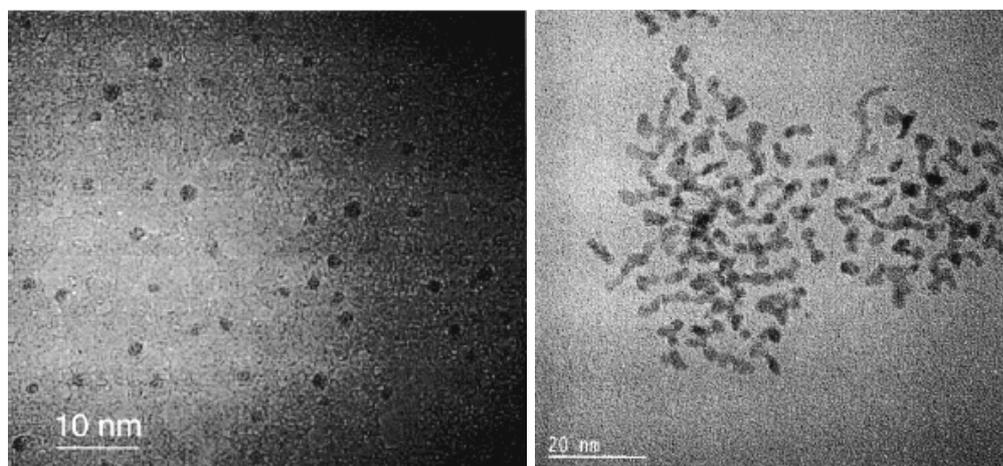


Figura 24. Micrografia das nanopartículas de rutênio, à esquerda o agente estabilizador utilizado foi PVP, à direita as partículas estão estabilizadas por agentes aminas (C₁₆H₃₃NH₂). Figura adaptada da referência 81.

O potencial catalítico das nanopartículas de rutênio, estabilizadas tanto em tióis quanto em aminas, não foi testado. Nesse trabalho, foram apresentados apenas

dados referentes à morfologia e à distribuição de tamanho do material nanoparticulado. Sendo que as partículas de rutênio foram devidamente caracterizadas por microscopia eletrônica de alta resolução, espectroscopia de infravermelho (após adsorção de CO) e ressonância magnética nuclear de carbono ^{13}C . Também foi proposto nesse artigo um modelo de estabilização das nanopartículas de rutênio, como está ilustrado na Figura 25.

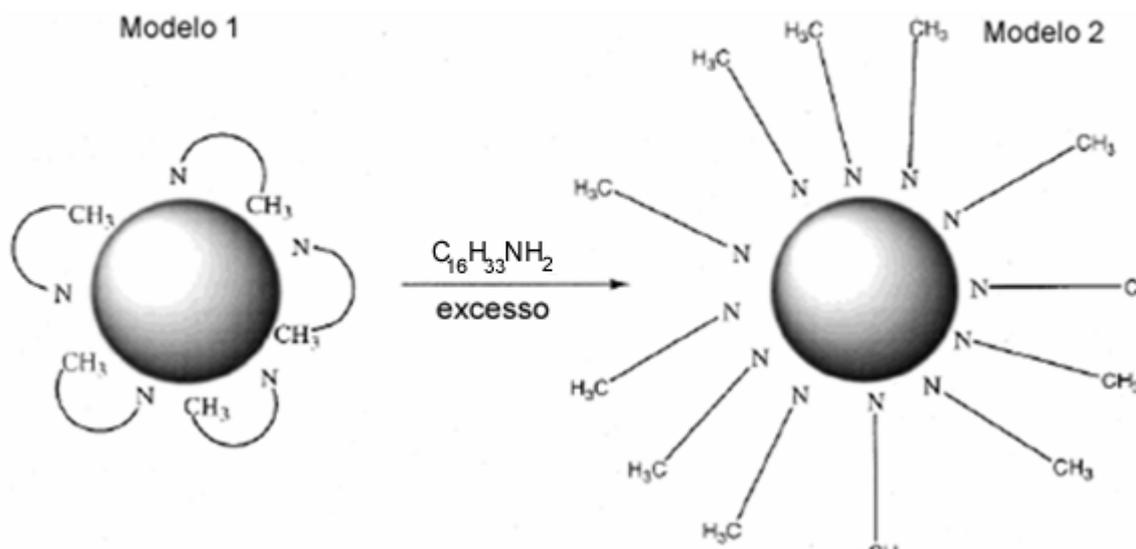


Figura 25. Representação do modelo de Chaudret *et al.*⁸¹, onde está demonstrado o possível modo de coordenação da hexadecilamina a partículas de rutênio.

Na figura acima está apresentada a proposta de estabilização de partículas de rutênio por ligantes nitrogenados. No primeiro modelo apresentado há interação agóstica. Obteve-se o segundo modelo a partir da adição de um excesso de hexadecilamina.

Mais um trabalho realizado pelo grupo de Chaudret com ênfase na síntese de nanopartículas de rutênio, o qual desenvolveu um novo agente estabilizador para a síntese do nanomaterial, mostra que o estabilizante utilizado foi fragmentos de octilsilano ($\text{H}_3\text{SiC}_8\text{H}_{17}$).⁸² A decomposição do precursor organometálico $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ foi realizada nas condições reacionais de $80\text{ }^\circ\text{C}$, 3 bar de H_2 . As nanopartículas apresentaram uma estreita faixa de distribuição de tamanho (2 – 3 nm) e foram caracterizadas por MET, espectroscopia de infravermelho (IV), a qual permitiu observar o estiramento Si-H e também por ressonância nuclear magnética (RMN) de

¹³C. Na Figura 26 está apresentada a micrografia e o histograma de distribuição das partículas estabilizados por octilsilano.

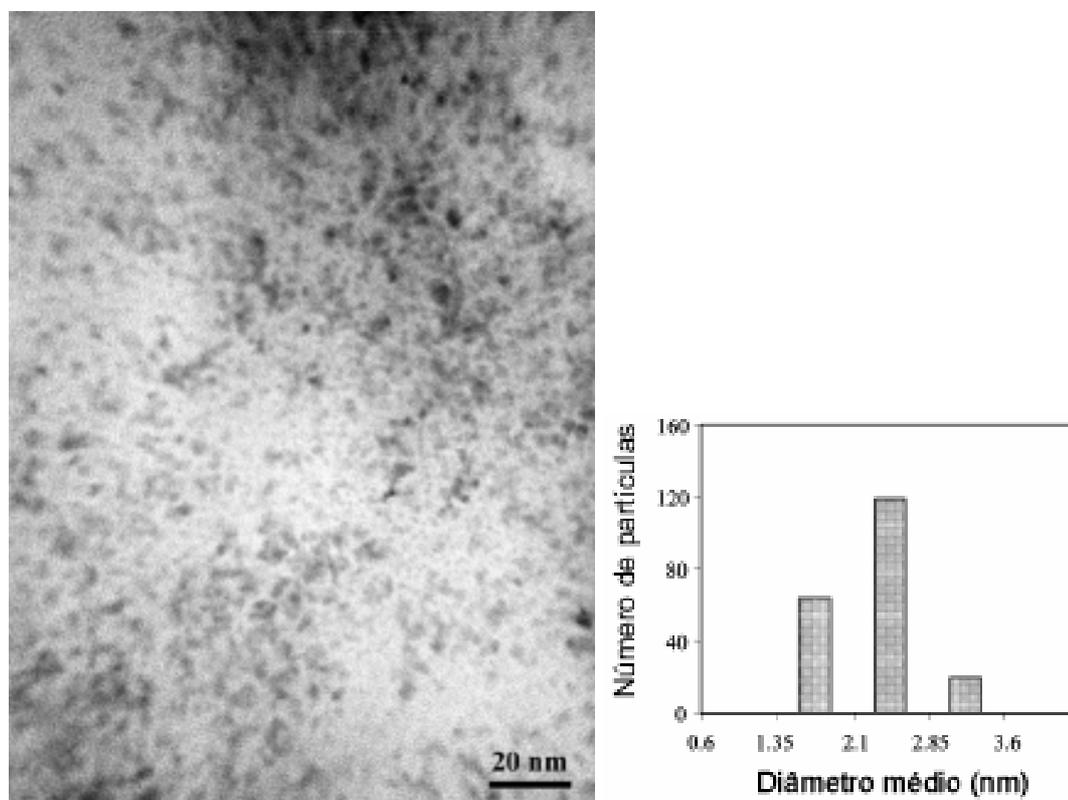


Figura 26. Micrografia e histograma de distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de rutênio sintetizadas em octilsilano. Figura adaptada da referência 82.

Uma outra pesquisa realizada com nanopartículas de rutênio foi desenvolvida por Viau e colaboradores.⁸³ Nesse trabalho as partículas foram obtidas pela redução com acetato de sódio trihidratado do precursor RuCl_3 dissolvido em álcoois. As condições reacionais para a síntese das nanopartículas de rutênio foram as seguintes: a concentração de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ variou de 1.0×10^{-2} a 1.0×10^{-1} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a temperatura reacional variou de 150, 170, e 180 °C para os respectivos compostos 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol e di(2-hidroxietil) éter e o tempo foi de 10 min para todos os sistemas. As nanopartículas de rutênio obtidas nos álcoois possuem uma distribuição de tamanho entre 1 – 6 nm.

Na Figura 27 está representada a estabilização das partículas de rutênio por 1,2-propanodiol, tendo um diâmetro médio de 3,5 nm e para as partículas estabilizadas em dodecano tiol o diâmetro médio foi de 4 nm.

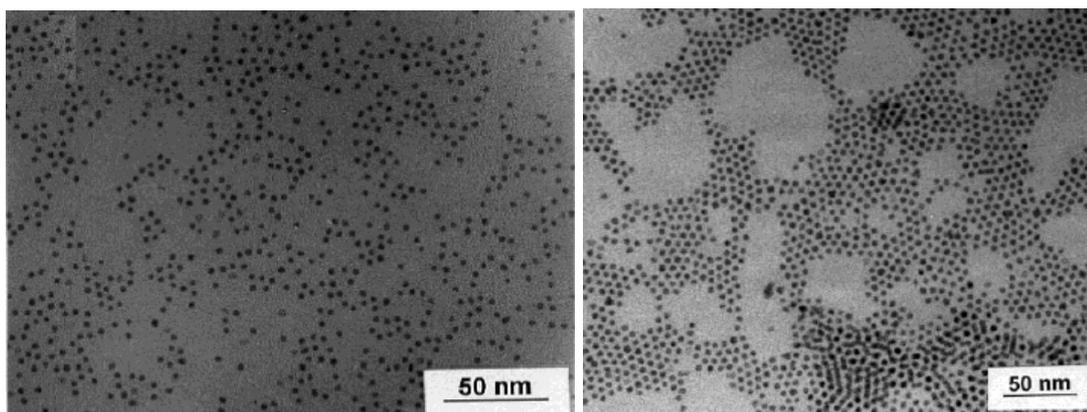


Figura 27. Micrografia das nanopartículas de rutênio, à esquerda o agente estabilizador utilizado foi 1,2-propanodiol, à direita as partículas estão estabilizadas por dodecano tiol. Figura adaptada da referência 83.

O desempenho catalítico das nanopartículas de rutênio estabilizadas em álcoois não foi testado. O referido trabalho trata das características como forma, diâmetro ou distribuição de tamanho das partículas de rutênio e foi demonstrado que é possível controlar a distribuição das partículas sem haver significativas variações no tamanho do material.

O grupo Italiano de Pertici e colaboradores²⁷ pesquisaram a síntese de nanopartículas de rutênio a partir do precursor organometálico $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ utilizando variações do estabilizante poliorganofosfazenos. Esse composto pertence a uma classe de polímeros que contém uma cadeia inorgânica formada pela alternância dos átomos de fósforo e nitrogênio $-(\text{N}=\text{PR}_2)_n$. Os poliorganofosfazenos apresentam propriedades físicas e químicas muito interessantes como alta estabilidade na presença de meios ácidos, alta condutividade elétrica, resistência a chama, flexibilidade incomum, biocompatibilidade e são fotossensíveis. Além disso, os átomos de nitrogênio da cadeia do fosfano são básicos e podem coordenar metais. Estas propriedades fazem destes compostos uma alternativa atraente para uso como agentes estabilizadores de nanopartículas.

As nanopartículas de rutênio foram obtidas a partir do complexo organometálico $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ pela redução com hidrogênio molecular, nas seguintes condições reacionais: 1 atm de H_2 , 45 °C por 10 h em 50 mL de THF e 20 mmol de um dos poliorganofosfazenos.

Na Figura 28 está representada a micrografia de alta resolução das nanopartículas de rutênio estabilizadas por polidimetilfosfazeno (PDMP).

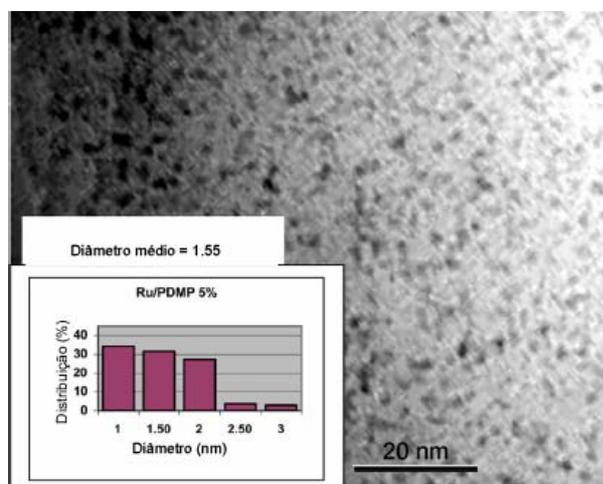


Figura 28. Micrografia de MET-HR e histograma das nanopartículas de rutênio 5 % em massa em polidimetilfosfazeno, Ru/PDMP. Figura adaptada da referência 27.

O potencial catalítico das nanopartículas de rutênio estabilizadas por poliorganofosfazenos foi testado na hidrogenação de olefinas, aromáticos e compostos carbonílicos nas seguintes condições reacionais: 1 atm de H₂ e 25 °C para olefinas e compostos carbonílicos e para aromáticos 50 atm de H₂, entre 60 e 80 °C, sendo que sempre se utilizou um volume de 15 mL de solvente e uma razão (substrato/catalisador) = 100. O referido trabalho trata também da reutilização das partículas de rutênio. Foi possível reutilizar o catalisador na hidrogenação de olefinas (1-octeno), cetonas (ciclohexanona) e compostos carbonílicos (ácido *p*-aminometil benzóico), tanto em meio homogêneo quanto em heterogêneo.

Lee *et al.*⁸⁴ desenvolveram nanopartículas de rutênio positivamente carregadas a partir do precursor RuCl₃ através da redução com NaBH₄ em meio aquoso, à temperatura ambiente e com um controle do pH próximo de 4,9. A caracterização da carga positiva nas partículas foi determinada através da medida do potencial zeta. Acredita-se que a carga da superfície das nanopartículas foi originada pela adsorção de prótons hidratados. As nanopartículas de rutênio positivamente carregadas foram empregadas como precursores e posteriormente sofreram trocas do estabilizante. Foi retirada a parte positiva, provavelmente os

prótons hidratados, e adicionados grupos funcionais como aminas. Os agentes estabilizantes utilizados para essa troca foram PVP, etilenodiamina e dodecilamina.

Na Figura 29 são apresentadas as micrografias das nanopartículas de rutênio.

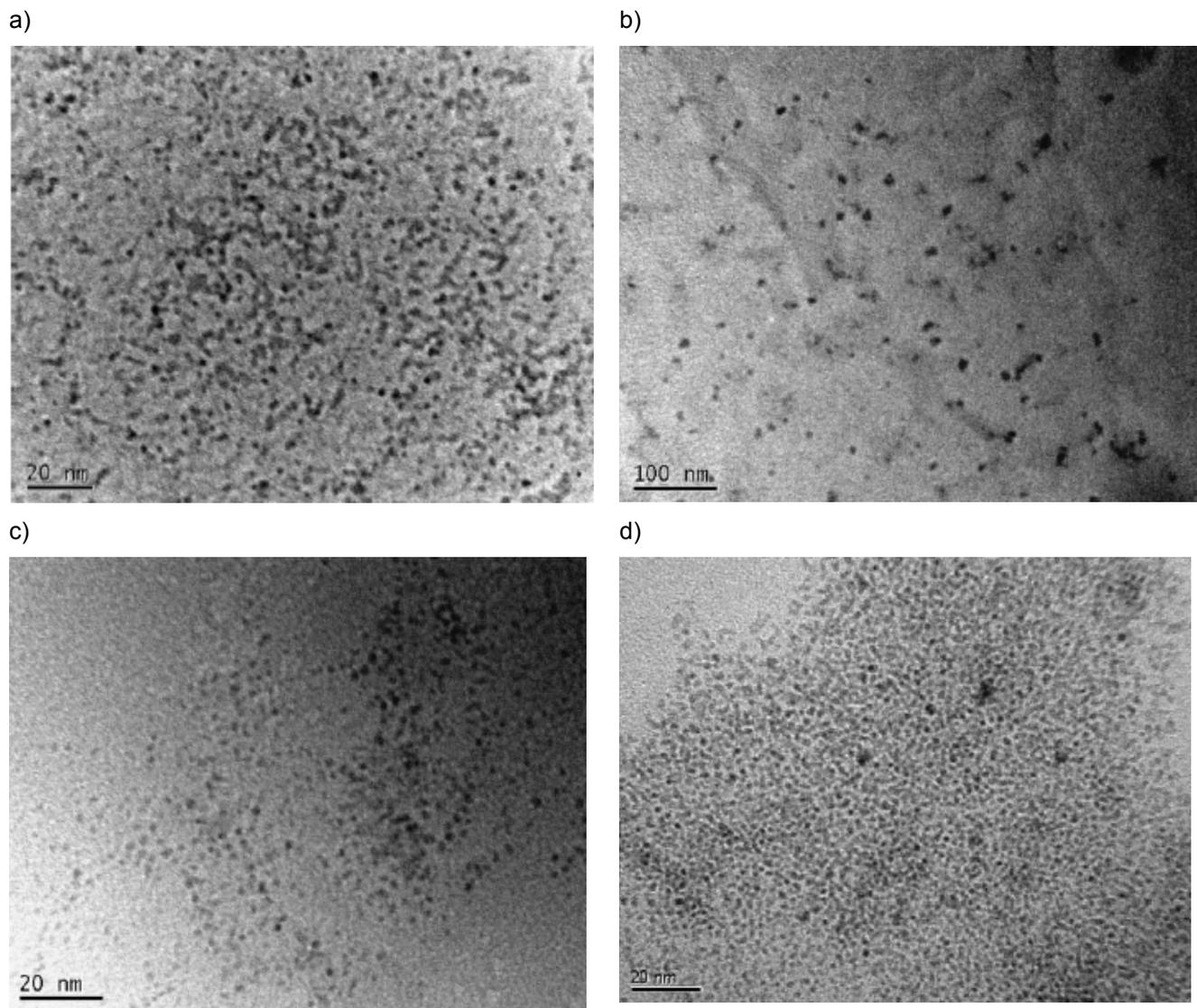


Figura 29. Microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de rutênio utilizando diferentes agentes estabilizadores. a) partículas com diâmetro de 1,8 nm carregadas positivamente, cujo estabilizante são prótons hidratados, b) partículas com diâmetro de 10 nm, estabilizadas por PVP, c) partículas com diâmetro de 2,2 nm, estabilizadas por etilenodiamina e d) partículas com diâmetro de 1,8 nm, estabilizadas por dodecilamina. Figura adaptada da referência 84.

As nanopartículas de rutênio positivamente carregadas foram neutralizadas com uma solução aquosa de NaOH tornando-as lábeis. Essa labilidade permitiu a

troca dos prótons hidratados na superfície da partícula por ligantes funcionalizados. Esse raciocínio pode ser estendido para sistemas biológicos. O grupo de Lee está testando agentes estabilizadores para as nanopartículas de rutênio como o DNA e oligonucleotídeos.

As nanopartículas de rutênio estabilizadas por prótons hidratados, PVP, etilenodiamina e dodecilamina não apresentaram estudos de atividade catalítica.

Outros trabalhos realizados pelo mesmo autor tratam da investigação de nanopartículas de rutênio estabilizadas por alquilaminas.^{85, 86, 87} No último trabalho, foram realizados experimentos que mostraram a troca do estabilizante das nanopartículas de rutênio. Houve o deslocamento dos íons citratos da superfície das partículas por ligantes aminas e tióis. O processo de deslocar os íons citratos na superfície das nanopartículas metálicas por dodecilamina ou dodecanotiol pode ser descrito como na Figura 30.

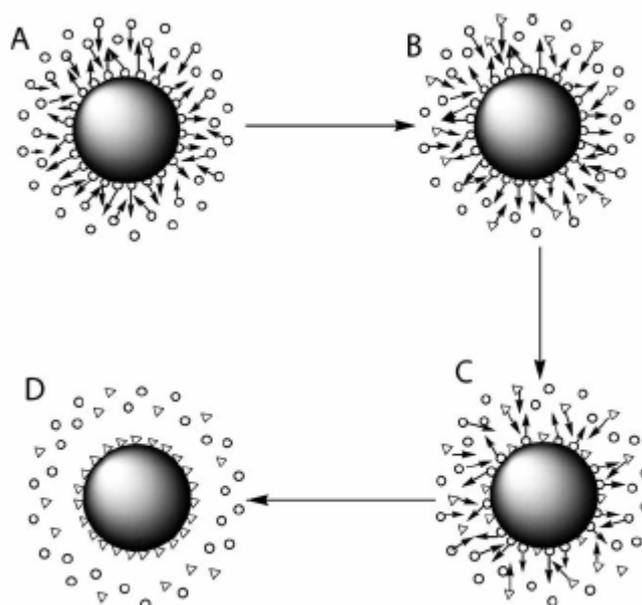


Figura 30. O processo proposto de deslocamento dos íons citratos na superfície das nanopartículas por -SH (ou -NH₂). (-): íons citratos e (8): SH- (ou NH₂-). Figura adaptada da referência 87.

Há quatro passos neste processo. No passo A está representada a situação de equilíbrio existente entre os íons citratos adsorvidos. O deslocamento progressivo dos íons citratos por SH- (ou NH₂-) são descritos por passos de B até D, onde foi

considerado que a ligação do grupo SH ou NH na superfície das nanopartículas são mais irreversíveis do que a interação do íon citrato e a superfície da partícula.

Rossi *et al.*²³ observaram partículas de rutênio na hidrogenação de olefinas e aromáticos utilizando como agente estabilizante os LIs.

Na Figura 31 estão representadas a MET das nanopartículas de rutênio preparadas no BMI.PF₆ e o histograma de distribuição do diâmetro médio das partículas.

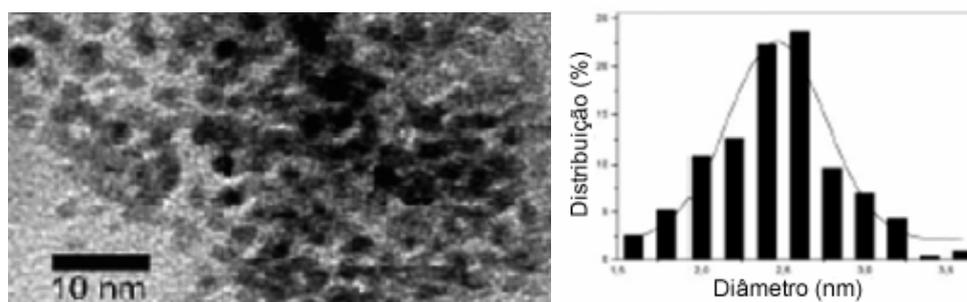


Figura 31. Micrografia das nanopartículas de rutênio sintetizadas em BMI.PF₆ (esquerda) e histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio destas partículas (direita). Figura adaptada da referência 23.

Pela primeira vez foi demonstrada a síntese de nanopartículas de rutênio nos três LIs derivados dos cátions 1,3-dialquil imidazólio (BMI.BF₄, BMI.PF₆ e BMI.CF₃SO₃). As nanopartículas obtidas pela redução do precursor RuO₂, nos três LIs, possuem uma pequena faixa de distribuição que varia entre 2 – 2,6 nm. Os testes catalíticos feitos com essas nanopartículas mostraram que o material se comporta como um excelente catalisador para a hidrogenação de olefinas tanto em meio bifásico como sem solvente. Também foi demonstrado nesse trabalho o potencial de reutilização do catalisador de rutênio para a hidrogenação de 1-hexeno em meio bifásico. Nestes experimentos, atingiu-se um número de 17 ciclos sem uma significativa perda de desempenho do catalisador.

Em sumo, foi apresentada a síntese, caracterização por MET e aplicação catalítica das nanopartículas de rutênio dos principais artigos desenvolvidos até o momento.

CAPÍTULO 4

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Métodos gerais

O precursor organometálico Ru(cot)(cod) utilizado para síntese das nanopartículas foi sintetizado conforme a literatura.⁸⁸ Todas as reações envolvendo rutênio foram procedidas sob atmosfera de argônio em tubos de Schlenk totalmente secos. Os catalisadores de rutênio suportados (5 % em massa), Ru/C e Ru(Al₂O₃), foram adquiridos através das fontes comerciais e utilizados sem prévio tratamento.

