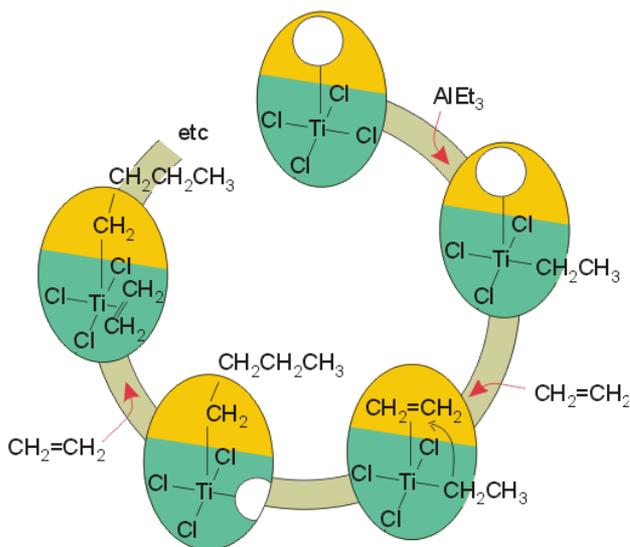
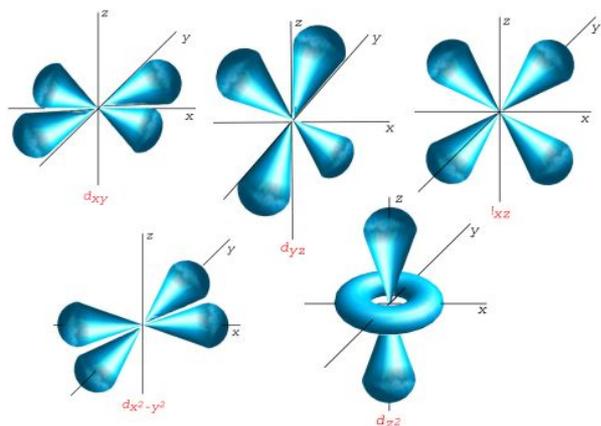
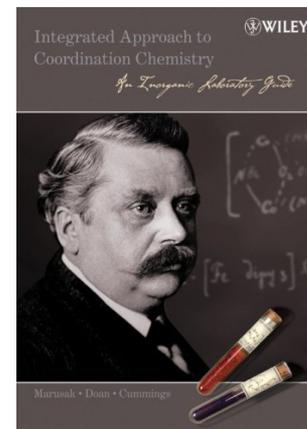


Ana Maria da Costa Ferreira

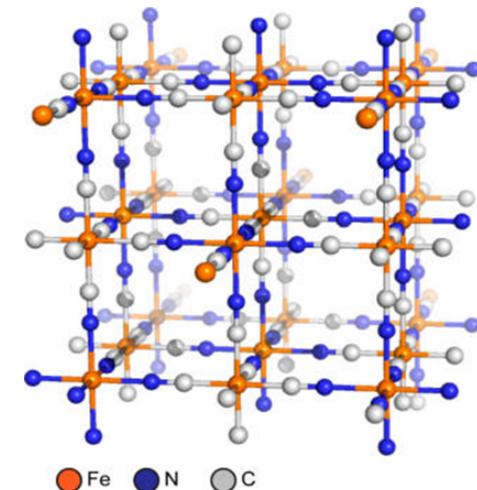
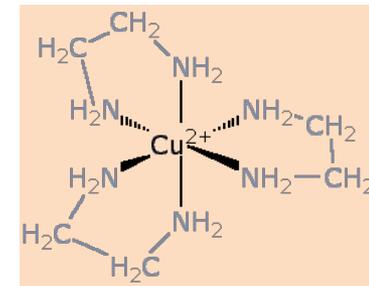
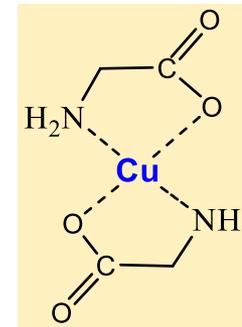
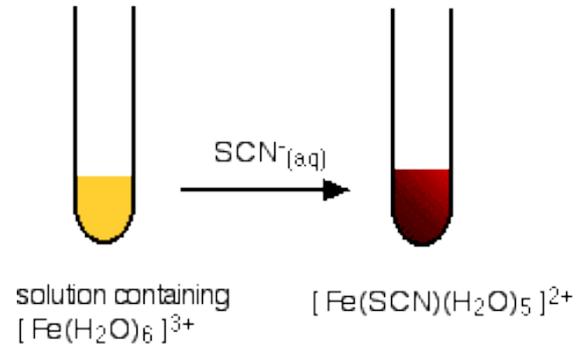
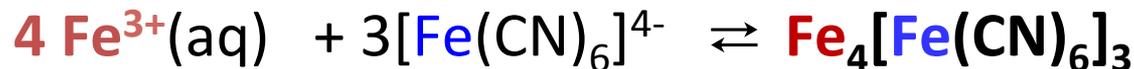
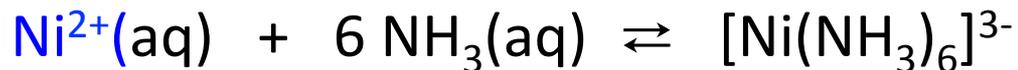
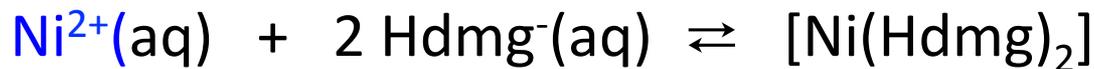
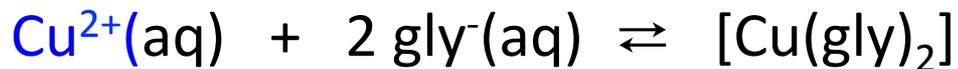
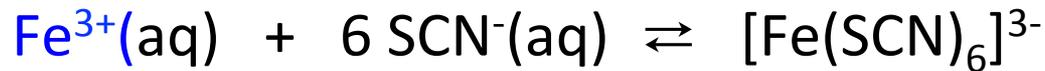
Aula 11 –
Reatividade de Compostos de Coordenação
Compostos organometálicos
Aplicação em Catálise
Química Supramolecular
Nanopartículas / Nanomateriais



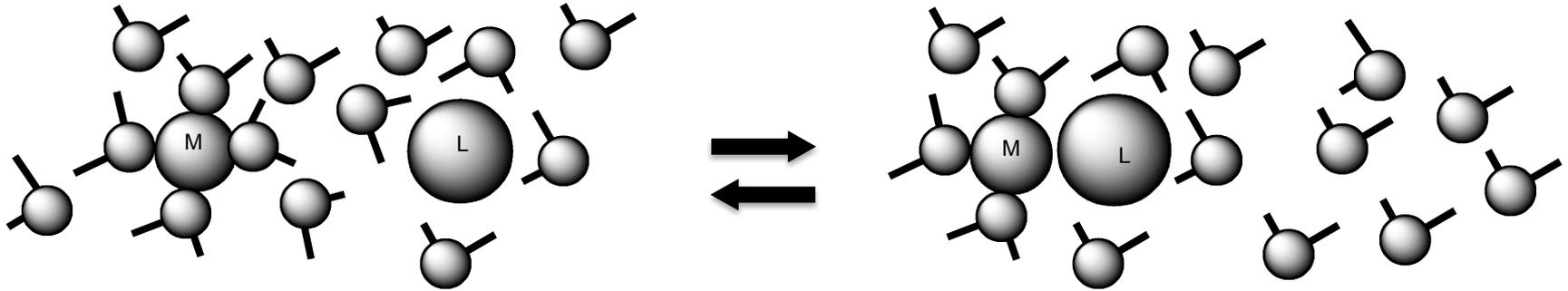
Conteúdo

1. Reatividade de compostos de coordenação: estabilidade termodinâmica, compostos lábeis e inertes.
2. Reações de substituição de ligantes
3. Reações de transferência eletrônica
4. Catálise por compostos de coordenação
5. Química Supramolecular

Reações de Formação:



structure of Prussian Blue



- Sob o ponto de vista entálpico, há pelo menos 3 contribuições importantes a serem consideradas:
- a) atração eletrostática entre os íons;
- b) formação de ligações covalentes;
- c) formação e quebra de ligações das espécies presentes com o solvente, bem como a própria interação solvente-solvente.

A que se refere a estabilidade de um composto de coordenação em solução?

A estabilidade de um complexo em solução se refere ao **grau de associação entre duas espécies após atingido o equilíbrio químico**. A estabilidade termodinâmica pode ser expressa quantitativamente em termos da **constante de estabilidade ou constante de formação (K)**.



Para a equação e expressão acima, quanto maior o valor da constante, maior a proporção de ML_3 em solução.

- **A estabilidade pode ser termodinâmica** ou cinética.
- Os fatores que afetam a estabilidade de um complexo são:
 - **Carga do íon metálico central:** Quanto maior a carga, menor o raio, mais próximo o ligante está do metal, mais forte é a interação M-L, maior a estabilidade do complexo.
 - **Basicidade do ligante:** Quanto maior o caráter básico do ligante, ou seja, mais disponível o par de elétrons, mais estável o complexo formado, porque maior é a probabilidade de compartilhamento.
 - **Presença de anéis quelantes:** O efeito quelato aumenta a estabilidade dos complexos.
 - Outros fatores que serão vistos.

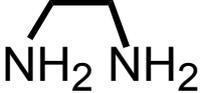
Efeito Quelato

✧ Ligantes polidentados formam complexos mais estáveis que os análogos monodentados.

Por exemplo: A etilenodiamina forma complexos muito mais estáveis com Ni^{2+} que NH_3 , devido ao **efeito quelato**.

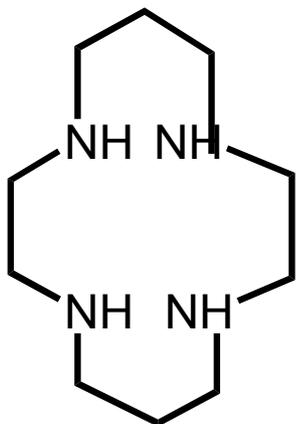
A coordenação dos demais sítios após o primeiro, ocorre com uma pequena diminuição no grau de liberdade do ligante polidentado mas aumenta muito o grau de liberdade dos ligantes que saem.

Efeito Quelato

	L	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
	en (log K)	6,0	7,9	10,8	6,0
	dien	8,1	10,7	16,0	8,9
	trien	10,8	14,0	20,4	12,1

Efeito Macrocíclico

ciclam 27,2 15,5



Efeito Template

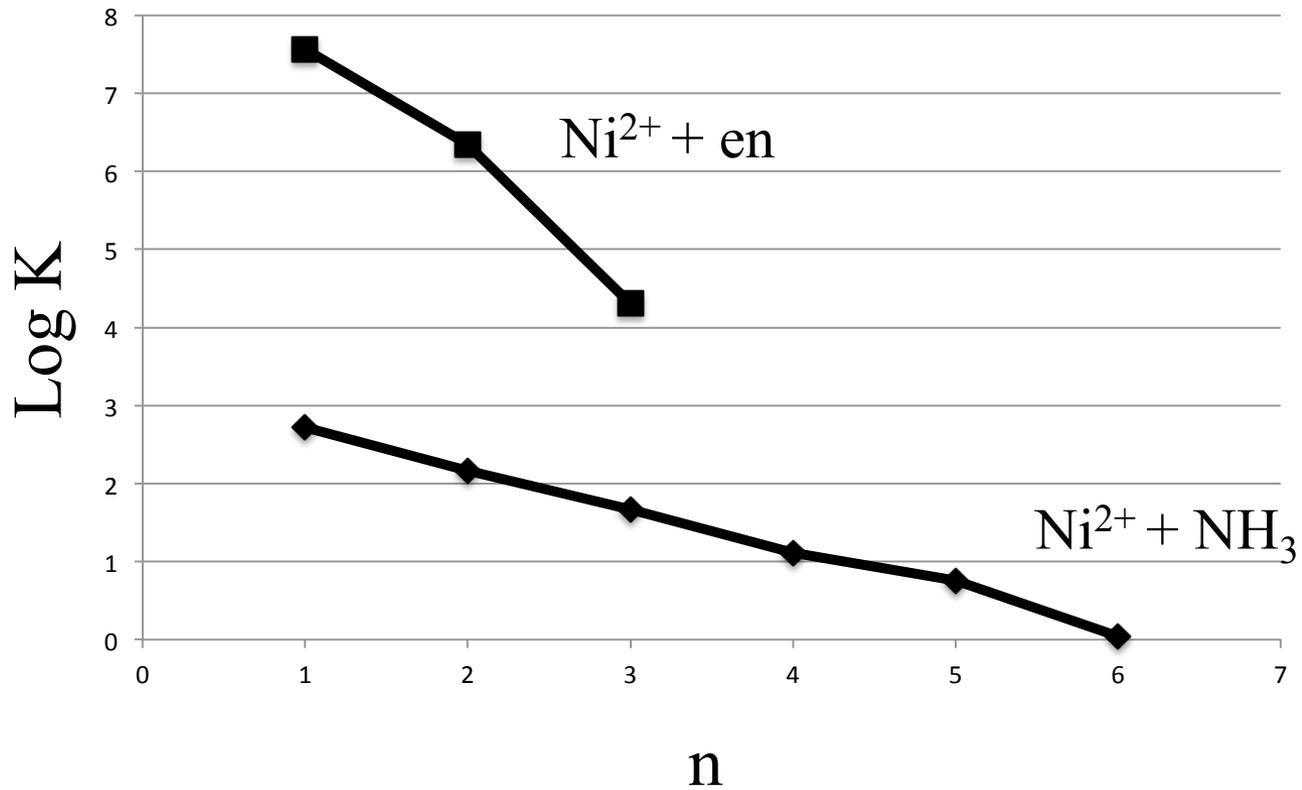
Os íons metálicos induzem a coordenação de ligantes ao seu redor segundo uma geometria definida. Assim, pode-se aproveitar esse poder de orientação molecular para a preparação de moléculas complicadas como os anéis macrocíclicos.

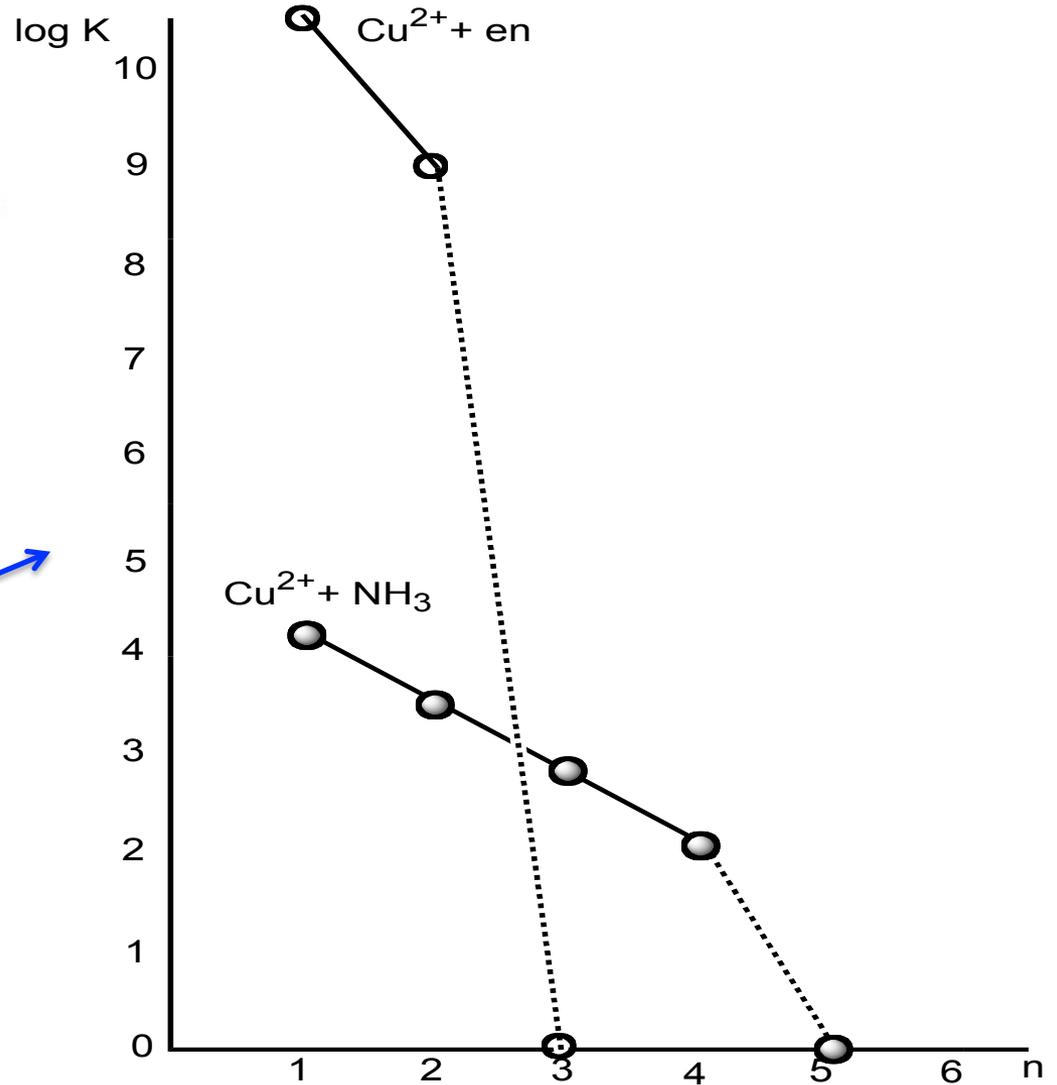
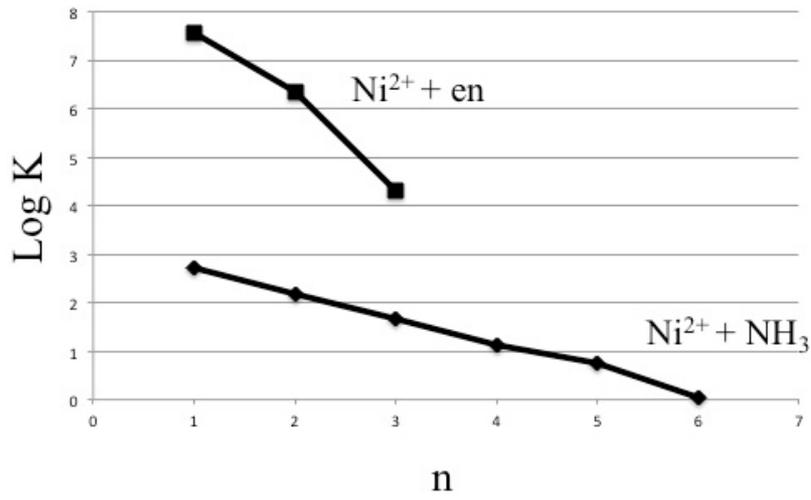
Contribuição Estatística = Com menos posições para coordenar o L, diminui a constante



en = etilenodiamina (ligante bidentado)

