

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

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
RÓDIO (0) IMOBILIZADAS EM LÍQUIDOS IÔNICOS: NOVO
SISTEMA PARA HIDROGENAÇÃO DE AROMÁTICOS.**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em química para obtenção do título de
mestre em química por

MARCOS ALEXANDRE GELESKY
Químico-Industrial

Porto Alegre, julho de 2004.

A dissertação “PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE RÓDIO (0) IMOBILIZADAS EM LÍQUIDOS IÔNICOS: NOVO SISTEMA PARA HIDROGENAÇÃO DE AROMÁTICOS.” De autoria de Marcos Alexandre Gelesky foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em química e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela banca examinadora.

Orientador: _____

Prof. Dr. Günter Ebeling

Banca examinadora:

Prof. Dr^a Sibebe Berenice Castella Pergher – URI-Erechim

Prof. Dr^o Sérgio Ribeiro Teixeira – IF-UFRGS

Prof. Dr^o Roberto Fernando de Souza –IQ-UFRGS

Msc. Sandra Shirley Ximeno Chiaro – Supervisora da Petrobrás

Aos meus pais José (em memória), Avani e
meu irmão Sávio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao Prof. Jairton Dupont, pela oportunidade e incentivo para ingressar na área de catálise. Da mesma maneira agradeço a grande contribuição do Prof. Günter Ebeling para a realização desta dissertação.

Dedico esta conquista principalmente a minha família pela ajuda e incentivo nesta longa luta para conquistar este título. Dedico este esforço a minha mãe Avani que sempre procurou compreender a minha ausência e também a meu pai José (em memória) por me orientar para seguir este caminho tão valioso. Ao meu irmão Sávio que sempre me incentivou nos estudos e que sirva de incentivo para as suas conquistas.

Agradeço ao meu amigo Edson Tarabal pela convivência diária, pelo companheirismo e pelos intensos incentivos para continuar e nunca desanimar. Pelas extensas conversas de apoio que me levaram a conquistar este desafio.

Aos meus colegas do laboratório k-102 Glédison (Jesus), Alexandre, Carla, Crestina (Gringa), Brenno, Gilber e Fabrício pelas intensas discussões durante este período e também pela convivência que levou ao meu amadurecimento durante este período de elaboração desta dissertação.

Agradeço a todos os meus amigos e colegas da UFSM que sempre acreditaram na minha vontade e esforço.

Agradeço a meus amigos Neccu Grendene e Elaine Biondo pelo companheirismo nas horas difíceis desta jornada. Ao meu amigo Morél Mór (Neno) pela hospedagem tranquila que foi o passo inicial que levou a esta vitória.

À secretária da pós-graduação Elga pelo apoio quando cheguei e de todos os momentos ao longo destes dois anos.

A todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a minha formação.

À PETROBRÁS, por acreditar e incentivar à pesquisa científica e tecnológica e em particular pela ajuda financeira concedida que viabilizou este trabalho.

AGRADECIMENTOS	iv
SUMÁRIO	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABELAS	x
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS GERAIS DO TRABALHO	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Nanopartículas de metais de transição.....	5
3.2. Líquidos iônicos como estabilizadores de nanopartículas metálicas.....	9
3.3. Caracterização de nanopartículas metálicas.....	10
3.4. Aplicação de nanopartículas de metais de transição como catalisadores.....	11
3.4.1. Uso de nanopartículas de metais de transição solúveis como catalisador para hidrogenação de substratos insaturados.....	12
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	18
4.1. Material e métodos.....	18
4.2. Formação e isolamento das nanopartículas de [Rh(0)].....	19
4.3. Reações de hidrogenações de arenos: procedimentos gerais.....	19
4.4. Aparelhagem utilizada para preparação das nanopartículas e testes catalíticos.....	21
4.5. Síntese dos precursores.....	22
4.5.1. Síntese do precursor [Rh(cod)Cl] ₂	22
4.5.2. Síntese do precursor [Rh(cod) ₂]BF ₄	22
4.6. Síntese dos líquidos iônicos.....	23
4.6.1. Síntese do cloreto de 1- <i>n</i> -butil-3-metil-imidazólio (BMI.Cl).....	23
4.6.2. Síntese do líquido iônico hexafluorofosfato de 1- <i>n</i> -butil-3-metil-imidazólio (BMI.PF ₆).....	24
4.6.3. Síntese do líquido iônico tetrafluoroborato de 1- <i>n</i> -butil-3-metil-imidazólio (BMI.BF ₄).....	25

4.6.4. Síntese do líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1- <i>n</i> -butil-3-metil-imidazólio (BMI.CF ₃ SO ₃).....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1. Preparação das nanopartículas de [Rh(0)] nos líquidos iônicos BMI.PF ₆ , BMI.BF ₄ e BMI.CF ₃ SO ₃	27
5.2. Caracterização das amostras.....	27
5.2.1. Difração de Raios X (DRX).....	27
5.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	30
5.2.3. Análise semiquantitativa por espectroscopia de dispersão de energia (EDS).....	37
5.2.4. Análises de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	38
5.3. Reações de hidrogenação catalítica do benzeno.....	39
5.3.1. Sistema benzeno / nanopartículas / H ₂	41
5.3.2. Sistema benzeno / nanopartículas / líquido iônico / H ₂	47
5.3.3. Recargas em sistema benzeno / nanopartículas / líquido iônico / H ₂	50
5.4. Reações de hidrogenação catalítica do tolueno.....	51
5.4.1. Sistema tolueno / nanopartículas / H ₂	52
5.4.2. Sistema tolueno / nanopartículas / líquido iônico/H ₂	53
6. CONCLUSÕES	54
7. REFERÊNCIAS	56
8. ANEXO.....	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Cinco casos específicos de estudos de nanopartículas e suas representações esquemáticas para estabilização de nanopartículas. Extraído da referência [9].	6
Figura 2. Modelos de estabilização das nanopartículas de metais de transição explicando (a) estabilização eletrostática e (b) estabilização estérica. Figuras adaptadas da referência [2].	7
Figura 3. Mecanismo de crescimento das nanopartículas. Extraído da referência [5].	8
Figura 4. Líquidos iônicos derivados do cátion 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio (BMI^+).	10
Figura 5. Síntese do brometo de N-(2-hidróxi-etil)-N,N-dimetil-N-alkil-amônio, extraído da referência [35].	13
Figura 6. Microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de Ir(0) (Figura 6a) e histograma de distribuição (Figura 6b) mostrando o diâmetro médio de 2 nm. Extraídas da referência [10].	15
Figura 7. Microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de [Rh(0)] (Figura 7a) e histograma de distribuição (Figura 7b) mostrando o diâmetro médio de 2,3 nm. Extraídas da referência [14].	16
Figura 8. Microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de Pt(0) (Figura 8a) e histograma de distribuição (Figura 8b) mostrando o diâmetro médio de 2,5 nm. Extraídas da referência [13].	16
Figura 9. Sistema utilizado para a preparação das nanopartículas e as reações de hidrogenação catalítica.	21
Figura 10. Síntese do complexo $[Rh(cod)Cl]_2$.	22
Figura 11. Síntese do complexo $[Rh(cod)_2]BF_4$.	22
Figura 12. Esquema reacional para síntese do $BMI.Cl$.	23
Figura 13. Esquema reacional da síntese de $BMI.BF_6$.	24
Figura 14. Esquema reacional para síntese do $BMI.BF_4$.	25
Figura 15. Esquema reacional para síntese do $BMI.CF_3SO_3$.	26
Figura 16. Sistema reacional para formação de nanopartículas de [Rh(0)].	27
Figura 17. Espectros de difração de raios X de amostras (a) $[Rh(0)]PF_6$, (b) $[Rh(0)]BF_4$ e (c) $[Rh(0)]CF_3SO_3$ obtidas da redução do precursor $[Rh(cod)Cl]_2$.	28
Figura 18. Espectros de difração de raios X de amostras (a) $[Rh(0)]PF_6$ e (b) $[Rh(0)]BF_4$ obtidas da redução do precursor $[Rh(cod)_2]CF_3SO_3$.	29

Figura 19. Microscopia das nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ (esquerda) e histograma (direita) ilustrando a distribuição de tamanho das nanopartículas preparadas em BMI.BF_4 a partir do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$.	30
Figura 20. Microscopia das nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (esquerda) e histograma (direita) ilustrando a distribuição de tamanho das nanopartículas preparadas em $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$ a partir do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$.	31
Figura 21. Microscopia das nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ (esquerda) e histograma (direita) ilustrando a distribuição de tamanho das nanopartículas preparadas em BMI.PF_6 a partir do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$.	32
Figura 22. Microscopia das nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ (esquerda) e histograma (direita) ilustrando a distribuição de tamanho das nanopartículas preparadas em BMI.BF_4 a partir do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$.	33
Figura 23. Microscopia das nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ (esquerda) e histograma (direita) ilustrando a distribuição de tamanho das nanopartículas preparadas em BMI.PF_6 a partir do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$.	34
Figura 24. Microscopia das nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ (esquerda) e histograma (direita) ilustrando a distribuição de tamanho das nanopartículas preparadas em BMI.BF_4 a partir do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$.	35
Figura 25. EDS de nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]$ preparadas em BMI.BF_4 , 75 °C, H_2 (4atm), 1 hora.	37
Figura 26. Espectro de fotoelétrons de $\text{Rh}(3d)$ para amostras a) $[\text{Rh}(0)]\text{CF}_3\text{SO}_3$, b) $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ e c) $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ preparadas pela redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ nos respectivos líquidos iônicos $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$, BMI.PF_6 e BMI.BF_4 .	38
Figura 27. Mecanismo clássico de hidrogenação do benzeno para catalisador heterogêneo segundo Horiuti-Polanyi [47].	40
Figura 28. As duas formas de adsorção associativa e dissociativa, as quais se dividem em outras duas formas de interação com o metal.	40
Figura 29. Reação de hidrogenação do benzeno.	41
Figura 30. Reação de conversão de benzeno a ciclo-hexano utilizando partículas de (■) $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$, (●) $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$, (▲) $[\text{Rh}(0)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ preparadas do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ e redispersas no próprio substrato (sem solvente).	41
Figura 31. Reação de conversão de benzeno a ciclo-hexano para partículas de (■) $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$, (●) $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$, (▲) $[\text{Rh}(0)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ preparadas pela redução do precursor $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e redispersas no próprio substrato (sem solvente).	43

Figura 32. Reação de conversão de benzeno a ciclo-hexano para partículas de (■) $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$, (●) $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$, (▲) $[\text{Rh}(0)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ preparadas pela redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ e redispersas no substrato (sem solvente).....	44
Figura 33. Reação de conversão de benzeno a ciclo-hexano utilizando partículas de (■) $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$, (●) $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ e $[\text{Rh}(0)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (▲) preparadas do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ e redispersas no próprio substrato (sem solvente).....	45
Figura 34. Reação de conversão de benzeno a ciclo-hexano utilizando partículas de (●) $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ e preparadas do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ comparada com o catalisador (■) Rh/C e redispersas no próprio substrato (sem solvente).	46
Figura 35. Reação de hidrogenação do benzeno catalisada pelas partículas $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ nos líquidos iônicos: (●) BMI.BF ₄ , (▲) BMI.PF ₆ , (▼)BMI.CF ₃ SO ₃ . Sem a presença do líquido iônico (■).	47
Figura 36. Reação de hidrogenação do benzeno catalisada pelas partículas $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ nos líquidos iônicos: (●) BMI.BF ₄ , (▲) BMI.PF ₆ , (▼) BMI.CF ₃ SO ₃ . Sem a presença do líquido iônico (■).	48
Figura 37. Reação de hidrogenação do benzeno catalisada pelas partículas $[\text{Rh}(0)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ nos líquidos iônicos: (●) BMI.BF ₄ , (▲) BMI.PF ₆ , (▼) BMI.CF ₃ SO ₃ . Sem a presença do líquido iônico (■).	49
Figura 38. Recargas para reação bifásica de hidrogenação do benzeno com partículas $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ dispersas no líquido iônico BMI.BF ₄ . (■) Reação inicial, (●) primeira recarga, (▲) segunda recarga.	51
Figura 39. Esquema reacional para hidrogenação do tolueno.....	51
Figura 40. Reação de conversão de tolueno a metil-ciclo-hexano utilizando partículas de (■) $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ e (●) $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ e (▲) Rh/C redispersas no tolueno.	52
Figura 41. Reação de conversão de tolueno a metil-ciclo-hexano utilizando partículas de (■) $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ e (●) $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ preparadas do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ e redispersas no líquido iônico BMI.PF ₆	53

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos BMI.PF ₆ , BMI.BF ₄ e BMI.CF ₃ SO ₃	9
Tabela II. Diâmetro médio das nanopartículas de [Rh(0)] analisadas por difração de raios X (DRX).....	29
Tabela III. Diâmetro médio das nanopartículas de [Rh(0)] analisadas por MET e por DRX, preparadas pela redução dos complexos [Rh(cod)Cl] ₂ , [Rh(cod) ₂]CF ₃ SO ₃ e [Rh(cod) ₂]BF ₄ em diferentes líquidos iônicos.....	36
Tabela IV. Energia de ligação para amostras de nanopartículas de [Rh(0)] preparadas nos três líquidos iônicos a partir do precursor [Rh(cod)Cl] ₂ . Contribuições de ligações Rh-Rh e Rh-O sobre a superfície (%)......	39
Tabela V. TOF (h ⁻¹) a 20 % de conversão do benzeno para partículas preparadas pela redução do precursor [Rh(cod)Cl] ₂ , RhCl ₃ .3H ₂ O, [Rh(cod) ₂]CF ₃ SO ₃ e [Rh(cod) ₂]BF ₄ nos três líquidos iônicos e aplicadas em catálise sem solvente.	45
Tabela VI. TOF (h ⁻¹) a 20 % de conversão do benzeno para partículas preparadas pela redução do precursor [Rh(cod)Cl] ₂ nos três líquidos iônicos e aplicadas em catálise bifásica e sem solvente.....	50

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- BMI.BF₄ - líquido iônico tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.
- BMI.PF₆ - líquido iônico hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.
- BMI.CF₃SO₃ - líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.
- [Rh(0)] – nanopartículas de ródio no estado de oxidação zero.
- [Rh(0)]BF₄ – nanopartículas preparadas no líquido iônico BMI.BF₄.
- [Rh(0)]PF₆ – nanopartículas preparadas no líquido iônico BMI.PF₆.
- [Rh(0)]CF₃SO₃ – nanopartículas preparadas no líquido iônico BMI.CF₃SO₃.
- HEA16Cl - sal cloreto de N-(2-hidróxi-etil)-N,N-dimetil-N-alquilamônio
- HEA18Cl – sal cloreto de N-(2-hidróxi-etil)-N,N-dimetil-N-alquilamônio
- HEA16Br - sal brometo de N-(2-hidróxi-etil)-N,N-dimetil-N-alquilamônio
- HEA16I - sal iodeto de N-(2-hidróxi-etil)-N,N-dimetil-N-alquilamônio
- Rh- HEA16Br - partículas de [Rh(0)] preparadas no sal brometo de N-(2-hidróxi-etil)-N,N-dimetil-N-alquilamônio
- Rh- HEA16Cl - partículas de [Rh(0)] preparadas no sal cloreto de N-(2-hidróxi-etil)-N,N-dimetil-N-alquilamônio
- MET – microscopia eletrônica de transmissão.
- HR-TEM – microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
- DRX – difração de raios X.
- XPS – espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.
- SERS – Espectroscopia de espalhamento raman melhorado.
- EDS - espectroscopia de dispersão de energia
- EXAFS - espectroscopia de absorção de raios X
- AFM - microscopia de força atômica
- STM - microscopia de varredura de tunelamento
- Rh/C – catalisador de ródio suportado sobre carvão.
- TOF (h⁻¹) – (frequência de rotação) mol substrato formado por mol de catalisador por tempo.
- Dbu – dibenzilideno acetona
- THF – Tetrahidrofurano
- DMSO – Di-metil-sulfóxido
- PVP – Polivinilpirrolidona
- PVA – Álcool polivinílico
- R₄N⁺X⁻ - Haleta de compostos tetraalquilamônio

O presente trabalho investigou como a natureza de um líquido iônico pode influenciar a formação e o crescimento de nanopartículas de [Rh(0)], bem como estabeleceu o desempenho catalítico das nanopartículas obtidas em reações de hidrogenação de arenos.

A simples redução de compostos de ródio $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ e $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-$, CF_3SO_3^- e $\text{cod} = 1,5$ -ciclooctadieno), dispersas em líquidos iônicos tetrafluoroborato (BF_4^-), hexafluorofosfato (PF_6^-) e trifluorometanosulfonato (CF_3SO_3^-) de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI^+), com hidrogênio molecular, rendeu nanopartículas de [Rh(0)], isoladas como pó escuro.

As nanopartículas de [Rh(0)] formadas nos três líquidos iônicos foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS). O tamanho médio e a dispersão de tamanho destas nanopartículas depende pouco do precursor de ródio e mais do líquido iônico empregado. O tamanho médio das nanopartículas geradas em $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$ centram-se em 2,8 nm e em contraste, tamanhos médios maiores foram observados para nanopartículas de [Rh(0)] obtidas em $\text{BMI} \cdot \text{PF}_6$ (4,7 nm) e em $\text{BMI} \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$ (5,0 nm).

A atividade catalítica destas nanopartículas em reações de hidrogenação de arenos depende tanto da natureza do precursor quanto do líquido iônico empregado para prepará-las. Independentemente da natureza do líquido iônico, nanopartículas progressivamente mais ativas foram obtidas, primeiro, mudando o precursor na seqüência $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2 < [\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3 < \text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} < [\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ e, segundo, mudando o líquido iônico na seqüência $\text{BMI} \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3 < \text{BMI} \cdot \text{PF}_6 < \text{BMI} \cdot \text{BF}_4$. É digno de nota, que as nanopartículas de [Rh(0)] obtidas pela combinação de $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4 / \text{BMI} \cdot \text{BF}_4$ mostraram, na hidrogenação do benzeno, atividade catalítica similar à amostra de Rh/C.

ABSTRACT

Since the presence of stabilizing (or protecting) agents are needed in metal nanoparticles synthesis, this work seeks to investigate how the nature of the ionic liquid could be influence in the formation and control of the of [Rh(0)] nanoparticles growth and, secondly, investigate their catalytic behavior in the hydrogenation of arenes.

The simple reduction of the rhodium compounds $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ and $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-$, CF_3SO_3^- and $\text{cod}=1,5\text{-cyclooctadiene}$), dispersed in ionic liquids based on the cation 1-*n*-butyl-3-metilimidazolium (BMI^+) associated with the anions tetrafluoroborate (BF_4^-), hexafluorofosfate (PF_6^-) and trifluoromethanesulfonate (CF_3SO_3^-), with molecular hydrogen, yields [Rh(0)] nanoparticles, isolated as dark powders.

The [Rh(0)] nanoparticles formed in the three ionic liquids were characterized with techniques such as transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectrometry (XPS). The mean size and size dispersion of these nanoparticles depends little on the rhodium precursor but more on the ionic liquid employed. The mean size of the nanoparticles generated in $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$ is situated around 2.8 nm and, contrastingly, greater mean size values are observed for [Rh(0)] nanoparticles obtained in $\text{BMI} \cdot \text{PF}_6$ (4.7 nm) and in $\text{BMI} \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$ (5.0nm).

The arene hydrogenation catalytic activity of these nanoparticles depends both on the nature of the precursor and on the ionic liquid used to prepare them. Progressively more active [Rh(0)] nanoparticles were obtained, firstly, changing the precursors in the sequence $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2 < [\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3 < \text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} < [\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ and, secondly, changing the ionic liquid in the sequence $\text{BMI} \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3 \rightarrow \text{BMI} \cdot \text{PF}_6 \rightarrow \text{BMI} \cdot \text{BF}_4$. It is noteworthy that the [Rh(0)] nanoparticles obtained by the combination $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4 / \text{BMI} \cdot \text{BF}_4$ showed, in the hydrogenation of benzene, similar catalytic activity to a comercial sample of Rh/C.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das indústrias petroquímicas e de refino tem avançado significativamente desde a metade do século XX e, especialmente, a partir dos anos 70. Dentro desse processo, a catálise tem papel fundamental no desenvolvimento técnico e econômico apresentando novas tendências quanto ao desenvolvimento de catalisadores para o século XXI.

Atualmente, as indústrias terão que procurar mudanças tanto por questões ambientais como econômicas. Principalmente quanto à redução de compostos de enxofre na gasolina e no óleo diesel; de 50 ppm até 2005 para 10 ppm até 2011.¹ Assim, a eliminação ou transformação de compostos aromáticos, heteroaromáticos e dienos das diferentes frações do petróleo através de processos catalíticos mais brandos e eficientes também se constituem um dos principais desafios.

Dois categorias de catalisadores têm sido desenvolvidas: catalisadores suportados e complexos organometálicos. Os precursores organometálicos podem ser retidos em uma fase líquida e aplicados em catálise bifásica onde o catalisador é disperso em um dos líquidos, a fase catalítica pode ser reutilizada e os produtos podem ser facilmente separados. Neste sentido, uma nova classe de catalisadores tem surgido e que apresenta características intermediárias, entre catálise homogênea e heterogênea: nanopartículas de metais de transição “solúveis” em solventes orgânicos. A síntese de catalisadores metálicos em dimensões nanométricas tem sido amplamente estudada^{2,3,4} e considera-se como nanopartículas aquelas geralmente menores que 10 nm em diâmetro. Tais estruturas devem apresentar composição bem definida, síntese reprodutível e se caracterizam por poderem ser isoladas e redispersas na maioria dos solventes orgânicos. Importante para a síntese de nanopartículas é o controle do tamanho, da forma e da composição das nanopartículas.³

Nesta área de desenvolvimento de nanopartículas de metais de transição, a síntese reprodutível de nanopartículas diferencia-se da síntese de colóides tradicionais, que não é reprodutível. Além disso, colóides geralmente apresentam tamanho médio acima de 10 nm e não podem ser isolados e redispersos.³

Vários métodos de síntese de nanocatalisadores tem sido desenvolvidos², dentre estes, cabe destacar alguns métodos de preparação: (i) redução de sais de metais de transição; (ii) decomposição térmica e fotoquímica; (iii) redução de ligantes em compostos organometálicos; (iv) síntese através de vapor metálico e (v) síntese eletroquímica.