Os LIs foram preparados de acordo com o procedimento já descrito.⁸⁹ Foram secos com peneira molecular e testados com AgNO₃ para detectar a presença íons cloretos, o que não ocorreu para todos os líquidos iônicos, no limite de detecção de íons cloretos (Cl⁻ < 1,4 mg/L).⁹⁰

Os solventes e os substratos foram tratados com agentes secantes adequados e destilados sob argônio antes de serem usados.⁹¹

4.1.1 Cromatografia em fase gasosa (CG)

A determinação quantitativa dos produtos obtidos nas reações de hidrogenações foi realizada pelo método de cromatografia em fase gasosa. A área observada em cromatografia gasosa é proporcional à massa dos produtos volatilizados. As análises quantitativas foram empregadas utilizando o método de comparação de áreas obtidas como resposta da integração dos picos do cromatograma.

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas em dois cromatógrafos. O cromatógrafo gasoso Hewlett-Packard-5890 possui um detector FID e uma coluna capilar de 30 m com uma fase estacionária de dimetilpolisiloxano de 0,25 mm. O cromatógrafo gasoso Varian Star 3400 possui um detector FID e uma coluna capilar de 100 m com uma fase estacionária de Petrocol DH de 0,25 mm. As condições operacionais foram ajustadas conforme a necessidade da análise.

4.1.2 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um aparelho Philips X' Pert MRD utilizando uma geometria Bragg-Brentano no instituto de física da UFRGS. A radiação utilizada foi de cobre ($CuK_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). O monocromador utilizado foi um cristal de grafite. O equipamento foi operado utilizando uma voltagem de 40 kV e uma corrente de 40 mA em uma faixa de 20° a 100° . As amostras sólidas foram dispersas em uma camada sobre o suporte de vidro e presas com uma fita *kapton*. As análises foram obtidas após a subtração do espectro de pó da medida do vidro com a fita *kapton*, obtendo-se assim, somente o difratograma de pó do material analisado.

4.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no centro de microscopia da UFRGS em um microscópio JEOL – JEM 2010 operando a 200 kV de voltagem. A determinação qualitativa foi realizada no mesmo microscópio eletrônico por meio de EDS (Espectroscopia de Dispersão de Energia).

As amostras foram suspensas em *iso*-propanol ou em LI e depositadas sobre uma grade de cobre recoberta por uma fina camada de carbono. As imagens obtidas, no microscópio eletrônico de transmissão, foram submetidas a contagem. A determinação do diâmetro das partículas foi realizada pelo *software* SigmaScan Pro 5.

Esse *software* permite analisar o objeto fornecendo informações tanto da contagem das partículas, quanto da distribuição de tamanho desse material. A calibração das medidas foi realizada através do desempenho na tela do programa de um segmento de reta com tamanho conhecido. O tamanho conhecido é derivado de uma barra de escala da própria micrografia. Todas as dimensões dos objetos das imagens são determinadas a partir da dimensão de calibração.

4.1.4 Espectroscopia de fotoelétrons (XPS)

A medida de XPS foi realizada no laboratório de física e interfaces sólidas do IQ – UFRGS. A técnica de XPS caracteriza-se pela incidência de fótons gerados por

uma fonte de raios X, sobre uma amostra, da qual elétrons são ejetados devido ao efeito fotoelétrico e sua energia cinética pode então ser medida. Para que o efeito fotoelétrico ocorra, é necessário que os fótons tenham uma energia mínima, a qual será totalmente absorvida pelo fotoelétron (elétrons ejetados através do efeito fotoelétrico) no processo de emissão. Assim sendo, o conhecimento da energia dos fótons ($h\nu$) e da energia com que os elétrons são ejetados (energia cinética KE), faz com que se possa calcular, através da conservação de energia, a energia de ligação do elétron na amostra (BE), onde BE é a diferença de energia entre o nível em que se encontrava o elétron e o nível de Fermi (E_F), definido pela equação 2.

Eq.: 2

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

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

A análise de espectroscopia de fotoelétrons utilizou o analisador hemisférico Omicron EA 125 com radiação $Mg_{K\alpha}$ de 1253,6 eV de energia e todas as medidas foram obtidas com um ângulo de 45°, o qual se encontra entre o eixo do analisador e a normal da amostra.

4.1.5 Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS)

A técnica de SAXS é bem estabelecida para o estudo da morfologia de multifases e está relacionada com a heterogeneidade na densidade eletrônica da amostra.

A amostra de nanopartículas de rutênio foi analisada à temperatura ambiente utilizando a linha de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A dispersão de nanopartículas no LI BMI.PF₆ foi preparada no momento da análise e injetada com uma seringa no porta amostra, o qual foi selado com um filme de *Mylar* em ambas as entradas.

O comprimento de onda utilizado foi de 1,608 Å e o tempo de exposição foi de 800s. Os dados foram coletados em um detector *image plate 2D* instalado a uma distância D' de 963,8 mm. Para as medidas de SAXS, o intervalo angular de

contagem foi de 0° a 3° , o passo angular foi de $0,07^\circ$, e o tempo de contagem foi de 1,5 segundos/ponto. A área de exposição foi padronizada em $1,0 \text{ cm}^2$.

4.2 Sistema utilizado para a síntese das nanopartículas de rutênio

O sistema utilizado para a síntese de nanopartículas foi um reator Fischer-Porter modificado, o qual possui uma entrada de substratos e/ou retirada das alíquotas dos produtos formados, Figura 32. No reator Fischer-Porter foram dissolvidas quantidades conhecidas do precursor organometálico, $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$, em 3 mL de pentano e adicionou-se 3 mL de um dos três LIs (BMI.PF_6 , BMI.BF_4 ou $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$). Houve a formação de uma solução com coloração amarelada. O sistema reacional foi submetido à pressão reduzida sob agitação constante e a temperatura ambiente até que houvesse a remoção total do pentano. Esse sistema foi imerso em banho de óleo de silicone (75°C) e conectado a um reservatório de hidrogênio sob agitação (1200 rpm) e pressão (4 atm de H_2) constantes. Após poucos minutos há uma troca de coloração da mistura reacional, passando de amarelada para escura. As partículas formadas foram isoladas por centrifugação e lavadas com acetona (5 x 15 mL) e água (1 x 15 mL), sendo centrifugada, novamente, após cada lavagem. A solução sobrenadante foi retirada e o sólido preto foi colocado em um tubo Schlenk e seco sob pressão reduzida. O sólido obtido foi analisado por DRX, MET, XPS e SAXS. Posteriormente esse material foi utilizado para reações de hidrogenação catalítica.



Figura 32. Foto do sistema Fischer-Porter modificado imerso em um banho de óleo silicone com o controlador digital e um reservatório de H₂.

4.3 Avaliação catalítica

As reações catalíticas procederam em dois meios reacionais: bifásico ou sem solvente. No primeiro meio verificou-se a presença de dois líquidos com polaridades diferentes, formando um sistema que apresenta duas fases, já o segundo meio reacional, sem solvente, ocorreu quando o substrato é o próprio solvente da reação.

Todas as reações de hidrogenações foram realizadas em triplicatas no mínimo. As amostras foram recolhidas e diluídas sobre diclorometano e analisadas por CG.

4.3.1 Sem solvente

Os catalisadores nanopartículas na forma de pó (mássico), Ru/C e Ru/Al₂O₃ foram redispersos nos próprios substratos e submetidos à pressão de hidrogênio, temperatura e agitação constantes. A queda da pressão de hidrogênio no reservatório foi monitorada com um transdutor de pressão de interface Novus convertido para um computador e os dados foram plotados usando o software Microcal Origin 5.0. Ao final da reação, os produtos formados foram separados por

filtração ou por simples decantação e analisados por cromatografia gasosa (CG) e ou espectrometria de massas (CG-EM).

4.3.2 Bifásica líquido-líquido

Os substratos foram adicionados a uma solução redispersa de catalisadores de rutênio, nanopartículas na forma de pó (mássico), Ru/C e Ru/Al₂O₃ em um dos diferentes líquidos iônicos, BMI.PF₆, BMI.BF₄ ou BMI.CF₃SO₃, e submetidos à pressão de hidrogênio, temperatura e agitação constantes. A mistura reacional formada é típica do sistema bifásico (fase 1: LI contendo o catalisador e fase 2: substrato). A conversão pode ser observada por dois métodos. No primeiro observa-se o decréscimo da pressão de hidrogênio e no segundo pela retirada de tempos em tempos de alíquotas e estas analisadas por CG. As duas técnicas mostraram o mesmo resultado comparando as curvas obtidas. A técnica adotada como padrão foi a de controle através da queda de pressão, pois, além de obter um maior número de pontos, não requer a retirada de alíquotas para análise, facilitando assim, a operação do sistema.

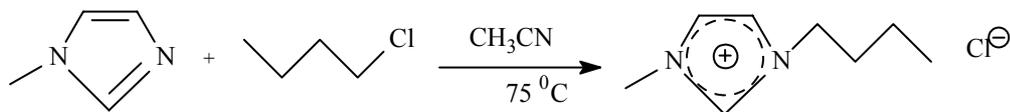
4.3.3 Reações de hidrogenação competitivas

As nanopartículas de rutênio ou os catalisadores de Ru/C e Ru(Al₂O₃) foram adicionados (0,03 mmol) ao reator Fischer-Porter modificado seguido da adição dos substratos (3,75 mmol) de cada um a ser reduzido em sistema sem solvente. O reator foi colocado em um banho de óleo de silicone a uma temperatura de 75 °C, 4 atm constantes de H₂, sob constante agitação e monitoramento. Os produtos obtidos foram isolados através de decantação. A conversão foi observada pela retirada de tempos em tempos de alíquotas e estas analisadas por CG. Foram retiradas amostras até que a soma das conversões dos dois substratos atingisse no máximo 30 %.

4.4 Síntese dos líquidos iônicos

A síntese dos LIs foi executada conforme procedimentos já descritos na literatura.⁸⁹

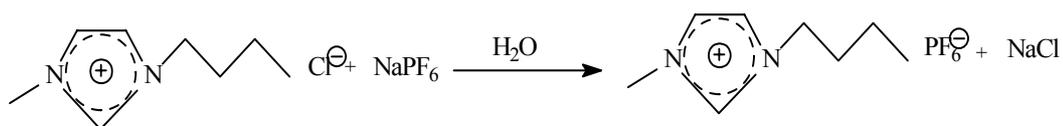
4.4.1 Síntese do cloreto de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio (BMI.Cl)



Em balão de 1000 mL, equipado com um agitador magnético e a temperatura 75 °C, adicionou-se 138,0 g (1,5 mol) de clorobutano e 103,0 g (1,25 mol) de 1-metilimidazol dissolvido em acetonitrila. Deixou-se sobre refluxo por 48 horas. Após, removeu-se o excesso de clorobutano e acetonitrila, sob pressão reduzida e dissolveu-se, novamente, em quantidade mínima de acetonitrila seca para torná-lo menos viscoso. Esta solução foi adicionada gota a gota sob atmosfera inerte, e sobre acetato de etila, observando-se a formação de um precipitado branco (cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio). Retirou-se o excesso de solvente por decantação e a solução sobrenadante foi separada por decantação, lavou-se o sólido com acetato de etila e secou-se a pressão reduzida.

Rendimento: 89 %.

4.4.2 Síntese do LI hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio (BMI.PF₆)



Dois métodos foram utilizados para a síntese do BMI.PF₆.

a) Síntese do BMI.PF₆ a partir do ácido hexafluorofosfórico:

A uma solução aquosa de 46,8 g (268,1 mmol) de BMI.Cl adicionou-se uma solução aquosa de 10,7 g (268,1 mmol) de NaOH em 100 mL de água sob constante agitação e a 25 °C. Após 30 min, adicionou-se, lentamente, 39,1 g (268,1 mmol) de ácido hexafluorofosfórico (solução aquosa 60% em massa) à 0 °C. Após a completa adição houve a formação de mistura bifásica, deixou-se esta sob agitação vigorosa e

constante por 12 horas. A mistura foi extraída com diclorometano e seca com MgSO_4 . Retirou-se o diclorometano sob pressão reduzida, obtendo-se um líquido amarelo claro viscoso.

Rendimento: 80 %.

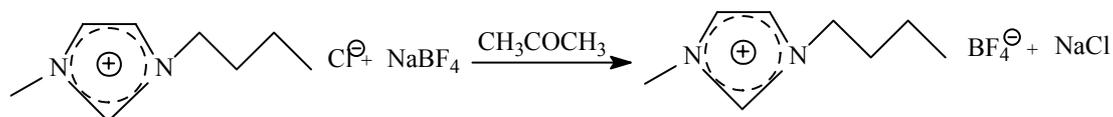
b) Síntese do BMI.PF₆ a partir do sal KPF₆:

Em um becker de 500 mL, equipado com um agitador magnético e a temperatura de 25 °C, adicionou-se 59,0 g (338,0 mmol) de cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazol a 60 mL de água sob constante agitação. A essa solução adicionou-se 92,0 g (500,0 mmol) de KPF₆ na forma sólida. A mistura permaneceu sob agitação verificando-se um aumento gradual da viscosidade do meio e formação de um precipitado branco de KCl. A mistura foi filtrada e obtendo-se uma solução translúcida.

Caso está solução apresentasse alguma coloração adicionava-se carvão ativo e deixava-se por uma noite, à temperatura ambiente. Após este tempo, filtrava-se a solução em papel filtro ou em uma coluna de celite para uma melhor purificação.

Rendimento: 83 %.

4.4.3 Síntese do LI tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio (BMI.BF₄)



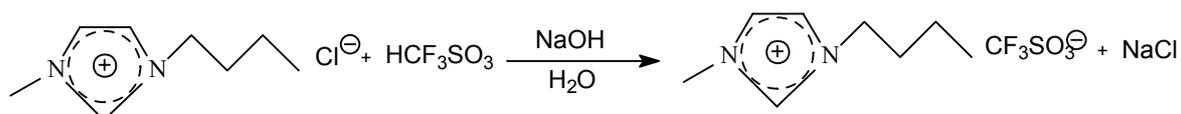
Em balão de 1000 mL, equipado com agitador-aquecedor, à temperatura ambiente, adicionou-se 132,0 g (761,0 mmol) de BMI.Cl e 108,0 g (1000,0 mmol) de NaBF₄ dissolvido em acetona. A mistura reacional foi agitada por 24 horas formando uma mistura heterogênea. Ao final deste tempo, a mistura reacional foi filtrada obtendo-se uma solução amarela clara. A acetona foi removida à pressão reduzida

na temperatura constante de 80 °C. A mistura reacional foi diluída com 100 mL de diclorometano e a água retirada com 35,0 g de MgSO₄ anidro.

Caso a solução apresentasse coloração, era tratada como detalhado acima.

Rendimento: 86 %.

4.4.4 Síntese do LI trifluorometanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.CF₃SO₃)



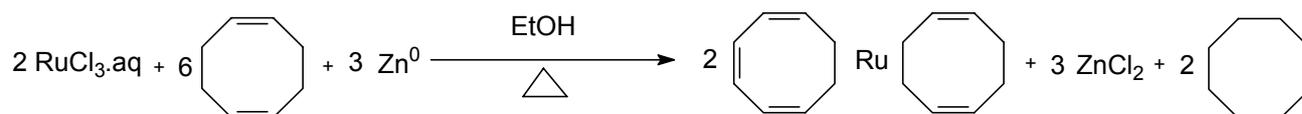
Em balão de 500 mL provido de agitação e banho de gelo, conectado a um funil de adição, foi dissolvido 69,0 g (400,0 mmol) de BMI.Cl em 30 ml de H₂O. Após, adicionou-se 18,0 g (450 mmol) de NaOH dissolvido em 10 ml de água. No funil de adição foi colocado 67,0 g (450,0 mmol) de HCF₃SO₃. Adicionou lentamente o ácido sob a solução de BMI.Cl e NaOH em banho de gelo e agitação moderada. Após algumas horas de reação a solução tornou-se levemente amarelada e viscosa com a formação do precipitado de NaCl. Com pressão reduzida, em bomba de vácuo, retirou o excesso de H₂O com temperatura moderada de 50 °C. A solução foi extraída com diclorometano e filtrada através de uma coluna contendo celite para retirada do NaCl. O sal iônico foi concentrado em bomba de alto vácuo obtendo-se um líquido de cor levemente amarelada.

Rendimento: 80 %.

4.5 Síntese do precursor catalítico e das nanopartículas

4.5.1 Síntese do (η⁴-1,5ciclooctadieno)(η⁶-1,3,5ciclooctatrieno) rutênio(0)

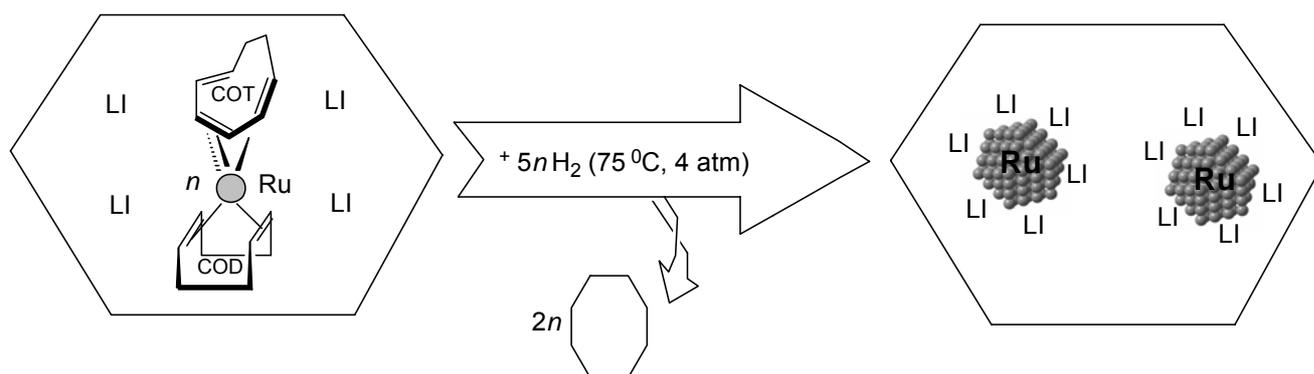
[Ru(cod)(cot)]



A síntese do (η^4 -1,5 ciclooctadieno)(η^6 -1,3,5 ciclooctatrieno)rutênio(0) foi executada conforme a literatura.⁸⁸

Em um balão de três bocas com volume de 100 mL, equipado com um agitador magnético e um condensador, sob atmosfera de argônio, dissolveu-se completamente 0,34 g (1,3 mmol) de tricloreto de rutênio hidratado em 10 mL de etanol absoluto sob atmosfera inerte. Foram adicionados 1,5-ciclooctadieno 10 mL (81,0 mmol), previamente destilado, e zinco em pó 3,0 g (46,0 mmol), nesta ordem. A mistura reacional foi aquecida a 80 °C por 3 h (caso a mistura for aquecida por um longo período poderá resultar em uma significativa isomerização para bis(η^5 -1,5-ciclooctadieno)rutênio(II)). O sólido resultante de cor amarelo escuro foi filtrado e o resíduo lavado com 50 mL benzeno. O filtrado foi evaporado, à pressão reduzida, até a secagem a uma temperatura ambiente e o sólido obtido extraído com 2 x 60 mL de pentano. A solução de pentano de cor amarelo alaranjada foi concentrada até 20 mL e filtrada através de uma coluna de alumina (1 x 20cm, atividade II – III, 3 - 6 % de água). Esta solução foi removida e coletada. Observou-se o produto de decomposição no topo da coluna com traços de bis(η^5 -1,5-ciclooctadieno)rutênio(II). A solução de pentano amarela foi concentrada para 5 mL e resfriada em banho de etanol a -78 °C originando cristais de $\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_{10})(\text{C}_8\text{H}_{12})$, $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$.
Rendimento: 50 %.

4.5.2 Síntese das nanopartículas de rutênio $[\text{Ru}(0)]_n\text{Li}$



Em um reator Fischer-Porter modificado foi adicionado 0,200 g (0,63 mmol) de $\text{Ru}(\text{C}_8\text{H}_{10})(\text{C}_8\text{H}_{12})$ dissolvidos em 3 mL de pentano e 3 mL de um dos três LIs (BMI.PF₆, BMI.BF₄ ou BMI.CF₃SO₃). O pentano foi removido à temperatura ambiente

com pressão reduzida por 30 minutos. O reator contendo a mistura reacional foi imerso em um banho de óleo de silicone à 75 °C sob agitação constante e 4 atmosferas de pressão de hidrogênio. Após 18 horas, a solução escura obtida, em meio ao LI, foi lavada cinco vezes com acetona e uma vez com água. Ao final de cada lavagem foi feita uma centrifugação para separar a parte líquida do sólido e com as seqüências de lavagens observou-se que a solução não apresentava mais coloração. Isolou-se o sólido na forma de um pó e realizaram-se caracterizações deste material.

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das nanopartículas de rutênio

As nanopartículas de rutênio sintetizadas em LIs são razoavelmente estáveis, pois, foi possível armazená-las sob atmosfera ambiente por meses, sem a necessidade de atmosfera inerte, apresentando uma performance catalítica relativamente constante. Caso semelhante ocorre com nanopartículas de rutênio preparadas pela decomposição do Ru(cod)(cot) na presença de uma mistura de THF e álcool.¹⁸

5.1.1 Difração de raios X (DRX)

O produto final da decomposição do precursor Ru(cod)(cot), disperso no LI BMI.PF₆, com hidrogênio molecular foi devidamente identificado depois de isolado pela técnica de difração de raios X.

Na Figura 33 observa-se a presença de rutênio pela indexação das reflexões de Bragg quando comparados com padrões de difração das tabelas JPDF.⁹²

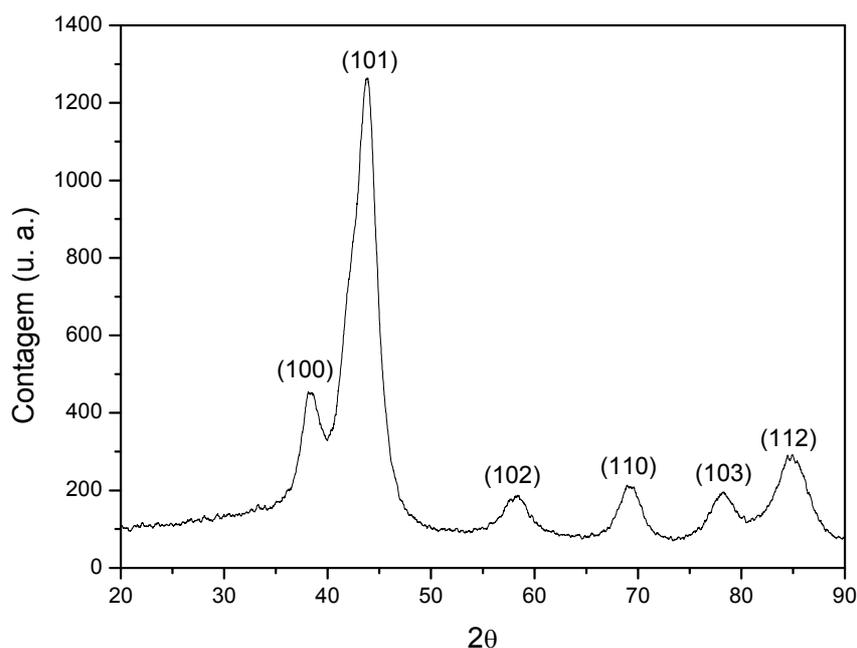


Figura 33. Difratoograma de raios X das nanopartículas de rutênio preparadas em BMI.PF₆, [Ru(0)]_n.PF₆, após dois meses da síntese.

O difratograma de raios X da amostra foi refinado e ajustado para um sistema hexagonal (hcp) com parâmetros de cela $a = b = 2,7058$ e $c = 4,2819$ Å e $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, as reflexões de Bragg observadas para $2\theta = 37,76^\circ$, $43,43^\circ$, $57,78^\circ$, $68,17^\circ$, $77,80^\circ$ e $84,38^\circ$ correspondendo as indexação dos planos cristalinos do Ru(0): (100), (101), (102), (110), (103) e (112), respectivamente.

