

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

**NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO ESTABILIZADAS POR  
LIGANTES IONOFÍLICOS EM LÍQUIDOS IÔNICOS:  
SÍNTESE E APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO**

*Bárbara Leal*

**Dissertação de Mestrado**

Porto Alegre, fevereiro de 2012

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

**BÁRBARA LEAL**

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para a obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Jairton Dupont  
Orientador

Porto Alegre, fevereiro de 2012

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre abril de 2010 e janeiro de 2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Jairton Dupont. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora.

**Comissão Examinadora:**

Prof. Dr. Alexandre Perez Umpierre

IQ-UnB

Prof. Dr. Adriano Lisboa Monteiro

IQ-UFRGS

Profa. Dra. Katia Bernardo Gusmão

IQ-UFRGS

Prof. Dr. Jairton Dupont

Orientador

Bárbara Leal

Dedico essa dissertação aos meus pais.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Dr. Jairton Dupont pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa e por confiar no meu trabalho.

À colega e amiga Crestina Consorti pela ajuda na bancada, paciência e tempo dispensado em discussões exaustivas.

Ao colega Jackson Scholten por estar sempre disposto a ajudar e a ensinar.

Ao Jones Limberger pelas dúvidas sanadas durante os almoços, jantas e finais de semana e pela contribuição na elaboração dessa dissertação.

Aos meus pais por sempre acreditarem em mim e por me incentivarem nos momentos mais difíceis.

À minha vó que mesmo não entendendo a complexidade desse universo chamado “pesquisa” sempre me apoiou e se alegrou com as minhas conquistas.

Aos meus amigos do K 102 pelos momentos de descontração e por me ensinarem a difícil tarefa de conviver em grupo.

À CAPES pelo apoio financeiro.

# ÍNDICE GERAL

<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b>	vii
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	viii
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b>	xii
<b>RESUMO</b>	xiii
<b>ABSTRACT</b>	xiv
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	3
<i>2.1. LÍQUIDOS IÔNICOS</i>	3
<i>2.2. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EM LÍQUIDOS IÔNICOS</i>	3
<i>2.3. SÍTIOS ATIVOS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS IMOBILIZADAS EM LÍQUIDOS IÔNICOS</i>	5
<i>2.4. REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS METÁLICAS</i>	6
<b>3. OBJETIVOS</b>	13
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b>	14
<i>4.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS</i>	14
<i>4.2. SÍNTESE DE LIGANTES IONOFÍLICOS NITROGENADOS E FOSFORADOS</i>	14
<i>4.2.1. Síntese do Ligante L1</i>	15
<i>4.2.2. Síntese do Ligante L2</i>	17
<i>4.2.3. Síntese do Ligante L5</i>	18

<b>4.3. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO</b>	19
<b>4.4. TESTES CATALÍTICOS</b>	19
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	21
<b>5.1. FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO</b>	21
<b>5.2. CÁLCULO DA ESTRUTURA DAS NANOPARTÍCULAS SEGUNDO OS NÚMEROS MÁGICOS</b>	23
<b>5.3. ANÁLISES DE <sup>31</sup>P RMN E UV-VISÍVEL</b>	24
<b>5.4. TESTES CATALÍTICOS</b>	28
<b>5.4.1. Hidrogenação do 2-pentino</b>	28
<b>5.4.2. Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno</b>	37
<b>5.4.3. Teste Difusional</b>	42
<b>6. CONCLUSÕES</b>	43
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	44
<b>8. ANEXOS</b>	48

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABCN: 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrila)

acac: acetilacetato

(BCN)MI: 1-butironitrila-3-metilimidazólio

BF<sub>4</sub>: tetrafluoroborato

BMI: 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

CG: cromatografia gasosa

COD: 1,5-ciclooctadieno

COSY: *correlation spectroscopy*

DMI: 1-*n*-decil-3-metilimidazólio

DMSO: dimetilsulfóxido

EDS: *energy dispersive spectroscopy* (espectroscopia de energia dispersiva)

ESI/MS: *electrospray ionization mass spectrometry* (espectrometria de massas por ionização eletrospray)

HMBC: *heteronuclear multiple bond correlation*

HMQC: *heteronuclear multiple quantum correlation*

HRTEM: microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

LIs: líquidos iônicos

MET: microscopia eletrônica de transmissão

MEV: microscopia eletrônica de varredura

NPs: nanopartículas

NTf<sub>2</sub>: bis(trifluorometanosulfonil)imidato

PF<sub>6</sub>: hexafluorofosfato

RMN: ressonância magnética nuclear

SERS: *surface-enhanced Raman scattering*

TGA: análise termogravimétrica

TON: *turnover number* (número de rotação)

UV-vis: ultravioleta visível

XPS: *X-ray photoelectron spectroscopy*



## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Modelo proposto de estabilização das NPs de metais de transição por LIs imidazólio. 1
- Figura 2.** Catalisador de Ru com e sem fragmento imidazólio imobilizado em LI. 2
- Figura 3.** Exemplos de sínteses de nanopartículas metálicas. 4
- Figura 4.** Representação dos diferentes tipos de átomos presentes em nanopartículas metálicas. 5
- Figura 5.** Hidrogenação de arenos catalisada por NPs de  $[Rh(0)]_n$  estabilizadas por ligantes nitrogenados (acima) e comparação das atividades observadas para os diferentes tipos de ligantes utilizados (abaixo). 7
- Figura 6.** Representação dos modos de coordenação da bipyridina em NPs. 8
- Figura 7.** Simulação da interação do 1,3-ciclohexadieno com NPs de Ru com diâmetro de 1,3 nm (esquerda) e 2,8 nm (direita). 9
- Figura 8.** Hidrogenação de alcinos utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  controlada pela pressão de  $H_2$  empregada. 10
- Figura 9.** Hidrogenação da fenilacetona na presença de NPs de  $[Rh(0)]_n$  estabilizadas por fosfinas. 10
- Figura 10.** Nanopartículas de  $[Ru(0)]_n$  estabilizadas pelas fosfinas  $Ar_3P$  e  $Alk_2ArP$  e aplicadas na hidrogenação do orto-metilanisol. 11
- Figura 11.** Ligantes ionofílicos sintetizados. 15
- Figura 12.** Síntese do ligante L1. 16
- Figura 13.** Síntese do ligante L2. 17
- Figura 14.** Micrografia obtida através da análise de HRTEM (200 kV) mostrando as nanopartículas de  $[Pd(0)]_n$  estabilizadas pelo ligante ionofílico L3 preparadas em  $BMI \cdot BF_4$  e indicando as distâncias interplanares obtidas via difração de elétrons. 22

- Figura 15.** (a) Imagem obtida através da análise de MEV e (b) Espectro de dispersão eletrônica confirmando a presença de paládio nas partículas observadas por MET. 22
- Figura 16.** Representação simplificada do modo de coordenação dos ligantes **L1** e **L2** na superfície da NP em LI. 23
- Figura 17.** Estudo de  $^{31}\text{P}$  RMN para o complexo de Pd na presença do ligante **L3**. 25
- Figura 18.** Estudo de  $^{31}\text{P}$  RMN para o complexo de Pd na presença do ligante **L4**. 25
- Figura 19.** Estudo de  $^{31}\text{P}$  RMN para o complexo de Pd na presença do ligante **L5**. 26
- Figura 20.** Espectro no UV-vis do complexo  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{COD})]\text{BF}_4 + \text{L3}$ : (—) antes da adição de  $\text{H}_2$  e (---) após a adição de  $\text{H}_2$ . 27
- Figura 21.** Espectro no UV-vis do complexo  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{COD})]\text{BF}_4 +$  (a) **L4** e (b) **L5**: (—) antes da adição de  $\text{H}_2$  e (---) após a adição de  $\text{H}_2$ . 27
- Figura 22.** Esquema de reação para a hidrogenação do 2-pentino. 28
- Figura 23.** Hidrogenação do 2-pentino em  $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$  com 4 bar de  $\text{H}_2$  utilizando NPs de  $[\text{Pd}(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) sem ligantes. (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos. 29
- Figura 24.** Curvas de conversão da hidrogenação do 2-pentino em  $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$  com 4 bar de  $\text{H}_2$  utilizando NPs de  $[\text{Pd}(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) sem ligantes, mostrando a reciclagem do catalisador. 30
- Figura 25.** Hidrogenação do 2-pentino em  $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$  com 4 bar de  $\text{H}_2$  utilizando NPs de  $[\text{Pd}(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) estabilizadas por **L1**. (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos. 31
- Figura 26.** Hidrogenação do 2-pentino em  $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$  com 4 bar de  $\text{H}_2$  utilizando NPs de  $[\text{Pd}(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) estabilizadas por **L2**. (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos. 31

**Figura 27.** Hidrogenação do 2-pentino em  $BMI \cdot BF_4$  com 4 bar de  $H_2$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) estabilizadas por **L3**. (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos. 32

**Figura 28.** Hidrogenação do 2-pentino em  $BMI \cdot BF_4$  com 4 bar de  $H_2$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) estabilizadas por **L4**. (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos. 33

**Figura 29.** Curvas de conversão da hidrogenação do 2-pentino em  $BMI \cdot BF_4$  com 4 bar de  $H_2$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) estabilizadas por **L4**, mostrando a reciclagem do catalisador. 33

**Figura 30.** Hidrogenação do 2-pentino em  $BMI \cdot BF_4$  com 4 bar de  $H_2$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) estabilizadas por **L5**. (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos. 34

**Figura 31.** Hidrogenação do 2-pentino em  $BMI \cdot BF_4$  com 4 bar de  $H_2$  utilizando Pd/C (substrato/Pd = 1064). (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos. 35

**Figura 32.** Seletividade para o cis-2-penteno em função da conversão para as reações de hidrogenação. 36

**Figura 33.** Esquema que descreve a seletividade no produto cis-2-penteno para a hidrogenação do 2-pentino com e sem ligantes em  $BMI \cdot BF_4$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$ . 37

**Figura 34.** Esquema de hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno. 37

**Figura 35.** Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno em  $BMI \cdot BF_4$  com 4 bar de  $H_2$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) sem ligantes. (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos. 38

**Figura 36.** Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno em  $BMI \cdot BF_4$  com 4 bar de  $H_2$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) estabilizadas por **L2**. (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos. 39

**Figura 37.** Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno em  $BMI \cdot BF_4$  com 4 bar de  $H_2$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) estabilizadas por **L3**. (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos. 40

**Figura 38.** Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno em  $BMI \cdot BF_4$  com 4 bar de  $H_2$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) estabilizadas por **L4**. (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos. 40

**Figura 39.** Esquema que descreve a seletividade em benzeno para a hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno na presença do ligante **L3** e do ligante **L4**. 41

## ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1. Tamanho<sup>a</sup> (nm) de NPs de [Ir(0)]<sub>n</sub> preparadas em LIs que apresentam diferentes volumes dos domínios apolares (BMI·BF<sub>4</sub> e DMI·BF<sub>4</sub>) utilizando precursores de Ir(I) neutro e iônico.</i>	4
<i>Tabela 2. Conversões e seletividades para diversos sistemas empregados em reações de hidrogenação.</i>	12
<i>Tabela 3. Distribuição de tamanho das nanopartículas de paládio.</i>	21
<i>Tabela 4. Número de átomos na superfície (S<sub>n</sub>) e número total de átomos (G<sub>n</sub>) das nanopartículas de paládio sintetizadas.</i>	24
<i>Tabela 5. Resultados catalíticos para a hidrogenação do 2-pentino.</i>	35
<i>Tabela 6. Resultados catalíticos para a hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno.</i>	41

## RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese e estabilização de nanopartículas de paládio na presença de ligantes ionofílicos em líquidos iônicos e a aplicação dessas partículas em reações de hidrogenação.

Para isso, nanopartículas de  $[Pd(0)]_n$  foram sintetizadas por redução, com hidrogênio molecular, do complexo  $[Pd(acac)(COD)]BF_4$  em líquido iônico BMI·BF<sub>4</sub>, na presença de ligantes ionofílicos nitrogenados e fosforados. Esse sistema foi utilizado em reações de hidrogenação do 2-pentino e do 1,3-ciclohexadieno como reações modelo para os estudos.

A formação de partículas com pequenos diâmetros (em torno de 3 nm) foi observada na presença de ligantes ionofílicos, sendo que na ausência desses ligantes partículas maiores foram obtidas (aproximadamente 17 nm). Assim, pode-se concluir que os ligantes estão se coordenando à superfície das nanopartículas formadas, estabilizando as mesmas e evitando a formação de partículas maiores.

Além disso, as partículas sintetizadas apresentaram diferentes atividades e seletividades na hidrogenação do 2-pentino e do 1,3-ciclohexadieno, dependendo do tipo de ligante empregado. Na ausência de ligantes, a seletividade para o produto *cis*-2-penteno na hidrogenação do 2-pentino foi de 20% e na presença desses ligantes essa reação apresentou seletividades de até 87% para o produto *cis*. Na hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno observou-se que a seletividade em ciclohexeno foi alta na presença de ligantes (até 94%), sendo que a formação de benzeno foi observada em alguns casos. Assim, pode-se inferir que os ligantes estão controlando o acesso das espécies às nanopartículas e, dessa forma, evitando as reações de isomerização e hidrogenação total.

## ABSTRACT

The present work describes the synthesis and stabilization of palladium nanoparticles in the presence of ionophilic ligands in ionic liquids and the application of these particles in hydrogenation reactions.

For this purpose,  $[\text{Pd}(0)]_n$  nanoparticles were synthesized by reduction, with molecular hydrogen, of the complex  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{COD})]\text{BF}_4$  in ionic liquid  $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$ , in the presence of N- and P-ionophilic ligands. This system was used in hydrogenation reactions of 2-pentyne and 1,3-cyclohexadiene as model reactions.

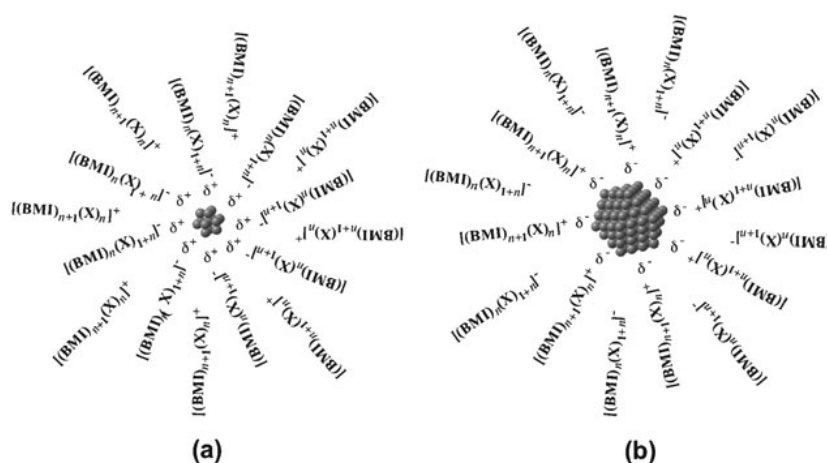
The formation of particles with small diameters (around 3 nm) was observed in the presence of ionophilic ligands, and in absence of these ligands larger particles were obtained (about 17 nm). Thus, we concluded that the ligands are coordinated to the surface of the nanoparticles, stabilizing them and thus preventing the formation of larger particles.

In addition, the synthesized particles showed different activities and selectivities in the hydrogenation of 2-pentyne and 1,3-cyclohexadiene depending on the type of ligand employed. In the absence of ligand, the product selectivity on *cis*-2-pentene in the hydrogenation of 2-pentyne was 20% and in the presence of these ligands *cis* product selectivities up to 87% were obtained. In the hydrogenation of 1,3-cyclohexadiene the cyclohexene selectivity was high in the presence of ligands (up to 94%), and benzene formation was observed in some cases. Apparently, the ligands affect the access of the species to the nanoparticles, thus controlling isomerization and total hydrogenation reactions.

## 1. INTRODUÇÃO

Nanopartículas (NPs) metálicas com pequenos diâmetros (1-10 nm) e uma distribuição estreita de tamanho têm sido bastante investigadas tanto no meio científico, quanto industrial. Isso porque essas partículas apresentam propriedades únicas que são resultado da alta relação área/volume e dos efeitos quânticos de tamanho.<sup>1,2</sup> Entretanto, é bem conhecido que NPs são termodinamicamente instáveis e que necessitam ser estabilizadas com o objetivo de prevenir sua aglomeração. Para isso, agentes estabilizantes vêm sendo utilizados com a finalidade de promover proteção estérica e/ou eletrônica dessas nanopartículas. Como exemplos de estabilizantes pode-se citar polímeros solúveis em água, sais quaternários de amônio, surfactantes ou polioxoânions.<sup>3-8</sup>

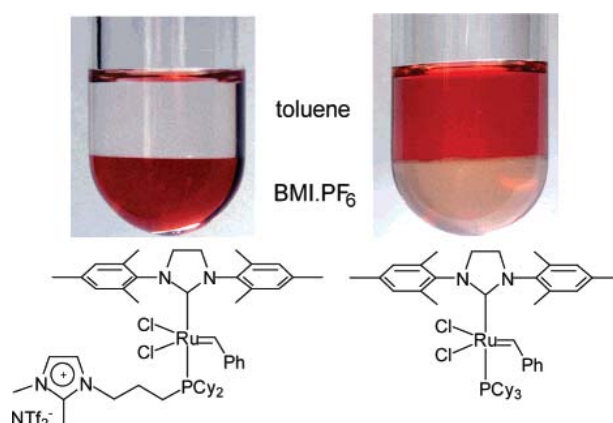
Nesse contexto, os líquidos iônicos (LIs) apresentam-se como uma das classes mais importantes e investigadas de agentes estabilizantes para a síntese e estabilização de NPs metálicas.<sup>9-12</sup> Esses líquidos apresentam estruturas pré-organizadas que permitem o controle morfológico na formação de nanopartículas e, por essa razão, são também bastante utilizados como “direcionadores entrópicos” na formação de nanoestruturas (“*IL effect*”). Os LIs são melhor descritos como fluidos supramoleculares que se organizam como agregados do tipo  $[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}$  no qual DAI é o 1,3-dialquilimidazólio e X é o ânion.<sup>13</sup> Os agregados aniônicos do líquido iônico ( $[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}$ ) são os responsáveis pela estabilização de partículas pequenas (1-10 nm), que apresentam deficiência eletrônica na sua superfície (Figura 1 (a)). Partículas maiores são estabilizadas através da interação com agregados catiônicos do líquido iônico ( $[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}$ ) (Figura 1 (b)).<sup>14</sup>



**Figura 1.** Modelo proposto de estabilização das NPs de metais de transição por LIs imidazólio.<sup>14</sup>



Ligantes também vêm sendo bastante utilizados para promover proteção extra às nanopartículas e permitir o controle de propriedades catalíticas. Em particular, a utilização de ligantes ionofílicos em reações catalíticas tem recebido grande atenção no meio científico. Isso porque esses ligantes apresentam a capacidade de evitar a lixiviação do catalisador para a fase orgânica (fixação do catalisador na fase do líquido iônico) e permitir, dessa forma, a reutilização do mesmo por várias reciclagens, sem perda considerável na atividade (Figura 2).<sup>15</sup>



**Figura 2.** Catalisador de Ru com e sem fragmento imidazólio imobilizado em LI.<sup>15</sup>

Para esta discussão, fez-se a síntese de ligantes ionofílicos nitrogenados e fosforados e utilizou-se os mesmos na formação de nanopartículas de  $[Pd(0)]_n$  em líquido iônico BMI·BF<sub>4</sub>. As nanopartículas foram obtidas através da redução do precursor metálico  $[Pd(acac)(COD)]BF_4$  (acac = acetilacetato; COD = 1,5-ciclooctadieno) na presença de hidrogênio molecular. O comportamento catalítico dessas NPs foi observado na reação de hidrogenação do 2-pentino e do 1,3-ciclohexadieno com o intuito de verificar se os ligantes poderiam estar influenciando em propriedades catalíticas, tais como atividade e seletividade, bem como, na estabilidade e tamanho das NPs sintetizadas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos iônicos (LIs) estão atualmente entre os materiais mais estudados e utilizados em transformações químicas em solução.<sup>16</sup> Sais derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio (DAI) são a classe de líquidos iônicos mais aplicada como meio reacional em reações químicas. Esses líquidos apresentam propriedades físico-químicas moduláveis como densidade, viscosidade, mobilidade iônica, polaridade. Além disso, a baixa pressão de vapor e a baixa inflamabilidade fazem com que esses materiais possam ser aplicados como “solventes” para a síntese orgânica e catálise,<sup>17</sup> lubrificantes<sup>18</sup> e fase estacionária para cromatografia,<sup>19</sup> entre outros. Na indústria, os LIs têm sido extensivamente utilizados como fase imobilizante para precursores de metais de transição,<sup>20,21</sup> já que eles permitem a fácil separação dos produtos do meio reacional e a reutilização do catalisador.<sup>22,23</sup>

Por definição, os líquidos iônicos imidazólios são materiais “supramoleculares” que podem ser descritos como estruturas poliméricas supramoleculares do tipo  $[(\text{DAI})_x(\text{X})_{x-n}]^{n+}[(\text{DAI})_{x-n}(\text{X})_x]^{n-}$  (onde DAI é o cátion e X é o ânion).<sup>13</sup> Esse padrão estrutural é uma tendência geral tanto para o estado sólido, quanto para o estado líquido, e é observado, em grande parte, também na fase gasosa.<sup>24-27</sup>

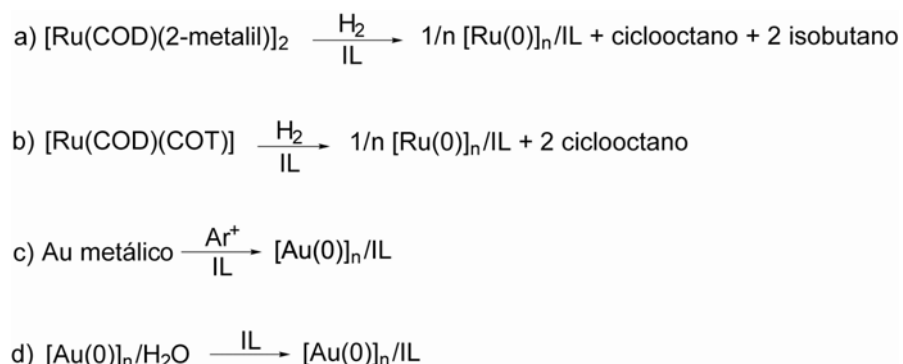
Os líquidos iônicos, em especial os derivados do sal imidazólio, têm se mostrado excelentes meios para a formação e estabilização de nanopartículas (NPs) metálicas solúveis.<sup>28</sup> Por apresentarem estruturas pré-organizadas, esses líquidos permitem o controle morfológico na formação das NPs, sendo que essa organização pode ser utilizada como “direcionador entrópico” na formação de uma gama de estruturas nanométricas bem definidas e ordenadas.<sup>13</sup> Além disso, os líquidos iônicos acabam promovendo proteção estérica e/ou eletrônica das nanopartículas através da interação dessas partículas com os agregados catiônicos e aniônicos dos LIs, conforme será discutido a seguir.

### 2.2. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EM LÍQUIDOS IÔNICOS

Nanopartículas metálicas com pequenos diâmetros, distribuição estreita de tamanho e diferentes formas podem ser facilmente preparadas em LIs através dos seguintes métodos:

- a)** simples redução de compostos metálicos M(I), M(II), M(III) ou M(IV) dissolvidos em LIs,
- b)** decomposição de complexos organometálicos no estado de oxidação zero dissolvidos em

LIs, **c**) bombardeamento de *bulk* metálicos com deposição nos LIs e **d**) transferência de fase de NPs pré-formadas em água ou solventes orgânicos para LIs (Figura 3).



**Figura 3.** Exemplos de sínteses de nanopartículas metálicas.

Os métodos **a**) e **b**) são os mais simples e são utilizados para obter NPs com diferentes formas e tamanhos. Eles se baseiam na simples redução de precursores metálicos em LI utilizando um agente redutor como, por exemplo, hidrogênio.<sup>28</sup> Em geral, são obtidas partículas com tamanho de 2-10 nm e formas aproximadamente esféricas. O tamanho e a forma dessas partículas depende de vários aspectos, como as condições reacionais, a natureza do precursor catalítico, os agentes redutores e o tipo de líquido iônico empregado. Existem evidências mostrando que o tamanho relativo das NPs está diretamente relacionado com o tamanho das nanorregiões polares e apolares do LI.<sup>29,30</sup> Precursores iônicos tendem a se dissolver preferencialmente nos domínios polares do LI e, portanto, o tamanho da NP está diretamente relacionado ao volume do ânion presente no líquido iônico. Por outro lado, precursores metálicos neutros tendem a se concentrar nos domínios apolares do LI e, por isso, o tamanho das NPs aumenta com o aumento da cadeia lateral do cátion imidazólio (Tabela 1).<sup>29</sup>

**Tabela 1.** Tamanho<sup>a</sup> (nm) de NPs de  $[\text{Ir}(0)]_n$  preparadas em LIs que apresentam diferentes volumes dos domínios apolares ( $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$  e  $\text{DMI}\cdot\text{BF}_4$ ) utilizando precursores de Ir(I) neutro e iônico.