O processo mais empregado de preparação de nanopartículas faz uso da redução de um precursor metálico na presença de agentes estabilizantes. Uma variedade de agentes estabilizantes tem sido utilizada para controlar o crescimento das partículas como grupos contendo átomos de P, N e S (fosfinas, aminas, tioéteres), solventes como THF e THF/MeOH, álcoois de cadeia longa, surfactantes, dendrímeros, polímeros orgânicos como PVP (polivinilpirrolidona), PVA (álcool polivinílico) e compostos de tetraalquilamônio $R_4N^+X^-$. A presença de agentes estabilizantes (ou protetores) na formação inicial das partículas é importante para prevenir a aglomeração.⁴

O uso de nanopartículas de metais de transição para catalisar reações de hidrogenação tem sido amplamente estudado⁴ e estas têm apresentado boas atividades e seletividades sobre vários substratos. Destacam-se o uso de nanopartículas de Rh, Ru, Ir, Pd e Pt.^{5,6,7,8,9}

Vários métodos de síntese de nanopartículas, na presença de agentes estabilizantes, têm sido estudados. Recentemente o nosso laboratório demonstrou que líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, apresentam-se como nova e eficiente rota de preparação e controle de crescimento de nanopartículas metálicas.¹⁰ Estes líquidos atuam como agentes estabilizadores na preparação de nanopartículas de metais de transição através da redução de complexos organometálicos com hidrogênio molecular (H_2). Líquidos iônicos são definidos como eletrólitos compostos inteiramente por íons e são líquidos, próximos à temperatura ambiente.¹¹ Líquidos iônicos, além de serem ideais como agentes imobilizantes para vários precursores catalíticos homogêneos, aplicados em condições bifásicas para reações de hidrogenação de alcenos e arenos¹² também demonstram ser um excelente meio para preparação de nanopartículas metálicas. Tanto o cátion quanto o ânion podem estabilizar estas partículas contra aglomeração. Podem ser utilizados como meio para dispersar estas nanopartículas e aplicar em catálise bifásica, permitindo o reaproveitamento da fase catalítica e separação dos produtos.¹⁰

Como mencionado acima, nosso laboratório mostrou que os líquidos iônicos servem como meio de preparação e estabilização de nanopartículas de [Ir(0)], [Rh(0)], [Pt(0)] e [Ru(0)] com estreita faixa de distribuição de tamanho.^{13,14,15} Estes catalisadores foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX),

espectroscopia de fotoelétrons (XPS) e aplicados em reações de hidrogenação de alcenos e arenos. Entretanto, nenhum estudo sistemático foi realizado com o intuito de verificar como o líquido iônico atua na estabilização das nanopartículas.

Cabe ressaltar que a análise detalhada das micrografias das nanopartículas de [Pt(0)] dispersas no líquido iônico BMI.PF₆ (hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio) mostram forte indício de interação do líquido iônico com a superfície das nanopartículas.¹³

2. OBJETIVOS GERAIS DO TRABALHO

Este estudo visa investigar de que forma a natureza do líquido iônico possa estar atuando na estabilização das nanopartículas [Rh(0)]. Para este fim foi empregando a seguinte estratégia:

1. Estudar a redução de complexos de Rh (III) e Rh (I), tais como $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ e $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$, em três líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF_6 , BMI.BF_4 e $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$), visando estabelecer influências devidas à natureza do ânion dos líquidos iônicos.
2. Analisar as nanopartículas de [Rh(0)] obtidas, empregando as seguintes técnicas: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).
3. Verificar a atividade das nanopartículas de [Rh(0)] em reações de hidrogenação catalítica de arenos, principalmente o benzeno.

3.1. Nanopartículas de metais de transição.

Neste item será apresentada uma breve revisão bibliográfica de nanopartículas solúveis de metais de transição.

Nanopartículas são partículas metálicas monodispersas que apresentam forma aproximadamente esférica e pequena faixa de distribuição de tamanho. Apresentam diâmetros médios inferiores a 10 nm, sendo constituídas por uma pequena aglomeração de átomos metálicos. Também são conhecidas como nanoclusters de metais de transição. Possuem composição definida, síntese reprodutível e podem ser isoladas e redissolvidas em solventes orgânicos. Importante na síntese de nanopartículas é o controle do tamanho, da forma e da composição destas. São interessantes para aplicação em catálise devido à reatividade e seletividade. Acima de 10 nm, podem ser consideradas como colóides tradicionais.³

Cinco casos especiais de síntese de nanopartículas foram estudados⁹ (Figura 1). O primeiro caso envolve a síntese do nanocluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ (1,4 nm), em 1981, desenvolvido por Günter Schmid e colaboradores (Alemanha). O segundo caso, estudado por Ilya Moiseev (Moscou), tratou do cluster metálico com paládio de fórmula aproximada $\text{Pd}_{561}\text{L}_{60}(\text{OAc})_{180}$ e $\text{Pd}_{561}\text{L}_{60}\text{O}_{60}(\text{PF}_6)_{60}$ (L= 1,10 fenantrolina), sendo o primeiro exemplo de nanopartículas isoladas e redispersas em solução. No terceiro estudo, apresentado por Helmut Bönnemann (Alemanha), nanopartículas de 1-10 nm de vários metais de transição foram sintetizadas através da redução de sais metálicos em THF, utilizando o sal de tetraaquilamônio $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ como agente estabilizante. O quarto estudo, efetuado por Manfred Reetz (Alemanha), apresentou métodos eletroquímicos de preparação de nanopartículas de Pd (1,4-4,8 nm), estabilizadas por sal de tetraalquilamônio $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$, em mistura de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$. Mais recentemente, Richard Finke (EUA), sintetizou o nanocluster de Ir(0) e Ir(0) (2 a 3 nm), estabilizado concomitantemente por sal de tetrabutylamônio ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{X}^-$) e por polioxoânion ($[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]^{-9}$).

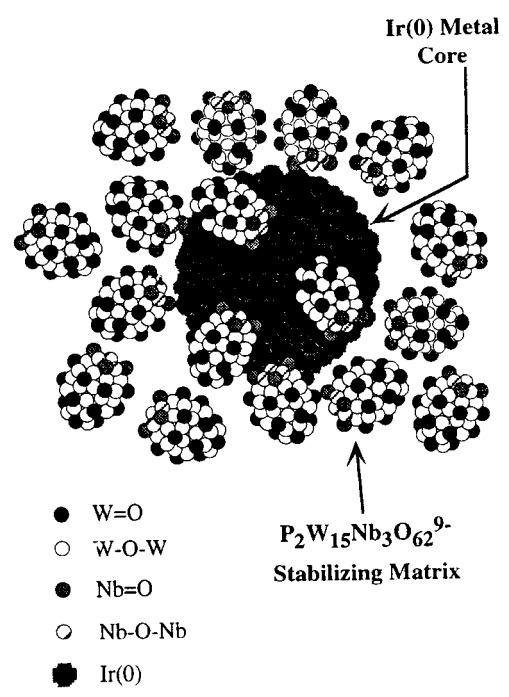
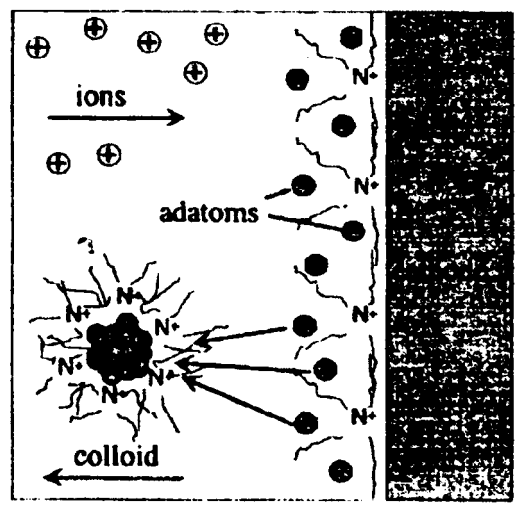
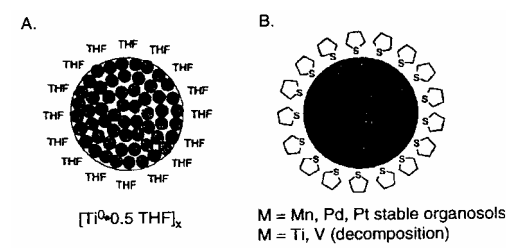
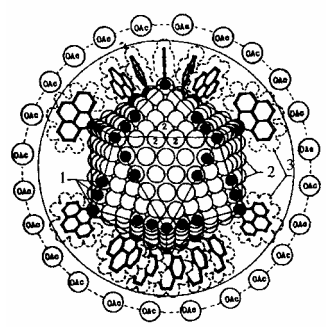
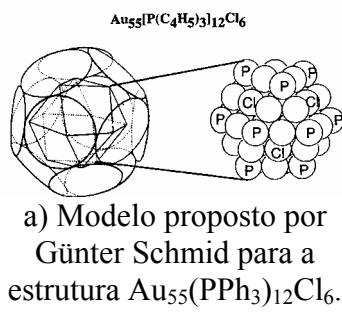


Figura 1. Cinco casos específicos de estudos de nanopartículas e suas representações esquemáticas para estabilização de nanopartículas. Extraído da referência [9].

Uma das características mais importantes das nanopartículas metálicas é seu pequeno tamanho. Estas partículas possuem tendência termodinâmica à aglomeração, de forma que um aspecto crucial na síntese de nanopartículas metálicas deve ser a preservação do estado finamente disperso.

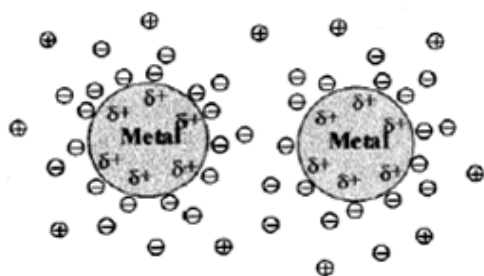
Têm-se distinguido dois caminhos distintos (Figura 2) para estabilização das nanopartículas:^{2,4,9,16}

a) *Estabilização eletrostática*: é baseada na repulsão coulombica entre as partículas, causada pela dupla camada de íons adsorvidos na superfície destas (Figura 2a). Isto é exemplificada por partículas de Au (20nm), preparada por Turkevich¹⁷ pela redução de $[\text{AuCl}_4]^-$ com citrato de sódio e estabilizadas pelo mesmo ânion.

Ânions, tais como haletos, carboxilatos ou polioxoânion, podem conduzir a uma estabilização eletrostática, pois a adsorção destes íons sobre a superfície metálica gera uma repulsão eletrostática entre as partículas, evitando a sua aglomeração.

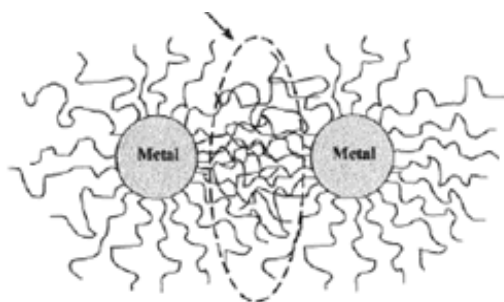
b) *Estabilização estérica*: é baseada na coordenação de moléculas orgânicas atuando como proteção na superfície metálica, impedindo a aglomeração (Figura 2b).

a)



a) Estabilização eletrostática.

b)



b) Estabilização estérica.

Figura 2. Modelos de estabilização das nanopartículas de metais de transição explicando (a) estabilização eletrostática e (b) estabilização estérica. Figuras adaptadas da referência [2].

A estabilização estérica pode ser explicada pelo modelo apresentado na Figura 2b. Assim, moléculas orgânicas adsorvidas na superfície das nanopartículas impedem a aglomeração, pois no espaço inter partículas elas tem seus movimentos restringidos, o que causa uma diminuição da entropia e um aumento da energia livre.^{2,9,16}

Em ambos os processos de estabilização, uma variedade de agentes estabilizantes é utilizada para controlar o crescimento das partículas e combinados, podem ser utilizados, como, por exemplo, cátion tetrabutyl amônio/polioxoânion ($\text{Bu}_4\text{N}^+/\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}^{9-}$).⁶

A síntese de nanopartículas metálicas exige, quase sempre, uma etapa de redução. A redução química de complexos de metais de transição, na presença de agentes protetores,

pode ser conduzida com sucesso em água ou em solventes orgânicos. O primeiro método, publicado por Turkevich¹⁷, é padrão para a preparação de colóides metálicos de Au (20nm), obtidos pela redução de $[\text{AuCl}_4]^-$ com citrato de sódio. Turkevich propôs o primeiro mecanismo para formação de nanopartículas baseado em nucleação, crescimento e aglomeração, o qual ainda é válido. Resultados termodinâmicos e cinéticos mais recentes têm refinado este modelo.¹⁸

Uma variedade de agentes redutores é utilizada, como: hidrogênio molecular, monóxido de carbono, borohidreto de sódio, citrato de sódio, etc. O hidrogênio é um eficiente agente redutor para gerar nanopartículas de metais de transição, especialmente partir de sais e compostos organometálicos de Pd, Pt, Ru, Rh e Ir. Como exemplos, Moisev preparou nanopartículas de Pd estabilizadas por $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{X}^-$ e Finke preparou nanopartículas de Rh e Ir em acetona e carbonato de propileno, estabilizadas por polioxoânion/ $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{X}^-$.¹⁹ Neste último exemplo, nanopartículas monodispersas de Ir(0) apresentaram diâmetro médio de ± 2 nm e de Rh(0) um diâmetro médio de ± 4 nm. Estas nanopartículas foram aplicadas na hidrogenação do ciclo-hexeno.

O mecanismo de formação e nucleação de nanopartículas foi estudado intensivamente pelo grupo de Finke. Este autor sugere a seqüência de passos ilustrada pela Figura 3.

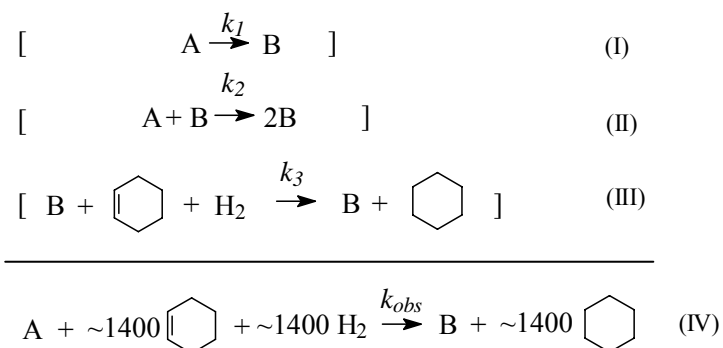


Figura 3. Mecanismo de crescimento das nanopartículas. Extraído da referência [5].

A cinética da hidrogenação catalítica do benzeno segue o passo da nucleação ($\text{A} \rightarrow \text{B}$) e o passo de crescimento autocatalítico ($\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{B}$), onde A é o precursor e B partículas metálicas, para Ir(0) e Rh(0) estabilizadas por polioxoânion e BuN^+ . Este mecanismo é composto de (no mínimo) três etapas individuais concomitantes (reações I, II e III) e que, somadas, constituem a reação global IV. A reação III é muito mais rápida que as reações I e II, de modo que a cinética de formação de nanopartículas pode ser condensada às duas etapas pseudoelementares²⁰: reação I, nucleação lenta e contínua; reação II, crescimento de superfície rápido e autocatalítico.⁵

Neste sentido supõe-se que nanopartículas de ródio preparadas em líquidos iônicos sigam este mecanismo de crescimento.

3.2. Líquidos iônicos como estabilizadores de nanopartículas metálicas.

Líquidos iônicos ou sais fundidos podem ser definidos como eletrólitos compostos inteiramente por íons, são líquidos próximos a temperatura ambiente, apresentam fracas interações interiônicas, baixa energia do retículo cristalino, densidades elevadas, baixa pressão de vapor, miscibilidade parcial com solventes aromáticos e são imiscíveis com alguns solventes orgânicos, tais como alcanos.^{11,23}

Dentre os vários líquidos iônicos destacam-se aqueles derivados da combinação do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio com ânions fracamente coordenantes. São ideais como agentes imobilizantes para vários precursores catalíticos homogêneos de metais de transição clássicos.^{21, 22,23, 24, 25, 26,27,28}

Os ânions destes líquidos iônicos apresentam diferentes propriedades coordenantes, que seguem a seguinte ordem $\text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$.¹¹ Uma característica peculiar destes líquidos iônicos é a grande variação de suas propriedades físico-químicas, tanto em função da natureza do ânion presente, como dos substituintes alquila do anel imidazólio (Tabela I).²⁹

Tabela I. Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃.

X	η_{30}^{a} (P)	ρ_{30}^{b} (g.mL ⁻¹)	k_{60}^{c} (Scm ⁻¹) 10 ⁻²	T ^d (°C)
BF ₄ ⁻	2.33	1.15	0.864	-82
PF ₆ ⁻	3.12	1.37	0.656	-61
CF ₃ SO ₃ ⁻	0.9 (20°C)	1.29 (20°C)	0.37 (20°C)	16

a) η_{30} =viscosidade; b) ρ_{30} =densidade a 30°C; c) k_{60} = condutividade elétrica a 60°C; d) transição vítrea.

Nosso grupo de pesquisa introduziu líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio como o hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆), tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e o trifluorometanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.CF₃SO₃) (Figura 4) em reações de hidrogenação de olefinas em meio bifásico²³ e, recentemente, estes mesmos líquidos iônicos foram usados para preparação e estabilização de nanopartículas de [Ir(0)]_n, [Rh(0)]_n, [Pt(0)]_n e [Ru(0)], abrindo uma enorme área de pesquisa.^{10,13,14, 15}

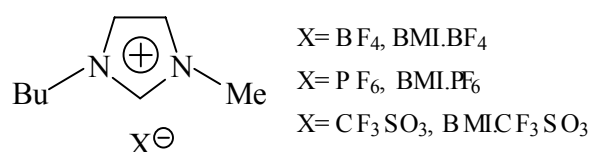


Figura 4. Líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI⁺).

Neste trabalho, utilizaram-se os líquidos iônicos mostrados na Figura 4, para a geração e imobilização de nanopartículas de [Rh(0)]. Os três líquidos iônicos foram também utilizados em reações catalíticas de hidrogenação de compostos insaturados, principalmente o benzeno.

3.3. Caracterização de nanopartículas metálicas.

As propriedades catalíticas da superfície são determinadas pela composição e estrutura em escala atômica. É fundamental conhecer do que consiste a superfície do catalisador e saber exatamente a estrutura, incluindo defeitos. A caracterização do catalisador deve oferecer informações acerca da superfície, de preferência átomo a átomo.

A combinação de várias técnicas analíticas torna possível a caracterização de superfícies para vários casos.

Técnicas sofisticadas⁴⁷ incluem microscopia de força atômica (AFM), microscopia de varredura de tunelamento (STM), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de alta resolução (HR-MET), espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS), espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) e também métodos tradicionais como espectroscopia UV-visível, ressonância magnética nuclear de próton (¹H RMN), espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia de Raman e ressonância magnética nuclear de carbono (¹³C NMR).

Microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica útil para caracterização de nanopartículas. Pode ser utilizada para determinar o tamanho, forma e dispersão das

partículas, revelando informação da composição e estrutura interna destas partículas. A composição pode ser elucidada com a ajuda de EDS, outra técnica como XPS permite saber a composição e o estado de oxidação do metal. Uma estrutura mais refinada das nanopartículas pode ser investigada com EXAFS.⁴⁷

Em alguns poucos casos, agentes estabilizantes (protetores) existentes ao redor da superfície das partículas de metais de transição foram caracterizados por espectroscopia raman, onde observaram a adsorção de piridina sobre Au ou Ag.³⁰ Em 1994, Reetz et al.^{31,32} publicaram um estudo combinado para elucidar a estrutura de nanopartículas de Pd estabilizadas por $R_4N^+Br^-$. Ele conseguiu determinar a camada de ligante estabilizante, subtraindo o diâmetro médio determinado por microscopia de varredura de tunelamento (STM) do diâmetro médio determinado por microscopia eletrônica de transmissão MET. A combinação destas técnicas demonstrou ser um caminho para determinação do diâmetro médio destas nanopartículas.

3.4. Aplicação de nanopartículas de metais de transição como catalisadores.

As propriedades catalíticas das nanopartículas de metais de transição têm gerado grande interesse durante a última década. Estes materiais têm uma grande superfície específica e, conseqüentemente, uma grande parte de átomos metálicos é disponível como sítios ativos para os substratos. Vários estudos com metais nanoparticulados têm sido executados para saber o verdadeiro número de sítios ativos na superfície catalítica.⁴ Nanopartículas metálicas possuem propriedades diferentes tanto de catalisadores homogêneos quanto de catalisadores heterogêneos. Estas propriedades diferenciadas geram uma grande discussão³³ sobre “catalisadores heterogêneos solúveis”, ou seja, se o verdadeiro catalisador é um complexo metálico em solução homogênea ou se é catalisador heterogêneo.

Algumas vantagens advêm sobre o uso de catalisadores heterogêneos tradicionais ou suportados em sólidos. Nanopartículas são freqüentemente mais ativas sob condições brandas do que o catalisador particulado metálico suportado. Isto se deve ao número e tipo de sítios ativos presentes, o qual é função das condições de preparação das nanopartículas.