Contribuição Estatística = Com menos posições para coordenar L, diminui constante de formação do complexo

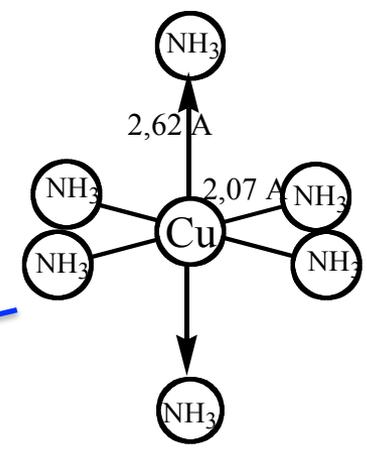
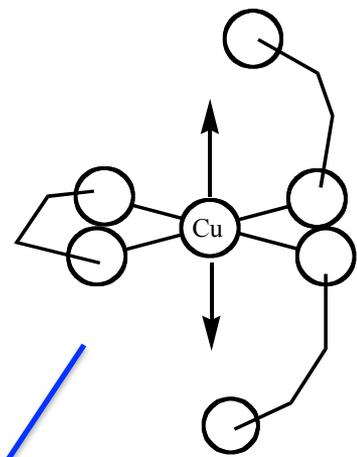
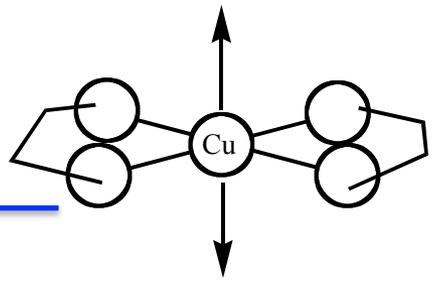
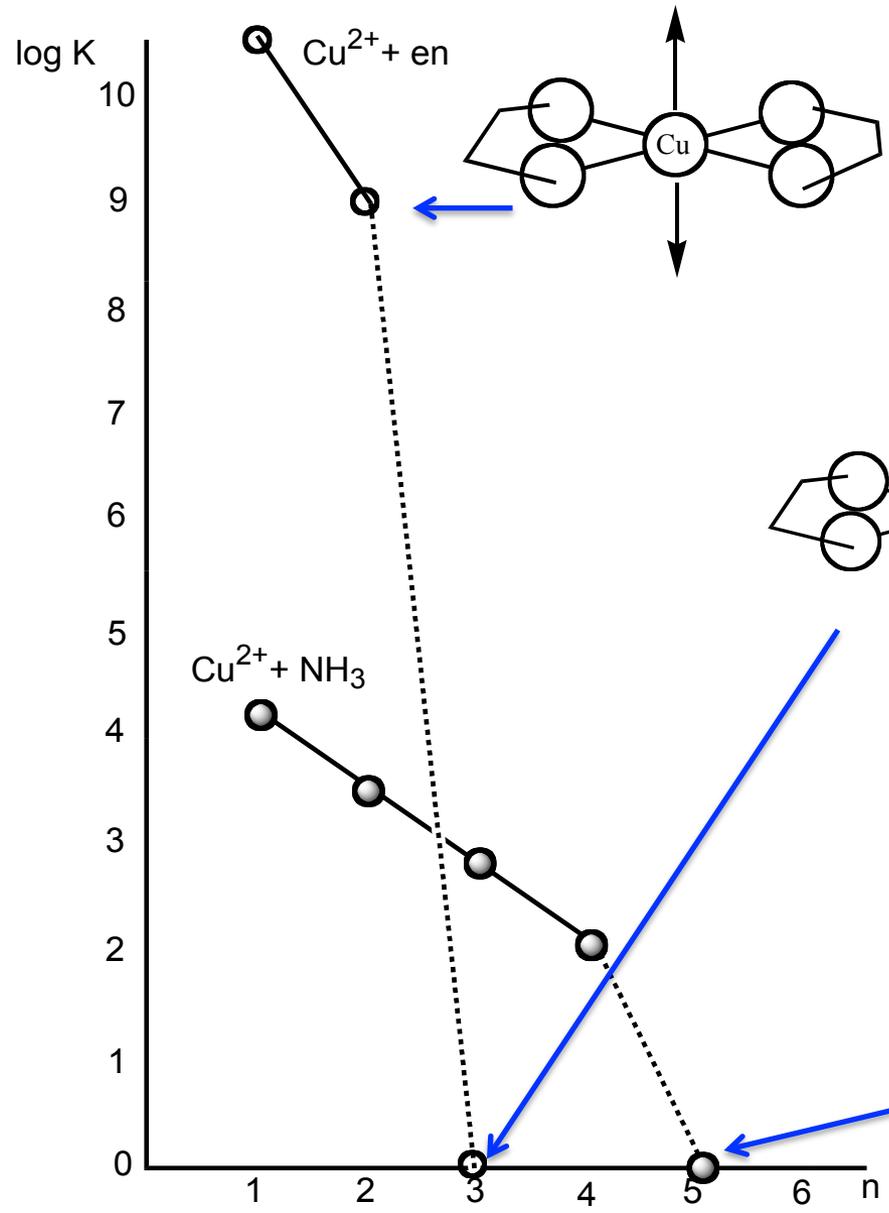




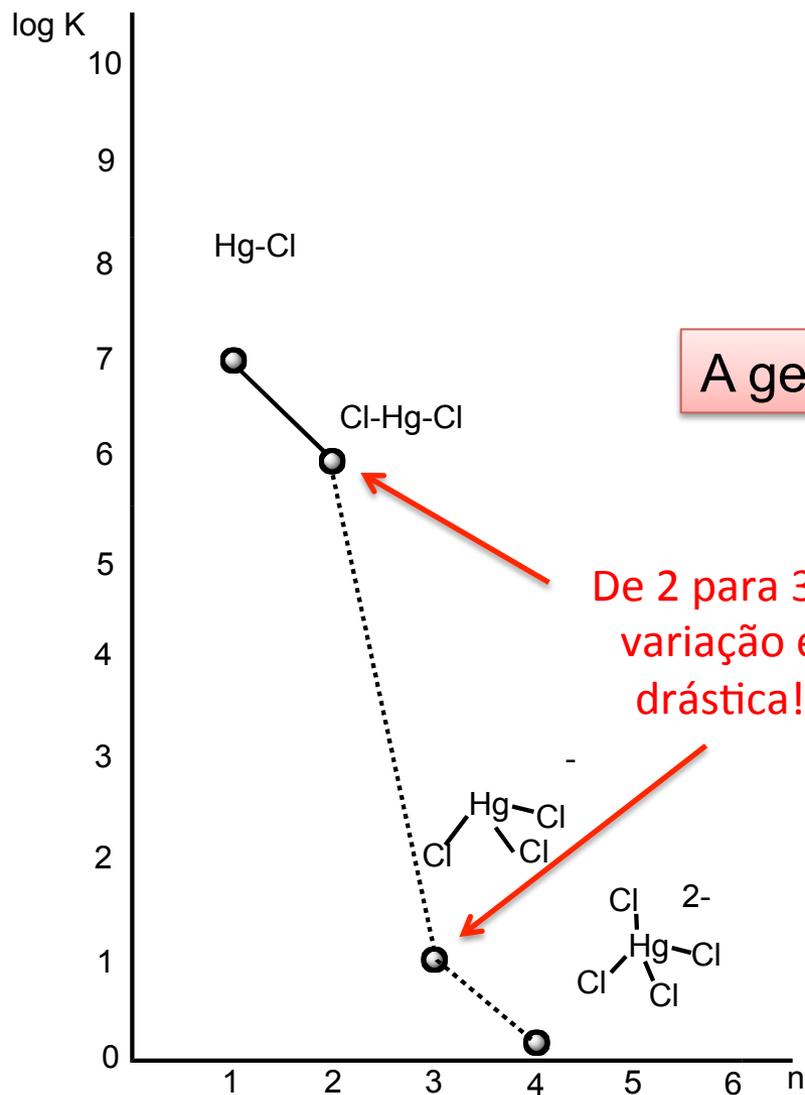
Por conta do Efeito
Jahn Teller

O que é esse efeito?

Efeito *Jahn-Teller*



- Na prática, a diminuição das constantes sucessivas é um processo natural, estatístico.
- Porém, quando ocorrem fenômenos adicionais ou variações estruturais nos complexos ao longo do processo, o padrão é quebrado, como será visto a seguir.

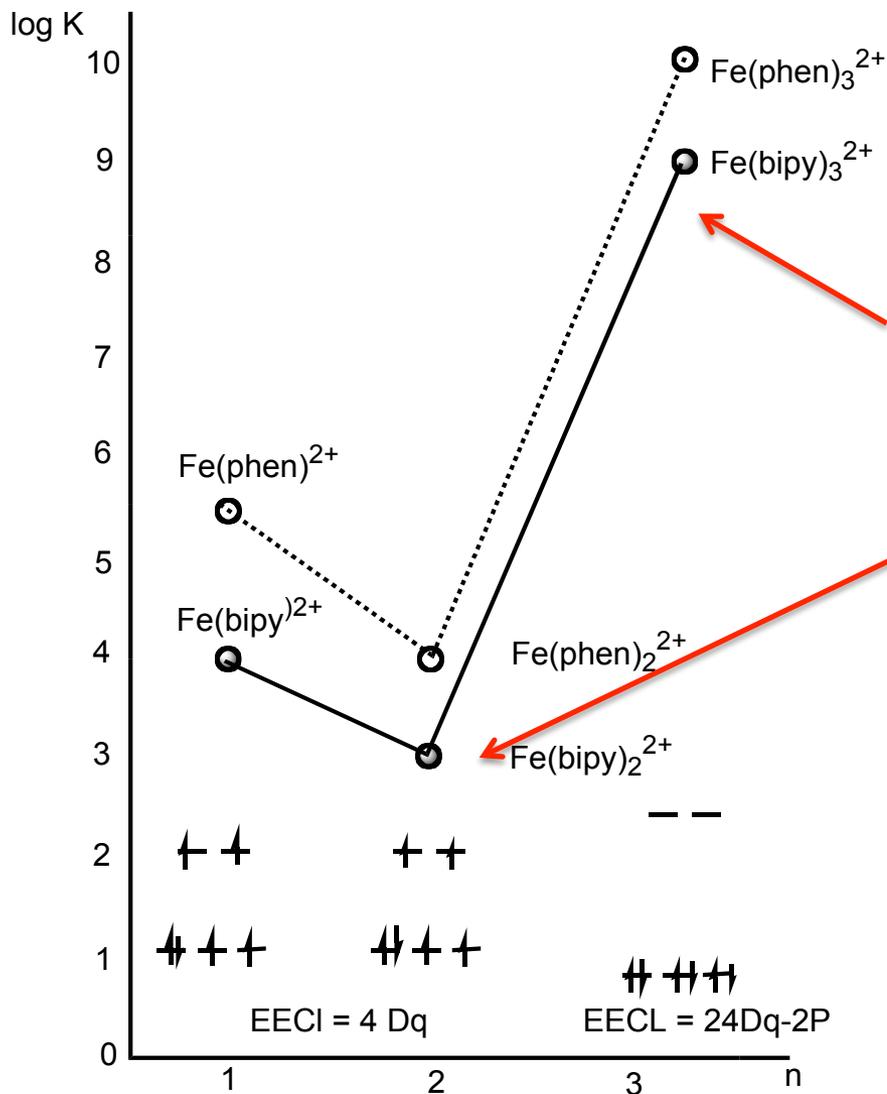


A geometria muda de **linear** → **piramidal**

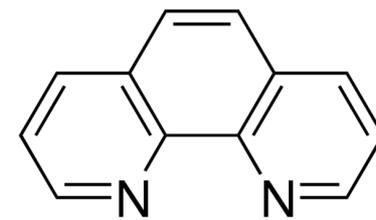
De 2 para 3 a
variação é
drástica!

Spin Alto → Spin Baixo

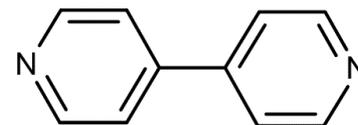
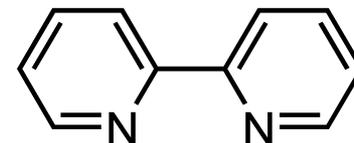
Efeito da Configuração Eletrônica



De 2 para 3 a variação é drástica!



Fenantrolina (phen)



Bipiridina (bipy)

Constantes de estabilidade



$$K = [ML]/[M] [L]$$



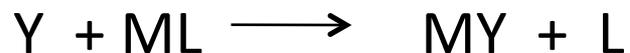
$$\beta = [ML_n]/[M] [L]^n$$

Essa constante de formação é uma medida da **estabilidade termodinâmica** da espécie complexa considerada.

COMPLEXO	COR	β_n
$[Ag(NH_3)_2]^+$	incolor	$1,6 \times 10^7$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	incolor	$2,0 \times 10^{13}$
$[Al(OH)_4]^-$	incolor	$7,7 \times 10^{33}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	azul escuro	$1,2 \times 10^{12}$
$[CuCl_4]^{2-}$	Verde	2×10^4
$[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$	vermelho	1×10^2
$[Fe(SCN)_2(H_2O)_4]^+$	vermelho	1×10^3
$[FeF(H_2O)_5]^{2+}$	incolor	2×10^5
$[FeF_2(H_2O)_4]^+$	incolor	6×10^9
$[FeF_3(H_2O)_3]$	incolor	1×10^{12}
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	azul violáceo	$5,6 \times 10^8$
$[CoCl(H_2O)_5]^+$	Rosa	0,17
$[CoCl_2(H_2O)_2]$	Azul	$1,7 \times 10^{-3}$
$[CoCl_3(H_2O)]^-$	Azul	$3,1 \times 10^{-3}$
$[CoCl_4]^{2-}$	Azul	$8,8 \times 10^{-3}$
$[Co(SCN)_4]^{2-}$	Azul	$1,8 \times 10^2$

Reações de compostos de coordenação

A principal reação que pode ocorrer em uma espécie complexa é a **substituição do ligante**, que corresponde ao deslocamento de uma base de Lewis por outra base de Lewis.



onde **L** é o **grupo de saída** e **Y** é o **grupo de entrada**

A substituição de mais de um ligante ocorre em etapas:



sendo **K** a **constante de estabilidade** ou de formação da nova espécie

$$K = [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}(\text{aq})] / [\text{Fe}^{3+}(\text{aq})] [\text{SCN}^-(\text{aq})]$$

Espécies Complexas Lábeis e Inertes



Henry Taube
1915 – 2005
Prêmio Nobel de
Química em 1983

A **estabilidade termodinâmica** é avaliada pela constante de estabilidade. Quanto maior K_f mais estável será a espécie formada. Já a **estabilidade cinética** pode ser avaliada pela chamada **labilidade** ou **inércia**.

Este conceito está relacionado à velocidade de troca do solvente (H_2O) na esfera de coordenação do metal central.

H. Taube notabilizou-se por seus estudos sobre **processos de substituição e de transferência de elétrons** em compostos de coordenação.

Para preparar novos complexos são usados complexos **precursores lábeis**, que rapidamente têm seus ligantes substituídos.

Co(II) – íon lábil

Co(III) – íon inerte

Complexos que estabelecem rapidamente o equilíbrio de troca, são denominados **lábeis**. Os não-lábeis são chamados também de **inertes**.

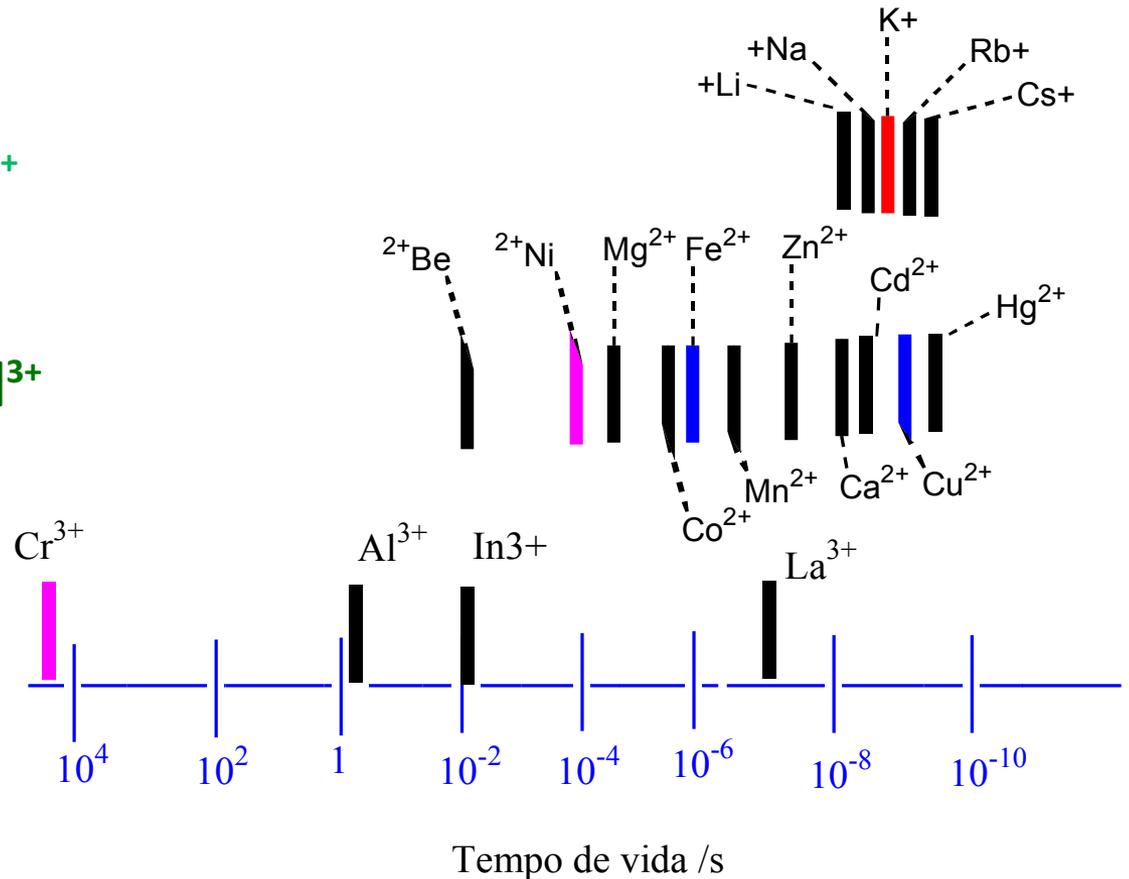
Exemplos:

Complexos **lábeis**, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$

Complexos **inertes**, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



Tempos de Vida característicos para a troca de moléculas de água nos respectivos **aqua-complexos**.