Entrada	LI	$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$
1	$\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$	$2,5 \pm 0,5$	$1,9 \pm 0,4$
2	$\text{DMI}\cdot\text{BF}_4$	$3,6 \pm 0,9$	$1,9 \pm 0,4$

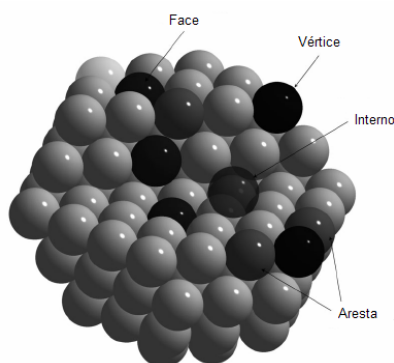
<sup>a</sup> Determinado por MET.

O terceiro método (*sputtering*), baseado na deposição de metal no LI, é um dos mais limpos, já que apenas o metal e o LI são utilizados.<sup>31</sup> Nesse caso, o tamanho e a forma das NPs formadas depende da organização estrutural do LI no qual será realizada a deposição e da corrente empregada.<sup>32</sup> O tamanho da NP aumenta com o aumento da corrente e também com a concentração dos domínios apolares na interface do LI com o vácuo. O quarto método é particularmente interessante, já que NPs com formas e tamanhos bem definidos podem ser formadas em água<sup>33</sup> e em solventes orgânicos<sup>34</sup> através de procedimentos bem estabelecidos. Essas NPs podem então ser transferidas para o LI e utilizadas em reações catalíticas.

Embora ainda seja uma questão em aberto, assume-se que a superfície de nanopartículas pequenas (1-10 nm) seja eletrodeficiente e que, portanto, essas partículas interagem preferencialmente com espécies eletrodoadoras presentes no meio. Evidências diretas da interação de LIs com a superfície de nanopartículas metálicas têm sido obtidas por análises *in situ* de MET,<sup>35</sup> XPS,<sup>36</sup> SERS<sup>37</sup> e troca H/D.<sup>38</sup> De fato, esses experimentos indicaram que os LIs interagem com a superfície metálica através de agregados e não como íons isolados (Figura 1).

### 2.3. SÍTIOS ATIVOS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS IMOBILIZADAS EM LÍQUIDOS IÔNICOS

Na catálise homogênea sabe-se que 1 mol de catalisador apresenta 1 mol de sítios cataliticamente ativos. Porém, na catálise de nanopartículas isso não pode ser aplicado, já que a superfície da nanopartícula é composta por diferentes tipos de átomos metálicos. Esses átomos podem ser diferenciados pelo número e geometria dos seus átomos vizinhos (Figura 4).<sup>39</sup>



**Figura 4.** Representação dos diferentes tipos de átomos presentes em nanopartículas metálicas.<sup>39</sup>

Por isso, a determinação dos sítios ativos em nanopartículas metálicas continua sendo um dos grandes desafios dessa catálise. No caso de sistemas baseados em NPs/LI a determinação dos sítios ativos também é complexa.<sup>40</sup> Assim como para os catalisadores heterogêneos clássicos, para as nanopartículas metálicas apenas uma pequena porção dos átomos metálicos são ativos, principalmente aqueles presentes na superfície da nanopartícula. Entretanto, ao contrário dos catalisadores heterogêneos, para esses materiais não existe um método para determinar o número de sítios ativos. Mesmo assim, cálculos podem ser realizados com o objetivo de estimar a quantidade de átomos superficiais presentes nas nanopartículas metálicas (Equação 1). Esses cálculos geram números característicos, os quais são denominados de números mágicos.<sup>41</sup> A progressão desses números mágicos, como resultado do “empacotamento” de átomos, não é aleatória e segue certas regras regidas por fatores estéricos e eletrônicos.

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

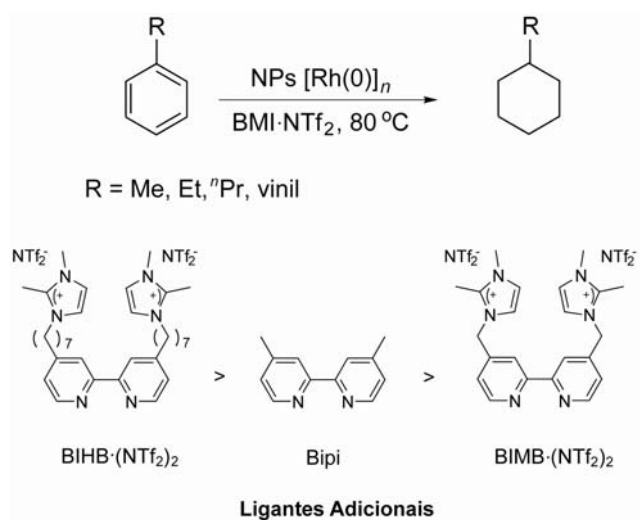
$$S_n = 10n^2 + 2, n \geq 1$$

*Equação 1. Progressão matemática descrita para o crescimento de partículas de metais de transição que gera os números mágicos.  $G_n$  equivale ao número total de átomos e  $S_n$  equivale ao número de átomos na superfície da nanopartícula.*

#### **2.4. REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

Diversos sistemas catalíticos utilizando NPs de metais de transição imobilizadas em LIs têm sido desenvolvidos e aplicados em reações de hidrogenação,<sup>42,43</sup> metoxycarbonilação<sup>44</sup> e acoplamento C-C.<sup>45,46</sup> No entanto, existem limitações na catálise promovida por NPs em LIs como, por exemplo, a aglomeração dessas NPs durante e/ou após a catálise. Para prevenir a aglomeração, ligantes vêm sendo utilizados para aumentar a estabilidade dessas partículas durante a catálise.

Existem muitas evidências que indicam que os ligantes interagem com a superfície das nanopartículas. Bipyridinas funcionalizadas com o fragmento imidazólio<sup>47</sup> foram observadas na superfície de NPs de  $[\text{Rh}(0)]_n$  em  $\text{BMI} \cdot \text{NTf}_2$  através de estudos de RMN.<sup>48</sup> Além disso, a atividade catalítica na hidrogenação bifásica de arenos é fortemente influenciada pelo tipo de agente estabilizante empregado (Figura 5).



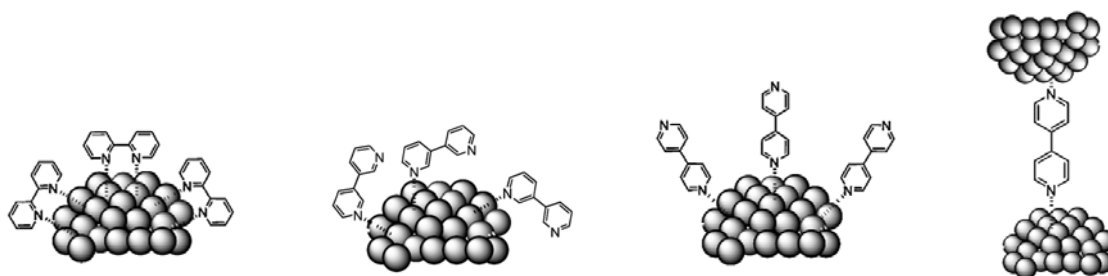
**Figura 5.** Hidrogenação de arenos catalisada por NPs de  $[Rh(0)]_n$  estabilizadas por ligantes nitrogenados (acima) e comparação das atividades observadas para os diferentes tipos de ligantes utilizados (abaixo).<sup>48</sup>

A menor atividade catalítica obtida com as NPs de  $[Rh(0)]_n$  estabilizadas pelo ligante  $BIMB \cdot (NTf_2)_2$  pode ser atribuída à fraca coordenação desse ligante à superfície da nanopartícula. Isso acontece, provavelmente, devido à pequena distância entre o grupo imidazólio e a bipyridina, o que promove efeitos negativos na estabilização da NP, como o efeito eletroretirador, proximidade da carga positiva à superfície e impedimento estérico.

O tipo de bipyridina (2,2', 3,3', 4,4'-bipyridina) e a sua influência na hidrogenação de arenos foi investigada em diversos líquidos iônicos.<sup>49</sup> Análises de XPS de NPs de  $[Rh(0)]_n$  contendo 2,2'-bipyridina em  $BMI \cdot PF_6$  mostraram um sinal de nitrogênio que pode ser atribuído ao ligante nitrogenado, provando que o ligante está presente no ambiente químico do metal. Esse sinal não é devido ao LI empregado, pois análises de XPS de NPs de  $[Ir(0)]_n$  estabilizadas por  $BMI \cdot PF_6$  não mostraram nenhum sinal de nitrogênio proveniente do fragmento imidazólio.<sup>50</sup>

As diferentes atividades e seletividades observadas na hidrogenação de compostos aromáticos substituídos foram explicadas por diferentes modos de coordenação do ligante bipyridina.<sup>49</sup> As melhores seletividades na hidrogenação do estireno em  $BMI \cdot PF_6$  foram obtidas com NPs de  $[Rh(0)]_n$  estabilizadas por 3,3'- e 4,4'-bipyridina. Isso pode ser explicado pelo modo de coordenação monodentado da 3,3'- e 4,4'-bipyridina à superfície da nanopartícula (Figura 6), que diminui o impedimento estérico, facilitando o acesso do substrato à superfície e aumentando assim a atividade e seletividade em etilciclohexano. Por

outro lado, o ligante 2,2'-bipiridina bloqueia a superfície da NP, limitando o acesso do substrato e diminuindo a atividade e a seletividade em etilciclohexano.



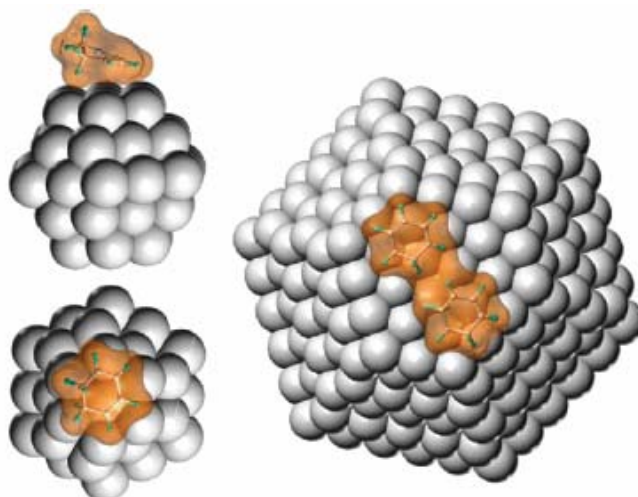
**Figura 6.** Representação dos modos de coordenação da bipiridina em NPs.<sup>49</sup>

Os mesmos resultados foram observados na hidrogenação de compostos aromáticos funcionalizados utilizando ligantes poli-N-doadores como agentes estabilizantes de NPs de  $[\text{Rh}(0)]_n$  em  $\text{BMI} \cdot \text{PF}_6$ .<sup>51,52</sup> Hidrogenação do estireno utilizando NPs de  $[\text{Rh}(0)]_n$  estabilizadas por tetra-2-piridinilpirazina (TPPZ) mostrou baixa atividade se comparada com ligantes como 2,2'-, 3,3'-, 4,4'-bipiridina e 2,4,6-tris(2-piridil)-s-triazina (TPTZ). Da mesma forma, esses resultados podem ser explicados pelos diferentes modos de coordenação obtidos com os diferentes ligantes empregados.

Outro ponto muito interessante é a utilização de fenantrolina como ligante na hidrogenação de olefinas utilizando NPs de  $[\text{Pd}(0)]_n$  em  $\text{BMI} \cdot \text{PF}_6$ .<sup>53</sup> Altas conversões e seletividades foram obtidas e o sistema NPs- $[\text{Pd}(0)]_n/\text{LI}$  pôde ser reutilizado várias vezes sem perda significativa da atividade catalítica. Na ausência desses tipos de ligantes as NPs de  $[\text{Pd}(0)]_n$  em  $\text{BMI} \cdot \text{PF}_6$  tendem a aglomerar após a hidrogenação de olefinas.<sup>54</sup>

O entendimento do real efeito do tamanho da nanopartícula na atividade e seletividade das reações catalíticas é outro ponto atrativo nessa área. A atividade catalítica de NPs de  $[\text{Ru}(0)]_n$  em  $\text{BMI} \cdot \text{NTf}_2$  mostrou dependência no tamanho das NPs empregadas, em particular, na hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno.<sup>55</sup> Nesse caso, partículas maiores (2,9 nm) mostraram as maiores atividades sendo que as melhores seletividades em ciclohexeno foram observadas para partículas menores (1,3 nm). Esse aumento da atividade associada com o aumento do tamanho das NPs pode ser atribuído ao número apropriado de átomos na superfície que facilitam a coordenação da ligação  $\pi$  e a ativação do dieno conjugado. Por outro lado, a seletividade pode ser explicada com base no tipo de sítios ativos, que podem ser diferentes dependendo do tamanho da partícula. De fato, NPs metálicas com pequenos diâmetros apresentam os sítios ativos principalmente localizados nos vértices e arestas, possibilitando

apenas a coordenação de uma ligação C=C e gerando apenas alcenos, enquanto que partículas maiores tendem a exibir os sítios ativos nas faces, o que facilita a interação planar das duplas ligações e promovem a hidrogenação total do dieno (Figura 7).



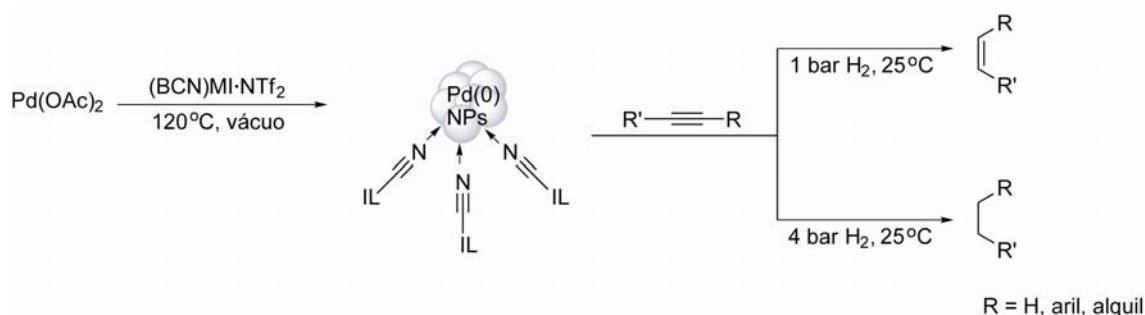
**Figura 7.** Simulação da interação do 1,3-ciclohexadieno com NPs de Ru com diâmetro de 1,3 nm (esquerda) e 2,8 nm (direita).<sup>55</sup>

Na catálise heterogênea, um dos grandes problemas é a lixiviação do catalisador para a fase orgânica. A utilização de NPs de  $[Pd(0)]_n$  estabilizadas por bipyridinas ionofílicas e suportadas em nanotubos de carbono foi estudada para a hidrogenação do 1-hexino.<sup>56</sup> Observou-se que na presença da bipyridina funcionalizada o sistema apresentou lixiviação do catalisador para a fase orgânica de aproximadamente 9%, enquanto que na presença da bipyridina não funcionalizada a lixiviação foi de 14% (55% a mais do que no sistema contendo a bipyridina funcionalizada). Além disso, a reação utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  estabilizadas por ligantes nitrogenados mostrou-se mais seletiva para o produto 1-hexeno do que o sistema contendo NPs de  $[Pd(0)]_n$  na ausência desses ligantes.

A hidrogenação seletiva de alcinos para *cis*-alcenos utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  estabilizadas pelo líquido iônico funcionalizado (BCN)MI·NTf<sub>2</sub> também foi recentemente reportada.<sup>57</sup> Nesse trabalho, o 3-hexino foi hidrogenado parcialmente para a olefina correspondente sem nenhum traço de produtos isomerizados. A não observação de produtos isomerizados indica que as NPs de  $[Pd(0)]_n$  apresentam propriedades catalíticas características de superfície. Mais surpreendente ainda é a possibilidade de controlar a seletividade em alcenos e alcanos dependendo da pressão de H<sub>2</sub> empregada (Figura 8). Esses resultados indicam que a reação está provavelmente sendo limitada pela solubilidade do H<sub>2</sub> no LI e por

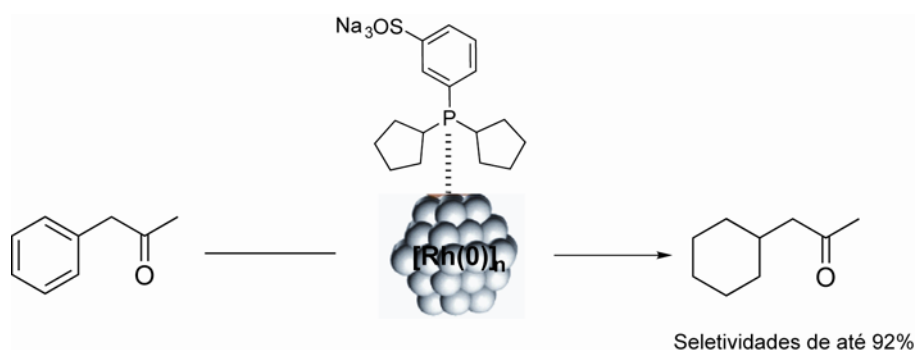


problemas de transferência de massa/difusão. Nesse caso, a baixas pressões de  $H_2$  há apenas uma pequena quantidade de gás solubilizado no LI e, portanto, forma-se preferencialmente o alceno. Com uma pressão mais elevada de  $H_2$  (4 bar) aumenta-se a concentração de hidrogênio no LI e, conseqüentemente, a formação do alceno é favorecida. Além disso, a reação não apresentou perda significativa de atividade por pelo menos 4 reciclagens.



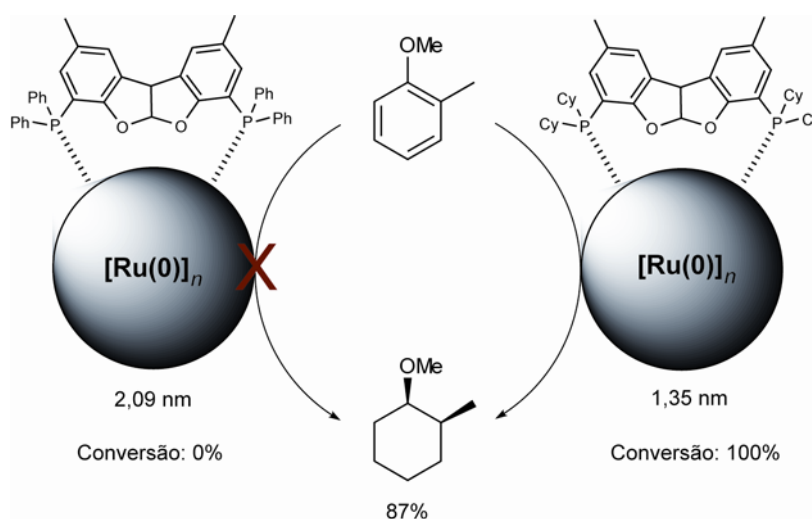
**Figura 8.** Hidrogenação de alcinos utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  controlada pela pressão de  $H_2$  empregada.<sup>57</sup>

A síntese de nanopartículas de  $[Rh(0)]_n$  estabilizadas por polivinilpirrolidona na presença de fosfinas e sua utilização na hidrogenação quimiosseletiva de compostos aromáticos funcionalizados foi recentemente reportada.<sup>58</sup> Nesse trabalho, os autores observaram que na hidrogenação da fenilacetona na presença de NPs de  $[Rh(0)]_n$  estabilizadas por fosfinas houve preferência na hidrogenação do anel aromático do substrato, sendo que quimiosseletividades de até 92% foram obtidas na formação da 1-ciclohexil-2-propanona (Figura 9). Os autores sugerem que houve o envenenamento da superfície da nanopartícula pela fosfina empregada, o que permitiu a hidrogenação preferencial do anel aromático.



**Figura 9.** Hidrogenação da fenilacetona na presença de NPs de  $[Rh(0)]_n$  estabilizadas por fosfinas.

Nanopartículas de  $[\text{Ru}(0)]_n$  estabilizadas por fosfinas foram empregadas na hidrogenação de arenos.<sup>59</sup> Nanopartículas com tamanhos de 2,09 nm foram obtidas quando fosfinas do tipo  $\text{Ar}_3\text{P}$  (Ar = fenila) foram empregadas. Essas partículas foram utilizadas na hidrogenação do *orto*-metilanol e não se observou conversão do substrato em produtos. Por outro lado, na presença de fosfinas do tipo  $\text{Alk}_2\text{ArP}$  (Alk = ciclohexila) foram obtidas NPs com tamanhos de 1,35 nm e que apresentaram conversão de 100% na hidrogenação do *orto*-metilanol. Além disso, nesse caso, seletividades de até 87% puderam ser obtidas no produto *cis* (Figura 10).



**Figura 10.** Nanopartículas de  $[\text{Ru}(0)]_n$  estabilizadas pelas fosfinas  $\text{Ar}_3\text{P}$  e  $\text{Alk}_2\text{ArP}$  e aplicadas na hidrogenação do *orto*-metilanol.<sup>59</sup>

Nesse trabalho, os autores atribuíram as diferentes conversões observadas aos diferentes tipos de fosfinas empregadas. No caso da  $\text{Ar}_3\text{P}$ , os autores sugerem que ocorre a coordenação das fenilas aos sítios ativos das NPs de  $[\text{Ru}(0)]_n$  e, dessa forma, o acesso do substrato à superfície dessas partículas é dificultado. Por outro lado, as ciclohexilas presentes na fosfina  $\text{Alk}_2\text{ArP}$  não podem se coordenar aos sítios ativos das partículas permitindo, assim, o fácil acesso do *orto*-metilanol às NPs.

Na Tabela 2 abaixo são apresentadas as conversões e seletividades para hidrogenações de alcinos e dienos na presença de catalisadores homogêneos (entradas 4 e 5) e heterogêneos (entradas 1-3 e 6 e 7). Pode-se observar que a utilização de precursores heterogêneos suportados como  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (entrada 1, Tabela 2) e heterogêneos clássicos como  $\text{Pd}/\text{Black}$  (entrada 2, Tabela 2) não apresentaram-se seletivos na hidrogenação de alcinos. No entanto, reações na presença de NPs- $[\text{Pd}(0)]_n$  em líquido iônico funcionalizado apresentaram altas

seletividades na formação de *cis*-alcenos (entrada 3, Tabela 2). Dessa forma, pode-se concluir que as nanopartículas formadas permitem o controle na formação do produto termodinâmico.

Na hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno pode-se observar claramente que a utilização de catalisadores heterogêneos como, por exemplo, paládio suportado em compósitos de sílica-poliamina, resulta na formação de benzeno (entrada 6, Tabela 2). O mesmo comportamento foi observado utilizando o precursor  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  suportado em poliestireno-*b*-poli-4-vinilpiridina. Nesse caso, seletividades de até 28,6% foram obtidas em benzeno (entrada 7, Tabela 2). Por outro lado, a hidrogenação desse mesmo substrato na presença de catalisadores homogêneos de paládio (entrada 4, Tabela 2) e cromo (entrada 5, Tabela 2) não resulta na formação de benzeno. Nesse caso, pode-se considerar que esse produto pode ser formado apenas na presença de precursores heterogêneos, já que esses permitem a desproporção do dieno.

**Tabela 2.** Conversões e seletividades para diversos sistemas empregados em reações de hidrogenação.

Entr.	Sistema	Substrato	Produto	Conv.(%)/ Sel.(%)	Ref.
1	Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	1-pentino	Pentano	100/100	60
2	Pd Black	1-pentino	Pentano	>99/99,8	60
3	$[\text{Pd}(0)]_n/\text{BCN}(\text{MI})\cdot\text{NTf}_2$	3-hexino	<i>cis</i> -3-hexeno	100/92	57
4	$\text{FeCpC}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{-}$ $[\text{S}(\text{t-Bu})\text{PdCl}_2]$	1,3-ciclohexadieno	Ciclohexeno/ Ciclohexano	100/46,9: 53,1	61
5	Metilbenzoato- $\text{Cr}(\text{CO})_3$	1,3-ciclohexadieno	Ciclohexeno/ Ciclohexano	100/98:2	62
6	Pd/sílica-poliamina	1,3-ciclohexadieno	Ciclohexeno/ Ciclohexano/Benzeno	100/64,8: 21,5:13,7	63
7	$\text{Na}_2\text{PdCl}_4/\text{copolímero}$	1,3-ciclohexadieno	Ciclohexeno/ Ciclohexano/Benzeno	100/71,3: 0,1:28,6	64

### 3. OBJETIVOS

Observar se os efeitos induzidos por ligantes em complexos organometálicos podem ou não se manifestar em nanopartículas metálicas solúveis.