Catalisadores heterogêneos tradicionais são tipicamente preparados à alta temperatura, o que leva a uma estrutura superficial mais estável, mas provavelmente não a mais ativa. Nanopartículas “solúveis” são sintetizadas sob condições brandas, resultando na tendência para controle cinético da estrutura superficial. Outra vantagem de catalisadores metálicos nanoparticulados é que eles têm sido mais seletivos do que catalisadores heterogêneos

tradicionais para algumas reações. Nanopartículas são mais facilmente estudadas e caracterizadas. A ausência de outros materiais, como os suportes, pode simplificar estudos cinéticos e mecanísticos.⁴

“Catalisadores nanoparticulados solúveis” também possuem desvantagens quando comparados com catalisadores heterogêneos tradicionais. A maior desvantagem atual para nanopartículas solúveis é a sua baixa estabilidade, tendendo para aglomeração em comparação com catalisador particulado metálico sobre suportes sólidos. Além disso, existem problemas de separação do catalisador da mistura reacional (exceto para sistemas bifásicos). Exemplos de nanopartículas estáveis termodinamicamente em solução acima de 100°C são raros, embora há casos de estabilização térmica com o auxílio de solventes. Nanopartículas de Pd estabilizadas e preparadas por Reetz e Lohmer foram utilizadas em reações de Heck a 160°C, recorde de temperatura reacional para catalisador nanoparticulado solúvel. Ao contrário, catalisadores suportados sobre sólidos podem ser utilizados a altas temperaturas.⁴

Devido às características de nanopartículas apresentarem alta reatividade e seletividade, estes materiais foram aplicados como catalisadores para vários tipos de reações. Alguns exemplos podem ser visualizados na revisão de Patin²: (i) nanopartículas de Co, Ni, Pd ou Pt foram aplicadas em reações de hidrosililação como um dos caminhos para preparar polímeros sililados, (ii) nanopartículas Pd/Ni foram aplicadas para reações de acoplamento C-C de Suzuki, Heck e Sonogashira, (iii) nanopartículas também foram aplicadas em reações de hidrogenação de olefinas e de arenos. Estas últimas reações nos interessam mais de perto e alguns exemplos marcantes serão apresentados a seguir.

3.4.1. Uso de nanopartículas de metais de transição solúveis como catalisador para hidrogenação de substratos insaturados.

O emprego de nanopartículas de metais de transição como catalisadores na hidrogenação de arenos apresenta algumas particularidades marcantes⁴: (i) a maioria dos estudos usa [Rh(0)], o que não é surpresa, porque a literatura de hidrogenação heterogênea de arenos indica que Rh é o metal mais ativo; (ii) nanopartículas de [Ru(0)] são o segundo catalisador mais comum, paralelo ao extensivo uso de Ru em catálise heterogênea para hidrogenação de arenos; (iii) os três precursores mais comumente usados como compostos precursores são [RhCl(dieno)]₂, RhCl₃.3H₂O e RuCl₃.3H₂O; (iv) a maioria das nanopartículas solúveis para hidrogenação de arenos utiliza sais de tetraalquilamônio para estabilizar as nanopartículas contra aglomeração; (v) as condições reacionais são tipicamente brandas (25°C, 1atm) em condições bifásicas (água/orgânico) e (vi) existe pouca informação quanto a

nanoparticulados na maioria dos casos. Há poucas evidências de que nanopartículas são as espécies ativas. A microscopia é a técnica mais empregada para evidenciar a presença de nanopartículas, assim como estudos de envenenamento do catalisador com mercúrio Hg(0) podem comprovar a presença de catalisador heterogêneo.

Muitos dos trabalhos seguem o trabalho pioneiro de Januszkiewicz e Alper.³⁴ Usando condições reacionais bifásicas (água/solvente orgânico), [Rh(1,5 hexadieno)Cl]₂ como pré-catalisador e na presença de brometo de tetraalquilamônio (R₄N⁺Br⁻), estes autores conseguiram hidrogenar arenos sob condições brandas de reação (25 °C, 1 atm de H₂). A natureza coloidal do catalisador não era conhecida em 1983, mas os autores sugeriram em 1984³⁵ que o verdadeiro catalisador era uma forma altamente ativa de ródio coloidal. Note-se que, hoje, haletos ou sais de tetraalquil amônio (R₄N⁺X⁻) são bem conhecidos como estabilizantes de nanopartículas de [Rh(0)].

Patin e colaboradores^{36,37} prepararam nanopartículas de [Rh(0)] reduzindo RhCl₃.3H₂O com borohidreto de sódio (NaBH₄) em suspensões aquosas de sais de N-(2-hidróxi-etil)-N,N-dimetil-N-alkuil-amônio. (Figura 5).

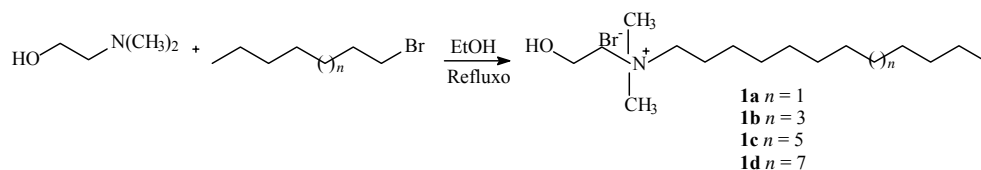


Figura 5. Síntese do brometo de N-(2-hidróxi-etil)-N,N-dimetil-N-alkuil-amônio, extraído da referência [36].

Somente os sais com cadeias alquila contendo 16 ou 18 carbonos (1c-1d) foram agentes protetores eficientes para nanopartículas de ródio, com efetiva estabilização eletroestérica. Criomicroscopia eletrônica de transmissão mostrou que o tamanho médio de partículas para o sistema Rh-1c foi de 2,2 nm. Estas nanopartículas de [Rh(0)] foram utilizadas na hidrogenação de arenos em condições bifásicas líquido-líquido (água/hidrocarboneto). Nenhuma alteração estrutural das nanopartículas foi observada depois da catálise, a suspensão aquosa é estável e foi usada para outras recargas sem perda de atividade.

Após estudar a influência de tamanho da cadeia alquila do sal N-(2-hidróxi-etil)-N,N-dimetil-N-alkuil-amônio, Patin e colaboradores³⁸ investigaram o efeito do contra íon do surfactante sobre o sistema catalítico. Foram preparadas partículas de [Rh(0)] pela redução de

$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com NaBH_4 na presença de soluções aquosas de sais N-(n- $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$)-N,N-dimetil-N-(2-hidróxi-etil)amônio HEA16X (X = Br^- , Cl^- , I^- , CH_3SO_3^- , BF_4^-). A natureza do contra-íon do surfactante não afetou o tamanho da partícula. Porém, resultados de hidrogenação de anisol mostraram influências do contra íon na atividade catalítica. Rh-HEA16Br e Rh-HEA16Cl mostraram melhores resultados de TOF (frequência de rotação) inicial. Os ânions CH_3SO_3^- e BF_4^- formaram uma emulsão, houve perda de metal, e a fase aquosa contendo o catalisador não pode ser reciclada. Nenhuma atividade foi observada com o uso de HEA16I como surfactante. De todos os casos investigados, a suspensão coloidal de ródio(0) estabilizada por HEA16Cl deu o melhor TOF (Frequência de rotação), podendo-se sugerir que o ânion Cl^- estabiliza a superfície coloidal. As nanopartículas podem estar, em parte, estabilizadas pela adsorção de ânions na superfície metálica deficiente de elétrons. Nenhuma alteração de distribuição de tamanho das nanopartículas foi observada depois da reação de hidrogenação catalítica do anisol.

Chaudret e colaboradores³⁹ investigaram nanopartículas de ródio estabilizadas em PVP (polivinilpirrolidona) como catalisadores para a hidrogenação de vários substratos (benzeno, fenilacetileno, norborneno, quinolina, adiponitrila). O precursor usado na síntese das nanopartículas foi $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, que foi reduzido na presença de PVP. O sólido preto foi caracterizado por HR-TEM e TEM como $[\text{Rh-PVP}]$, apresentando partículas de tamanho médio em torno de 2-3 nm. Este sólido foi usado como catalisador heterogêneo solúvel, sendo os testes catalíticos conduzidos em sistema bifásico água/substrato, adotando-se uma razão [catalisador/substrato] = 1/2000 e na presença de H_2 pressurizado a 7 bar.

Outro exemplo⁴⁰ de hidrogenação em sistema bifásico com água descreve suspensões coloidais de partículas de ródio ativo $[\text{Rh-PVP}]$, aplicadas na hidrogenação e na isomerização de 1-octeno. As partículas foram preparadas pela mistura de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e PVP em solução alcoólica sob refluxo por três horas, obtendo-se uma solução escura. O catalisador $[\text{Rh-PVP}]$ foi analisado por MET, IR e ^1H RMN. O diâmetro médio observado para estas partículas foi de 2 nm.

Blum e colaboradores⁴¹ demonstraram que o catalisador formado pelo precursor $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ na presença de aliquat 336 (cloreto de metil-trioctil amônio), em meio aquoso, apresentou atividade catalítica para hidrogenação de vários derivados do benzeno a 30°C a 0,9 atm, aparentemente em condições homogêneas. Entretanto, nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]$ formadas durante esta mesma reação foram isoladas por outro grupo de pesquisa⁵, redispersas em DMSO e caracterizadas por MET, apresentando um diâmetro médio de $4,8 \pm 1,8$ nm.

A hidrogenação do anisol a metóxi-ciclo-hexano com nanopartículas de [Rh(0)] estabilizadas por polioxoânion foi relatada por Finke e colaboradores⁴² em 2002. Estes autores ressaltam que com seu sistema catalítico, foi possível observar a presença de quantidades significativas (2-8%) de 1-metóxi-ciclo-hexeno.

Recentemente, nosso grupo mostrou que os líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio são meios ideais para a preparação e estabilização de nanopartículas de Ir(0), através da redução do composto organometálico [Ir(cod)]Cl₂ (cod=1,5-ciclooctadieno) com hidrogênio, sob pressão constante de 4 atm por 10 minutos em BMI.PF₆ (Figura 6).¹⁰ As partículas foram caracterizadas por (DRX) e (MET) e apresentaram diâmetro médio entre 2 e 3 nm. Estas partículas, quando redispersas no próprio substrato (reação sem solvente), ou no líquido iônico (reação bifásica líquido-líquido), tornam-se excelentes catalisadores para a hidrogenação de olefinas em condições brandas de reação (4 atm de H₂, 75°C).

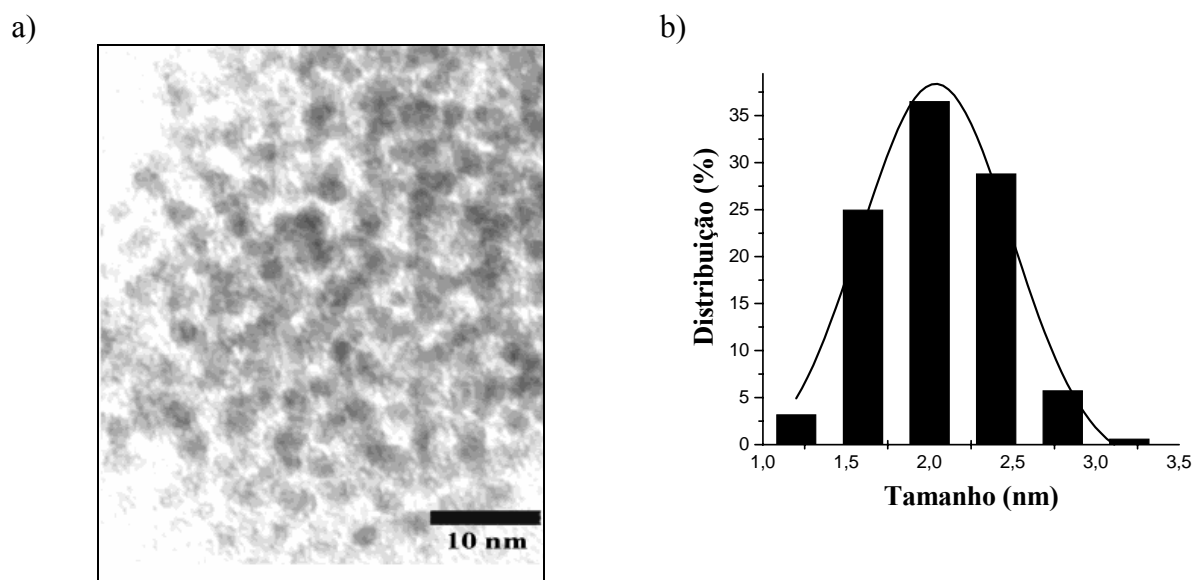


Figura 6. Microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de Ir(0) (Figura 6a) e histograma de distribuição (Figura 6b) mostrando o diâmetro médio de 2 nm. Extraídas da referência [10].

Condições reacionais semelhantes foram utilizadas por Dupont e colaboradores¹⁴ para a síntese de nanopartículas de [Rh(0)], a partir do precursor RhCl₃.3H₂O (Figura 7).

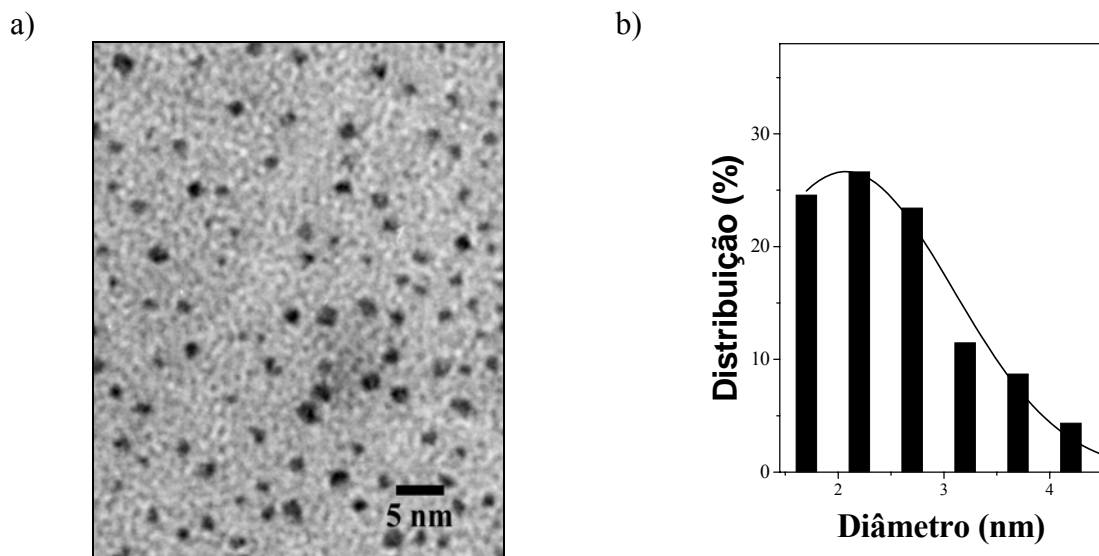


Figura 7. Microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de [Rh(0)] (Figura 7a) e histograma de distribuição (Figura 7b) mostrando o diâmetro médio de 2,3 nm. Extraídas da referência [14].

As amostras isoladas foram analisadas por MET e DRX obtendo-se um diâmetro médio de 2,3 nm \pm 0,6, segundo histograma apresentado na (Figura 7b). Estas nanopartículas também foram empregadas em reações de hidrogenação de arenos.

Seguindo a mesma linha de pesquisa, Dupont e colaboradores¹³ sintetizaram nanopartículas de Pt(0), através da decomposição do precursor organometálico Pt₂(dba)₃ disperso no líquido iônico BMI.PF₆, com hidrogênio molecular (Figura 8).

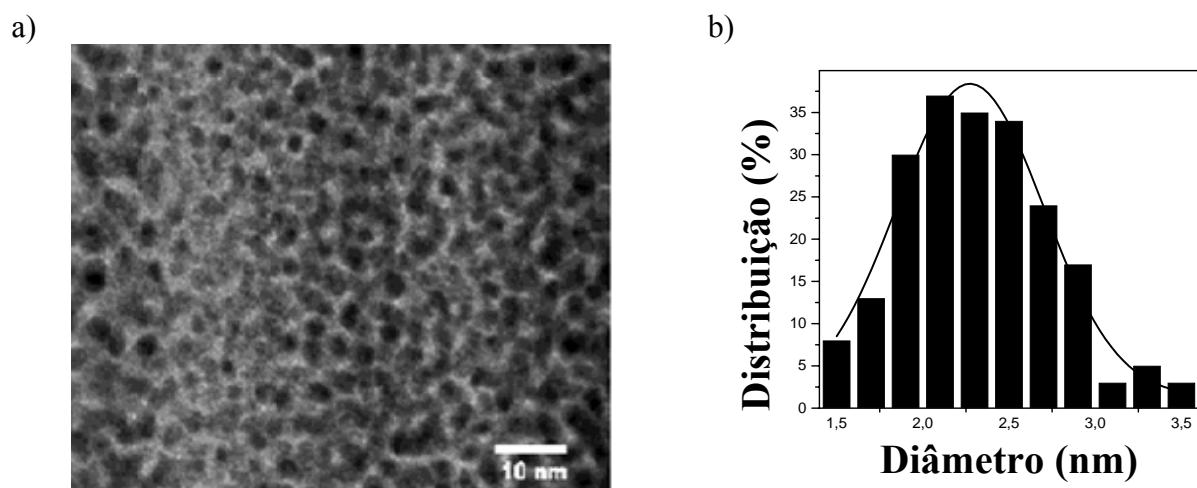


Figura 8. Microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de Pt(0) (Figura 8a) e histograma de distribuição (Figura 8b) mostrando o diâmetro médio de 2,5 nm. Extraídas da referência [13].

Análises de DRX e MET mostraram a formação de nanopartículas com diâmetro médio de 2,0-2,5 nm.

O exame detalhado das nanopartículas imobilizadas no líquido iônico BMI.PF₆ mostra fortes flutuações no contraste de densidade, que são características da concomitante presença de substâncias amorfas e cristalinas. Tais contrastes sugerem uma interação do líquido iônico BMI.PF₆ com a superfície das nanopartículas de Pt(0).¹³

4.1. Material e métodos.

Os precursores $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ foram comprados da Umicore Brasil Ltda e Strem Chemicals, respectivamente. Os precursores $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ ⁴³ e $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ⁴⁴ foram preparados por métodos descritos na literatura. Os substratos benzeno e tolueno foram tratados com agentes secantes apropriados, destilados sob argônio⁴⁵ e foram mantidos em atmosfera inerte com peneira molecular (4Å). As conversões a ciclo-hexano e metil-ciclo-hexano foram acompanhadas por cromatografia gasosa e comparadas com tempo de retenção de amostras autênticas (Acros). As análises foram feitas em um aparelho Shimadzu GC 14-B, com detector tipo FID com uma coluna capilar DB-1 de 30 m com fase estacionária de polidimetilsiloxano. As condições de cromatografia foram as seguintes: temperatura inicial de 50°C, tempo inicial de 10 minutos, rampa de temperatura de 10°C min⁻¹, temperatura final de 250°C, temperatura do detector e injetor 250°C e volume de injeção de 0,2 µL.

As análises de difração de raios X foram feitas em um difratômetro Philips X Pert MRD com geometria de Bragg-Brentano utilizando um cristal de grafite como monocromador. O equipamento foi operado a 40 kV e 40mA com uma faixa entre 20° e 90°. As partículas de $[\text{Rh}(0)]$ foram analisadas sobre um substrato de vidro.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas usando microscópio JEOL - JEM 1200ExII operando a 120 kV. O experimento de EDS foi feito no Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL - JEM 2010 operando a 200kV. Suspensões de nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]$ em líquido iônico foram depositadas sobre uma grade de cobre (300 mesh). A distribuição de tamanho das nanopartículas foi determinada pelo negativo original, digitalizado e expandido para 470 pixel/cm para uma resolução e medida mais precisa. O histograma de distribuição de tamanho foi obtido pela contagem de aproximadamente 200 partículas, assumindo-se a forma esférica para as partículas. O diâmetro das partículas nas micrografias foi medido usando o *software* SigmaScan Pro 5.

Para análises de espectroscopia de fotoelétrons (XPS) foram utilizados uma estação OMICRON® UHV, com raios-x Mg-Kα de 1253,6 eV de energia e um analisador hemisférico Channeltron ® EA 125. Todas as medidas foram feitas a 45°, ângulo entre o eixo do analisador e a normal da amostra.

Os líquidos iônicos foram preparados de acordo com procedimentos de literatura⁴⁶ e foram estocados sob atmosfera inerte de argônio com peneiras moleculares (4Å). Nenhum dos líquidos iônicos apresentou teste positivo para íons Cl⁻ com AgNO₃ (Cl⁻ < 1,4 mg/L).

4.2. Formação e isolamento das nanopartículas de [Rh(0)].

A formação de nanopartículas (Figura 16) ocorreu em reator Fischer-Porter modificado com entrada para colocar o substrato e ou retirada das alíquotas dos substratos para análise por cromatografia gasosa. Foi adicionado 0,0245g (0,1mmol) de [Rh(cod)Cl]₂ dissolvido em 3 mL de diclorometano seguido de 1 mL do líquido iônico. O diclorometano foi removido através de pressão reduzida (0,1 mbar) à temperatura ambiente por 30 minutos. O sistema foi imerso em óleo de silicone e mantido a 75°C sob agitação constante e 4 atm de pressão de hidrogênio molecular foram admitidas ao sistema. A temperatura foi mantida constante com um controlador digital (ETS-D4 IKA) mergulhado no banho de silicone. Após 1 hora, ocorreu o escurecimento da mistura. A solução escura obtida, composta de nanopartículas, foi centrifugada a 3500 rpm por 3 minutos e lavada com acetona, por no mínimo 5 vezes, para retirar o líquido iônico. A solução sobrenadante foi retirada e o sólido preto residual foi colocado em tubo Schlenk e seco a pressão reduzida.

Para complexos de [Rh(cod)₂]BF₄ e [Rh(cod)₂]CF₃SO₃ foi adotado o mesmo procedimento e a redução ocorreu em torno de 10 minutos, enquanto que para os precursores RhCl₃.3H₂O e [Rh(cod)Cl]₂ a redução ocorreu após 1 hora.