Reações de transferência de elétrons

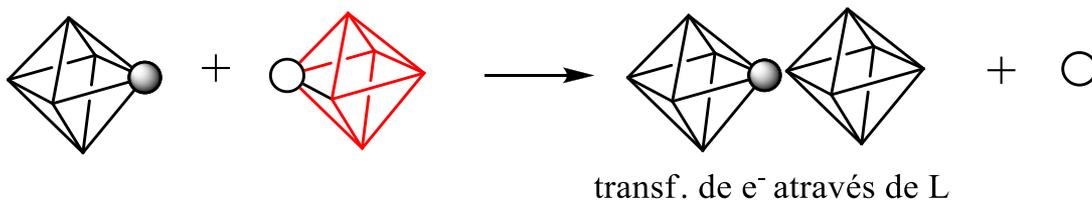
Reações de óxido-redução ou redox envolvem mudanças no estado de oxidação do íon central. Em geral essas reações são de cinética de segunda ordem: primeira ordem no agente oxidante e primeira ordem no redutor

Velocidade de reação = $v = k [\text{oxidante}] [\text{redutor}]$

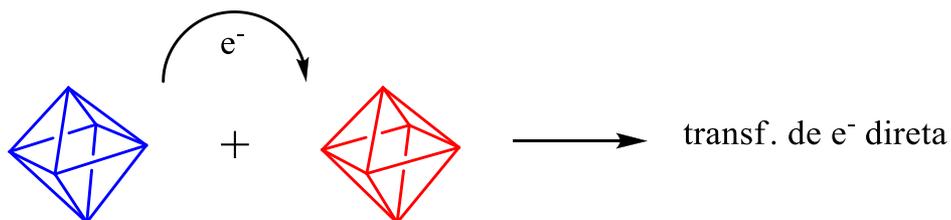
Há dois tipos de **mecanismos** para essa transferência de elétrons:

- a) mec. de esfera externa
- b) mec. de esfera interna

esfera interna



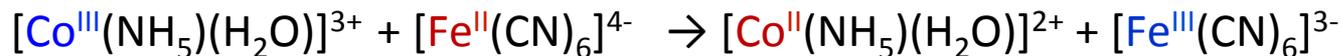
esfera externa



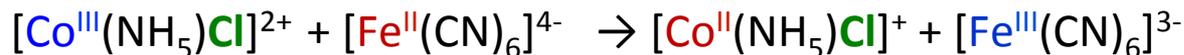
Pode-se imaginar que a transferência de elétrons se dê em **4 etapas**:



Usualmente os precursores ou intermediários não são isolados, nem detectados.



$$k_{\text{et}} = 0,19 \text{ s}^{-1}$$



$$k_{\text{et}} = 0,027 \text{ s}^{-1}$$

Ao ocorrer a **redução** (ou a **oxidação**) há **rearranjos na esfera de coordenação** de cada íon metálico

Muitas vezes, em reações de íons metálicos é importante também conhecer o mecanismo pelo qual a transferência de elétrons ocorre.

Dependendo do mecanismo, tem-se uma equação cinética.

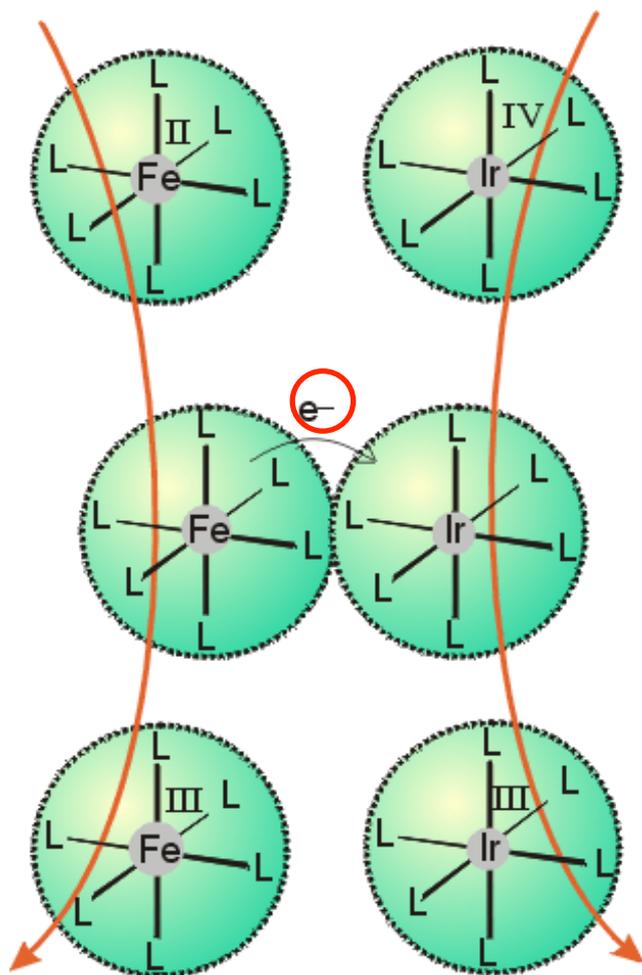
A lei cinética da reação pode indicar o seu mecanismo.

Por exemplo, num mecanismo de esfera interna, a etapa mais lenta (determinante da velocidade do processo) corresponde à formação do intermediário:



$$V = k [\text{CoL}_5(\text{Cl})\text{CrL}_5] = k_1$$

Mecanismos



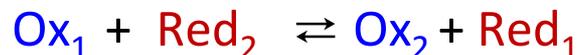
Transferência de elétrons por esfera externa

Em solução, transferências de elétrons usualmente ocorrem por um **mecanismo de esfera externa**, onde uma mudança mínima na esfera de coordenação do íon metálico é observada. Apenas variações muito pequenas na distância M-L são perceptíveis. Essa transferência de elétrons pode ser rápida e a velocidade é proporcional à diferença nos potenciais-padrão dos dois pares de reagentes.

Ex.: $\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_6 / \text{Fe}^{\text{III}}\text{L}_6$ e $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{L}_6 / \text{Ir}^{\text{III}}\text{L}_6$



Genericamente:



Quanto mais favorável for o equilíbrio ($> K$), mais rápida será a reação.

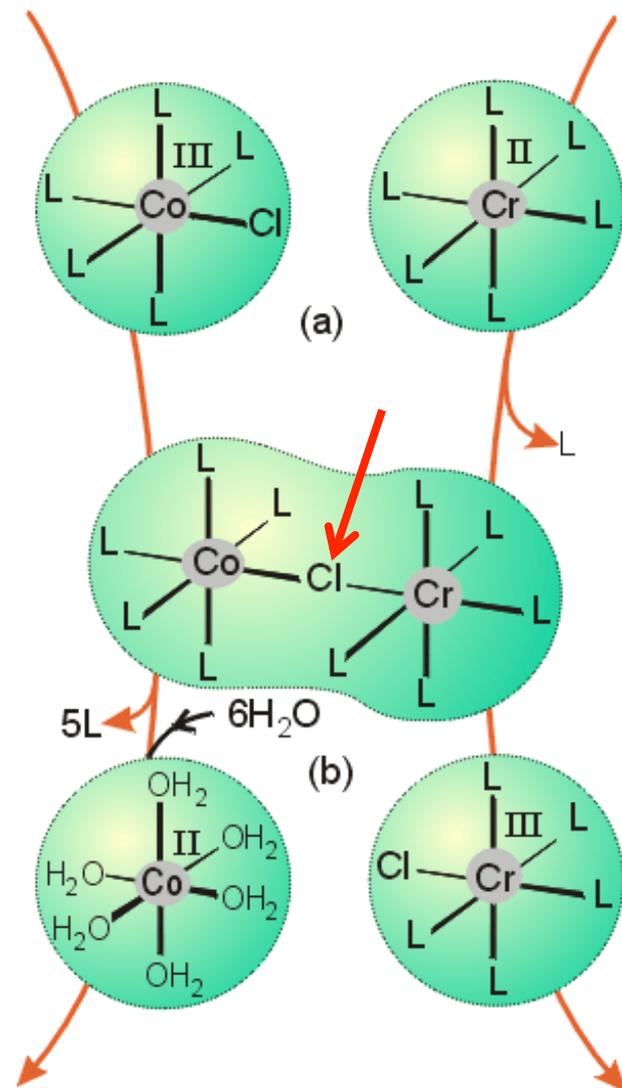
A transferência também pode ocorrer por um mecanismo de esfera interna. Neste caso a reação envolve uma **mudança na composição da esfera de coordenação dos íons metálicos**.

Um exemplo clássico:



O **ligante cloreto** (Cl) é transferido da esfera de coordenação do cobalto(III) para a esfera do cromo(III). O mecanismo envolve uma **espécie intermediária**, com o ligante formando **ponte** entre o cobalto e o cromo.

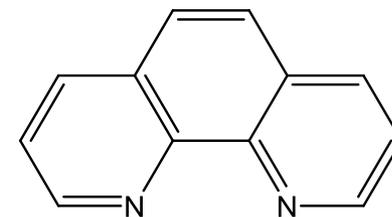
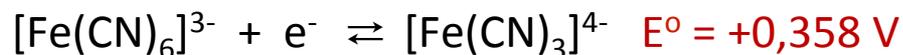
A formação de uma **espécie intermediária** comprova o mecanismo de esfera interna.



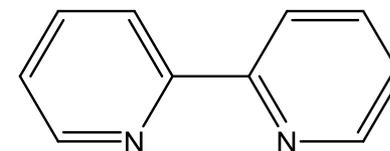
Como o ligante modifica as propriedades do íon metálico?

Dependendo do **ligante coordenado ao íon metálico**, o **potencial padrão de redução de um par $M^{(n+1)} / M^{n+}$** pode ser bastante modificado.

Exemplo:



phen



bpy

Obs.: Variações no potencial de redução podem ser importantes para a **separação** de metais por métodos eletrolíticos.

Por que o ligante modifica o potencial de redução dos íons metálicos?

Devido à diferente estabilização do íon metálico pelo ligante, dependendo do seu estado de oxidação.

Potenciais Redox

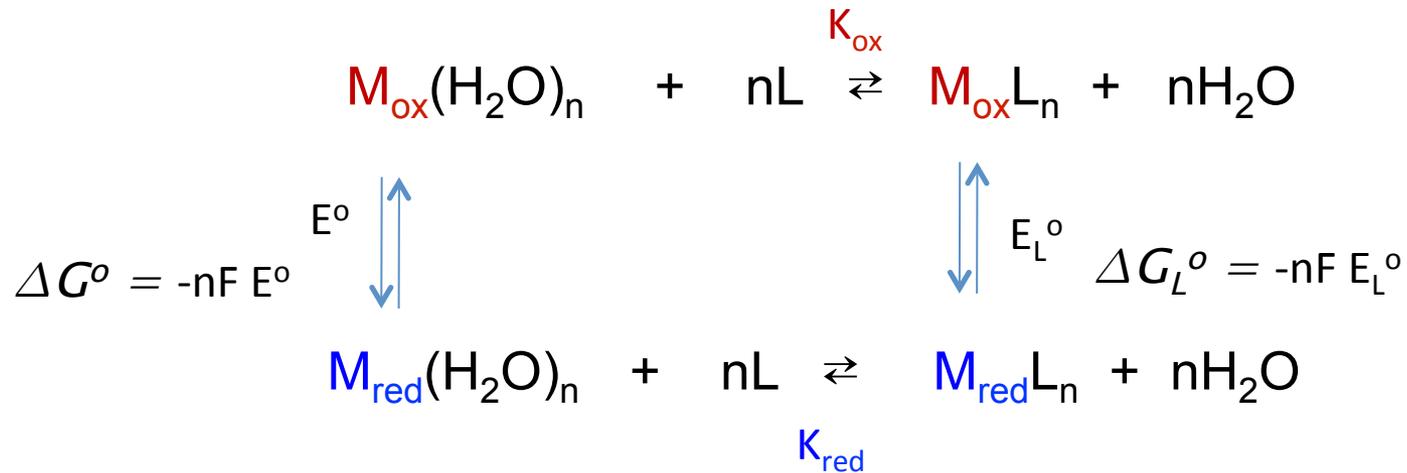
M.N. Hughes, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, J. Wiley, 1972, p.144

Reação	E°,V	Reação	E°,V
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + e^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	+0,150	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	+0,77
$[\text{Cu}(\text{im})_2]^{2+/+}$	+0,345	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+/2+}$	+1,15
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+/+}$	+0,340	$[\text{Fe}(\text{oxalato})_3]^{3-/4-}$	+0,02
$[\text{Cu}(\text{py})_2]^{2+/+}$	+0,270	$[\text{Fe}(\text{oxima})_3]^{3+/2+}$	-0,251
$[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+/+}$	+0,174		
$[\text{Cu}(\text{2,9-dimetil-phen})_2]^{2+/+}$	+0,594		
$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+/+}$	-0,38		
$[\text{Cu}(\text{gly})_2]^{2+/+}$	-0,160	$[\text{Fe}(\text{cyt c})]^{3+/2+}$	+0,22
$[\text{Cu}(\text{ala})_2]^{2+/+}$	-0,130	$[\text{Fe}(\text{Hb})]^{3+/2+}$	+0,17
$[\text{Cu}(\text{plastocianina})]^{2+/+}$	+0,370	$[\text{Fe}(\text{Mb})]^{3+/2+}$	+0,046
$[\text{Cu}(\text{lacase})]^{2+/+}$	+0,415	$[\text{Fe}(\text{HRP})]^{3+/2+}$	-0,170
$[\text{Cu}(\text{ceruloplasmina})]^{2+/+}$	+0,390	$[\text{Fe}(\text{ferredoxina})]^{3+/2+}$	-0,42

Equação de Nerst: $E = E^\circ - (RT / nF) \ln K$

Ciclo termodinâmico

$$\Delta G^\circ = -nF E^\circ$$



$$\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = \Delta G_3^\circ + \Delta G_4^\circ$$

$$-nF E^\circ + (RT/nF) \ln K_{\text{red}} = (RT/nF) \ln K_{\text{ox}} - nF E_L^\circ$$

Portanto:

$$E_L^\circ = E^\circ + (RT / nF) \ln [K_{\text{red}}]/[K_{\text{ox}}]$$

$$E_L^{\circ} = E^{\circ} + (RT / nF) \ln [K_{\text{red}}] / [K_{\text{ox}}]$$

Se o ligante L **estabilizar melhor a forma reduzida**, a razão $[K_{\text{red}}] / [K_{\text{ox}}]$ aumenta, $\ln K$ aumenta e então o potencial E_L° aumenta (fica mais positivo ou menos negativo que E°)

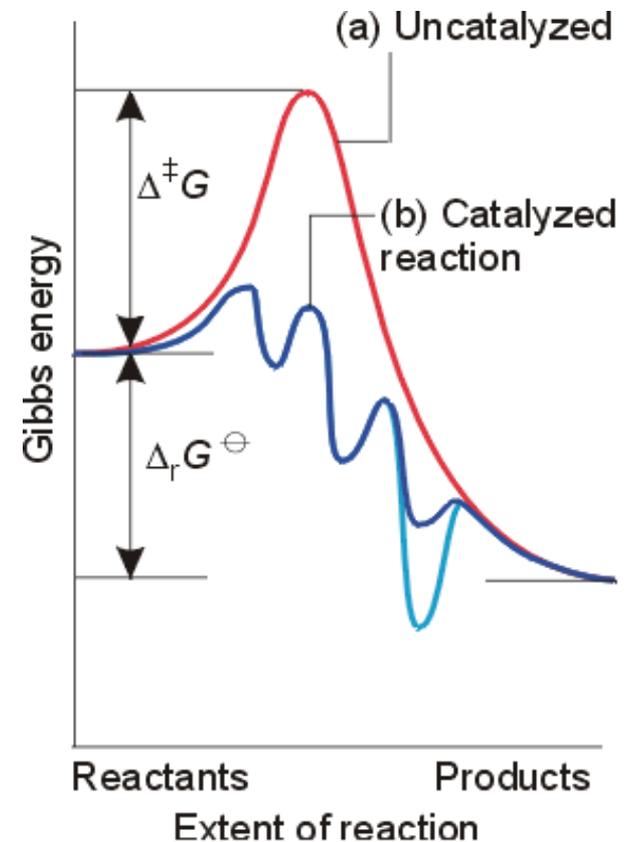
Se, ao contrário, o ligante L **estabilizar melhor a forma oxidada**, a razão $[K_{\text{red}}] / [K_{\text{ox}}]$ diminui, $\ln K$ diminui e então o potencial E_L° diminui (fica menos positivo ou mais negativo que E°)

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	+0,77 V
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+/2+}$	+1,15 V
$[\text{Fe}(\text{oxalato})_3]^{3-/4-}$	+0,02 V

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + e^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	+0,150 V
$[\text{Cu}(\text{im})_2]^{2+/+}$	+0,345 V
$[\text{Cu}(\text{gly})_2]^{2+/+}$	-0,160 V

Catálise

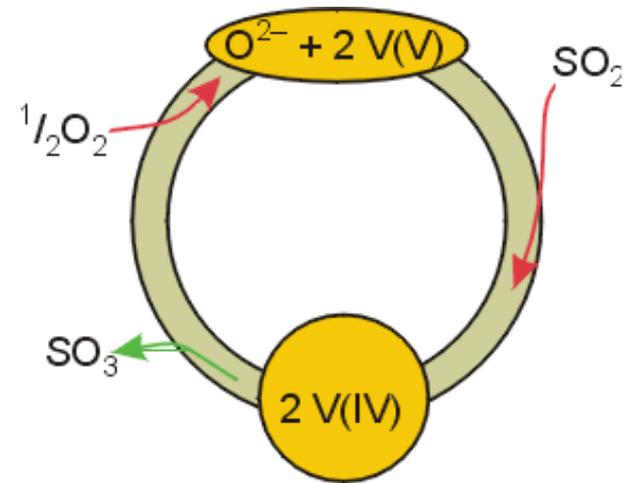
Processo em que uma reação é acelerada pela presença de um **catalisador**, que favorece a ocorrência da reação promovendo maior contato entre os reagentes, em etapas energeticamente mais favoráveis.