Dessa forma, nanopartículas de paládio serão sintetizadas em  $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$  na presença de ligantes ionofílicos nitrogenados e fosforados com o objetivo de promover estabilidade adicional a essas partículas e, assim, evitar a aglomeração das mesmas. A hidrogenação de alcinos e dienos será utilizada como sonda química para verificar a influência das nanopartículas sintetizadas em propriedades catalíticas, tais como atividade e seletividade.

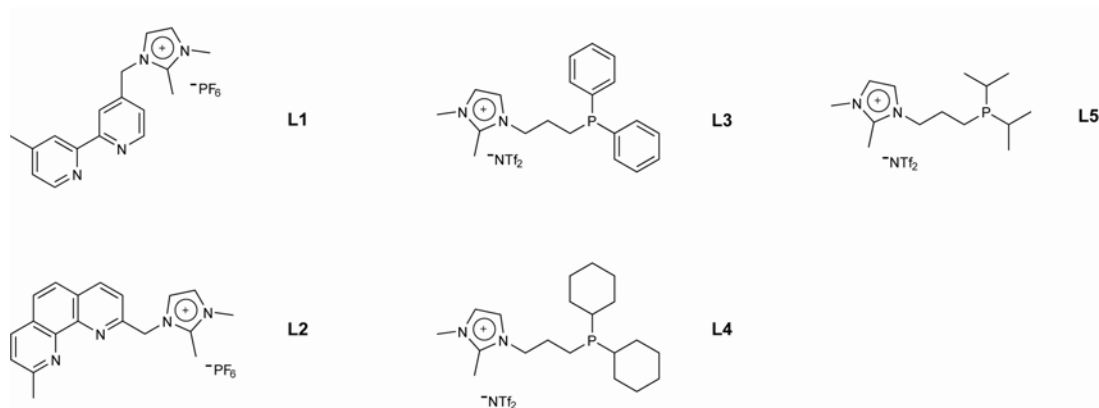
## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O líquido iônico tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI·BF<sub>4</sub>)<sup>65</sup> e o precursor metálico [Pd(acac)(COD)]BF<sub>4</sub><sup>66</sup> foram preparados de acordo com procedimentos descritos na literatura. Os espectros de RMN foram obtidos através do espectrômetro Varian Inova 300 MHz. As análises de cromatografia gasosa (CG) foram realizadas em um cromatógrafo Agilent modelo 6820 com detector de chama (FID) e coluna capilar contendo (50%-fenil)-metilpolisiloxano (DB-17) e com 30 m de comprimento. Os espectros de massas de alta resolução foram obtidos utilizando o equipamento Micromass Q-Tof micro™ (ESI, *Electrospray Ionization*). As amostras para as análises de microscopia eletrônica de transmissão foram dispersas em acetona e depositadas sobre um *grid* de cobre (300 mesh) recoberto com um filme de carbono. Essas amostras foram analisadas através do microscópio eletrônico JEOL-JEM 1200ExII 120 kV operando a 80 kV. As análises de HRTEM foram realizadas no “Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste” (CETENE), Recife/Brazil, através do microscópio TECNAI20 200 kV. As análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JSM 5800. As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando o equipamento TA modelo Q50 e as análises de nitrogênio foram efetuadas em um analisador da marca Antek modelo MT-HNS. Os reagentes foram adquiridos através de fontes comerciais (*Aldrich* e *Acros*) e utilizados sem purificação prévia.

### 4.2. SÍNTESE DOS LIGANTES IONOFÍLICOS NITROGENADOS E FOSFORADOS

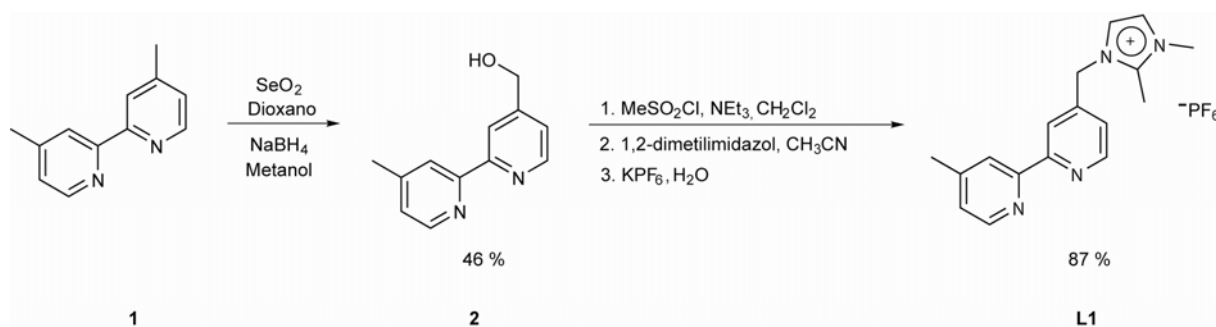
Os ligantes ionofílicos fosforados **L3** e **L4**<sup>15</sup> foram preparados de acordo com procedimentos descritos na literatura. Os ligantes ionofílicos nitrogenados **L1** e **L2** e fosforado **L5** são inéditos e foram preparados com base em procedimentos descritos na literatura.<sup>15,65,67</sup> Foram sintetizados ligantes ionofílicos nitrogenados **L1** e **L2** e ligantes ionofílicos fosforados **L3**, **L4** e **L5** (Figura 11).



**Figura 11.** Ligantes ionofílicos sintetizados.

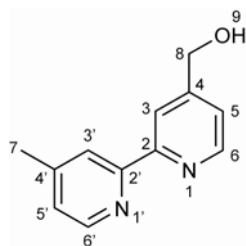
#### 4.2.1. Síntese do Ligante L1

Em uma síntese típica, 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridil **1** (2,0 g, 10,9 mmol) e óxido de selênio (1,9 g, 10,9 mmol) foram solubilizados em 80 mL de dioxano. A reação ficou sob agitação durante 16 h a 100 °C. A solução reacional foi filtrada e o solvente evaporado. O produto resultante foi reduzido com excesso de borohidreto de sódio (2,0 g, 0,05 mol) em 100 mL de metanol e deixado sob agitação por 16 h a temperatura ambiente. Terminada a reação, o metanol foi evaporado a  $\frac{1}{4}$  do volume e adicionou-se água à mistura. O produto foi extraído três vezes com 15 mL de clorofórmio. A mistura bipyridina, monoálcool e diálcool foi separada via coluna de alumina neutra. A bipyridina que não reagiu foi removida através de uma mistura 20% (v/v) de acetato de etila em hexano. O monoálcool desejado foi removido com acetato de etila. O monoálcool **2** foi obtido com um rendimento de 46%. O monoálcool foi tratado com cloreto de metanossulfonila (0,8 g, 6,5 mmol) e trietilamina (0,8 g, 7,5 mmol) em 20 mL de diclorometano e ficou sob agitação por 16 h. Após esse período, a reação foi filtrada em uma coluna de alumina neutra utilizando uma mistura 50% (v/v) de hexano em acetato de etila para a remoção da trietilamina. À solução resultante adicionou-se 15 mL de acetonitrila e 1,2-dimetilimidazol (0,8 g, 8,5 mmol). Evaporou-se o diclorometano, o hexano e o acetato de etila através de um evaporador rotatório com controlador de pressão. A solução resultante ficou sob agitação por 16 h a temperatura ambiente. Evaporou-se a acetonitrila. Por fim, hexafluorofosfato de potássio (1,9 g, 10 mmol) foi adicionado juntamente com 10 mL de água para realizar a troca do contra-íon de metanossulfonato para hexafluorofosfato. O ligante **L1** foi obtido com um rendimento global de 40%.

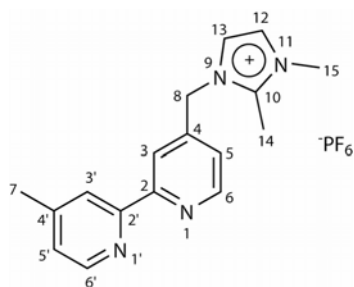


**Figura 12.** Síntese do ligante **L1**.

Os compostos **2** e **L1** foram analisados por  $^1\text{H}$  RMN (Anexo 6 e Anexo 8) e  $^{13}\text{C}$  RMN (Anexo 7 e Anexo 9). Para atribuição dos sinais de próton e carbono foram realizadas análises complementares de COSY, HMQC e HMBC para os compostos. O composto **L1** foi analisado por ESI/MS(+) em alta resolução e por análise termogravimétrica (TGA).



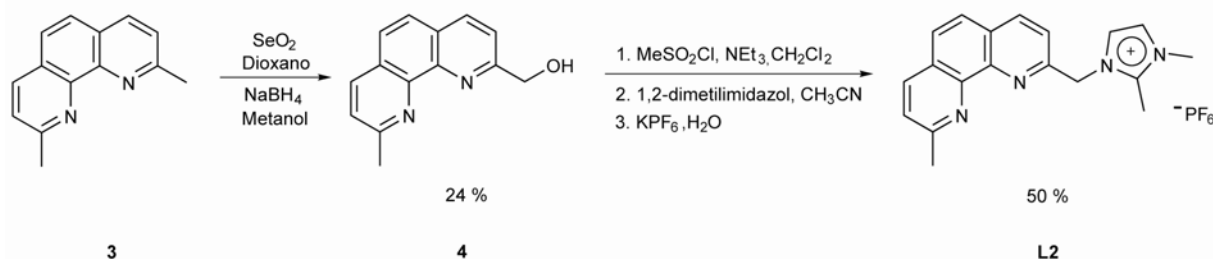
$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  ppm 8,59 (d,  $J = 5,1$  Hz, H6), 8,52 (d,  $J = 4,9$  Hz, H6'), 8,38 (s, H3), 8,24 (s, H3'), 7,36 (d,  $J = 5,1$  Hz, H5), 7,26 (d,  $J = 4,9$  Hz, H5'), 5,54 (t,  $J = 5,8$  Hz, H9), 4,63 (d,  $J = 5,8$  Hz, H8), 2,40 (s, H7).  $^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  ppm 155,9 (C2 e C2'), 153,5 (C4), 149,7 e 149,6 (C6 e C6'), 148,6 (C4'), 125,6 (C5'), 122,0 e 121,9 (C5 e C3'), 118,5 (C3), 62,4 (C8), 21,4 (C7).



$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  ppm 8,69 (d,  $J = 5,1$  Hz, H6), 8,54 (d,  $J = 4,9$  Hz, H6'), 8,30 (s, H3), 8,23 (s, H3'), 7,77 (d,  $J = 2,1$  Hz, H13), 7,70 (d,  $J = 2,1$  Hz, H12), 7,33-7,26 (m, H5 e H5'), 5,59 (s, H8), 3,78 (s, H15), 2,57 (s, H14), 2,41 (s, H7).  $^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  ppm 155,8 (C2'), 154,4 (C2), 149,9 (C6), 149,0 (C6'), 148,1 (C4'), 145,1 (C10), 144,6 (C4), 125,2 (C5'), 122,9 (C12), 122,2 (C5), 121,5 (C13), 121,3 (C3'), 118,9 (C3), 49,5 (C8), 34,9 (C15), 20,6 (C7), 9,4 (C14). ESI/MS(+):  $m/z$  calculado para  $[\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_4]^+$  279,1604; encontrado 279,1622. TGA:  $T_{\text{dec.}} = 353$  °C.

#### 4.2.2. Síntese do Ligante L2

Em um procedimento típico, neocuproína **3** (2,0 g, 9,6 mmol) e óxido de selênio (1,6 g, 14,4 mmol) foram solubilizados em 80 mL de dioxano. A reação ficou sob agitação durante 2 h a 100 °C. A solução reacional foi filtrada e o solvente evaporado. O produto resultante foi reduzido com excesso de borohidreto de sódio (2,0 g, 0,05 mol) em 100 mL de metanol e deixado sob agitação por 16 h a temperatura ambiente. Terminada a reação o metanol foi evaporado a ¼ do volume e adicionou-se água à mistura. O produto foi extraído três vezes com 15 mL de clorofórmio. A mistura neocuproína, monoálcool e diálcool foi separada via coluna de alumina neutra. A neocuproína que não reagiu foi removida através de uma mistura 20% (v/v) de hexano em acetato de etila. O monoálcool desejado foi removido através de uma mistura 30% (v/v) de metanol em acetato de etila. O monoálcool **4** foi obtido com um rendimento de 24%. O monoálcool foi tratado com cloreto de metanossulfonila (0,4 g, 3,0 mmol) e trietilamina (0,4 g, 3,5 mmol) em 20 mL de diclorometano e ficou sob agitação por 16 h. Após esse período, a reação foi filtrada em uma coluna de alumina neutra utilizando uma mistura 50% (v/v) de hexano em acetato de etila para a remoção da trietilamina. À solução resultante adicionou-se 15 mL de acetonitrila e 1,2-dimetilimidazol (0,4 g, 3,9 mmol). Evaporou-se o diclorometano, o hexano e o acetato de etila através de um evaporador rotatório com controlador de pressão. A solução resultante ficou sob agitação por 16 h a temperatura ambiente. Evaporou-se a acetonitrila. Por fim, hexafluorofosfato de potássio (0,9 g, 4,6 mmol) foi adicionado juntamente com 10 mL de água para realizar a troca do contra-íon de metanossulfonato para hexafluorofosfato. O ligante **L2** foi obtido com um rendimento global de 12%.

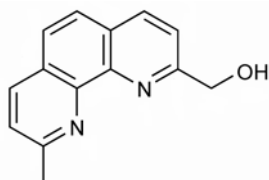


**Figura 13.** Síntese do ligante **L2**.

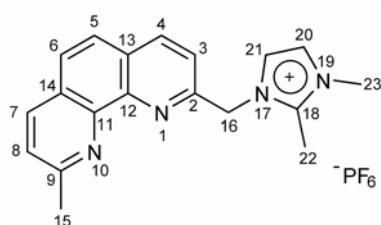
Os compostos **4** e **L2** foram analisados por  $^1\text{H}$  RMN (Anexo 10 e Anexo 12) e  $^{13}\text{C}$  RMN (Anexo 11 e Anexo 13). Para atribuição dos sinais de próton e carbono foram realizadas



análises complementares de COSY, HMQC e HMBC para os compostos. O composto **L2** foi analisado por ESI/MS(+) em alta resolução e por análise termogravimétrica (TGA).



$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  ppm 8,45 (d,  $J = 8,1$  Hz, 1H), 8,34 (d,  $J = 8,1$  Hz, 1H), 8,14-7,87 (m, 3H), 7,61 (d, 1H), 5,76 (t, 1H), 4,90 (d, 2H), 2,77 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  ppm 162,0, 158,2, 144,7, 144,2, 136,6, 136,3, 127,3, 126,6, 125,7, 125,5, 123,4, 120,1, 64,8, 24,9.

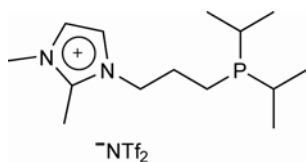


$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  ppm 8,55 (d,  $J = 8,3$  Hz, H4), 8,40 (d,  $J = 8,4$  Hz, H7), 7,95 (q,  $J = 8,8$  Hz, H5 e H6), 7,78 (d,  $J = 2,0$  Hz, H21), 7,72 (d,  $J = 8,3$  Hz, H3), 7,68 (d,  $J = 8,4$  Hz, H8), 7,67 (d,  $J = 2,0$  Hz, H20), 5,86 (s, H16), 3,86 (s, H23), 2,86 (s, H22), 2,80 (s, H15).  $^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  ppm 158,6 (C9), 153,4 (C2), 146,4 (C18), 144,4 (C12), 144,2 (C11), 137,6 (C4), 136,5 (C7), 127,7 (C13), 126,8 (C6), 126,7 (C14), 125,1 (C5), 123,8 (C8), 122,4 (C20), 121,6 (C21), 121,0 (C3), 52,5 (C16), 34,8 (C23), 25,1 (C15), 10,2 (C22). ESI/MS(+): m/z calculado para  $[\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_4]^+$  303,1604; encontrado 303,1616. TGA:  $T_{\text{dec.}} = 295$  °C.

#### 4.2.3. Síntese do Ligante L5

O procedimento foi realizado em atmosfera inerte (câmara de luvas).  $\text{NTf}_2$  de 1-alil-2,3-dimetilimidazólio (1,54 g, 3,69 mmol),  $\text{HPiPr}_2$  (1,24 g, 10,5 mmol),  $\text{CF}_3\text{Ph}$  (3 mL) e ABCN (10 mg, 0,04 mmol) foram misturados e deixados sob agitação a 80 °C por 5 dias. Durante este período 2 porções adicionais de ABCN (48 mg, 0,20 mmol) foram adicionadas à mistura reacional. A mistura foi lavada com éter etílico ( $3 \times 10$  mL). O solvente foi evaporado e foi obtido um líquido viscoso com um rendimento de 80%.

O ligante **L5** foi analisado por  $^1\text{H}$  RMN (Anexo 14),  $^{13}\text{C}$  RMN (Anexo 15),  $^{31}\text{P}$  RMN e ESI/MS(+) em alta resolução. Para atribuição dos sinais de próton e carbono foram realizadas análises complementares de COSY, HMQC e HMBC.



$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  ppm 7,68 (d,  $J = 2,1$  Hz, NCH) e 7,61 (d,  $J = 2,1$  Hz, NCH), 4,15 (t,  $J = 7,4$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 3,74 (s,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 2,58 (s,  $\text{CH}_3\text{C}$ ), 1,87-1,77 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 1,69 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 1,36-1,30 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 1,01 (m,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ).  $^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  ppm 145,0 (s, NCN), 123,0 e 121,5 (s, NCH), 120,2 (q,  $J_{\text{CF}} = 321,7$  Hz,  $\text{NTf}_2^-$ ), 49,1 (d,  $J_{\text{CP}}^3 = 14,1$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 35,4 (s,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 28,8 (d,  $J_{\text{CP}}^2 = 20,5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 23,5 (d,  $J_{\text{CP}} = 12,9$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHP}$ ), 20,6 (d,  $J_{\text{CP}}^2 = 15,7$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHP}$ ) e 19,4 (d,  $J_{\text{CP}}^2 = 9,7$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHP}$ ), 18,2 (d,  $J_{\text{CP}} = 18,8$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 9,9 (s,  $\text{CH}_3\text{C}$ ).  $^{31}\text{P}$  RMN (121 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  ppm 2,8 (s). ESI/MS(+): m/z calculado para  $[\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{P}]^+$  255,1985; encontrado 255,4022.

### 4.3. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO

Em um reator Fischer-Porter,  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{COD})]\text{BF}_4$  (9,4  $\mu\text{mol}$ ) solubilizado em diclorometano (3 mL) foi misturado ao ligante desejado (ligantes nitrogenados (9,4  $\mu\text{mol}$ ) ou ligantes fosforados (18,8  $\mu\text{mol}$ )). A mistura ficou sob agitação por 5 minutos. A seguir,  $\text{BMI-BF}_4$  (1,0 g, 4,4 mmol) foi adicionado à solução preparada anteriormente. A mistura foi agitada por 10 min e o solvente removido por pressão reduzida. Então, o reator foi pressurizado com 4 bar de  $\text{H}_2$  e mantido sob agitação a temperatura controlada (Tabela 3), dependendo do tipo de ligante empregado. As NPs de  $[\text{Pd}(0)]_n$  em líquido iônico obtidas foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e utilizadas na hidrogenação do 2-pentino e do 1,3-ciclohexadieno.

### 4.4. TESTES CATALÍTICOS

Todos os testes catalíticos foram efetuados em um reator Fischer-Porter. Em um procedimento padrão, ao reator contendo as nanopartículas recém preparadas foi adicionado o substrato (10 mmol). O reator foi pressurizado com uma pressão relativa de  $\text{H}_2$  de 4 bar (pressão constante) e aquecido a 40  $^\circ\text{C}$ . Os produtos da hidrogenação do 2-pentino foram analisados através de cromatografia gasosa (Anexo 16). Nesse caso, considerando que a pressão de vapor do 2-pentino e dos produtos formados é aproximadamente a mesma, foram retiradas alíquotas gasosas periodicamente através de uma seringa gastight. Os produtos

obtidos na hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno foram analisados por cromatografia gasosa (Anexo 17), através da retirada periódica de alíquotas líquidas que foram diluídas em éter etílico antes das análises.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO

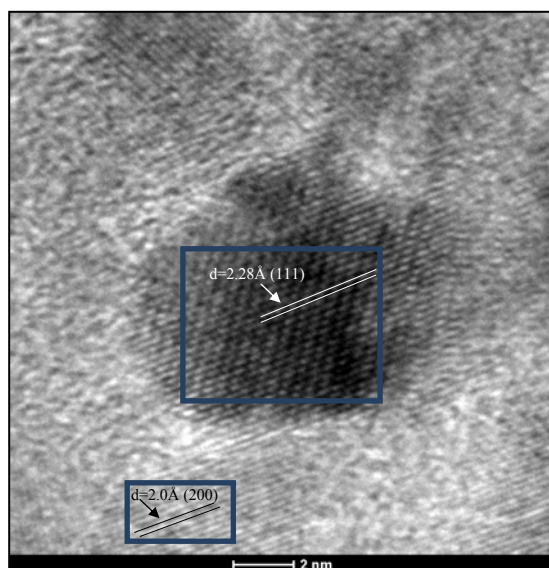
As nanopartículas de paládio foram preparadas através da redução do complexo organometálico [Pd(acac)(COD)]BF<sub>4</sub> disperso no líquido iônico BMI·BF<sub>4</sub> na presença dos ligantes ionofílicos previamente sintetizados. As nanopartículas obtidas foram analisadas por MET (120 kV), e os diâmetros médios obtidos são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Distribuição de tamanho das nanopartículas de paládio.

Entrada	Ligante	T (°C)	Tamanho (nm)	Aspecto	MET
1	Sem ligante	40	17 ± 9	Precipitação de metal	Anexo 1
2	<b>L1</b>	40	4 ± 1	NPs dispersas (“solução” preta)	Anexo 2
3	<b>L2</b>	40	2,8 ± 0,7	NPs dispersas (“solução” preta)	Anexo 3
4	<b>L3</b>	120	~ 2	NPs dispersas (“solução” vermelha)	Figura 14
5	<b>L4</b>	120	3,3 ± 0,8	NPs dispersas (“solução” preta)	Anexo 4
6	<b>L5</b>	120	3,6 ± 0,8	NPs dispersas (“solução” preta)	Anexo 5

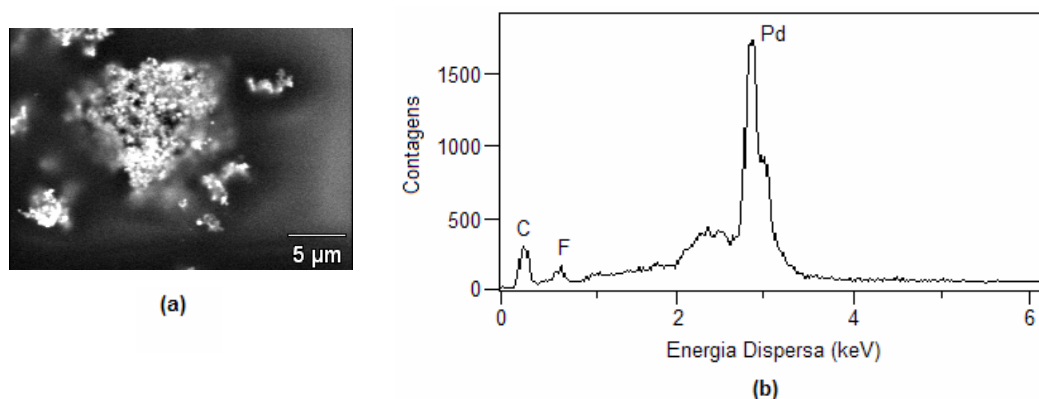
Condições de redução: [Pd(acac)(COD)]BF<sub>4</sub> (9,4 μmol), **L1-L2** (9,4 μmol) e **L3-L5** (18,8 μmol), BMI·BF<sub>4</sub> (1,0 g), pressão de H<sub>2</sub> = 4 bar, tempo = 2 h (exceto entrada 4, tempo = 16 h).