4.3. Reações de hidrogenações de arenos: procedimentos gerais.

As reações de hidrogenações de arenos em meio heterogêneo e bifásico foram feitas em reator Fischer-Porter, modificado com entrada para adicionar o substrato ou o líquido iônico e para retirada das amostras para cromatografia. Para sistema bifásico, usou-se 1mL dos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄ ou BMI.CF₃SO₃, com o catalisador disperso na solução iônica. A razão utilizada [Areno]/[Rh] foi igual a 250, a pressão de hidrogênio foi mantida constante a 4 atm e a temperatura constante de 75°C. A evolução da reação é acompanhada pelo consumo do hidrogênio contido num reservatório, acoplado, simultaneamente, ao reator Fischer-Porter e a um sistema de monitoramento com um transdutor de pressão Novus Field Logger, conectado a um computador. Os dados foram coletados pelo software FieldChart Novus e as curvas de conversão plotadas com ajuda do

software Microcal Origin 5.0. A conversão do substrato ao produto foi analisada através de cromatografia gasosa.

4.3.1. Sistema areno / nanopartículas / H₂.

As partículas foram colocadas no reator Fischer-Porter e redispersas nos substratos (benzeno ou tolueno). O produto foi separado das partículas por centrifugação e analisado por cromatografia gasosa e comparado com o padrão apropriado.

4.3.2. Sistema areno / nanopartículas / líquido iônico / H₂.

O substrato (benzeno ou tolueno) foi adicionado a uma solução de líquido iônico contendo as nanopartículas. A mistura da reação formou um sistema com duas fases. A superior contendo o produto e a de baixo contendo o líquido iônico com as partículas dispersas. A fase orgânica foi separada por filtração, decantação e ou destilação. O produto foi analisado por cromatografia gasosa e comparado com padrão apropriado. Nos experimentos de recarga, a solução iônica contendo o catalisador foi reutilizada, adicionando-se uma nova quantidade de substrato, de modo a manter a razão $[Areno]/[Rh]$ igual a 250.

4.4. Aparelhagem utilizada para preparação das nanopartículas e testes catalíticos.

O sistema utilizado para a preparação das nanopartículas e verificação da atividade catalítica é apresentado na Figura 9.

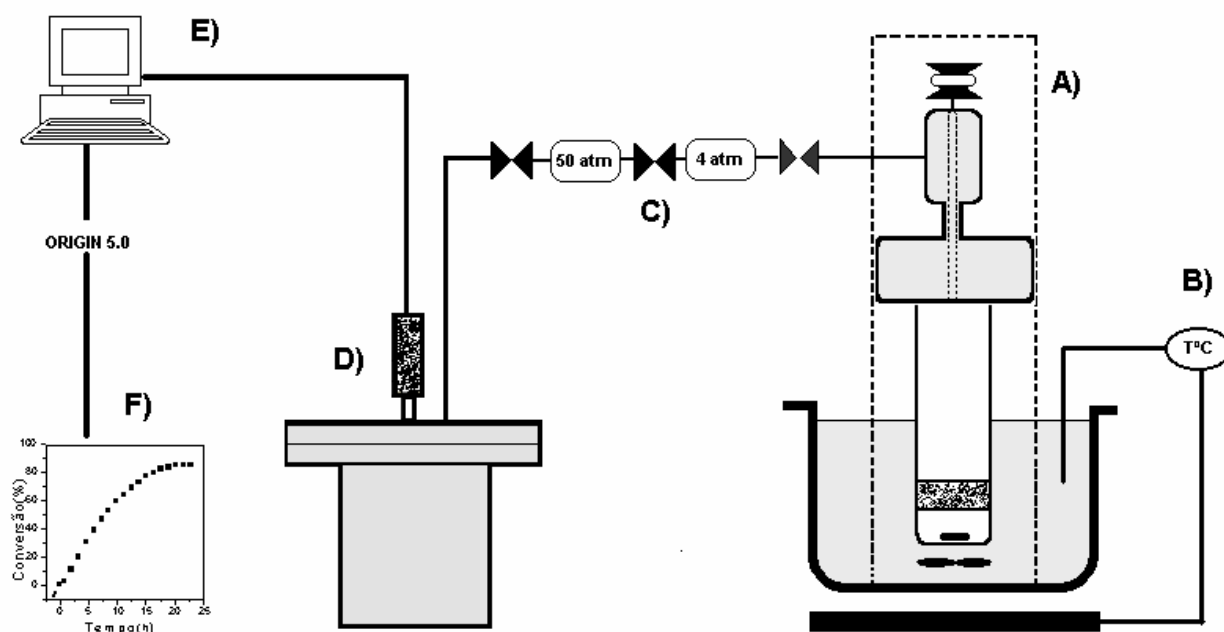


Figura 9. Sistema utilizado para a preparação das nanopartículas e as reações de hidrogenação catalítica.

Consiste em:

- A) Reator Fischer-Porter modificado com abertura para adicionar a amostra ou líquido iônico, e retirada de alíquotas para análise cromatográfica;
- B) Controlador de temperatura para manter em 75 °C constante, o reator deve estar mergulhado num banho com silicone e agitação controlada;
- C) Válvula de diafragma para controle da pressão a 4 atm, pois a pressão no interior do reator deve ser mantida constante mesmo tendo consumo estequiométrico de hidrogênio;
- D) Reservatório de H₂ de aço inoxidável, onde é observada a queda de pressão durante o consumo da reação;
- E) Transdutor de pressão;
- F) Comunicador com o transdutor para obtenção dos dados de queda de pressão.

4.5. Síntese dos precursores.

4.5.1. Síntese do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$.⁴⁴

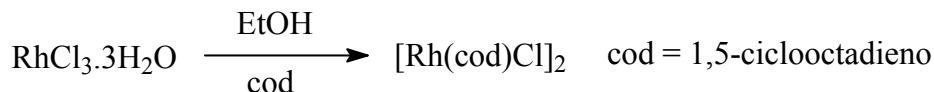


Figura 10. Síntese do complexo $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$.

Em de balão de 100 ml, provido de agitação e controle de temperatura (50 °C), foi adicionado 500 mg (2,3 mmol) de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, seguido de 15 ml de EtOH e, por último, 3 ml de 1,5-ciclooctadieno, previamente destilado. Deixou-se a reação sob agitação e refluxo por 18 horas. Ocorre mudança de coloração de vermelho escuro do $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ para amarelo do complexo $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, com simultânea precipitação deste último complexo. Filtra-se este sólido com coluna com Celite e lava-se com hexano. Eluição com diclorometano e evaporação do solvente permitiu a obtenção (320 mg, 1,3 mmol) do complexo $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$. Rendimento: 56 %.

4.5.2. Síntese do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$.⁴³

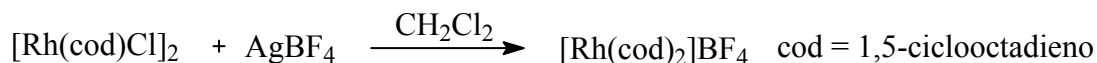


Figura 11. Síntese do complexo $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$.

Em balão Schlenk, provido de agitação magnética, condensador de refluxo e atmosfera de argônio, foi adicionado o complexo $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (125 mg, 0,506 mmol) e dissolvido com CH_2Cl_2 (10 ml) e por último foi adicionado o AgBF_4 (116 mg, 0,600 mmol). Deixou a reação sobre refluxo brando por 1 hora. A solução passou de amarelo para castanho-tijolo e apareceu um precipitado branco (AgCl). A solução foi filtrada em coluna com Celite e o solvente foi evaporado até cristalizar um precipitado laranja-tijolo de $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ (103 mg, 0,25 mmol). O complexo $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ deve ser mantido em atmosfera inerte de argônio. Rendimento: 50%.

4.6. Síntese dos líquidos iônicos^{24,46}

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

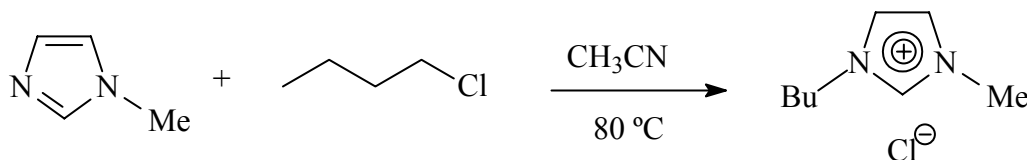


Figura 12. Esquema reacional para síntese do BMI.Cl.

Em balão de 2000 mL, provido de agitação, manta de aquecimento e sistema de refluxo, foram adicionados 103g (1,254 mol) de metil-imidazol previamente destilado, 100 mL de acetonitrila e 138g (1,5 mol) de clorobutano (Figura 12). Manteve-se o sistema sob refluxo a 75-80 °C por 48 horas. Após, resfriou-se a solução a temperatura ambiente e retirou-se compostos voláteis à pressão reduzida e concentrou-se a solução, resultando num líquido viscoso amarelo.

A um balão de 2000 mL com duas bocas equipado com entrada de argônio, agitação e adicionou-se acetato de etila seco (1000 ml) e um germe de BMI.Cl para dar início à cristalização. O BMI.Cl bruto é redissolvido em acetonitrila seca (100ml) e esta solução é adicionada gota a gota com funil de adição sobre o acetato de etila fortemente agitado. O produto (BMI.Cl) cristaliza na forma de um sólido branco. O sobrenadante foi removido via filtração através de uma cânula e o sólido resultante foi seco a pressão reduzida por 10 horas.

Rendimento: 91%.

Aspecto: pó branco finamente dividido.

Armazenagem: em atmosfera inerte, em forma de pó, é hidrocópio.

Massa molecular: 174,5 g/mol.

IV: (KBr): 3141 e 3082 cm⁻¹ [νC-H aromático], 2961, 2940 e 2870 cm⁻¹ [νC-H alifático], 1570 e 1464 cm⁻¹ [νC=C].

¹H RMN (CDCl₃): 10,84 (s, 1H, H2); 7,50 (s, 1H, H4); 7,38 (s, 1H, H5); 4,35 (t, 2H, ³J_{HH} = 7,4 Hz, H6); 4,17 (s, 3H, H10); 1,93 e 1,43 (2m, 4H, H7 e H8); 1,02 (t, 3H, ³J_{HH} = 7,3 Hz, H9).

4.6.2. Síntese do líquido iônico hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio (BMI.PF₆).

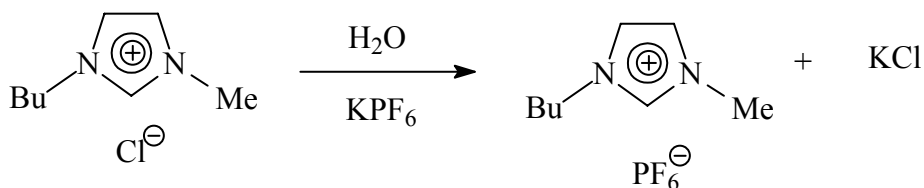


Figura 13. Esquema reacional da síntese de BMI.PF₆

Para a síntese do hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio, foram colocados em um becker, 92 g (500 mmol) de KPF₆ e, 59 g (338 mmol) de cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio e 50 mL de água (Figura 13). A mistura permaneceu sob agitação por 3 horas, verificando-se a formação de duas fases e o aparecimento de um precipitado branco (KCl). Após é feita uma extração com diclorometano e esta solução é extraída com água deionizada. A solução de BMI.PF₆ em diclorometano é concentrado sob pressão reduzida, obtendo-se um líquido viscoso e incolor. A ausência de cloretos no líquido iônico foi verificada com teste com AgNO₃.

Rendimento: 90%.

Aspecto: líquido viscoso, incolor.

Armazenagem: em atmosfera inerte e com peneira molecular.

Massa molecular: 284,45 g/mol.

IV: (filme): 3171 e 3125 cm⁻¹ [νC-H aromáticos], 2965, 2938 e 2877 cm⁻¹ [νC-H alifático], 833 cm⁻¹ [νP-F], 1574 cm⁻¹ [νC-N], 1467 cm⁻¹ [νC=C].

¹H RMN: 8,9 (1H, H2), 7,7 (2H, H4 e H5), 4,35 (3H, H10), 4,1 (1H, H6), 1,9 e 1,4 (4H, H7 e H8), 0,94 (H9).

4.6.3. Síntese do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio (BMI.BF₄).

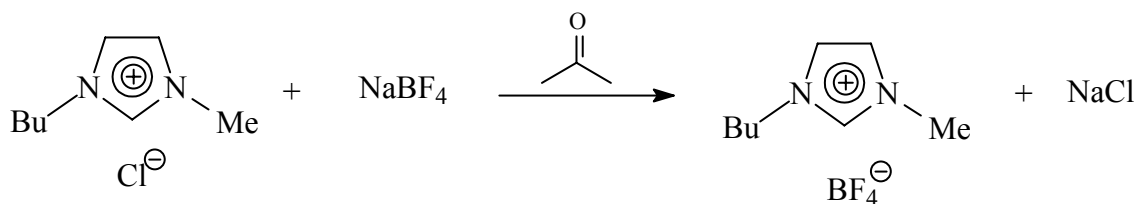


Figura 14. Esquema reacional para síntese do BMI.BF₄.

Em balão de 1000 mL, equipado com agitador magnético a temperatura ambiente adicionou 132 g (761 mmol) de BMI.Cl, 108 g (1000 mmol) de NaBF₄ dissolvido em acetona (300 ml) (Figura 14). A mistura reacional foi agitada por 24 horas formando uma mistura heterogênea. A acetona foi removida a pressão reduzida à temperatura constante de 80 °C. A suspensão foi extraída com 100 mL de diclorometano e seca com 20 g de MgSO₄ anidro. Após 1 hora de agitação, a solução foi filtrada em coluna com Celite e os compostos voláteis foram retirados a pressão reduzida. O BMI.BF₄ é líquido amarelo viscoso.

Rendimento: 86%.

Aspecto: líquido viscoso amarelo.

Armazenagem: em atmosfera inerte e peneira molecular.

Massa molecular: 226,3 g/mol.

IV: (filme): 3162 e 3121 cm⁻¹ [νC-H aromáticos], 2964, 2938 e 2876 cm⁻¹ [νC-H alifático], 1060 cm⁻¹ [νB-F], 1575 cm⁻¹[νC-N], 1466 cm⁻¹ [νC=C].

¹H RMN: 8,89 (1H, H2), 7,7 (2H, H4 e H5), 4,35 (3H, H6), 4,05 (1H, H10), 1,86 e 1,34 (4H, H7 e H8), 0,92 (3H, H9).

4.6.4. Síntese do líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio (BMI.CF₃SO₃).

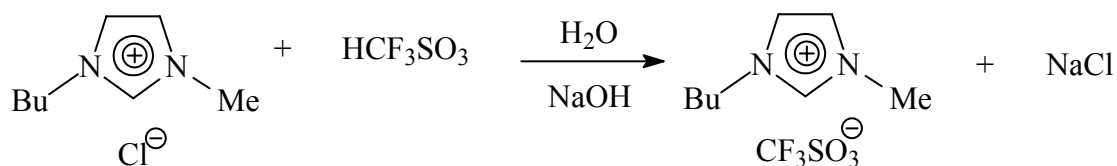


Figura 15. Esquema reacional para síntese do BMI.CF₃SO₃.

Em balão de 500 mL provido de agitação e banho de gelo, conectado a um funil de adição, foi dissolvido 69g (400 mmol) de BMI.Cl em H₂O (30 ml) (Figura 15). Após adicionou 18g (450 mmol) de NaOH dissolvido em H₂O (10 ml). No funil de adição foi colocado 67g (450 mmol) de CF₃SO₃H. 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 presença de precipitado de NaCl. Com pressão reduzida, em bomba de vácuo, retirou o excesso de H₂O com temperatura moderada (50 °C). Depois, extraiu-se com diclorometano e passou-se a solução em coluna filtrante com 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%.

Aspecto: líquido viscoso amarelo.

Armazenagem: em atmosfera inerte e peneira molecular.

Massa molecular: 288,28 g/mol.

IV: (filme): 3154 e 3115 cm⁻¹ [νC-H aromáticos], 2965, 2939 e 2878 cm⁻¹ [νC-H alifático], 1268 cm⁻¹ [νC-F], 1161cm⁻¹ [νS-O], 1573 cm⁻¹[νC-N], 1468 cm⁻¹ [νC=C].

¹H RMN: 8,96 (1H, H2), 7,75 (1H, H4), 7,60 (1, H5), 4,37 (3H, H6), 4,05 (1H, H10), 1,9 e 1,4 (4H, H7 e H8), 0,94 (H9).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Preparação das nanopartículas de [Rh(0)] nos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃.

Os precursores [Rh(cod)Cl]₂, [Rh(cod)₂]BF₄, [Rh(cod)₂]CF₃SO₃ e RhCl₃.3H₂O foram respectivamente, solubilizados nos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃ e reduzidos com hidrogênio sob pressão constante de 4 atm a 75°C (Figura 16). Em todos os casos, a solução do complexo passou de amarelo ou vermelho, dependendo do precursor, para preto. A solução escura obtida foi centrifugada, lavada com acetona para retirar o excesso de líquido iônico e o sólido preto residual foi colocado em tubo Schlenk e seco à pressão reduzida.

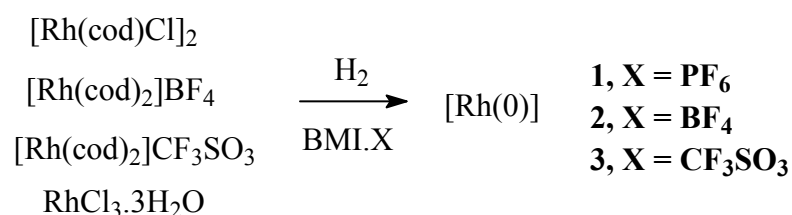


Figura 16. Sistema reacional para formação de nanopartículas de [Rh(0)].

5.2. Caracterização das amostras.

As partículas de [Rh(0)]BF₄, [Rh(0)]PF₆ e [Rh(0)]CF₃SO₃ preparadas nos respectivos líquidos iônicos foram analisadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, dispersão de elétrons e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.

5.2.1. Difração de Raios X (DRX).

Foram realizadas análises por difração de raios X das amostras [Rh(0)]PF₆, [Rh(0)]BF₄ e [Rh(0)]CF₃SO₃ obtidas a partir de diferentes precursores. Nos difratogramas de raios X (Figura 17) foram observados a presença de Rh(0) cristalino nos materiais isolados. Os planos de difração (111, 200, 220, 311) podem ser facilmente observados para o Rh metálico quando comparado com padrão de difração. O grupo espacial é Fm3m, cúbico de face centrada com parâmetros de rede a=b=c= 3,8031 Å.

Assumindo que as partículas apresentam uma forma esférica, seus diâmetros médios podem ser obtidos através da equação de Scherrer, $L = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos\theta}$, onde L é o diâmetro médio das nanopartículas, $\beta_{1/2}$ é a largura do pico de difração a meia altura, θ é o ângulo de Bragg para um conjunto $\{h k l\}$ de planos, λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å) e $K = 0,893$ é uma constante para partículas ou grãos esféricos.⁴⁷

Para partículas obtidas a partir do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, o diâmetro médio encontrado por difração de raios X foi de 15 nm para as amostras $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ e $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ e, para $[\text{Rh}(0)]\text{CF}_3\text{SO}_3$, encontrou-se um diâmetro médio das partículas de $[\text{Rh}(0)]$ de 5 nm (Figura 17). O tamanho foi estimado pela largura à meia altura dos picos de difração tomando uma média.

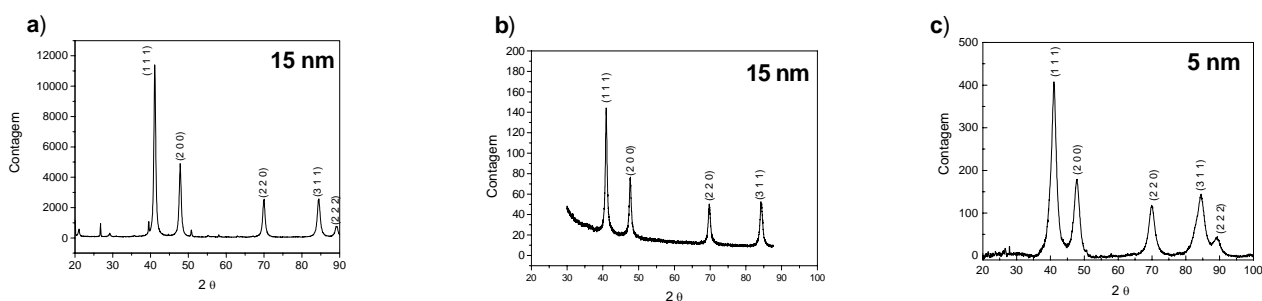


Figura 17. Espectros de difração de raios X de amostras (a) $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$, (b) $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ e (c) $[\text{Rh}(0)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ obtidas da redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$.

Também foram analisadas por difração de raios X partículas preparadas pela redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ no líquido iônico BMI.BF_4 . O resultado (Figura 18b) confirma o tamanho através do diâmetro médio calculado pela equação de Scherrer chegando-se a 5 nm. A análise de difração de raios X mostra claramente a presença de $[\text{Rh}(0)]$ metálico nas amostras.

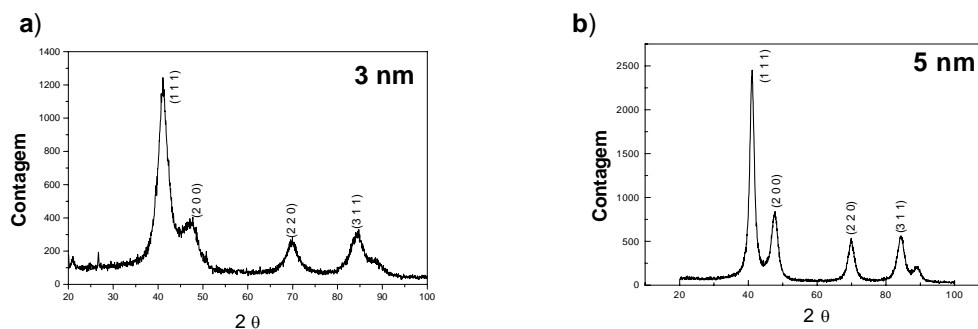


Figura 18. Espectros de difração de raios X de amostras (a) $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ e (b) $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ obtidas da redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$.