Catalisador

acelera a reação, através de etapas alternativas, favorecendo a interação entre os reagentes. Diminui a energia de ativação do processo.

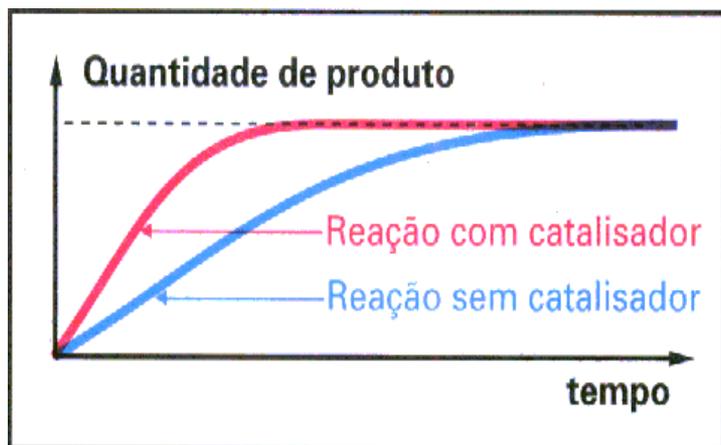
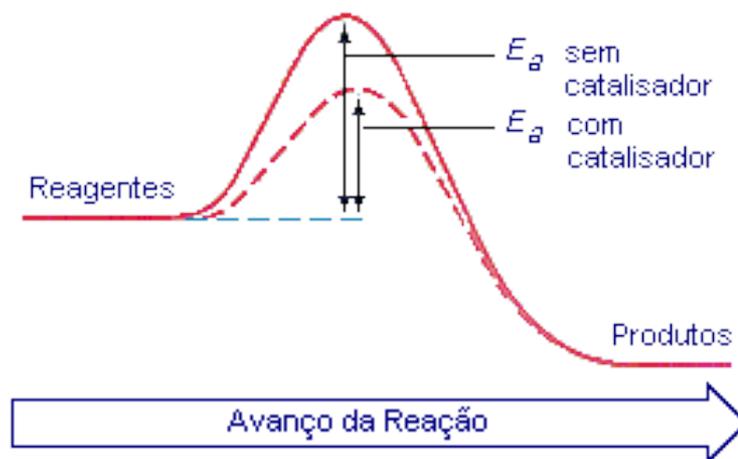
Catalisador de vanádio na
obtenção de ácido sulfúrico



Na fabricação do ácido sulfúrico, a etapa lenta (**etapa determinante da velocidade de reação**) é a **conversão do SO_2 em SO_3** .

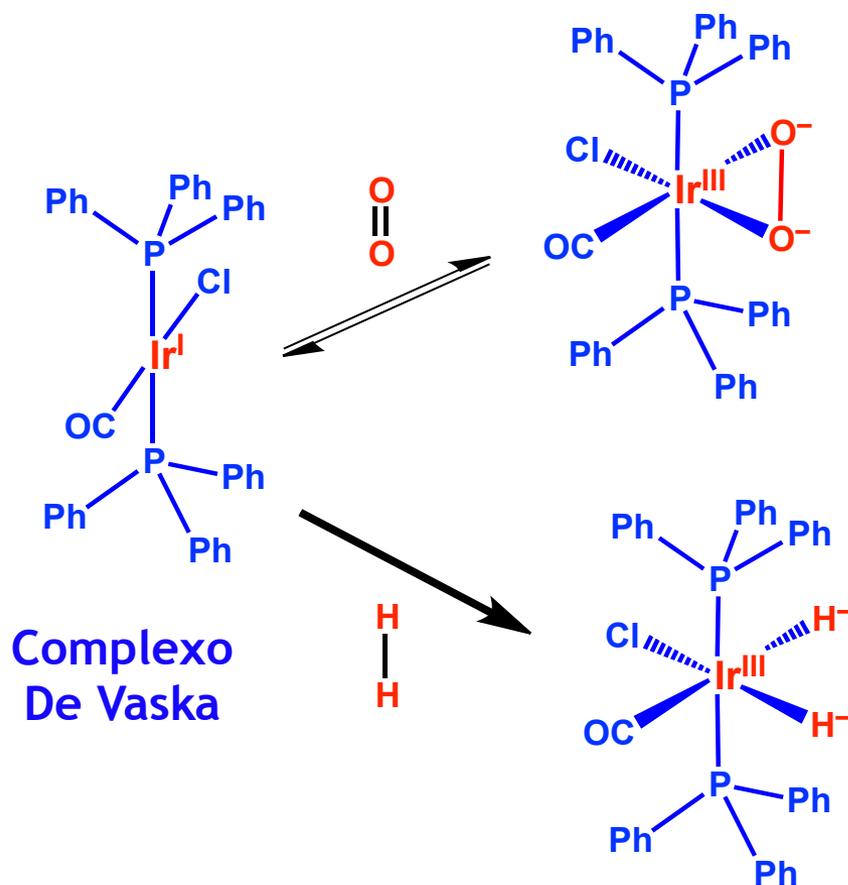
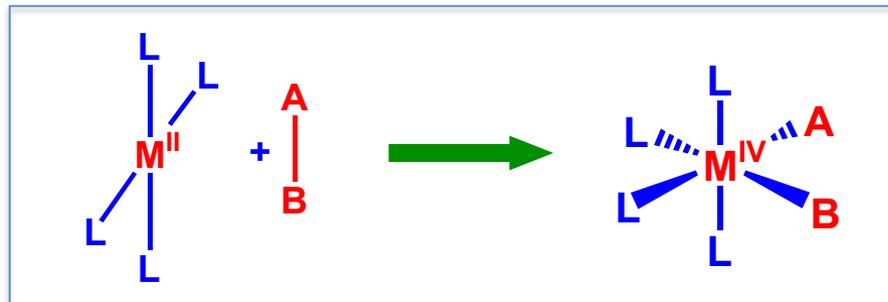
Efeito da presença de catalisador

O catalisador promove etapas diferentes da reação, envolvendo menor energia de ativação. Com isto, a **velocidade** de conversão dos reagentes nos produtos aumenta.



O **catalisador** não modifica os produtos da reação, mas providencia etapas com **energias de ativação** menores, mais acessíveis.

Catálise

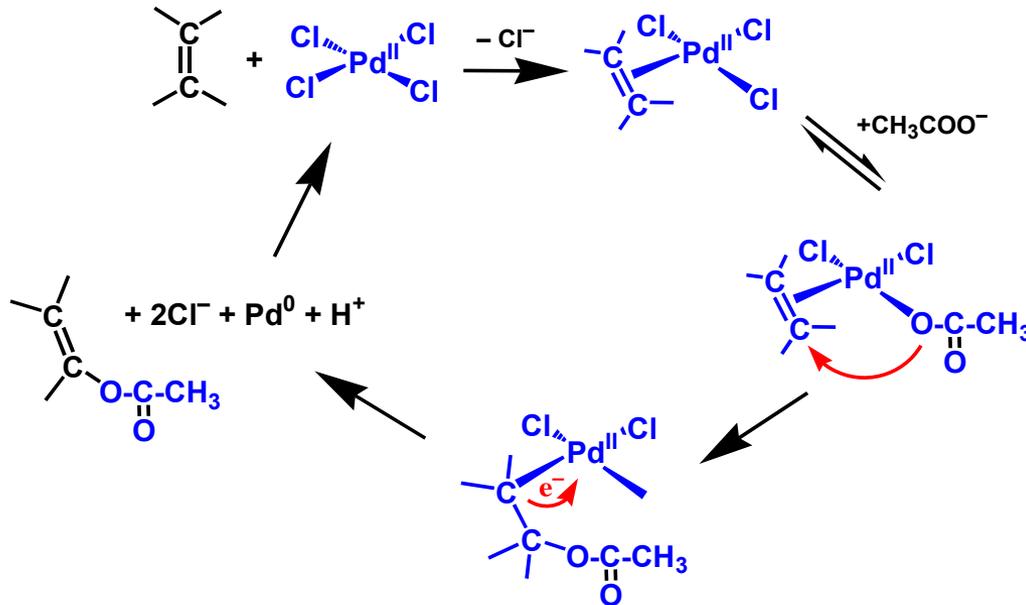


Complexo De Vaska

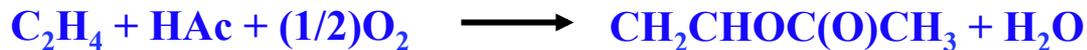
A reação é reversível para oxigênio, possibilidade de armazenamento e transporte em ambientes fechados.

E para o hidrogênio?

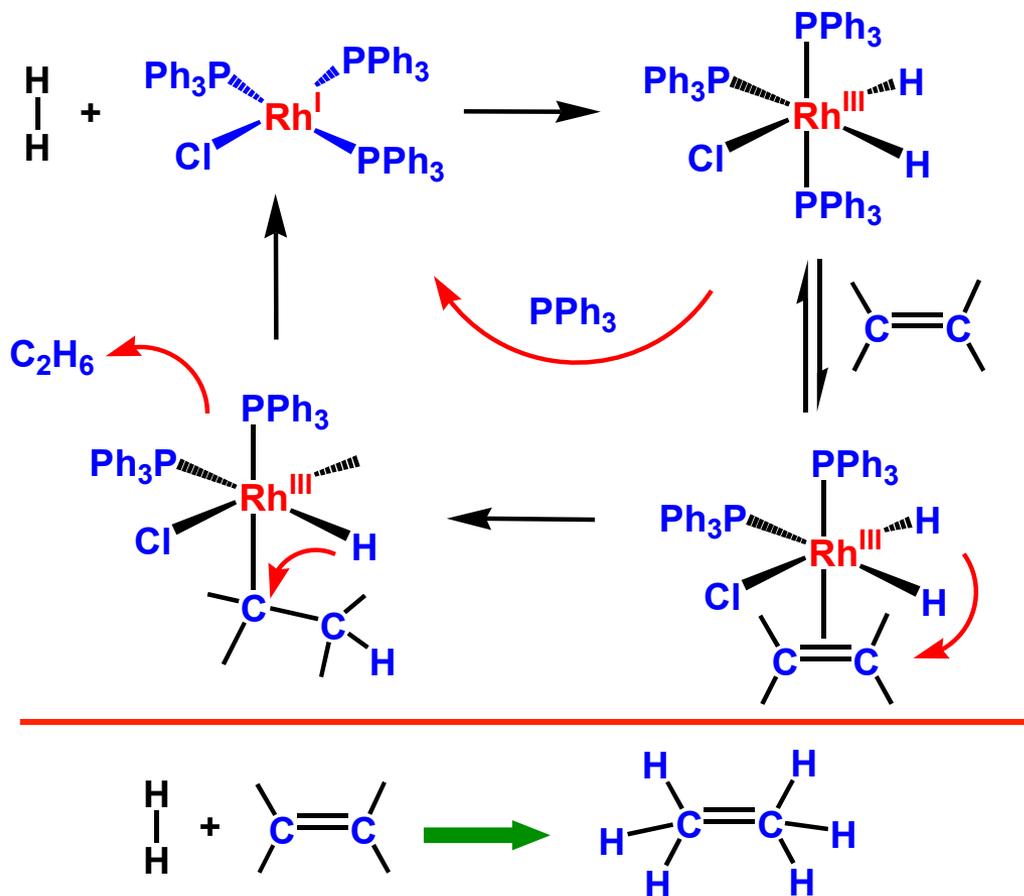
SÍNTESE DO ACETATO DE VINILA



Acetato de vinila é um monômero importante na indústria de polímeros! Sua produção ultrapassa 6 milhões de toneladas por ano!



Hidrogenação com o catalisador de Wilkinson



Esse catalisador foi introduzido em 1965 e foi o **primeiro catalisador homogêneo de hidrogenação de olefinas empregado na indústria de forma competitiva!!**

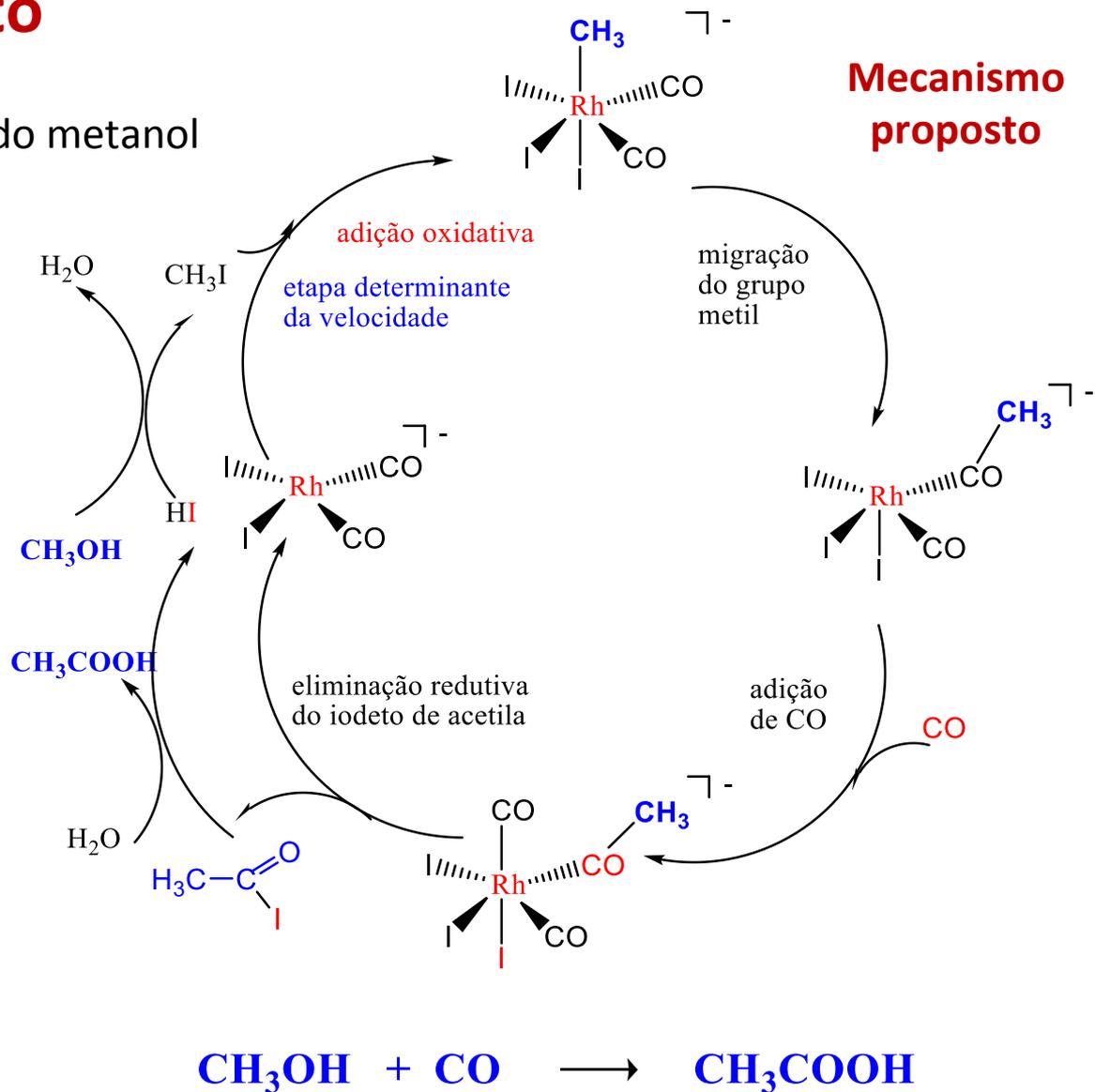
Processo Monsanto

Ciclo catalítico de carbonilação do metanol

Muitos processos catalíticos utilizam **complexos** ou **compostos de coordenação** como catalisadores.

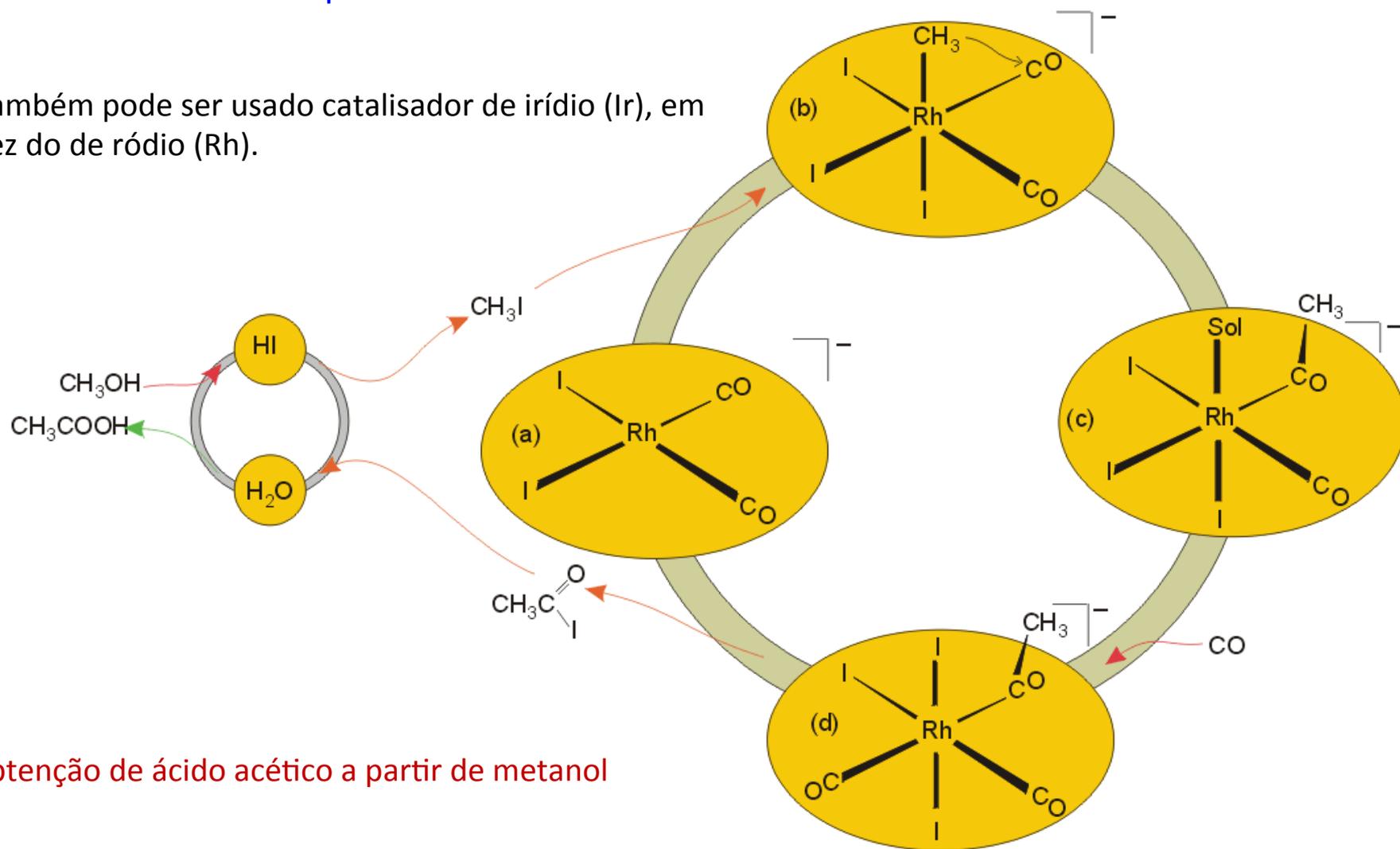
Em muitos casos são usados **comp. organometálicos**: que apresentam ligação metal-carbono

Tem-se um **centro metálico** com propriedades eletrônicas adequadas para promover transferências de elétrons (**reações redox**) e assim acelerar a obtenção de produtos desejáveis em **condições mais brandas**.