Como se pode observar, as nanopartículas de Pd formadas apenas em líquido iônico apresentaram um tamanho médio maior ((17 ± 9) nm) do que as partículas formadas na presença de ligantes ionofílicos (em torno de 2-4 nm). Dentre os ligantes nitrogenados e fosforados os tamanhos obtidos foram semelhantes. As NPs formadas na presença do ligante **L3** foram analisadas através de HRTEM (200 kV) (Figura 14) e o tamanho médio observado foi de 2 nm. Essas partículas foram analisadas pela técnica de difração de elétrons que permite a análise cristalográfica do material. A largura das franjas formadas devido à difração está relacionada com a distância interplanar (d) e permite a identificação do elemento químico presente. Pôde-se observar as distâncias interplanares d = 2,28 Å e d = 2,00 Å referente aos planos (111) e (200), respectivamente. Essas distâncias são características do paládio, indicando que as partículas observadas por MET são realmente formadas por esse elemento.



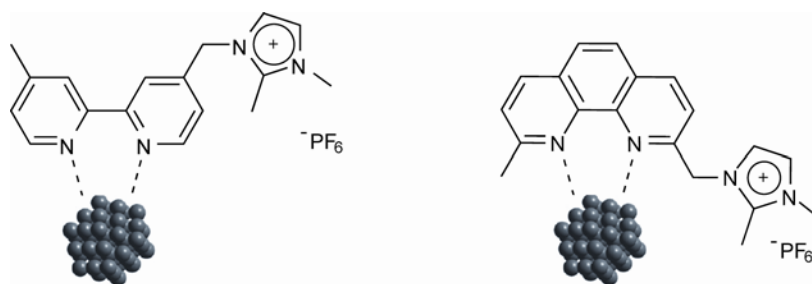
**Figura 14.** Micrografia obtida através da análise de HRTEM (200 kV) mostrando as nanopartículas de  $[Pd(0)]_n$  estabilizadas pelo ligante ionofílico **L3** preparadas em  $BMI \cdot BF_4$  e indicando as distâncias interplanares obtidas via difração de elétrons.

As nanopartículas de  $[Pd(0)]_n$  estabilizadas pelo ligante ionofílico **L1** foram analisadas por MEV acoplado a um detector de EDS. Essa técnica é normalmente realizada em conjunto com a MET para confirmar se as espécies que estão sendo observadas através do microscópio eletrônico correspondem ou não às espécies químicas esperadas. Pôde-se observar, através do espectro de dispersão eletrônica de uma região selecionada por microscopia eletrônica, que a região analisada é composta por paládio e por pequenas quantidades de carbono e flúor que são, provavelmente, oriundos do LI empregado e/ou do ligante nitrogenado (Figura 15).



**Figura 15.** (a) Imagem obtida através da análise de MEV e (b) Espectro de dispersão eletrônica confirmando a presença de paládio nas partículas observadas por MET.

Como é sabido, os ligantes podem promover estabilização adicional às nanopartículas e também alterar a cinética de formação das mesmas. Dessa forma, pôde-se concluir que partículas pequenas foram preferencialmente formadas devido à coordenação dos ligantes à superfície da nanopartícula, o que evitou a aglomeração e a formação de partículas maiores (Figura 16). Quando ligantes não foram empregados partículas maiores foram preferencialmente formadas devido à menor estabilização propiciada pelo meio.



**Figura 16.** Representação simplificada do modo de coordenação dos ligantes L1 e L2 na superfície da NP em LI.

## 5.2. CÁLCULO DA ESTRUTURA DAS NANOPARTÍCULAS SEGUNDO OS NÚMEROS MÁGICOS

Baseado nos resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão adotou-se o tamanho médio das nanopartículas sintetizadas para o cálculo do número total de átomos ( $G_n$ ) e do número de átomos na superfície da partícula ( $S_n$ ).

Inicialmente, realizou-se o cálculo do volume de uma esfera ( $V_{\text{esfera}} = 4/3\pi r^3$ ), onde  $r$  é o raio da nanopartícula sintetizada. A seguir, realizou-se o cálculo do volume da cela unitária ( $V_{\text{cela}}$ ) com empacotamento cúbico de face centrada (*fcc*). Obteve-se o valor de  $V_{\text{cela}} = 0,0589 \text{ nm}^3$ .

Através do valor do volume da cela unitária pôde-se calcular quantas celas caberiam em uma partícula média. Para tal, dividiu-se o volume da partícula em questão pelo volume da cela unitária ( $n^\circ \text{ celas na partícula} = V_{\text{esfera}}/V_{\text{cela}}$ ).

Sabe-se que cada cela unitária contém 4 átomos de Pd e, portanto, para a obtenção do número total de átomos na esfera, multiplica-se o número de celas por 4, obtendo-se assim o número total de átomos.

Segundo a Equação 1 (seção 2.3.), a qual descreve o cálculo do número de átomos totais e superficiais considerando o número de camadas atômicas em partículas de metais de transição, temos:

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

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

onde  $G_n$  é o número total de átomos,  $S_n$  é o número de átomos presentes na camada mais externa e  $n$  é o número de camadas. Conhecendo-se o número total de átomos  $G_n$  pode-se calcular o número de camadas e, conseqüentemente, o número de átomos presentes na camada mais externa  $S_n$ .

Os números mágicos calculados para as nanopartículas de paládio sintetizadas neste trabalho são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Número de átomos na superfície ( $S_n$ ) e número total de átomos ( $G_n$ ) das nanopartículas de paládio sintetizadas.

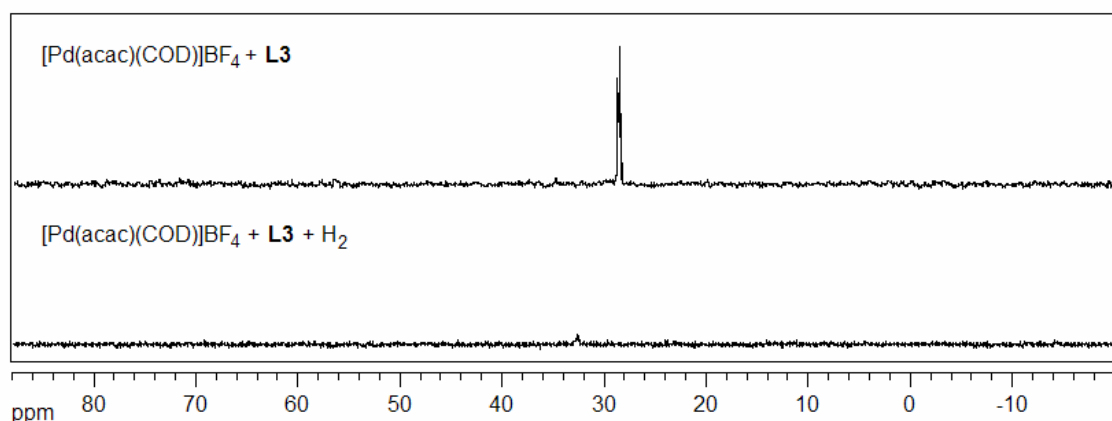
Entrada	Ligante	Tamanho (nm)	$G_n$	$S_n$	$S_n/G_n$ (%)
1	Sem ligante	17 ± 9	171816	13478	8
2	<b>L1</b>	4 ± 1	2112	654	31
3	<b>L2</b>	2,8 ± 0,7	780	315	40
4	<b>L4</b>	3,3 ± 0,8	1276	456	36
5	<b>L5</b>	3,6 ± 0,8	1656	549	33

Como se pode observar, quanto maior o tamanho da nanopartícula formada, maior será o número total de átomos dessa partícula e, conseqüentemente, menor será o percentual de átomos superficiais (entrada 1, Tabela 3). Ao contrário, quanto menor for a partícula formada, maior será a quantidade de átomos expostos nesse material (entradas 2-5, Tabela 3). Dessa forma, as partículas menores tendem a apresentar um maior número de sítios ativos disponíveis para a coordenação do substrato. Já as partículas maiores apresentarão um menor número de sítios ativos disponíveis para a hidrogenação.

### 5.3. ANÁLISES DE $^{31}\text{P}$ RMN E UV-VISÍVEL

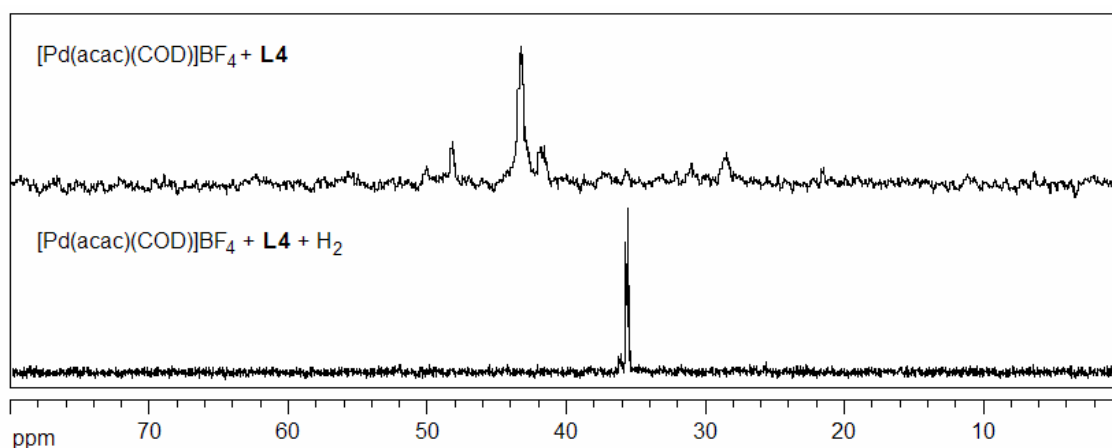
Análises de  $^{31}\text{P}$  RMN foram realizadas para os ligantes **L3**, **L4** e **L5** antes e após a redução do precursor  $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{COD})]\text{BF}_4$  na presença desses ligantes em  $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$ . O

ligante **L3** na presença do precursor de paládio em LI apresentou um sinal em 28,6 ppm. Após a redução do Pd utilizando hidrogênio molecular observou-se o desaparecimento do sinal de fósforo, mostrando que houve o desaparecimento da espécie presente e formação de uma nova espécie, provavelmente a nanopartícula de paládio (Figura 17). Estudos realizados atribuem o desaparecimento do sinal de fósforo à coordenação do ligante fosforado à nanopartícula metálica, o que resulta em um tempo de relaxação  $T_2$  muito rápido e, portanto, na não observação do sinal de fósforo.<sup>68</sup>



**Figura 17.** Estudo de  $^{31}\text{P}$  RMN para o complexo de Pd na presença do ligante **L3**.

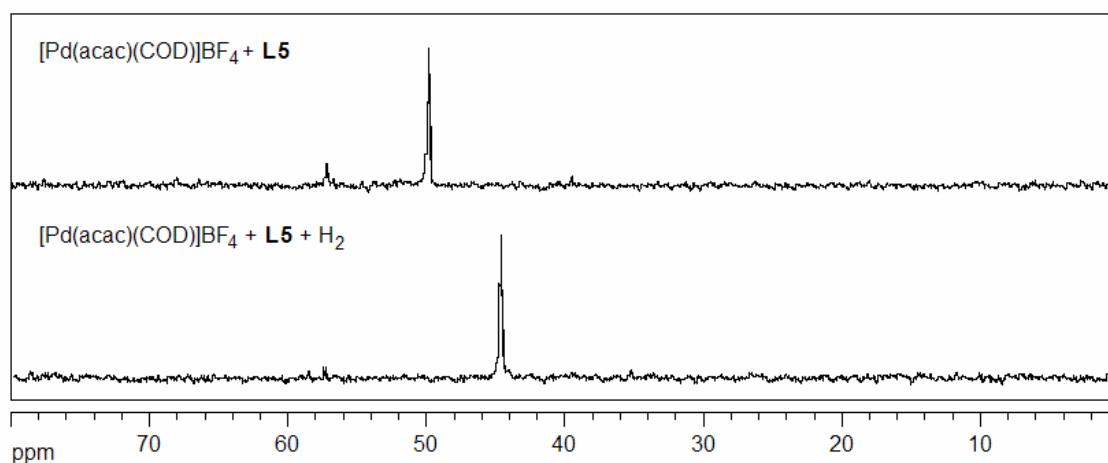
O ligante **L4** na presença do complexo metálico apresentou um sinal em 42,9 ppm, sendo que, após a redução do Pd, observou-se o deslocamento do sinal de fósforo para um campo mais alto (35,4 ppm). Esse deslocamento ocorreu devido à formação de uma nova espécie de paládio. Nesse caso, a observação do sinal de fósforo após a redução deve-se, provavelmente, a uma média entre o deslocamento da fosfina livre e da fosfina coordenada à NP (Figura 18).



**Figura 18.** Estudo de  $^{31}\text{P}$  RMN para o complexo de Pd na presença do ligante **L4**.



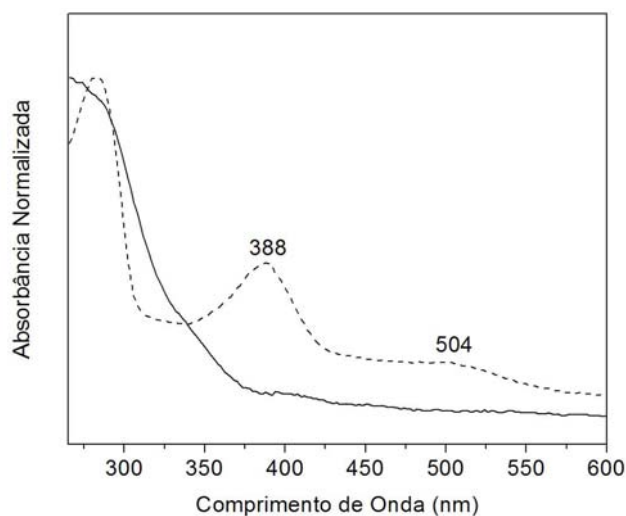
O ligante **L5** apresentou um comportamento semelhante ao ligante **L4**. Inicialmente, observou-se um sinal em 49,8 ppm referente ao fósforo coordenado ao complexo catiônico de paládio. Após a adição de H<sub>2</sub> observou-se um novo sinal de fósforo em 44,7 ppm, provavelmente referente à formação de uma nova espécie (Figura 19). Nesse caso, novamente, assume-se que nem todo o ligante presente no meio coordenou-se às NPs de paládio formadas e que o sinal observado é resultante do sistema fosfina livre e coordenada.



**Figura 19.** Estudo de <sup>31</sup>P RMN para o complexo de Pd na presença do ligante **L5**.

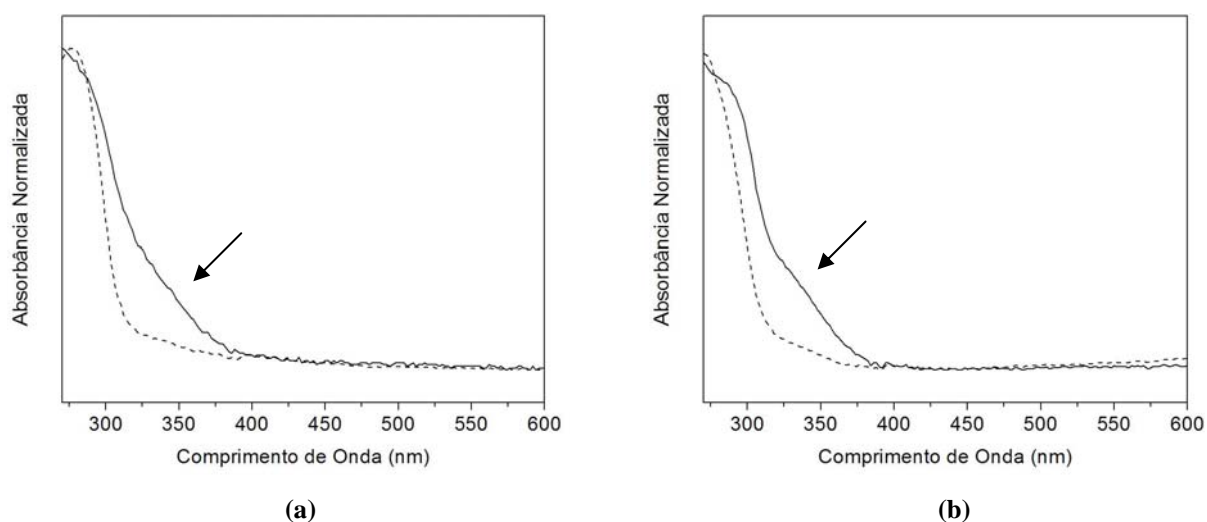
Considerando que a solução proveniente da redução do precursor de Pd na presença do ligante **L3** em LI apresentou um aspecto visual (“solução” vermelha) diferente das obtidas com os demais ligantes e levando em conta que as análises de <sup>31</sup>P RMN também apresentaram resultados distintos para o ligante **L3** se comparado aos demais ligantes fosforados, análises de UV-vis foram realizadas com o intuito de estudar mais detalhadamente os sistemas Pd-fosfinas.

Pode-se observar que o espectro obtido para o sistema Pd-**L3** após a adição de H<sub>2</sub> (Figura 20) apresentou-se muito semelhante aos espectros de compostos de coordenação. Observaram-se duas bandas (388 e 504 nm) com  $\epsilon_{388} = 9165 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  e  $\epsilon_{504} = 2598 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Esse é um forte indício de que o sistema Pd-**L3** além de apresentar nanopartículas (Figura 14) também pode apresentar paládio na forma de complexo.



**Figura 20.** Espectro no UV-vis do complexo  $[Pd(acac)(COD)]BF_4 + L3$ : (—) antes da adição de  $H_2$  e (---) após a adição de  $H_2$ .

Os espectros obtidos para os sistemas Pd-L4 e Pd-L5 indicaram o desaparecimento da banda presente antes da adição de hidrogênio molecular (Figura 21). Esse desaparecimento deve-se, provavelmente, à redução do Pd(II) para Pd(0) e, conseqüente, formação de nanopartículas.



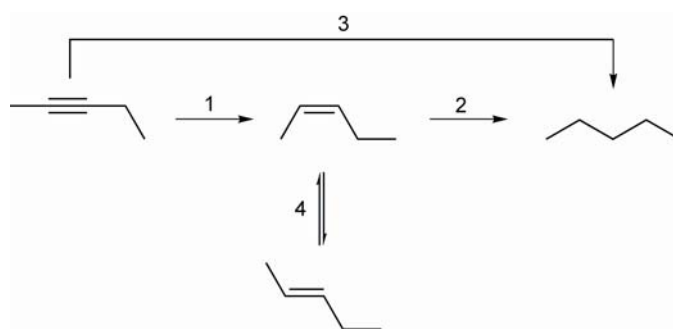
**Figura 21.** Espectro no UV-vis do complexo  $[Pd(acac)(COD)]BF_4 + (a) L4$  e  $(b) L5$ : (—) antes da adição de  $H_2$  e (---) após a adição de  $H_2$ .

## 5.4. TESTES CATALÍTICOS

Testes catalíticos foram realizados utilizando as nanopartículas descritas anteriormente. Foi utilizada a reação de hidrogenação do 2-pentino e do 1,3-ciclohexadieno como sonda química para as nanopartículas preparadas.

### 5.4.1. Hidrogenação do 2-pentino

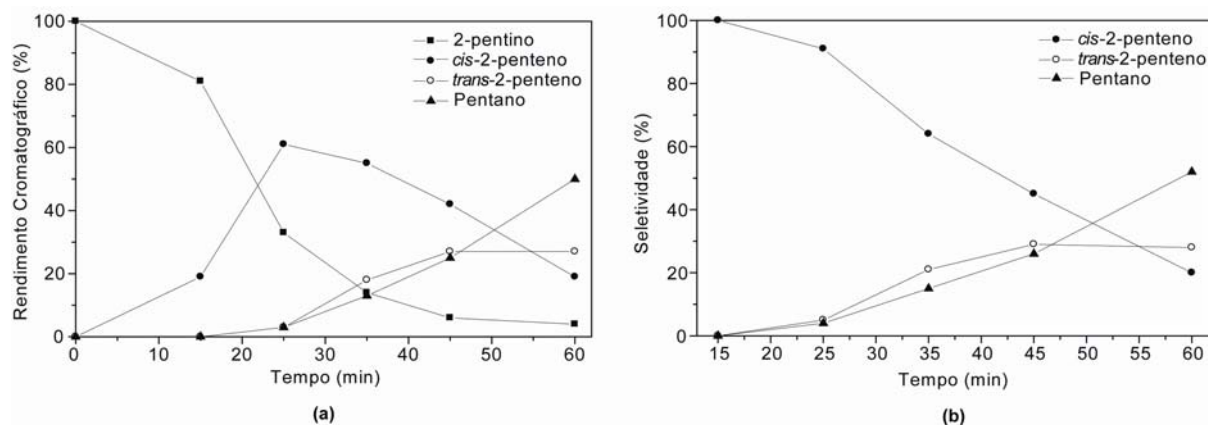
A hidrogenação do 2-pentino resulta na formação de 3 produtos: o *cis*-2-penteno, o *trans*-2-penteno e o pentano (Figura 22). Conforme ilustrado abaixo, pode-se observar que a formação do produto *cis* (produto cinético) é característica de reação de superfície, já que a transferência dos hidrogênios para o alcino se dá do mesmo lado da molécula. O produto *trans* (produto termodinâmico) é resultado da isomerização do produto *cis*. A formação do pentano pode acontecer não só através da hidrogenação direta dos produtos *cis* e *trans* (caminho 2, Figura 22) mas, também, através da hidrogenação direta do alcino a alceno (caminho 3, Figura 22). Esse comportamento foi observado para a hidrogenação do 1-hexino através de NPs de  $[Pd(0)]_n$  estabilizadas por ligantes nitrogenados, na qual a presença do hexano foi observada mesmo a baixas conversões do substrato.<sup>56</sup> Cabe ressaltar que nas reações realizadas não foram observados os produtos provenientes da isomerização do *cis* e *trans*-2-penteno.



**Figura 22.** Esquema de reação para a hidrogenação do 2-pentino.

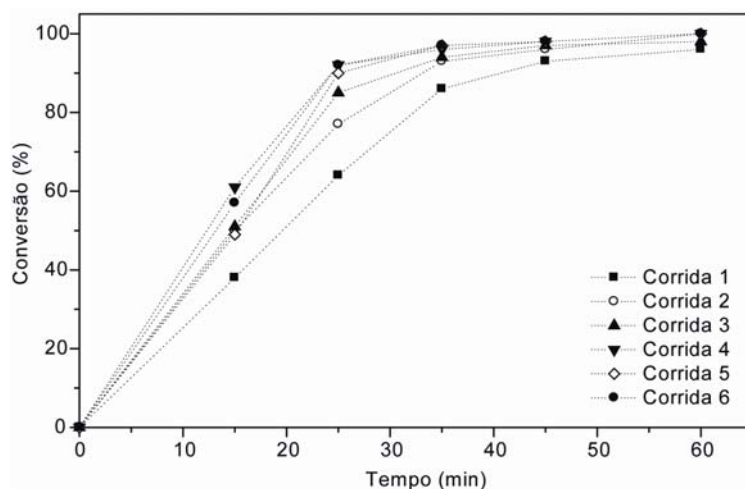
O primeiro ensaio foi realizado utilizando apenas o líquido iônico BMI·BF<sub>4</sub> como estabilizante das nanopartículas. Após uma hora de reação pôde-se observar que houve conversão de 96% de substrato em produtos, sendo que o *cis*-2-penteno foi obtido com rendimento cromatográfico de 19%, o *trans*-2-penteno com rendimento de 27% e o pentano com um rendimento de 50% (Figura 23 (a)). Além disso, através do gráfico seletividade

versus tempo (Figura 23 (b)) pôde-se observar que após 60 minutos de reação a seletividade para o produto *cis* foi de apenas 20%. Ou seja, a reação de hidrogenação do 2-pentino utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  em  $BMI \cdot BF_4$  não se mostrou seletiva para a formação de nenhum dos alcenos.



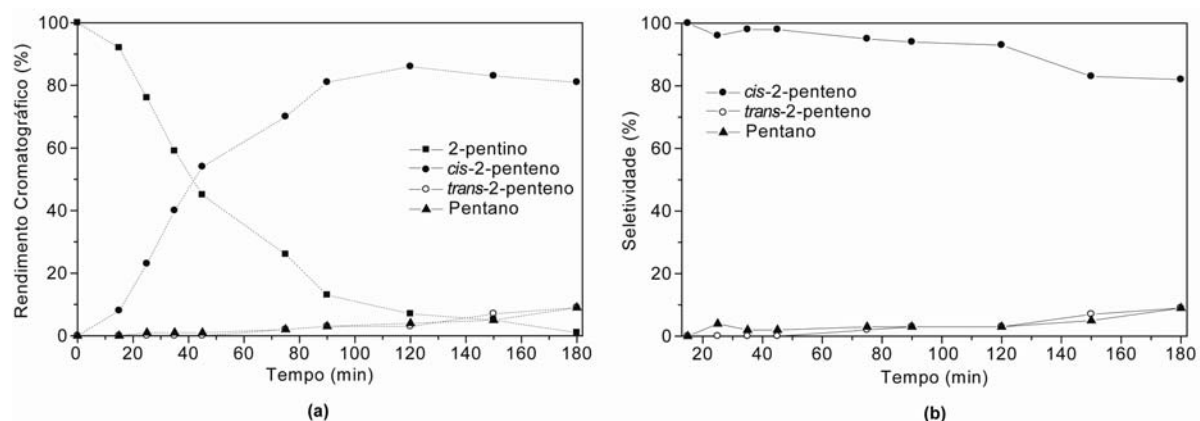
**Figura 23.** Hidrogenação do 2-pentino em  $BMI \cdot BF_4$  com 4 bar de  $H_2$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) sem ligantes. (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos.