Para partículas obtidas a partir do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$, solubilizado no líquido iônico BMI.PF₆ e reduzido com hidrogênio molecular, a análise por difração de raios X mostra diâmetro médio para as partículas de 3 nm (Figura 18a). A Tabela II apresenta os diâmetros médios das nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]$, obtidas nos três líquidos iônicos a partir dos diferentes precursores.

Tabela II. Diâmetro médio das nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]$ analisadas por difração de raios X (DRX).

	Diâmetro médio (nm)		
	BMI.BF ₄	BMI.PF ₆	BMI.CF ₃ SO ₃
$[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$	5 nm	3 nm	-
$[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$	15 nm	15 nm	5 nm

Nanopartículas obtidas pela redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ em BMI.PF₆ e BMI.BF₄ apresentaram diâmetros médios entre 3 e 5 nm, independente da natureza do líquido iônico. Por outro lado, partículas obtidas pela redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ em BMI.PF₆ e BMI.BF₄ apresentaram diâmetros médios maiores (15 nm).

5.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão é muito utilizada para observar o tamanho, a forma, a dispersão, a estrutura e a morfologia das partículas. Amostras de [Rh(0)] preparadas pela redução dos precursores [Rh(cod)Cl]₂, [Rh(cod)₂]CF₃SO₃ e [Rh(cod)₂]BF₄ nos três líquidos iônicos foram analisadas por MET. As figuras 19 a 24 apresentam micrografias de nanopartículas de [Rh(0)].

A Figura 19 mostra a micrografia de nanopartículas de [Rh(0)] preparadas pela redução do precursor [Rh(cod)Cl]₂ no líquido iônico BMI.BF₄. As partículas [Rh(0)]BF₄ apresentaram uma distribuição monomodal e um diâmetro médio de 2,7±0,3 nm. As partículas foram definidas pela forma esférica e o diâmetro médio foi determinado. Deve-se ressaltar que este resultado não está em concordância com o valor (15 nm) encontrado pela técnica de difração de raios X.

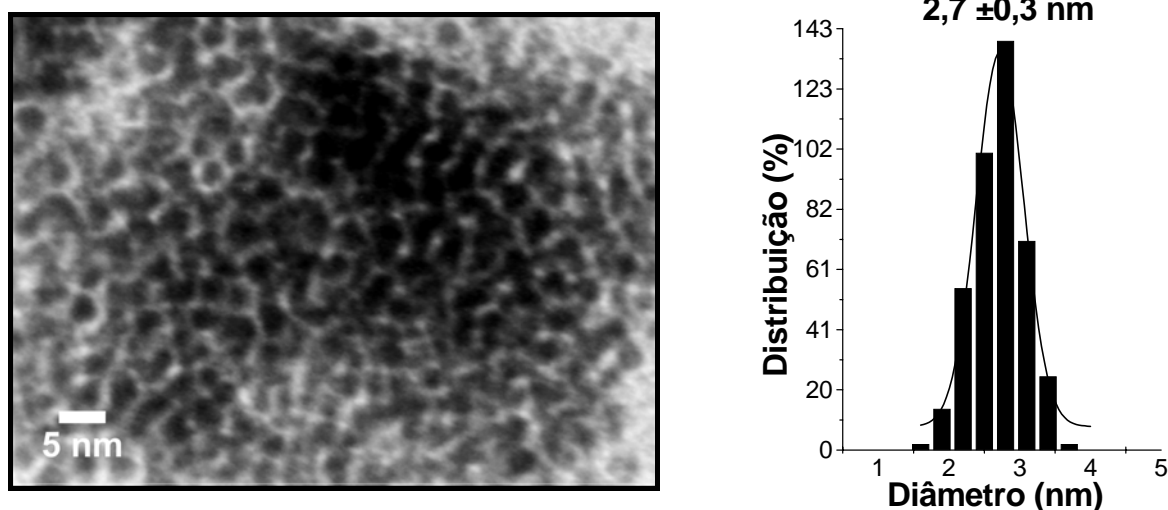


Figura 19. Microscopia das nanopartículas de [Rh(0)]BF₄ (esquerda) e histograma (direita) ilustrando a distribuição de tamanho das nanopartículas preparadas em BMI.BF₄ a partir do precursor [Rh(cod)Cl]₂.

A Figura 20 mostra a micrografia de nanopartículas de [Rh(0)] preparadas pela redução do precursor [Rh(cod)Cl]₂ no líquido iônico BMI.CF₃SO₃. As partículas de [Rh(0)]CF₃SO₃ apresentaram excelente dispersão de tamanho médio, chegando a 5 nm e concordando com o valor (5nm) obtido pela análise de difração de raios X (Figura 17c). O histograma apresenta a distribuição de tamanho médio. Aumentando a imagem sobre uma das

partículas pode-se observar a presença de uma capa ao redor das formas esféricas de [Rh(0)] metálico.

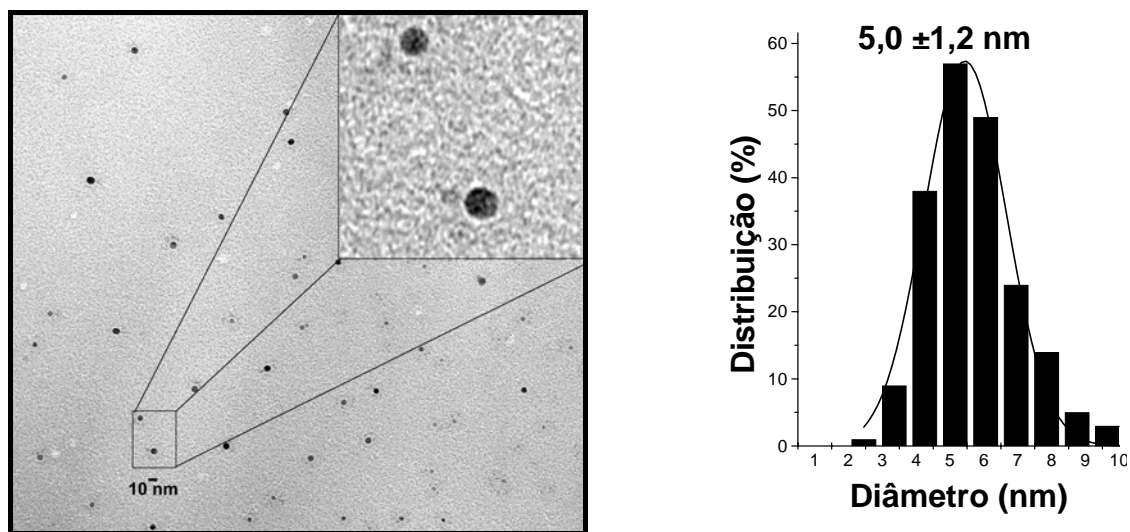


Figura 20. Microscopia das nanopartículas de [Rh(0)]CF₃SO₃ (esquerda) e histograma (direita) ilustrando a distribuição de tamanho das nanopartículas preparadas em BMI.CF₃SO₃ a partir do precursor [Rh(cod)Cl]₂.

A micrografia de nanopartículas de [Rh(0)] preparadas pela redução do precursor [Rh(cod)Cl]₂ no líquido iônico BMI.PF₆ (Figura 21), diferentemente das anteriormente apresentadas, mostra aglomerados e as partículas são visualizadas com baixa definição. Mesmo assim, pode-se medir um diâmetro médio de 4,3±1,3 nm. De forma semelhante às partículas [Rh(0)]BF₄, o tamanho obtido pela técnica de MET não concorda com valor (15 nm), obtido com a técnica de difração de raios X.

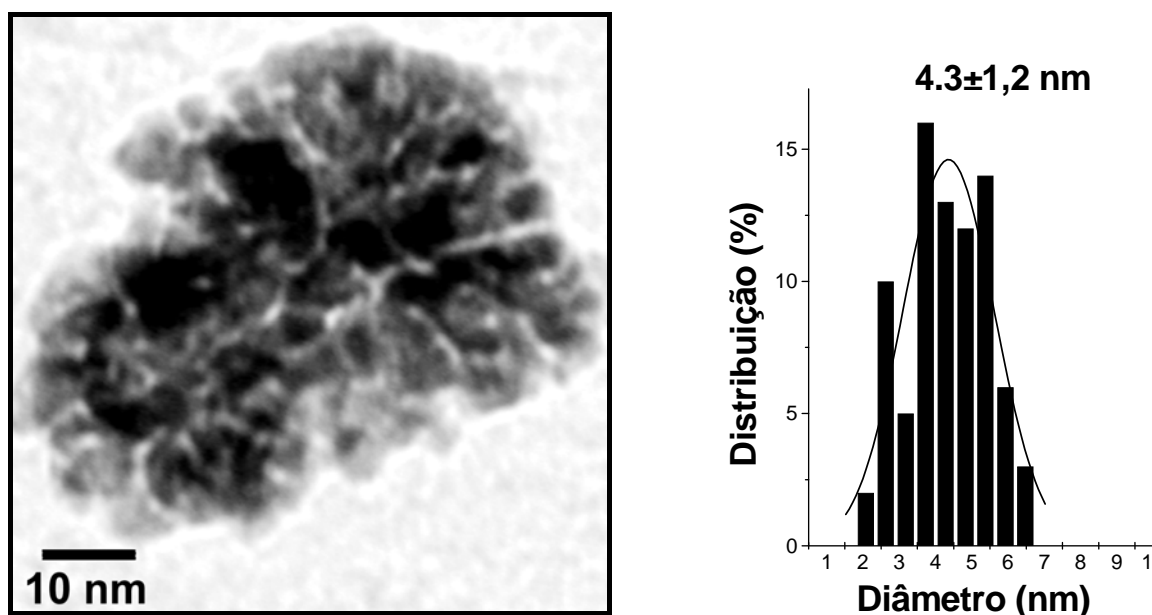


Figura 21. Microscopia das nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ (esquerda) e histograma (direita) ilustrando a distribuição de tamanho das nanopartículas preparadas em BMI.PF_6 a partir do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$.

A idéia inicial de síntese de nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]$ a partir da redução do composto organometálico $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ foi estendida para outros precursores de ródio. Compostos organometálicos de Rh(I) como $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ e $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ foram reduzidos com hidrogênio sob pressão constante na presença do líquido iônico. Aplicando-se as mesmas condições, a redução total destes precursores ocorreu em 10 minutos, enquanto que o precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ é muito mais lenta, necessitando 1 hora.

A Figura 22 mostra a micrografia de nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]$ preparadas pela redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ no líquido iônico BMI.BF_4 . As partículas apresentaram uma forma esférica regular. O histograma apresenta uma estreita faixa de distribuição de diâmetro das partículas, com o valor médio centrado em $2,5 \pm 0,5$ nm, indicando concordância com o valor (5nm) obtido pela técnica de difração de raios X.

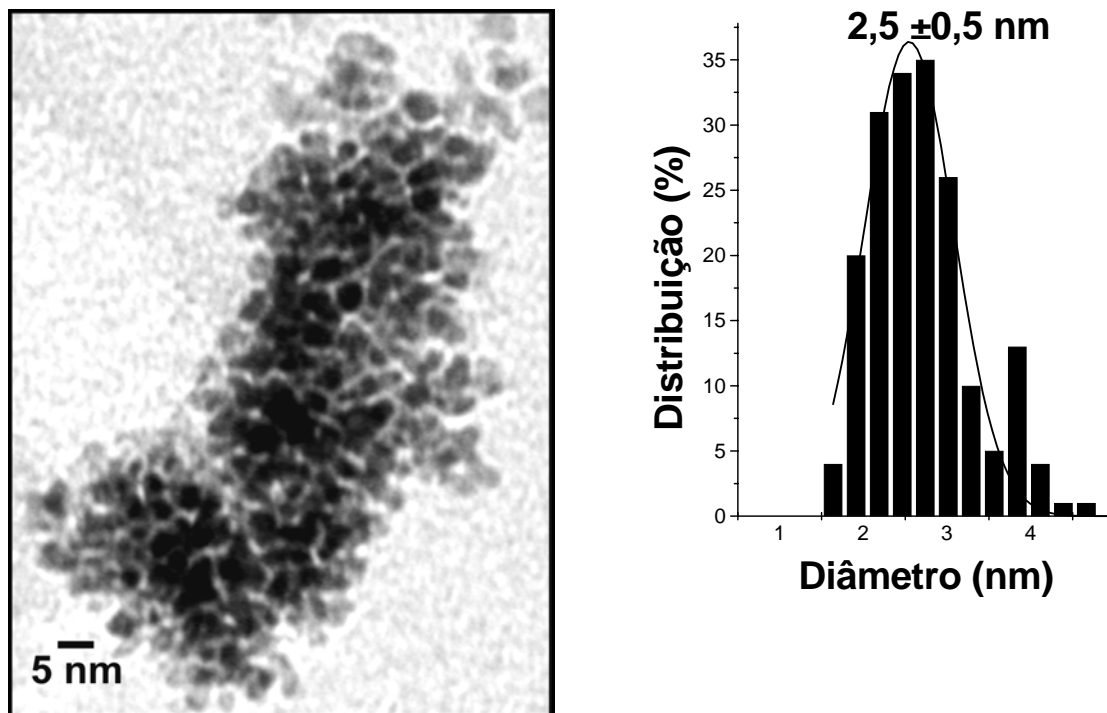


Figura 22. Microscopia das nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ (esquerda) e histograma (direita) ilustrando a distribuição de tamanho das nanopartículas preparadas em $\text{BMI}.\text{BF}_4$ a partir do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$.

A Figura 23 mostra a micrografia de nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]$ preparadas pela redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ no líquido iônico $\text{BMI}.\text{PF}_6$. As partículas possuem uma forma esférica regular e melhor definição. O histograma apresenta a distribuição de diâmetro das partículas, com o valor médio centrado em $5,1 \pm 1,2$ nm, indicando concordância com o valor (3nm) obtido pela técnica de difração de raios X.

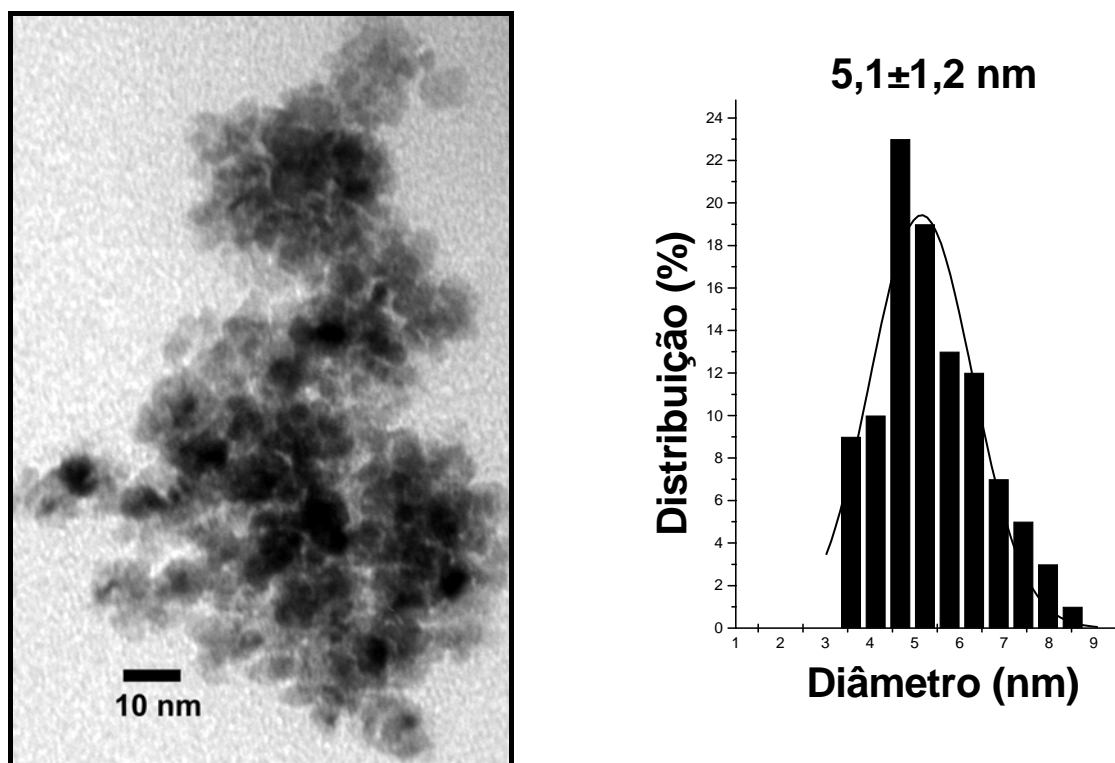


Figura 23. Microscopia das nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ (esquerda) e histograma (direita) ilustrando a distribuição de tamanho das nanopartículas preparadas em BMI.PF_6 a partir do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$.

A Figura 24 mostra a micrografia de nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]$ preparadas pela redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ no líquido iônico BMI.BF_4 . As partículas possuem uma forma esférica regular e boa definição. O histograma apresenta estreita faixa de distribuição de diâmetro das partículas, com o valor médio centrado em $3,2\pm 0,6$ nm.

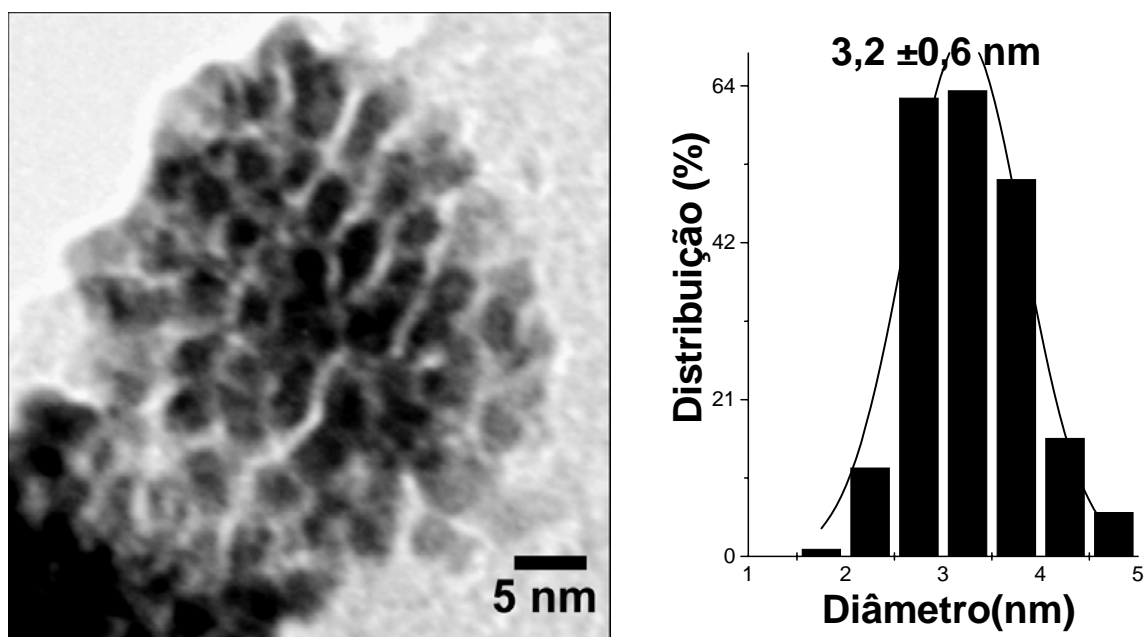


Figura 24. Microscopia das nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ (esquerda) e histograma (direita) ilustrando a distribuição de tamanho das nanopartículas preparadas em BMI.BF_4 a partir do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$.

Os resultados das determinações de diâmetro médio das nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]$ encontram-se sumarizados na Tabela III, juntamente com os dados de difração de raios X anteriormente obtidos.

Tabela III. Diâmetro médio das nanopartículas de [Rh(0)] analisadas por MET e por DRX, preparadas pela redução dos complexos [Rh(cod)Cl]₂, [Rh(cod)₂]CF₃SO₃ e [Rh(cod)₂]BF₄ em diferentes líquidos iônicos.

	Diâmetro médio (nm)					
	BMI.BF ₄		BMI.PF ₆		BMI.CF ₃ SO ₃	
	MET	DRX	MET	DRX	MET	DRX
[Rh(cod) ₂]BF ₄	3,2 ±0,6 nm	-	-	-	-	-
[Rh(cod) ₂]CF ₃ SO ₃	2,5 ±0,5 nm	5 nm	5,1±1,2 nm	3 nm	-	-
[Rh(cod)Cl] ₂	2,7 ±0,3 nm	15 nm	4,3±1,3 nm	15 nm	5,0 ±1,2 nm	5 nm

Os resultados de microscopia indicam que o diâmetro médio das nanopartículas preparadas em BMI.BF₄ manteve-se constante entre 2-3 nm, independente da natureza do precursor utilizado. Resultados análogos são observados para partículas preparadas em BMI.PF₆, registrando-se, todavia, um pequeno aumento no tamanho médio das partículas, quando comparadas com o tamanho médio das partículas preparadas em BMI.BF₄. Esta tendência para diâmetros de partículas maiores é ainda mais pronunciada, no líquido BMI.CF₃SO₃, onde partículas obtidas pela redução do precursor [Rh(cod)Cl]₂ mostraram um diâmetro médio de 5,0 ±1,2 nm. Os dados sugerem que o diâmetro médio das partículas é pouco influenciado pela natureza do precursor, observando-se, entretanto, uma influência maior quanto ao tipo de líquido iônico utilizado.

Outro aspecto da síntese destas nanopartículas merece destaque: na utilização do líquido BMI.PF₆ há, em contraste com os outros dois líquidos utilizados, uma marcante tendência à aglomeração das partículas formadas (Figura 23). Este efeito é mais pronunciado quando se utiliza [Rh(cod)Cl]₂ como precursor e menos pronunciado no caso da utilização de [Rh(cod)₂]CF₃SO₃.