De maneira mais esquemática:

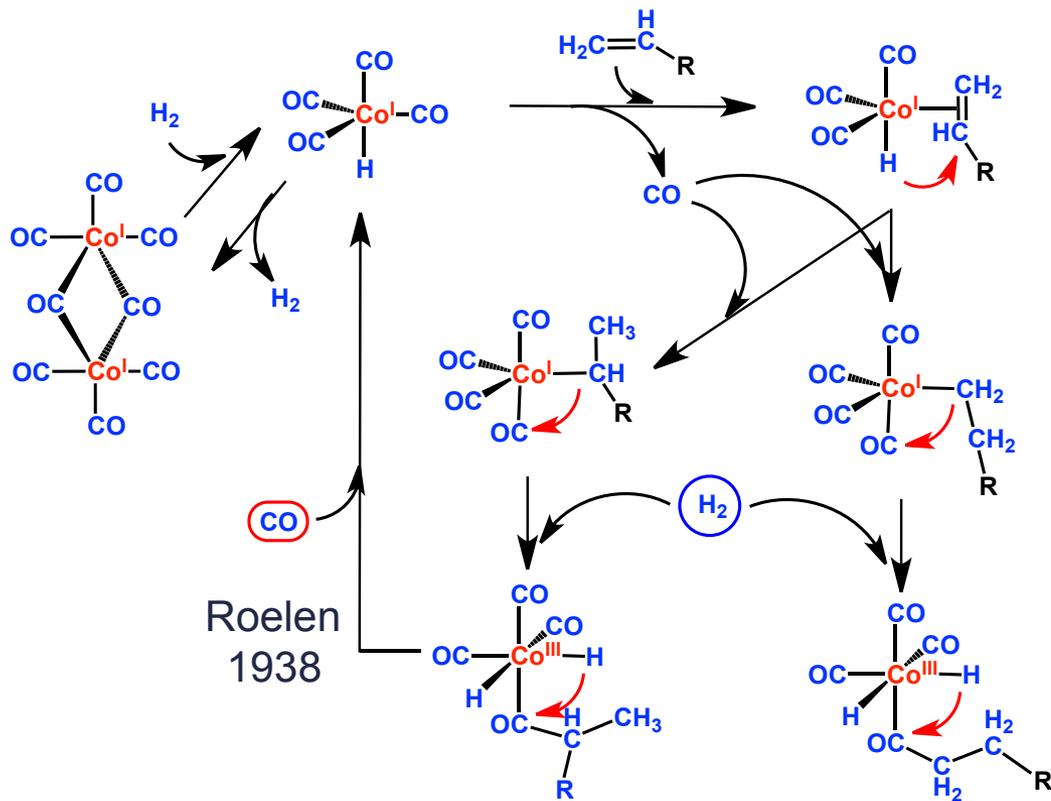
Também pode ser usado catalisador de irídio (Ir), em vez do de ródio (Rh).



Obtenção de ácido acético a partir de metanol



HIDROFORMILAÇÃO: Processo Oxo



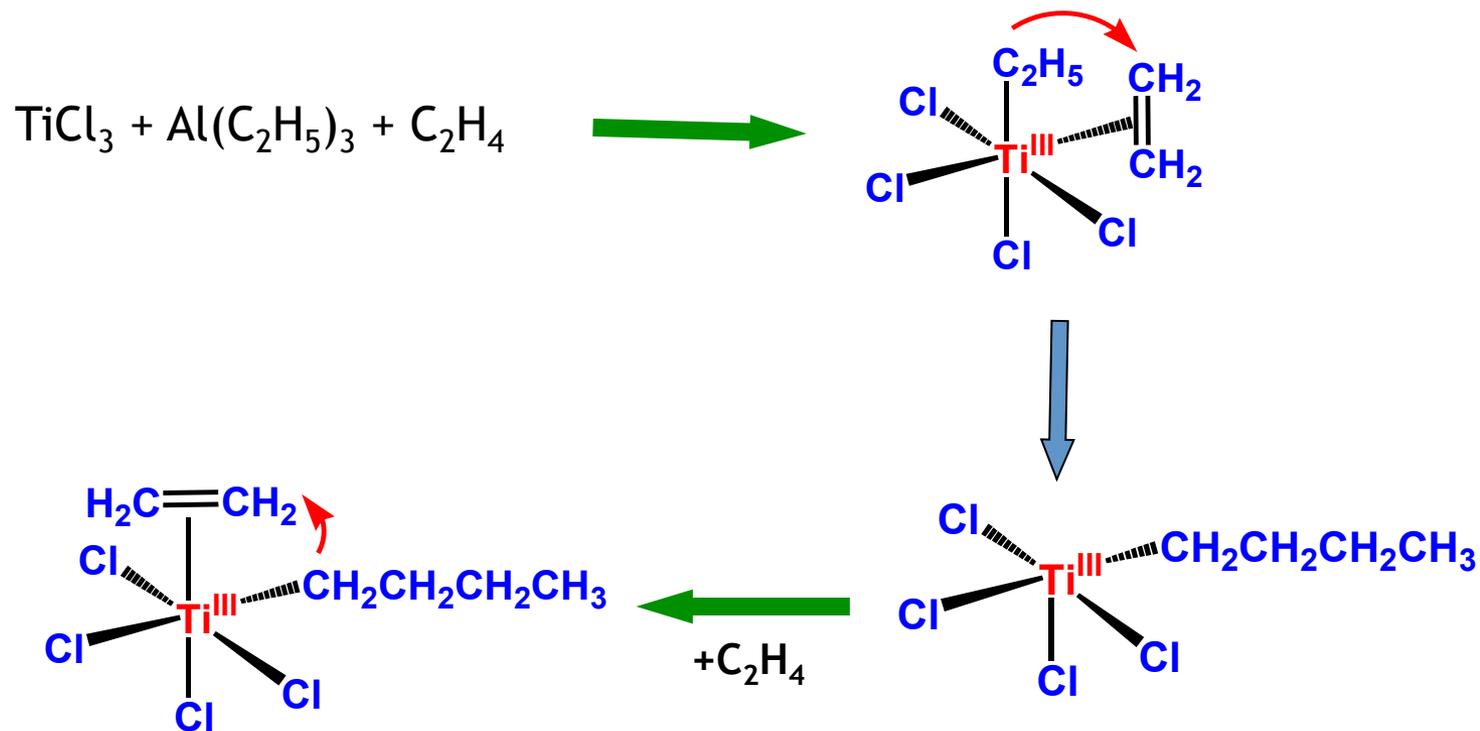
Hidroformilação é um processo duplo de carbonilação e hidrogenação sucessiva, que leva à formação de aldeídos a partir de alcenos (olefinas), CO e H₂, levando ao aumento de uma unidade de carbono na cadeia.

Mecanismo - Heck e Breslow (1961)



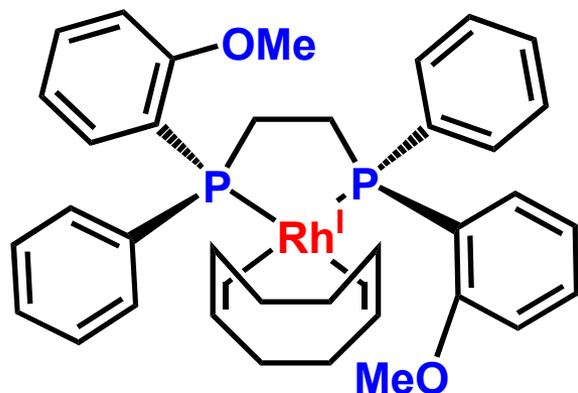
POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

Processo Ziegler-Natta (1950)



Marca a era dos polímeros e a possibilidade de se explorar a produção industrial!
1g Ti produz 500 kg polietileno!!

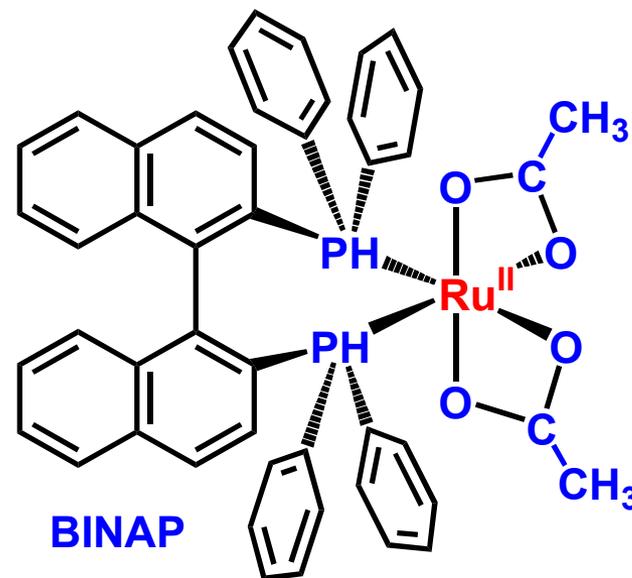
SÍNTESE ASSIMÉTRICA



Através do catalisador ao lado, foi possível a produção em escala industrial do **fármaco** conhecido como L-DOPA, utilizado no tratamento de Parkinson!!

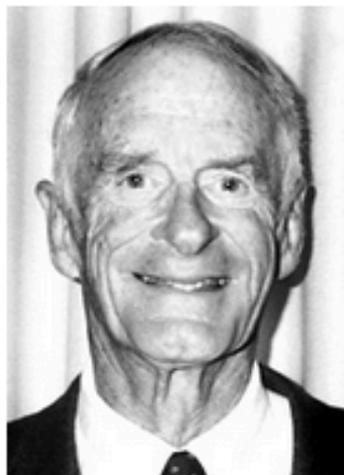
Processo Monsanto (1974)- L-DOPA
Knowles, P.Nobel 2001

Noyori complementou a pesquisa de Knowles, desenvolvendo catalisadores para a produção de medicamentos contra úlcera, além de aromatizantes e inseticidas. **Sharpless** desenvolveu catalisadores que permitiram o desenvolvimento de betabloqueadores, usados por pessoas com problemas cardíacos.



Noyori, P.Nobel 2001

The Nobel Prize in Chemistry 2001



William S. Knowles

Prize share: 1/4



Ryoji Noyori

Prize share: 1/4



K. Barry Sharpless

Prize share: 1/2

The Nobel Prize in Chemistry 2001 was divided, one half jointly to William S. Knowles and Ryoji Noyori *"for their work on chirally catalysed hydrogenation reactions"* and the other half to K. Barry Sharpless *"for his work on chirally catalysed oxidation reactions"*.

The Nobel Prize in Chemistry 2005



Photo: U. Montan

Yves Chauvin

Prize share: 1/3



Photo: R. Paz

Robert H. Grubbs

Prize share: 1/3



Photo: L.B. Hetherington

Richard R. Schrock

Prize share: 1/3

The Nobel Prize in Chemistry 2005 was awarded jointly to Yves Chauvin, Robert H. Grubbs and Richard R. Schrock *"for the development of the metathesis method in organic synthesis"*.

The Nobel Prize in Chemistry 2010



Photo: U. Montan
Richard F. Heck
Prize share: 1/3



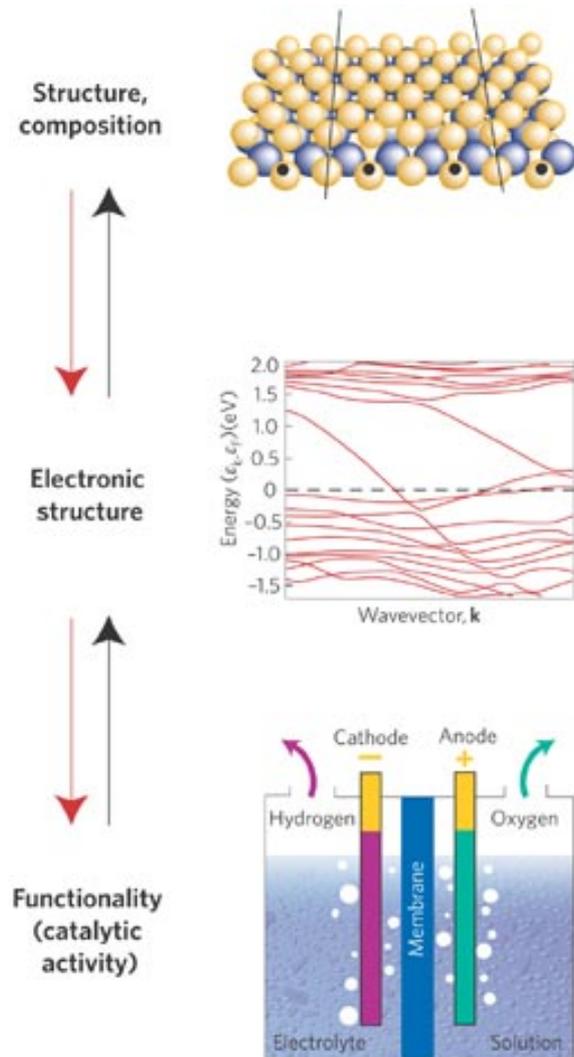
Photo: U. Montan
Ei-ichi Negishi
Prize share: 1/3



Photo: U. Montan
Akira Suzuki
Prize share: 1/3

The Nobel Prize in Chemistry 2010 was awarded jointly to Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi and Akira Suzuki *"for palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis"*.

Planejamento computacional de catalisadores sólidos



Os catalisadores mais modernos são **planejados**

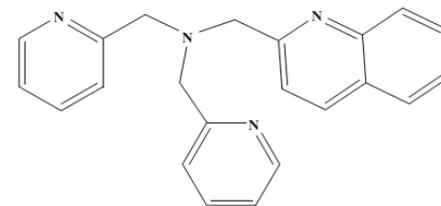
Atualmente, procura-se planejar catalisadores com características previamente especificadas.

A partir de uma **determinada estrutura** pode-se prever as **propriedades eletrônicas, espectrais, magnéticas**, que vão determinar a **funcionalidade (atividade catalítica)** do catalisador.

As **exigências** para os processos químicos são cada vez maiores:

- condições mais brandas,
- menos produtos secundários,
- uso de catalisadores ou processos “verdes”,
- etc.

Complexos com estruturas e propriedades (eletrônicas, espectroscópicas, magnéticas, etc.) peculiares tornam-se interessantes, para catalisar **transferências eletrônicas**.



Transferências eletrônicas dependem do **estado de spin do centro metálico**.



O composto acima apresenta um **estado de spin misto**, com dois centros de alto (**HS**) e dois centros metálicos de baixo spin (**LS**) alternadamente, num **cluster tetranuclear**.

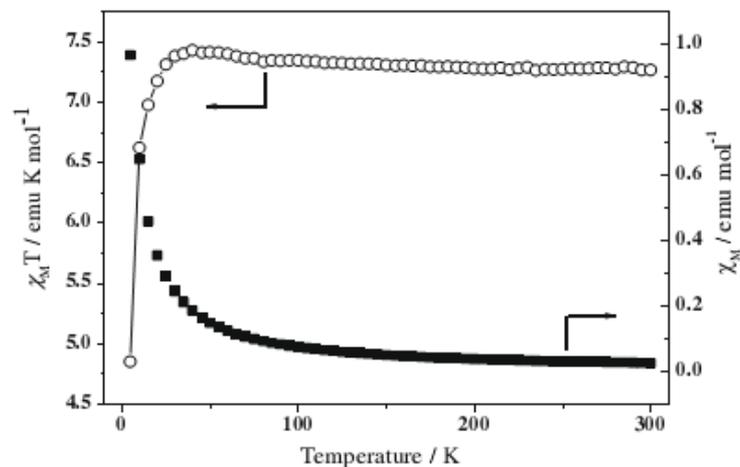
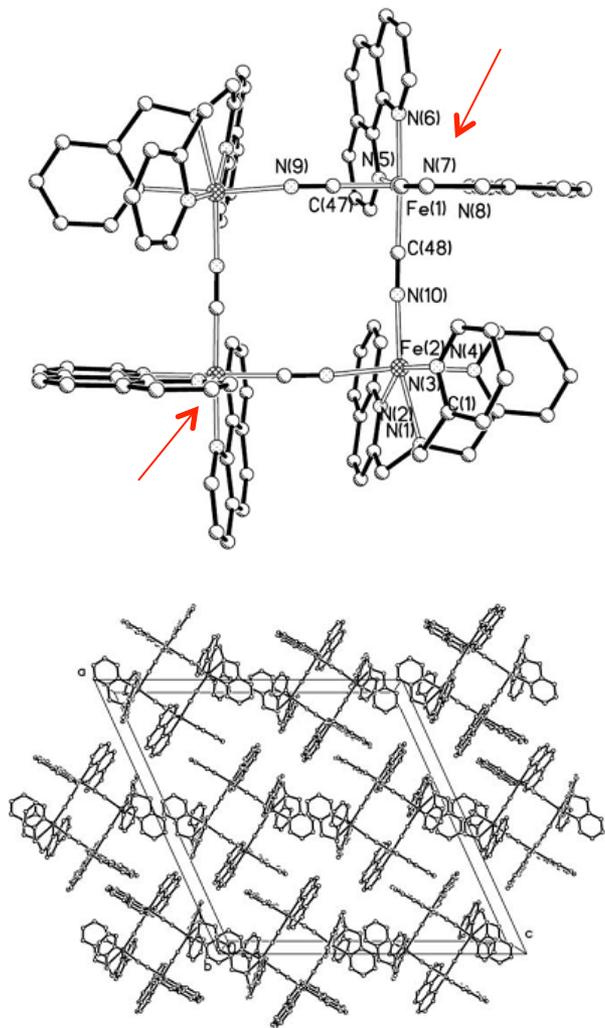


Fig. 3. The magnetic data for compound **1**-(PF₆)₄ in the form of $\chi_M T$ vs. T and χ_M vs. T .