Para esse mesmo sistema foram realizadas 6 recargas de substrato para se observar a reciclagem das nanopartículas (Figura 24). Pôde-se observar que mesmo após 6 recargas o sistema não apresentou perda significativa de atividade. Além disso, é importante ressaltar, que a primeira corrida se mostrou levemente menos ativa do que as demais. Isso talvez possa ser explicado pelo fato de ter ocorrido, na primeira reação, a “ativação” das partículas devido à coordenação do substrato, tornando-as mais “limpas” para as próximas catálises.



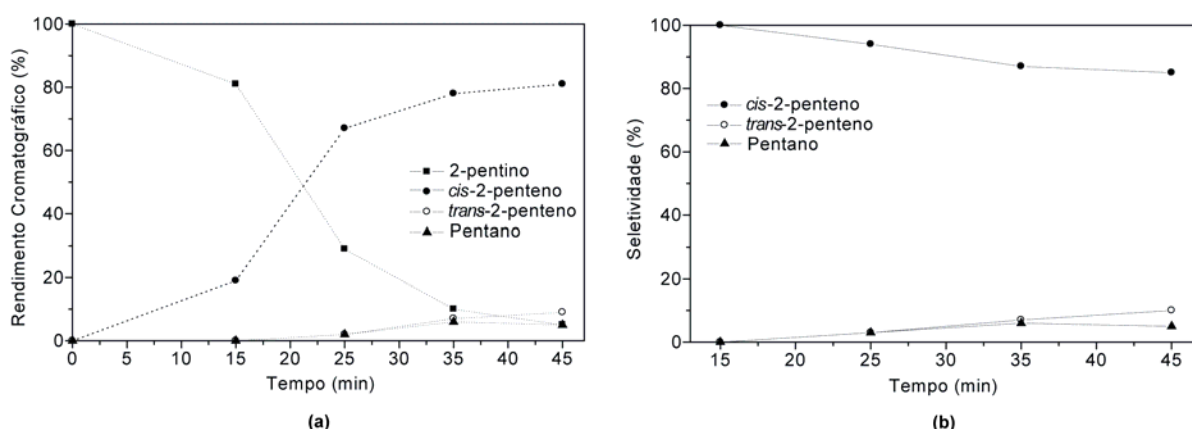
**Figura 24.** Curvas de conversão da hidrogenação do 2-pentino em  $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$  com 4 bar de  $\text{H}_2$  utilizando NPs de  $[\text{Pd}(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) sem ligantes, mostrando a reciclagem do catalisador.

A hidrogenação do 2-pentino em  $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$  na presença dos ligantes ionofílicos sintetizados também foi estudada. Utilizando as NPs de  $[\text{Pd}(0)]_n$  na presença do ligante nitrogenado **L1** observou-se que após 3 h de reação houve conversão quase completa de substrato em produtos (99%), sendo que o rendimento cromatográfico para o produto *cis*-2-penteno foi de 81% (Figura 25 (a)). Ou seja, houve um aumento de pelo menos quatro vezes no rendimento do *cis*-2-penteno se comparado com a não utilização do ligante ionofílico. Além disso, através do gráfico seletividade *versus* tempo (Figura 25 (b)) pôde-se observar que somente após 120 minutos (2 h) de reação houve uma queda na seletividade do produto *cis*. Mesmo assim, essa queda é muito inferior à observada na reação sem ligante. Outro ponto a ser ressaltado é que a reação na presença do ligante **L1** levou um tempo três vezes maior para aproximadamente a mesma conversão.



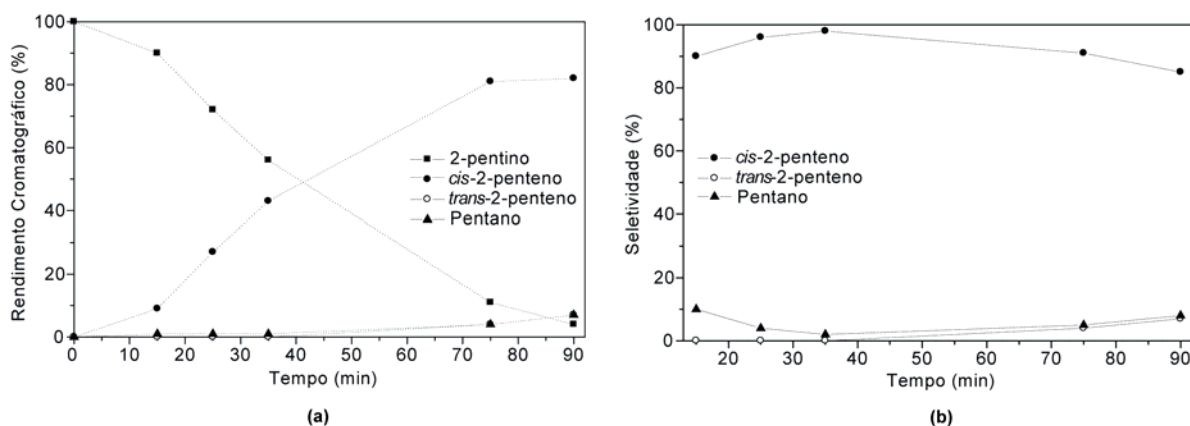
**Figura 25.** Hidrogenação do 2-pentino em  $BMI \cdot BF_4$  com 4 bar de  $H_2$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) estabilizadas por L1. (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos.

O mesmo comportamento foi observado na hidrogenação do 2-pentino em  $BMI \cdot BF_4$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  na presença do ligante nitrogenado L2. A uma conversão de 95% observou-se um rendimento cromatográfico de 81% para o *cis*-2-pentino (Figura 26 (a)). Além disso, pôde-se observar que a seletividade no produto *cis* manteve-se elevada até a conversão quase total do substrato (Figura 26 (b)). Esses resultados indicam que os ligantes de alguma forma estão se coordenando à superfície da nanopartícula e controlando o acesso do *cis*-2-pentino. Assim, a reação de isomerização para o *trans*-2-pentino e a hidrogenação total para o pentano estão sendo controladas.



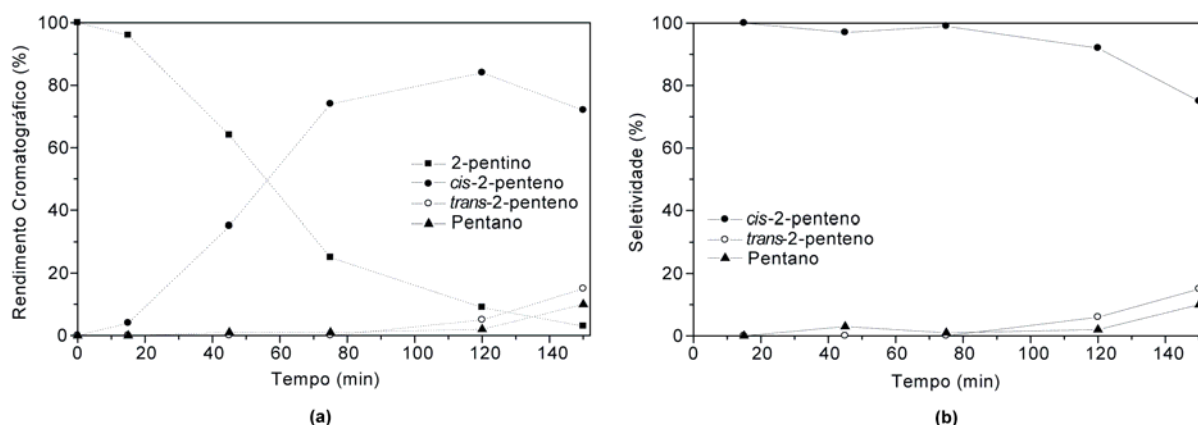
**Figura 26.** Hidrogenação do 2-pentino em  $BMI \cdot BF_4$  com 4 bar de  $H_2$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) estabilizadas por L2. (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos.

Ensaio semelhante foram realizados com NPs de  $[Pd(0)]_n$  em  $BMI \cdot BF_4$  na presença dos ligantes ionofílicos fosforados. Para o ligante fosforado **L3** observou-se que após 90 minutos de reação e uma conversão de 96% a reação se mostrou seletiva para o *cis*-2-penteno apresentando rendimento cromatográfico de 82% (Figura 27 (a)) e seletividade de 85% (Figura 27 (b)). Nesse caso, novamente, a seletividade no produto *cis* foi mantida elevada até altas conversões, ao contrário do que foi observado na ausência de ligantes.



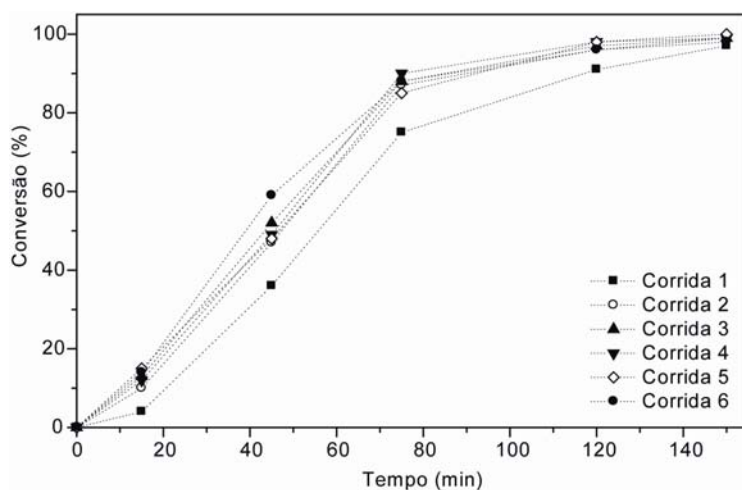
**Figura 27.** Hidrogenação do 2-penteno em  $BMI \cdot BF_4$  com 4 bar de  $H_2$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) estabilizadas por **L3**. (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos.

A uma conversão de 97%, a hidrogenação do 2-penteno utilizando o ligante **L4** apresentou rendimento cromatográfico em *cis*-2-penteno de 72% (Figura 28 (a)). Após 2 h de reação observou-se uma queda na seletividade de 92% para 75% (Figura 28 (b)). Ao contrário dos sistemas descritos anteriormente contendo ligantes, esse sistema foi o que apresentou a maior queda de seletividade no produto *cis*.



**Figura 28.** Hidrogenação do 2-pentino em  $BMI \cdot BF_4$  com 4 bar de  $H_2$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) estabilizadas por **L4**. (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos.

Além disso, foram realizadas 6 recargas de substrato para esse sistema para se observar a reciclagem das nanopartículas de paládio (Figura 29). Pôde-se observar que mesmo após 6 recargas o sistema não apresentou perda significativa de atividade e que a primeira corrida se mostrou levemente menos ativa do que as demais.

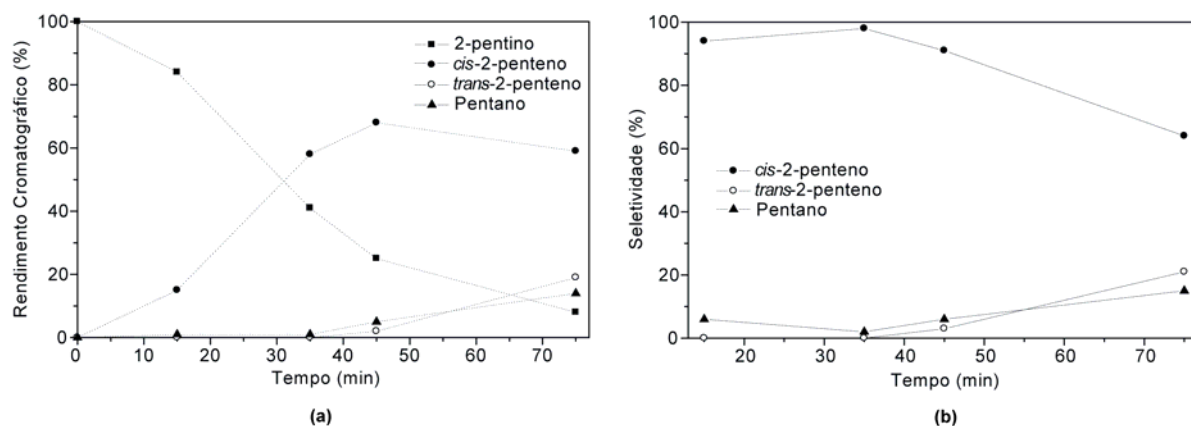


**Figura 29.** Curvas de conversão da hidrogenação do 2-pentino em  $BMI \cdot BF_4$  com 4 bar de  $H_2$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) estabilizadas por **L4**, mostrando a reciclagem do catalisador.

O ligante **L5** não se mostrou tão seletivo se comparado aos demais ligantes empregados, mas mesmo assim apresentou um rendimento para o produto *cis* de 59% (Figura 30 (a)), três

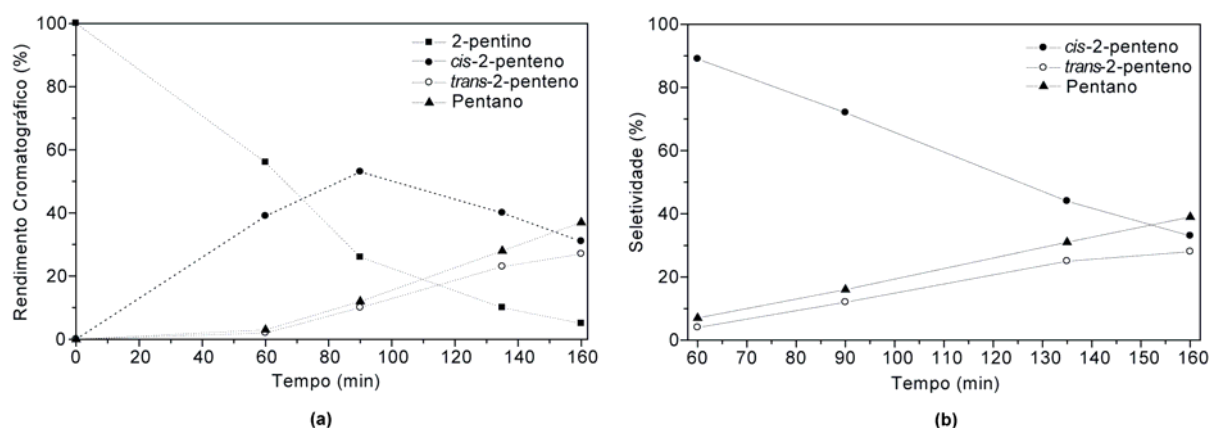


vezes maior do que quando ligantes não foram empregados. Através do gráfico seletividade *versus* tempo (Figura 30 (b)), pôde-se observar uma queda significativa na seletividade em *cis*-2-penteno após 45 minutos de reação (91% para 64%).



**Figura 30.** Hidrogenação do 2-penteno em  $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$  com 4 bar de  $\text{H}_2$  utilizando NPs de  $[\text{Pd}(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) estabilizadas por L5. (a) Rendimento cromatográfico (%) *versus* tempo (min) e (b) Seletividade (%) *versus* tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos.

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos em meio bifásico com um sistema heterogêneo clássico, foram realizados ensaios utilizando Pd/C em  $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$ . Observou-se que após aproximadamente 3 h de reação houve uma conversão de 95% de substrato em produtos, sendo que o rendimento cromatográfico de *cis*-2-penteno foi de apenas 31% (Figura 31 (a)). Observou-se também o decréscimo da seletividade no produto *cis* com o tempo de reação (Figura 31 (b)). Assim, pode-se concluir que os sistemas paládio-ligante estudados mostraram-se mais eficientes na hidrogenação parcial de alcinos do que os sistemas heterogêneos clássicos e do que o sistema sem a presença de ligantes.



**Figura 31.** Hidrogenação do 2-pentino em BMI·BF<sub>4</sub> com 4 bar de H<sub>2</sub> utilizando Pd/C (substrato/Pd = 1064). (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos.

As conversões e seletividades das reações discutidas anteriormente são apresentadas na Tabela 5, bem como, o número de rotação (TON) para cada teste. O TON foi calculado de duas formas: (i) pela quantidade de Pd utilizado em cada reação e (ii) pela quantidade de Pd presente na superfície da nanopartícula utilizada.

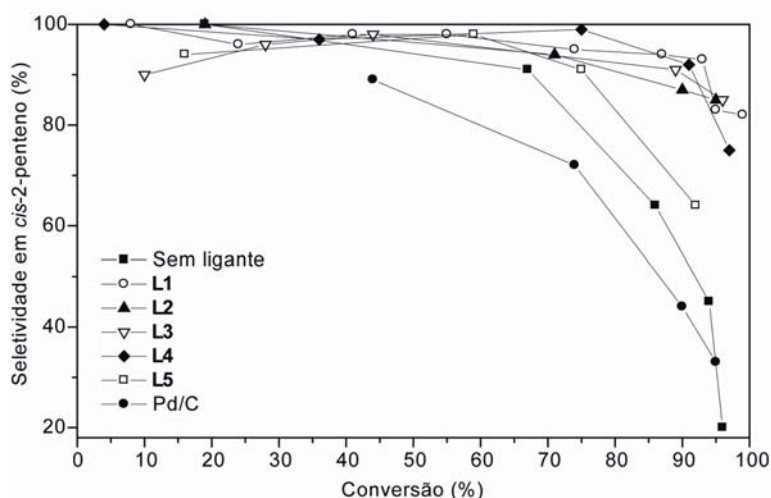
**Tabela 5.** Resultados catalíticos para a hidrogenação do 2-pentino.

Entrada	Ligante	Tempo (min)	Conversão (%)	Seletividade (%)			TON
				cis-2-pentino	trans-2-pentino	Pentano	
1	Sem ligante	60	96	20	28	52	1021(12766)
2*	Sem ligante	160	95	33	28	39	1011
3	<b>L1</b>	180	99	82	9	9	1053(3397)
4	<b>L2</b>	45	95	85	10	5	1011(2527)
5	<b>L3</b>	105	95	87	6	7	1011
6	<b>L4</b>	150	97	74	16	10	1032(2866)
7	<b>L5</b>	75	92	64	21	15	979(2966)

Condições reacionais: 2-pentino (10 mmol), [Pd(acac)(COD)]BF<sub>4</sub> (9,4 μmol), **L1-L2** (9,4 μmol) e **L3-L5** (18,8 μmol), BMI·BF<sub>4</sub> (1,0 g), P = 4 bar H<sub>2</sub>, T = 40 °C. \*Pd/C (0,0200 g (9,4 μmol Pd)). Seletividade = rendimento cromatográfico/conversão. TON = mol substrato convertido em produto/mol Pd. Valores entre parênteses = mol substrato convertido em produto/mol Pd na superfície da nanopartícula.

Comparando-se as entradas 1 e 2 com as entradas 3-7 pode-se observar que a presença de ligantes ionofílicos influencia na seletividade da hidrogenação de alcinos. De fato, os ligantes acabam controlando o acesso do produto *cis* à nanopartícula de paládio evitando, assim, a isomerização do alceno e a hidrogenação total do substrato. Com relação ao número de rotação, todos os sistemas apresentaram praticamente o mesmo TON considerando a quantidade total de Pd empregada. Quando esse valor foi calculado considerando a quantidade de Pd presente na superfície de cada nanopartícula, o sistema que apresentou o maior tamanho de partícula (entrada 1, Tabela 3), apresentou o maior TON (entrada 1, Tabela 5), o que está de acordo com o esperado, já que partículas maiores apresentam menor quantidade de paládio exposto.

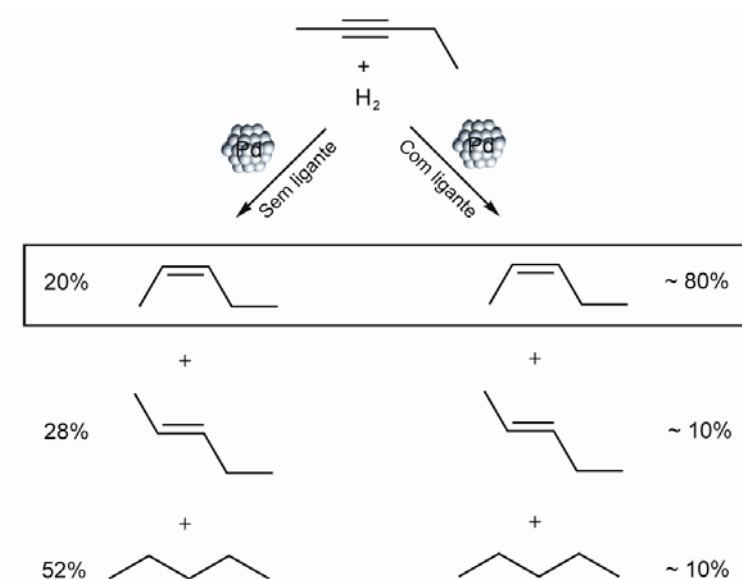
Na Figura 32 pode-se visualizar como varia a seletividade em *cis*-2-penteno em função da conversão para todos os sistemas estudados. Claramente observa-se que o sistema sem ligante (■) e o sistema utilizando Pd/C (●) mostraram-se menos seletivos para o produto *cis*. Dentre os ligantes empregados o sistema contendo o ligante L5 (□) foi o que apresentou a menor seletividade para o produto *cis*.



**Figura 32.** Seletividade para o *cis*-2-penteno em função da conversão para as reações de hidrogenação.

A Figura 33 representa uma visão global dos resultados obtidos na hidrogenação do 2-pentino em  $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$  com e sem ligantes. Claramente pôde-se observar ao longo dos estudos uma preferência ao produto cinético quando NPs de  $[\text{Pd}(0)]_n$  estabilizadas por ligantes foram empregadas, provavelmente devido ao impedimento promovido pelos ligantes, o que

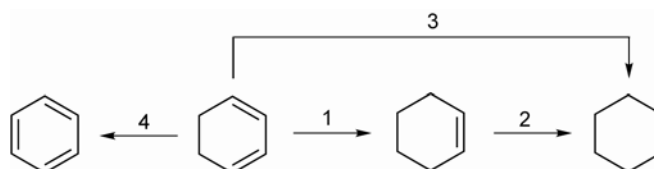
dificultou a coordenação do *cis*-2-penteno e inibiu a formação do produto termodinâmico e do alceno.



**Figura 33.** Esquema que descreve a seletividade no produto *cis*-2-penteno para a hidrogenação do 2-pentino com e sem ligantes em  $BMI \cdot BF_4$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$ .

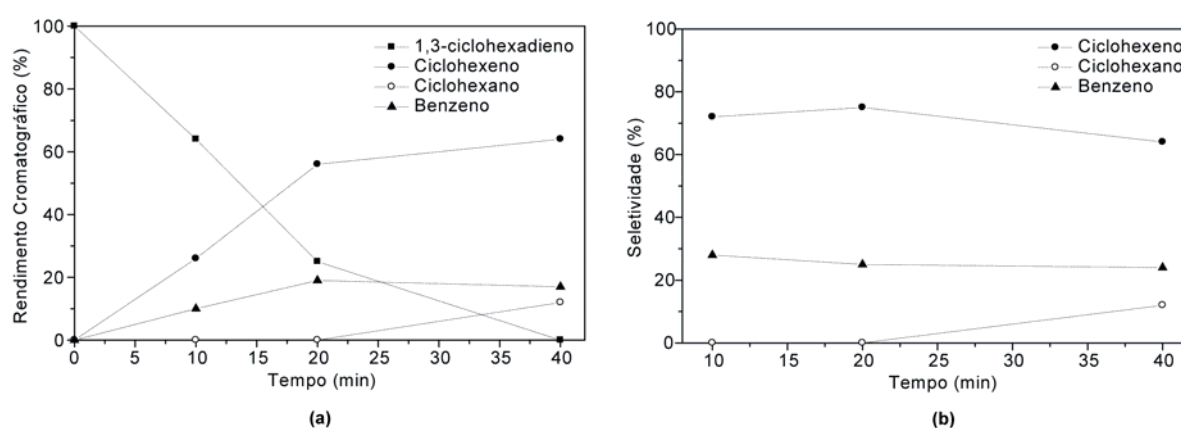
#### 5.4.1. Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno

A hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno pode gerar 3 produtos: o ciclohexeno, o ciclohexano e o benzeno (Figura 34). O benzeno é um produto característico da desproporção do substrato. Inicialmente ocorre a coordenação de duas moléculas de ciclohexadieno à superfície da nanopartícula e, a seguir, ocorre a formação de uma molécula de ciclohexeno e uma molécula de benzeno. Portanto, esse tipo de reação é característico de reações de superfície, já que a formação do produto aromático só é possível através da coordenação de duas moléculas do dieno. A isomerização do substrato para 1,4-ciclohexadieno não foi observada nas reações.