O espectro final é composto por picos amplos correspondendo a nanopartículas metálicas de rutênio. Assumindo que as partículas apresentam formato de esfera, o diâmetro médio pode ser estimado a partir do seu difratograma de raios X através da equação de Scherrer $L = k\lambda / \beta_{1/2}\cos\theta$ onde L é o diâmetro médio das nanopartículas, $\beta_{1/2}$ é a largura do pico de maior intensidade a meia altura, θ é o ângulo obtido no máximo do pico de maior intensidade para os planos $\{hkl\}$, λ é o comprimento de onda da radiação de CuK $_{\alpha}$ (1,5406 Å) e $k = 0,893$ é uma constante para partículas esféricas.^{93, 94} Aplicando-se a equação de Scherrer no difratograma das nanopartículas de rutênio, obtém-se um diâmetro médio de 2,7 nm para as partículas sintetizadas no BMI.PF₆. O resultado apresentado está com uma excelente concordância aos valores obtidos por microscopia eletrônica de transmissão que foi de 2,4 nm, como será discutido posteriormente. Os valores do

diâmetro médio das nanopartículas de rutênio, em LIs, estimados por difração de raios X e MET estão muito próximos também dos valores (2 - 3 nm) obtidos por Chaudret *et al.* em pentanol puro.⁷⁹

5.1.2 Difração de área selecionada (DAS)

A difração de elétrons realizada em uma amostra de nanopartículas (Figura 34, esquerda) evidenciou os anéis característicos de uma partícula cristalina de rutênio, que foram comparados com os padrões de rutênio. À direita está apresentada a simulação dos padrões de rutênio e a esquerda estão os anéis experimentais.

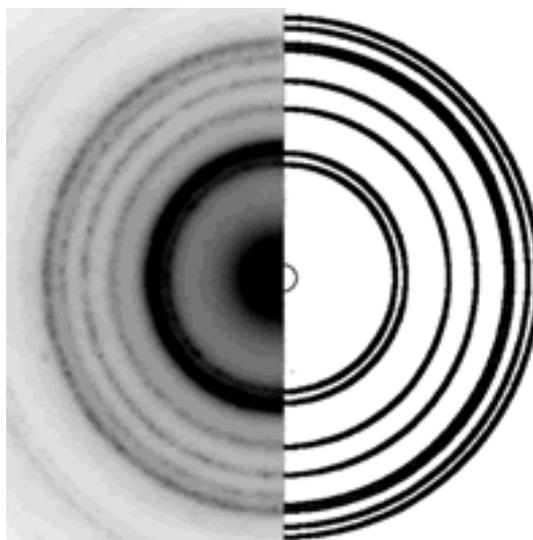


Figura 34. Anéis de difração de elétrons da amostra de nanopartículas de rutênio, sendo à esquerda os dados experimentais e à direita a simulação com um padrão de rutênio.

Verificou-se através da comparação entre os anéis obtidos experimentalmente e os anéis padrões simulados que o material analisado trata-se de rutênio.

5.1.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma excelente ferramenta para observar os aspectos morfológicos e a distribuição de tamanho do material nanoparticulado.

A Figura 35 apresenta a micrografia e a Figura 36 o histograma de distribuição do diâmetro médio do material analisado de rutênio. O material obtido foi resultante da decomposição do precursor Ru(cod)(cot) por hidrogênio molecular na presença do BMI.PF₆.

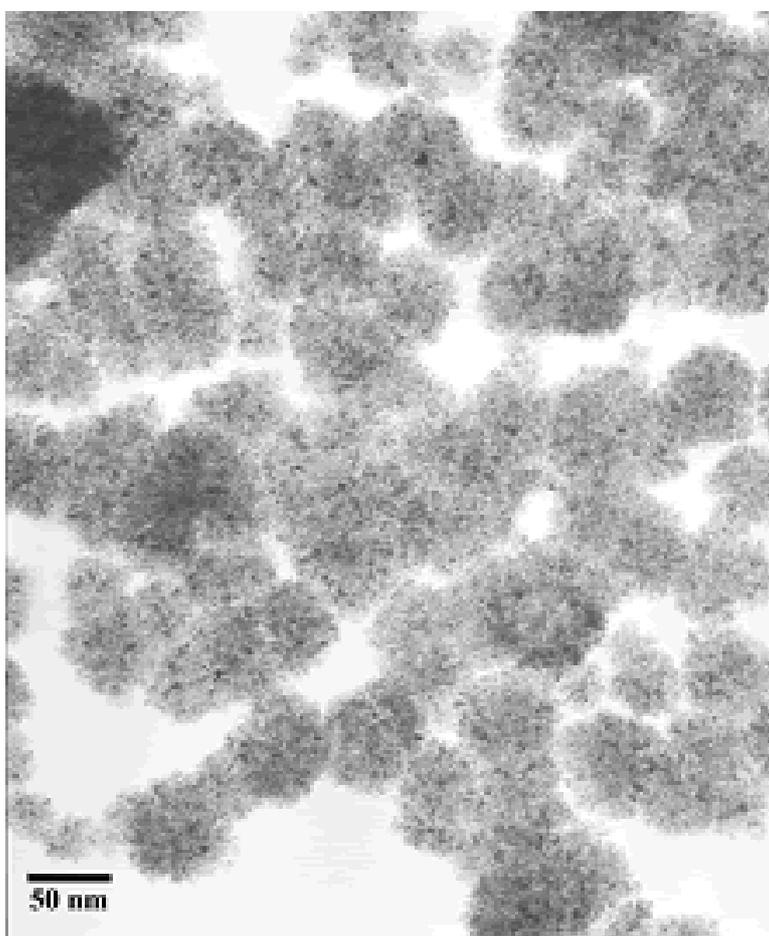


Figura 35. Micrografia eletrônica de transmissão das nanopartículas de [Ru(0)]_n.PF₆ mostrando as superestruturas.

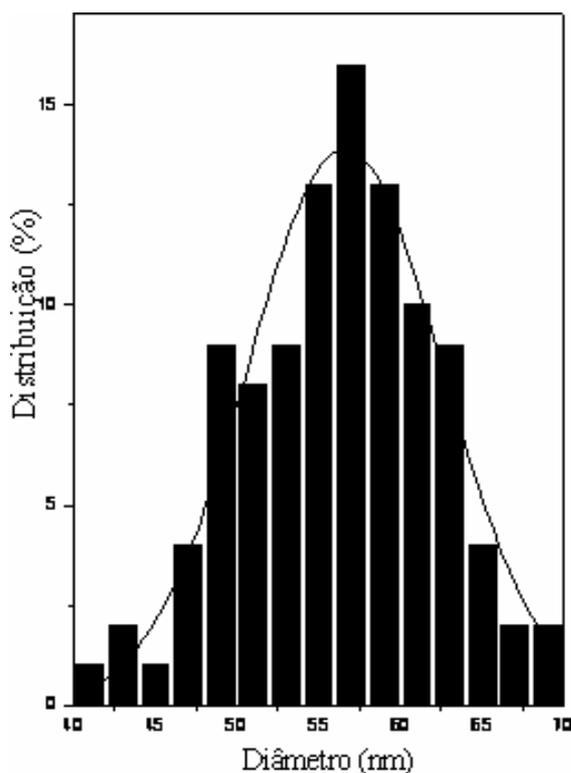


Figura 36. Histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio das superestruturas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{PF}_6$.

Na micrografia da Figura 35 observou-se a morfologia que se apresenta na forma de superestruturas ou *nanoclusters* aproximadamente esféricas. Já a medida do diâmetro médio dessas superestruturas está representada na Figura 36 com tamanho médio 56,5 nm. A distribuição de tamanho foi relativamente estreita tendo uma variação na faixa de $\pm 7,7$ nm de diâmetro, possuindo um perfil de distribuição na forma gaussiana. Caso muito semelhante foi encontrado em nanopartículas de rutênio estabilizadas pela mistura de THF/MeOH. Comparando-se a morfologia e os valores do diâmetro médio dos dois sistemas verificou-se que o comportamento foi muito semelhante. Ao Observar a Figura 22 C (seção 3.9, pág. 51, mistura THF/MeOH 50:50) verificou-se que a morfologia das partículas se apresenta na forma de superestruturas esféricas. O diâmetro médio calculado para esse sistema foi de 48 nm. Portanto, pode-se chegar a conclusão de que as partículas sintetizadas, tanto no LI BMI.PF₆, quanto as preparadas na mistura THF/álcool, possuem morfologia e distribuição de tamanho muito próximo e, além disso, apresentaram atividade catalítica, como será posteriormente apresentado.

Na Figura 37 está mostrado mais detalhadamente o interior das superestruturas, onde pode-se observar a presença de nanopartículas com um diâmetro médio de distribuição bem menor. Nesta projeção as nanopartículas possuem tamanho homogêneo de 2,4 nm (Figura 38) pela medida do diâmetro de aproximadamente 350 partículas a partir de imagens ampliadas da foto de MET.

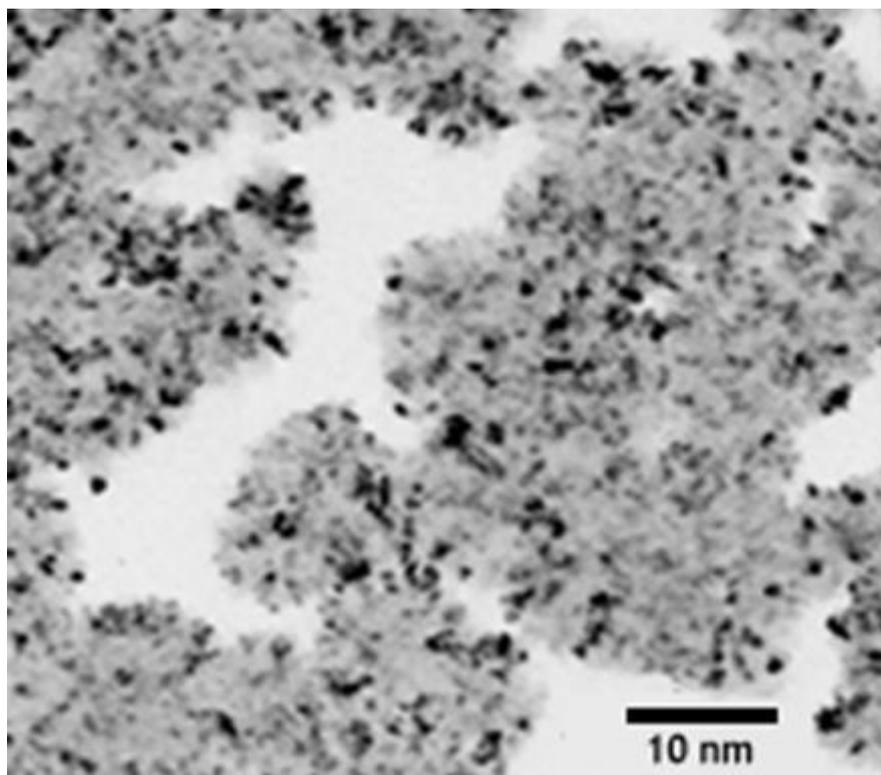


Figura 37. Micrografia eletrônica de transmissão das nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6$.

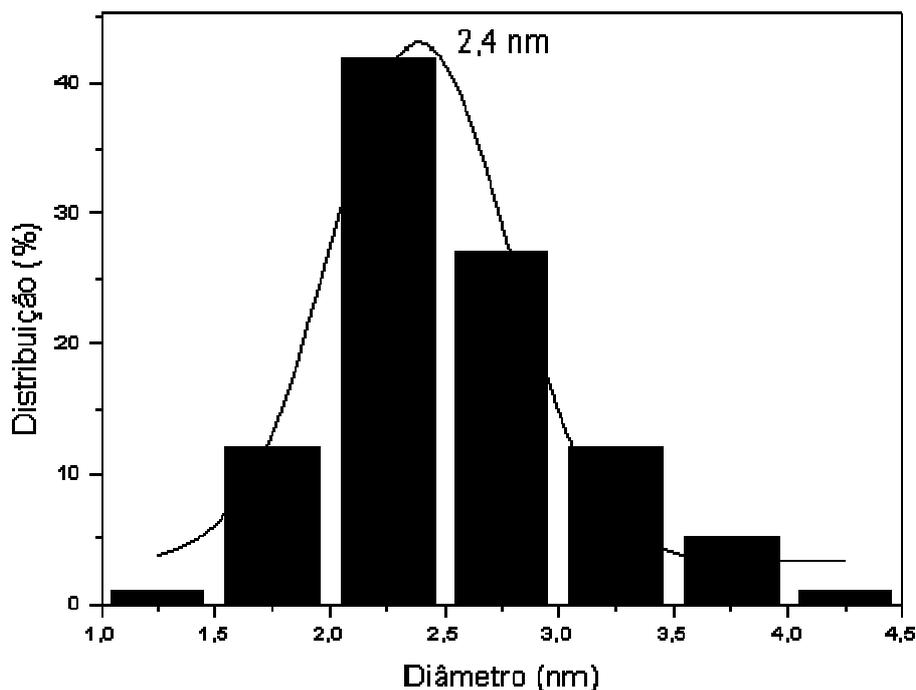


Figura 38. Histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{-PF}_6$.

A distribuição de tamanho das nanopartículas $[\text{Ru}(0)]_n\text{-PF}_6$ foi relativamente estreita tendo uma variação na faixa de $\pm 0,7$ nm de diâmetro.

As Figura 39 e Figura 40 apresentam a micrografia e o histograma de distribuição do diâmetro médio, respectivamente, das nanopartículas de rutênio. O material obtido foi resultante da decomposição do precursor $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ por hidrogênio molecular na presença do LI BMI.BF_4 .

As nanopartículas possuem tamanho homogêneo de 2,1 nm (Figura 40) pela medida do diâmetro de aproximadamente 200 partículas a partir de imagens ampliadas da foto de MET.

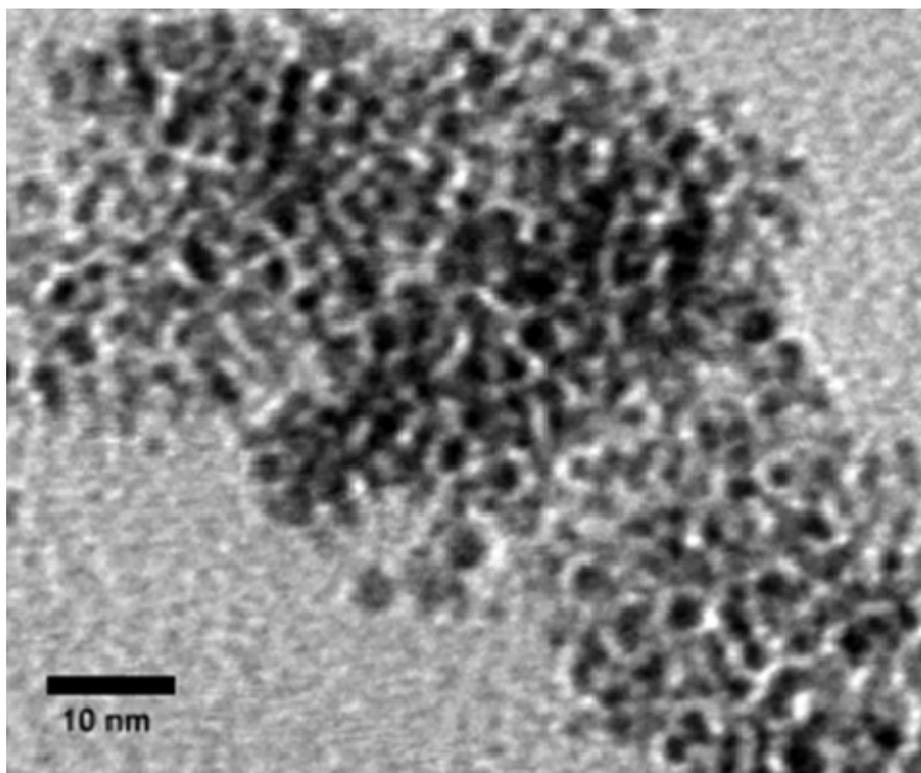


Figura 39. Micrografia eletrônica de transmissão das nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{BF}_4$.

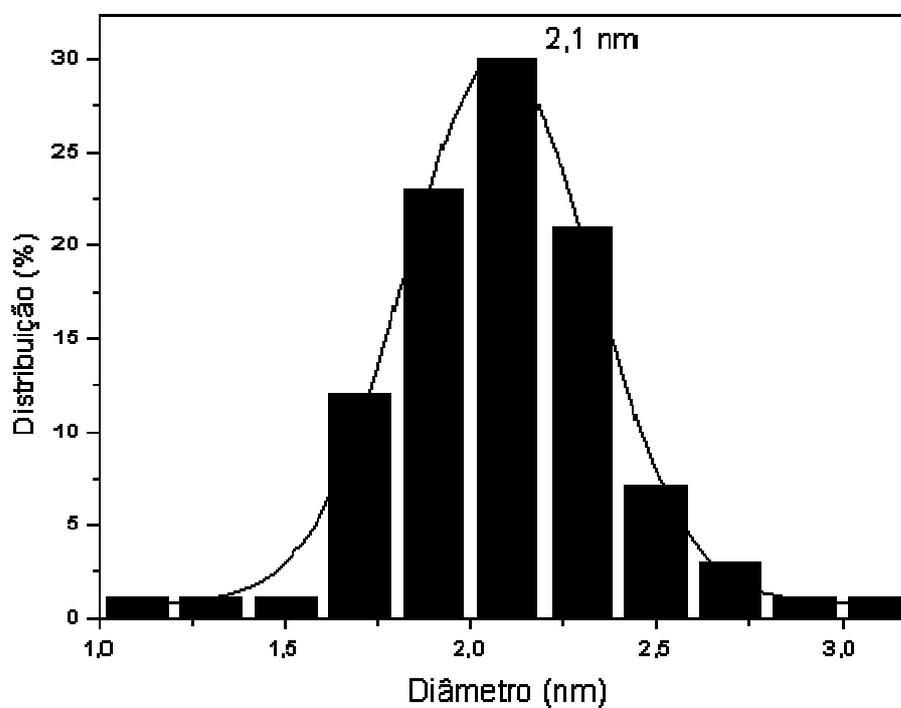


Figura 40. Histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{BF}_4$.

A distribuição de tamanho das nanopartículas $[\text{Ru}(0)]_n\cdot\text{BF}_4$ foi relativamente estreita tendo uma variação na faixa de $\pm 0,5$ nm de diâmetro.

As Figura 41 e Figura 42 apresentam a micrografia e o histograma de distribuição do diâmetro médio, respectivamente, das nanopartículas de rutênio. O material obtido foi resultante da decomposição do precursor $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ por hidrogênio molecular na presença do LI $\text{BMI}\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3$.

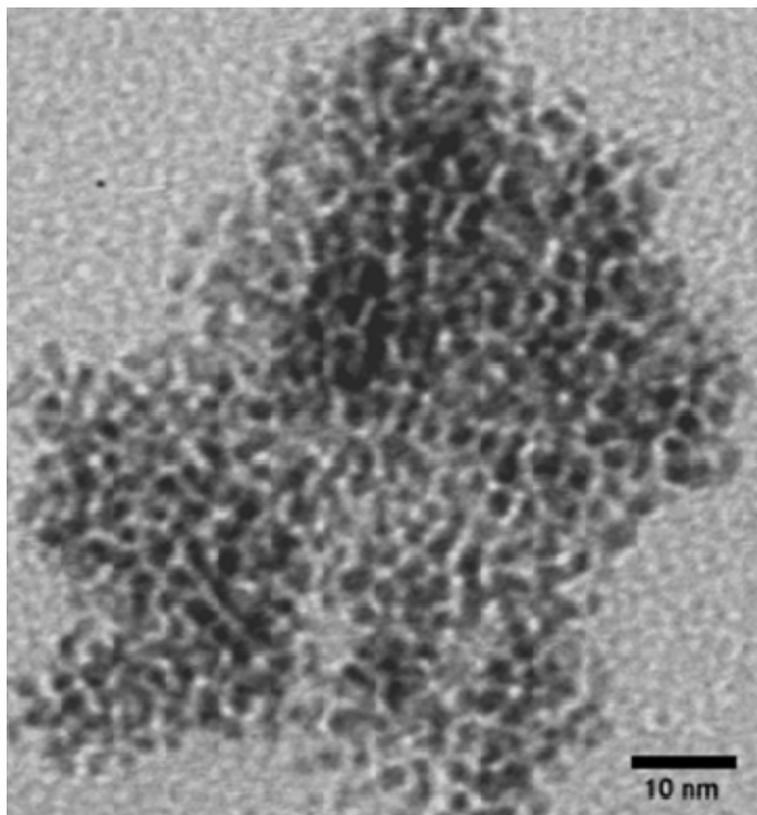


Figura 41. Micrografia eletrônica de transmissão das nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\cdot\text{CF}_3\text{SO}_3$.

As nanopartículas possuem tamanho homogêneo de 1,9 nm (Figura 42) pela medida do diâmetro de aproximadamente 150 partículas a partir de imagens ampliadas da foto de MET.

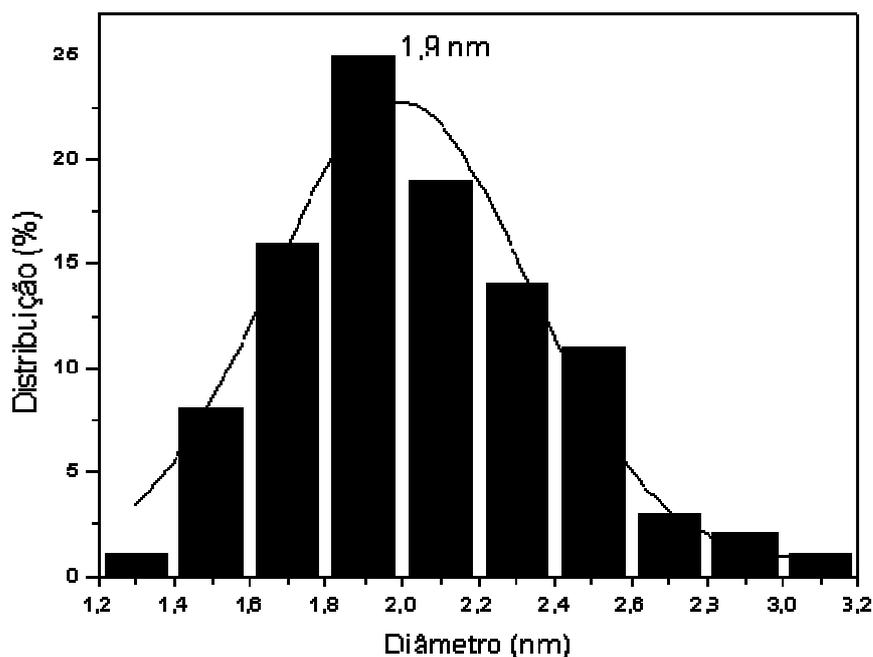


Figura 42. Histograma ilustrando a distribuição do diâmetro médio das nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{.CF}_3\text{SO}_3$

A distribuição de tamanho das nanopartículas $[\text{Ru}(0)]_n\text{.PF}_6$ foi relativamente estreita tendo uma variação na faixa de $\pm 0,6$ nm de diâmetro.

Ao observar as Figura 38, Figura 40 e Figura 42 verificou-se que os histogramas de distribuição e o diâmetro médio das nanopartículas de rutênio encontram-se na faixa de 1,9 – 2,4 nm. A variação do diâmetro médio das partículas de rutênio apresentou uma estreita faixa de distribuição. As nanopartículas de rutênio sintetizadas nos três LIs apresentaram um diâmetro médio muito semelhante, portanto, independente do LI utilizado para sintetizar as nanopartículas obtém-se um valor de diâmetro médio muito próximo. Quando se comparam esses resultados com os da literatura observou-se que os tamanhos médios das partículas também são bastante semelhantes. Na Tabela 2 pode-se observar os valores do diâmetro médio destas nanopartículas obtidas por MET.

Tabela 2. Correlação entre os dados da literatura e os experimentais em relação ao diâmetro médio das nanopartículas de rutênio e os agentes utilizados no controle do crescimento.

Entrada	diâmetro médio (nm)	agente estabilizante ^a	referência ^b
1	2 – 3	BMI.PF ₆ , BMI.BF ₄ e BMI.CF ₃ SO ₃	23 ^d
2	2	PVP	77, 78 ^d
3	2 – 86	álcoois e THF/MeOH	18 ^d , 79 ^d
4	1 – 3	tióis, aminas e PVP	81
5	2 – 3	octilsilano	82
6	1 – 6	acetato, álcoois e tióis	83
7	1 – 2	poliorganofosfazeno	27 ^d
8	2 – 10	PVP e aminas	84
9	3 – 4	aminas, tióis e ânions	85, 86, 87
10 ^c	2,4	BMI.PF ₆	-
11 ^c	2,1	BMI.BF ₄	-
12 ^c	1,9	BMI.CF ₃ SO ₃	-

^a agentes utilizados para controlar o crescimento das nanopartículas ^b Dados retirados das correspondentes literaturas ^c Dados experimentais das nanopartículas sintetizadas nos LIs BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃, respectivamente, desta tese. ^d Nanopartículas que apresentaram atividade catalítica.

Verificou-se na tabela acima que, na maioria dos casos, as nanopartículas de rutênio apresentaram um diâmetro médio entre 1 – 3 nm independente do agente estabilizante. O único caso em que o diâmetro médio está muito longe dos valores encontrados na literatura foi da entrada 3, no entanto, esse efeito já foi discutido na seção 3.9 (pág. 51) e também observou-se o mesmo efeito para as nanopartículas de rutênio sintetizadas, nesta tese, em BMI.PF₆, como discutido nesta seção na página 78.