Aplicações de compostos de coordenação em Catálise

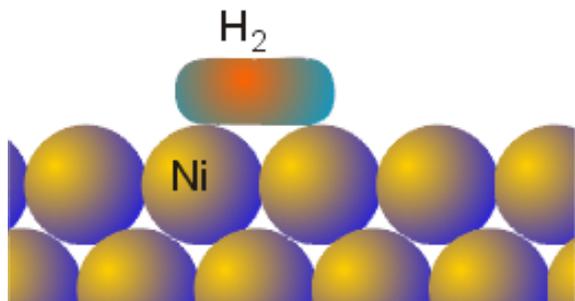
Catálise homogênea

Na **catálise homogênea** todos os reagentes estão numa única fase. A interação entre os reagentes é favorecida, mas é mais difícil separar os produtos formados.

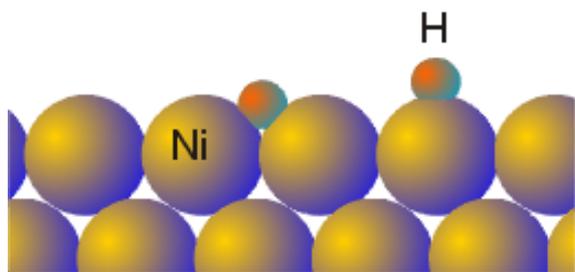
Também fica mais difícil dirigir a reação, de modo a obter-se apenas os produtos desejados. Por exemplo, um determinado isômero.

A reação é em geral não-específica.

Na **catálise heterogênea**, ao contrário, há pelo menos duas fases presentes. O substrato pode estar na fase líquida ou gasosa e o catalisador na fase sólida. Assim, tanto o **reagente** (oxidante ou redutor, em se tratando de reação redox) como o **substrato** devem entrar em contato com a espécie cataliticamente ativa, para que a reação seja acelerada.



(a)



(b)

Catálise heterogênea

Catalisadores heterogêneos de uso prático são materiais com **grande área superficial**, que **podem conter várias fases diferentes**.

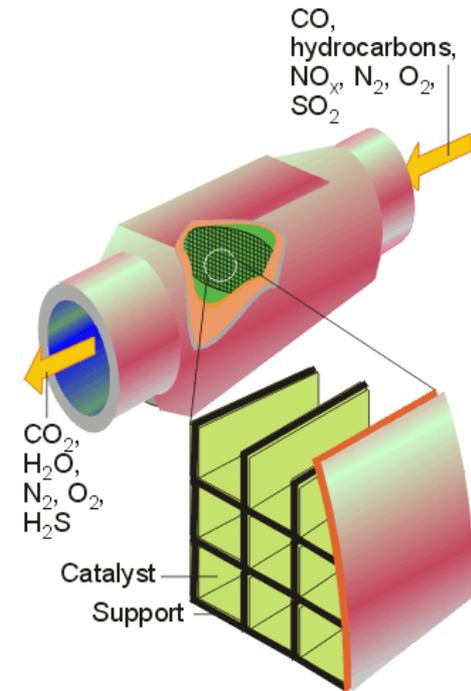
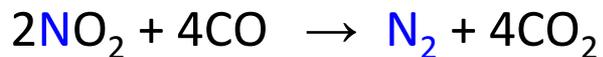
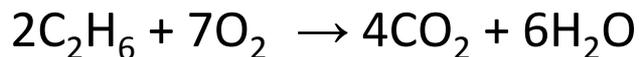
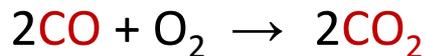
Catalisadores de hidrogenação – facilitam a quebra da ligação H-H.

O metal constitui um centro que interage com o **substrato** (substância que vai sofrer a reação) e o **reagente**, promovendo sua:

- decomposição,
- hidrogenação,
- oxidação, etc..

Catalisadores automotivos

O **conversor catalítico** de automóveis oxida CO e os hidrocarbonetos, e reduz os óxidos de nitrogênio e de enxofre:



Entenda como funciona o catalisador:



Catalisadores de redução: metais como **paládio (Pd)** e **ródio (Rh)**, também em quantidades bem pequenas, convertem o óxido de nitrogênio em nitrogênio e oxigênio.

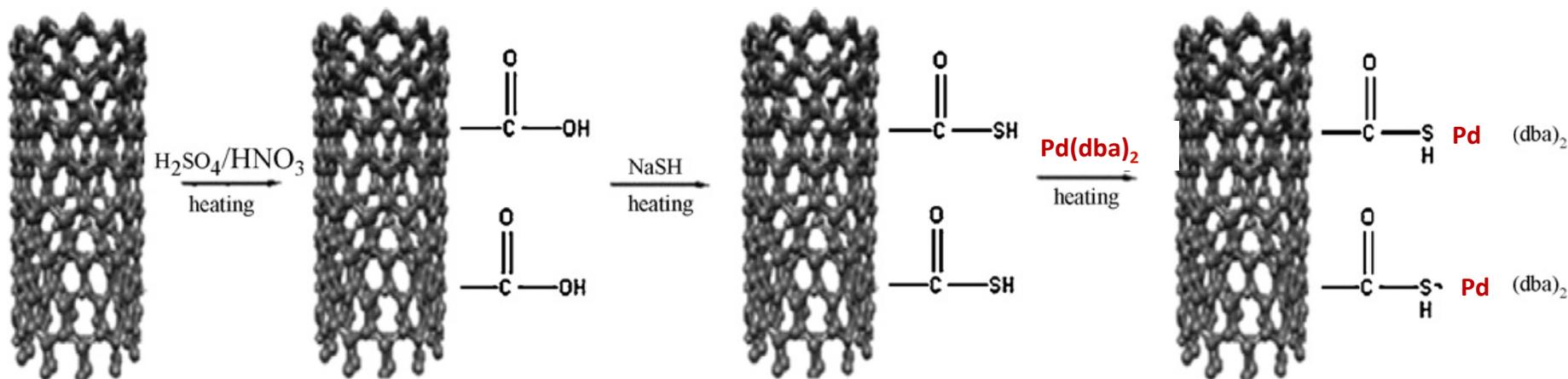
Catalisadores de oxidação: metais como **paládio (Pd)** e **platina (Pt)** em quantidades bem pequenas (para manter o catalisador com preço baixo) convertem os hidrocarbonetos da gasolina não queimada e o monóxido de carbono em dióxido de carbono e água.

Catalisadores que promovem a formação de ligações C-C

Synthesis of carbon nanotube supported Pd catalysts and evaluation of their catalytic properties for C-C bond forming reactions

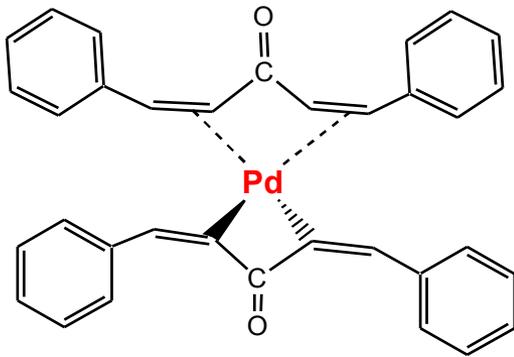
Atualmente, um dos mais importantes desafios na síntese orgânica é o desenvolvimento de novos e eficientes catalisadores para a **formação de ligações carbono-carbono e carbono-heteroátomo** (N, O, P, etc.).

Foi desenvolvido um catalisador de paládio, suportado em nanotubos de carbono. Estes **nanocompósitos CNT-Pd** promovem efetivamente a formação de ligações C-C com baixos teores de **Pd (~2.0%)**

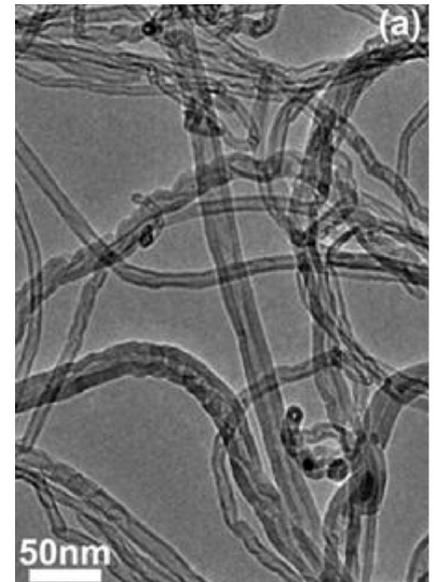
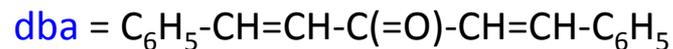


Os **CNT** se apresentam como alternativa interessante para **catálise e eletrocatalise**, por apresentarem boa condutividade elétrica, alta resistência mecânica e durabilidade em condições adversas de uso. Além disso, apresentam **altas áreas superficiais** que facilitam a **dispersão dos sítios catalíticos** (Pd).

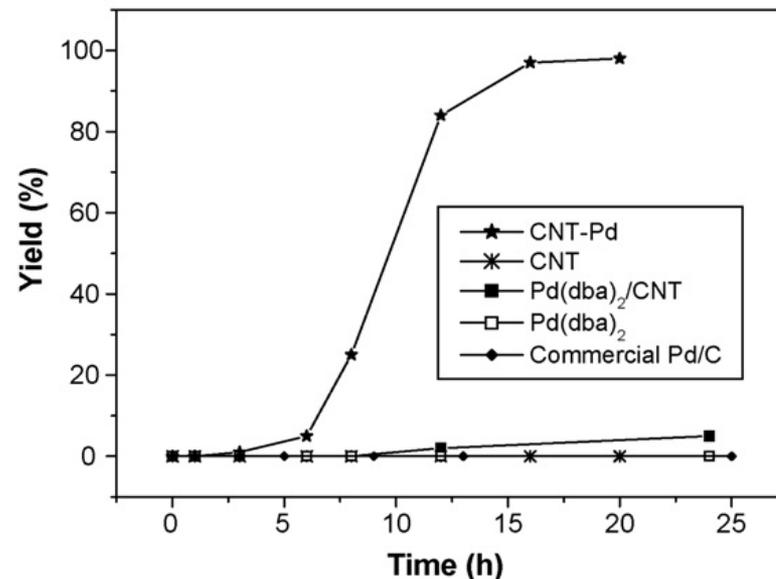
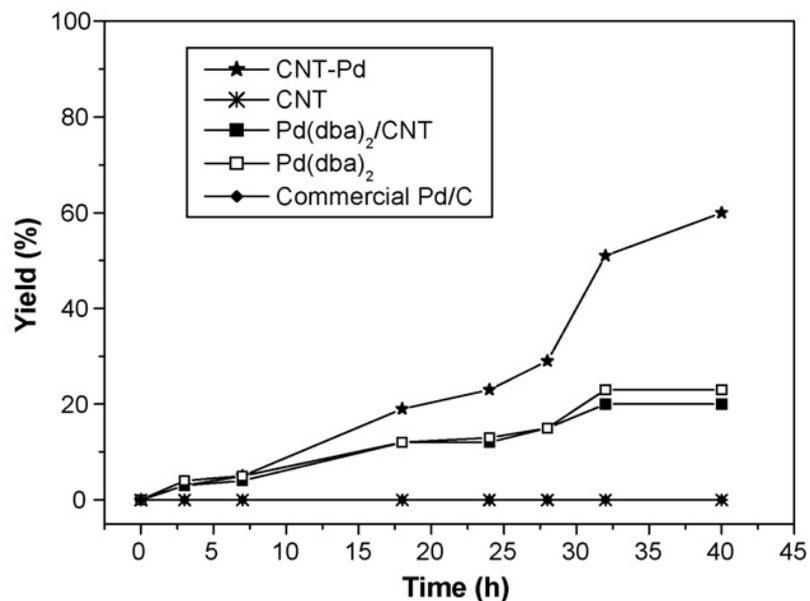
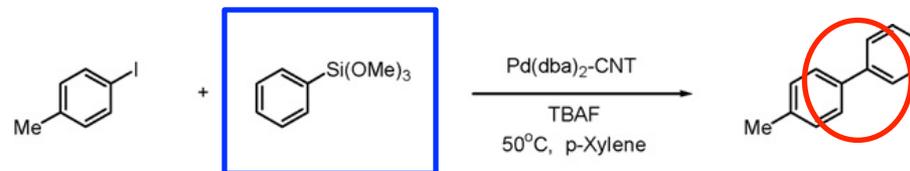
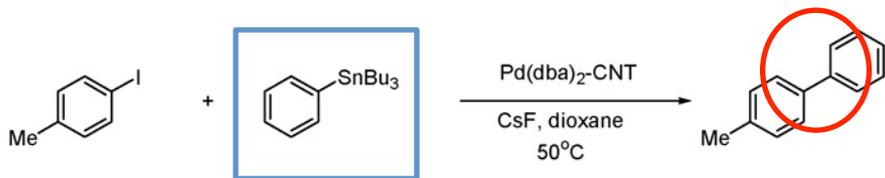
Já foram descritos na literatura **catalisadores CNT-metal suportado** (ex., **Pt, Pd, Au, Ru e Pt-Ru**) com bom desempenho catalítico em diversas reações químicas: eletro-oxidação do metanol, hidrogenação seletiva, acoplamento Suzuki, oxidação de CO e hidro-desalogenação.



Bis(dibenzilidenoacetona)paládio(0)
 $\text{Pd}(\text{dba})_2$



As nanopartículas, com tamanho de **3 a 10 nm**, foram caracterizadas por TEM (microscopia de transmissão eletrônica, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) e espectroscopia Raman.



Acoplamento de Stille

em *dioxano*,

substratos: 4-Iodotolueno



Rendimento: 60% após 40h

Em ambas as reações,

o rendimento é bem

maior usando como

catalisador CNT-Pd

Acoplamento de Hiyama

em *p-xileno*

substratos: 4-Iodotolueno

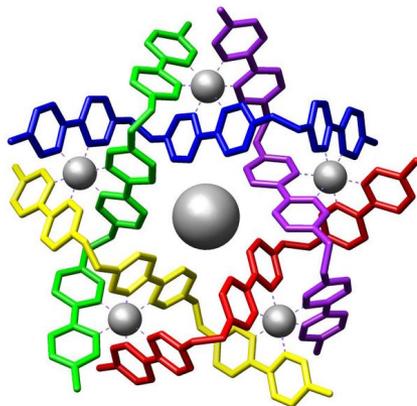
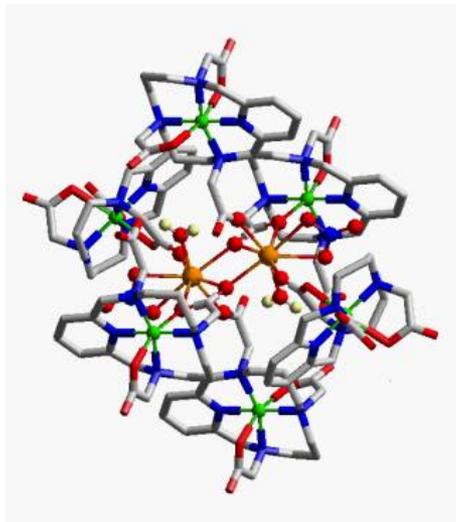


Rendimento: ~100% após 15h

Referências:

1. J.C. Kotz e P. Treichel Jr. - [Chemistry and Chemical Reactivity](#), Saunders College Publ., Fort Woeth, 1999, 4a. ed., [cap. 23](#) – The transition elements.
2. Shriver & Atkins – [Química Inorgânica](#), Bookman, 2008, 4a. Ed. (Tradução da 4a. ed. - Oxford Univ. Press, 2006 - D.F. Shriver, P.W. Atkins , T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller e F.A. Armstrong), [cap. 19](#) – Complexos dos metais do bloco d; [cap. 20](#) – Química de coordenação: reações dos complexos
3. J.R. Gispert, [Coordination Chemistry](#), Wiley-VCH, Weinheim, 2008, [cap. 12](#) – Redox mechanisms, p. 377-402.
4. T.W. Swadle, [Inorganic Chemistry: an industrial and environmental perspective](#), Academic Press, San Diego, CA, USA, 1997.

Química Supramolecular



Jean-Marie Lehn

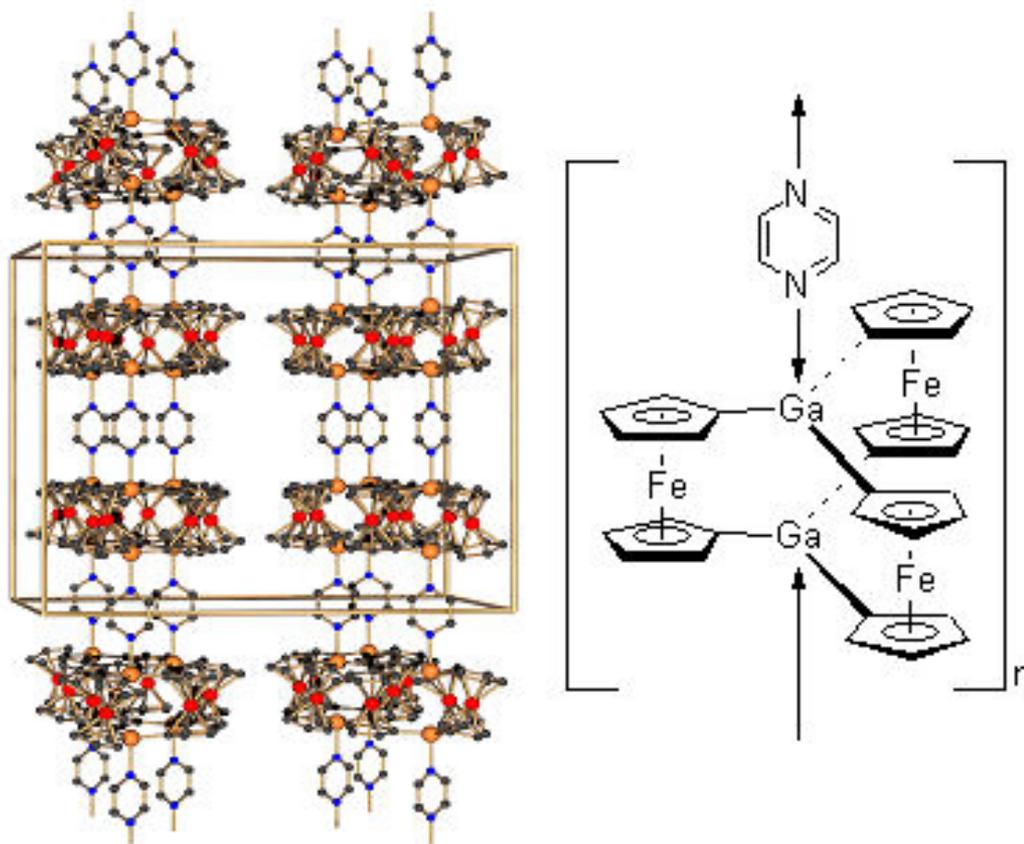
Premio Nobel em 1987,
juntamente com Donald
Cram e Charles Pedersen.