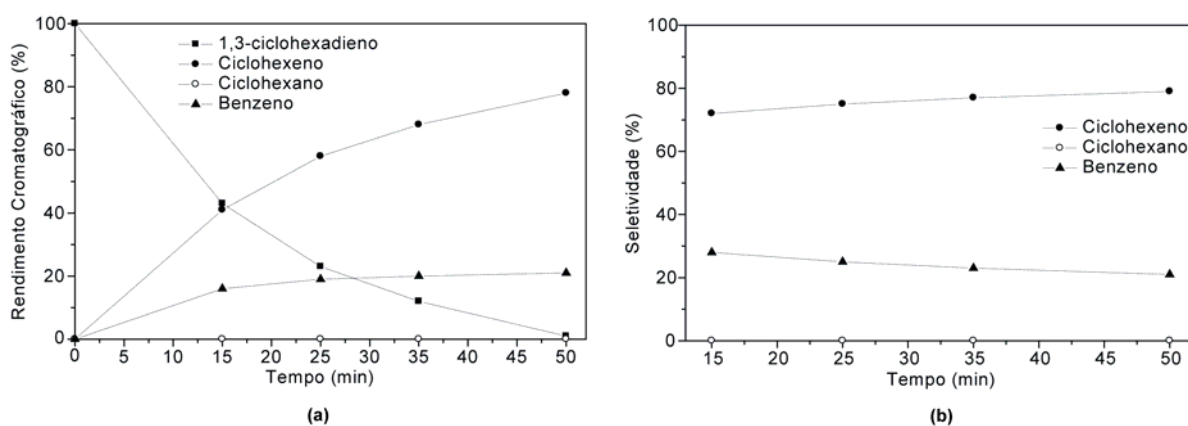
**Figura 34.** Esquema de hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno.

Foram realizadas reações de hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno utilizando as nanopartículas de paládio sintetizadas nesse trabalho. Inicialmente realizou-se a reação utilizando as nanopartículas de  $[Pd(0)]_n$  na presença apenas do líquido iônico BMI·BF<sub>4</sub>. Pôde-se observar que após 40 minutos de reação e uma conversão de 99% o rendimento cromatográfico observado para o ciclohexeno foi de 64% (Figura 35 (a)). Pelo gráfico seletividade *versus* tempo (Figura 35 (b)) pôde-se observar que ao término da reação a seletividade em ciclohexeno foi de 65%, em ciclohexano foi de 12% a seletividade em benzeno foi de 23%.



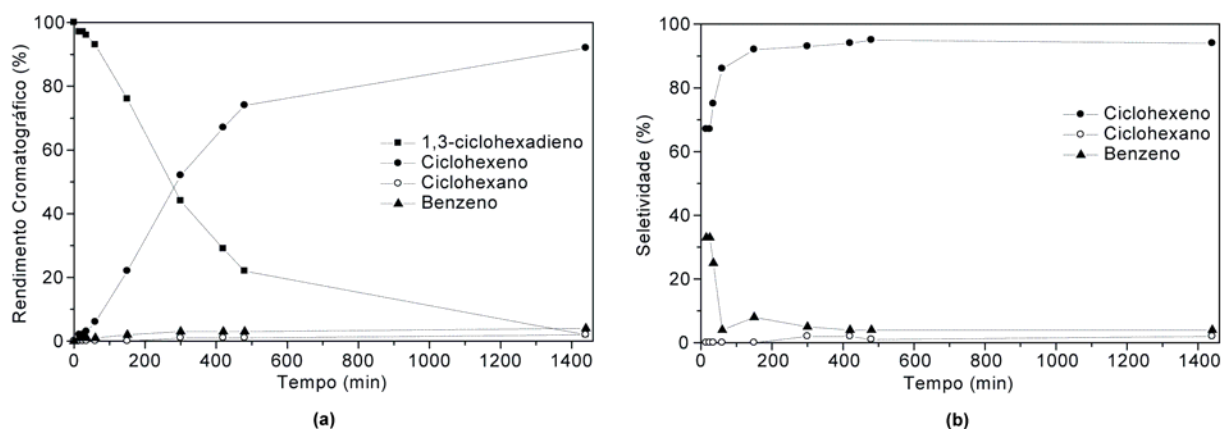
**Figura 35.** Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno em BMI·BF<sub>4</sub> com 4 bar de H<sub>2</sub> utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) sem ligantes. (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos.

Na presença do ligante nitrogenado **L2** as NPs de  $[Pd(0)]_n$  mostraram-se seletivas para o ciclohexeno (rendimento cromatográfico = 78%). Pode-se observar que o rendimento cromatográfico em benzeno manteve-se constante ao longo da reação, em torno de 20% (Figura 36 (a)), bem como, a seletividade nos produtos (Figura 36 (b)). Como foi discutido anteriormente, a formação de benzeno é característica de reações de superfície, o que indica o comportamento heterogêneo do sistema Pd-**L2**.



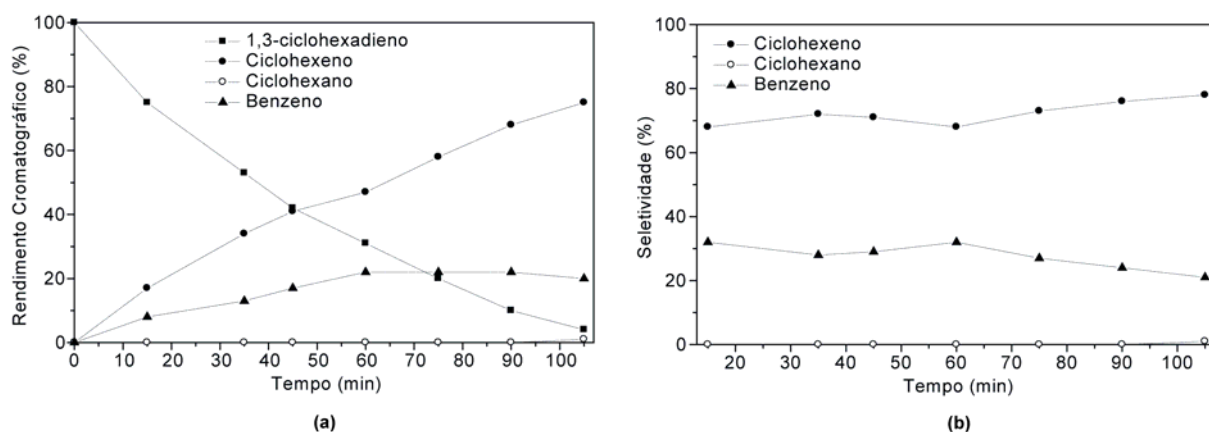
**Figura 36.** Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno em  $BMI \cdot BF_4$  com 4 bar de  $H_2$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) estabilizadas por **L2**. (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos.

Para o sistema contendo as NPs de  $[Pd(0)]_n$  estabilizadas pela fosfina ionofílica **L3** observou-se um comportamento interessante. O tempo para conversão total foi bastante elevado (24 h) e a formação de benzeno foi mínima (4%) (Figura 37 (a)). Este último é um forte indício de que esse sistema apresenta: (i) espécies homogêneas, já que a formação de benzeno, que é característica de espécies heterogêneas, foi muito baixa e o tempo para conversão total foi muito maior do que o observado para os sistemas apresentados anteriormente e/ou (ii) partículas muito pequenas (< 1 nm) que dificultam a coordenação de duas moléculas de 1,3-ciclohexadieno, conforme demonstrado por Chauvin *et al*<sup>53</sup> e discutido anteriormente (seção 2.4.), e acabam evitando a formação de benzeno.



**Figura 37.** Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno em  $BMI \cdot BF_4$  com 4 bar de  $H_2$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) estabilizadas por **L3**. (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos.

A hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno na presença de NPs estabilizadas pelo ligante fosforado **L4** apresentou uma seletividade em ciclohexeno de 78% a uma conversão de 96% (Figura 38 (b)). Além disso, a seletividade em todos os produtos manteve-se constante ao longo da reação. Nesse caso, observou-se formação de 21% de benzeno ao término da reação.



**Figura 38.** Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno em  $BMI \cdot BF_4$  com 4 bar de  $H_2$  utilizando NPs de  $[Pd(0)]_n$  (substrato/Pd = 1064) estabilizadas por **L4**. (a) Rendimento cromatográfico (%) versus tempo (min) e (b) Seletividade (%) versus tempo (min). Os pontos mostrados são uma média de três experimentos.

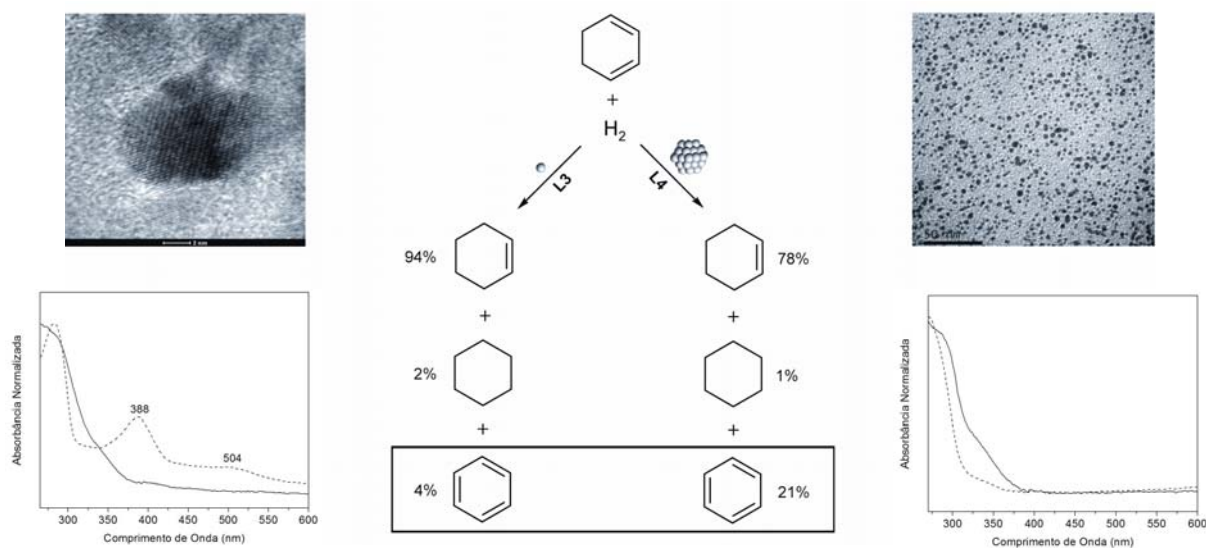
Na Tabela 6 estão apresentadas as conversões e seletividades para a hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno, bem como, os números de rotação (TON) para esses sistemas.

**Tabela 6.** Resultados catalíticos para a hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno.

Entrada	Ligante	Tempo (min)	Conversão (%)	Seletividade (%)			TON
				Ciclohexeno	Ciclohexano	Benzeno	
1	Sem ligante	40	99	65	12	23	1064(13165)
2	<b>L2</b>	50	99	79	0	21	1053(2633)
3	<b>L3</b>	1440	98	94	2	4	1043
4	<b>L4</b>	105	96	78	1	21	1021(2837)
5	Neocuproína	90	97	77	1	22	1032

Condições reacionais: 1,3-ciclohexadieno (10 mmol), [Pd(acac)(COD)]BF<sub>4</sub> (9,4 μmol), **L2** (9,4 μmol) e **L3-L4** (18,8 μmol), BMI·BF<sub>4</sub> (1,0 g), P = 4 bar H<sub>2</sub>, T = 40 °C. Seletividade = rendimento cromatográfico/conversão. TON = mol substrato convertido em produto/mol Pd. Valores entre parênteses = mol substrato convertido em produto/mol Pd na superfície da nanopartícula.

Como se pode observar, o ligante **L3** foi o que apresentou a melhor seletividade em ciclohexeno (94%) e a menor seletividade para benzeno (4%). Considerando que todos os sistemas, exceto o sistema Pd-**L3**, apresentaram seletividades moderadas de benzeno (~ 25%), pode-se inferir que o sistema contendo o ligante **L3** apresenta características de catálise homogênea, o que pode explicar, de certa forma, o espectro de UV-vis demonstrado anteriormente (Figura 20). Na Figura 39 está demonstrado como ocorre a hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno utilizando NPs de [Pd(0)]<sub>n</sub> na presença dos ligantes **L3** e **L4**.



**Figura 39.** Esquema que descreve a seletividade em benzeno para a hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno na presença do ligante **L3** e do ligante **L4**.



Também foram realizados testes utilizando neocuproína como agente estabilizante para as nanopartículas de paládio. Essas partículas foram utilizadas na hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno e o que se pôde observar foi que as seletividades obtidas (entrada 5, Tabela 6) foram semelhantes ao sistema contendo o ligante ionofílico **L3** (entrada 2, Tabela 6). No entanto, análises realizadas através de um detector de nitrogênio indicaram que a fase orgânica da reação (coloração amarelada) apresentou uma quantidade de nitrogênio de 341 ppm, o que indica que houve lixiviação do ligante não ionofílico para essa fase. Ao contrário, quando o ligante ionofílico **L3** foi empregado na hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno a fase orgânica permaneceu incolor ao longo da reação e a quantidade de nitrogênio determinada foi de apenas 37 ppm. Considerando que a quantidade de nitrogênio presente no substrato puro é de 57 ppm, pode-se concluir que não houve lixiviação do ligante ionofílico para a fase orgânica. Além disso, cabe ressaltar que a baixa quantidade de nitrogênio determinada nessa fase se comparada à quantidade presente no substrato puro, deve-se, provavelmente, a absorção das espécies nitrogenadas pelo líquido iônico.

#### 5.4.3. *Teste Difusional*

Um dos maiores problemas da catálise em líquidos iônicos é a baixa miscibilidade de gases como hidrogênio e monóxido de carbono e também substratos como olefinas que podem ocasionar problemas de transferência de massa. De fato, é comum que a cinética da hidrogenação bifásica seja determinada pela difusão dos reagentes no LI,<sup>69</sup> onde admite-se (usualmente) que a reação se processa.

Para verificar se a hidrogenação do 2-pentino estaria ou não sendo limitada pela solubilidade do substrato no LI, realizou-se uma reação utilizando 10 vezes menos líquido iônico (0,10 g). As condições reacionais empregadas foram: substrato (10 mmol), [Pd(acac)(COD)]BF<sub>4</sub> (9,4 μmol), P = 4 bar H<sub>2</sub>, T = 40 °C e **L3** (18,8 μmol). O tempo observado para uma conversão de 95% manteve-se o mesmo se comparado à reação utilizando uma quantidade superior de LI (entrada 5, Tabela 5). Nesse caso, pode-se concluir que a difusão do substrato no LI é rápida o suficiente para manter uma boa concentração do mesmo durante a reação, mostrando que a hidrogenação não está sendo limitada pela transferência do substrato para o líquido iônico.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho realizou-se a hidrogenação do 2-pentino e do 1,3-ciclohexadieno como sonda química na tentativa de verificar se os ligantes ionofílicos empregados estariam ou não contribuindo para o controle seletivo da reação catalítica. Para tal fim, fez-se a redução *in situ* do precursor metálico [Pd(acac)(COD)]BF<sub>4</sub> com hidrogênio molecular na presença de ligantes ionofílicos nitrogenados e fosforados em líquido iônico BMI·BF<sub>4</sub>. Nanopartículas dispersas e com pequenos tamanhos (2 a 4 nm) foram obtidas quando ligantes foram empregados. Ao passo que quando ligantes não foram utilizados na preparação das NPs observaram-se partículas maiores (em torno de 17 nm) e a precipitação das mesmas.

Observou-se também que a utilização de ligantes ionofílicos possibilita o controle seletivo na hidrogenação do 2-pentino, sendo que seletividades de até 87% puderam ser obtidas para o produto *cis*. Na hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno obtiveram-se seletividades de até 94% em ciclohexeno. Também, cabe ressaltar, que os sistemas empregados puderam ser reutilizados até 6 vezes sem perda considerável na atividade catalítica.

Além disso, pôde-se demonstrar que a reação de hidrogenação do 2-pentino não está sendo limitada pela transferência do substrato para o líquido iônico, visto que quando diminuiu-se a quantidade de BMI·BF<sub>4</sub> empregado a reação apresentou a mesma conversão em exatamente o mesmo tempo reacional.

Análises de <sup>31</sup>P RMN e UV-visível forneceram alguns indicativos de como os sistemas Pd-fosfinas se comportam. Através da interpretação dessas análises e dos resultados obtidos nas hidrogenações pôde-se demonstrar que o sistema Pd-L3 é formado, provavelmente, tanto por espécies homogêneas, quanto por espécies heterogêneas.

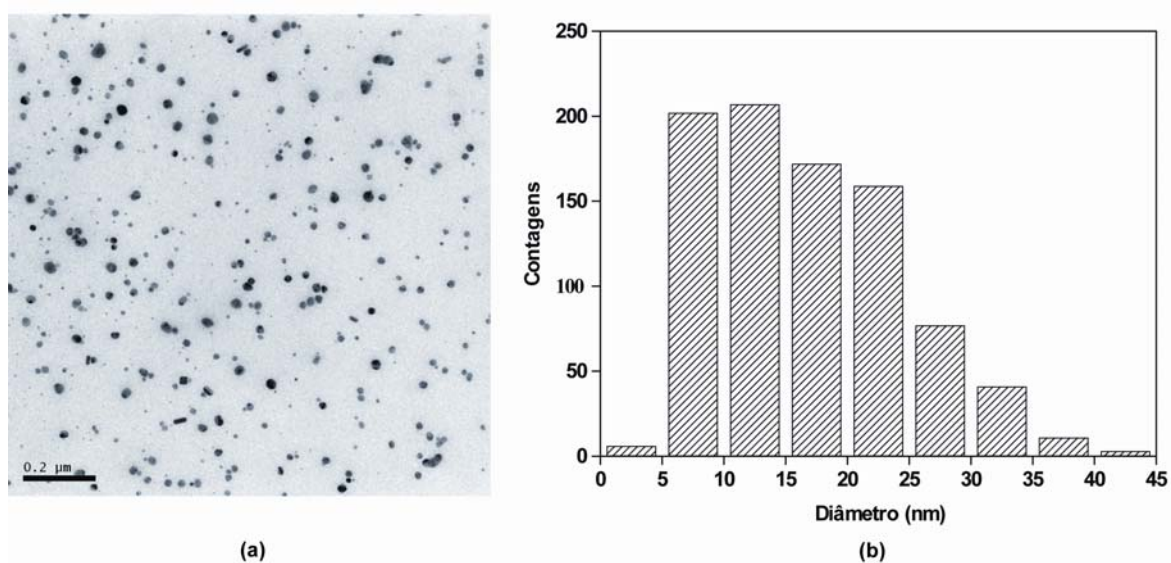
## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Belyakova, O. A.; Slovokhotov, Y. L. *Russ. Chem. Bul.* **2003**, *52*, 2299-2327.
- (2) Jortner, J.; Even, U.; Goldberg, A.; Schek, I.; Raz, T.; Levine, R. D. *Surf. Rev. Lett.* **1996**, *3*, 263-280.
- (3) Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584-7593.
- (4) Pellegatta, J. L.; Blandy, C.; Colliere, V.; Choukroun, R.; Chaudret, B.; Cheng, P.; Philippot, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *178*, 55-61.
- (5) Schulz, J.; Roucoux, A.; Patin, H. *Chem. Commun.* **1999**, 535-536.
- (6) Reetz, M. T.; Lohmer, G. *Chem. Commun.* **1996**, 1921-1922.
- (7) Aiken, J. D.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8803-8810.
- (8) Aiken, J. D.; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9545-9554.
- (9) Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757-3778.
- (10) Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2005**, *44*, 7852-7872.
- (11) Bonnemann, H.; Richards, R. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455-2480.
- (12) Ma, Z.; Yu, J.; Dai, S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 261-285.
- (13) Dupont, J. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1223-1231.
- (14) Dupont, J.; Scholten, J. D. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780-1804.
- (15) Consorti, C. S.; Aydos, G. L. P.; Ebeling, G.; Dupont, J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 237-240.
- (16) Hallett, J. P.; Welton, T. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508-3576.
- (17) Song, C. E. *Chem. Commun.* **2004**, 1033-1043.
- (18) Reich, R. A.; Stewart, P. A.; Bohaychick, J.; Urbanski, J. A. *Lubr. Eng.* **2003**, *59*, 16-22.
- (19) Anderson, J. L.; Armstrong, D. W. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 4851-4858.
- (20) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217-1219.
- (21) Chauvin, Y.; Musmann, L.; Olivier, H. *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1996**, *34*, 2698-2700.
- (22) Welton, T. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459-2477.
- (23) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667-3691.
- (24) Dupont, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341-350.
- (25) Neto, B. A. D.; Santos, L. S.; Nachtigall, F. M.; Eberlin, M. N.; Dupont, J. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2006**, *45*, 7251-7254.

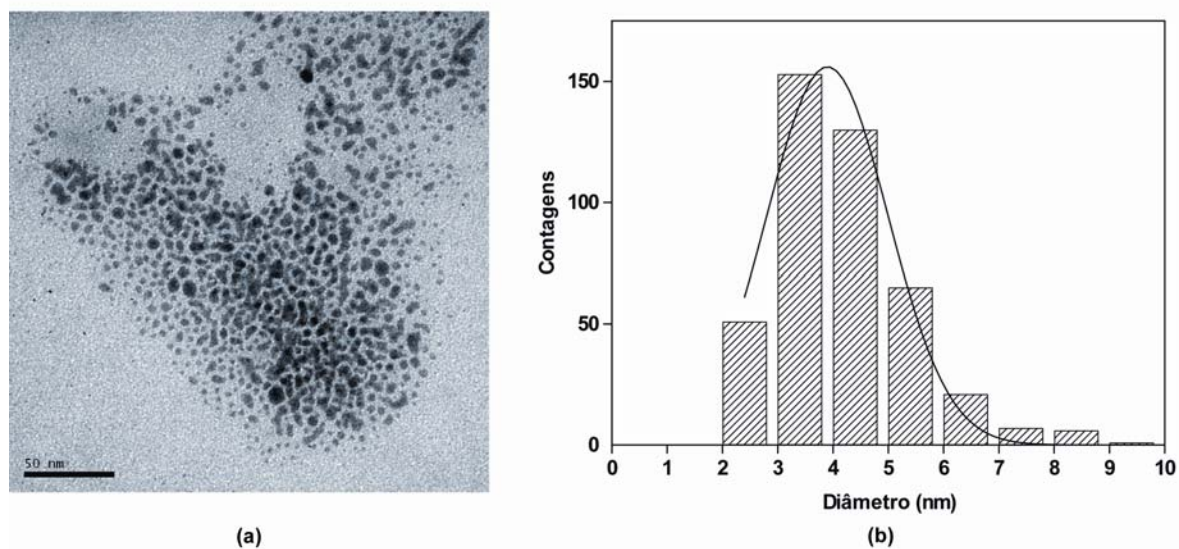
- (26) Gozzo, F. C.; Santos, L. S.; Augusti, R.; Consorti, C. S.; Dupont, J.; Eberlin, M. N. *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 6187-6193.
- (27) Neto, B. A. D.; Ebeling, G.; Goncalves, R. S.; Gozzo, F. C.; Eberlin, M. N.; Dupont, J. *Synthesis* **2004**, 1155-1158.
- (28) Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228-4229.
- (29) Migowski, P.; Zanchet, D.; Machado, G.; Gelesky, M. A.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6826-6833.
- (30) Gutel, T.; Santini, C. C.; Philippot, K.; Padua, A.; Pelzer, K.; Chaudret, B.; Chauvin, Y.; Basset, J. M. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3624-3631.
- (31) Torimoto, T.; Tsuda, T.; Okazaki, K.; Kuwabata, S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1196-1221.
- (32) Wender, H.; Migowski, P.; Feil, A. F.; de Oliveira, L. F.; Pechtl, M. H. G.; Leal, R.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13552-13557.
- (33) Zhao, D. B.; Fei, Z. F.; Ang, W. H.; Dyson, P. J. *Small* **2006**, *2*, 879-883.
- (34) Cassol, C. C.; Umpierre, A. P.; Machado, G.; Wolke, S. I.; Dupont, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3298-3299.
- (35) Scheeren, C. W.; Machado, G.; Dupont, J.; Fichtner, P. F. P.; Texeira, S. R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4738-4742.
- (36) Bernardi, F.; Scholten, J. D.; Fecher, G. H.; Dupont, J.; Morais, J. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *479*, 113-116.
- (37) Rubim, J. C.; Trindade, F. A.; Gelesky, M. A.; Aroca, R. F.; Dupont, J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19670-19675.
- (38) Scholten, J. D.; Ebeling, G.; Dupont, J. *Dalton Trans.* **2007**, 5554-5560.
- (39) Augustine, R. L.; O'Leary, S. T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *95*, 277-285.
- (40) Umpierre, A. P.; de Jesús, E.; Dupont, J. *Chemcatchem* **2011**, *3*, 1413-1418.
- (41) Teo, B. K.; Sloane, N. J. A. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4545-4558.
- (42) Jansat, S.; Picurelli, D.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Gomez, M.; Muller, G.; Lecante, P.; Chaudret, B. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 115-122.
- (43) Roucoux, A. *Top. Organomet. Chem.* **2005**, *16*, 261-279.
- (44) Wojtków, W.; Trzeciak, A. M.; Choukroun, R.; Pellegatta, J. L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *224*, 81-86.
- (45) Calo, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Cotugno, P. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2009**, *48*, 6101-6103.