O agente estabilizante é quem interrompe o crescimento das nanopartículas, mas, na maioria dos casos, o diâmetro permaneceu em uma determinada faixa de tamanho. A influencia do agente estabilizante está mais pronunciada na atividade catalítica das nanopartículas como será apresentado nos resultados de

hidrogenação. Das 13 referências pesquisadas, até o momento, verificou-se que apenas 5 apresentaram atividade catalítica.

5.1.4 Espectroscopia de fotoelétrons (XPS)

Através da técnica de XPS é possível avaliar a composição elementar e o estado de oxidação da superfície do metal.

Na Figura 43 está apresentado o espectro de uma amostra de rutênio obtido pela decomposição do complexo organometálico Ru(cod)(cot), disperso no BMI.PF₆, na presença de H₂.

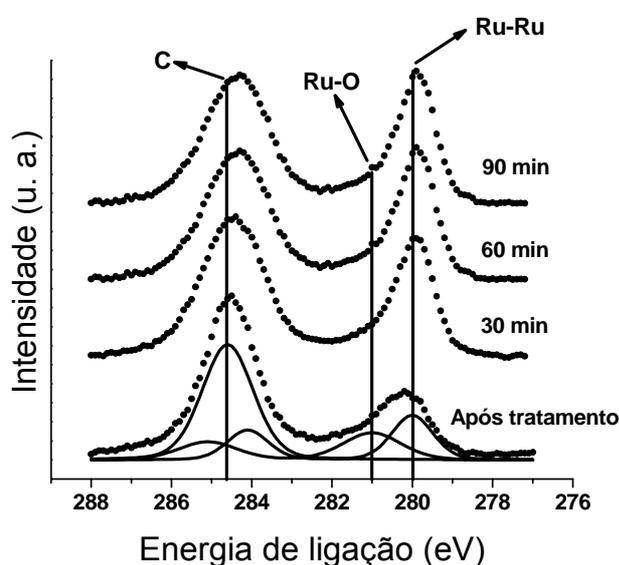


Figura 43. Medida de XPS da superfície de nanopartículas de rutênio, onde se observa a energia de ligação de Ru-Ru e Ru-O em eV, com bombardeamento de Ar⁺ após a análise.

As linhas contínuas da parte inferior da Figura 43 representam a primeira medida. Os picos indicam as componentes de ligação, como está ilustrado acima por setas, sendo cada pico uma componente de ligação. As componentes tracejadas foram obtidas após o bombardeamento com Ar⁺. Pode-se, verificar que a componente da ligação Ru-O diminui após cada intervalo de experimento. Desta forma, verificou-se que a superfície do metal apresentava apenas uma passivação na camada externa do rutênio. Comportamento similar foi observado para colóides

de rutênio preparados recentemente pelo grupo de Chaudret.⁷⁹ O espectro de XPS revelou a presença de rutênio, no entanto, a amostra apresentou picos referentes a óxido de rutênio e oxigênio. A oxidação das nanopartículas de rutênio ocorreu pela formação de uma camada de passivação na superfície do metal. As partículas de rutênio apresentaram facilidade à oxidação na superfície, como já descrito anteriormente.^{84, 86, 95, 96} No entanto, as componentes do Ru-O desaparecem quase completamente após serem bombardeadas com Ar⁺, mostrando que somente a superfície externa do átomo de rutênio foi oxidada.

5.1.5 Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS)

Através da técnica de SAXS, buscou-se observar se as nanopartículas de rutênio apresentavam uma estabilização pelo LI BMI.PF₆. Para tanto foram realizados experimentos apenas com o LI e posteriormente foram redispersas nanopartículas de rutênio sobre o referido líquido iônico.

A partir da técnica de SAXS foi possível também registrar a contribuição de todos centros espalhadores em função do vetor espalhamento q . O módulo desse vetor, que está relacionado com a transferência de momento durante os espalhamentos elásticos, é definido como:

Eq.: 3

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

E também pela equação:

Eq.: 4

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

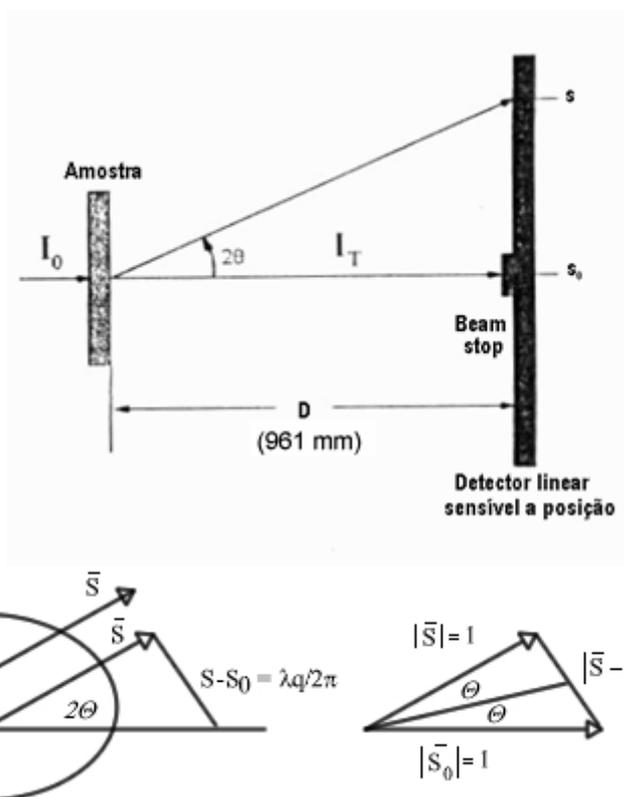


Figura 44. Desenho esquemático do espalhamento de raios X por uma partícula.

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

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

O método mais comum para se determinar a periodicidade é utilizar a lei de Bragg no cálculo de espaçamento de domínio a partir do espalhamento máximo, q_m plotado em $I(q) \times q$. A posição de q_m está relacionada pela lei de Bragg para a correlação do período longo, L , se a correlação existe tem-se a equação 5.

Eq.: 5

$$q_m = 2\pi/L$$

O procedimento para determinação do período longo está baseado em um modelo que inclui uma fase unidimensional desordenado semicristalina e uma fase

ordenada cristalina. Este modelo foi adotado neste cálculo porque temos um sistema com duas fases representadas pelo líquido iônico (fase semidesordenada) e pelas nanopartículas de rutênio (fase cristalina).⁹⁷

Neste modelo foi possível analisar as curvas se espalhando de SAXS por combinação da função correlação, $\gamma(r)$ e pela função de distribuição de interface, $g(r)$.⁹⁸ Estas funções só podem ser interpretadas em relação a um modelo morfológico. A função correlação, $\gamma(r)$ é uma medida da densidade eletrônica em uma amostra definida pela transformada de Fourier a partir dos perfis de espalhamentos de SAXS calculados pela correlação Lorentz .^{99, 100}

Eq.: 6

$$\gamma(r) = \frac{\left(\int_0^{\infty} I(q)q^2 \cos(qr) e^{-\sigma^2 q^2} dq \right)}{Q}$$

A função de distribuição de interface $g(r)$ é a transformada de Fourier da função interferência $G(q)$.⁹⁸ Esta função é a segunda derivada da função correlação $g(r) = \gamma''(r)$ definida pela equação 8, que representa a distribuição de probabilidade entre duas interfaces (nanopartículas e a região adjacente do líquido iônico a uma distância r).

Eq.: 7

$$g(r) = \frac{\partial^2(\gamma(r))}{\partial r^2} = \frac{\left(\int_0^{\infty} G(q) \cos(qr) e^{-\sigma^2 q^2} dq \right)}{Q}$$

Eq.: 8

$$G(q) = K - (I(q)q^2) q^2 e^{-\sigma^2 q^2}$$

Através da equação 6 o período longo (L) pode ser estimado como a posição do primeiro máximo da função correlação. Estes valores representam a distância mais provável entre dois centros espalhadores de líquidos iônicos agrupados ou entre duas nanopartículas adjacente dispersados no líquido iônico. Por outro lado, à distância, L_m pode ser determinado como duas vezes a posição do primeiro mínimo na função de correlação que é interpretada como a distância mais provável entre os centros de gravidade de um nanocristal e sua região do líquido iônico adjacente

(modelo, Figura 45a). Se os nanocristais dispersos em LIs formarem uma camada ideal unidimensional os valores de L e L_m coincidem. Porém, se esta camada não for ideal, a posição do máximo (L) e mínimo (L_m) da função correlação pode ser ligeiramente diferentes.^{99, 101} Na função de distribuição de interface $g(r)$ por meio de equação 6 o período longo (L) está definido como o primeiro mínimo. Já o primeiro máximo desta função, pode ser estimado como a espessura do líquido iônico ao redor das partículas adjacentes (Figura 45b).

Na Figura 45 está representado o modelo proposto por Fonseca *et al.*¹⁰² aplicado para a obtenção dos valores dos períodos longos para o BMI.PF₆. Neste modelo foi considerado que as nanopartículas de metais de transição estão circundadas por uma monocamada aniônica (PF₆⁻) seguida de uma bicamada hidrofóbica formada pelos cátions (1-*n*-butil-3-metilimidazólio), os quais fazem, além do contrabalanço entre as cargas, uma estabilidade estérea quanto à aglomeração das nanopartículas formando partículas maiores.

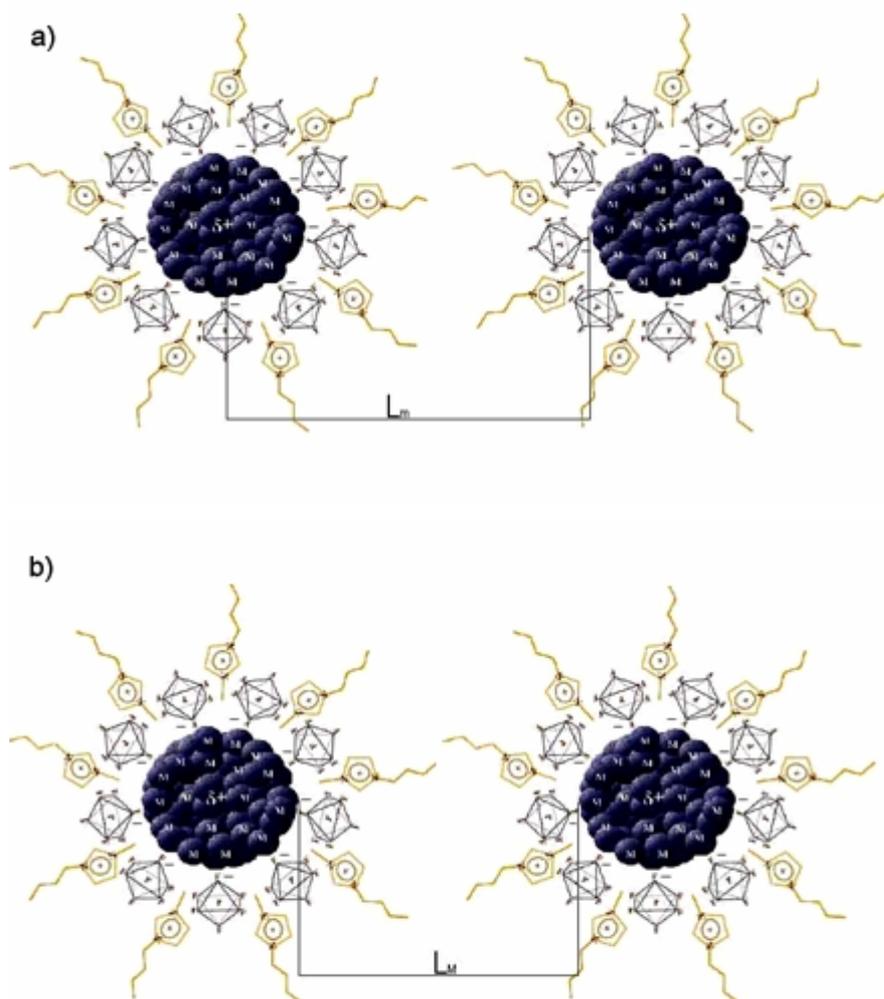


Figura 45. Ilustração esquemática do modelo proposto para a estabilização das nanopartículas de metais de transição pelo líquido iônico BMI.PF₆ (adotado como exemplo). a) L_m é interpretada como a mais provável distância entre os centros espalhadores de um cristal e sua região de desorientação adjacente. b) L_M é dada como a distância estimada para a camada semidesordenada. Figura retirada da referência 102.

O diâmetro médio obtido pela análise de SAXS para nanopartículas de rutênio foi de 2,1 nm estando na mesma ordem de grandeza dos valores obtidos pelas técnicas de MET e DRX.

Na Figura 46 está apresentada a análise através da técnica de SAXS do LI BMI.PF₆.

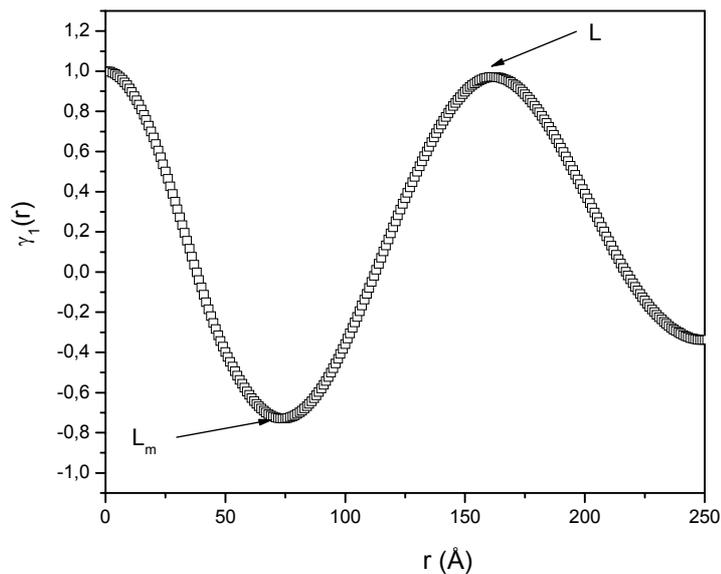


Figura 46. Função correlação para o líquido iônico BMI.PF₆.

Na Figura 46 é possível observar o mínimo e o máximo para a função correlação, correspondendo L_m e L , respectivamente, para o BMI.PF₆.

Após o término desse experimento foram redispersas as nanopartículas de rutênio sobre o BMI.PF₆, o resultado da análise do sistema está apresentado na Figura 47.

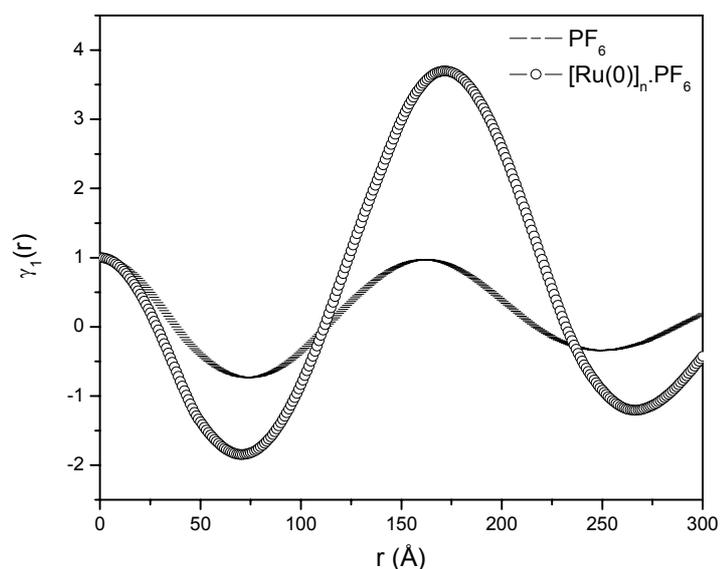


Figura 47. Função correlação obtida para a dispersão contendo as nanopartículas de rutênio no LI BMI.PF₆.

Na Figura 47 observou-se um considerável aumento de L quando as nanopartículas de rutênio foram adicionadas ao BMI.PF₆. O que é esperado uma vez que a introdução da nanopartícula aumenta a distância entre os centros espalhadores.

De acordo com os resultados obtidos por SAXS o diâmetro das nanopartículas de rutênio foi da mesma ordem da camada formada pelo líquido iônico BMI.PF₆. Em resultados prévios obtidos pelo grupo, foi observada uma diferença na densidade de contraste por MET na região próxima as nanopartículas, revelando uma diferente espessura na densidade entre a estrutura amorfa e cristalina.²⁶ Com a técnica de SAXS foi possível determinar o valor da distância da camada de LI que circunda a nanopartícula, o valor encontrado foi de 2 nm para o BMI.PF₆. Um valor similar foi obtido para o líquido iônico BMI.BF₄ por Antonietti e colaboradores.¹⁰³ Contudo, em trabalhos realizados pelo grupo utilizando esse LI foi observado duas vezes este valor, indicando a presença de duas camadas ao redor das nanopartículas, esse modelo pode ser empregado para o LI BMI.PF₆.

5.2 Cálculo da estrutura das nanopartículas segundo os números mágicos

A partir dos dados com relação ao diâmetro médio das nanopartículas de rutênio obtidos por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X, 2,4 e 2,7 nm, respectivamente, pode-se calcular o número total de átomos (G_n) e o número de átomos na superfície (S_n).¹⁰⁴

Para calcular o volume de uma partícula, assumindo que esta apresenta forma esférica, com diâmetro médio de 2,7 nm ou 27 Å basta aplicar na fórmula: $V_{\text{esfera}} = 4/3\pi r^3$, onde r é o raio da esfera. O valor obtido foi de $V_{\text{esfera}} = 10275,02 \text{ \AA}^3$.

O volume da cela unitária de empacotamento hcp para átomos de rutênio é de $V_{\text{cel}} = 28,06 \text{ \AA}^3$. Sabendo-se o valor da cela unitária é possível calcular quantas celas unitárias cabem em uma nanopartícula de rutênio com um diâmetro médio de 2,7 nm. Basta dividir o volume encontrado na partícula de 2,7 nm pelo volume da cela unitária, ou seja, N° celas na esfera (N) = $V_{\text{esfera}}/V_{\text{cel}}$. O número encontrado de células unitárias que cabem dentro de uma partícula de 2,7 nm foi de $N = 366,18$. Sabe-se que em uma cela unitária de rutênio cabem dois átomos, portanto, para a

obtenção do número total de átomos na esfera, simplesmente multiplicou-se o número de celas (N) por 2, resultando em um número total de átomos de 732 átomos.

Aplicando-se na equação 9, a qual descreve o cálculo dos números de átomos totais e superficiais considerando o número de camadas atômicas em partículas de metais de transição, tem-se:¹⁰⁴

Eq.: 9

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

$$G_n = 1, 13, 55, 147, 309, 561, 923...$$

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

$$S_n = 1, 12, 42, 92, 162, 252, 362...$$

onde G_n é o número de átomos totais e S_n o número de átomos presentes na camada mais externa, e n o número de camadas atômicas. Sendo assim, aplicamos a equação, obtendo-se um valor de $G_n = 561$ átomos, para a obtenção do número de camadas presentes em uma partícula de 2,7 nm. O número de camadas atômicas foi de 5, portanto basta aplicar esse n na equação do S_n para obter o número de átomos expostos na superfície da partícula. O valor encontrado foi de $S_n = 162$. Portanto em uma nanopartícula de rutênio com diâmetro médio de 2,7 nm tem-se um número total de átomos de 561, sendo que destes tem-se apenas 162 átomos expostos na superfície. Para calcular o percentual (%) de átomos na superfície, basta dividir S_n por G_n , ou seja, percentual de átomos na superfície (%) = S_n/G_n . O valor encontrado foi de 29 %.

5.3 Reações de hidrogenação catalítica de olefinas e aromáticos

Essa seção será dividida em três subseções, sendo que todas tratam de hidrogenação por ação de catalisadores de rutênio. A primeira subseção trata da hidrogenação de olefinas, que mostra a influência do meio reacional e também a possibilidade de reutilização do sistema LI/catalisador. Já na segunda subseção, serão apresentadas as hidrogenações de aromáticos, sendo que os substratos

utilizados foram o benzeno e seus derivados monossubstituídos. Para a terceira subseção desta tese, foi realizado o estudo de hidrogenação competitiva de monoalquilbenzeno pela ação de nanopartículas de rutênio e o desempenho desse catalisador foi comparado aos dos suportados de rutênio.

5.4 SUBSEÇÃO 1

5.4.1 Hidrogenação catalítica de olefinas

Em um primeiro momento testou-se o potencial catalítico das nanopartículas de rutênio através da reação modelo de hidrogenação de olefinas. As reações catalíticas foram realizadas empregando-se os catalisadores de rutênio diretamente, ou seja, em um sistema catalítico sem solvente ou reimmobilizado em LI formando um sistema bifásico (fase 1: LI contendo o catalisador metálico e fase 2: substrato e/ou produtos de hidrogenação).

Todas as reações, envolvendo nanopartículas de rutênio foram realizadas da seguinte forma: primeiro as nanopartículas foram sintetizadas em um dos três LIs (BMI.PF₆, BMI.BF₄ ou BMI.CF₃SO₃) e isoladas na forma de pó. Esse material foi utilizado como catalisador e redisperso em meio sem solvente ou bifásico. Quando as nanopartículas foram utilizadas em meio sem solvente o substrato a ser convertido era o próprio solvente, ou seja, as partículas foram redispersas no referido substrato (1-hexeno ou cicloexeno). Quando se utilizou o meio bifásico, as nanopartículas foram redispersas no LI e adicionou-se o substrato a esse sistema reacional.

Foi utilizada uma sistemática para identificar qual o meio reacional em que foram sintetizadas as nanopartículas de rutênio. A seguinte nomenclatura foi adotada para esse estudo. Para as nanopartículas sintetizadas em BMI.PF₆ a representação será [Ru(0)]_n.PF₆, quando sintetizadas em BMI.BF₄ será [Ru(0)]_n.BF₄ e quando sintetizadas em BMI.CF₃SO₃ será [Ru(0)]_n.CF₃SO₃.

Na Tabela 3 são apresentados os dados da hidrogenação do 1-hexeno pela ação de nanopartículas de rutênio sintetizadas no LI BMI.PF₆, [Ru(0)]_n.PF₆. Nessa tabela, variou-se o meio reacional no qual ocorreu o processo catalítico. A FR (frequência de rotação) calculada foi em relação a uma conversão de 100 % para todos os experimentos.

As nanopartículas de [Ru(0)]_n.PF₆ foram mais ativas no meio bifásico do que no meio sem solvente, pois comparando-se os valores de FR, a baixa conversão (20 %), observou-se os valores de 1543 e 1501 h⁻¹ para os meio bifásico (BMI.PF₆ e BMI.BF₄, respectivamente) e 873 h⁻¹ para o meio sem solvente.

Tabela 3. Hidrogenação do 1-hexeno por nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n$ LI.

entrada	nanopartículas	meio	t (h)	FR (h^{-1}) ^a	FR (h^{-1}) ^b
1	$[\text{Ru}(0)]_n\text{-PF}_6$	sem solvente	0,4	1136,0	873,0
2	$[\text{Ru}(0)]_n\text{-PF}_6$	BMI.BF ₄	0,6	832,0	1501,0
3	$[\text{Ru}(0)]_n\text{-PF}_6$	BMI.PF ₆	0,4	1200,0	1543,0
4 ^c	$[\text{Ru}(0)]_n\text{-PVP}$	MeOH	1,0	987,0 ^d	-
5 ^e	$[\text{Ru}(0)]_n\text{-PDMP}$	EtOH	12,0	8,3	-
6 ^e	$[\text{Ru}(0)]_n\text{-PDMP}$	THF	12,0	2,5	-
7 ^e	$[\text{Ru}(0)]_n\text{-PF}_6$	BMI.PF ₆	1,7	338,0	-
8 ^f	$[\text{Ru}(0)]_n\text{-BF}_4$	BMI.BF ₄	0,7	943,0	-
9 ^f	$[\text{Ru}(0)]_n\text{-CF}_3\text{SO}_3$	BMI.CF ₃ SO ₃	4,5	147,0	-

Condições experimentais: razão substrato/catalisador = 500, temperatura = 75 °C, pressão de hidrogênio = 4 atm. ^a FR (frequência de rotação): mol de substrato transformado por mol de catalisador por hora. ^b FR em uma conversão de 20 %. ^c Dados da Referência (78) na hidrogenação do 1-hepteno, condições reacionais: razão substrato/catalisador = 500, temperatura = 30 °C, pressão de hidrogênio = 1 atm. ^d FR média de 7 experimentos. ^e Dados da Referência (27) na hidrogenação do 1-octeno, condições reacionais: razão substrato/catalisador = 100, temperatura = 25 °C, pressão de hidrogênio = 1 atm. ^f Dados da Referência (23), condições reacionais: razão substrato/catalisador = 667, temperatura = 75 °C, pressão de hidrogênio = 4 atm.

As nanopartículas de rutênio sintetizadas em LIs mostraram-se catalisadores altamente ativos para a hidrogenação de 1-hexeno em condições reacionais brandas. Esse material pode ter sua atividade comparada às nanopartículas de rutênio estabilizadas por PVP,⁷⁸ pois, observando-se a frequência de rotação, verificou-se que as partículas de rutênio, sintetizadas nos LIs, possuem atividades catalíticas semelhantes. Podem-se comparar os experimentos realizados em sistema bifásico (entradas 2 e 3 com 4), ou até mesmo com o sistema sem solvente (entrada 1 com 4). Essas nanopartículas de rutênio preparadas a partir da redução com NaBH₄ do RuCl₃.xH₂O na presença de uma mistura de metanol e água e posteriormente imobilizadas em PVP apresentaram de fato condições reacionais mais brandas. No entanto, essas nanopartículas não foram isoladas antes da catálise, sendo utilizadas em solução. Dessa forma, a atividade catalítica pode estar influenciada por outros fatores. Segundo Finke³ nanopartículas de metais de transição devem ser isoláveis e redissolvíveis. Caso contrário, suas características podem estar comprometidas no momento em que se analisa sua atividade catalítica,

pois, o que pode estar realizando o processo catalítico são outras espécies e não o metal na forma nanoparticulada.³

Uma outra comparação a ser feita pode ser entre as nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6$ com as $[\text{Ru}(0)]_n.\text{PDMP}$.²⁷ Comparando-se os dados catalíticos realizados tanto em sistema sem solvente, como em sistema bifásico, observou-se que as nanopartículas sintetizadas a partir do precursor organometálico $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ apresentaram atividade muito superior do que as preparadas a partir do mesmo precursor, porém, utilizando o PDMP como agente estabilizante (Tabela 3, entradas 1 – 3 com 5 e 6). No entanto, as condições catalíticas (pressão e temperatura) das nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n.\text{PDMP}$ foram mais brandas do que das $[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6$, mas a razão substrato/catalisador foi 5 vezes menor.

Pode-se realizar um paralelo entre as nanopartículas de rutênio desta tese com as nanopartículas sintetizadas a partir do precursor RuO_2 na presença dos LIs, BMI.PF_6 , BMI.BF_4 e $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$.²³ Comparando-se os testes catalíticos realizados em sistema bifásicos, entre as nanopartículas preparadas a partir do precursor organometálico $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$ com as nanopartículas preparadas a partir do precursor óxido de rutênio (Tabela 3, entradas 2 e 3 com 7 – 9), verificou-se que as atividades catalítica das primeiras, sintetizadas a partir do precursor organometálico, foram superiores do que as preparadas a partir do precursor RuO_2 , exceto para a entrada 2 com 8. Sendo que as condições de síntese e de catálise foram praticamente iguais para os dois tipos de partículas, a diferença está apenas no precursor catalítico. Uma das explicações das diferenças de atividade catalítica na hidrogenação do 1-hexeno, entre os dois sistemas, seria que o precursor RuO_2 quando disperso nos LIs sofre uma redução levando a formação das nanopartículas de rutênio e posteriormente, estas fazem a hidrogenação, enquanto que o sistema com nanopartículas desta tese já parte realizando a hidrogenação do substrato.

A partir da Figura 48 serão apresentados os gráficos de recargas ou reciclo na hidrogenação do 1-hexeno pela ação de nanopartículas de rutênio sintetizadas no LI BMI.PF_6 . Nesses experimentos, observaram-se duas grandezas. A primeira se refere à reutilização tanto do catalisador (nanopartículas de rutênio), quanto do meio reacional. A segunda está foi a variação do meio reacional onde foram redispersas as partículas, sendo o meio onde ocorreu a transformação catalítica a única variável do sistema.

A estabilidade do catalisador ou sua atividade catalítica foi determinada em uma série de experimentos por meio de reações sucessivas na hidrogenação do 1-hexeno. Após cada ciclo, o produto foi separado do nanocatalisador por pressão reduzida. O sólido nanoparticulado isolado, no caso do sistema sem solvente ou a solução contendo as nanopartículas e o LI, no caso do sistema bifásico. Esse material isolado foi reutilizado para um novo experimento, até que o mesmo não apresentasse mais atividade catalítica.

A Figura 48 apresenta a conversão do 1-hexeno para hexano pela ação de nanopartículas de rutênio sintetizadas no BMI.PF₆ e aplicadas como catalisador no meio reacional sem solvente.

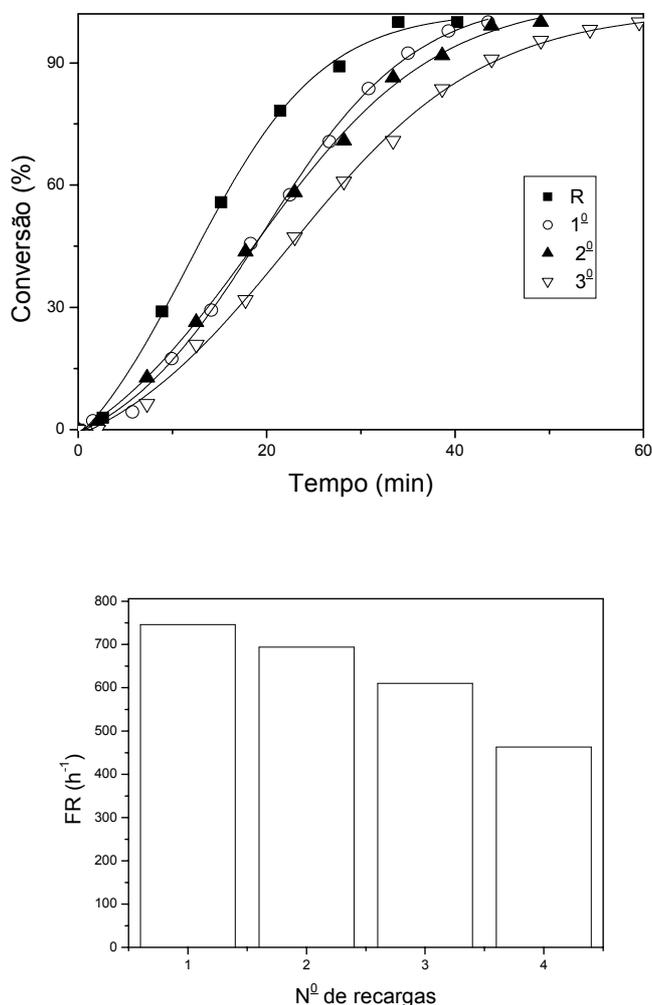


Figura 48. Curvas de conversão frente à reação catalítica com nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{PF}_6$ do 1-hexeno para hexano em meio sem solvente (superior) e histograma referente ao número de recargas (inferior) nas condições reacionais apresentadas na Tabela 3.

As curvas de conversão e os dados de recargas mostrados na Figura 48, (sistema sem solvente), indicaram que o catalisador perdeu atividade ao longo do tempo, pois foi possível reutilizar o catalisador apenas quatro vezes, sendo que a cada experimento o valor de FR diminui consideravelmente. A atividade nesse sistema diminui em virtude da formação de aglomerados das nanopartículas, pois, em sistema sem solvente não há o LI para impedir a aglomeração das nanopartículas.

Nas Figura 49 e 50 são apresentados os dados experimentais de reutilização do sistema reacional em meio bifásico.

Na Figura 49 está representada a hidrogenação do 1-hexeno pela ação de nanopartículas de rutênio $[Ru(0)]_n.PF_6$, após serem redispersas no meio reacional BMI.PF₆.

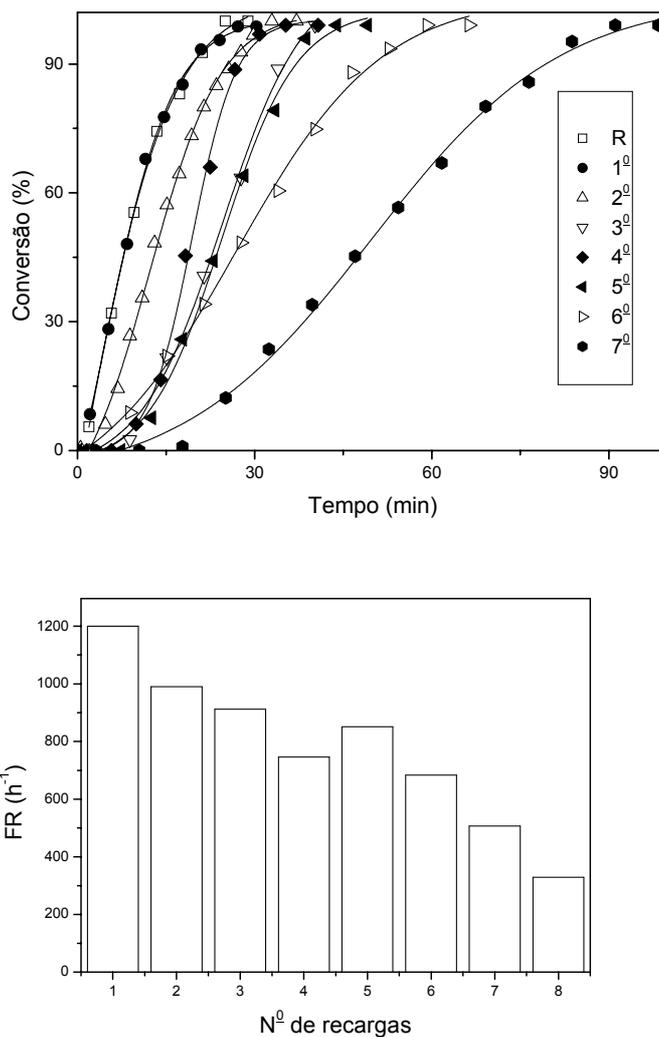


Figura 49. Curvas de conversão frente à reação catalítica bifásica com nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{-PF}_6$ do 1-hexeno para hexano, reimobilizadas em BMI.PF_6 (superior) e histograma referente ao número de recargas (inferior) nas condições reacionais apresentadas na Tabela 3.

Na Figura 50 está representada a hidrogenação do 1-hexeno pela ação de nanopartículas de rutênio $[\text{Ru}(0)]_n\text{-PF}_6$, após serem redispersas no meio reacional BMI.BF_4 .

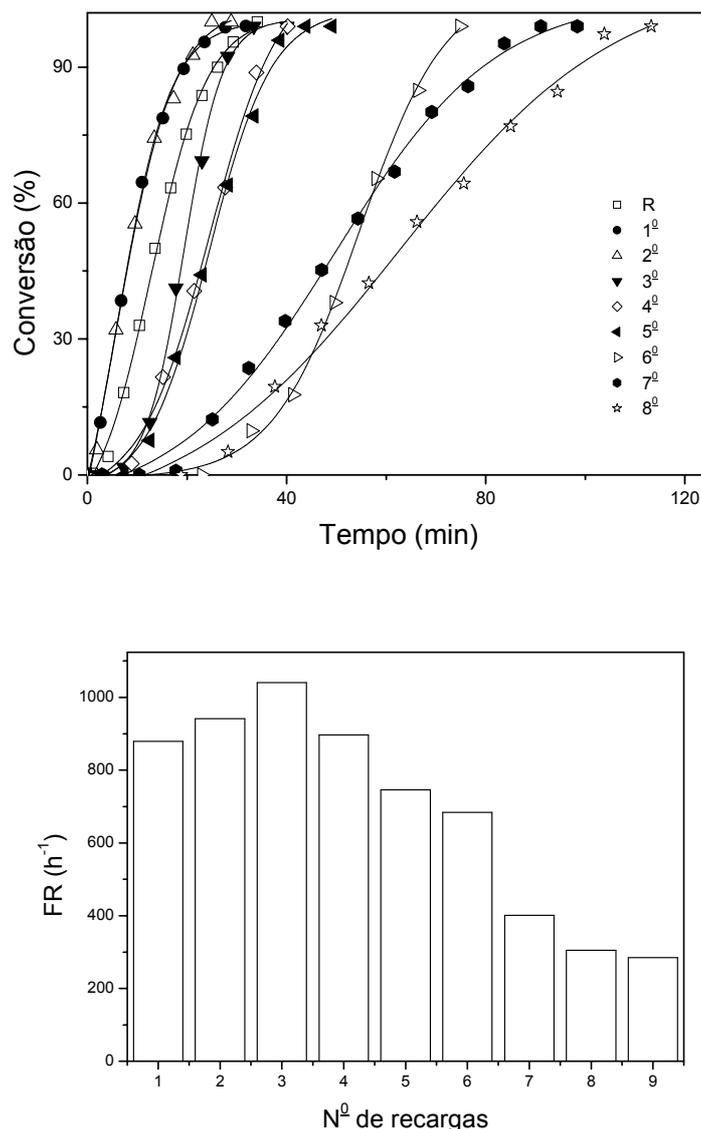


Figura 50. Curvas de conversão frente à reação catalítica bifásica com nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{-PF}_6$ do 1-hexeno para hexano, reimplantadas em BMI.BF_4 (superior) e histograma referente ao número de recargas (inferior), nas condições reacionais apresentadas na Tabela 3.

As curvas de conversão e os dados de recargas, das Figura 49 e 50, nos sistemas bifásicos (BMI.PF_6 e BMI.BF_4) nos indicaram que o catalisador se mantém ativo ao longo do tempo independente do LI utilizado na reação catalítica, no entanto há uma aglomeração do catalisador em ambos os casos.

Quando se comparou a atividade das partículas, na hidrogenação do 1-hexeno entre o sistema sem solvente e o sistema bifásico, verificou-se que o meio

bifásico apresentou uma melhor atividade. Comparando-se as frequências de rotação da quarta recarga $FR\ 463\ h^{-1}$ do sistema sem solvente (Figura 48) com a da sétima recarga $FR\ 507\ h^{-1}$ do sistema bifásico BMI.PF₆ (Figura 49) e também com a sétima recarga $FR\ 401\ h^{-1}$ do sistema bifásico BMI.BF₄ (Figura 50). Provavelmente, esta diferença na atividade ocorreu pela influência do LI, o qual manteria uma melhor atividade e estabilização das nanopartículas impedido a formação de aglomerados. Além disso, a diferença de atividade catalítica entre os sistemas sem solvente e bifásico pode ser determinada por fatores de transferência de massa, as quais, são características típicas de condições bifásicas.^{13, 26, 74}

Comparando-se a reutilização das nanopartículas de [Ru(0)]_n.PF₆ com as de [Ru(0)]_n.PDMP,²⁷ verificou-se que foi possível realizar apenas um reciclo do catalisador nanoparticulado de [Ru(0)]_n.PDMP, enquanto que, ao utilizar as nanopartículas de [Ru(0)]_n.PF₆ obteve-se de 8 à 9 reciclos nos LIs BMI.PF₆ e BMI.BF₄, respectivamente. Portanto, as nanopartículas de rutênio, sintetizadas em LIs, apresentaram uma excelente performance catalítica frente ao nanocatalisador de [Ru(0)]_n.PDMP.

Novamente pode-se comparar a atividade das nanopartículas desta tese com as sintetizadas a partir do precursor RuO₂. No entanto, a comparação a ser feita foi em relação à reutilização tanto do catalisador, quanto do LI na hidrogenação do 1-hexeno para hexano. Verificou-se que foi possível realizar de 8 – 9 reciclos do catalisador nanoparticulado, o qual foi sintetizado a partir no complexo organometálico Ru(cod)(cot), sendo que houve uma significativa perda de atividade a cada experimento. Por outro lado, o nanocatalisador de rutênio sintetizado a partir do precursor RuO₂ e redisperso no LI BMI.PF₆ apresentou uma excelente performance catalítica. Foi possível realizar 17 reciclos do catalisador sem haver uma significativa perda de atividade.

Tendo resultados promissores na hidrogenação de olefinas acíclicas (1-hexeno) pela ação de nanopartículas de rutênio, sintetizadas nos LIs a partir do precursor Ru(cod)(cot), partiu-se para a investigação de olefinas cíclicas como cicloexeno. Os resultados obtidos são apresentados a seguir. Após a síntese no determinado LI, isolou-se o material nanoparticulado e redispersou-se no meio reacional sem solvente, ou seja, no próprio substrato cicloexeno.

Na Figura 51 está representada a hidrogenação do cicloexeno pela ação de nanopartículas de rutênio sintetizadas em diferentes líquidos.

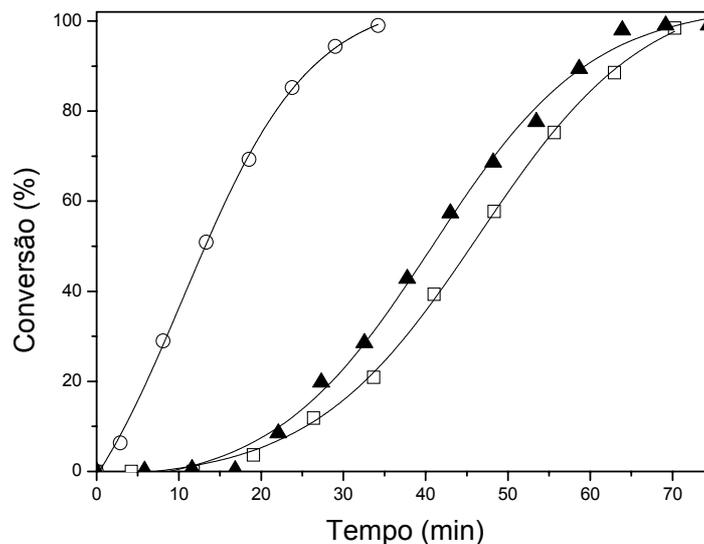


Figura 51. Curvas de conversão em função do tempo na hidrogenação do cicloexeno com nanopartículas de (–) $[\text{Ru}(0)]_n\text{PF}_6$, (∇) $[\text{Ru}(0)]_n\text{BF}_4$ e (\square) $[\text{Ru}(0)]_n\text{CF}_3\text{SO}_3$ em meio sem solvente, nas condições reacionais apresentadas na Tabela 4.

Os dados da Figura 51 mostraram que provavelmente existe influência do agente estabilizador (ânion), pois, os melhores resultados catalíticos foram aqueles onde se utilizou o agente estabilizador BMI.PF_6 , quando redispersas no meio sem solvente. Já as partículas que apresentam os ânions BF_4^- e CF_3SO_3^- apresentaram um desempenho muito semelhante.

Na Tabela 4 são apresentados os dados da hidrogenação do cicloexeno através da ação de nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{LI}$, sendo que todas as conversões foram a 100%.

As nanopartículas de rutênio mostraram-se eficientes precursores catalíticos para a hidrogenação de olefinas cíclicas. Em condições sem solvente (entrada 1 a 3), a hidrogenação de cicloexeno foi completada entre 0,5 e 1,2 hora para nanopartículas sintetizadas utilizando-se como agentes estabilizadores os LIs BMI.PF_6 , BMI.BF_4 e $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$. Já em condições bifásicas, utilizou-se como meio redispersante os LIs BMI.PF_6 e BMI.BF_4 . As nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{CF}_3\text{SO}_3$ mostraram-se eficientes precursores catalíticos para a hidrogenação de cicloexeno.

Em condições bifásicas (entrada 9), a hidrogenação do cicloexeno foi completada em apenas 3 h de reação, apresentando uma FR de 167 h⁻¹.

Tabela 4. Hidrogenação do cicloexeno por nanopartículas de [Ru(0)]_n.LI.

entrada	catalisador	meio	t(h)	FR(h ⁻¹) ^a
1	[Ru(0)] _n .PF ₆	sem solvente	0,5	1000,0
2	[Ru(0)] _n .BF ₄	sem solvente	1,2	416,0
3	[Ru(0)] _n .CF ₃ SO ₃	sem solvente	1,1	455,0
4	[Ru(0)] _n .PF ₆	BMI.BF ₄	5,0	100,0
5	[Ru(0)] _n .BF ₄	BMI.BF ₄	14	35,7
6	[Ru(0)] _n .CF ₃ SO ₃	BMI.BF ₄	8,4	60,0
7	[Ru(0)] _n .PF ₆	BMI.PF ₆	8,0	62,5
8	[Ru(0)] _n .BF ₄	BMI.PF ₆	17,2	29,0
9	[Ru(0)] _n .CF ₃ SO ₃	BMI.PF ₆	3,0	167,0

Condições experimentais: razão substrato/catalisador = 500, temperatura = 75 °C, pressão de hidrogênio = 4 atm. ^a FR: mol de substrato transformado por mol de catalisador por hora.

Após observar que nanopartículas de rutênio podem ser aplicadas como catalisadores na hidrogenação de olefinas acíclica e cíclica, partiu-se para testes onde a exigência é maior por parte do desempenho do catalisador, ou seja, as partículas serão testadas na hidrogenação de aromáticos.

5.5 SUBSEÇÃO 2

5.5.1 Hidrogenação catalítica de aromáticos

Nessa subseção serão discutidos, primeiramente, os dados da hidrogenação do benzeno pela ação de nanopartículas de rutênio. Para as reações de hidrogenação, em meio bifásico, usaram-se os LIs BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃ para a reimplantação do material nanoparticulado. A Tabela 5 apresenta os dados de hidrogenação do benzeno, sob ação de nanopartículas de [Ru(0)]_n.LI, as FR foram calculadas no limite de atividade do catalisador.

Tabela 5. Hidrogenação do benzeno por nanopartículas de [Ru(0)]_n.LI.

entrada	catalisador	meio	t(h)	FR(h ⁻¹) ^a
1	[Ru(0)] _n .PF ₆	sem solvente	5,5	82,0
2	[Ru(0)] _n .BF ₄	sem solvente	5,1	98,0
3	[Ru(0)] _n .CF ₃ SO ₃	sem solvente	16,6	29,5
4	[Ru(0)] _n .PF ₆	BMI.BF ₄	17,3	8,6
5	[Ru(0)] _n .BF ₄	BMI.BF ₄	10,5	12,4
6	[Ru(0)] _n .CF ₃ SO ₃	BMI.BF ₄	18,5	16,2
7	[Ru(0)] _n .PF ₆	BMI.PF ₆	18,5	20,6
8	[Ru(0)] _n .BF ₄	BMI.PF ₆	46,2	10,8
9	[Ru(0)] _n .CF ₃ SO ₃	BMI.PF ₆	8,1	62,0
10	[Ru(0)] _n .PF ₆	BMI.CF ₃ SO ₃	17,3	14,4
11	[Ru(0)] _n .BF ₄	BMI.CF ₃ SO ₃	16,1	19,3
12	[Ru(0)] _n .CF ₃ SO ₃	BMI.CF ₃ SO ₃	17,0	10,9
13 ^b	[Ru(0)] _n .THF/MeOH	sem solvente	14,0	29,3
14 ^b	[Ru(0)] _n .THF/MeOH	sem solvente	144,0	0,3 ^c

Condições experimentais: razão substrato/catalisador = 500, temperatura = 75 °C, pressão de hidrogênio = 4 atm. ^a FR: mol de substrato transformado por mol de catalisador por hora. ^b Dados da Referência (18), condições reacionais: razão substrato/catalisador = 500, temperatura = 80 °C, pressão de hidrogênio = 20 atm, ^c Experimento realizado a 5 atm de hidrogênio.

Verificou-se na Tabela 5 que o meio reacional onde ocorreu a melhor atividade catalítica foi em sistema sem solvente. Já para a catálise em meio bifásico, utilizando os LIs como agentes estabilizadores, obtiveram-se os melhores resultados para a hidrogenação do benzeno no meio BMI.PF₆.

Em condições sem solvente (entrada 2), a hidrogenação do benzeno foi completada em apenas 5,1 h de reação com um FR de 98 h^{-1} para nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n.\text{BF}_4$.

Quando comparadas as atividades catalíticas com outras nanopartículas de rutênio, preparadas a partir de misturas de THF/álcoois, verificou-se que as partículas apresentadas neste trabalho foram superiores na atividade catalítica (Tabela 5, entradas 1 – 3 com 13 e 14).¹⁸ As partículas de $[\text{Ru}(0)]_n.\text{THF}/\text{MeOH}$ apresentaram uma FR de apenas 29,3 e $0,33 \text{ h}^{-1}$, em sistema sem solvente, enquanto que as nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6$, $[\text{Ru}(0)]_n.\text{BF}_4$ e $[\text{Ru}(0)]_n.\text{CF}_3\text{SO}_3$ apresentaram atividades catalíticas muito superiores 82, 98 e $29,5 \text{ h}^{-1}$, respectivamente. Sendo que as condições reacionais dos experimentos realizados nas entradas 1 – 3 e 14 foram praticamente as mesmas, no entanto, os resultados são muito diferentes: as nanopartículas sintetizadas em LIs apresentaram atividades catalíticas extraordinariamente superiores às sintetizadas na mistura THF/MeOH na hidrogenação do benzeno. Estas últimas apresentaram uma conversão de 48 % na hidrogenação do benzeno para cicloexano em 6 dias de reação. Foi também pesquisada a seletividade para cicloexeno nesta transformação, mas não se obteve sucesso para este experimento. Foi realizada hidrogenação do benzeno pela ação das nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n.\text{THF}/\text{MeOH}$ em meio aquoso e novamente não foi detectada seletividade para cicloexeno. Por outro lado, as nanopartículas de rutênio sintetizadas em LIs apresentaram seletividade para cicloexeno, como será detalhado posteriormente.

Outra constatação que se pode chegar foi que a única variável entre os dois sistemas era o meio onde se realizou a síntese das nanopartículas, ou seja, Chaudret e pesquisadores⁷⁹ prepararam as nanopartículas de rutênio em uma mistura de THF/MeOH e as partículas desta tese foram sintetizadas em LIs. Portanto, a escolha do agente estabilizador foi fundamental, pois este influenciou no tamanho, forma e atividade e/ou seletividade. Nesses dois sistemas de síntese de nanopartículas de rutênio, foram utilizados os mesmo precursores organometálico $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$. Desta forma, as partículas formadas estão livres da presença de íons cloretos na sua composição. Sabe-se que a redução através de hidrogênio molecular de complexos contendo cloretos gera somente um precipitado metálico e, além disso, as nanopartículas sintetizadas a partir de precursores que apresentam cloretos, pela ação de NaBH_4 , podem conter espécies de cloretos interagindo com

sua superfície. Fato este que não é favorável às partículas, pois pode levar ao envenenamento do catalisador.

Na hidrogenação do benzeno pela ação de nanopartículas de rutênio foram abordados dois temas principais: (1) a influência do ânion estabilizante (proveniente do L I) e (2) a influência do meio reacional nas partículas de rutênio. Foram observadas diferenças de atividades catalíticas quando se variou o meio reacional e o ânion das nanopartículas de rutênio na hidrogenação do cicloexeno. A importância de retomar esse estudo se deve a necessidade de entender como a natureza do LI pode estar atuando na superfície das partículas de rutênio. Escolheu-se a hidrogenação do benzeno pelo fato desta transformação ocorrer mais lentamente do que a hidrogenação de olefinas. Portanto, pode-se verificar os fenômenos que regem essa transformação a baixa conversão. Não seria aconselhável realizar esse estudo nas hidrogenações das olefinas a baixa conversão, porque seria muito difícil acompanhar os fenômenos que estariam ocorrendo nesse sistema, por se tratar de uma transformação muito rápida.

5.5.1.1. Estudo da influência do ânion nas nanopartículas de rutênio

O estudo quanto aos aspectos da influência do ânion presente na superfície das partículas de rutênio seguiu a seguinte estratégia: manteve-se constante o meio onde foram realizados os experimentos de hidrogenações e variou-se o meio onde as nanopartículas foram sintetizadas. Portanto, foram verificadas as propriedades em relação à atividade destas partículas. Os estudos sistemáticos foram realizados em experimentos onde redispersou-se as nanopartículas em um determinado meio reacional. A seqüência dos meios reacionais onde foram redispersas as partículas de rutênio são: Figura 52 meio sem solvente, Figura 53 meio BMI.PF₆, Figura 54 meio BMI.BF₄ e Figura 55 no meio BMI.CF₃SO₃.

Na Figura 53 são apresentados os dados da catálise em meio BMI.PF₆.

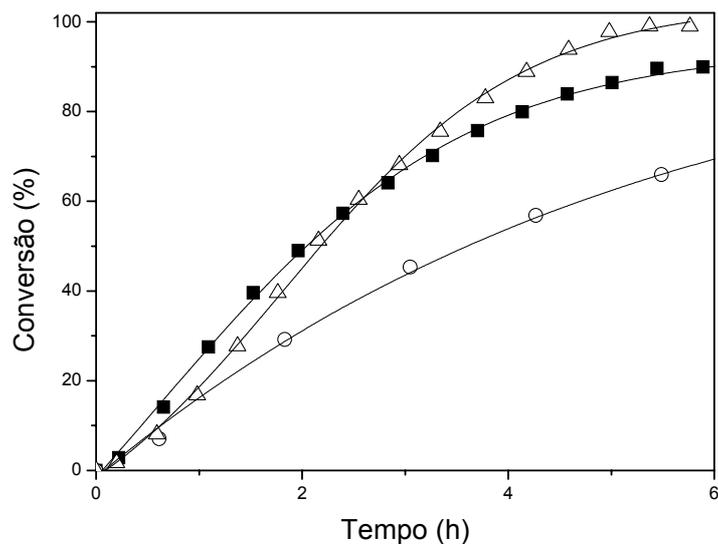


Figura 52. Curvas de conversão em função do tempo na hidrogenação do benzeno com nanopartículas de (8) $[\text{Ru}(0)]_n\text{BF}_4$, (!) $[\text{Ru}(0)]_n\text{PF}_6$ e (-) $[\text{Ru}(0)]_n\text{CF}_3\text{SO}_3$ em meio sem solvente, nas condições reacionais apresentadas na Tabela 5.

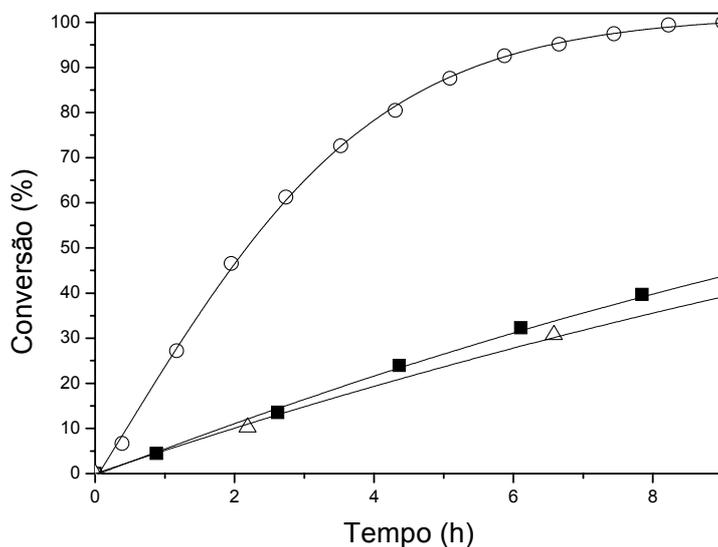


Figura 53. Curvas de conversão em função do tempo na hidrogenação do benzeno com nanopartículas de (-) $[\text{Ru}(0)]_n\text{CF}_3\text{SO}_3$, (!) $[\text{Ru}(0)]_n\text{PF}_6$ e (8) $[\text{Ru}(0)]_n\text{BF}_4$ em meio BMI.PF_6 , nas condições reacionais apresentadas na Tabela 5.

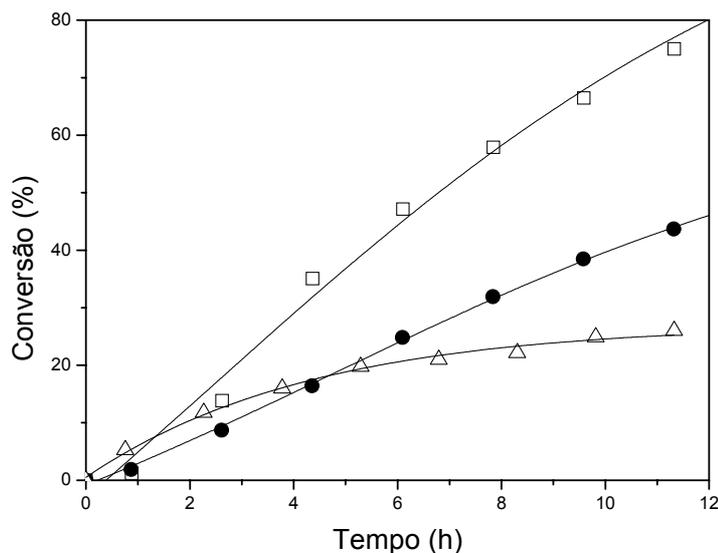


Figura 54. Curvas de conversão em função do tempo na hidrogenação do benzeno com nanopartículas de (∇) $[\text{Ru}(0)]_n\text{-PF}_6$, (\bullet) $[\text{Ru}(0)]_n\text{-CF}_3\text{SO}_3$ e (\square) $[\text{Ru}(0)]_n\text{-BF}_4$ em meio BMI.BF_4 , nas condições reacionais apresentadas na Tabela 5.

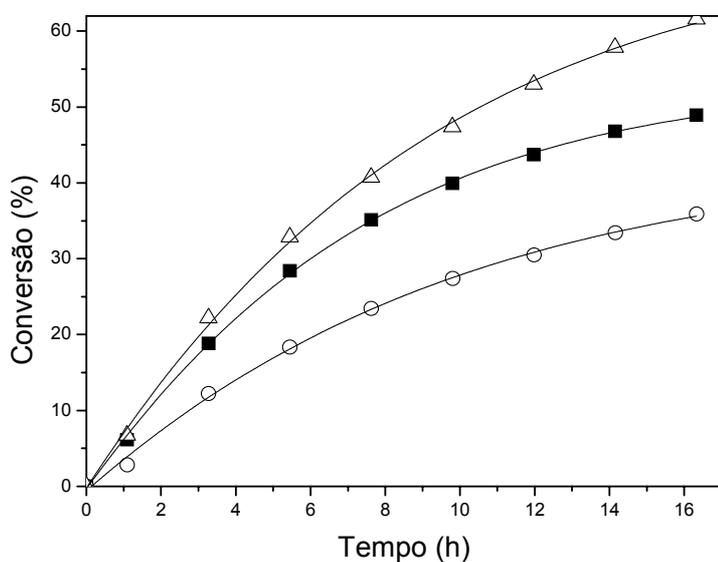


Figura 55. Curvas de conversão em função do tempo na hidrogenação do benzeno com nanopartículas de (\square) $[\text{Ru}(0)]_n\text{-BF}_4$, (\triangle) $[\text{Ru}(0)]_n\text{-PF}_6$ e (\circ) $[\text{Ru}(0)]_n\text{-CF}_3\text{SO}_3$ em meio $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$, nas condições reacionais apresentadas na Tabela 5.

Para poder-se comparar os estudos da influência do ânion para partículas de rutênio preparadas em diferentes LI, foi necessário construir uma tabela

correlacionando valores de FR *versus* tipo de nanopartículas de rutênio. A Tabela 6 apresenta os dados da soma das FR nos quatro meios reacionais (sem solvente, BMI.BF₄, BMI.PF₆ e BMI.CF₃SO₃) em um tempo constante de 5h.

Tabela 6. Valores de FR para a soma dos experimentos de variação do ânion das nanopartículas de rutênio nos quatros meios reacionais.

Nanopartícula	FR(h ⁻¹) ^a
[Ru(0)] _n .PF ₆	177
[Ru(0)] _n .BF ₄	170
[Ru(0)] _n .CF ₃ SO ₃	186

^a mol de substrato transformado por mol de catalisador em um tempo de 5h.

Ao analisar a Tabela 6, verificou-se que os valores encontrados nos quatro experimentos feitos para avaliar a influência do ânion foram muito próximos na faixa de no máximo de 10% de diferença. A informação obtida levou-nos a crer que não há influência do ânion nas propriedades das partículas no que se refere ao desempenho do catalisador. Quando os valores de FR foram somados em um tempo constante (5h), para os quatro meios diferentes, obtém-se praticamente o mesmo resultado de FR para as diferentes nanopartículas de rutênio na hidrogenação do benzeno. Esse estudo pode ser relacionado com um artigo, muito recente, publicado por Finke e colaboradores.¹⁰⁵ O referido trabalho abordou a síntese de nanopartículas de irídio em LIs. Os LIs estudados foram baseados no cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio com os ânions BF₄⁻, PF₆⁻ e N(SO₂CF₃)₂⁻. A investigação foi baseada na troca do hidrogênio por deutério na estrutura do cátion do LI, sendo acompanhada por RMN de ¹H. Através deste estudo, o autor sugeriu uma hipótese de que o controle do crescimento das nanopartículas, sintetizadas em LIs, ocorreria pela interação do carbeno, presente no cátion do LI, com a superfície das nanopartículas e não pela interação do ânion como está sendo proposto nesta tese. Realmente, o carbeno, proveniente do heterociclo nitrogenado, pode estar provendo alguma estabilização das nanopartículas de metais de transição. Desta forma, poder-se-ia explicar o estudo da variação do ânion, no qual chegou-se a conclusão de que a mudança do ânion não foi o fator determinante na atividade catalítica das nanopartículas de rutênio sintetizadas nos LIs derivados do cátion 1-*n*-

butil-3-metilimidazólio. No entanto, não está descartada a hipótese de que o ânion, proveniente do LI, esteja estabilizando as nanopartículas de metais de transição.

5.5.1.2. Estudo da influência do meio reacional nas nanopartículas de rutênio

Os resultados do estudo com relação a influência do meio reacional sobre as propriedades das partículas de rutênio serão apresentados da Figura 56 a Figura 58. Foi possível verificar qual a influência do LI na atividade catalítica das partículas de rutênio. Para melhor compreensão desta pesquisa se fez necessária uma sistematização de experimento, onde a variável a ser analisada foram os meios reacionais. Portanto, a cada experimento se manteve constante o ânion da partícula. Todas as nanopartículas de rutênio foram feitas no mesmo LI e redispersas em diferentes meios reacionais. A seqüência das partículas onde foram sintetizadas são as seguintes: Figura 56 em $[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6$, Figura 57 em $[\text{Ru}(0)]_n.\text{BF}_4$ e Figura 58 em $[\text{Ru}(0)]_n.\text{CF}_3\text{SO}_3$.

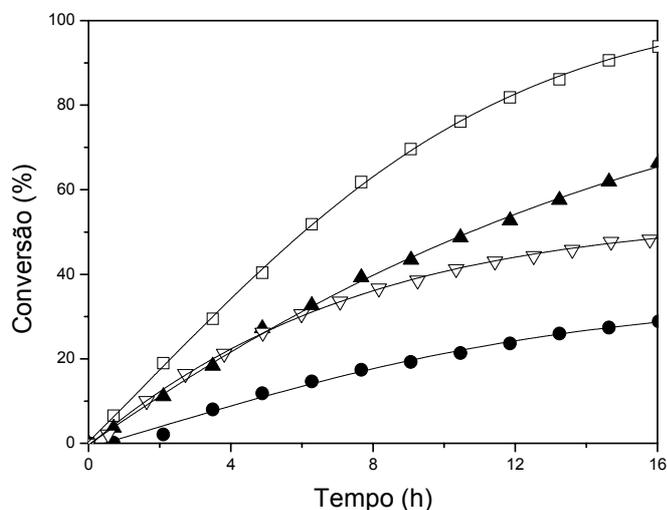


Figura 56. Curvas de conversão em função do tempo na hidrogenação do benzeno com nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6$ nos meios: (∇) sem solvente, (7) $\text{BMI}.\text{PF}_6$, (X) $\text{BMI}.\text{CF}_3\text{SO}_3$ e (.) $\text{BMI}.\text{BF}_4$, nas condições reacionais apresentadas na Tabela 5.

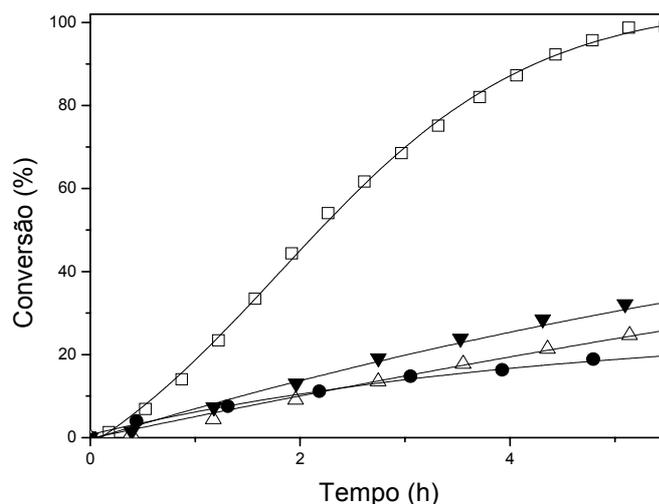


Figura 57. Curvas de conversão em função do tempo na hidrogenação do benzeno com nanopartículas de $[Ru(0)]_n.BF_4$ nos meios: (∇) sem solvente, (B) BMI.CF₃SO₃, (8) BMI.PF₆ e (,) BMI.BF₄, nas condições reacionais apresentadas na Tabela 5.

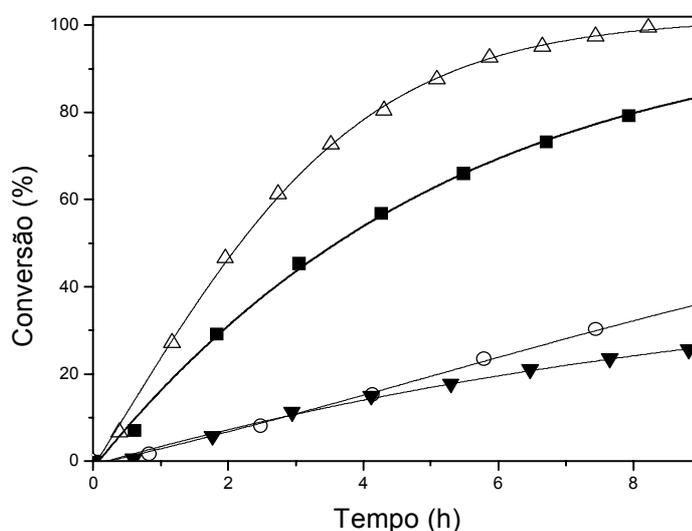


Figura 58. Curvas de conversão em função do tempo na hidrogenação do benzeno com nanopartículas de $[Ru(0)]_n.CF_3SO_3$ nos meios: (8) BMI.PF₆, (!) sem solvente, (-) BMI.BF₄ e (B) BMI.CF₃SO₃, nas condições reacionais apresentadas na Tabela 5.

Analisando-se o comportamento dos três tipos de partículas $[Ru(0)]_n.PF_6$, $[Ru(0)]_n.BF_4$ e $[Ru(0)]_n.CF_3SO_3$, quando redispersas em diferentes meios reacionais

e aplicadas na hidrogenação do benzeno nas mesmas condições, analisa-se o estudo da influência do meio reacional. A partir dos resultados obtidos, verificou-se que o meio reacional, onde as partículas de rutênio apresentaram um melhor desempenho catalítico, foi no sistema sem solvente, como era de se esperar, pois não há o problema de transferência de massa nesse sistema. As partículas se encontram dispersas no próprio substrato benzeno e, com isso, o contato catalisador substrato é muito mais efetivo do que no sistema bifásico. Quando se analisa o melhor meio reacional no sistema bifásico, verificou-se que no meio BMI.PF₆ as partículas de rutênio apresentaram um melhor desempenho catalítico seguido pelos meios BMI.CF₃SO₃ e BMI.BF₄, respectivamente.

No estudo da influência do meio reacional pode-se observar que o meio sem solvente foi o melhor e está relacionado com o contato nanopartículas substrato. Nesse caso a interação é direta, pois, as partículas estão dispersas no próprio substrato. Já no sistema bifásico, um dos fatores determinantes foi a miscibilidade do substrato no LI, ocorrendo a necessidade de transferência de massa que seria a desvantagem do sistema. Por outro lado, as vantagens do sistema bifásico são a separação dos produtos por simples decantação, a reutilização do sistema que acarreta na possibilidade de se fazer várias recargas com o mesmo catalisador e a seletividade do sistema bifásico.

Ao final do estudo da hidrogenação do benzeno pela ação de nanopartículas de rutênio foi observado que essa reação conduz a formação de dois produtos (cicloexano e cicloexeno), a baixa conversão, nos meios bifásicos BMI.BF₄ e BMI.PF₆. A partir desse resultado passou-se a investigar a seletividade para cicloexeno ou a reação de hidrogenação parcial do benzeno.

5.5.1.3. Hidrogenação parcial do benzeno para cicloexeno

Os testes catalíticos da hidrogenação parcial do benzeno para cicloexeno foram feitos com nanopartículas de [Ru(0)]_n.PF₆ e com o catalisador suportado de Ru/Al₂O₃ em condições sem solvente e bifásica, Tabela 7.

Na Tabela 7 são apresentados os dados obtidos da hidrogenação parcial do benzeno pela ação de nanopartículas de rutênio ou pela ação do catalisador suportado de rutênio (Al₂O₃).

Tabela 7. Hidrogenação parcial do benzeno por nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6$ e catalisador suportado de $\text{Ru}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ em meio sem solvente e em BMI.PF_6 .^a

entrada	catalisador/meio	P(atm)	t(h)	Cv.(%) ^b	Selet.(%) ^c
1	$[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6/\text{BMI.PF}_6$	4	2,0	10	15
2	$[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6/\text{BMI.PF}_6$	4	4,0	22	7
3	$[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6/\text{sem solvente}$	4	1,0	9	4
4	$[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6/\text{sem solvente}$	4	2,7	19	2
5	$\text{Ru}(\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{sem solvente}$	6	0,4	2	7
6	$[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6/\text{sem solvente}$	6	0,7	8	1
7	$[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6/\text{sem solvente}$	6	2,9	17	<1
8	$\text{Ru}(\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{sem solvente}$	6	1,0	6	<1
9	$[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6/\text{BMI.PF}_6$	6	1,2	2	34
10	$[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6/\text{BMI.PF}_6$	6	4,5	7	21
11	$[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6/\text{BMI.PF}_6$	6	27,7	15	11
12	$\text{Ru}(\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{BMI.PF}_6$	6	4,1	3	15
13	$\text{Ru}(\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{BMI.PF}_6$	6	5,5	6	9
14	$\text{Ru}(\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{BMI.PF}_6$	6	21,2	11	5
15	$\text{Ru}(\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{H}_2\text{O}$	6	0,7	7	<1
16	$\text{Ru}(\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{H}_2\text{O}$	6	1,5	17	<1
17	$[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6/\text{H}_2\text{O}$	6	0,5	8	1
18	$[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6/\text{H}_2\text{O}$	6	1,2	17	<1

Condições reacionais: 75°C, pressão constante de H_2 , benzeno/ Ru = 1500. ^b Conversão na fase orgânica. ^c Seletividade em cicloexeno na fase orgânica.

Observou-se que a melhor seletividade de cicloexeno pela ação de nanopartículas de rutênio foi atingida nas reações executadas na presença do LI (Tabela 7, entradas 1 e 2 com 3 e 4). Também foi evidente que, em BMI.PF_6 a melhor seletividade de cicloexeno foi alcançada com nanopartículas $[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6$, quando comparado com os catalisadores de rutênio suportado a qualquer conversão de benzeno (entradas 9 - 11 *versus* 12 - 14). Já os resultados de hidrogenação parcial do benzeno obtidos no sistema aquoso foram de 1 % para ambos os catalisadores, indicando que não há influência de miscibilidade no sistema, como era de se esperar. A miscibilidade do benzeno e do cicloexeno em BMI.PF_6 é de 37 % e 6 % (em massa), respectivamente.^{106, 107}

É razoável assumir que a seletividade a cicloexeno na fase líquida iônica, pela ação de ambos os catalisadores de rutênio investigados, ocorreu não somente por consequência da diferença de solubilidade da mistura cicloexeno/benzeno em BMI.PF₆, mas, nesse caso o BMI.PF₆ pode estar agindo como modificador de reação (semelhante ao processo em água).⁵³

O estudo da hidrogenação parcial do benzeno em sistema sem solvente mostrou-se pouco seletivo para cicloexeno (Tabela 7, entradas 3 – 8), tanto pela ação de nanopartículas de rutênio, quanto para catalisador suportado Ru(Al₂O₃).

Já o estudo da hidrogenação do benzeno em sistema bifásico ou multifásico mostrou-se seletivo para cicloexeno. No caso de nanopartículas de [Ru(0)]_n.PF₆ atingiu-se um máximo de 39 % de seletividade na conversão de 1 % de benzeno, como está apresentado na Figura 59.

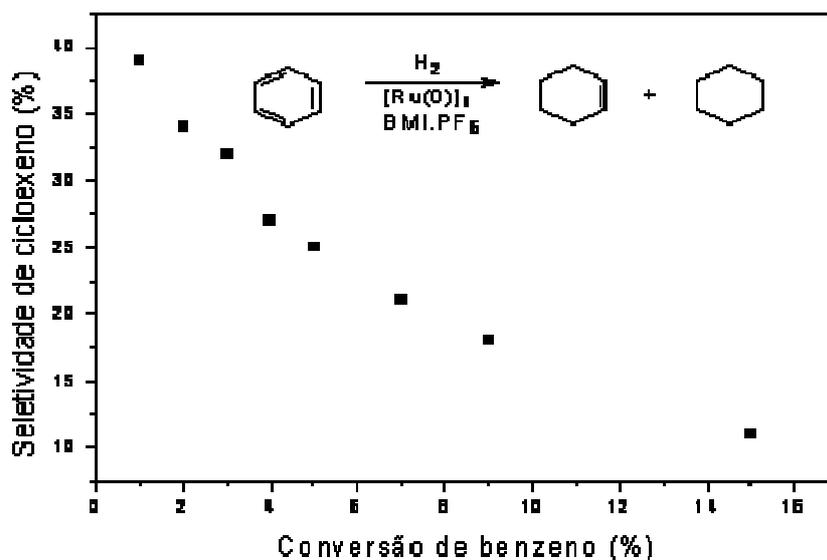


Figura 59. Seletividade do cicloexeno na hidrogenação do benzeno por nanopartículas de [Ru(0)]_n.PF₆ (6 atm de H₂ a 75°C).

Quando se compara a seletividade para cicloexeno entre as nanopartículas de rutênio deste trabalho com as nanopartículas de rutênio de outros trabalhos, verificou-se que nos demais trabalhos as nanopartículas não apresentaram seletividade para cicloexeno. Já a seletividade do cicloexeno na hidrogenação do benzeno através do catalisador nanoparticulado de rutênio em BMI.PF₆ foi razoável (39 % em 1 % de conversão de benzeno). Observou-se que, catalisadores baseados em nanopartículas de metais de transição promovem a redução seletiva do benzeno

para cicloexeno, sendo este, um processo muito raro. Na hidrogenação de aromáticos estereamente volumosos como 1,2,4,5-tetrametilbenzeno pela ação de nanopartículas de ródio em meio aquoso observou-se a presença de cicloexeno¹⁰⁸ e na hidrogenação parcial do anisol por ação de nanopartículas de ródio utilizando como estabilizantes o tetrabutilamônio e polioxoânions, uma seletividade inicial de 30 % em 1-metoxicicloexeno foi observada a baixa conversão de anisol.¹⁰⁹

5.5.1.4. Hidrogenação do benzeno e seus derivados monossubstituídos

Após o trabalho com a hidrogenação do benzeno e obter-se resultados catalíticos satisfatórios com nanopartículas de rutênio, estendeu-se esse sistema para outros aromáticos derivados do benzeno que apresentam monossubstituintes. Nas reações de hidrogenação em sistema sem solvente deste grupo de compostos, buscou-se observar a sensibilidade das nanopartículas de rutênio frente ao efeito do impedimento estéreo dos substratos.

Na Tabela 8 são sumarizados os resultados obtidos no estudo de hidrogenação do benzeno e seus derivados monossubstituídos em meio sem solvente.

Tabela 8. Hidrogenação do benzeno e seus derivados monossubstituídos por nanopartículas de $[Ru(0)]_n.PF_6$.^a

entrada	Substituinte	t(h)	FR(h ⁻¹) ^f	FR(h ⁻¹) ^g
1	H	1,8	139,0	125,0
2	Me ^b	4,0	62,5	125,0
3	Et ^c	4,7	53,2	50,0
4	<i>i</i> Pr ^d	7,0	35,7	39,0
5	<i>terc</i> But ^e	13,4	18,7	33,0
6	Me ^h	48,0	1,2	-

^a Condições experimentais: razão substrato/catalisador = 250, temperatura = 75°C, pressão de hidrogênio = 4 atm. ^b Metil, ^c Etil, ^d *iso*-Propil e ^e *terc*-Butil. ^f FR: mol de substrato transformado por mol de catalisador por hora. ^g FR: em uma conversão de 20 %. ^h Dados da Referência (27) na hidrogenação do tolueno, nas seguintes condições reacionais: razão substrato/catalisador = 100, temperatura = 80 °C, pressão de hidrogênio = 50 atm, 15 mL etanol.

Os resultados obtidos na hidrogenação do benzeno e seus derivados monosubstituídos pela ação de nanopartículas de rutênio foram excelentes, pois todos os compostos foram totalmente hidrogenados. Quando comparados com dados da literatura,²⁷ verificou-se que as nanopartículas de rutênio sintetizadas nos LI apresentaram uma atividade catalítica muito superior. Pode-se comparar os experimentos realizados entre os dois sistemas (entradas 2 com 6), para as nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{-PF}_6$ e $[\text{Ru}(0)]_n\text{-PDMP}$. Observou-se que as nanopartículas sintetizadas na presença do polidimetilfosfazeno (PDMP) apresentaram uma FR de $1,2 \text{ h}^{-1}$ para a hidrogenação do tolueno (entrada 2) enquanto que as sintetizadas em LI apresentaram uma FR de $62,5 \text{ h}^{-1}$ para a hidrogenação do mesmo substrato. E mais ainda, as condições reacionais entre os dois sistemas, apresentaram uma enorme diferença tanto na pressão, quanto na razão catalisador/tolueno, sendo de 12,5 e 2,5 vezes maior, respectivamente, no caso de utilizar as nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n\text{-PDMP}$. As sínteses das nanopartículas de rutênio, nos dois casos, foram realizadas a partir do mesmo precursor organometálico, $\text{Ru}(\text{cod})(\text{cot})$, portanto, a variável entre os dois sistemas se restringiu ao agente estabilizante das nanopartículas. Sendo assim, constatou-se que a utilização dos Lis para o controle do crescimento dos nanomateriais é um simples e eficiente método para a produção de nanocatalisadores ativos.

A sensibilidade das nanopartículas de rutênio frente ao efeito estereo do grupamento alquil nos derivados monosubstituídos do benzeno pode ser observada na hidrogenação destes substratos observando-se os valores iniciais de FR, a baixa conversão (20 %). Sendo os valores obtidos de 125, 125, 50, 39 e 33 h^{-1} para benzeno, tolueno, etilbenzeno, *iso*-propilbenzeno e *terc*-butilbenzeno, respectivamente.

Para uma melhor visualização do fenômeno ocorrido nesse sistema, estão apresentadas na Figura 60 as conversões dos substratos nos seus correspondentes produtos.

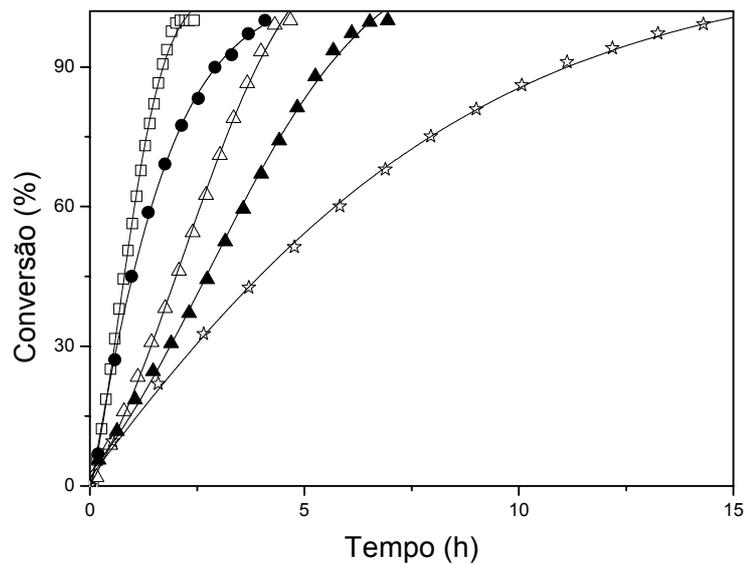


Figura 60. Curvas de conversão em função do tempo da hidrogenação de monoalquilbenzeno com nanopartículas de $[Ru(0)]_n.PF_6$: (∇) benzeno, (.) tolueno, (8) Etilbenzeno, (7) *iso*-propilbenzeno e (ψ) *terc*-butilbenzeno. Condições experimentais reacionais na Tabela 8.

5.6 SUBSEÇÃO 3

5.6.1 Hidrogenação competitiva do benzeno e seus derivados monossubstituídos

Nesta subseção será apresentada a investigação da hidrogenação competitiva envolvendo os substratos benzeno e seus derivados monossubstituídos (tolueno, etilbenzeno, propilbenzeno e butilbenzeno) pela ação de catalisadores de $Ru(0)_n.PF_6$, Ru/C e $Ru(Al_2O_3)$. Nas reações de hidrogenação competitiva buscou-se observar a sensibilidade do catalisador frente ao efeito do impedimento estérico dos substratos. Esse estudo se fez necessário para entender a possível relação existente entre o efeito da troca do substituinte no anel aromático.

5.6.1.1. Considerações iniciais

As velocidades iniciais de reações de hidrogenação de aromáticos, catalisadas por clássicos catalisadores de metais de transição, pode ser expressa pela equação 10 (reação monomolecular irreversível na superfície).

Eq.: 10

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

onde P_H é a pressão de hidrogênio, k a constante cinética da reação e K é a constante do equilíbrio de adsorção. Experimentalmente é muito difícil separar a constante de equilíbrio de adsorção da constante cinética. Sendo assim, pode-se obter uma nova constante (K_{obs}) realizando reações de hidrogenação competitivas entre monoalquilbenzenos A e B, obtendo a equação 11.

Eq.: 11

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

a qual pode ser escrita por:

$$\frac{k_B K_B}{k_A K_A} = \frac{\log(1 - X_B)}{\log(1 - X_A)} \quad \text{Eq.: 12}$$

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

As hidrogenações competitivas foram realizadas com as nanopartículas de rutênio sintetizadas através da decomposição promovida por hidrogênio molecular do precursor organometálico Ru(cod)(cot) disperso em BMI.PF₆ e comparadas a outro sistema idêntico, que ao invés de utilizar nanopartículas como catalisador, utilizou rutênio suportado para realizar essa transformação.

As velocidades de reação relativas foram obtidas através da reação competitiva entre o tolueno, substrato adotado como padrão, e os outros monoalquilbenzenos assumindo que todos os sítios catalíticos estão acessíveis para ambos os substratos e que estes estão sendo adsorvidos e hidrogenados nos mesmos sítios catalíticos e através dos mesmos modos de adsorção. O benzeno não pode ser utilizado como substrato padrão, pois, sua velocidade de hidrogenação é muito maior do que os monoalquilbenzenos estereicamente mais impedidos.

5.6.1.2. Hidrogenações Competitivas: Determinação da Constante de Seletividade (S)

As reações competitivas do tolueno com cada um dos outros monoalquilbenzenos catalisada por nanopartículas de rutênio, [Ru(0)]_n.PF₆, são apresentados na Figura 61. Os resultados obtidos por cromatografia gasosa foram coletados e colocados em um gráfico de logaritmo de (1- X_A) por logaritmo de (1- X_B), onde X_A e X_B são respectivamente as conversões dos substratos A e B.

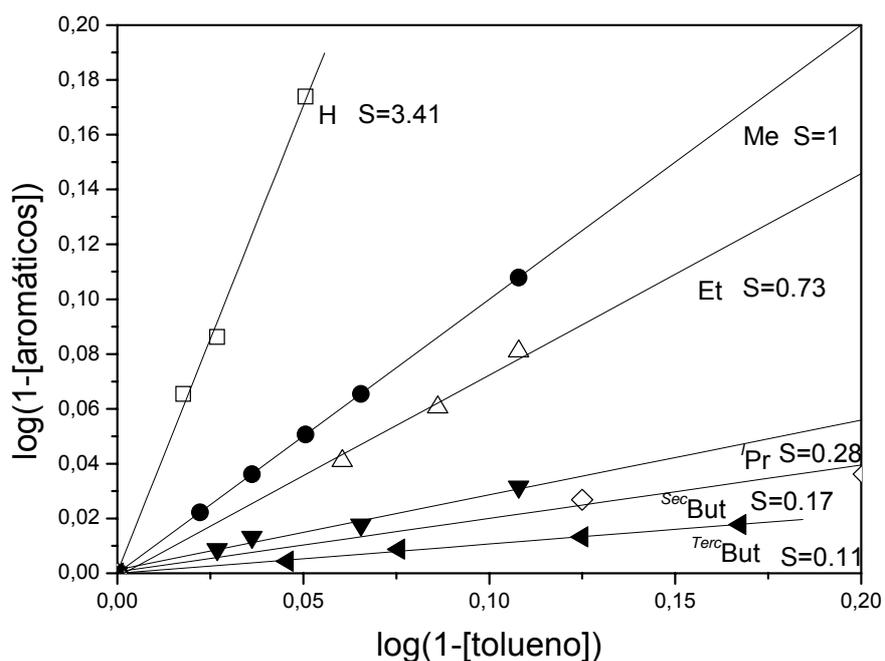


Figura 61. Hidrogenação competitiva entre tolueno e outros aromáticos por nanopartículas de rutênio $[Ru(0)]_n.PF_6$, nas condições reacionais da Tabela 9. A seletividade (S) é o coeficiente angular.

A Figura 61 tem seus dados demonstrados na forma de tabela (Tabela 9, segunda coluna).

As seletividades obtidas nos experimentos de hidrogenação competitiva, usando tanto as nanopartículas de $[Ru(0)]_n.PF_6$ quanto o catalisador suportado $Ru(Al_2O_3)$, são demonstradas na Tabela 9.

Tabela 9. Hidrogenação competitiva entre tolueno e outros aromáticos por catalisadores metálicos de rutênio mostrando a seletividade (S) determinada.

aromáticos/catalisador	[Ru(0)] _n .PF ₆	Ru/Al ₂ O ₃
benzeno	3.41	4.00
tolueno	1,00	1,00
etilbenzeno	0.73	0.95
ⁱ propilbenzeno	0.28	0.32
^{Sec} butilbenzeno	0.17	0.19
^{Terc} butilbenzeno	0.11	0.11

Condições reacionais: razão substrato/catalisador = 250, temperatura = 75°C, pressão de hidrogênio = 4 atm.

Analisando-se os dados da Tabela 9, verificou-se que a constante de seletividade (S), para as hidrogenações competitivas entre tolueno e os monoalquilbenzenos, é, aparentemente, uma função do impedimento estérico promovido pelos grupos alquila substituídos no anel aromático, sendo uma tendência tanto para nanopartículas de rutênio, quanto para o catalisador suportado Ru/Al₂O₃. A variação entre os valores de S de um substrato para o outro variam uniformemente a partir do etilbenzeno até o *terc*-butilbenzeno, ou seja, há um decréscimo no valor de S à medida que o volume do substituinte no anel aromático aumenta. Não foi possível determinar a seletividade para o catalisador Ru/C, pois, não houve uma correlação linear para esse sistema.

Na Tabela 10 estão apresentados os dados experimentais da hidrogenação competitiva entre tolueno e monoalquilbenzenos pela ação dos catalisadores nanoparticulados de [Ir(0)]LI, [Rh(0)]LI, [Ru(0)]LI, assim como outros catalisadores heterogêneos de [Rh(0)]Surf., Rh(Al₂O₃) Rh/C e Ru(Al₂O₃), sendo o LI que estabiliza as respectivas nanopartículas.¹¹⁰

Tabela 10. Hidrogenação competitiva entre tolueno e outros monoalquilbenzenos por catalisadores metálicos mostrando a seletividade (S).

aromático/catalisador	[Ir(0)] LI	[Ru(0)] LI	[Rh(0)] LI	Rh/C	[Rh(0)] Surf.	Rh(Al ₂ O ₃)	Ru(Al ₂ O ₃)
benzeno	1.61	3.41	5.11	2.80	5.13	3.45	4.00
Tolueno	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
etilbenzeno	0.86	0.73	0.73	0.94	0.65	0.92	0.95
<i>iso</i> -propilbenzeno	0.35	0.28	0.30	0.32	0.17	0.51	0.32
<i>sec</i> -butilbenzeno	0.21	0.17	0.14	0.20	0.07	0.35	0.19
<i>terc</i> -butilbenzeno	0.13	0.11	0.07	0.16	0.05	0.12	0.11

Condições reacionais: razão substrato/catalisador = 250, temperatura = 75°C, pressão de hidrogênio = 4 atm.

Na tabela acima, para todos os casos, o coeficiente de correlação (r) foi maior que 0.97, como será mostrado posteriormente, indicando que a relação de reatividade é constante durante a hidrogenação, até mesmo nos casos onde a conversão era quase completa para um dos substratos. Já, os coeficientes de correlação para os experimentos competitivos foram maiores nos casos onde a diferença de reatividade entre os pares de monoalquilbenzenos era menor, como esperado. Tanto as nanopartículas de rutênio, quanto às de ródio sofrem processo de lixiviação durante a hidrogenação, no entanto, as nanopartículas de irídio não sofrem esse processo. Logo, esse catalisador de irídio, na escala nanométrica, se torna um composto extremamente valioso. Por exemplo, a partir dos dados da constante de seletividade obtidos entre os pares de reações competitivas entre monoalquilbenzenos e tolueno pode-se prever como será a reação competitiva entre os pares de diferentes monoalquilbenzenos.

5.6.1.3. Relações Lineares de Energia Livre (RLEL)

Uma das melhores maneiras de expressar os efeitos estéreos impostos por diferentes grupos alquila como substituintes e relacioná-los com os dados cinéticos é correlacioná-los com os parâmetros de Taft (E_s),^{111, 112} que são uma função linear dos raios de van der Waals e independentes de efeitos eletrônicos. Uma outra

correlação possível de ser aplicada é utilizar os parâmetros de Charton (ν), os quais levam em conta os valores obtidos por Taft e os raios de van der Waals.¹¹³

Os estudos em relação aos efeitos estéreos na hidrogenação competitiva de monoalquilbenzenos, tanto pela ação de nanopartículas, quanto pelos catalisadores de $\text{Ru}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ e Ru/C , serão demonstrados a partir da Figura 62. Os resultados obtidos por cromatografia gasosa foram coletados e colocados em um gráfico do logaritmo de (k/k_0) versus os valores de Taft, onde $\log k/k_0$ nos fornece o $\log(k_{rel})$.

Os gráficos da hidrogenação competitiva entre tolueno e os demais monoalquilbenzenos são compostos pela correlação dos $\log k/k_0$ com os parâmetros de Taft ou Charton. Em um primeiro momento serão apresentados os resultados das hidrogenações competitivas pela ação dos catalisadores de $[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6$, $\text{Ru}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ e Ru/C com os parâmetros de Taft nas Figura 62, 63 e 64, respectivamente. Após serão apresentados os resultados das hidrogenações competitivas pela ação dos catalisadores de $[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6$, $\text{Ru}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ e Ru/C com os parâmetros de Charton nas Figura 65, 66 e 67, respectivamente.

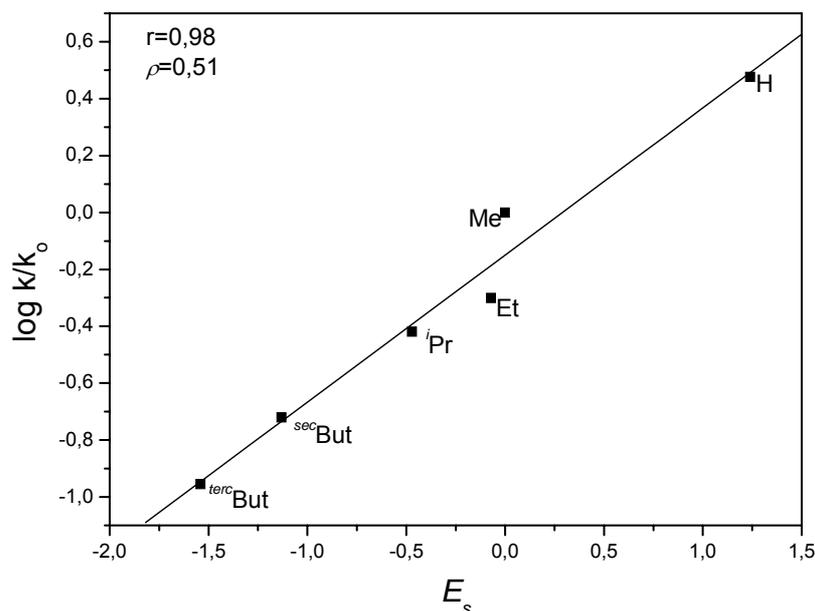


Figura 62. Relação entre as conversões relativas e os parâmetros estéreos de Taft (E_s) para reações competitivas entre tolueno e seus derivados monosubstituídos pela ação de nanopartículas de $[\text{Ru}(0)]_n.\text{PF}_6$, condições reacionais na Tabela 11.

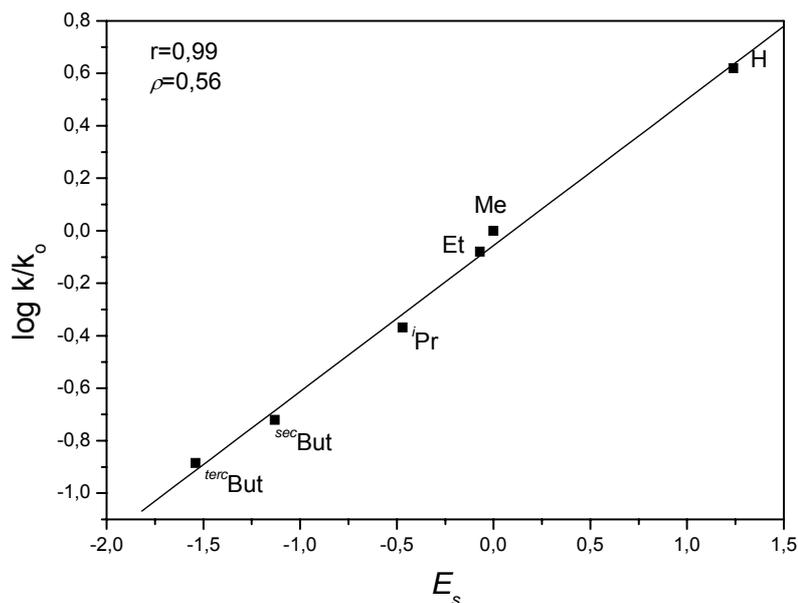


Figura 63. Relação entre as conversões relativas e os parâmetros estéreos de Taft (E_s) para reações competitivas entre tolueno e seus derivados monosubstituídos pela ação de $\text{Ru}(\text{Al}_2\text{O}_3)$, condições reacionais na Tabela 11.

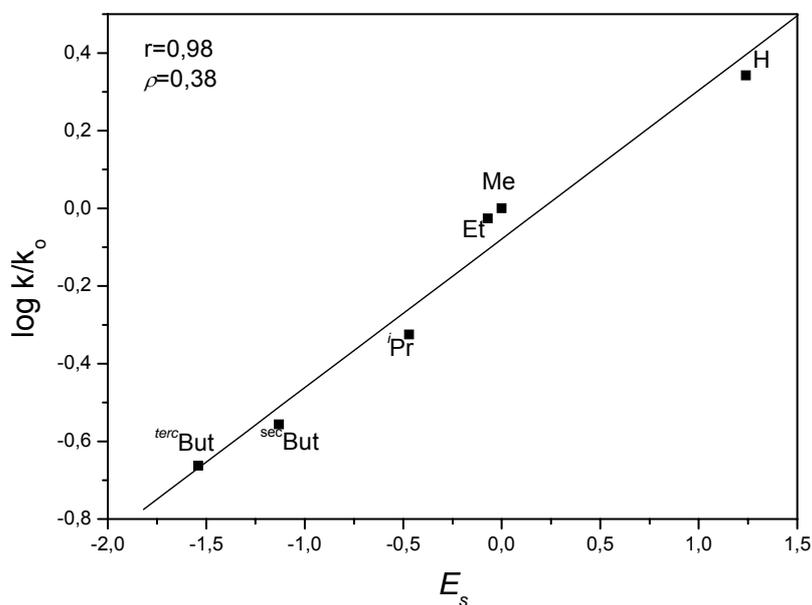


Figura 64. Relação entre as conversões relativas e os parâmetros estéreos de Taft (E_s) para reações competitivas entre tolueno e seus derivados monosubstituídos pela ação de Ru/C , condições reacionais na Tabela 11.

O estudo do efeito estéreo na hidrogenação competitiva entre tolueno e monoalquilbenzenos (k_{rel}) pela ação dos catalisadores $[Ru(0)]_n.PF_6$, $Ru(Al_2O_3)$ e Ru/C são relacionados com os parâmetros de Charton (ν) e estão apresentados a partir da Figura 65.

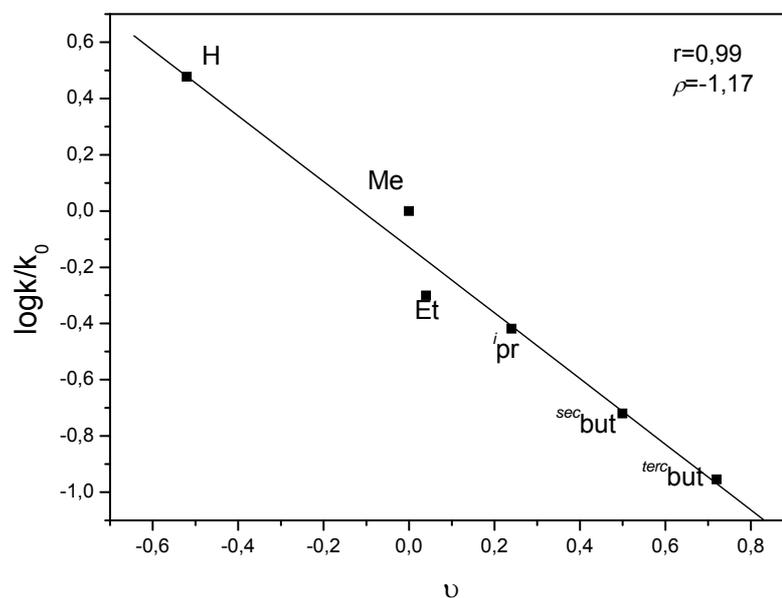


Figura 65. Relação entre as conversões relativas e os parâmetros estéreos de Charton (ν) para reações competitivas entre tolueno e seus derivados monosubstituídos pela ação de nanopartículas de $[Ru(0)]_n.PF_6$, condições reacionais na Tabela 11.

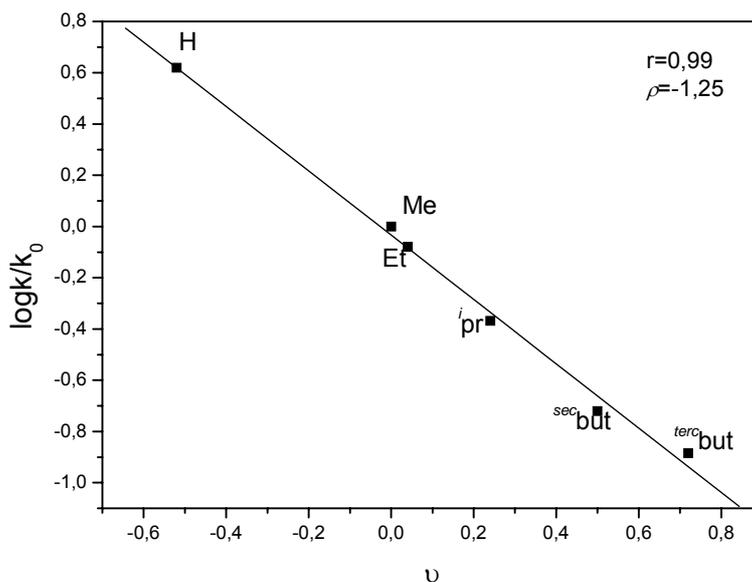


Figura 66. Relação entre as conversões relativas e os parâmetros estéereos de Charton (ν) para reações competitivas entre tolueno e seus derivados monosubstituídos pela ação de $\text{Ru}(\text{Al}_2\text{O}_3)$, condições reacionais na Tabela 11.

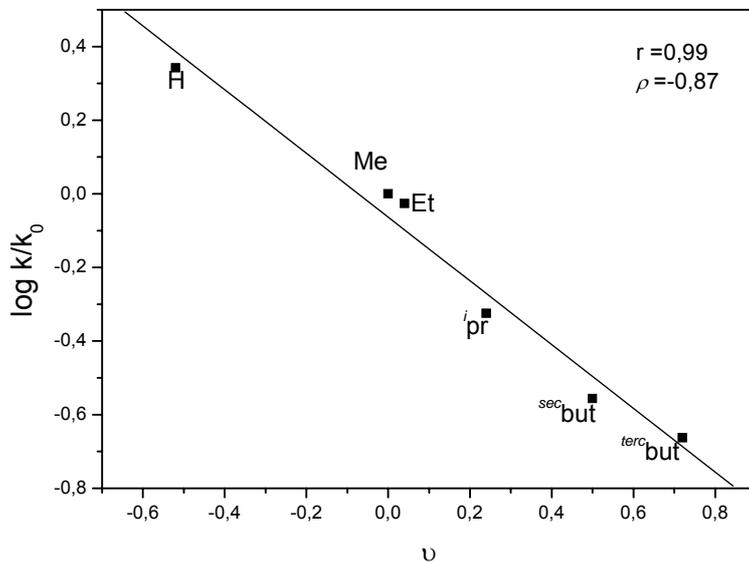


Figura 67. Relação entre as conversões relativas e os parâmetros estéereos de Charton (ν) para reações competitivas entre tolueno e seus derivados monosubstituídos pela ação de Ru/C , condições reacionais na Tabela 11.

Os resultados obtidos na hidrogenação competitiva foram aceitáveis, pois os valores de k_{rel} indicaram uma boa correlação linear (r) acima de 0,98 com os parâmetros de Taft e apresentaram uma inclinação ou coeficientes angulares (ρ) de 0,51, 0,56 e 0,38 para os catalisadores de $[\text{Ru}(0)]_n\text{PF}_6$, $\text{Ru}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ e Ru/C , respectivamente. Para analisar a sensibilidade quanto ao efeito estéreo do substituinte do anel aromático observou-se o valor da inclinação da reta. Quanto maior for esse valor, mais sensível é o sistema frente ao catalisador. A sensibilidade do catalisador ao efeito estéreo do substituinte no anel aromático segue a ordem decrescente $\text{Ru}(\text{Al}_2\text{O}_3) > [\text{Ru}(0)]_n\text{PF}_6 > \text{Ru}/\text{C}$.

Para efeito de uma melhor compreensão estão apresentados na Tabela 11 e na Tabela 12 resumos do estudo da hidrogenação competitiva dos compostos monoalquilbenzenos sob a ação dos catalisadores de rutênio, $[\text{Ru}(0)]_n\text{PF}_6$, $\text{Ru}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ e Ru/C . Os resultados do $\log \left(\frac{k_B K_B}{k_A K_A} \right)$ foram correlacionados frente aos parâmetros de Taft e Charton.

Tabela 11. Logaritmos das conversões relativas obtidas frente às reações de hidrogenação competitivas de monoalquilbenzenos por catalisadores de rutênio correlacionados com os parâmetros estéreos de Taft e Charton.

entrada	substrato	Charton (ν)	Taft (E_s)	$\log k_{rel}$ $[\text{Ru}(0)]_n\text{PF}_6$	$\log k_{rel}$ $\text{Ru}(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$\log k_{rel}$ Ru/C
1	H	-0.04	1.24	0.47	0.62	0.34
2	Me	0	0	0	0	0
3	Et	0.12	-0.07	-0.30	-0.08	-0.26
4	ⁱ Pr	0.20	-0.47	-0.42	-0.37	-0.32
5	^{sec} But	0.46	-1.13	-0.72	-0.72	-0.56
6	^{terc} But	0.68	-1.54	-0.95	-0.88	-0.66

Condições reacionais: razão substrato/catalisador = 250, temperatura = 75°C, pressão de hidrogênio = 4 atm.

Tabela 12. Coeficientes de correlação (r) e coeficientes angulares (ρ) obtidos da eq. $\log \left(\frac{k_B K_B}{k_A K_A} \right) = \rho E_S$ na hidrogenação competitiva de monoalquilbenzenos.

Entrada	Catalisador	Taft		Charton	
		r	ρ	r	ρ
1	[Ru(0)] _n .PF ₆	0.98	0.51	0.98	-1.15
2	Ru/Al ₂ O ₃	0.99	0.56	0.99	-1.25
3	Ru/C	0.98	0.38	0.99	-0.87

Em linhas gerais, pode-se dizer que os valores obtidos de k_{rel} mostram uma ótima correlação linear com os parâmetros estéreos de Taft e Charton e também apresentaram coeficientes angulares coerentes, indicando que a taxa de reação total ($K_{adsorção} + k_{cinético}$) para as reações competitivas entre tolueno e monoalquilbenzenos foi dependente do impedimento estéreo promovido pelos variados grupos alquila.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÕES:

Após investigar o emprego dos LIs como agentes estabilizadores de nanopartículas de rutênio e as propriedades catalíticas destes novos materiais. Pode-se chegar as seguintes constatações:

Foi possível realizar a decomposição controlada do precursor organometálico Ru(cod)(cot) com hidrogênio molecular disperso em líquidos iônicos, derivados da associação dos cátions 1-*n*-butil-3-metilimidazólio com ânions PF₆⁻, BF₄⁻ e CF₃SO₃⁻, obtendo-se nanopartículas de rutênio.

O diâmetro médio das nanopartículas de rutênio determinado por MET variou de 1,9, 2,1 e 2,4 para os ânions CF₃SO₃⁻, BF₄⁻ e PF₆⁻, respectivamente.

Por DRX obteve-se um valor de 2,7 nm para partículas de [Ru(0)]_n.PF₆.

A análise por XPS mostrou uma camada de óxido sobre a superfície das partículas (passivação), que desaparece após bombardeamento com Ar⁺.

A análise de SAXS mostrou a formação de uma camada semicristalina de líquido iônico de 2 nm ao redor das nanopartículas.

As nanopartículas de rutênio mostraram-se eficientes catalisadores na hidrogenação de olefinas e aromáticos em sistema sem solvente e bifásico.

Foi possível realizar ciclos nos líquidos iônicos na hidrogenação do 1-hexeno.

O estudo quanto à variação do meio reacional na hidrogenação do benzeno revelou que existe uma influência do meio reacional na atividade das partículas. Entre os meios do sistema bifásico, a ordem de atividade catalítica decresce do BMI.PF₆ > BMI.CF₃SO₃ > BMI.BF₄.

Verificou-se que não há uma diferenciação na atividade catalítica quando se variou o meio (ânion) de síntese das nanopartículas de rutênio.

Na hidrogenação do benzeno verificou-se seletividade para cicloexeno de 39 % a baixa conversão.

As atividades catalíticas foram correlacionadas com as descritas na literatura. Verificou-se que os resultados obtidos neste trabalho foram, na maioria das vezes, bem superiores aos publicados até o momento. Este fato está relacionado provavelmente: a utilização de diferentes precursores, agentes de estabilização,

meios reacionais e condições reacionais (pressão, temperatura e razão substrato/catalisador).

As reações competitivas entre tolueno e monoalquilbenzenos realizadas *in situ* mostraram a disputa dos dois substratos pelo mesmo sítio catalítico. Sendo assim, foi possível avaliar os processos de superfície sob os efeitos da atividade do catalisador relacionando estas com parâmetros de Taft e Charton. Os resultados foram satisfatórios, pois os coeficientes de correlação variaram linearmente. Os coeficientes angulares foram coerentes, indicando que a velocidade de reação total ($K_{adsorção} + k_{cinético}$) foi dependente do impedimento estérico promovido pelos variados grupos alquila.

Constatou-se que a utilização dos LIs para o controle do crescimento dos nanomateriais é um simples e eficiente método para a produção de nanocatalisadores ativos e seletivos.

Os líquidos iônicos são bons agentes estabilizadores para a síntese de nanopartículas de rutênio, assim como um meio ideal para reações de hidrogenação em sistema bifásico, sendo capaz de proporcionar seletividade para os catalisadores.

CAPÍTULO 7

7 REFERÊNCIAS

- 1 Internet: <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>
- 2 Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757.
- 3 Aiken, J. D.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A –Chem.* **1999**, *145*, 1.
- 4 Finke, R. G. in *Transition-Metal Nanoclusters* (Eds. Feldheim, D. L.; Foss Jr., C. A.) Marcel Dekker, New York, **2002**, Chapter 2, 17.
- 5 Widegren, J. A.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A –Chem.* **2003**, *191*, 187.
- 6 Widegren, J. A.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A –Chem.* **2003**, *198*, 317.
- 7 Willert, M.; Rothe, R.; Landfester, K.; Antonietti, M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4681.
- 8 Hyeon, T.; Lee, S. S.; Park, J.; Chung, Y.; Na, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12798.
- 9 Sasson, Y.; Soran, A.; Blum, J. *J. Mol. Catal.* **1981**, *11*, 293.
- 10 Blum, J.; Amer, I.; Vollhardt, K. P. C.; Schwarz, H.; Hohne, G. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2804.
- 11 Hornstein, B. J.; Finke, R. G. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 899.
- 12 Kogan, V.; Aizenshtat, Z.; Popovitz-Biro, R.; Neumann, R. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3529.
- 13 Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P, Texeira, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228.
- 14 Gelesky, M. A.; Umpierre, A. P.; Machado, G.; Correia, R. R. B.; Magno, W. C.; Morais, J.; Ebeling, G.; Dupont, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4588.
- 15 Trost, B. M. *Science* **1991**, *254*, 1471.
- 16 Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757.
- 17 Struijk, J.; Scholten, J. J. F. *Appl. Catal. A*, **1992**, *82*, 277.
- 18 Pelzer, K.; Vidoni, O.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Collière, V.; *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 1118.
- 19 Marcilly, C. *J. Catal.* **2003**, *206*, 47.
- 20 a) Nayral, C.; Viala, E.; Fau, P.; Senocq, F.; Jumas, J. –C.; Maisonnat, A.; Chaudret, B. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4082 ; b) Brust, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. J. *Adv. Funct. Mater.* **1995**, *7*, 795; c) Pileni, M. P. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 693.

-
- 21 Hiemenz, P.C.; *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, 2^o ed., New York, **1986**.
- 22 Schukin, E.D.; Pertsov, A. V.; Améline, E. A. *química coloidal Mir*, 1^o ed., Moscou, **1988**.
- 23 Rossi, L. M.; Machado, G.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Catalysis Letters* **2004**, 92, 149.
- 24 Weddle, K. S.; Aiken, J. D.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5653.
- 25 Aiken, J. D.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8803.
- 26 Scheeren, C. W. ; Machado, G. ; Dupont, J. ; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4738.
- 27 Pertici, P.; Spitaleri, A.; Scalera, N.; Vitulli, G.; Hoang, M.; Turney, T. W.; Gleria M. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 352, 61.
- 28 Ozin, G. A. *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612.
- 29 Bönemann, H.; Richards, Ryan M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455.
- 30 Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Disc Faraday Soc.* **1951**, 11, 55.
- 31 a) Dupont, J.; Souza, R.F.; Einloft, S; Dullius, J. E.; Suarez, P. A. Z. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 255, 207 ; b) Dupont, J.; Zinn, F. K.; Monteiro, A. L. *Tetrahedron: Asymetry* **1997**, 8, 177 ; c) Chauvin, Y.; Mussmann, L.; Olivier, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2698; d) Earle, M.J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R. *Chem. Commun.* **1998**, 2245.
- 32 Antonietti, M.; Smarsly, B.; Kuang, D.; Zhou, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2.
- 33 Aiken III, J. D.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9545.
- 34 Watzky, M. A.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10382.
- 35 Widegren, J A.; Aiken III, J. D.; Özkar, S.; Finke, R. G. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 312.
- 36 Hornstein, B. J.; Finke, R. G. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 139.
- 37 Hornstein, B. J.; Finke R. G. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3972.
- 38 Watzky, M. A.; Finke, R. G., *Chem. Mater.* **1997**, 9, 3083.
- 39 Pellegatta, J. L.; Blandy, C.; Colliere, V.; Choukroun, R.; Chaudret, B.; Cheng, P.; Philippot, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 178, 55.
- 40 Geldbach, T. J.; Dyison, P. J. *J. Organomet. Chem.* **2005** (in press).
- 41 Sabatier, P. *Ind. Eng. Chem.* **1926**, 18, 1004.

-
- 42 Sabatier, P.; Senderens, J.-B.; Hebd, C.R. *Sciences Acad. Sci.* **1901**, 132, 210.
- 43 Marconi, G.; Pertici, P.; Evangelisti, C.; Caporusso, A. M.; Vitulli, G.; Capannelli, G. Hoang, M.; Turney, T. W. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 639.
- 44 Struijk, J.; Moene, R.; Van der Kamp, T.; Scholten, J. J. F. *Appl. Catal. A* **1992**, 89, 77.
- 45 Arnold, H.; Döbert, F.; Gaube, J.; Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (Eds.), Vol. 5, VCH, Weinheim, **1997**, pp. 2181.
- 46 Enya, T.; Suzuki, H.; Watanabe, T.; Hirayama, T.; Hisamatsu, Y. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 2772.
- 47 Casillas, A. M.; Hiura, T.; Li, N.; Nel, A. E. *Ann. Allergy Asthma Immunol.* **1999**, 83, 624.
- 48 Nel, A.E.; Diaz-Sanchez, D.; Ng, D.; Hiura, T.; Saxon, A. *J. Allergy Clin. Immunol.* **1998**, 102, 539.
- 49 *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- 50 a) Cornils, B. *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1575; b) *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Concepts and Applications* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- 51 Baudequin, C.; Baudoux,; Levillain, J. J.; Cahard, D.; Gaumont, A.-C.; Plaquevent, J.-C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 3081; b) Song, C. E. *Chem. Commun.* **2004**, 1033; c) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667; d) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 182, 419; e) Dyson, P. J. *Transition Met. Chem.* **2002**, 27, 353; f) Gordon, C. M. *Appl. Catal. A* **2001**, 222, 101; g) Sheldon, R. *Chem. Commun.* **2001**, 2399; h) Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772; i) Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11, 337.
- 52 a) Printz, T.; Keim, W.; Driesen-Hollscher, B. *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1835 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1708.
- 53 Hidrogenação na fase líquida, veja por exemplo: a) Ronchin, L.; Toniolo, L. *Appl. Catal. A:Gen.* **2001**, 208, 77; b) Xie, S.; Qiao, M.; Li, H.; Wang, W.; Deng, J.-F. *Appl. Catal. A* **1999**, 176, 129; c) Liu, Z.; Daí, W.-L.; Liu, B.; Deng, J.-F. *J. Catal.* **1999**, 187, 253; d) Hu, S.-C.; Chen, Y.-W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 6099; e)

- Hu, S.-C.; Chen, Y.-W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 3127; f) Hu, S.-C.; Chen, Y.-W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 5153; g) Hu, S.-C.; Chen, Y.-W. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2001**, *76*, 954; h) Suryawanshi, P. T.; Mahajani, V. V. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, *69*, 154; i) Milone, C.; Donato, A.; Musolino, M. G.; Mercadante, L. *J. Catal.* **1996**, *159*, 253; j) Struijk, J. d'Angremond, M.; Reget, W. J. M. L.; Scholten, J. J. F. *Appl. Catal. A* **1992**, *83*, 263; l) Niwa, S.; Mizukami, F.; Isoyama, T. Tsuchiya, S.; Shimizu, K.; Imai, S.; Imamura, J. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1986**, *36*, 236; m) Nagahara, H.; Konishi, M. US Patent 4,734,536 to Asahi Chem. Co., **1988**.
- 54 Hidrogenação na fase-gasosa, ver por exemplo: a) Patzlaff, J.; Gaube, J. *Chem. Eng. Technol.* **1998**, *21*, 651; b) Dietzsch, E.; Claus, P.; Hönicke, D. *Top. Catal.* **2000**, *10*, 99.
- 55 Blanchard, L. A.; Brennecke, J. F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 287.
- 56 Kacer, P.; Tobicik, J.; Kuzma, M.; Cervený, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *195*, 235.
- 57 Sautet, P. *Top. Catal.* **2000**, *13*, 213.
- 58 a) Cervený, L.; Ružicka, V. *Adv. Catal.* **1981**, *30*, 335. b) Cervený, L.; Ružicka, V. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1982**, *24*, 503.
- 59 Boudart, M.; Djega-Mariadassou, G. *In Cinétique des reactions en Catalyse Hétérogène.* **1982**, Masson, Paris, 165.
- 60 Chorkendorf, I.; Niemantsverdriet, J. W. *In Concepts of Modern Catalysis and Kinetics.* **2003**, Wiley-VCH, Weinheim.
- 61 Kacer, P.; Cervený, L. *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *229*, 193.
- 62 Rylander, P. N. *Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses*, Academic Press: New York, **1979**.
- 63 Yoshida, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 2061.
- 64 Kieboom, A. P. G. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 331.
- 65 Horiuti, J.; Polanyi, M. *Acta Physicochim. USSR* **1935**, *2*, 505; b) Siegel, S.; Outlaw, J.; Garti, N. *J. Catal.* **1979**, *58*, 370; c) Antonucci, P.; Vantruong, N.; Giordano, N.; Maggiore, R. *J. Catal.* **1982**, *75*, 140; d) Horiuti, J.; Polanyi, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *199*, 185.
- 66 Bartók, M. *Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis*, John Wiley & Sons Ltd.: New York, **1985**.

-
- 67 Moulijn, J. A.; van Leeuwen, P. W. N. M.; van Santen, R. A. *An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*, Eds, Elsevier: Amsterdam, **1993**.
- 68 Szymansky, R.; Charcosset, H.; Gallezot, P.; Massardier, J.; Tournayan, L. *J. Catal.* **1986**, *97*, 366.
- 69 Minot, C.; Gallezot, P. *J. Catal.* **1990**, *123*, 341.
- 70 Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757.
- 71 Franke, R.; Rothe, J.; Pollmann, J.; Hormes, J.; Bönnemann, H.; Brijoux, W.; Hindenburg, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12090.
- 72 Ozkar, S.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5798.
- 73 Dupont, J.; Spencer, J. *Angew. Chem.* **2004**, *43*, 5296.
- 74 Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3263.
- 75 Rossi, L. M.; Dupont, J.; Machado, G.; Fichtner, P. F. P.; Radtke, C.; Baumvol, I. J. R.; Teixeira, S. R. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 904.
- 76 Cassol, C. C.; Umpierre, A. P.; Machado, G.; Wolke, S. I.; Dupont, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3298.
- 77 Bonet, F.; Delmas, V.; Grugeon, S.; Urbina, R. H.; Silvert, P-Y.; Tekaiia-Elhsissen, K. *NanoStructur. Mater.* **1999**, *11*, 1277.
- 78 Yu, W.; Liu, M.; Liu, H.; Ma, X.; Liu Z. *J. Coll. Interf. Sci.* **1998**, *208*, 439.
- 79 Vidoni, O.; Philippot, K.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Balmes, O.; Malm, J. O.; Bovin, J. O.; Senocq F.; Casanove, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3736.
- 80 Philippot, K.; Chaudret, B. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 1019.
- 81 Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584.
- 82 Pelzer, K.; Laleu, B.; Lefebvre, F.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Candy, J. P.; Basset, J. M. *Chem. Mater.* **2004**, *24*, 4937.
- 83 Viau, G.; Brayner, R.; Poul, L.; Chakroune, N.; Iacaze, E.; Fiévet-Vincent, F.; Fiévet, F. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 486.
- 84 Lee, J. Y.; Yang, J.; Deivaraj, T.C.; Too, H-P. *J. Coll. Interf. Sci.* **2004**, *271*, 308.
- 85 Lee, J. Y.; Yang, J.; Deivaraj, T.C.; Too, H-P. *Coll. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2004**, *240*, 131.
- 86 Lee, J. Y.; Yang, J.; Deivaraj, T.C.; Too, H-P. *Langmuir* **2004**, *20*, 4241.

-
- 87 Lee, J. Y.; Yang, J.; Deivaraj, T.C.; Too, H-P *J. Coll. Interf. Sci.* **2004**, 277, 95.
- 88 Pertuci, P; Vituli, G. *Inorg. Synt.* **1983**, 22, 178.
- 89 Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F. *Org. Synth.* **2002**, 79, 236.
- 90 Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Polyhedron* **1996**, 15, 1217.
- 91 Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*, 4^a Ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, **1996**.
- 92 a) Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ., IV **1955**, n^o 7440-18-8, 5. b) Owen, Pickup, Roberts, Z. *Kristallgeom., Kristallchen.* **1935**, 91, 74.
- 93 Niemantsverdriet, J. W.; *Spectroscopy in Catalysis: an introduction* **1995**, Ed. VCH (Germany).
- 94 Azaroff, L.V., *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw Hill, NY, **1968**.
- 95 W.F. McClune, *Powder Diffraction File Alphabetical Index Inorganic Phase*, JCPDS, Swarthmore, PA, **1980**.
- 96 a) Kikuchi, R.; Mizukami, F.; Niwa, S.; Toba, M.; Ushijima, H.; Itou, K. *Appl. Chem. A. Gen.* **1997**, 165, 309. b) Madhavaram, H.; Idriss, H.; Wendt, S.; Kim, Y. D.; Knapp, M.; Over, H.; Aßmann, J.; Löffler, E.; Muhler, M. *J. Catal.* **2001**, 202, 296.
- 97 Cieben, F. J; Cohen, R.E.; Duran, A. *Supramolecules Science* **1998**, 5, 31.
- 98 Ruland, W. *Colloid Polymer Science* **1977**, 255, 417.
- 99 Hsiao, B. S.; Wang, Z.; Yeh, F.; Gao, Y.; Sheth, K.C. *Polymer* **1999**, 40, 3515.
- 100 Verma, R.; Marand, H.; Hsiao, B. *Macromolecules* **1996**, 29, 7767.
- 101 Santa-Cruz, C.; Stribeck, N.; Zachmann, H. G.; Calleja, B. J. *Macromoleculas* **1991**, 24, 5980.
- 102 Fonseca, G. S. *Nanopartículas de Irídio em Líquidos Iônicos: Síntese, Caracterização e Aplicação em Reações de Hidrogenação Catalítica*, Tese de doutorado, IQ-UFRGS, **2005**.
- 103 Zhou, Y.; Schattka, J. H.; Antonietti, M. *Nanoletters* **2004**, 4, 477.
- 104 Finke, R. G. in *Transition-Metal Nanoclusters* (Eds. Feldheim, D. L.; Foss Jr., C. A.) Marcel Dekker, New York, **2002**, Chapter 3, 76.
- 105 Ott, L. S.; Cline, M. L.; Deetlefs, M.; Seddon, K. R.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5758.
- 106 Blanchard, L. A.; Brennecke, J. F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 287.

-
- 107 Domanska, U.; Marciniak, A. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 451.
- 108 Blum, J.; Amer, I.; Vollhardt, K. P. C.; Schwartz, H.; Hohne, G. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2804.
- 109 Widegren, J. A.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1558.
- 110 Fonseca, G. S.; Silveira, E. T.; Gelesky, M. A.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 847.
- 111 Taft, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3120.
- 112 Taft, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4338.
- 113 Charton, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 615.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)