Baseado em compostos de coordenação é possível obter **compostos híbridos** (orgânicos-inorgânicos), com estruturas bastante complexas – **espécies supramoleculares**.

Estas espécies são preparadas com a finalidade de obter **materiais funcionais**, que apresentem propriedades interessantes do ponto de vista de aplicações (armazenamento de gases como hidrogênio, dióxido de carbono ou metano, que permitem o desenvolvimento de **dispositivos** (**magnéticos, ópticos, eletrônicos**, etc.)

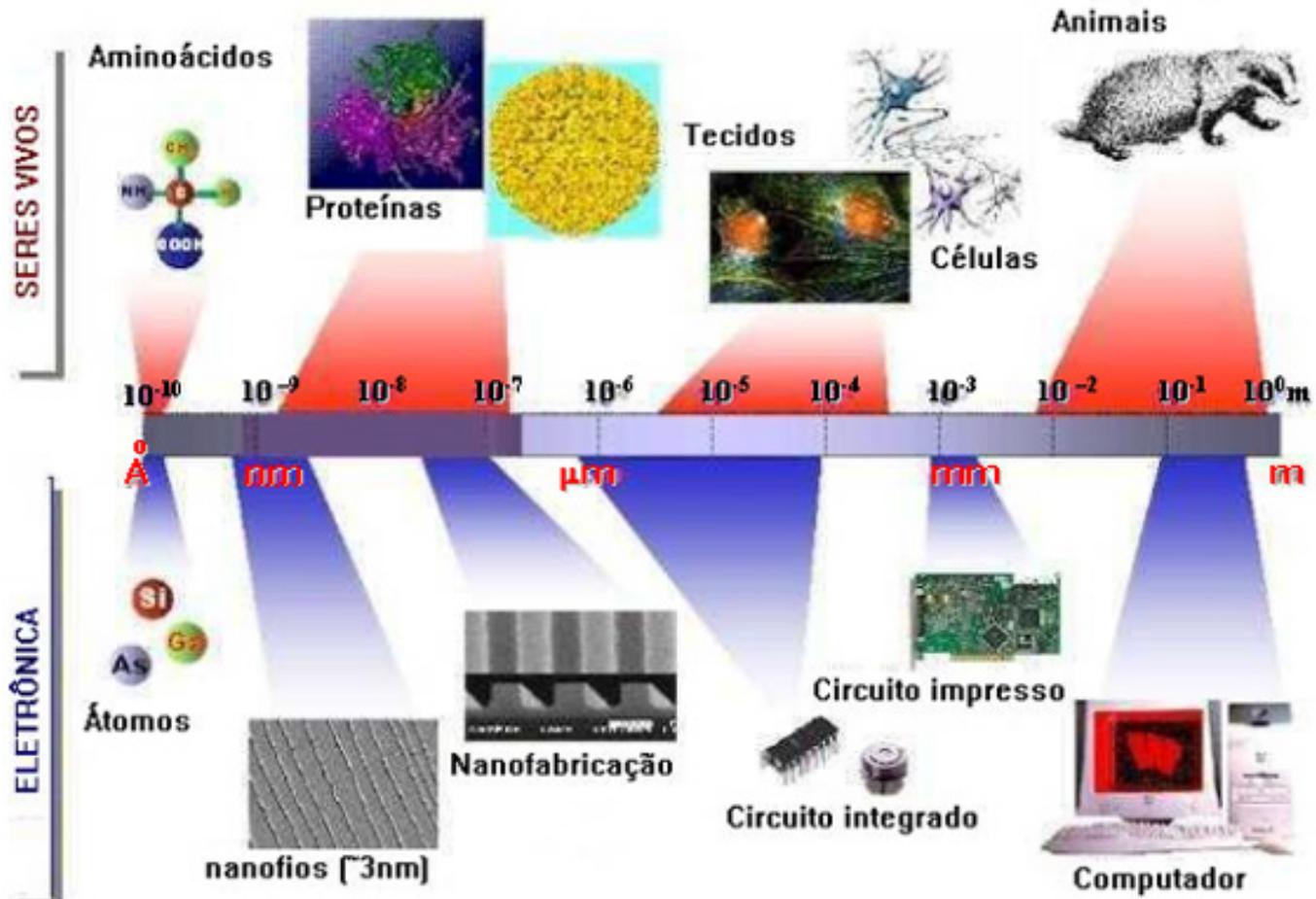
Como se pode explicar as ligações nesse composto?



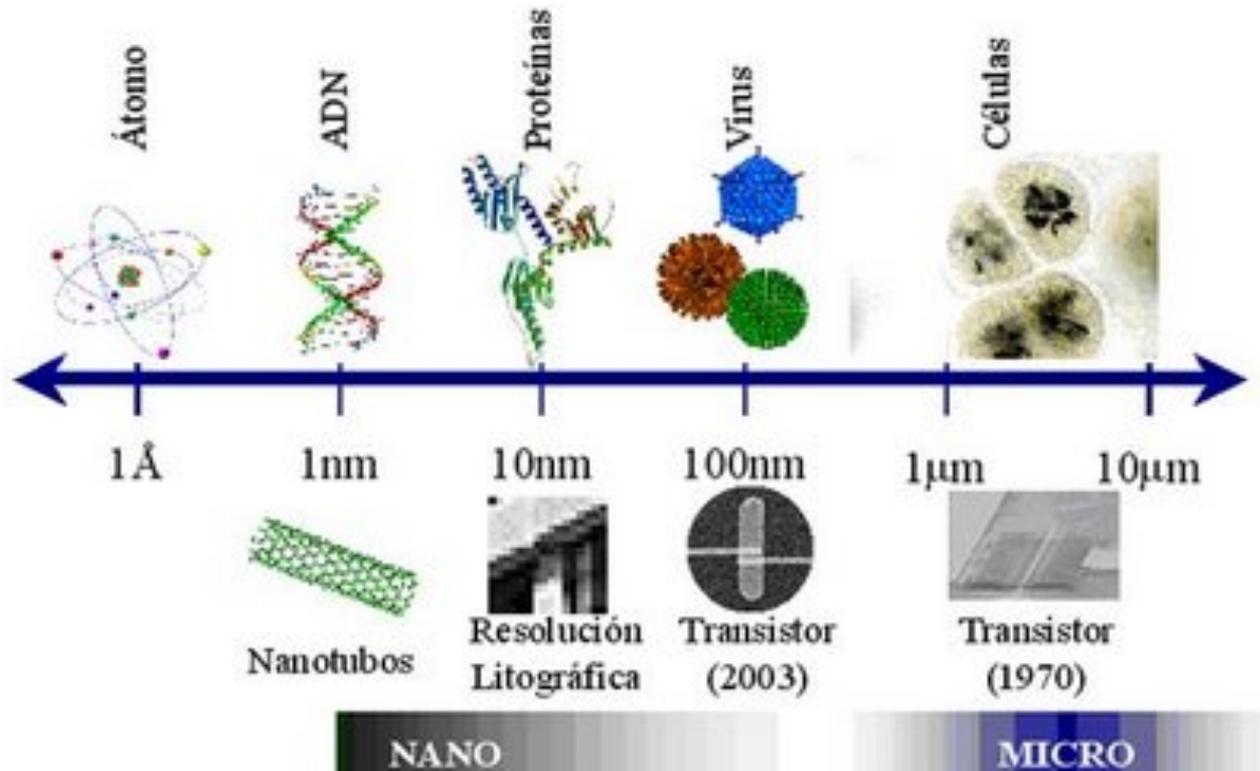
O composto vai sendo montado, tendo como “nós” do arcabouço um **centro metálico**, interligado a outros pelos **ligantes**, formando uma macroestrutura mono-, di- ou tridimensional.

Compostos híbridos (orgânicos-inorgânicos), com estruturas bastante complexas – **espécies supramoleculares**.

A dimensão nano



No meio biológico, **organismos vivos** apresentam sub-unidades com tamanhos entre as escalas micrométrica e nanométrica

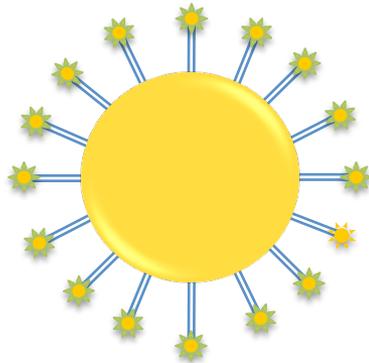


Nanopartículas inorgânicas:

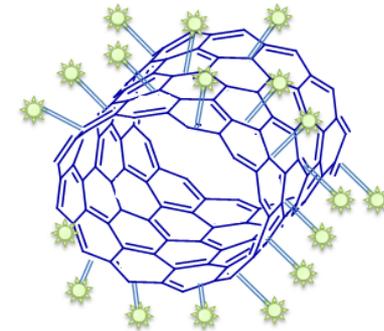
cápsulas de armazenamento ou carregadores de espécies de interesse biológico e terapêutico



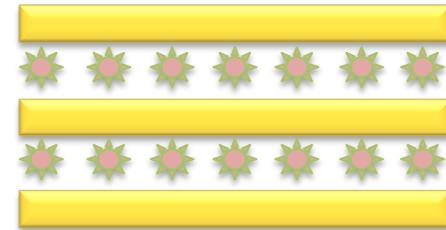
= espécie de interesse medicinal



Nanopartículas de ouro ou sílica funcionalizadas - 3 dimensões em escala nano



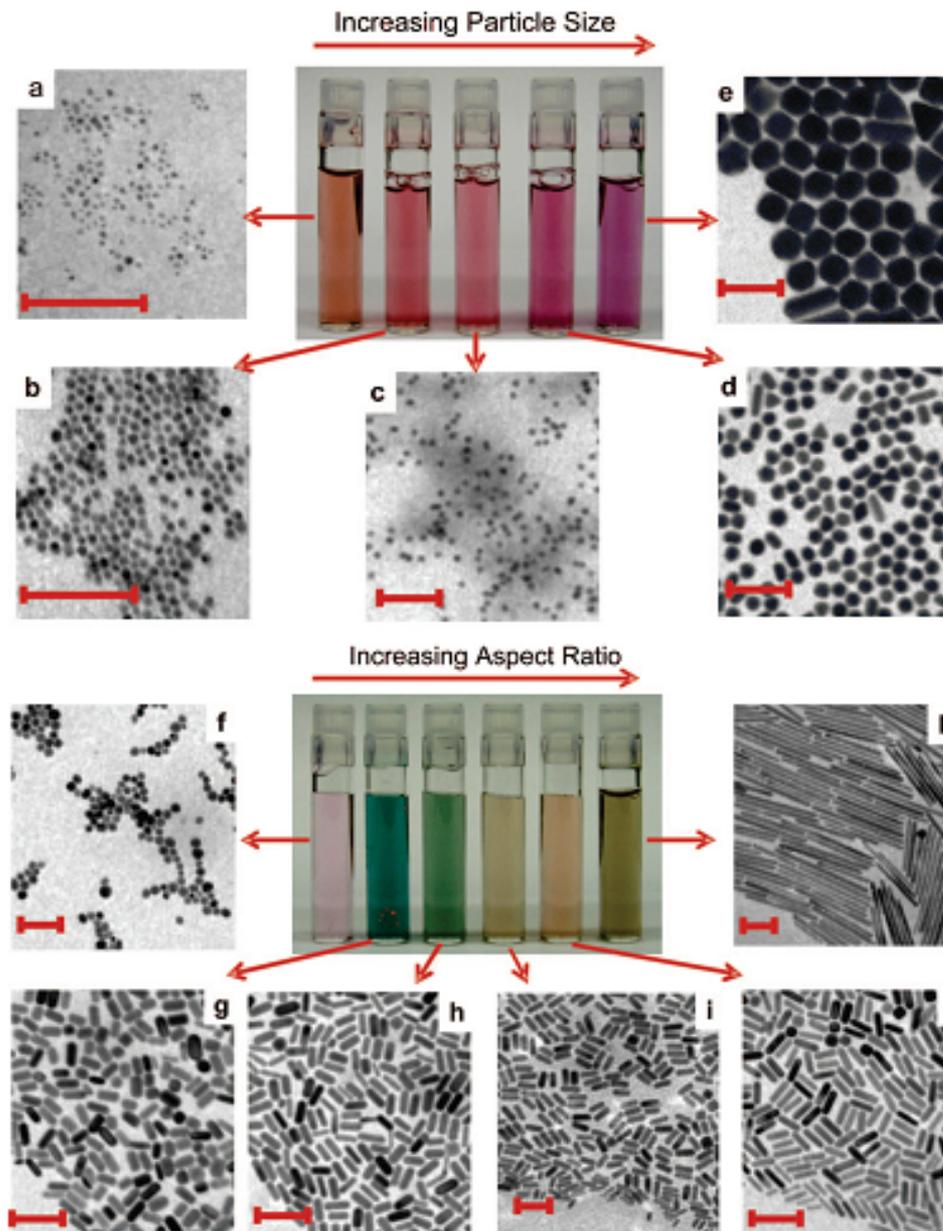
Nanotubos de carbono funcionalizados - 2 dimensões em escala nano



Partículas lamelares passíveis de sofrer intercalação - 1 dimensão em escala nano

Fase de **testes clínicos** (nanoestruturas à base de ouro) e de **testes pré-clínicos** (nanotubos de carbono e partículas de sílica) **para liberação sustentada de fármacos.**

Propriedades de nanopartículas de ouro



Nanopartículas e *nanorods* de ouro com dimensões crescentes

Tem-se cores diferentes para tamanhos e morfologias diferentes

Imagens por microscopia eletrônica de transmissão

Nanocatalisadores

Estruturas nanométricas podem ser combinadas com **materiais nanoestruturados**, não-naturais, para criar **novos dispositivos** com propriedades interessantes para aplicações desejadas, como por exemplo em catálise.

Planejamento de catalisadores específicos, com alta especificidade para determinado produto

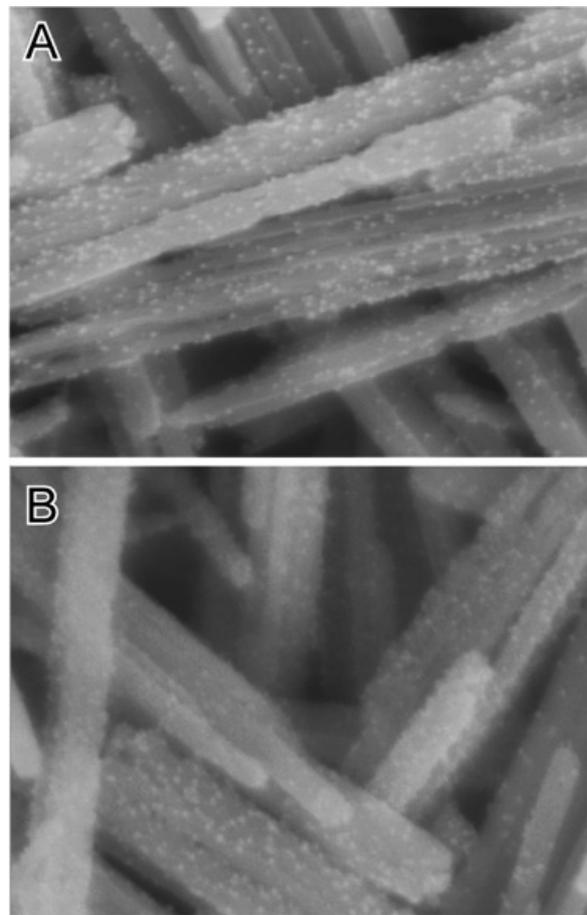
Controle da morfologia (forma e tamanho) das nanopartículas, visando otimizar a sua geometria e, assim, aumentar sua atividade catalítica

Um exemplo de possibilidade de uso de nanopartículas:

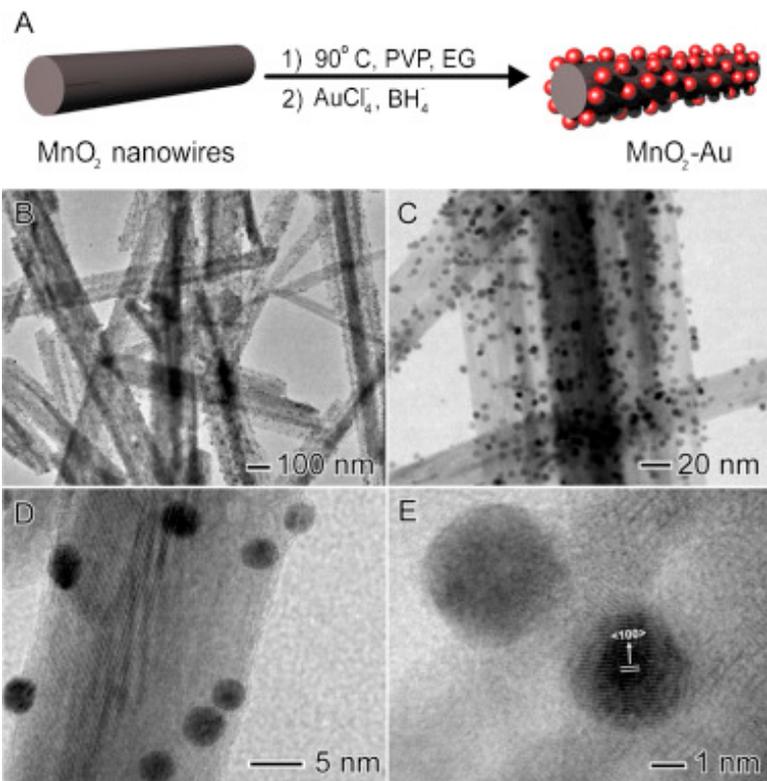
MnO₂ nanowires decorated with Au ultrasmall nanoparticles for the green oxidation of silanes and hydrogen production under ultralow loadings

It is demonstrated that high catalytic performances (TOF = 590,000 h⁻¹) could be achieved towards the **green oxidation of silanes** and **H₂ production** under ultralow Au loadings (0.001–0.0002 mol% in terms of Au) employing **H₂O as the oxidant**, 25 °C as the reaction temperature, and **MnO₂ nanowires decorated with ultrasmall Au NPs (3 nm) as catalysts**.

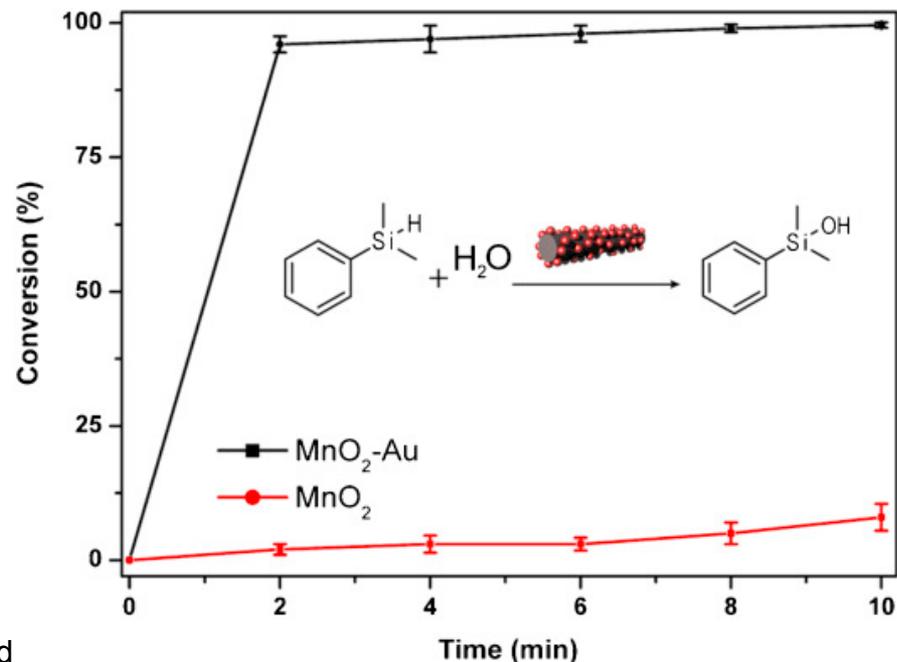
SEM images of MnO₂-Au NPs catalysts before (A) and after (B) the recycling/ stability studies



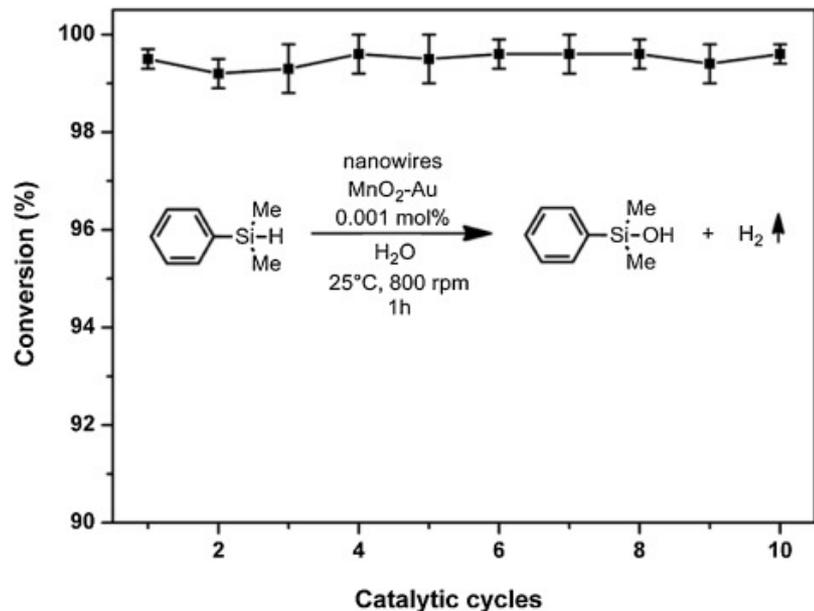
— 40 nm



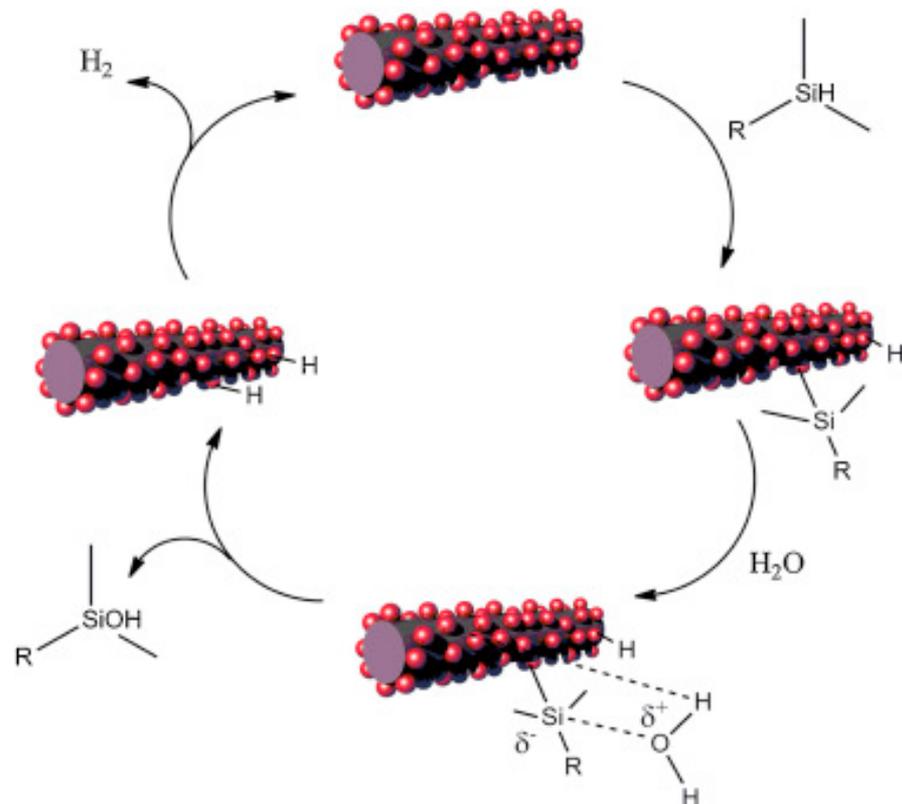
(A) Strategy for the synthesis of MnO_2 nanowires decorated with ultrasmall Au NPs, which was based on the **reduction of AuCl_4^- (aq) to Au** by BH_4^- in presence of PVP, EG as the solvent, and 90°C as the reaction temperature. (B–E) HRTEM images of **$\text{MnO}_2\text{-Au}$ NPs** depicting the ultrasmall and monodisperse Au NPs size as well as their uniform distribution over the MnO_2 surface. The lattice fringe orientations in the phase-contrast HRTEM images (D and E) show that both the MnO_2 nanowires and Au NPs were single crystalline.



Green oxidation of dimethyl(phenyl) silane catalyzed by **$\text{MnO}_2\text{-Au}$ NPs** (black trace) and pure MnO_2 nanowires (red trace). Reaction at 25°C , employing water as the solvent, and the Au loading corresponded to 0.001 mol%.



Recycling/stability studies employing MnO₂-Au NPs as catalysts in the green oxidation of dimethylphenylsilane. Reaction at 25 °C, employing water as the solvent, and the Au loading corresponded to 0.001 mol%. No significant loss of activity was observed even after 10 reaction cycles.



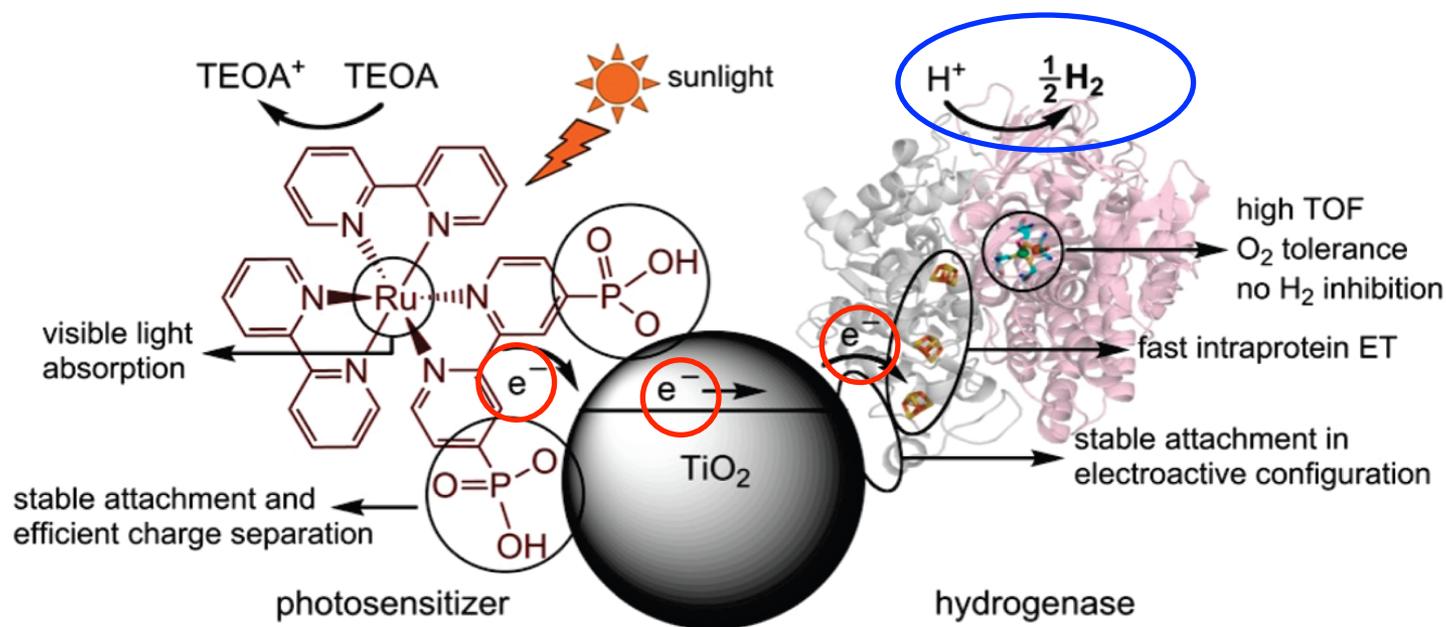
Proposed mechanism for silane oxidation and hydrogen production reactions catalyzed by MnO₂-Au NPs.

Visible Light-Driven H₂ Production by Hydrogenases Attached to Dye-Sensitized TiO₂ Nanoparticles

Erwin Reisner, Daniel J. Powell, Christine Cavazza, Juan C. Fontecilla-Camps, and Fraser A. Armstrong*,
Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford, South Parks Road, Oxford, OX1 3QR, United Kingdom, and Laboratoire de Crystallographie et Crystallogénèse des Protéines, Institut de Biologie Structurale, J.P. Ebel, CEA, CNRS, Université Joseph Fourier, 41, rue J. Horowitz, 38027 Grenoble Cedex 1, France

J. AM. CHEM. SOC. **2009**, *131*, 18457–18466

Uso de complexo de rutênio como sensibilizador para absorção de luz solar, tendo como consequência transferência de elétrons e produção de hidrogênio



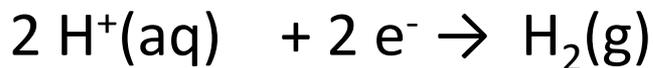
a hybrid (enzyme-TiO₂) nanoparticle system for efficient and practical H₂ production from sunlight.

Hydrogenase enzyme and a **synthetic ruthenium photosensitizer**, co-attached to colloidal TiO₂ nanoparticles

[NiFeSe]-hydrogenase from *Desulfomicrobium baculatum* (*Db* [NiFeSe]-H) is identified as a **particularly proficient catalyst**

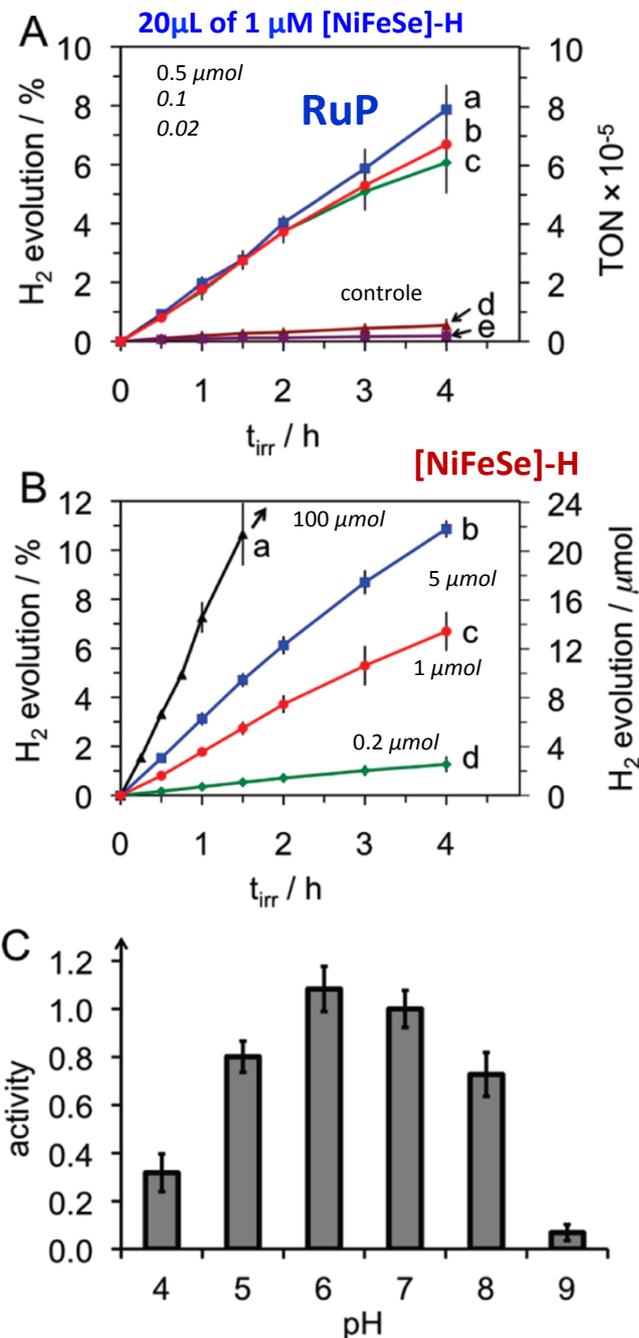
[NiFeSe]-hydrogenase attached to **Ru** dye-sensitized TiO_2 , with triethanolamine as a sacrificial electron donor, **produces H_2** at a turnover frequency of approximately **50 mol H_2 / s (mol total hydrogenase)** at pH 7 and 25°C

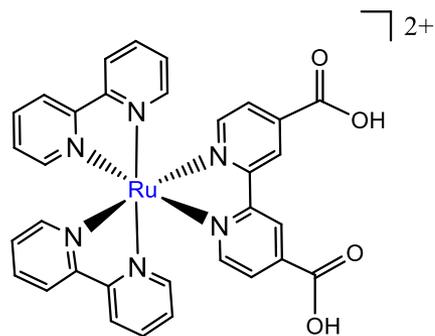
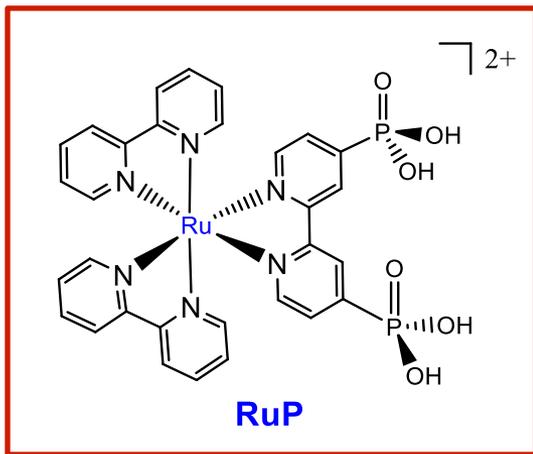
H_2 production rate of 3.56 $\mu\text{mol} / \text{h}$



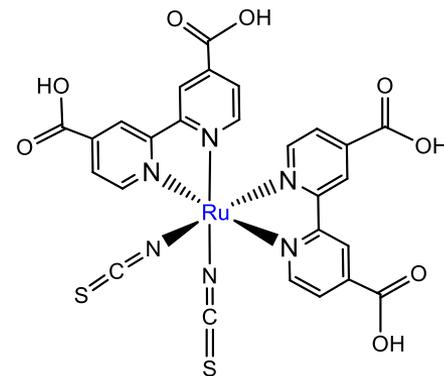
Visible light-driven H_2 production with varying amounts of **RuP (A)** and *Db* [NiFeSe]-H (B) co-attached to TiO_2 (5 mg) upon visible light irradiation in TEA buffer (25 mM, 4.5 mL) at pH 7 and 25 °C.

pH-dependent photocatalytic H_2 evolution activity





Ru(II) é oxidado a Ru(III)



O **complexo de rutênio(II)** atua como um **agente foto-sensitizer** adequado (a *suitable photosensitizer*), ligado ao TiO_2 e atendendo a vários requisitos:

- (i) uma banda de absorção na região do espectro visível,
- (ii) Ligação estável ao TiO_2 sob as condições experimentais usadas,
- (iii) Separação de cargas eficiente e
- (iv) Estabilidade com o tempo, frente a irradiação (*long-term stability upon irradiation*).

Referências:

1. B.C. Englert – “Nanomaterials and the environment: uses, methods and measurement”. *J. Environ. Monit.* 9 (2007) 1154-1161.
2. Liu et al. – “Nanomedicine for drug delivery and imaging”. *Int. J. Cancer*: 120 (2007) 2527–2537
3. C. Burda, et al.- "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes". *Chem. Rev.* 105 (2005) 1025-1102.