- (46) Bellina, F.; Chiappe, C. *Molecules* **2010**, *15*, 2211-2245.
- (47) Leger, B.; Denicourt-Nowicki, A.; Olivier-Bourbigou, H.; Roucoux, A. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6531-6533.
- (48) Dykeman, R. R.; Yan, N.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 717-719.
- (49) Leger, B.; Denicourt-Nowicki, A.; Olivier-Bourbigou, H.; Roucoux, A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9090-9096.
- (50) Fonseca, G. S.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Alves, M. C. M.; Dupont, J. J. *Colloid Interface Sci.* **2006**, *301*, 193-204.
- (51) Leger, B.; Denicourt-Nowicki, A.; Olivier-Bourbigou, H.; Roucoux, A. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 984-987.
- (52) Denicourt-Nowicki, A.; Leger, B.; Roucoux, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13510-13517.
- (53) Huang, J.; Jiang, T.; Han, B. X.; Gao, H. X.; Chang, Y. H.; Zhao, G. Y.; Wu, W. Z. *Chem. Commun.* **2003**, 1654-1655.
- (54) Umpierre, A. P.; Machado, G.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1404-1412.
- (55) Campbell, P. S.; Santini, C. C.; Bayard, F.; Chauvin, Y.; Colliere, V.; Podgorsek, A.; Costa Gomes, M. F.; Sa, J. J. *Catal.* **2010**, *275*, 99-107.
- (56) Crespo-Quesada, M.; Dykeman, R. R.; Laurency, G.; Dyson, P. J.; Kiwi-Minsker, L. J. *Catal.* **2011**, *279*, 66-74.
- (57) Venkatesan, R.; Pechtl, M. H. G.; Scholten, J. D.; Pezzi, R. P.; Machado, G.; Dupont, J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3030-3036.
- (58) Snelders, D. J. M.; Yan, N.; Gan, W.; Laurency, G.; Dyson, P. J. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 201-207.
- (59) González-Gálvez, D.; Nolis, P.; Philippot, K.; Chaudret, B.; van Leeuwen, P. W. N. M. *ACS Catalysis* **2012**, 317-321.
- (60) Teschner, D.; Vass, E.; Hävecker, M.; Zafeirotos, S.; Schnörch, P.; Sauer, H.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Chamam, M.; Wootsch, A.; Canning, A. S.; Gamman, J. J.; Jackson, S. D.; McGregor, J.; Gladden, L. F. *J. Catal.* **2006**, *242*, 26-37.
- (61) Arndt, L. W.; Bancroft, B. T.; Darensbourg, M. Y.; Janzen, C. P.; Kim, C. M.; Reibenspies, J.; Varner, K. E.; Youngdahl, K. A. *Organometallics* **1988**, *7*, 1302-1309.
- (62) Frankel, E. N.; Butterfield, R. O. *The Journal of Organic Chemistry* **1969**, *34*, 3930-3936.

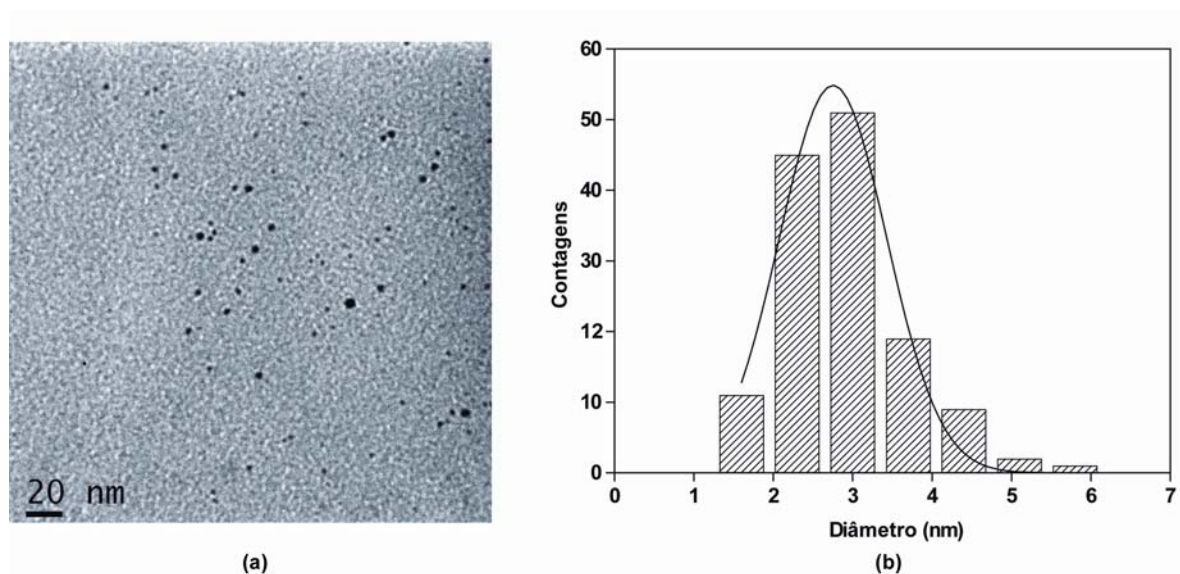
- (63) Allen, J.; Rosenberg, E.; Karakhanov, E.; Kardashev, S. V.; Maximov, A.; Zolotukhina, A. *Appl. Organomet. Chem.* **2011**, *25*, 245-254.
- (64) Seregina, M. V.; Bronstein, L. M.; Platonova, O. A.; Chernyshov, D. M.; Valetsky, P. M.; Hartmann, J.; Wenz, E.; Antonietti, M. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 923-931.
- (65) Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 243-248.
- (66) White, D. A.; Doyle, J. R.; Lewis, H. In *Inorganic Syntheses*; Cotton, F. A., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 2007; Vol. XIII; pp 55-65.
- (67) Berg, Katja E.; Tran, A.; Raymond, Mary K.; Abrahamsson, M.; Wolny, J.; Redon, S.; Andersson, M.; Sun, L.; Styring, S.; Hammarström, L.; Toftlund, H.; Åkermark, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 1019-1029.
- (68) García-Antón, J.; Axet, M. R.; Jansat, S.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Pery, T.; Buntkowsky, G.; Limbach, H.-H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2074-2078.
- (69) Fonseca, G. S.; Domingos, J. B.; Nome, F.; Dupont, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *248*, 10-16.



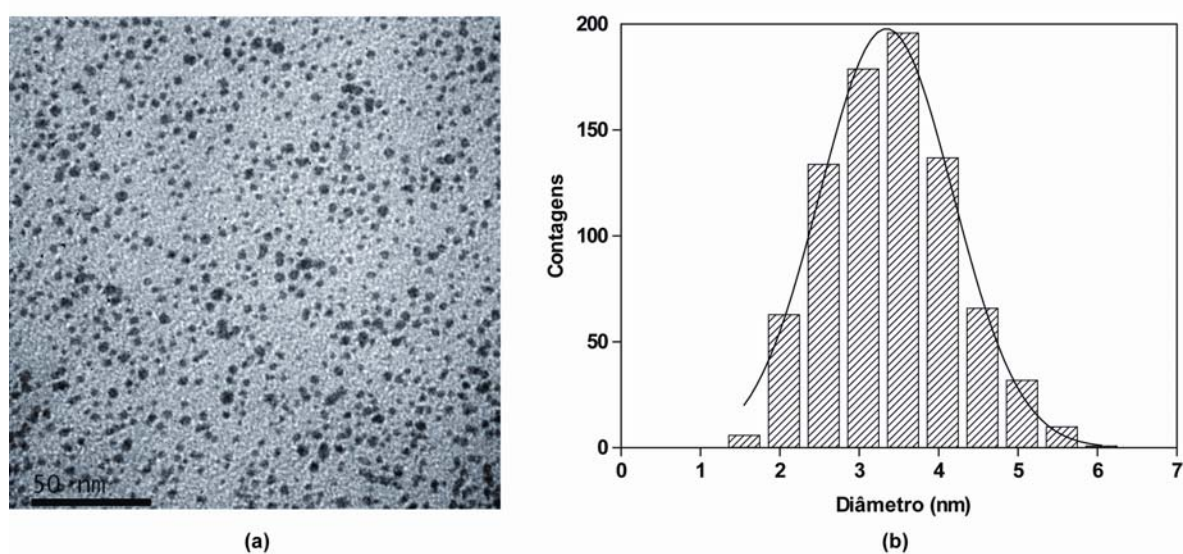
**Anexo 1.** (a) Micrografia obtida através da análise de MET mostrando as nanopartículas de  $[Pd(0)]_n$  preparadas em  $BMI \cdot BF_4$ ; (b) Histograma ilustrando a distribuição de tamanho das nanopartículas de  $[Pd(0)]_n$ .



**Anexo 2.** (a) Micrografia obtida através da análise de MET mostrando as nanopartículas de  $[Pd(0)]_n$  estabilizadas pelo ligante ionofílico **LI** preparadas em  $BMI \cdot BF_4$ ; (b) Histograma ilustrando a distribuição de tamanho das nanopartículas de  $[Pd(0)]_n$ .

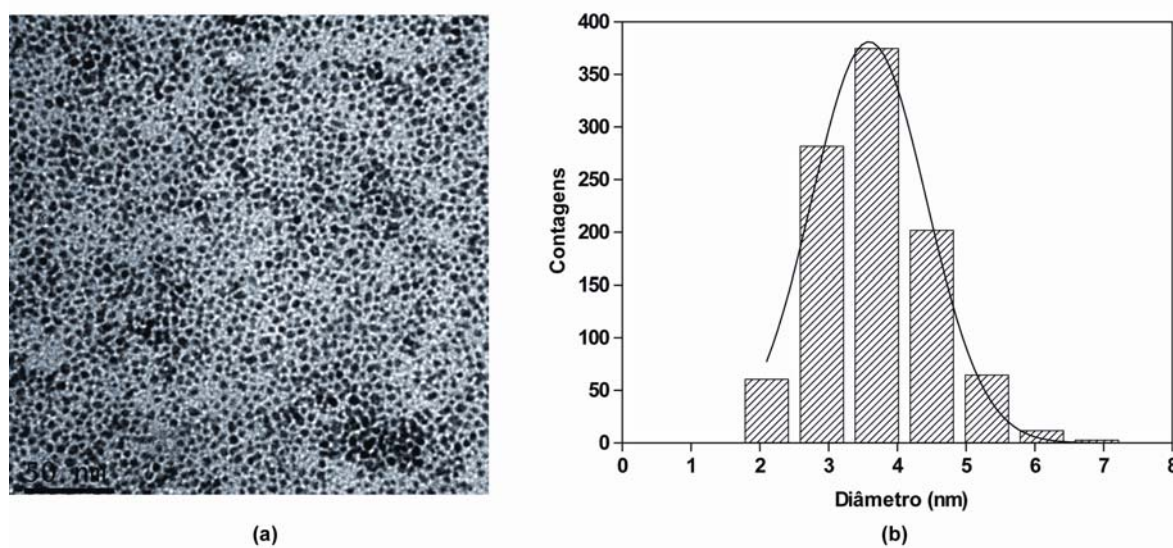


**Anexo 3.** (a) Micrografia obtida através da análise de MET mostrando as nanopartículas de  $[Pd(0)]_n$  estabilizadas pelo ligante ionofílico L2 preparadas em BMI-BF<sub>4</sub>; (b) Histograma ilustrando a distribuição de tamanho das nanopartículas de  $[Pd(0)]_n$ .

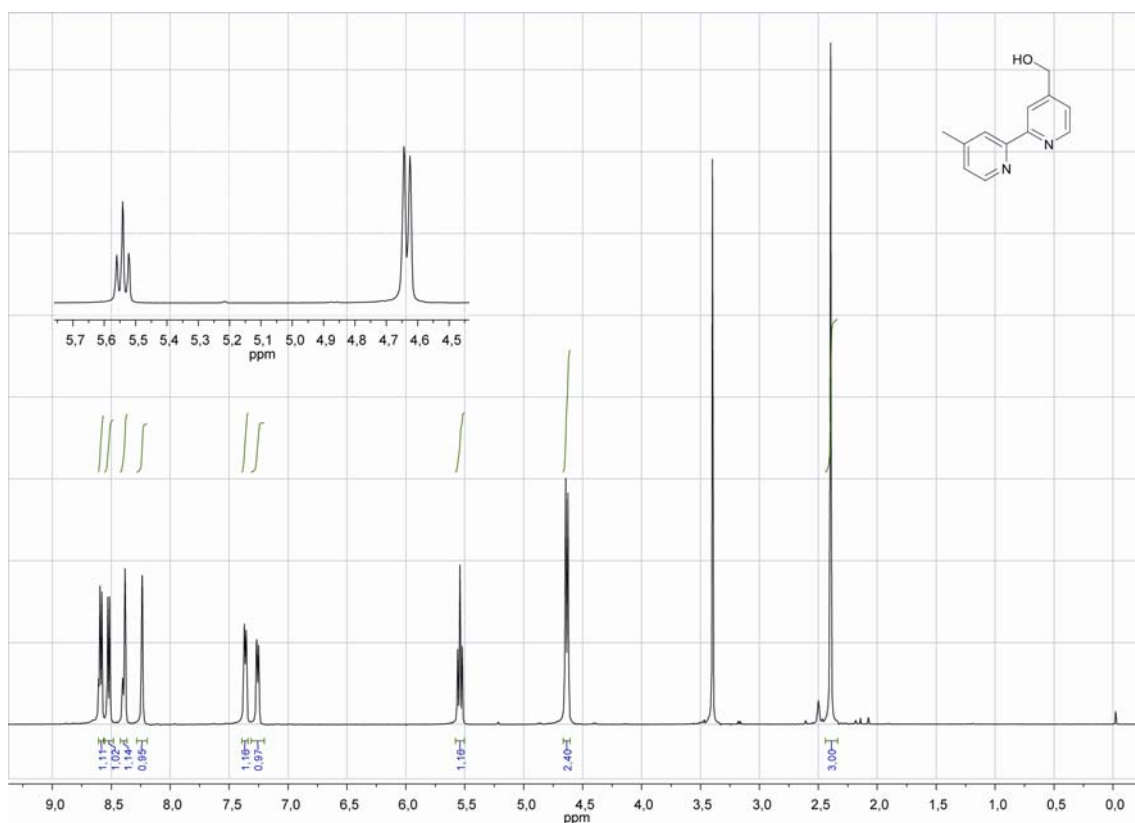


**Anexo 4.** (a) Micrografia obtida através da análise de MET mostrando as nanopartículas de  $[Pd(0)]_n$  estabilizadas pelo ligante ionofílico L4 preparadas em BMI-BF<sub>4</sub>; (b) Histograma ilustrando a distribuição de tamanho das nanopartículas de  $[Pd(0)]_n$ .

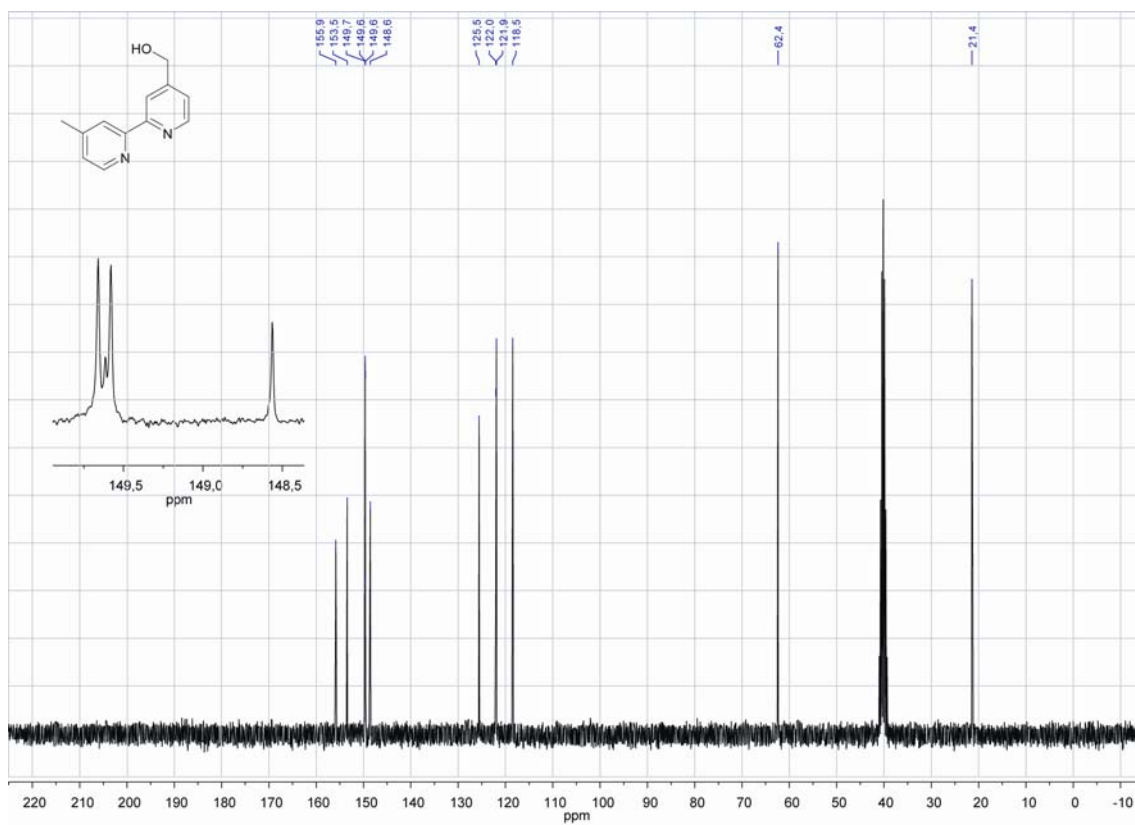




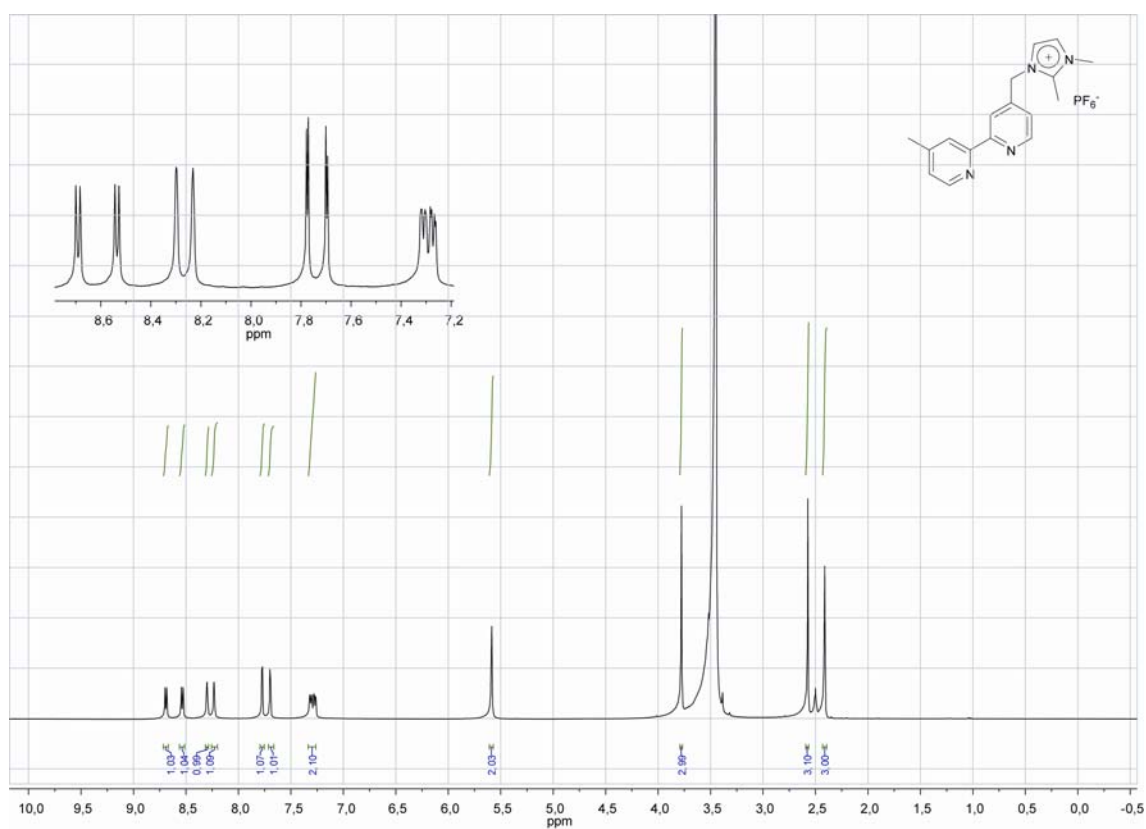
**Anexo 5. (a)** Micrografia obtida através da análise de MET mostrando as nanopartículas de  $[Pd(0)]_n$  estabilizadas pelo ligante ionofílico **L5** preparadas em  $BMI \cdot BF_4$ ; **(b)** Histograma ilustrando a distribuição de tamanho das nanopartículas de  $[Pd(0)]_n$ .



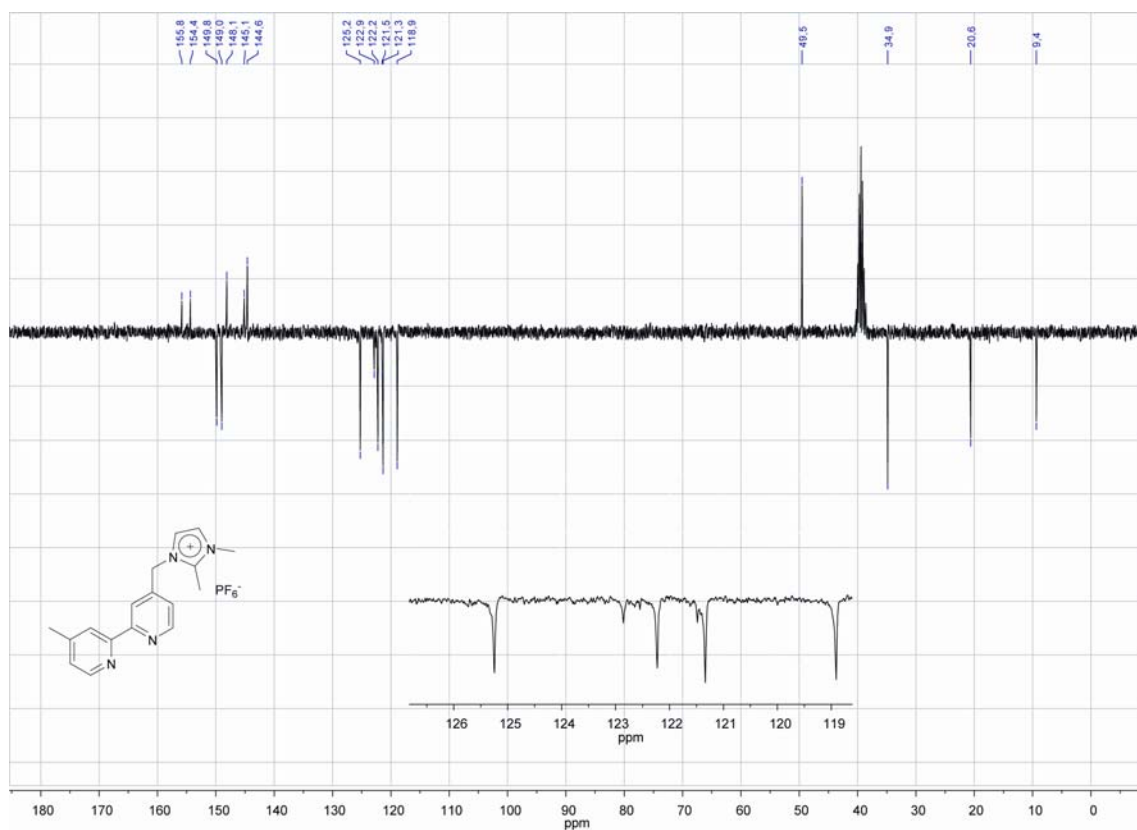
Anexo 6. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do monoálcool 2.