Nota-se ainda uma boa concordância nos valores de diâmetros médios de nanopartículas encontrados pelas técnicas MET e DRX, com exceção das nanopartículas geradas a partir de [Rh(cod)Cl]₂, tanto em BMI.BF₄ quanto em BMI.PF₆. A difração de raios X tem uma importante limitação: picos de difração bem definidos são somente observados para amostras que possuem uma ordem de longo alcance. Esta limitação vem do fato que a largura (ou forma) dos picos de difração trazem informação sobre a dimensão dos planos de reflexão. Linhas de difração de cristais perfeitos são muito estreitos. Para tamanho de cristais

abaixo de 100 nm, de qualquer modo, a ocorrência dos picos alargados se deve a interferência destrutiva incompleta na direção de espalhamento onde os raios X estão fora de fase.⁴⁷

5.2.3. Análise semiquantitativa por espectroscopia de dispersão de energia (EDS).

As partículas de [Rh(0)] preparadas no líquido iônico BMI.BF₄ pela redução do precursor [Rh(cod)Cl]₂ foram analisadas por EDS. A amostra apresentou a presença de átomos metálicos de ródio (Figura 25). Os valores de energia identificados estão de acordo com valores de energia padrão tabelado para o ródio. Não apresentaram contaminações de cloro, fósforo, flúor ou boro.

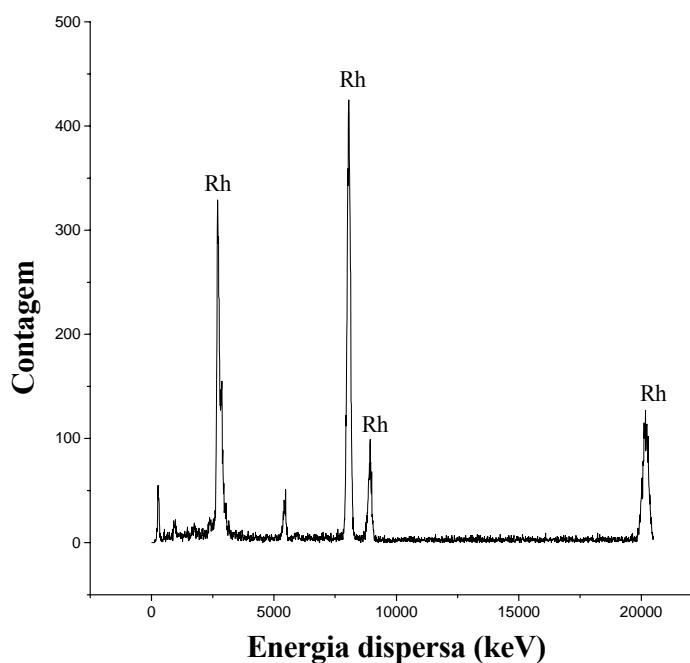


Figura 25. EDS de nanopartículas de [Rh(0)] preparadas em BMI.BF₄, 75 °C, H₂ (4atm), 1 hora.

5.2.4. Análises de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).

Estudos de espectroscopia de fotoelétrons (XPS) foram realizados com o objetivo de verificar a composição elementar e o estado de oxidação do metal na superfície das partículas. A Figura 26 mostra a comparação dos espectros de fotoelétrons de Rh(3d) para amostras preparadas nos três líquidos iônicos a partir da redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$.

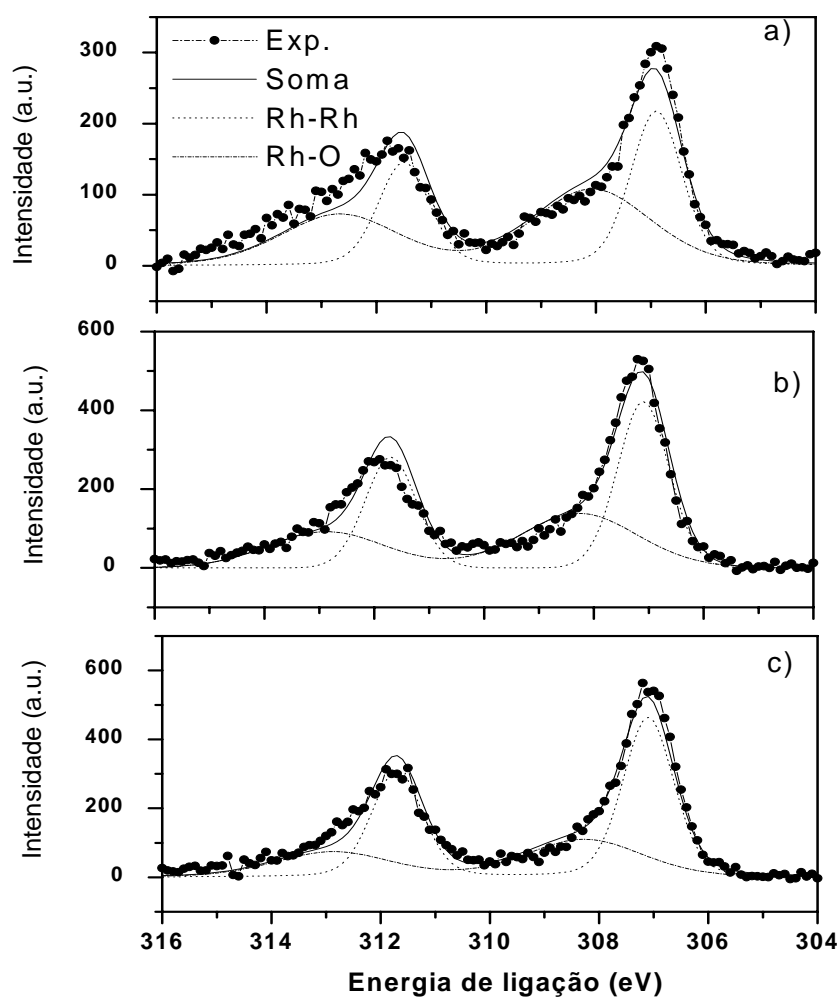


Figura 26. Espectro de fotoelétrons de Rh(3d) para amostras a) $[\text{Rh}(0)]\text{CF}_3\text{SO}_3$, b) $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ e c) $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ preparadas pela redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ nos respectivos líquidos iônicos BMI. CF_3SO_3 , BMI. PF_6 e BMI. BF_4 .

O pico de intensidade máxima para a transição de Rh($3d_{5/2}$) foi localizada em 307,20 eV para o caso das amostras de $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$, $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ e $[\text{Rh}(0)]\text{CF}_3\text{SO}_3$, evidenciando a presença de $[\text{Rh}(0)]$. A componente dominante em todas as amostras corresponde a ligação Rh-Rh, mas existe contribuição de ligação Rh-O localizada em 308,1 eV. As energias de

ligação e quantidade de ligações Rh-Rh e Rh-O presentes nas superfícies das nanopartículas são apresentados na Tabela IV.

Tabela IV. Energia de ligação para amostras de nanopartículas de [Rh(0)] preparadas nos três líquidos iônicos a partir do precursor [Rh(cod)Cl]₂. Contribuições de ligações Rh-Rh e Rh-O sobre a superfície (%).

Amostra	Energia de ligação (eV)			
	Rh-Rh	(%)	Rh-O	(%)
[Rh(0)]CF ₃ SO ₃	307,2	47	308,2	53
[Rh(0)]PF ₆	307,2	57	308,2	43
[Rh(0)]BF ₄	307,2	65	308,2	35

Nota-se a semelhança entre os espectros das amostras [Rh(0)]PF₆, [Rh(0)]BF₄. A amostra [Rh(0)]CF₃SO₃ é a que apresenta maior contribuição da componente Rh-O diferenciando-se das outras amostras. A composição da superfície das nanopartículas de [Rh(0)] depende da natureza do líquido iônico empregado. Assim a quantidade de Rh-O na superfície é bem mais significativa quando as nanopartículas são preparadas em BMI.CF₃SO₃. A composição de Rh-O sobre a superfície das nanopartículas pode afetar a atividade do catalisador. Reações de hidrogenação em sistema sem solvente evidenciaram a menor reatividade das partículas quando preparadas em BMI.CF₃SO₃. Não foi verificado a presença de fósforo, boro, enxofre ou flúor nestas amostras.

5.3. Reações de hidrogenação catalítica do benzeno.

O mecanismo de hidrogenação do benzeno e vários derivados, por catalisadores heterogêneos, pode ser explicado em termos do mecanismo clássico de Horiuti-Polanyi (Figura 27).⁴⁸

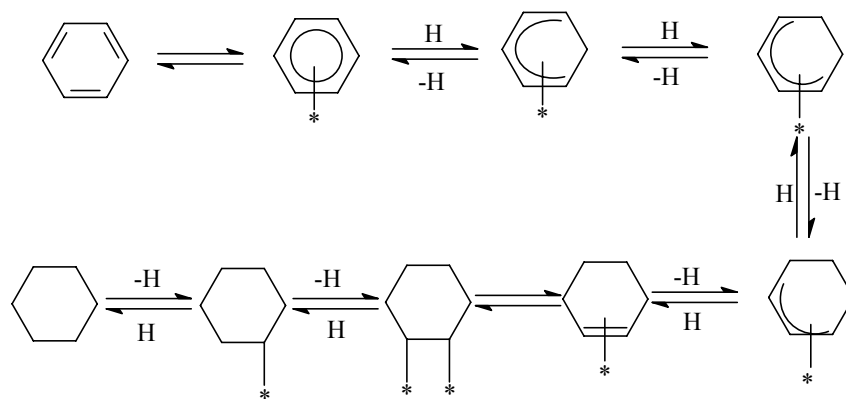


Figura 27. Mecanismo clássico de hidrogenação do benzeno para catalisador heterogêneo segundo Horiuti-Polanyi [48].

A incorporação dos dois primeiros átomos de hidrogênio é lenta, determinante da velocidade de reação, e a posterior incorporação dos quatro átomos de hidrogênio restantes ocorre de forma rápida. A detecção de ciclo-hexeno como subproduto corrobora este mecanismo em etapas sucessivas.

A hidrogenação do benzeno é precedida de adsorção à superfície metálica. Os resultados de dados experimentais no estudo de adsorção e certas características das trocas isotópicas e de hidrogenação, confirmam que o benzeno pode existir em várias formas na superfície dos metais. Na literatura encontram-se sugeridas duas formas de adsorção; associativa(1, 2) e dissociativa(3, 4) (Figura 28).⁴⁸

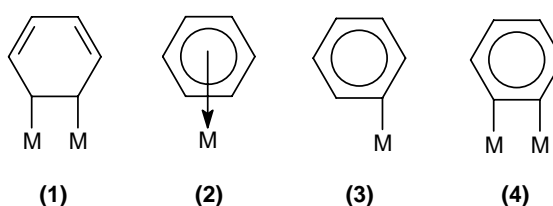


Figura 28. As duas formas de adsorção associativa e dissociativa, as quais se dividem em outras duas formas de interação com o metal.

Os precursores $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ e $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ foram, respectivamente, solubilizados nos líquidos iônicos BMI.PF_6 , BMI.BF_4 e $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$ e reduzidos com hidrogênio molecular. As nanopartículas resultantes foram empregadas na investigação da reação de hidrogenação catalítica de benzeno a ciclo-hexano (Figura 29),

inicialmente somente na presença do substrato e posteriormente em condições bifásicas. Em todos os testes catalíticos o ciclo-hexano apresentou-se como único produto.

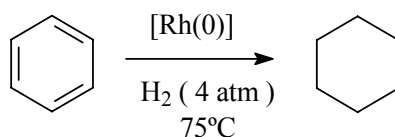


Figura 29. Reação de hidrogenação do benzeno.

5.3.1. Sistema benzeno / nanopartículas / H₂.

Nas Figura 30, 31, 32, 33 são apresentados os dados experimentais de hidrogenação do benzeno pela ação de nanopartículas de [Rh(0)] preparadas nos três líquidos iônicos, tendo como objetivo estudar a atividade catalítica das nanopartículas influenciadas pela presença do ânion do líquido iônico na preparação dessas partículas. Foram determinadas as atividades catalíticas a 20% de conversão do benzeno e representadas pela Tabela V no final deste estudo.

A Figura 30 mostra a atividade catalítica para partículas obtidas através da redução do precursor [Rh(cod)Cl]₂ nos três líquidos iônicos e aplicadas na hidrogenação catalítica do benzeno em condições sem solvente (catalisador disperso no substrato).

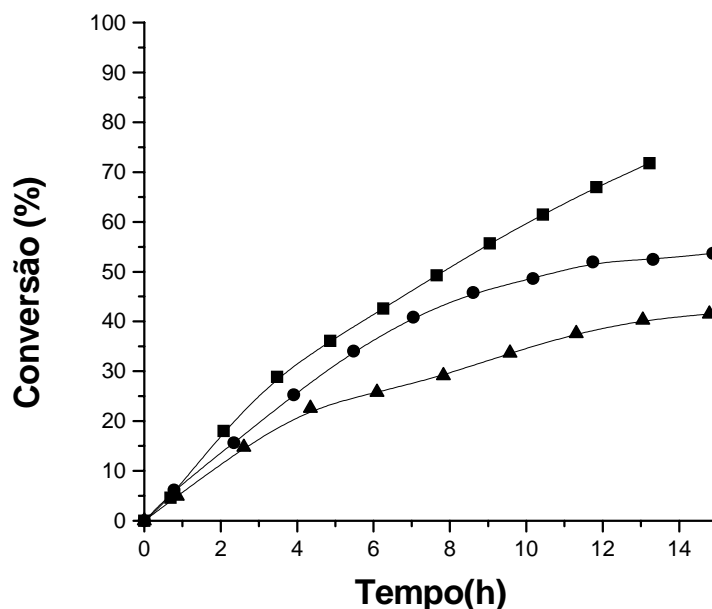


Figura 30. Reação de conversão de benzeno a ciclo-hexano utilizando partículas de (■) [Rh(0)]BF₄, (●) [Rh(0)]PF₆, (▲) [Rh(0)]CF₃SO₃ preparadas do precursor [Rh(cod)Cl]₂ e redispersas no próprio substrato (sem solvente).

As três partículas de [Rh(0)], preparadas nos diferentes líquidos iônicos, apresentaram atividades catalíticas distintas para hidrogenação do benzeno, verificada pelo TOF (h^{-1}) (frequência de rotação) a 20% de conversão do substrato. O melhor resultado foi observado para nanopartículas de [Rh(0)]BF₄ enquanto que o pior foi para nanopartículas de [Rh(0)]CF₃SO₃. Estes resultados sugerem que o ânion CF₃SO₃⁻, mais coordenante, possa estar dificultando a chegada do substrato benzeno à superfície catalítica. Apesar do diâmetro menor destas partículas, não foi verificada uma melhora na atividade catalítica, sugerindo que a superfície possa estar sendo modificada pela presença do líquido iônico durante a formação destas partículas. Em compensação, o ânion BF₄⁻ é menos coordenante, envolve as partículas com fraca interação, tornando a superfície catalítica mais acessível ao substrato.

Outra possibilidade de explicação destas diferenças de atividade catalítica pode ser encontrada nas análises de XPS (Figura 26). Assim, o aumento da concentração de Rh-O nas superfícies das nanopartículas, indo-se ao longo da seqüência [Rh(0)]BF₄ → [Rh(0)]PF₆ → [Rh(0)]CF₃SO₃, correlaciona-se com o decréscimo de atividade catalítica das nanopartículas nesta mesma seqüência.

No sentido de verificar possíveis diferenças na atividade catalítica com partículas preparadas nos diferentes líquidos, mas derivadas de precursores distintos de [Rh(cod)Cl]₂, utilizou-se em seguida o precursor RhCl₃.3H₂O, reduzido em condições idênticas às estabelecidas anteriormente. As nanopartículas [Rh(0)]BF₄, [Rh(0)]PF₆, [Rh(0)]CF₃SO₃ assim obtidas, foram redispersas em benzeno e os sistemas submetidos à reação de hidrogenação (Figura 31).

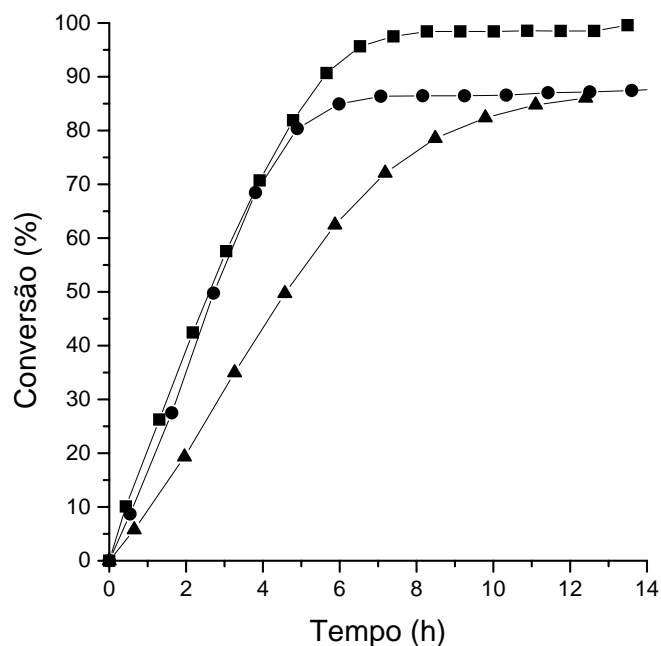


Figura 31. Reação de conversão de benzeno a ciclo-hexano para partículas de (■) $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$, (●) $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$, (▲) $[\text{Rh}(0)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ preparadas pela redução do precursor $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e redispersas no próprio substrato (sem solvente).

As nanopartículas derivadas de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ também apresentaram diferentes atividades catalíticas, verificadas pelo TOF (h^{-1}) a 20 % de conversão do benzeno (Tabela V). Verifica-se o melhor resultado para partículas $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ e, novamente, uma atividade catalítica menor para partículas $[\text{Rh}(0)]\text{CF}_3\text{SO}_3$.

A Figura 32 mostra a atividade catalítica para partículas obtidas através da redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ nos três líquidos iônicos e aplicadas na hidrogenação catalítica do benzeno sem solvente (catalisador disperso no substrato).

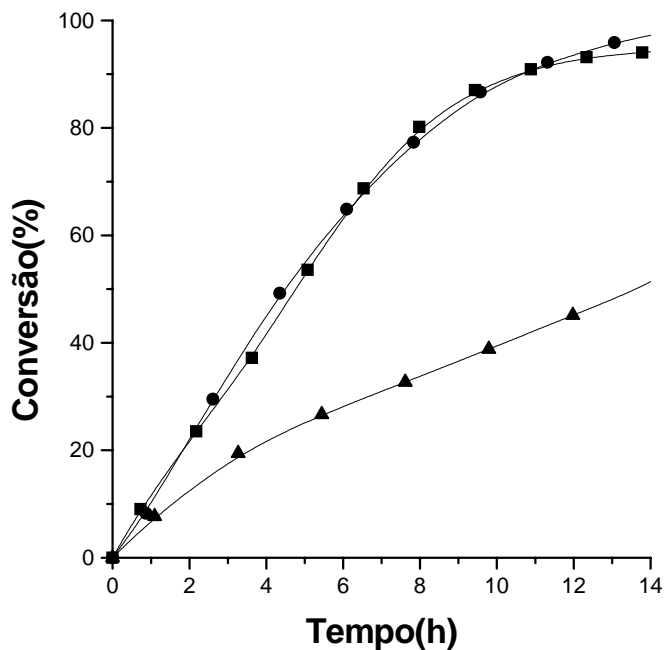


Figura 32. Reação de conversão de benzeno a ciclo-hexano para partículas de (■) $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$, (●) $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$, (▲) $[\text{Rh}(0)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ preparadas pela redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ e redispersas no substrato (sem solvente).

Mais uma vez, as partículas preparadas em $\text{BMI}.\text{CF}_3\text{SO}_3$ tiveram uma atividade mais lenta comparada com as partículas preparadas em $\text{BMI}.\text{BF}_4$ e $\text{BMI}.\text{PF}_6$. O líquido iônico, aparentemente, também está interagindo com a superfície do catalisador.

A Figura 33 mostra a atividade catalítica para partículas obtidas através da redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ nos líquidos iônicos $\text{BMI}.\text{PF}_6$, $\text{BMI}.\text{BF}_4$ e $\text{BMI}.\text{CF}_3\text{SO}_3$, e aplicadas na hidrogenação catalítica do benzeno sem solvente (catalisador disperso no substrato).

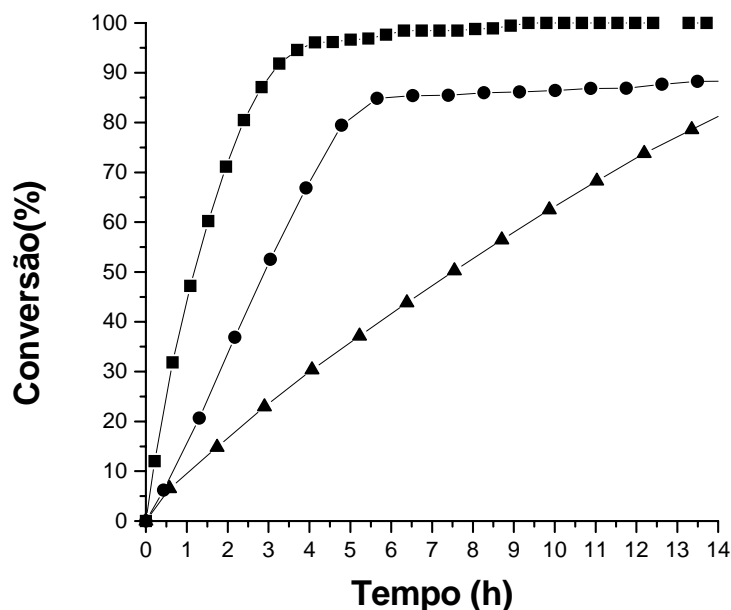


Figura 33. Reação de conversão de benzeno a ciclo-hexano utilizando partículas de (■) [Rh(0)]BF₄, (●) [Rh(0)]PF₆ e [Rh(0)]CF₃SO₃ (▲) preparadas do precursor [Rh(cod)₂]BF₄ e redispersas no próprio substrato (sem solvente).

Nota-se que partículas [Rh(0)]BF₄ são mais ativas que partículas [Rh(0)]PF₆ e, em conjunto, as nanopartículas preparadas a partir do precursor [Rh(cod)₂]BF₄ foram significativamente mais ativas para a hidrogenação do benzeno, quando comparadas com as partículas obtidas por outros precursores.

A Tabela V apresenta os resultados de TOF a 20% de conversão para partículas preparadas nos três líquidos iônicos a partir dos diferentes precursores.

Tabela V. TOF (h⁻¹) a 20 % de conversão do benzeno para partículas preparadas pela redução do precursor [Rh(cod)Cl]₂, RhCl₃.3H₂O, [Rh(cod)₂]CF₃SO₃ e [Rh(cod)₂]BF₄ nos três líquidos iônicos e aplicadas em catálise sem solvente.

Catalisador	[Rh(0)]CF ₃ SO ₃	[Rh(0)]PF ₆	[Rh(0)]BF ₄
Precursor			
[Rh(cod)Cl] ₂ (Figura 30)	14	18	24
[Rh(cod) ₂]CF ₃ SO ₃ (Figura 32)	15	28	28
RhCl ₃ .3H ₂ O (Figura 31)	25	41	52
[Rh(cod) ₂]BF ₄ (Figura 33)	20	40	122

As atividades catalíticas das nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]$ dependem tanto do precursor quanto da natureza do líquido iônico empregado. Assim, inicialmente, independentemente da natureza do líquido iônico, nanopartículas progressivamente mais ativas são obtidas quando se alteram os precursores na seguinte seqüência: $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2 \rightarrow [\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3 \rightarrow \text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$. A Tabela V também sinaliza que, para todos os precursores estudados, a utilização dos líquidos iônicos segundo a seqüência: $\text{BMI} \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3 \rightarrow \text{BMI} \cdot \text{PF}_6 \rightarrow \text{BMI} \cdot \text{BF}_4$, conduz a nanopartículas progressivamente mais ativas. Sugere-se que o ânion do líquido iônico possa estar interagindo com a superfície das nanopartículas, de forma que a atividade catalítica destas é inversamente proporcional ao poder coordenante do ânion. Deve-se ressaltar, novamente, que a natureza do líquido iônico pode estar tendo uma influência na quantidade de ligação Rh-O presente na superfície das nanopartículas, como já evidenciado no conjunto de experimentos realizados com o precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$.

Uma última investigação fez-se necessária na seqüência deste conjunto de experimentos: a comparação da nossa melhor nanopartícula, $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ (gerada a partir de $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ em $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$), com o catalisador comercial Rh/C. A Figura 34 apresenta as curvas de conversão de benzeno a ciclohexano usando as nanopartículas de (■) $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ e o catalisador (●) Rh/C, redispersos no próprio substrato, sem solvente.

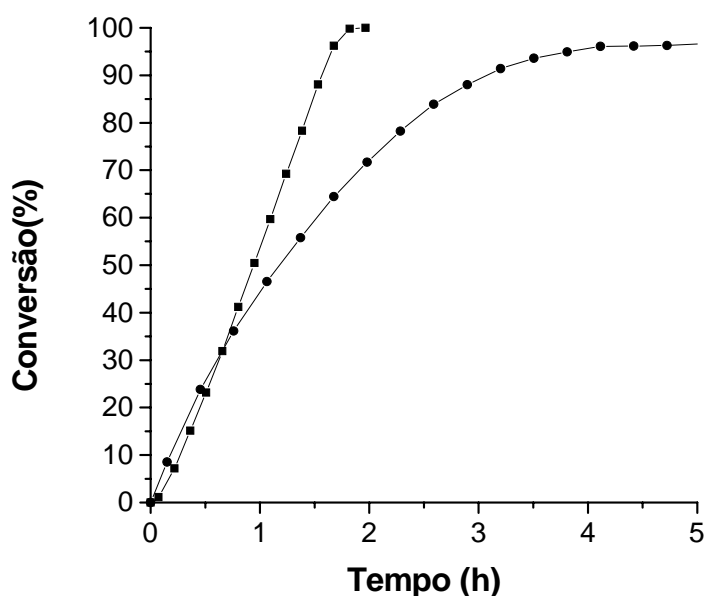


Figura 34. Reação de conversão de benzeno a ciclo-hexano utilizando partículas de (●) $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ e preparadas do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ comparada com o catalisador (■) Rh/C e redispersas no próprio substrato (sem solvente).

Os valores de TOF (h^{-1}) a 20% de conversão para estas reações (122 h^{-1} para $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ e 111 h^{-1} para Rh/C) indicam atividades catalíticas semelhantes, entretanto, a taxas de conversão maiores, nota-se também uma lenta desativação das nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$.

5.3.2. Sistema benzeno / nanopartículas / líquido iônico / H_2 .

Interessava-nos observar a atividade das partículas em catálise bifásica, utilizando os líquidos iônicos como meio para redispersar as partículas. Os líquidos iônicos são excelentes meios para dispersar nanopartículas em catálise bifásica líquido-líquido. A fase iônica contendo o catalisador pode, em princípio, ser reutilizada para outras recargas. Para a indústria, a facilidade de separação do produto e reutilização da fase catalítica é importante tanto em nível econômico quanto ambiental. Os dados para estes sistemas são apresentados nas Figura 35, 36 e 37. Foram determinadas as atividades catalíticas a 20% de conversão do benzeno e representados pela Tabela VI no final deste estudo.

Primeiramente, as partículas preparadas no líquido iônico $\text{BMI}.\text{BF}_4$ pela redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, foram redispersas, respectivamente, nos líquidos iônicos $\text{BMI}.\text{CF}_3\text{SO}_3$, $\text{BMI}.\text{PF}_6$ e $\text{BMI}.\text{BF}_4$ e aplicadas na conversão catalítica do benzeno a ciclohexano. Para efeito de comparação, a curva de hidrogenação do benzeno pelas mesmas nanopartículas, na ausência de líquidos iônicos, também é apresentada (Figura 35).

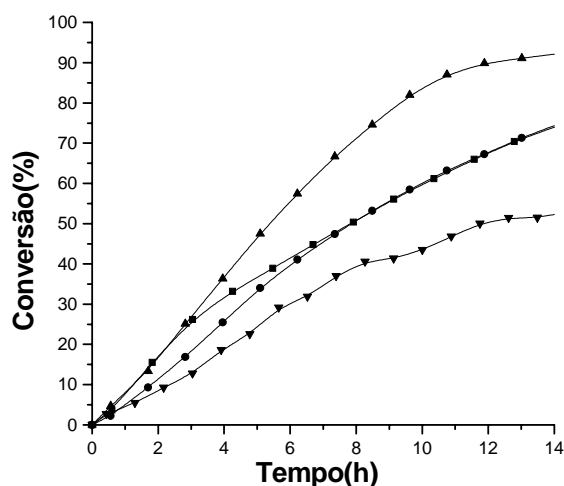


Figura 35. Reação de hidrogenação do benzeno catalisada pelas partículas $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ nos líquidos iônicos: (●) $\text{BMI}.\text{BF}_4$, (▲) $\text{BMI}.\text{PF}_6$, (▼) $\text{BMI}.\text{CF}_3\text{SO}_3$. Sem a presença do líquido iônico (■).

As reatividades das partículas de $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ sofrem um decréscimo quando as hidrogenações do benzeno são conduzidas em $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$ [TOF (h^{-1}) a 20% de conversão é igual a 13] e em BMI.BF_4 [TOF (h^{-1}) a 20% de conversão é igual a 15]. Pouca alteração se nota no TOF a 20% com a utilização do líquido iônico BMI.PF_6 . Entretanto, para taxas de conversões maiores, nota-se um melhor desempenho deste último líquido iônico.

Posteriormente, as partículas preparadas no líquido iônico BMI.PF_6 a partir do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ foram redispersas, respectivamente, nos líquidos iônicos $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$, BMI.PF_6 e BMI.BF_4 e aplicadas na conversão catalítica do benzeno a ciclohexano. Para efeito de comparação, a curva de hidrogenação do benzeno pelas mesmas nanopartículas, na ausência de líquidos iônicos, também é apresentada (Figura 36).

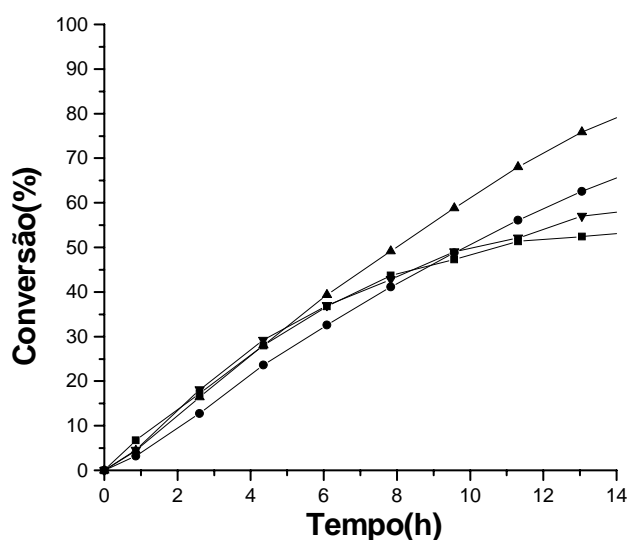


Figura 36. Reação de hidrogenação do benzeno catalisada pelas partículas $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ nos líquidos iônicos: (●) BMI.BF_4 , (▲) BMI.PF_6 , (▼) $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$. Sem a presença do líquido iônico (■).

A comparação dos valores de TOF a 20 % de conversão, não sugerem alteração de reatividade das nanopartículas $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ com o uso dos líquidos iônicos BMI.PF_6 e $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$ quando comparadas com a reação sem o uso de líquidos iônicos. Somente com o emprego do líquido BMI.BF_4 ocorreu um decréscimo de reatividade. Entretanto, a altas taxas de conversão, podemos observar o melhor desempenho das nanopartículas $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ no líquido BMI.PF_6 .

Finalizando este estudo, as partículas preparadas no líquido iônico BMI.CF₃SO₃ a partir do precursor [Rh(cod)Cl]₂ foram redispersas, respectivamente, nos líquidos iônicos BMI.CF₃SO₃, BMI.PF₆ e BMI.BF₄ e aplicadas na conversão catalítica do benzeno a ciclohexano. Para efeito de comparação, a curva de hidrogenação do benzeno pelas mesmas nanopartículas, na ausência de líquidos iônicos, também é apresentada (Figura 37).

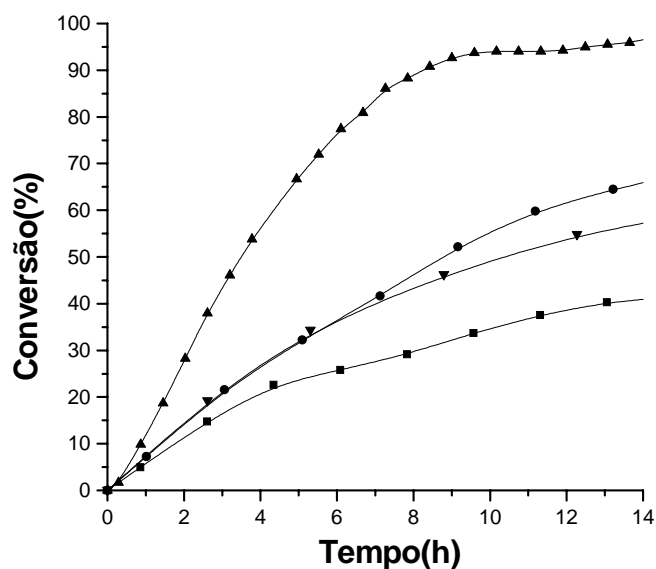


Figura 37. Reação de hidrogenação do benzeno catalisada pelas partículas [Rh(0)]CF₃SO₃ nos líquidos iônicos: (●) BMI.BF₄, (▲) BMI.PF₆, (▼) BMI.CF₃SO₃. Sem a presença do líquido iônico (■).

As nanopartículas de [Rh(0)]CF₃SO₃ mostraram, em todos os líquidos iônicos empregados, um aumento de reatividade quando comparadas com a correspondente reação na ausência de líquido iônico. Deve-se ressaltar, a exemplo do ocorrido com as outras nanopartículas estudadas, que o líquido BMI.PF₆ também melhorou sensivelmente a atividade das nanopartículas [Rh(0)]CF₃SO₃ a taxas de conversão maiores.

Os dados de TOF obtidos a 20% de conversão estão mostrados na Tabela VI.

Tabela VI. TOF (h^{-1}) a 20 % de conversão do benzeno para partículas preparadas pela redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ nos três líquidos iônicos e aplicadas em catálise bifásica e sem solvente.

Meio	sem solvente	BMI.BF ₄	BMI.PF ₆	BMI.CF ₃ SO ₃
Catalisador				
$[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$	24	15	21	13
$[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$	18	14	17	18
$[\text{Rh}(0)]\text{CF}_3\text{SO}_3$	14	18	33	20

Podemos generalizar que, para as nanopartículas $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$, houve uma diminuição de atividade catalítica em todos os líquidos iônicos estudados. As nanopartículas $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ alteraram pouco suas atividades catalíticas e as nanopartículas $[\text{Rh}(0)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ aumentaram suas atividades catalíticas na presença dos líquidos iônicos, notadamente na presença de BMI.PF₆. É importante salientar que este líquido iônico é o que apresenta maior solubilidade para o benzeno.

5.3.3. Recargas em sistema benzeno / nanopartículas / líquido iônico / H₂.

A constatação de que as partículas $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ apresentam boa estabilidade no líquido iônico BMI.BF₄, conduziram-nos a optar por testar recargas de benzeno neste sistema bifásico. Constatou-se que a cada recarga a atividade vai diminuindo, e o catalisador consegue manter a atividade catalítica somente por 2 recargas além da reação inicial (Figura 38).

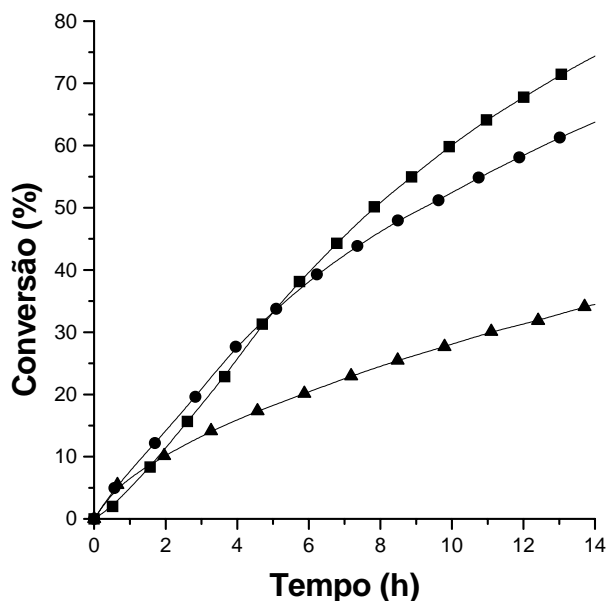


Figura 38. Recargas para reação bifásica de hidrogenação do benzeno com partículas $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ dispersas no líquido iônico BMI.BF_4 . (■) Reação inicial, (●) primeira recarga, (▲) segunda recarga.

Num experimento suplementar, tentou-se, sem êxito, reativar as nanopartículas por meio de um tratamento com hidrogênio molecular por uma hora e a 75°C na presença do líquido iônico BMI.BF_4 .

5.4. Reações de hidrogenação catalítica do tolueno.

Após testar a atividade das nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]$ obtidas a partir da redução de $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ nos três líquidos iônicos e aplicadas na reação de hidrogenação do benzeno, em sistemas sem solvente e em presença de líquidos iônicos, estudou-se a reatividade das nanopartículas frente ao tolueno (Figura 39).

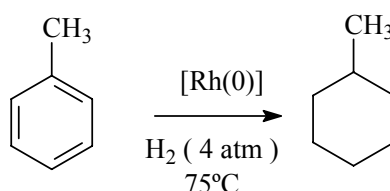


Figura 39. Esquema reacional para hidrogenação do tolueno.

Nanopartículas obtidas a partir da redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, em BMI.PF_6 e em BMI.BF_4 , foram testadas em reações de hidrogenação em sistemas sem solvente (catalisador disperso no substrato) e na presença do líquido iônico BMI.PF_6 . Para efeito de comparação, mais uma vez, reações de hidrogenação utilizando Rh/C também foram acrescentadas.

5.4.1. Sistema tolueno / nanopartículas / H_2 .

Na Figura 40 são apresentados os dados experimentais de hidrogenação do tolueno pela ação de nanopartículas de $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$, $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ (obtidas pela redução do precursor $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$) e Rh/C .

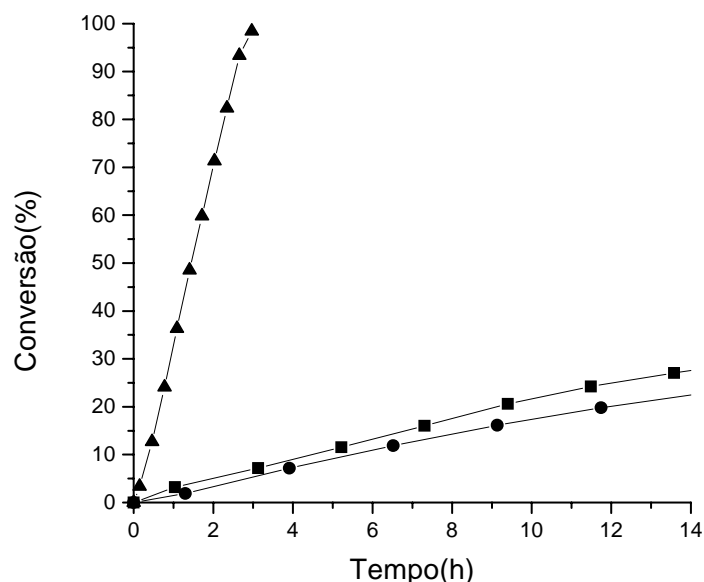


Figura 40. Reação de conversão de tolueno a metil-ciclo-hexano utilizando partículas de (■) $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ e (●) $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ e (▲) Rh/C redispersas no tolueno (sem solvente).

As atividades catalíticas a 20% de conversão TOF (h^{-1}) para as partículas $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ e $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ são, respectivamente, 4 e 6 h^{-1} . Estes valores mostram uma sensível diminuição da atividade catalíticas das mesmas nanopartículas, quando comparadas com os dados de TOF das reações de hidrogenação do benzeno (Tabela V, $\text{TOF}(\text{h}^{-1}) = 18$ para partículas $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ e $\text{TOF}(\text{h}^{-1}) = 24$ para $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$). Mais ainda, a Figura 40 indica que estas reações de hidrogenação catalisadas por nanopartículas $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ e $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ não se completam, e como visto anteriormente na reação de hidrogenação do benzeno, o catalisador Rh/C mostrou-se mais ativo que as nanopartículas.

5.4.2. Sistema tolueno / nanopartículas / líquido iônico/H₂.

Mais uma vez, interessava-nos verificar se ocorreria alteração de atividade catalítica das nanopartículas de [Rh(0)]PF₆ e [Rh(0)]BF₄ com a utilização do sistema bifásico.

A Figura 41 mostra os resultados das reações de hidrogenação do tolueno pelas nanopartículas [Rh(0)]PF₆ e [Rh(0)]BF₄ dispersas no líquido iônico BMI.PF₆

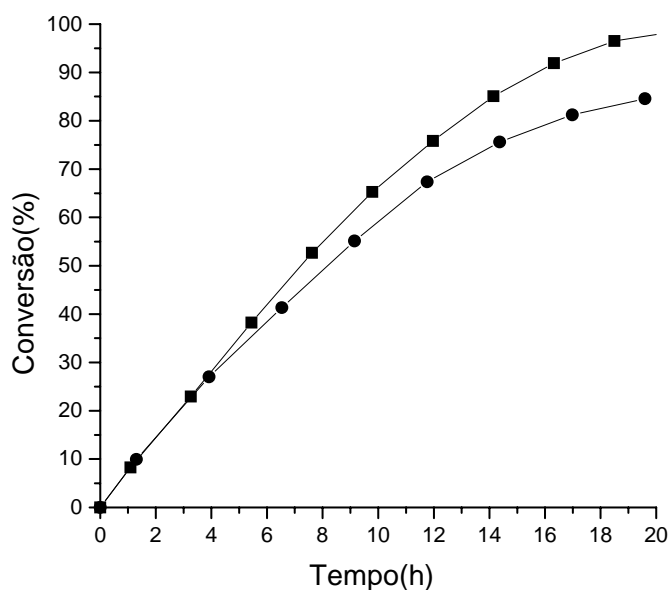


Figura 41. Reação de conversão de tolueno a metil-ciclo-hexano utilizando partículas de (■) [Rh(0)]PF₆ e (●) [Rh(0)]BF₄ preparadas do precursor [Rh(cod)Cl]₂ e redispersas no líquido iônico BMI.PF₆.

Para ambas as nanopartículas, os valores de TOF (h⁻¹) a 20 % de conversão são de 18 h⁻¹, evidenciando um aumento de atividade catalítica, quando comparado com as reações conduzidas na ausência do líquido iônico. Estes resultados contrastam com os obtidos nas reações de hidrogenação do benzeno, onde, para a nanopartícula [Rh(0)]PF₆, encontramos TOF (h⁻¹) igual a 18, na ausência de BMI.PF₆ e TOF (h⁻¹) igual a 17, na presença deste líquido iônico. Para as nanopartículas [Rh(0)]BF₄, os valores correspondentes são 24 e 21 (h⁻¹) (Tabela V e Tabela VI), indicando uma insensibilidade da atividade catalítica destas nanopartículas à ausência ou presença do líquido iônico BMI.PF₆. As conversões finais das reações de hidrogenação do tolueno, obtidas neste líquido iônico, são maiores; as nanopartículas [Rh(0)]PF₆ mostraram melhor desempenho, completando a reação.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

- 1) Nanopartículas de [Rh(0)] podem ser obtidas por redução de precursores de Rh(I) e Rh(III) com hidrogênio molecular, em diferentes líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio. O tamanho das nanopartículas pode ser controlado pela natureza do ânion presente no líquido iônico. Assim, nanopartículas com tamanhos médios em torno de 2,8 nm são obtidas em BMI.BF₄ enquanto que, em BMI.PF₆ e BMI.CF₃SO₃ obtém-se, respectivamente, nanopartículas com tamanhos médios de 4,7 e 5,0 nm.
- 2) O estudo de hidrogenação catalítica do benzeno evidenciou que as atividades catalíticas das nanopartículas de [Rh(0)] dependem tanto do precursor quanto da natureza do líquido iônico empregado. Assim, inicialmente, independentemente da natureza do líquido iônico, nanopartículas progressivamente mais ativas são obtidas quando se alteram os precursores na seguinte seqüência: [Rh(cod)Cl]₂ < [Rh(cod)₂]CF₃SO₃ < RhCl₃.3H₂O < [Rh(cod)₂]BF₄. Para todos os precursores estudados, a utilização dos líquidos iônicos segundo a seqüência: BMI.CF₃SO₃ → BMI.PF₆ → BMI.BF₄, conduz a nanopartículas progressivamente mais ativas. A combinação do precursor [Rh(cod)₂]BF₄ com o líquido iônico BMI.BF₄, gerou nanopartículas de [Rh(0)] tão ativas quanto o catalisador comercial Rh/C. Sugere-se que o ânion do líquido iônico possa estar interagindo com a superfície das nanopartículas, de forma que a atividade catalítica destas é inversamente proporcional ao poder coordenante do ânion. Deve-se ressaltar, novamente, que a natureza do líquido iônico pode estar tendo uma influência na quantidade de ligações Rh-O presente na superfície das nanopartículas, como já foi evidenciado no conjunto de experimentos realizados com o precursor [Rh(cod)Cl]₂.

- 3) Quanto às reações de hidrogenação do benzeno conduzidas na presença de líquidos iônicos, podemos observar algumas tendências gerais, quando comparadas com as correspondentes reações conduzidas no substrato puro. Para as nanopartículas $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$, houve uma diminuição de atividade catalítica em todos os líquidos iônicos estudados. As nanopartículas $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$ alteraram pouco suas atividades catalíticas e as nanopartículas $[\text{Rh}(0)]\text{CF}_3\text{SO}_3$ aumentaram suas atividades catalíticas na presença dos líquidos iônicos, notadamente na presença de BMI.PF₆.
- 4) Nas reações de hidrogenação catalítica do tolueno, as nanopartículas estudadas, $[\text{Rh}(0)]\text{BF}_4$ e $[\text{Rh}(0)]\text{PF}_6$, mostraram-se pouco ativas, quando comparadas com as correspondentes reações de hidrogenação do benzeno. Mais ainda, as reações não se completaram. As mesmas reações, conduzidas no líquido iônico BMI.PF₆, mostraram que as atividades catalíticas das nanopartículas acima mencionadas aumentaram significativamente neste meio reacional, elevando-se em níveis comparáveis aos observados nas reações de hidrogenação do benzeno.

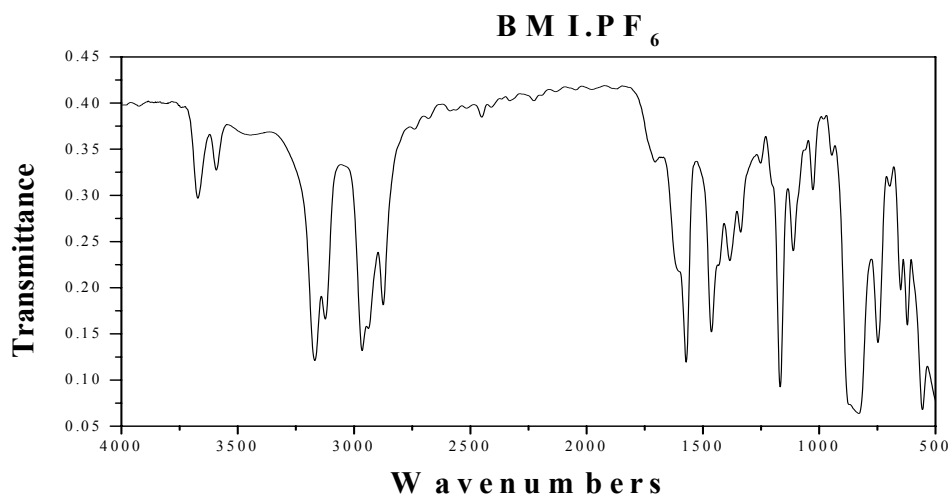
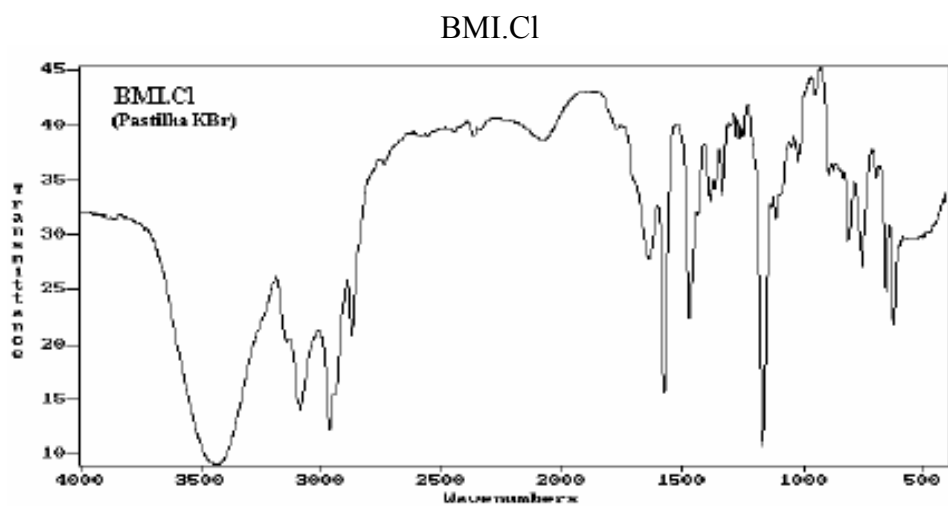
7. REFERÊNCIAS

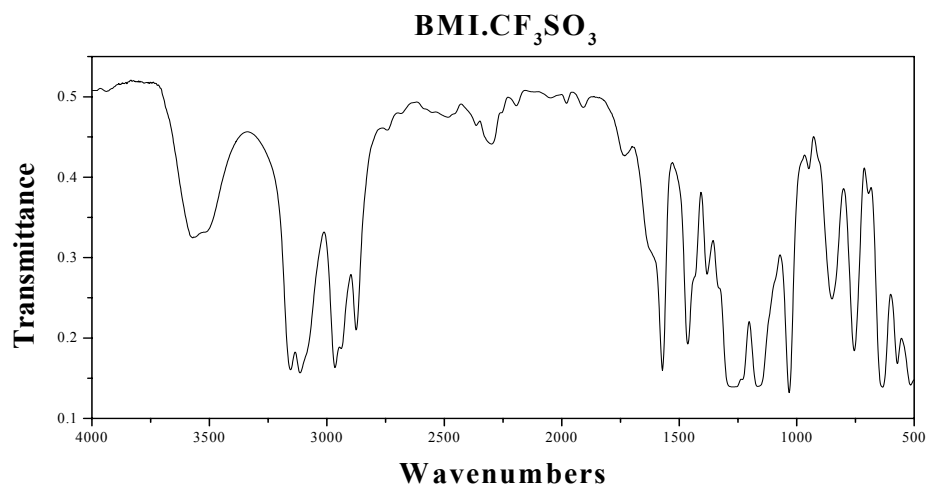
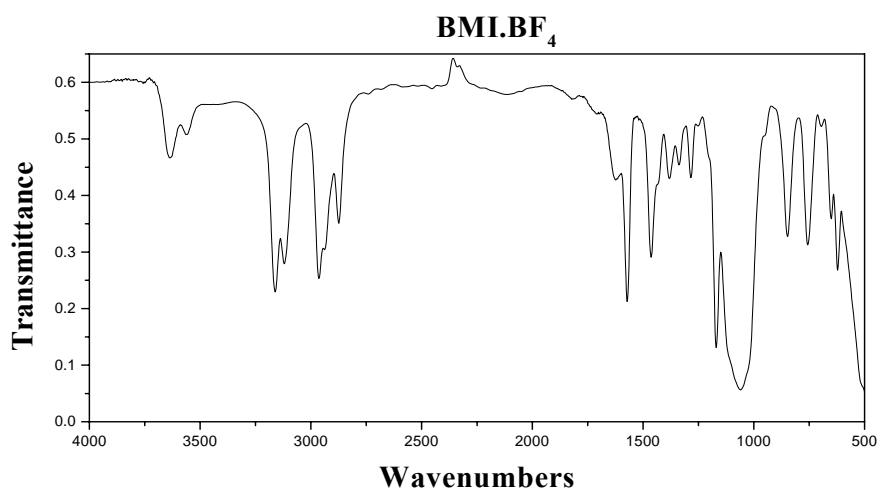
- ¹ Marcilly, C. J. *Catal.* **2003**, 206, 47-62.
- ² Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3757-3778.
- ³ Finke, R. G. *Transition-Metal Nanoclusters* (Eds. D. L. Feldheim, C. A. Foss Jr.) Marcel Dekker, New York, **2002**, cap. 2, 17-54.
- ⁴ Widgren, J. A.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A –Chem.* **2003**, 191, 187-207.
- ⁵ Weddle, K. S.; Aiken, J. D.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5653-5666.
- ⁶ Aiken III, J. D.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8803-8810.
- ⁷ Pelzer, K.; Vidoni, O.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Collière, V. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 118.
- ⁸ Rossi, L. M.; Machado, G.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Catalysis Letters* **2004**, vol 92 (3-4), 149-155.
- ⁹ Aiken III, J. D.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A –Chem.* **1999**, 145, 1-44.
- ¹⁰ Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4228-4229.
- ¹¹ Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Quim. Nova* **2001** 24 (6) 830-837.
- ¹² Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Polyhedron* **1996**, 15, 1217-1219.
- ¹³ Scheeren, C. W. ; Machado, G. ; Dupont, J. ; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4738-4742.
- ¹⁴ Fonseca, G.S.; Umpierre, A.P.; Fichtner, P.F.P.; Teixeira, S.R.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3263-3269.
- ¹⁵ 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. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3734-3740.
- ¹⁶ Bönemann, H.; Richards, R. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455-2480.
- ¹⁷ Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Disc Faraday Soc.* **1951**, 11, 55-75.
- ¹⁸ Watzky, M. A.; Finke, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10382-10400
- ¹⁹ Finke, R.G.; Aiken, J. D.; Lin, Y. *J. Mol. Catal. A –Chem.* **1996**, 114, 29-51.
- ²⁰ Noyes, R. M.; Field, R. J. *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 273.
- ²¹ Sheldon, R.; *Chem. Commun.* **2001**, 2399-2407.

- ²² Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem Int. Ed.*, **2000**, 39, 3772-3789.
- ²³ Dupont, J.; de Souza, R. F. ; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667-3692.
- ²⁴ Olivier-Bourbigou, H. ; Magna, L. *J. Mol. Catal. A –Chem.* **2002**, 419-437.
- ²⁵ Welton, T.; *Chem. Rev.***1999**, 99, 2071-2083.
- ²⁶ Holbrey, J. D. ; Seddon, K. R. *Clean Prod. Process.***1999**, 1, 223-236.
- ²⁷ Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A. P. ; de Souza, R. F. *J. Braz. Soc.* **2000**, 11(3), 293-297.
- ²⁸ Suarez, P. A. Z. ; Dullius, J. E. L. ; Einloft, S. ; de Souza, R. F. ; Dupont, J. *Inorganica Chimica Acta* **1997**, 255, 207-209.
- ²⁹ Consorti, C. S.; Umpierre, A. P. ; de Souza, R. F. ; Dupont, J. ; Suarez, P.A.Z *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14(3),401-405.
- ³⁰ Schmid, G.; *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*, VCH Publisher, New York, 1994
- ³¹ Reetz, M. T.; Helbig, W. *J. Am. Chem. Soc.*1994, 116, 7401-7402.
- ³² Reetz, M. T.; Helbig, W.; Quaiser, S. A.; Stimming, U.; Breuer, N.; Vogal, R. *Science* **1995**, 267, 367-369.
- ³³ Widegren, J. A.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 3929, 1-25.
- ³⁴ Januszkiewicz, K. R.; Alper, H. *Organometallics* **1983**, 2, 1055-1057.
- ³⁵ Januszkiewicz, K. R.; Alper, H. *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 1031.
- ³⁶ Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Commun.* **1999**, 535-536.
- ³⁷ Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 618-624.
- ³⁸ Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 222-229.
- ³⁹ Pellegatta, J. -L.; Blandy, C.; Colliere, V.; Choukron, R.; Chaudret, B.; Cheng, P.; Philippot, K. *J.Mol. Cat. A-Chem.* **2002**, 178, 55-61.
- ⁴⁰ Borsla, A.; Wilhelm, A. M.; Delmas, H. *Cat. Today* **2001**, 66, 389-395.
- ⁴¹ Blum, J.; Amer I. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2804-2813.
- ⁴² Widegren, J.A.; Finke, R.G. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1558-1572.
- ⁴³ Schrock, R. R.; Osborn, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 3089.
- ⁴⁴ Giordano, G.; Crabtree, R. H. *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 218.
- ⁴⁵ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. *Purification of Laboratory Chemical* **1980**, Pergamon Press, New York

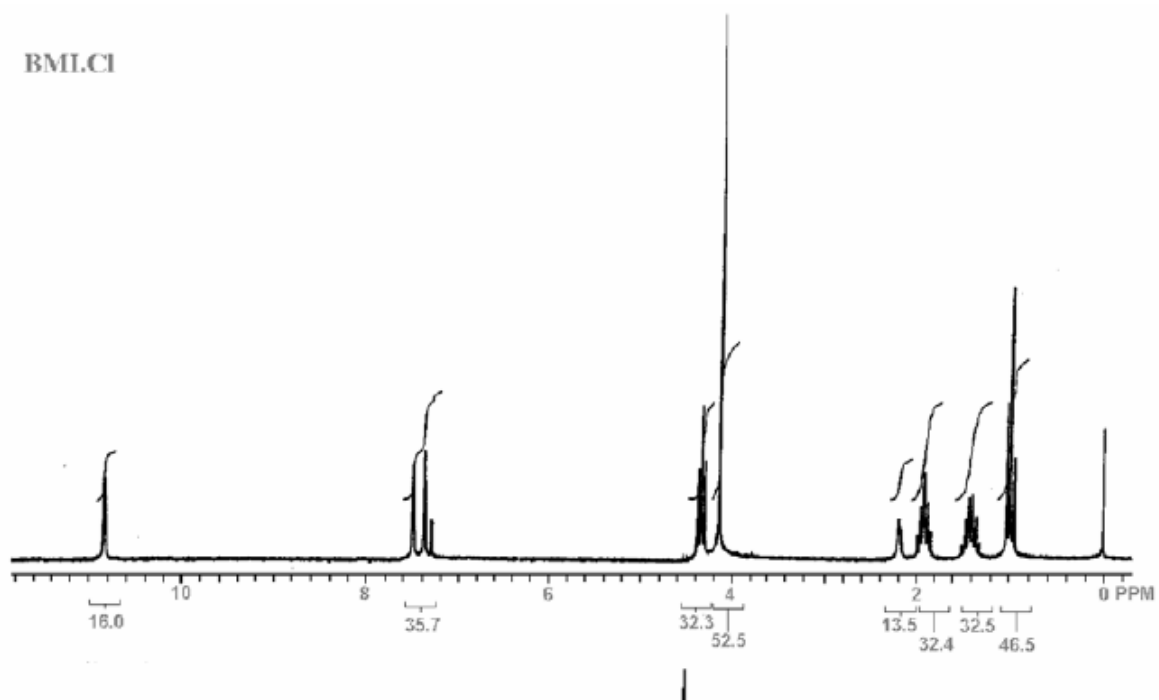
- ⁴⁶ Bonhôte, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M.; *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1168-1178.
- ⁴⁷ Niemantsverdriet, J. W.; *Spectroscopy in Catalysis: an introduction* **1995**, Ed. VCH (Germany).
- ⁴⁸ Bartók, M.; Czombos, J.; Felföldi, K.; Gera, L.; Göndös, Gy.; Molnár, Á.; Notheisz, F.; Pálinkó, i.; Wittmann, Gy.; Zsigmond, Á. G. *Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis*, **1985**, cap. III, John Wiley & Sons Ltd.

8.1 Espectros de infravermelho

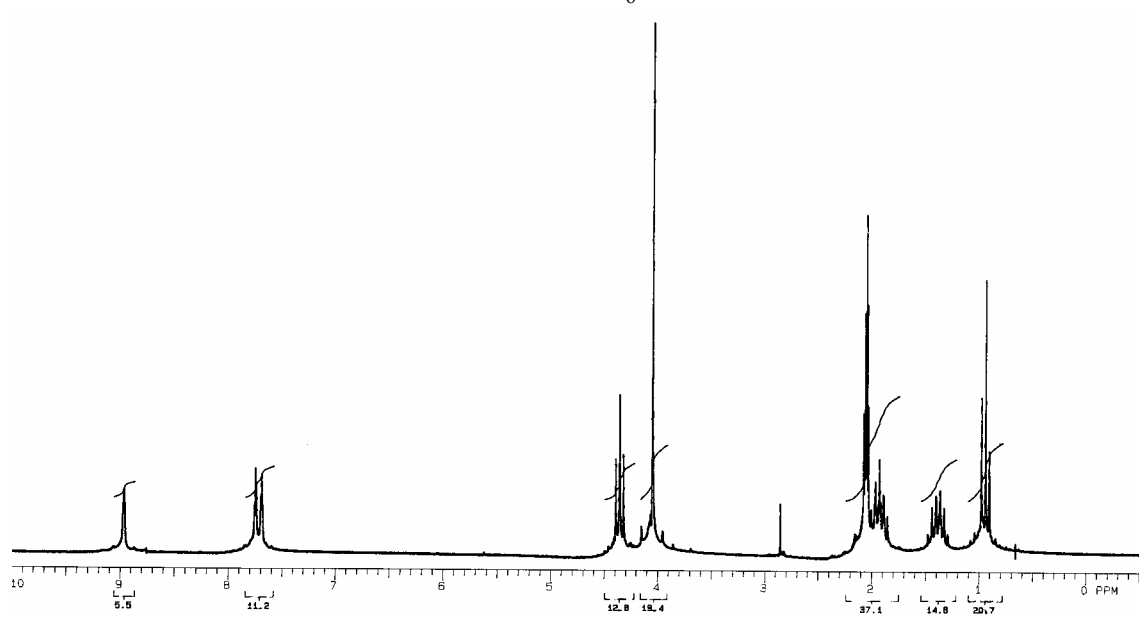




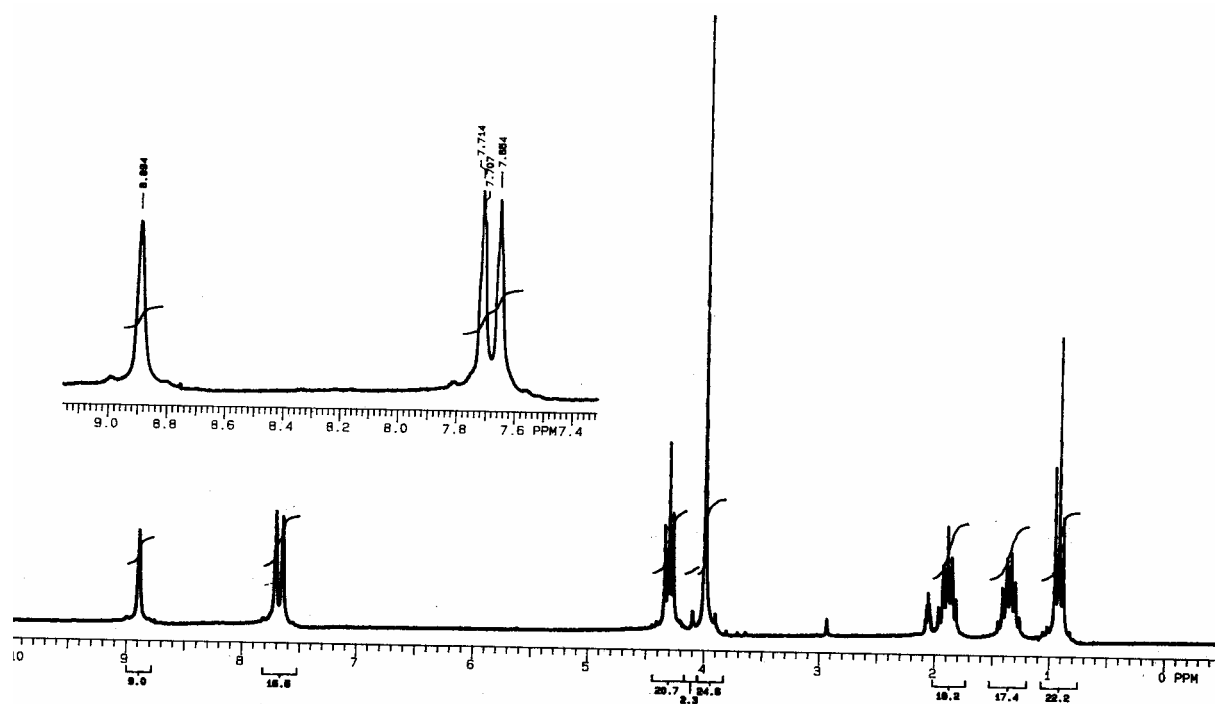
BMI.Cl



BMI.PF₆



BMI.BF₄



BMI.CF₃SO₃