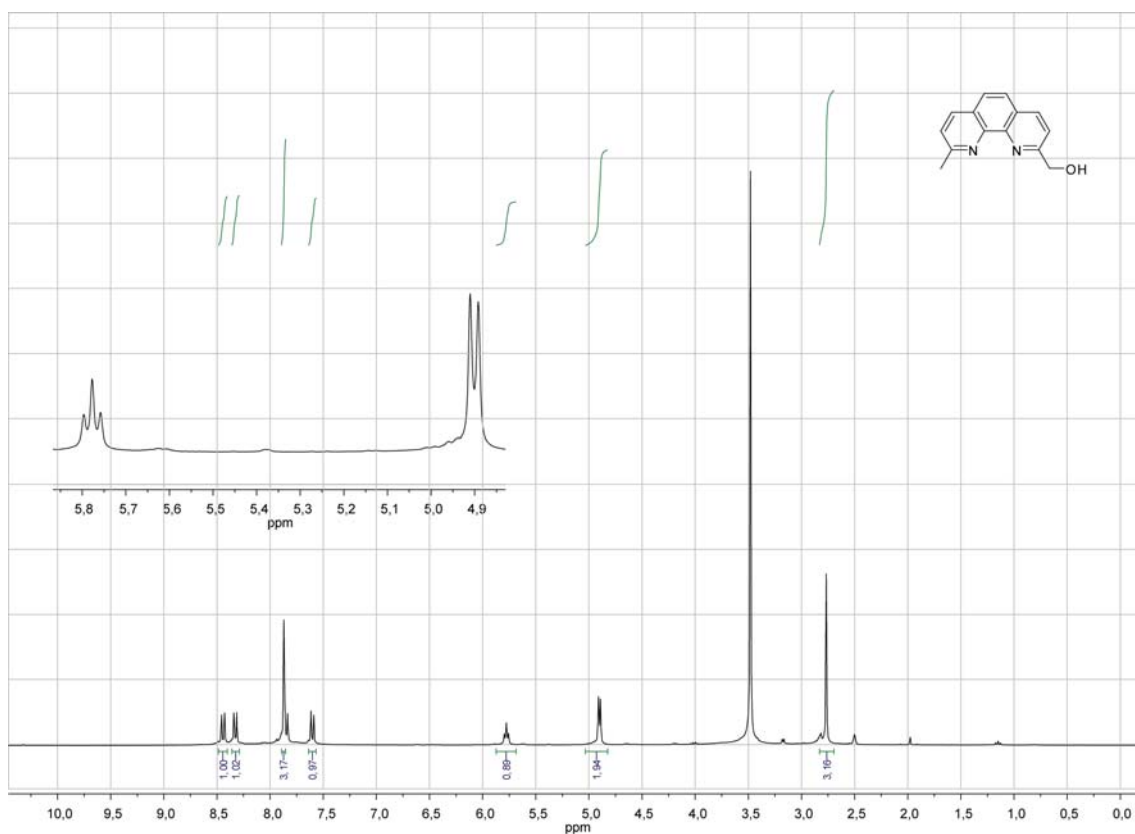
Anexo 7. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do monoálcool 2.



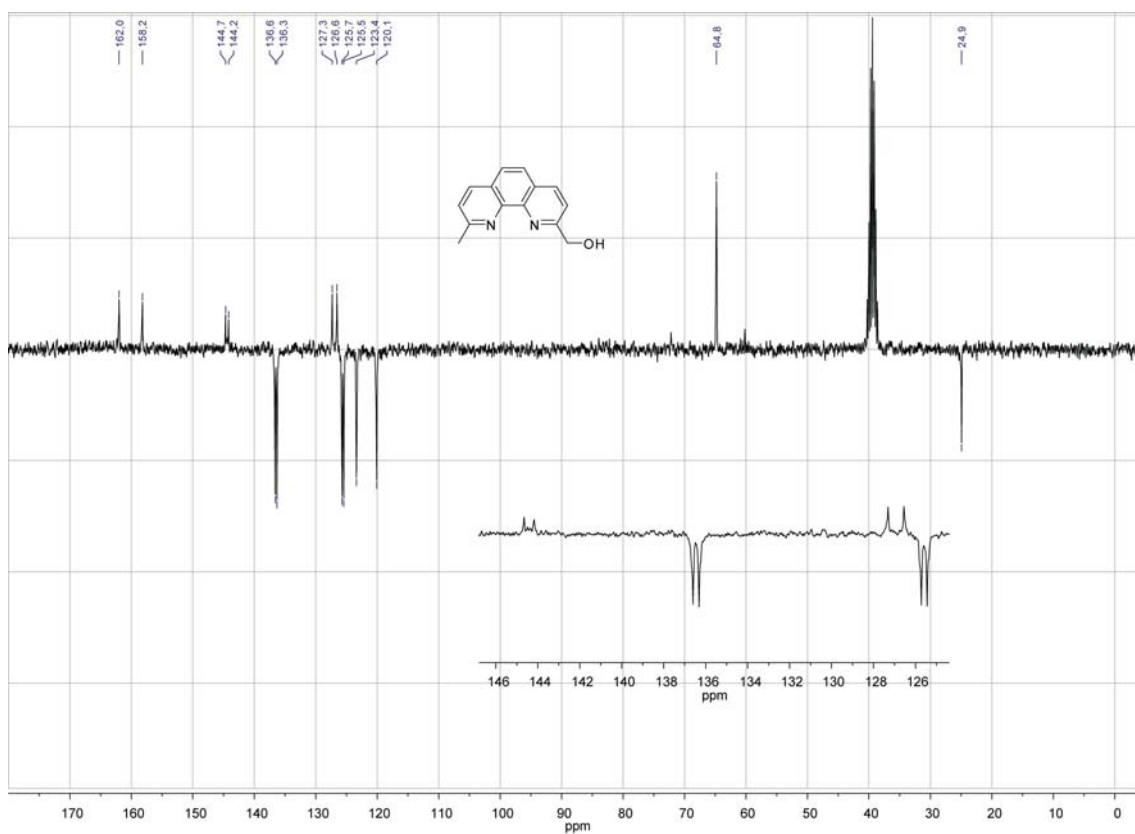
Anexo 8. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do ligante L1



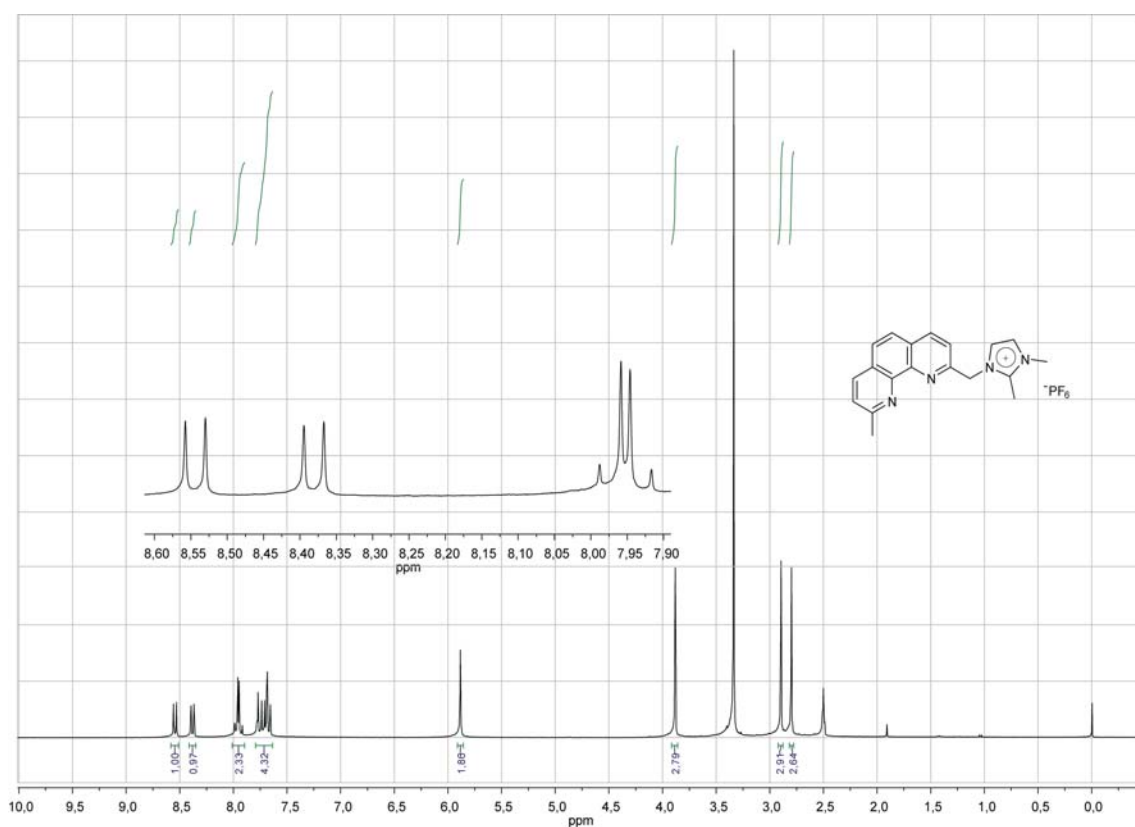
Anexo 9. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do ligante L1.



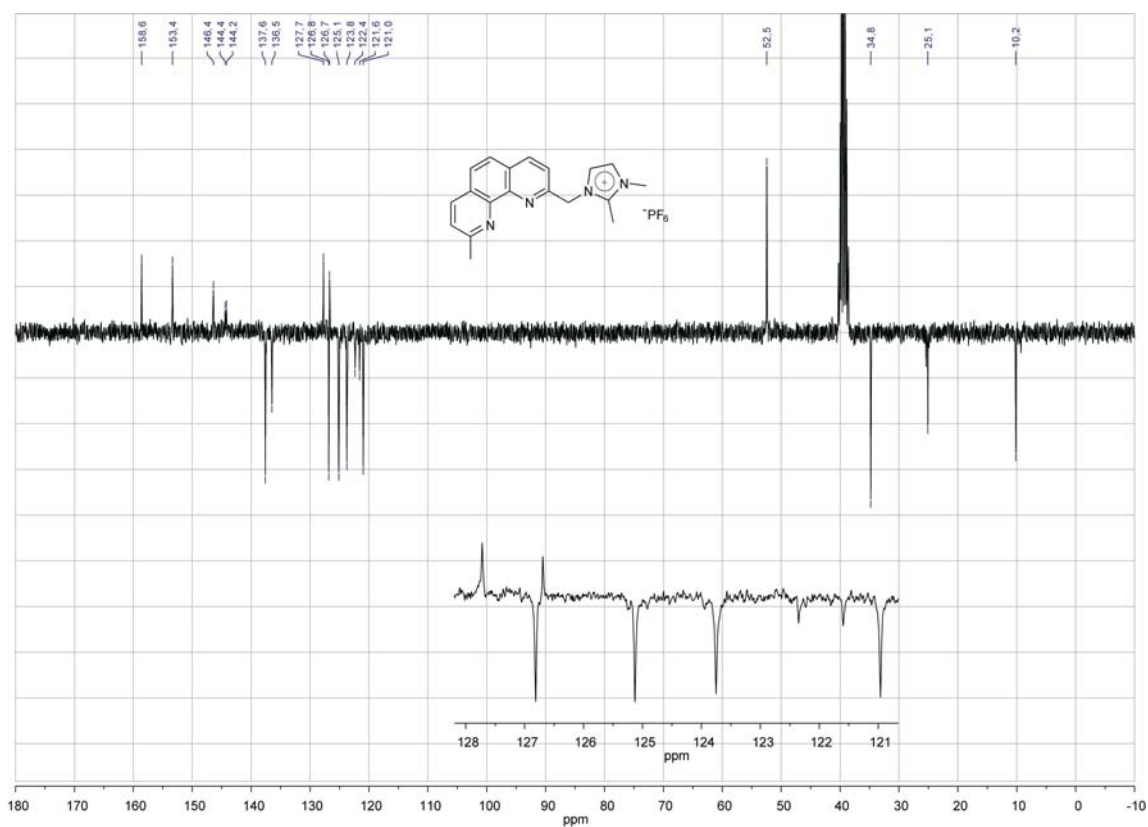
Anexo 10. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do monoálcool 4.



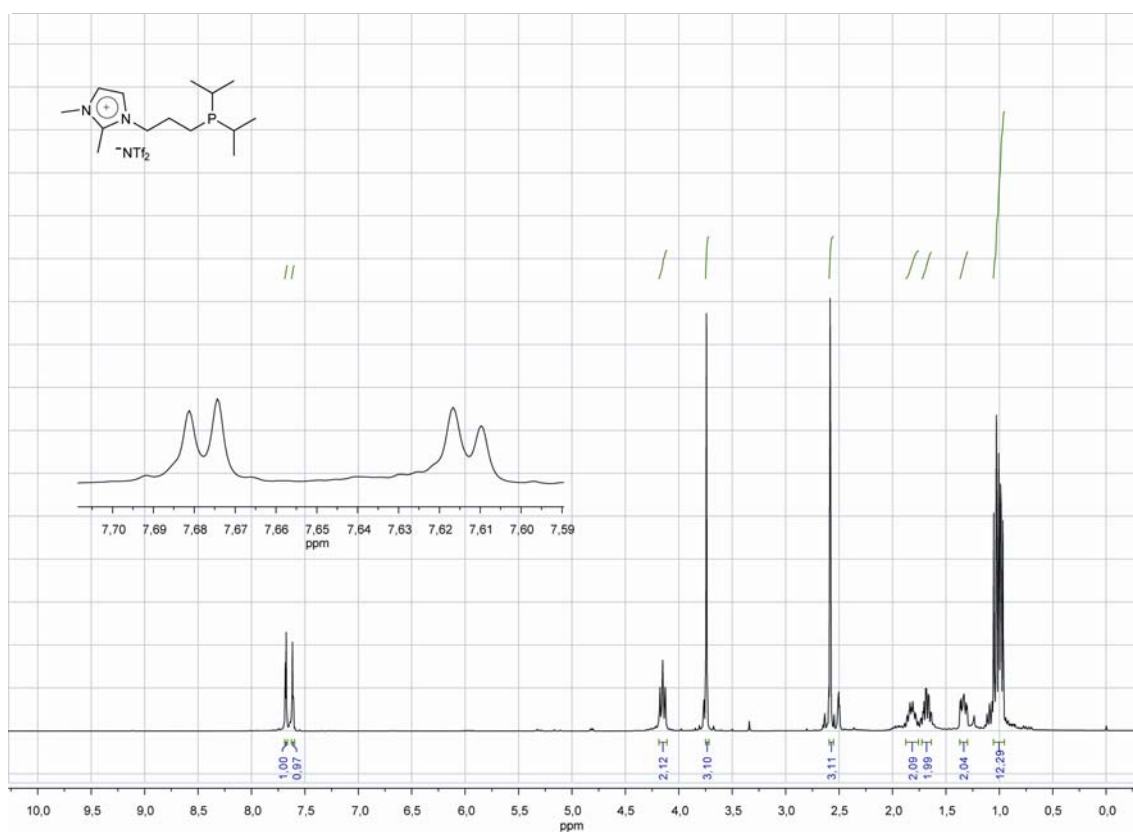
Anexo 11. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do monoálcool 4.



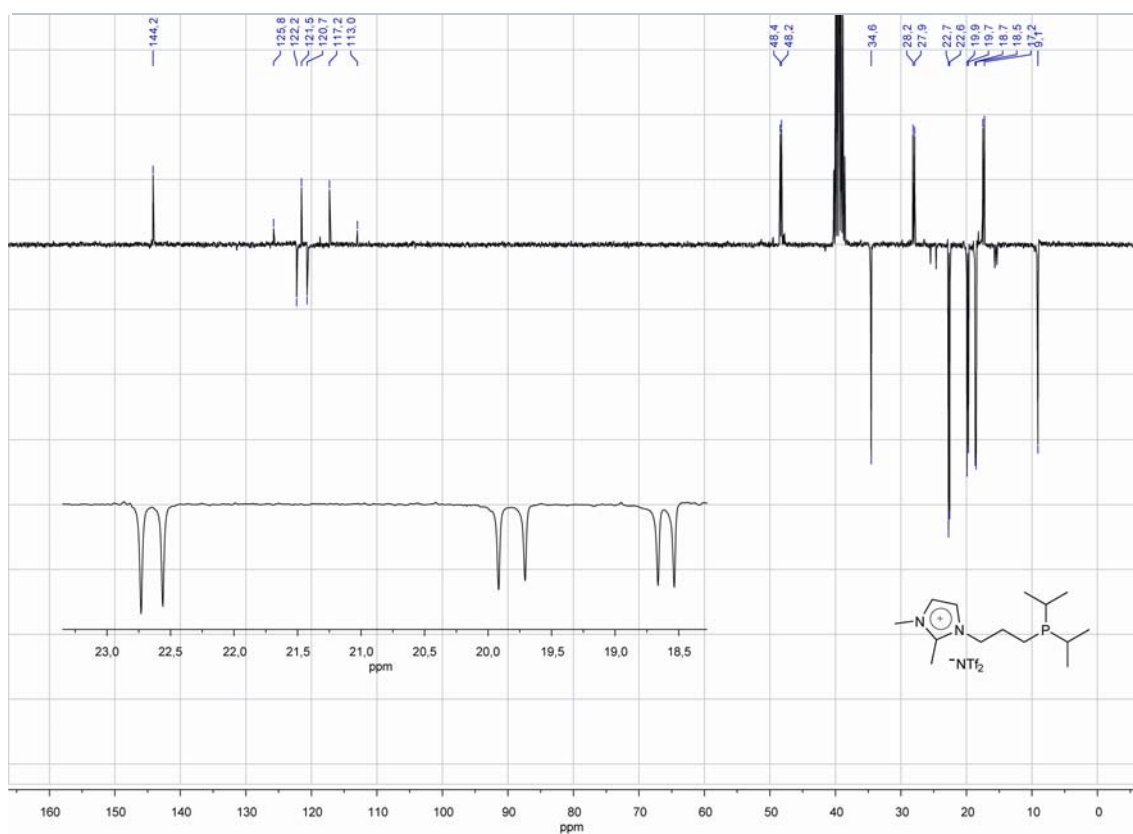
Anexo 12. Espectro de <sup>1</sup>H RMN do ligante L2.



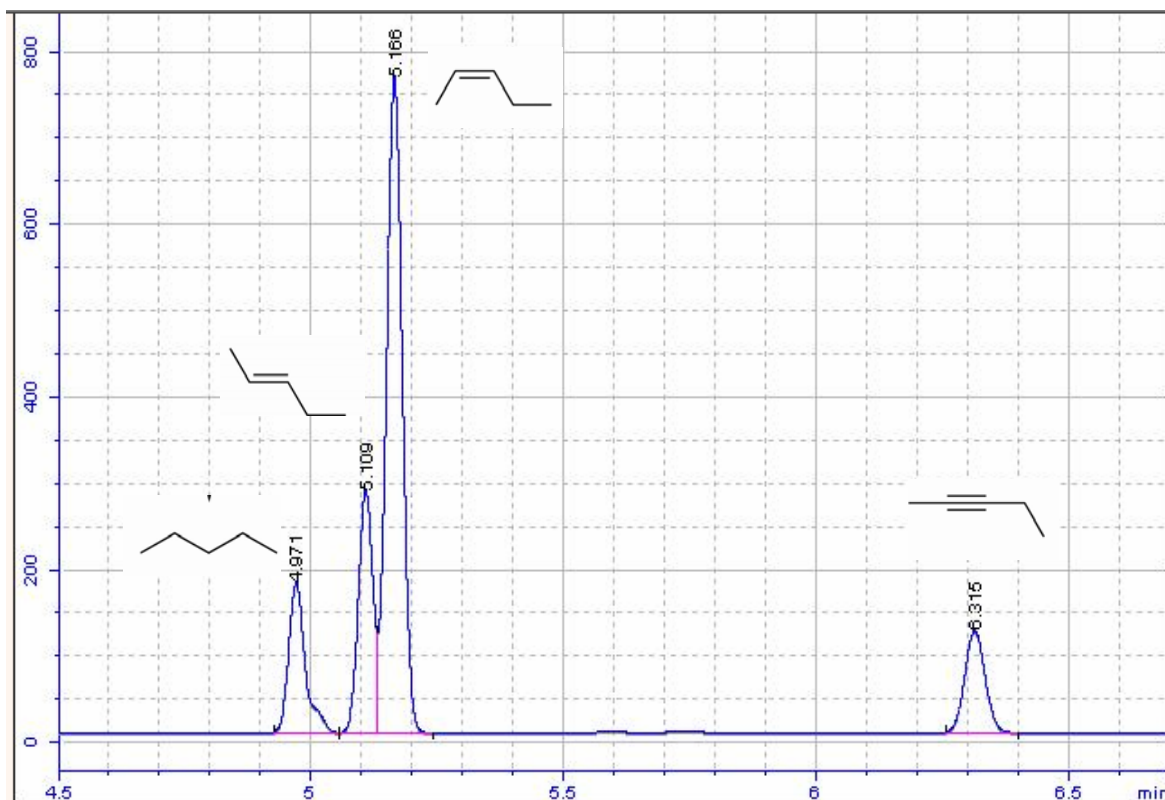
Anexo 13. Espectro de <sup>13</sup>C RMN do ligante L2.



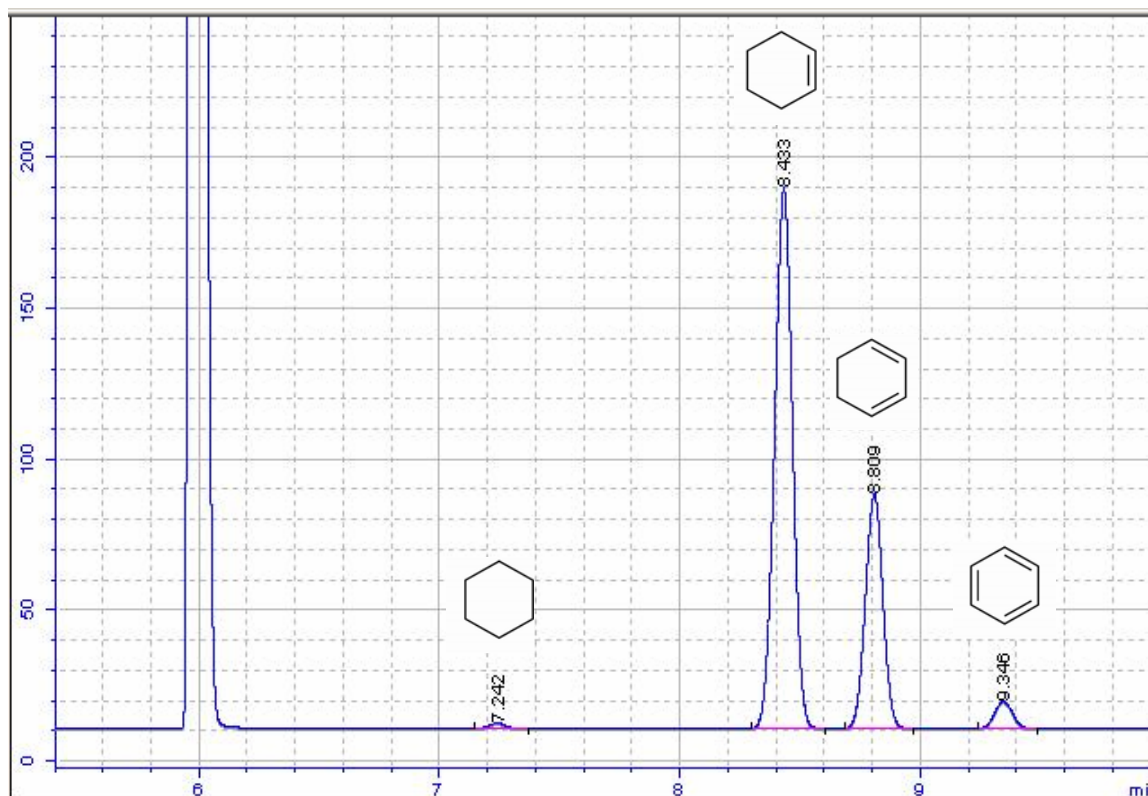
Anexo 14. Espectro de <sup>1</sup>H RMN do ligante L5.



Anexo 15. Espectro de <sup>13</sup>C RMN do ligante L5.



Anexo 16. Cromatograma típico obtido na hidrogenação do 2-pentino.



Anexo 17. Cromatograma típico obtido na hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno.