

Welman Curi Elias

**Síntese e Caracterização de Nanocubos de Pd e Pd@In:
Investigação da Sensibilidade à Estrutura e Composição em Reações
de Homoacoplamento C-C do tipo Suzuki e Redução de Nitrato**

Tese submetida ao Programa de Pós
Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do Grau de Doutor em
Química

Orientador UFSC: Prof. Dr. Josiel
Barbosa Domingos

Orientador Rice University: Prof. Dr.
Michael S. Wong

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Elias, Welman Curi

Síntese e caracterização de nanocubos de Pd e Pd@In: investigação da sensibilidade à estrutura e composição em reações de homoacoplamento C-C do tipo Suzuki e redução de nitrato / Welman Curi Elias ; orientador, Josiel Barbosa Domingos - Florianópolis, SC, 2017.

131 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. nanocubos de Pd. 3. homoacoplamento de ácido borônico. 4. nanocubos de Pd@In. 5. redução de nitrato. I. Domingos, Josiel Barbosa. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Welman Curi Elias

**Síntese e Caracterização de Nanocubos de Pd e Pd@In:
Investigação da Sensibilidade à Estrutura e Composição em Reações
de Homoacoplamento C-C do tipo Suzuki e Redução de Nitrato**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 24 de fevereiro de 2017.

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Josiel Barbosa Domingos
Orientador-UFSC

Prof.^a Dr.^a Liane Marcia Rossi
USP

Prof. Dr. Luciano Fernandes
UFTPR

Prof.^a Dr.^a Lidiane Meier
UFSC

Prof. Dr. Bruno Szpognicz
UFSC

Prof. Dr. Ricardo Ferreira Affeldt
UFSC

Dr. Jamal Rafique
UFSC

Este trabalho é dedicado aos meus pais
Maraclei Nahas Curi e Cesar Jorge
Elias José e meus avôs Welman
Ibrahim Curi e Lourdes Nahas Curi.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, minha irmã, meus avôs e minha esposa Eloá pelo amor, paciência e apoio incondicional.

Ao Prof. Dr. Josiel B. Domingos que desde minha iniciação científica me orientou, transmitindo conhecimento e me fazendo crescer como pesquisador e pessoa.

Ao Prof. Dr. Michael S. Wong pela orientação e ensinamentos na minha estadia na Rice University,

À Aline Signori, Laize Zaramello e Brunno Lange pelas discussões e trabalho realizado no desenvolvimento da reação de homoacoplamento.

A Dr^a. Daniela Coelho pelas discussões e tratamentos de dados de XAS e XPS das reações de homoacoplamento C-C.

A todos os meus amigos e colegas do Labio que entre uma e outra conversa e nos seminários de grupo, contribuíram de alguma forma.

A Dr^a Kimberly Heck, Dr Ciceron Ayala, Sujin Guo e Sophia Grossweiler pelas discussões científicas e trabalho realizado na reação de redução de nitrato.

Aos professores do departamento de Química pelos conhecimentos transmitidos ao longo desses anos de formação e aperfeiçoamento

Ao relator desta tese e aos professores que compõem a banca de avaliação.

Ao Laboratório Nacional de Luz Synchrotron em Campinas-SP (LNLS), Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC e à central de análises do departamento de química da UFSC.

À CAPES, CNPq, UFSC, Rice University e Programa Ciências Sem Fronteiras.

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.”

(Isaac Newton)

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi a síntese, caracterização e estudo da sensibilidade à estrutura de nanopartículas cúbicas monometálicas de paládio (Pd-NCs) da reação de homoacoplamento do ácido trans-2-fenilvinilborônico (PVBA) e de nanopartículas bimetálicas de índio sobre paládio (Pd@In-NCs) da reação de redução de nitrato (NO_3^-).

Os Pd-NCs foram sintetizados utilizando brometo (Br^-) como indutor e controlador do tamanho dos nanocubos, polivinilpirrolidona (PVP) como estabilizante e ácido ascórbico (AA) como agente redutor. Os Pd-NCs foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espalhamento de luz a baixo ângulo (SAXS), espectroscopia de absorção de raios X (XAS), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e absorção atômica com atomização por chama (FAAS). A reação de homoacoplamento do PVBA catalisada pelos Pd-NCs foi investigada via experimentos cinéticos, espectroscópicos e de envenenamento. A reação mostrou-se sensível à presença da base, a qual age sinergicamente com moléculas de PVBA na lixiviação de espécies de óxido de paládio (PdO_x) no meio reacional. Essas espécies catalisam a reação através da formação de intermediários $\text{Pd-O}_x\text{-B(OH)}_2\text{R}$ na etapa de pré-transmetalização pela coordenação com a molécula de PVBA, em um tipo de interação *oxo-paládio*. A reação não apresentou aumento na atividade catalítica com a saturação do meio reacional com O_2 , devido à natureza oxidada da superfície dos Pd-NCs. Com base nestes resultados o mecanismo da reação foi proposto juntamente com a lei de velocidade simplificada desta reação.

As Pd@In-NCs foram sintetizados pela redução do sal de In^{3+} na superfície dos Pd-NCs com gás dihidrogênio (H_2). A caracterização por microscopia eletrônica de varredura por transmissão com imagem de campo escuro de alto ângulo anular (STEM-HAADF) confirmou que as estruturas bimetálicas são do tipo *core@shell*, com o núcleo de Pd recoberto pelos átomos de In. A reação de redução do NO_3^- catalisada pelas Pd@In-NCs foi estudada utilizando H_2 como redutor, e os resultados observados evidenciam que os átomos *localizados* nas arestas e vértices dos NCs são os sítios ativos desta reação. Com base na diferença da seletividade entre amônio (NH_4^+) e gás dinitrogênio (N_2) em função da quantidade de In na superfície dos Pd-NCs, propôs-se um mecanismo de reação na superfície dos NCs foi proposto.

Palavras-chave: Nanocubos de Pd, nanocubos de Pd@In, homoacoplamento de ácido borônico, redução de nitrato, proposta mecanística.

ABSTRACT

The aim of this work was the synthesis, characterization and effect in the structure sensitivity of monometallic palladium nanoparticles with cubic shape (Pd-NCs) for the homocoupling reaction of trans-2-phenylvinylboronic acid (PVBA) and in cubic bimetallic nanoparticles of indium on palladium (Pd@In-NCs) for the nitrate reduction reaction (NO_3^-).

The Pd-NCs were synthesized using bromide (Br^-) as the directive agent and size controller of the nanocubes, polyvinylpyrrolidone (PVP) as the stabilizer and ascorbic acid (AA) as the reducing agent. The Pd-NCs were characterized by transmission electron microscopy (TEM), small angle x-ray scattering (SAXS), x-ray absorption spectroscopy (XAS), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and flame atomic absorption spectroscopy (FAAS). The PVBA homocoupling reaction catalyzed by Pd-NCs was investigated by kinetic, spectroscopy and poisoning experiments. The reaction was evidenced to be sensitive to the presence of the base, which acting synergistically with the substrate molecules, assists the leaching of Pd oxides (PdO_x) species to the reaction media. These species catalyze the reaction through the formation of Pd-Ox-B(OH)₂R pre-transmetalation intermediates, by the coordination with the vinyl boronic acid molecules, as an oxo-palladium type interaction. The reaction rate was not enhanced with the saturation of the reaction media with O_2 , which is due the oxidized nature of the Pd-NC's surface. Based in these results, a reaction mechanism and a simplified rate law were proposed.

The Pd@In-NCs were synthesized by the reduction of a In^{3+} salt on the surface of the Pd-NCs with dihydrogen gas. The characterization with a high angle annular dark field-scanning transmission electron microscopy (STEM-HAADF) confirmed that the bimetallic structures were a core@shell type, with Pd core and In shell. The NO_3^- reduction reaction catalyzed by the Pd@In-NCs was evaluated using H_2 as reductor and evidenced that the atoms located on edges and corners are the most active sites for nitrate reduction on the nanocubes. Based in the difference of the selectivity of dinitrogen (N_2) and ammonium (NH_4^+), as function of the amount of In on the surface of the Pd-NCs, a reaction mechanism in the surface of the NCs was proposed.

Keywords: Pd nanocubes, Pd@In nanocubes, boronic acid homocoupling, nitrate reduction, mechanistic proposal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração da porcentagem de átomos na superfície em função do número de átomos da partícula cubica de face-centrada.....	31
Figura 2. a) Estrutura cuboctaédrica e b) estrutura cúbica, mostrando os diferentes átomos e seus números de coordenação na superfície da M-NPs.....	32
Figura 3. Empacotamentos mais comuns para 3, 4, 6 e 8 átomos em um cluster metálico.	32
Figura 4. Modelos mostrando as estruturas atômicas para nanocristais metálicos do tipo cúbico de face centrada em três formas distintas com diferentes arranjos atômicos em sua superfície. (a) Modelo atômico de um cuboctaedro contendo três camadas atômicas, mostrando os diferentes tipos de átomos de superfície e seus CN. (b) Modelos atômicos de nanopartículas cúbicas e octaédricas respectivamente. (c) Proporção dos diferentes tipos de átomos de superfície em função do tamanho das arestas para cuboctaedros de Au (Adaptada da referência 26).....	35
Figura 5. Modelos mostrando as estruturas atômicas para nanocristais metálicos do tipo cúbico de face centrada com diferentes arranjos atômicos em sua superfície. (a) Modelo atômico de um icosaedro contendo quatro camadas atômicas, mostrando os diferentes tipos de átomos de superfície e seus números de coordenação (NC). (b) Proporção dos diferentes tipos de átomos de superfície em função do tamanho das arestas para icosaedro de Rh. (Adaptada da referência 20).....	36
Figura 6. Ilustração esquemática da evolução de dois tipos de metais (centro) para quatro tipo de distribuição atômica (anel do meio) e os nanocristais com diferentes arquiteturas (anel externo). Os dois diferentes átomos de metais são representados pelas cores cinza e amarelo, enquanto que estruturas intermetálicas ou ligas são representados pela cor laranja. (Adaptada da referência 30).	37
Figura 7. a) Velocidade de decomposição do ácido fórmico catalisado por estruturas M@Pd core@shell (M = Rh, Pt, Ru Au e Ag). Uma correlação positiva é obtida quando a velocidade de decomposição é graficado pela função trabalho do metal presente no núcleo, evidenciando a função da transferência de carga nesta reação. b) Atividade relativa específica de icosaédricas a 0,9V calculada utilizando um modelo de cobertura do tipo Pd{111}@Pt _{nL} , denominada Pt _{nL} */Pd{111} _{ico} , com tensão de 2,4% na superfície de Pd. O resultado para Pt _{3L} */Pd{111} _{oct} foi incluído para comparação. Todos os valores são relativos a superfície pura de Pt{111} (Adaptada da referência 30).	39
Figura 8. Gráfico de barras comparando a atividade em massa de diferentes estruturas de catalisadores Pd@Pt _{3L} /C na ORR. (Adaptada da referência 30)....	40
Figura 9. Ilustração esquemática dos processos de preparação de NPs metálicas, pelo processo físico e pelo processo químico.	41
Figura 10. Equações e mecanismo de formação de M-NPs em solução.....	41
Figura 11. Tipos de estabilização de M-NPs: (a) estabilização eletrostática, (b) estérica e (c) eletroestérica.....	42

Figura 12. (a) Em metais nobres a luz induz oscilações coletivas de elétrons (plasmons). ⁵⁵ Nanopartículas de ouro em forma de: b) bastões, c) sílica-ouro casca-caroco e d) nanogaiolas. A intensidade de cor dessas nanopartículas surge da oscilação coletiva de elétrons, ou dos modos de ressonância de plasmom de superfície, o qual resulta na absorção de fótons em comprimentos de onda o qual variam de acordo com: a) proporção da espessura da casca-caroco e c) deslocamento galvânico pelo ouro. (Adaptada da referência 55).	44
Figura 13. Resumo das diferentes formas de nanocristais metálicos que já foram sintetizados. (Adaptada da referência 56).	45
Figura 14. Ilustração esquemática da: a) interação da PVP com a face {100} de nanocristais de Ag. b) crescimento das arestas face {111} de nanocristais de Ag estabilizados pela PVP. c) interação do citrato com a face {111} de nanocristais de Ag. d) crescimento das arestas face {100} de nanocristais de Ag estabilizados pelo citrato. (Adaptada da referência 59).	46
Figura 15. Processo proposto para o amadurecimento digestivo de M-NPs. (Adaptada da referência 61).	47
Figura 16. Variação da energia de ativação (E_a) para uma reação não-catalisada (linha preta) e catalisada (linha vermelha).	49
Figura 17. (a) Esquema reacional da reação de Tsuji Trost catalisada por Pd-NPs, (b) curvas cinéticas para os diferentes tamanhos e formas das Pd-NPs na reação de Tsuji Trost. (Adaptada da referência 77).	51
Figura 18. Algumas das reações de acoplamento C-C catalisadas por metais de transição.	52
Figura 19. Propostas mecanísticas para catálise em reações de acoplamento C-C por Pd-NPs. (Adaptada da referência 91).	54
Figura 20. a) Porcentagem de conversão do acoplamento de Suzuki-Miyaura entre o 4-bromoanisol e o ácido fenilborônico catalisado por Pd-NPs cúbicas, octaédricas e cuboctaédricas. b) Perfil reacional para Pd-NPs cúbicas de 10 e 20 nm. c) Imagens de TEM das Pd-NPs cúbicas de 10 nm. d) Imagens de TEM das Pd-NPs cúbicas de 20 nm. Barra de escala das micrografias = 20 nm. (Adaptada da referência 98).	55
Figura 21. Acoplamento de Suzuki entre 1 e 2 catalisada por Pd-NPs cuboctaédricas de diferentes tamanhos. Frequência de turnover normalizada pela densidade da superfície atômica das nanopartículas: átomos totais na superfície (●) e átomos em vértices e arestas (○) (Adaptada da referência 102).	57
Figura 22. Mecanismo proposto para reação de homoacoplamento de ácidos arilborônicos catalisados por complexos de Pd ⁰ na presença de O ₂ (Adaptada da referência 2).	58
Figura 23. Mecanismo proposto para reação de homoacoplamento de ácidos arilborônicos catalisados por complexos de Pd ²⁺ (Adaptada da referência 103).	59
Figura 24. Atividade catalítica e formação de amônio na reação de redução de nitrato com diferentes catalisadores bimetalícos e diferentes agentes redutores. A atividade catalítica média é mostrada para a reação com redutor gás hidrogênio,	

enquanto que para o ácido fórmico a atividade catalítica máxima é apresentada (Adaptada da referência 119).....	61
Figura 25. Caracterização das Pd-NPs. Micrografias de TEM: a) Pd-NS3, b) Pd-NC11, c) Pd-NC15, d) PdNC18 e e) PdNC23. Barra da escala 100 nm. f) modelo de medições das arestas dos Pd NCs, gráfico da aresta a versus aresta b para g) Pd-NC11, h) Pd-NC15 e i) Pd-NC18 e j) Pd-NC23, respectivamente. A linha vermelha representa um cubo perfeito (aresta a = aresta b). Histogramas médios de distribuição de tamanho para k) Pd-NS3, l) Pd-NC11, m) Pd-NC15, n) Pd-NC18 e o) Pd-NC23, respectivamente. Cada barra representa o número total de NPs de um diâmetro de partícula $\pm 0,25$ nm para o Pd-NS3, $\pm 0,50$ nm para PdNC11. PdNC18. E PdNC23 e $\pm 2,00$ nm para Pd-NC15.....	72
Figura 26. a) Representação esquemática de uma nanopartícula esférica de 3 nm modelada como um cuboctaedro perfeito, com diferentes coberturas de In na superfície de Pd. b) Representação esquemática de uma nanopartícula cubica de 11 nm modelada como um cubo perfeito, com diferentes coberturas de In na superfície de Pd.	74
Figura 27. Microscopia eletrônica e espectroscópica HAADF-STEM: a,b) Pd-NC11, c) EELS medido na área representada pelo quadrado vermelho dentro da imagem em a), d) EDS da Pd-NC11 medido na área representada pelo quadrado vermelho dentro da imagem em a). e-g) Pd@In-NC11 65 sc% antes da utilização na reação de redução do NO ₃ ⁻ . As setas brancas estão apontando para alguns átomos de In. h) Conjunto de imagens da Pd@In-NC11 65sc% depois da utilização na reação de redução do NO ₃ ⁻ . i) Magnificação de uma Pd@In-NC11 65sc% com o perfil de FFT. j) Perfil de intensidade de um átomo de In. k) Pd@InNC11 65sc% depois da utilização na reação de redução do NO ₃ ⁻ . Mapa de composição feito por EDS para: l) Pd-L e m) In-L depois da utilização na reação de redução do NO ₃ ⁻	75
Figura 28. a) Espectro de absorção do produto DPBT por UV-vis ao longo da reação. b) Perfil cinético em 345 nm. [Pd-NC15] = 0,04 mmol L ⁻¹ , [PVBA] = 0,40 mmol L ⁻¹ e, quando utilizado, [K ₂ CO ₃] = 2,00 mmol L ⁻¹ , em água/MCH (1:1), a 80 °C.....	77
Figura 29. Dependência da velocidade inicial (r ₀) com a concentração da base carbonatada. a) K ₂ CO ₃ , b) Na ₂ CO ₃ , c) Cs ₂ CO ₃ e d) Li ₂ CO ₃ . Condições reacionais: [Pd-NP15] = 0,04 mmol L ⁻¹ and [PVBA] = 0,4 mmol L ⁻¹ a 80°C, em água/MCH. A linha vermelha é apenas um guia para os olhos.	78
Figura 30. Ordem de adição dos componentes da reação de homoacoplamento do PVBA. Condições reacionais: [Pd-NC15] = 0,04 mmol L ⁻¹ , [PVBA] = 0,40 mmol L ⁻¹ and [K ₂ CO ₃] = 2,00 mmol L ⁻¹ , em água/MCH (1:1), a 80 °C.....	79
Figura 31. Reação de homoacoplamento do PVBA em diferentes atmosferas. Condições reacionais: [Pd-NC15] = 0,04 mmol L ⁻¹ , [PVBA] = 0,40 mmol L ⁻¹ e [K ₂ CO ₃] = 2,00 mmol L ⁻¹ , em água/MCH (1:1), a 80 °C.....	80
Figura 32. Reação de homoacoplamento do PVBA catalisada pela Pd-NC15 acompanhada por SAXS.....	82
Figura 33. Reação de homoacoplamento do PVBA catalisada pela Pd-NC15 acompanhada por XANES. Borda K do Pd para: a) folha de Pd, b) Pd-NC15, c)	

Pd-NC15 após 1 horas de reação, d) Pd-NC15 após 13 horas de reação e e) K_2PdCl_4	83
Figura 34. Reação de homoacoplamento do PVBA catalisada pela Pd-NC15 acompanhada por EXAFS. a) Pd-NC15 antes da reação, b) Pd-NC15 após 13 horas de reação.	84
Figura 35. Espectro de XPS do nível Pd 3d para Pd-NC15: (a) Pd-NC15 na ausência de K_2CO_3 , (b) Pd-NC15 na presença de K_2CO_3 por 15 min, (c) Pd-NC15 na ausência de K_2CO_3 após 13 horas de reação (d) Pd-NC15 na presença de K_2CO_3 após 13 horas de reação.	85
Figura 36. Imagens de TEM: a) NPs antes da reação de homoacoplamento na presença de K_2CO_3 , b) NCs após 13 horas da reação de homoacoplamento na presença de K_2CO_3 , c) NPs antes da reação de homoacoplamento na ausência de K_2CO_3 , d) NCs após 13 horas da reação de homoacoplamento na ausência de K_2CO_3 . Condições reacionais: $[Pd] = 0,04 \text{ mmol L}^{-1}$, $[PVBA] = 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ e quanto utilizado, $[K_2CO_3] = 2,00 \text{ mmol L}^{-1}$, a 80°C , em água/MCH.	89
Figura 37. Efeito da adição de EDTA na velocidade inicial (r_0) utilizando K_2PdCl_4 e Pd-NCs como catalisadores, na presença de base. Condições reacionais: $[Pd] = 0,04 \text{ mmol L}^{-1}$, $[PVBA] = 0,40 \text{ mmol L}^{-1}$, $[K_2CO_3] = 2 \text{ mmol L}^{-1}$ e, quando utilizado, $[EDTA] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ em água/MCH, a 80°C	89
Figura 38. Análise da sensibilidade à estrutura dos Pd-NCs com diferentes comprimentos de arestas, da reação de homoacoplamento do PBVA. $[Pd-NC15] = 0,04 \text{ mmol L}^{-1}$, $[PVBA] = 0,40 \text{ mmol L}^{-1}$ and $[K_2CO_3] = 2,00 \text{ mmol L}^{-1}$, em água/MCH (1:1), a 80°C	90
Figura 39. Gráfico da velocidade inicial da reação de homoacoplamento do PBVA (r_0) pela concentração $[PVBA]$: a) na presença de base e b) na ausência de base. Condições reacionais: $[Pd-NC15] = 0,04 \text{ mmol L}^{-1}$, quando utilizada, $[K_2CO_3] = 2 \text{ mmol L}^{-1}$, em água/MCH (1:1, v:v), a 80°C . A linha vermelha representa o ajuste não linear utilizando a (Eq. 9).	93
Figura 40. Experimentos de controle para a reação de redução do íon nitrato demonstrando a inatividade dos catalisadores monometálicos de Pd, In e misturas físicas de Pd e In.....	94
Figura 41. Gráfico da concentração de NO_3^- pelo tempo reacional. Condições reacionais: a) Pd@In-NS3, b) Pd@In-NC11, c) Pd@In-NC18 e d) Pd@In-NC23. A concentração de In utilizada, para todos os experimentos, foi de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, velocidade de agitação de 700 rpm, pressão de 1 atm, em um reator fechado sob atmosfera de H_2 e CO_2 . A razão inicial da concentração entre NO_3^-/In , para todos experimentos, foi de 10/0,5 mg.	95
Figura 42. Linearização da cinética de pseudo-primeira ordem para a redução do nitrato pelo tempo reacional para: a) Pd@In-NS3 (10 sc%), b) Pd@In-NC11 (22 sc%), c) Pd@In-NC18 (75 sc%) e d) Pd@In-NC23 (75 sc%).....	96
Figura 43. Dados cinéticos para reação de redução do NO_3^- catalisada por: Pd@In-NS3 (●), Pd@In-NC11 (■), In@ Pd-NC18 (■) e Pd@In-NC23 (■). Constantes catalíticas normalizadas por: a) total de átomos metálicos na superfície das NPs (k_{cat}), b) átomos metálicos presentes nas faces das NPs (k_{cat}^f), c) átomos metálicos presentes nas arestas e vértices das NPs (k_{cat}^v), plotados pela	

In sc%. d) Constantes catalíticas normalizadas por átomos metálicos presentes nas arestas e vértices das NPs (k_{cat}'') plotado pela probabilidade dos átomos de In depositarem nas arestas e vértices das NPs. ($\rho_{In/Pd \text{ aresta}}$), para os diferentes núcleos de Pd.	97
Figura 44. Número de coordenação médio dos diferentes átomos que compõem uma NP com estrutura do tipo fcc: a) cúbica e b) cubo-octaédrica.	98
Figura 45. Dados cinéticos para reação de redução do NO_3^- catalisada por: Pd@In-NS3 (●), Pd@In-NC11 (■), In@ Pd-NC18 (■) e Pd@In-NC23 (■). Constantes catalíticas normalizadas pelos átomos metálicos presentes nas arestas e vértices das NPs (k_{cat}''), plotados pelo número de coordenação médio das NPs com $\rho_{In/Pd \text{ edge}}$ entre 0,40 e 0,48.	99
Figura 46. Seletividade a nitrito e amônio, da reação de redução de nitrito catalisado pelas Pd@In-NPs, pela converção de nitrato. a) seletividade a nitrito e b) amônio para o catalisador Pd@In-NS3. c) seletividade a nitrito e d) amônio para o catalisador Pd@In-NC11. e) seletividade a nitrito e f) amônio para o catalisador Pd@In-NC18. g) seletividade a nitrito e h) amônio para o catalisador Pd@In-NC23.	100
Figura 47. Dados de seletividade da reação de redução do nitrato para: Pd@In-NS3 (●), Pd@In-NC11 (■), In@ Pd-NC18 (■) e Pd@In-NC23 (■). a) Seletividade do amônio e b) seletividade do gás dinitrogênio, pela $\rho_{In/Pd \text{ aresta}}$. A seletividade foi determinada após 2 horas de reação.	101
Figura 48. Efeito da adição de nitrito na reação de redução do nitrato catalisado pelo 65% Pd@In-NC11 e 25% Pd@In-NS3. Gráfico da conversão de nitrato pelo tempo de reação para: a) 25% Pd@In-NS3 e b) 65% Pd@In-NC11. c) gráfico da seletividade a amônio pelo tempo de reação para 25% Pd@In-NS3 e 65% Pd@In-NC11. A concentração de nitrito utilizada foi: (■) 10 %, (●) 25 % e (▲) 50 %, baseado na concentração total de nitrogênio de 2,3 ppm. A seletividade foi média em ~90% de conversão de nitrato.	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Número de átomos na superfície (S_n) e número total de átomos (G_n) de sólidos platônicos de frequência n (Adaptada da referência 17).	33
Tabela 2. Quantidade dos reagentes utilizados na síntese dos nanocubos e nanoesfera de Pd.	66
Tabela 3. Energia de ligação e razões PdOx/Pd(0) para os Pd-NCs analisados por XPS.	86

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reação de redução de nitrato catalisado por catalisador bimetalico de In/Pd.....	60
Esquema 2. Esquema sintético das Pd-NPs.	65
Esquema 3. Procedimento sintético das Pd@In-NPs.....	66
Esquema 4. Esquema reacional da redução de nitrato catalisada por Pd@In-NPs.	69
Esquema 5. Esquema reacional do reagente de Griess com nitrito.....	70
Esquema 6. Esquema reacional do reagente de Nessler's com amônio.	70
Esquema 7. Esquema da reação de homoacoplamento do PVBA catalisada por Pd-NC.	77
Esquema 8. Tipos de interação na etapa de transmetalacao: a) <i>boronato</i> , b) <i>oxo-paládio</i> e c) <i>peroxo-paládio</i>	79
Esquema 9. Reação de acoplamento do PBVA catalisada por Pd-NCs. ..	88
Esquema 10. Possíveis caminhos mecanísticos da etapa de transmetalacão do ácido borônico com espécies oxidadas de paládio.	91
Esquema 11. Proposta mecanística da reação de redução do nitrato catalisada nas arestas e vértices de nanocubos de Pd@In para: a) baixa (~0,40) e b) elevada (~1,50) $\rho_{In/Pd}$ aresta.....	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- { 100 } – face do tipo 100
{ 111 } – face do tipo 111
AA – L-ácido ascórbico
atm – atmosfera
CN – número de coordenação
DI – deionizada
DPBT – trans,trans-1,4-difenil-1,3-butadieno
 e_c – comprimento da aresta do cubo
EDTA – ácido etilenodiaminotetraacético
FAAS – espectrometria de absorção atômica com atomização por chama
h – horas
 k_2 – constante catalítica para formação do trans,trans-1,4-difenil-1,3-butadieno
 k_{app} – constantes de velocidade para dissociação do intermediário PdO_x-PVBA₂
 k_{app} – constantes de velocidade para formação do intermediário PdO_x-PVBA₂
 k_{cat} – constante normalizada pelo total de átomos metálicos presentes na superfície da Pd@In-NPs
 k_{cat}' – constante normalizada pelos átomos metálicos localizados nas faces da Pd@In-NPs
 k_{cat}'' – constante normalizada pelos átomos metálicos localizados nas arestas e vértices da Pd@In-NPs
MCH – metilciclohexano
min – minutos
NC – nanocubo
NPs – nanopartícula
NS – nanoesfera
Pd@In-NCs – nanocubos de índio sobre paládio
Pd@In-NPs – nanopartículas de índio sobre paládio
Pd@In-NS – nanoesfera de índio sobre paládio
Pd-NPs – nanopartículas de paládio
PdO_x – espécies de óxido de paládio
PTFE – politetrafluoretileno
PVAB – ácido trans-2-fenilvinilborônico
PVP – polivinilpirrolidona
 R_G – raio de giro
rpm – rotações por minuto
 R_S – raio da esfera

SAXS – espalhamento de luz a baixo angulo

sc % – porcentagem de recobrimento da superfície

STEM-HAADF – microscópio eletrônico de varredura por transmissão com imagem de campo escuro de alto ângulo anular

TEM – microscopia de transmissão eletrônica

TOF – frequência de rotação

UV-vis – ultravioleta-visível

XAS – espectroscopia de absorção de raios X

XPS – espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

$\rho_{In/Pd \text{ aresta}}$ – densidade de átomos de índio por aresta do nanocubo de paládio

σ – desvio padrão da distribuição obtido por SAXS

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	29
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	30
2.1 Nanopartículas Metálicas (M-NP)	30
2.1.1 Nanopartículas Bimetálicas.....	37
2.2 Síntese de Nanopartículas Metálicas.....	40
2.2.1 Controle de Tamanho e Forma das Nanopartículas Metálicas	44
2.3 Catálise por nanopartículas metálicas	48
2.4 Reações de Acoplamento C-C	52
2.4.1 Reações de Homoacoplamento C-C.....	57
2.5 Reação de redução de Nitrato	59
3 OBJETIVOS.....	63
3.1 OBJETIVOS GERAL.....	63
3.1.1 Objetivo Específico	63
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	65
4.1 Materiais e Métodos	65
4.2 Síntese das Pd-NP.....	65
4.3 Síntese das Pd@In-NP.....	66
4.4 Caracterização das NPs.....	67
4.4.1 Caracterização das Pd-NPs.....	67
4.4.2 Caracterizacao das Pd@In-NPs	68
4.5 Estudo da Atividade Catalítica.....	68
4.5.1 Reações de Homoacoplamento do PVBA.....	68
4.5.2 Reações de Redução de Nitrato.....	69
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
5.1 SINTESE DAS NPS.....	71
5.1.1 Síntese e Caracterização das Pd-NPs	71
5.1.2 Síntese e Caracterização das Pd@In-NPs.....	73
5.2 Estudos catalíticos de Sensibilidade à Estrutura das M-NPs	77
5.2.1 Reação de Homoacoplamento do PVBA Catalisada por Pd-NCs.....	77

5 .2.2 Reação de redução do NO₃⁻	93
6 CONCLUSÃO	105
7 REFERÊNCIAS	107
ANEXO A – Síntese das m-NPs	117
ANEXO B – Reação de homoacoplamento c-c	121
ANEXO C – reação de Redução de nitrato	125
ANEXO D – Publicações	132

1 INTRODUÇÃO

O paládio representa um dos metais de transição mais interessantes da química. Devido a combinação única de várias propriedades relevantes para seus ciclos catalíticos, catalisadores de paládio são aplicados em uma grande diversidade de reações, como redução, oxirredução e de acoplamento carbono-carbono.¹

Dentre as reações catalisadas por paládio, as reações de homoacoplamento carbono-carbono são extremamente versáteis dentro da química orgânica e de extrema importância para a geração de compostos funcionais simétricos como fármacos e polímeros.²⁻⁷ Inicialmente como subprodutos indesejados nas reações de acoplamento cruzado,^{8,9} as reações de homoacoplamento, principalmente de haletos de arila e de ácidos borônicos começaram a ganhar destaque na comunidade científica graças à similaridade destas reações com as de acoplamento cruzado C-C (e.g. Suzuki-Miyaura e Heck-Mizoroki), fornecendo informações relevantes na otimização e desenvolvimento de novos catalisadores para ambas as reações. Grande parte dos estudos mecanísticos da reação de homoacoplamento de ácidos borônicos reportados na literatura foram realizados utilizando paládio organometálico, e muito pouco se conhece sobre essas reações catalisadas por Pd-NPs.¹⁰⁻¹²

Neste contexto, o desenvolvimento de nanopartículas de Pd é de grande interesse já que são uma alternativa ao uso de complexos metálicos nestas reações, devido a sua elevada área superficial por volume, além de poderem reduzir substancialmente a quantidade de catalisador empregado, proporcionando seletividade e rendimentos similares ou até superiores aos dos sais de paládio.¹³ Atualmente não há estudos descritos na literatura sobre o mecanismo envolvendo nanopartículas metálicas de Pd em reações de homoacoplamento C-C, o que torna a pesquisa destas reações de grande interesse, pois, conhecendo-se o modo de ação do catalisador, pode-se racionalizar o *design* de novos catalisadores, melhorando suas performances catalíticas, seletividade e rendimento.

Associada as excelentes propriedades catalíticas do Pd em diversos tipos de reações químicas, nanopartículas bimetálicas de Pd⁰ e um metal promotor (Pd-M) emergiram como catalisadores para descontaminação de águas para consumo humano. Contaminantes como hidrocarbonetos halogenados (e.g. alcanos e alcenos clorados), oxianions (e.g. NO_x e ClO_x), nitrosaminas e haletos aromáticos são eficientemente convertidos a produtos não tóxicos e muitas vezes com alto valor agregado.¹⁴

Grande parte dos estudos envolvendo a utilização de NPs bimetálicas de Pd-M avaliam efeitos como a composição (e.g. Pd-Au, Pd-Sn, Pd-In, entre outros) e a configuração atômica do catalisador (e.g. liga metálica e *core@shell*), mas há pouca informação a respeito da espécie ativa, do sítios ativo e a sensibilidade à estrutura do catalisador nestas reações.

Para tanto, o desenvolvimento de nanopartículas com forma e tamanho controlados são pré-requisitos para o estudo do comportamento do catalisador frente a reações de acoplamento C-C e descontaminação de águas. Inicialmente e mais importante, a identificação inequívoca das propriedades das nanopartículas requerem que elas sejam pouco dispersas. Além disto, estudos de atividades catalíticas confiáveis requerem propriedades consistentes, as quais só são possíveis com nanopartículas monodispersas.¹⁵

Nesse sentido, esta tese tem como tema central a investigação de forma, tamanho, número de coordenação e distribuição de tamanhos de Pd-NPs e Pd@In-NPs, com intuito de contribuir na elucidação do mecanismo de atuação destes catalisadores nas reações de homoacoplamento C-C e de redução de NO_3^- , assim como o efeito da sensibilidade à estrutura das NPs destas reações.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS (M-NP)

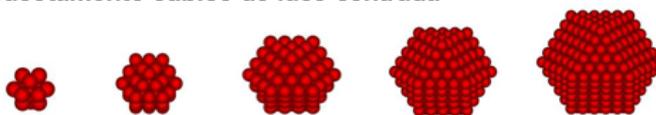
Partículas metálicas, quando reduzidas a escala nanométrica, apresentam propriedades químicas e físicas únicas, em especial as nanopartículas (NPs) de metais nobres, que possuem como característica uma alta razão de superfície por volume, e assim, uma larga fração dos átomos na superfície (Figura 1) estarão em contato direto com o meio reacional, tornando-os catalisadores promissores na química sintética.

A utilização de M-NPs como catalisadores cresceu rapidamente nos últimos anos, graças à colaboração multidisciplinar entre pesquisadores de diversas áreas, assim como suas excelentes propriedades catalíticas e seletividade. Tais propriedades estão relacionadas com as propriedades intrínsecas do tamanho e forma das nanopartículas, que podem ser ajustadas pela seleção e modificação das condições de preparo (e. g. temperatura, pressão, etc), agente estabilizante (e. g. polímeros, surfactantes, íons, etc) e pelo material de suporte.

Figura 1. Ilustração da porcentagem de átomos na superfície em função do número de átomos da partícula cubica de face-centrada.

Número de Camadas	Número Total de Átomos	Átomos na Superfície (%)
1	13	92
2	55	76
3	147	63
4	309	52
5	561	45

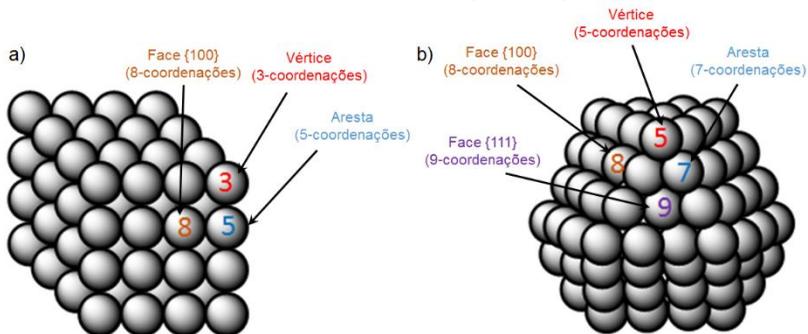
Empacotamento cubico de face-centrada



A síntese de M-NPs com controle estrutural representou um grande avanço no estudo e otimizações de reações químicas catalisadas por M-NPs, já que os efeitos derivados da diferença de tamanho pode ser estudado independentemente daqueles efeitos de forma. Na catálise convencional, esses dois efeitos estão interligados e são ajustados e descritos em termos de um único parâmetro, normalmente a quantidade de catalisador.¹⁶

Diferentemente dos catalisadores clássicos, as M-NPs normalmente são considerados catalisadores com múltiplos sítios catalíticos, já que a superfície do catalisador é composta por diferentes tipos de átomos. Estes átomos que compõe a superfície de uma M-NPs, independente da forma (Figura 2), são classificados como átomos de face, aresta e vértice, diferenciados pela geometria e quantidade de átomos vizinhos.¹⁷ Os átomos das arestas e vértices apresentam o menor número de coordenação (CN), e são conhecidos como átomos de baixo CN, enquanto que os átomos da face são conhecidos como átomos de alto CN. O CN dos átomos que compõe a superfície da M-NPs estão diretamente relacionados a atividade catalítica, já que fatores como a energia superficial, a força de interação, a adsorção na superfície e a reatividade podem ser modificadas dependendo do CN.¹⁸

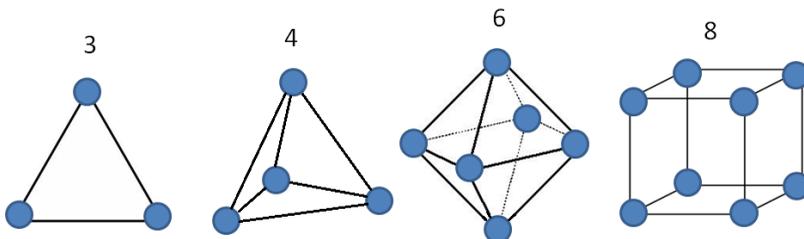
Figura 2. a) Estrutura cuboetaédrica e b) estrutura cúbica, mostrando os diferentes átomos e seus números de coordenação na superfície da M-NPs.



É de extrema importância conhecer a forma das M-NPs, pois a partir desta informação pode-se calcular o número de átomos na face, arestas e vértices das nanopartículas, e o CN teórico e, assim, avaliar o efeito destes parâmetros nas reações químicas. Estes cálculos são baseados no que na literatura é chamado de “números mágicos”.¹⁹

Os átomos de uma M-NPs estão normalmente empacotados em formatos poligonais (2D) ou poliédricos (3D), buscando a maior eficiência no empacotamento afim de obter estruturas com maior grau de simetria. Por exemplo três, quatro, seis e oito átomos estão usualmente empacotados na forma de matrizes triangulares, tetraédricas, octaédricas e cúbicas, respectivamente (Figura 3). Este número de átomos que compõe estas matrizes específicas são conhecidos como números mágicos, e a progressão desses números são regidos por princípios eletrônicos e/ou estéricos, sendo conhecidas como sequências mágicas.¹⁹

Figura 3. Empacotamentos mais comuns para 3, 4, 6 e 8 átomos em um cluster metálico.



Números mágicos e sequências mágicas na formação de M-NPs estão diretamente relacionados ao processo de síntese da NPs, especificadamente no processo de nucleação e crescimento (Processo sintético das M-NPs são explorados com maiores detalhes no tópico 2.2), os quais envolvem dois fatores principais: um de ligação e outro de empacotamento, que competem entre si. Devido ao fato destes processos serem sensíveis às condições experimentais, eles podem ser controlados termodinamicamente ou cineticamente. Já que o efeito de ligação é de natureza eletrônica e o de empacotamento um efeito estérico, as sequências mágicas são resultados de sucessivos preenchimentos eletrônicos ou atômicos das camadas que compõem as NPs, respectivamente.¹⁹ A Tabela 1 representa o número de átomo totais (G_n) de nanopartículas com diferentes formas, além dos átomos presentes na superfície (S_n) dessas nanopartículas, dados esses baseados nos números mágicos.²⁰

Tabela 1. Número de átomos na superfície (S_n) e número total de átomos (G_n) de sólidos platônicos de frequência n (Adaptada da referência 17).

Poliedro	n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Tetraedro	S_n	1	4	10	20	34	52	74	100	130	164	202
	G_n	1	4	10	20	35	56	84	120	165	220	286
Tetraedro Centrado	S_n	1	4	10	20	34	52	74	100	130	164	202
	G_n	1	5	15	35	69	121	195	295	425	589	791
Cubo	S_n	1	8	26	56	98	152	218	296	386	488	602
	G_n	1	8	27	64	125	216	343	512	729	1000	1331
Cubo Centrado	S_n	1	8	26	56	98	152	218	296	386	488	602
	G_n	1	9	35	91	189	341	559	855	1241	1729	2331
Octaedro	S_n	1	6	18	38	66	102	146	198	258	326	402
	G_n	1	6	19	44	85	146	231	344	489	670	891
Icosaedro Centrado	S_n	1	12	42	92	162	252	362	492	642	812	1002
	G_n	1	13	55	147	309	561	923	1415	2057	2869	3871
Dodecaedro Centrado	S_n	1	32	122	272	482	752	1082	1472	1922	2432	3001
	G_n	1	33	155	427	909	1661	2743	4215	6137	8569	11571

A utilização dos números mágicos e sequências mágicas para cálculo do número de átomos na superfície das M-NPs, requer que a técnica escolhida para caracterização da morfologia e tamanho das M-NPs forneça o resultado com alto grau de exatidão das formas poliédricas e com tamanho baseado na contagem de uma larga população de nanopartículas. A técnica mais comum para obtenção de forma e tamanho de M-NPs é a TEM, a qual apresenta sérios problemas, já que a suspensão coloidal analisada é depositada sobre uma superfície de cobre e seca para a leitura da amostra. Este processo pode levar a agregação das partículas ou mudança de alguma propriedade física da amostra.²¹

Com o surgimento e aprimoramento das técnicas de espalhamento de raios-x a baixo ângulo (SAXS), espectroscopia de absorção e raios X (XAS), e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), tornou-se possível o estudo tanto em solução quanto em fase sólida das M-NPs, avaliando-se forma, tamanho, distribuição de tamanhos, CN dos átomos na superfície, além do número de oxidação, provenientes de interações com moléculas do meio reacional, o que ajuda a elucidar a forma de atuação do nanocatalisador nas reações químicas estudadas.^{22,23}

A forma de um nanocristal pode influenciar nas proporções dos diferentes átomos que compõe sua superfície,²⁴ apesar dela ser mais efetiva ao induzir o arranjo de átomos em sua face.²⁵ Para um metal que apresenta sua célula unitária do tipo cúbica de face centrada (*fcc*), as faces para um cubo e um octaedro ideais são exclusivamente recobertas pelas faces do tipo {100} e {111}, respectivamente, com os seus átomos arranjados de forma matricial quadrada e hexagonal (Figura 4b).²⁶ Na Figura 4c, é possível observar também a razão dos átomos dos vértices e arestas em relação aos átomos das faces para nanopartículas cuboetaédricas de Au. Esta razão aumenta drasticamente ao mesmo tempo em que os tamanhos das partículas são reduzidos.

Já para M-NPs do tipo *fcc* contendo apenas faces do tipo {111} e forma matricial hexagonal (Figura 5a), pode-se observar que a razão dos átomos dos vértices e arestas em relação aos átomos das faces aumenta com a diminuição do tamanho das M-NPs, mas o número de átomos no vértice é muito maior em uma nanopartícula icosaédrica de 1 nm (Figura 5b) do que em uma cuboetaédrica de 1 nm (Figura 4c).²⁰

O controle sobre o número de átomos nas arestas, faces e vértices é muito importante, já que algumas reações catalisadas por M-NPs ocorrem preferencialmente em átomos específicos da superfície, como por exemplo nas faces e arestas. A reação de Fisher-Tropsch, por exemplo, ocorre preferencialmente em átomos com maior CN ou reações de arilação de Heck, que ocorrem preferencialmente em átomos com menor CN, já que são os únicos com orbitais suficientes para interagir com os reagentes.²⁰

Figura 4. Modelos mostrando as estruturas atômicas para nanocristais metálicos do tipo cúbico de face centrada em três formas distintas com diferentes arranjos atômicos em sua superfície. (a) Modelo atômico de um cuboctaedro contendo três camadas atômicas, mostrando os diferentes tipos de átomos de superfície e seus CN. (b) Modelos atômicos de nanopartículas cúbicas e octaédricas respectivamente. (c) Proporção dos diferentes tipos de átomos de superfície em função do tamanho das arestas para cuboctaedros de Au (Adaptada da referência 26).

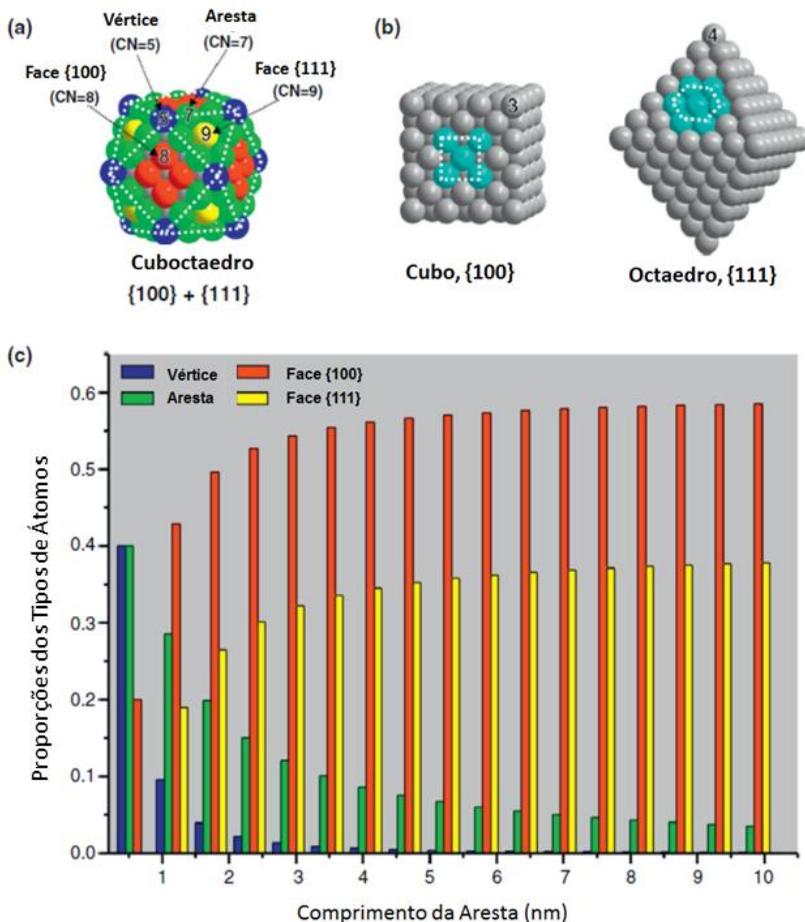
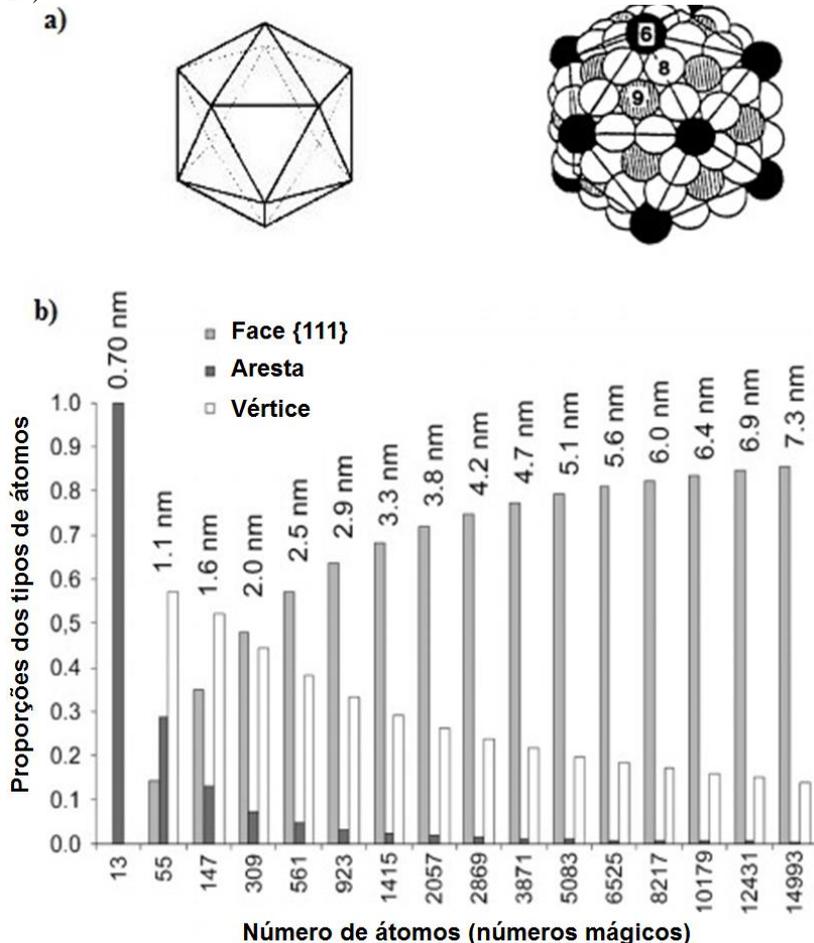


Figura 5. Modelos mostrando as estruturas atômicas para nanocristais metálicos do tipo cúbico de face centrada com diferentes arranjos atômicos em sua superfície. (a) Modelo atômico de um icosaedro contendo quatro camadas atômicas, mostrando os diferentes tipos de átomos de superfície e seus números de coordenação (NC). (b) Proporção dos diferentes tipos de átomos de superfície em função do tamanho das arestas para icosaedro de Rh. (Adaptada da referência 20)

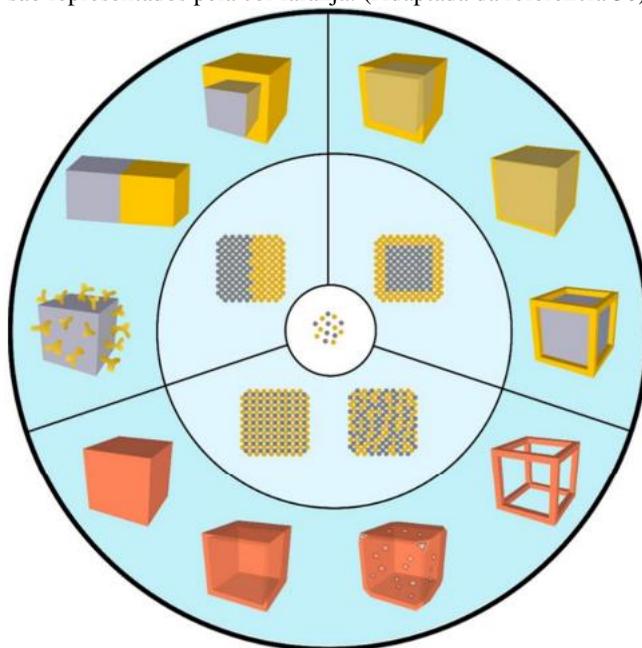


2.1.1 NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS

Nanopartículas bimetálicas, ou seja, compostas por dois metais diferentes, constituem uma classe de catalisadores bastante versátil, já que a combinação dos dois metais, a forma e o tipo de ordenação dos átomos influenciam na atividade catalítica de diversas reações, tanto orgânicas quanto inorgânicas.²⁷⁻³⁰

Devido a composição dessas NPs contarem apenas com dois metais, os nanocristais podem se diferenciar pelo tipo de ordenação dos átomos (liga ou intermetálica), pela estrutura cristalina, estrutura interna (diferentes números de falhas no empilhamento dos átomos e/ou nas arestas geminadas), forma ou tipo de faces, assim como sua configuração (dímeros, dendrímeros ou *core@shell*). O anel mais externo da Figura 6 mostra um resumo das arquiteturas de NPs bimetálicas mais comuns encontradas na literatura.³⁰

Figura 6. Ilustração esquemática da evolução de dois tipos de metais (centro) para quatro tipos de distribuição atômica (anel do meio) e os nanocristais com diferentes arquiteturas (anel externo). Os dois diferentes átomos de metais são representados pelas cores cinza e amarelo, enquanto que estruturas intermetálicas ou ligas são representadas pela cor laranja. (Adaptada da referência 30).



As reações catalisadas por NPs normalmente envolverem a adsorção dos reagentes da fase gasosa ou líquida na superfície sólida do nanocatalisador, seguida da desorção do produto, Paul Sebatier postulou que a constante de velocidade de uma reação está intimamente relacionada com a energia de adsorção, conhecida como princípio de Sabatier. Segundo este princípio, a energia de adsorção entre o catalisador e o substrato não pode ser muito alta ou baixa, mas sim exata para atingir a atividade catalítica ótima.³⁰ Baseado nos estudos de Sebatier, Balandin estudou o efeito da constante de velocidade com o calor de adsorção, revelando uma tendência clara conhecida como gráfico de vulcão ou superfície de vulcão.³¹

O gráfico de vulcão se tornou uma maneira eficiente e prática de determinar a razão ideal entre os dois metais constituintes da NPs bimetálica onde a atividade catalítica é máxima, construindo o gráfico da atividade catalítica pela razão dos dois metais, no caso de ligas metálicas ou pela quantidade do átomo metálico, que irá recobrir a superfície de uma estrutura do tipo *core@shell*.

Wong e colaboradores mostraram que NPs de Pd@Au apresentam uma quantidade ótima Pd na superfície do Au, dependendo da reação em questão. Para a oxidação do glicerol, a condição ótima apresenta 80% de Pd na superfície da NPs de Au, o que diminui em 5 KJ mol⁻¹ a energia de ativação aparente, comparadas as NPs monometálicas de mesmo tamanho.³² Já para a reação de redução do 4-nitrofenol, a quantidade ótima Pd na superfície do Au, obtida pelo gráfico de vulcão, foi de 150%. O autor atribui a atividade catalítica ótima nesta condição, ao arranjo espacial dos átomos na superfície da Au-NPs, formando ilhas de 4 a 5 átomos de Pd⁰ e Pd²⁺, o que afeta a entalpia de adsorção dos reagentes.³³

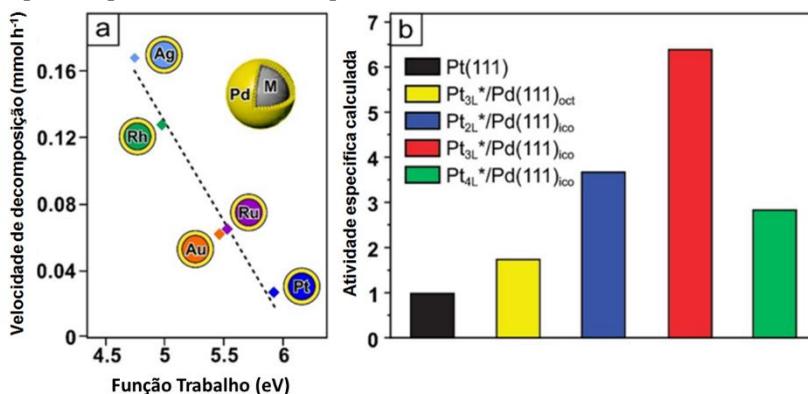
Rossi e colaboradores sintetizaram nanopartículas bimetálicas do tipo *core@shell* de Au com diferentes quantidades de Pd na superfície (0 a 4 monocamadas), e utilizaram como catalisadores na reação de oxidação de álcool benzílico. O gráfico de vulcão associado a cálculos da teoria da densidade funcional (DFT) mostram que as Au-NPs com uma monocamada de Pd apresentam atividade catalítica e seletividade elevadas. Isto se deve a energia de adsorção do álcool benzílico e desorção de água na superfície do catalisador serem altamente favorecidos (exotérmico) na NPs bimetálica com uma monocamada do que nas composições com mais camadas.³⁴

Fatores como a composição, forma, e espessura da camada de uma estrutura do tipo *core@shell*, também influenciam na atividade catalítica das NPs bimetálicas. Tsang e colaboradores estudaram a decomposição

do ácido fórmico catalisadas por NPs bimetálicas do tipo “*core@shell*” com o núcleo de Pd recoberto por um metal M, onde M = Rh, Pt, Ru Au e Ag (Figura 7a). A atividade catalítica da decomposição do ácido fórmico diminui com o aumento da função trabalho (energia necessária para remoção de um elétron da amostra), mostrando, neste caso, que a reação é favorecida por metais que facilitam a transferência de carga.³⁵

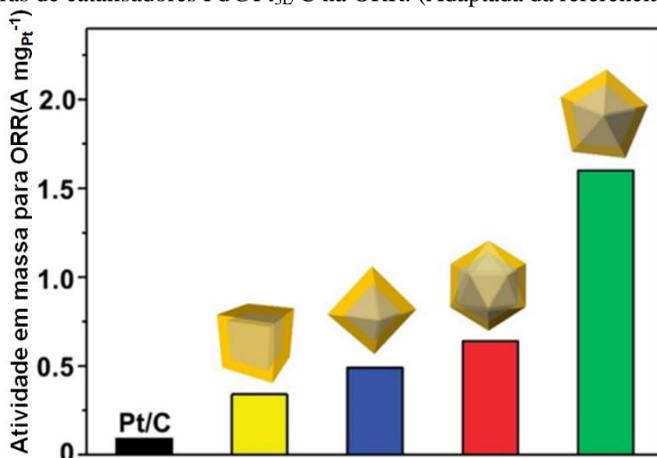
Com o avanço das técnicas sintéticas, Xia e colaboradores desenvolveram uma metodologia sintética capaz de controlar o número de camadas atômicas presentes em uma estrutura Pd@Pt_{nL}, onde nL é o número de camadas atômicas de Pt. Utilizando-se um icosaedro de Pd como núcleo para a deposição das camadas atômicas de Pt (n = 0,7 – 4,3) mostrou uma dependência do tipo vulcão para a reação de redução do oxigênio (ORR), com atividade catalítica ótima com 2,7 camadas atômicas de Pt (Pd@Pt_{2,7L}), resultados estes validados por cálculos de DFT (Figura 7b). O autor indica que o aumento da atividade catalítica está diretamente relacionado ao efeito da composição, assim como a tensão da superfície das NPs bimetálicas.³⁶

Figura 7. a) Velocidade de decomposição do ácido fórmico catalisado por estruturas M@Pd *core@shell* (M = Rh, Pt, Ru Au e Ag). Uma correlação positiva é obtida quando a velocidade de decomposição é graficada pela função trabalho do metal presente no núcleo, evidenciando a função da transferência de carga nesta reação. b) Atividade relativa específica de icosaédricas a 0,9V calculada utilizando um modelo de cobertura do tipo Pd{111}@Pt_{nL}, denominada Pt_{nL}*/Pd{111}_{ico}, com tensão de 2,4% na superfície de Pd. O resultado para Pt_{3L}*/Pd{111}_{oct} foi incluído para comparação. Todos os valores são relativos a superfície pura de Pt{111} (Adaptada da referência 30).



O efeito da forma das NPs bimetálicas foi estudado por Xia para a reação de redução do oxigênio (ORR) (Figura 8) utilizando diferentes estruturas de Pd@Pt₃L. A atividade catalítica foi avaliada comparando-se quatro estruturas diferentes (cúbica, octaédrica, cuboctaédrica e icosaédrica) e um controle (Pt/C), mostrando que a forma icosaédrica decompôs mais oxigênio que as outras NPs, devido ao empacotamento dos átomos de Pt no icosaedro ser diferente das demais estruturas.³⁶

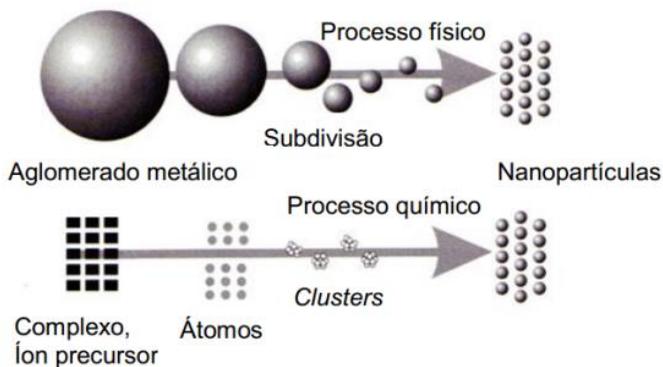
Figura 8. Gráfico de barras comparando a atividade em massa de diferentes estruturas de catalisadores Pd@Pt₃L/C na ORR. (Adaptada da referência 30)



2.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

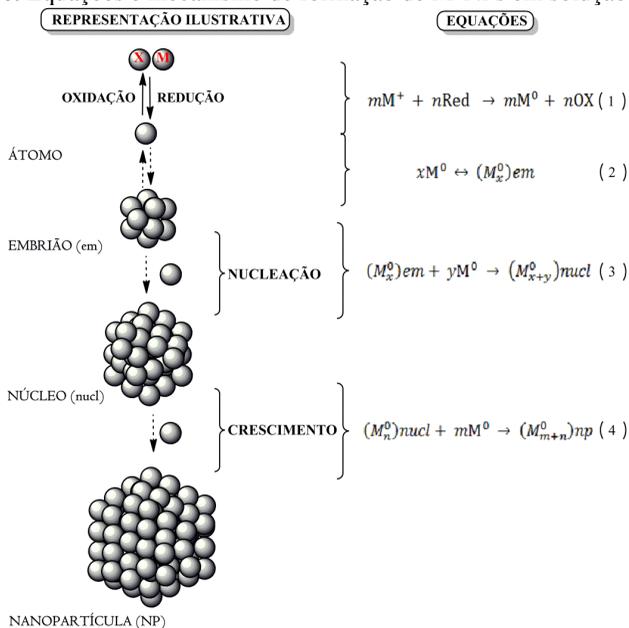
As M-NPs podem ser preparadas por métodos físicos (*top down*) ou químicos (*bottom up*) (Figura 9). Os métodos químicos são baseados na redução de íons metálicos ou decomposição de precursores para a formação de átomos, seguida da agregação desses átomos de forma controlada. As NPs obtidas dessa forma geralmente apresentam uma distribuição de tamanho mais estreita. Os agentes redutores envolvem hidrogênio molecular,³⁷ álcoois,^{38,39} hidrazina,³⁹ borohidreto de sódio,⁴⁰ citrato de sódio,⁴¹ entre outros.⁴² Já nos métodos físicos, a energia necessária para decompor os precursores metálicos pode ser proveniente de luz ultravioleta e visível,⁴³ ultrassom,⁴⁴ micro-ondas⁴⁵ entre outros.⁴⁶ Contudo, M-NPs preparadas por métodos físicos normalmente são grandes e com ampla distribuição de tamanhos.

Figura 9. Ilustração esquemática dos processos de preparação de NPs metálicas, pelo processo físico e pelo processo químico.



Assim, a utilização do método químico é amplamente empregada quando se pretende obter M-NPs pequenas e com uma estreita faixa de tamanho. O processo químico na formação de M-NPs monometálicas está representado na Figura 10.

Figura 10. Equações e mecanismo de formação de M-NPs em solução.

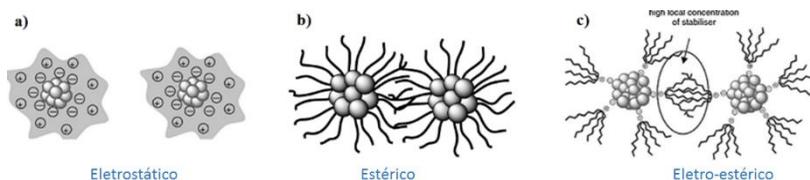


Inicialmente, o precursor metálico é reduzido gerando átomos metálicos com valência zero, insolúveis na solução (1). Devido a esta insolubilidade, eles gradualmente se agregam, em um processo reversível, formando os embriões (2). Os embriões são espécies dinâmicas, envolvidas em um processo de dissociação-condensação e, portanto, ainda representam uma solução verdadeira. Novos átomos vão sendo gerados no sistema e os embriões alcançam um tamanho crítico separando-se da solução, em um processo chamado nucleação (3). O tamanho dessas espécies (denominados núcleos) depende de muitos fatores como a temperatura, viscosidade do solvente, potencial redox da reação, natureza e concentração do estabilizante e agente redutor. Em seguida, mais átomos metálicos vão se adicionando e os núcleos, em um processo denominado crescimento, tornam-se partículas maiores, mais estáveis e de tamanho nanométrico (4).⁴⁷

Mesmo sendo muito mais estáveis que os núcleos, as nanopartículas metálicas ainda possuem uma energia superficial alta, que sem o uso de um agente estabilizante ocasionaria sua agregação na forma de um pó policristalino, promovido termodinamicamente pela formação de ligação metal-metal.⁴⁶

A escolha adequada dos estabilizantes se torna fator primordial no controle do crescimento das M-NPs. Se o estabilizante estiver fracamente associado ao metal, haverá pouca ou nenhuma proteção, e as M-NPs continuarão a crescer e se agregar e possivelmente precipitar.⁴⁶ Caso o material protetor esteja fortemente ligado à superfície, ele poderá limitar ou parar o crescimento e assim blindar a superfície da M-NPs, dificultando sua utilização em determinadas áreas, como por exemplo, na catalise.²⁰ Na estabilização de suspensões de M-NPs, três mecanismos distintos são normalmente empregados: a estabilização estérica, a eletrostática e a eletroestérica (Figura 11).

Figura 11. Tipos de estabilização de M-NPs: (a) estabilização eletrostática, (b) estérica e (c) eletroestérica.

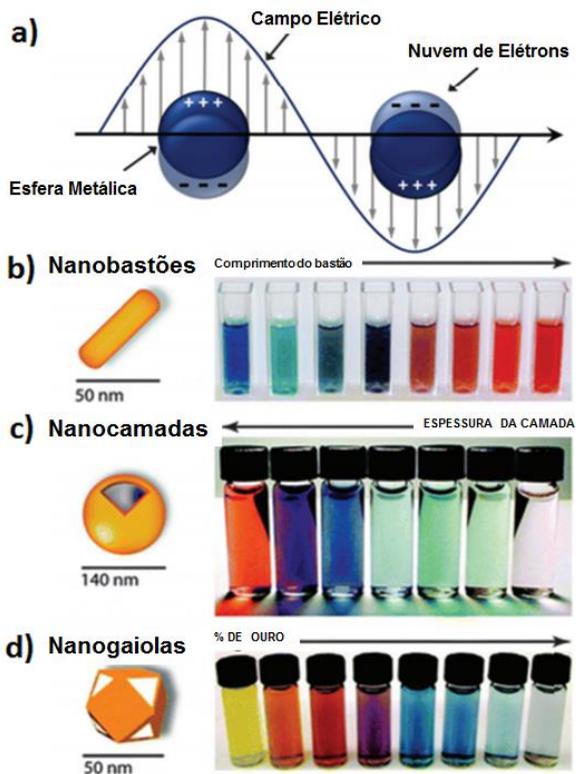


A estabilização eletrostática (a), proveniente da interação do cátion e do ânion com a superfície da M-NPs, gera uma multicamada elétrica que gera repulsão coulômbica entre as partículas. Se o potencial elétrico associado à dupla camada for suficientemente alto, a repulsão eletrostática evitará a aglomeração das partículas.^{48,49} Já a estabilização estérica (b), oriunda de macromoléculas orgânicas e polímeros adsorvidos na superfície das M-NPs, gera uma barreira em volta das nanopartículas impedindo que se aglomerem.^{49,50} A combinação dos mecanismos estérico e eletrostático na estabilização de nanopartículas metálicas também é muito utilizada. Comumente chamada de estabilização eletroestérica (c), este modo é geralmente alcançada pela utilização de polieletrólitos ou surfactantes iônicos.^{49,51}

Uma característica interessante de algumas nanopartículas de metais nobres (*e.g.* Ag, Au, Hg, Cu, entre outros) é que elas absorvem luz na região do visível, enquanto os respectivos átomos individuais e os aglomerados metálicos não. Esta absorção se origina de uma ressonância de plasmon de superfície (SPR, do inglês *Surface Plasmon Resonance*), apartir da oscilação coletiva dos elétrons de condução do metal quando os elétrons são perturbados de sua posição de equilíbrio, em resposta a uma excitação óptica (Figura 12). Uma força de restauração nas nanopartículas tenta compensar a oscilação coletiva dos elétrons, resultando em um comprimento de onda ressonante único, gerando uma SPR.^{52,53}

A frequência e a intensidade da SPR são determinadas pela propriedade dielétrica intrínseca do metal avaliado, da constante dielétrica do meio em contato com o metal e da polarização da superfície metálica. Assim, qualquer variação de morfologia ou tamanho da partícula metálica pode alterar a polarização da superfície e assim modificar a banda de SPR. Nem todos os metais apresentam SPR, porque é necessária a presença de elétrons de condução livres, como acontece com o ouro, cobre e prata, por exemplo.⁵⁴

Figura 12. (a) Em metais nobres a luz induz oscilações coletivas de elétrons (plasmons).⁵⁵ Nanopartículas de ouro em forma de: b) bastões, c) sílica-ouro casca-caroco e d) nanogaiolas. A intensidade de cor dessas nanopartículas surge da oscilação coletiva de elétrons, ou dos modos de ressonância de plasmom de superfície, o qual resulta na absorção de fótons em comprimentos de onda o qual variam de acordo com: a) proporção da espessura da casca-caroco e c) deslocamento galvânico pelo ouro. (Adaptada da referência 55).



2.2.1 Controle de Tamanho e Forma das Nanopartículas Metálicas

Nos últimos anos, a busca pelo entendimento de como controlar o tamanho e a forma das nanopartículas metálicas tornou-se alvo de intensa pesquisa. Diversos estudos demonstram que alguns parâmetros experimentais, assim como os reagentes empregados na síntese das MNPs, apresentam efeito sobre a forma e o tamanho, como por exemplo o

tipo de metal precursor, tipo de agente estabilizante, corrosão oxidativa, solvente, concentrações, temperatura, tempo de reação e traços de impurezas presentes nos reagentes de partida como Cl^- , Fe^{2+} , entre outros.⁵⁶⁻⁵⁸ Atualmente já foram sintetizados nanocristais de diferentes formas e com diferentes metais, como apresentado na Figura 13.

Figura 13. Resumo das diferentes formas de nanocristais metálicos que já foram sintetizados. (Adaptada da referência 56).

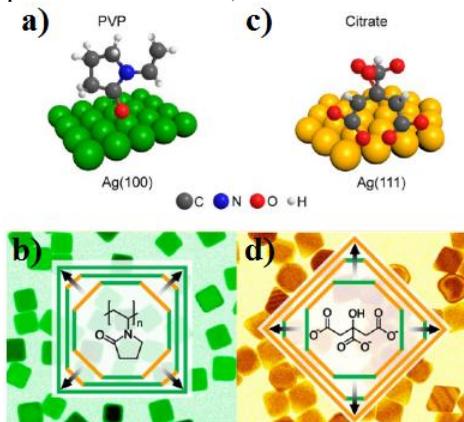
Estrutura	Forma	Desenho esquemático	Metal
Cristal-único	Cubo perfeito/truncado ^a		Pd, Ag, Au, Pt, Cu, Rh, Bi, Fe
	Octaedro perfeito/truncado ^a		Pd, Ag, Au, Pt
	Tetraedro perfeito/truncado ^a		Ag, Au, Pt, Rh
	Barra retangular		Pd, Ag, Pt
	Bastão octogonal		Pd, Au, Fe, Co, Ni
Individualmente Geminados	Fio retangular ou octogonal		Pb, In, Sn, Sb, Fe, Co
	Bipirâmide		Pd, Ag
Multiplemente Geminados	Viga		Ag
	Decaedro ^a		Pd, Ag, Au
	Icosaedro ^a		Pd, Au
	Haste hexagonal cinco vezes geminada		Pd, Ag, Au, Cu
	Fio hexagonal cinco vezes geminada		Ag, Au, Cu
	Prato triangular/diagonal		Pd, Ag, Au, Cu, Pb, Bi, Co, Ni
	Disco		Sn, Co

^aSólido Platônico

Um dos métodos mais utilizados para o controle morfológico de M-NPs ocorre através da escolha do agente estabilizante utilizado na confecção do nanocristal. Esse controle advém principalmente pela interação do estabilizante com a superfície do metal, que pode alterar a magnitude da energia livre para os diferentes planos cristalográficos e assim modificar sua velocidade de crescimento.⁵⁶

Xia e colaboradores utilizaram a polivinilpirrolidona (PVP) como agente passivante preferencial, no qual o oxigênio presente em sua estrutura monomérica se liga fortemente com as faces $\{100\}$ de Ag (Figura 14a). Essa interação preferencial direciona a adição de átomos metálicos para as outras faces do cristal. Assim, para cristais com faces do tipo $\{100\}$ e $\{111\}$, apenas os átomos metálicos serão adicionados preferencialmente a face menos protegida $\{111\}$;⁵⁷ esses átomos então migram para as arestas da face causando uma elongação da face $\{100\}$ e a formação de nanocubos (Figura 14b).⁵⁹ Em contraste, o citrato interage fortemente com a face $\{111\}$ (Figura 14c), direcionando assim que a adição de novos átomos na superfície da M-NPs ocorra na face $\{100\}$. Esses átomos então migram para a aresta da face causando uma elongação na face $\{111\}$ e a formação de octaedros (Figura 14d).⁵⁹

Figura 14. Ilustração esquemática da: a) interação da PVP com a face $\{100\}$ de nanocristais de Ag. b) crescimento das arestas face $\{111\}$ de nanocristais de Ag estabilizados pela PVP. c) interação do citrato com a face $\{111\}$ de nanocristais de Ag. d) crescimento das arestas face $\{100\}$ de nanocristais de Ag estabilizados pelo citrato. (Adaptada da referência 59).



Outro processo amplamente utilizado para o controle de tamanho, baseia-se no trabalho pioneiro de LaMer e Dinegar,⁶⁰ no qual demonstram que a nucleação e o crescimento são as 2 etapas cruciais na síntese de nanopartículas, e para se alcançar o controle de tamanho é necessário otimizar e separar esses estágios. Tal conhecimento levou ao desenvolvimento de inúmeros métodos químicos, como microemulsão e decomposição térmica, para sintetizar nanopartículas monodispersas. Apesar desses processos fornecerem M-NPs com uma estreita faixa de

tamanho, eles requerem que as condições reacionais sejam meticulosamente mantidas, além de necessitarem de precipitação seletiva de tamanho, levando assim a uma perda considerável do material.

Recentemente, um processo foi desenvolvido levando a síntese de nanopartículas monodispersas com alto rendimento sintético. O amadurecimento digestivo, do inglês “*digestive ripening*”, envolve normalmente três etapas principais, apresentadas na Figura 15. Inicialmente, o agente de amadurecimento digestivo (AAD) escolhido é adicionado a um colóide polidisperso recém preparado. Em seguida, as partículas protegidas são separadas dos outros reagentes e subprodutos reacionais (caso as partículas forem preparadas por método de micela inversa, *etc*) por precipitação. Por fim, uma porção adicional do AAD é adicionado as nanopartículas obtidas na segunda etapa e refluxado com um solvente não polar, normalmente tolueno ou algum derivado de tolueno.⁶¹

Figura 15. Processo proposto para o amadurecimento digestivo de M-NPs. (Adaptada da referência 61).



A maioria dos métodos sintéticos de nanopartículas metálicas levam a formação de partículas polidispersas, o qual são caracterizadas pela quantidade abundante de defeitos, como falhas no empacotamento do nanocristal e arestas geminadas. A presença de arestas geminadas, especialmente em partículas grandes (>10 nm), leva ao aparecimento de intensos microestresses em sua estrutura. Esse efeito diminui a energia de estabilização dos planos atômicos, aumentando assim sua reatividade química.⁶¹

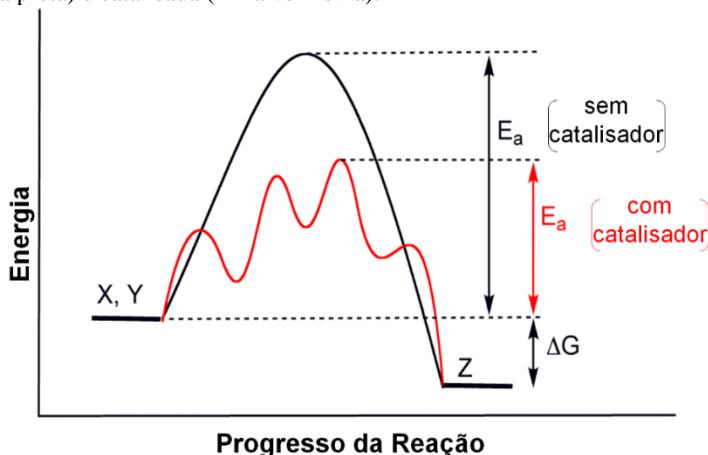
Para o método de amadurecimento digestivo, há indícios que o AAD ataca as interfaces dos nanocristais poliédricos e os quebra em estruturas esféricas menores (<10 nm), embora ainda continue polidispersa. Em seguida, quando essas partículas polidispersas são aquecidas até o ponto de ebulição do solvente com AAD adicional, o átomo ou clusters de partículas grandes são corroídas pelo AAD resultando na redução de tamanho das partículas. Esses átomos ou clusters corroídos são redepositados em partículas menores aumentando assim seu tamanho, até que se estabeleça o equilíbrio no meio reacional e as nanopartículas com uma estreita faixa de tamanho.⁶¹

2.3 CATÁLISE POR NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Um catalisador em uma reação química promove um caminho alternativo com menor energia de ativação dos reagentes até os produtos, sem ser consumido durante a reação (Figura 16). Desempenha, portanto, um papel importante na realização de muitas reações químicas no âmbito industrial.⁶² Os catalisadores empregados na indústria geralmente são heterogêneos, compostos por metais adsorvidos a um suporte inorgânico, o que facilita sua recuperação e reutilização por diversos ciclos catalíticos. A grande desvantagem associada a utilização destes catalisadores heterogêneos clássicos estão no fato de serem pouco seletivos e requererem altas temperaturas, o que resulta em baixa eficiência devido a formação de agregados seguido da precipitação no reator.⁶²

Assim, a busca por sistemas catalíticos mais eficientes que combinem as vantagens da catálise homogênea (modulação catalítica) e heterogênea (reciclo do catalisador) é um grande desafio na química moderna. As desvantagens da catálise homogênea incluem a reciclabilidade baixa e a contaminação do produto pelo catalisador, além da baixa estabilidade térmica do mesmo. Já a catálise heterogênea em solução minimiza esses inconvenientes, entretanto, as frequências de rotação do catalisador (TOF) e a seletividade desses catalisadores são inferiores quando comparados aos seus homólogos homogêneos. Esta habilidade catalítica inferior dos catalisadores heterogêneos é atribuída ao baixo número de sítios ativos por volume de material catalítico, pois apenas os átomos da superfície participam diretamente na catálise, enquanto que na catálise homogênea cada átomo pode atuar como um sítio de reação.⁶³

Figura 16. Variação da energia de ativação (E_a) para uma reação não-catalisada (linha preta) e catalisada (linha vermelha).



Contudo, o uso de suspensões de NPs suaviza essa limitação dimensional porque estes catalisadores apresentam elevadas razões de área superficial por volume,⁶³ além de apresentar as propriedades dos catalisadores homogêneos, como sua mobilidade em solução, e heterogêneos, como sua interface sólido-líquido.⁶⁴⁻⁶⁶

Atualmente, uma grande quantidade de M-NPs recicláveis, seletivas e com performance catalítica iguais ou similares a catalisadores homogêneos já foram reportadas na literatura. O emprego dessas M-NPs em reações químicas se dá de diferentes formas, sendo as mais utilizadas: suportadas em materiais orgânicos e inorgânicos como nanotubos de carbono,^{67,68} óxidos metálicos,⁶⁹ sílica,⁷⁰ filmes poliméricos,⁷¹ entre outros que podem ser recuperados por decantação ou filtração do meio reacional ou ancoradas a suportes magnéticos,⁷² como a magnetita, ao qual promovem uma forma elegante de separar o catalisador do meio reacional com excelente eficiência e minimizando a perda de catalisador no processo de recuperação. Ainda, a utilização de sistemas bifásicos líquido/líquido demonstra ser um interessante meio reacional para se utilizar com M-NPs, devido a fácil recuperação do nanocatalisador, além de apresentarem excelente eficiência e seletividade graças ao grande número de potenciais sítios ativos e a reatividade original da superfície do nanocatalisador suspenso em uma das fases.⁷³

Estudos mostram que a atividade catalítica das M-NPs está diretamente relacionada a sua forma, tamanho e agente estabilizante. O estudo individual desses efeitos é um grande desafio da química de M-

NPs, mas que fornece informações primordiais para o desenvolvimento de catalisadores cada vez mais específicos e eficientes. Os principais efeitos associados ao agente estabilizante nas propriedades catalíticas das M-NPs são: aumento ou diminuição da velocidade da reação, seletividade a determinados substratos e estereoseletividade.⁷⁴

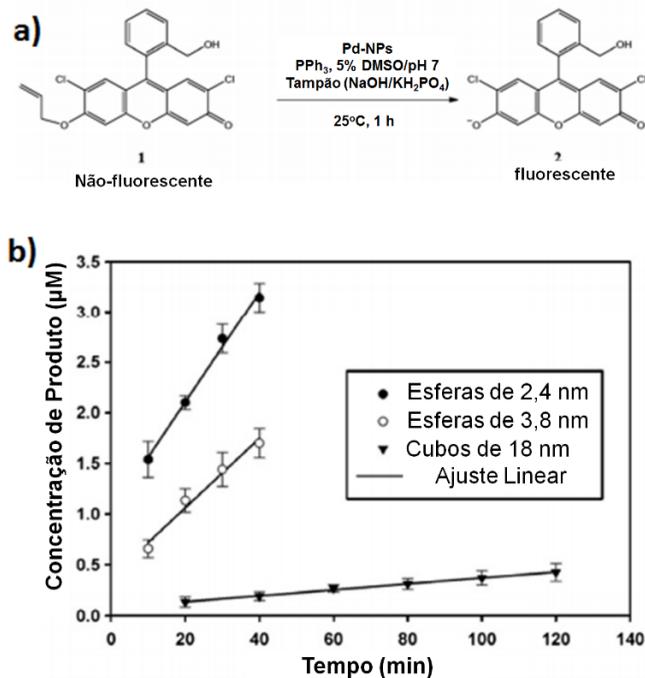
Domingos e colaboradores utilizaram Ag-NPs estabilizadas por polietilenoimina linear, uma modificada com grupamentos hidrofílicos (F1-AgNPs) e outra modificada com grupos hidrofóbicos e hidrofílicos (F12-AgNPs). Seus resultados mostram que a velocidade da reação do *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol para a F1-AgNPs é maior do que para F12-AgNPs, devido a presença do grupamento hidrofóbico que dificulta a difusão do substrato a superfície da nanopartícula.⁴² Yuan e colaboradores desenvolveram nanopartículas magnéticas altamente seletivas para a oxidação de álcoois benzílicos, devido à presença da β -ciclodextrina na superfície da M-NPs. A β -ciclodextrina (CD) presente no nanocatalisador fornece um sítio catalítico específico a álcoois benzílicos, devido a polaridade interna e tamanho da cavidade da CD e suas interações específicas entre o substrato e os grupamentos presentes na CD.⁷⁵

Como já mencionado, uma das razões para a popularidade das M-NPs como catalisadores de diversas reações químicas, deve-se à sua elevada razão da área superficial em relação ao volume, o que faz com que catalisem algumas reações com desempenho melhores do que os catalisadores clássicos. A razão da área de superfície por volume normalmente determina a atividade do nanocatalisador, e assim como resultado, o tamanho da nanopartícula.⁷⁶ A dependência do tamanho com a atividade catalítica dos nanocatalisadores depende de fatores estereo-eletrônicos, o metal utilizado na síntese da nanopartícula, a reação de interesse e o número de átomos nas faces arestas e vértices (tamanho e forma das nanopartículas).²⁰

Yang e colaboradores investigaram a atividade de diferentes tamanhos de nanocatalisadores de paládio na reação de Tsuji Trost (Figura 17a), via espectrofotometria de fluorescência. Foram sintetizadas Pd-NPs esféricas com tamanhos de 2,4 e 3,8 nm, além de uma nanopartícula com formato cúbico de 18 nm. A Figura 17b mostra o perfil cinético da reação de Tsuji Tros, onde a Pd-NPs de 2,4 nm apresentaram a maior atividade catalítica comparado aos catalisadores com dimensões maiores. Devido ao fato da reação de Tsuji Tros ocorrer via dissolução atômica seguida de uma adição oxidativa, entre outros resultados experimentais, concluiu-se que a atividade catalítica depende da quantidade de vértices e arestas nas nanopartículas. Como apresentado na

Figura 4 e 5, quanto menor o tamanho da M-NPs com célula unitária *cfc*, maior a proporção de átomos nas arestas e vértices.⁷⁷

Figura 17. (a) Esquema reacional da reação de Tsuji Trost catalisada por Pd-NPs, (b) curvas cinéticas para os diferentes tamanhos e formas das Pd-NPs na reação de Tsuji Trost. (Adaptada da referência 77).



Muitos metais de transição são utilizados como nanocatalisadores, e quando essas M-NPs são aplicados a uma mesma reação podem ter efeitos na atividade catalítica totalmente diferentes. Uma reação amplamente estudada como modelo para medir atividade catalítica de M-NPs é a oxidação do monóxido de carbono a dióxido de carbono. Nanopartículas de Au suportadas em óxidos semicondutores apresentam aumento da atividade catalítica com a diminuição do tamanho (Au-NPs < 5nm), assim como NPs coloidais de Rh na faixa de 2 a 11 nm. Já NPs de Pt, Ir e Ru apresentam aumento na atividade catalítica da oxidação do CO com o aumento do tamanho.⁷⁸

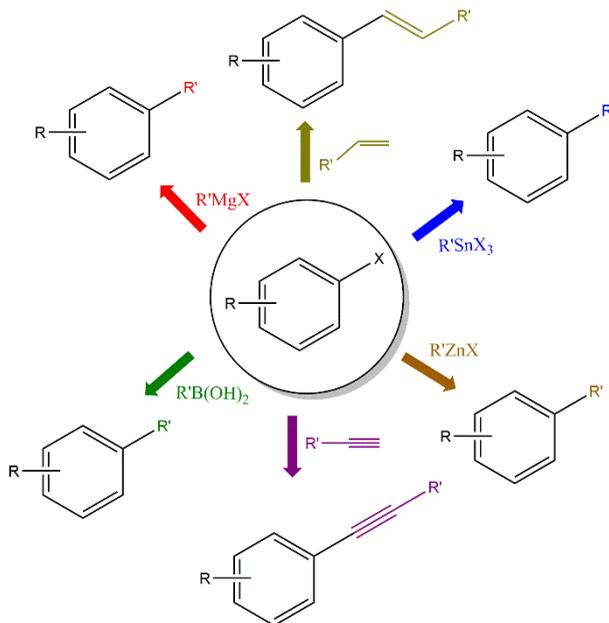
A origem da dependência do tamanho das NPs na oxidação do CO tem sido atribuída a vários fatores, incluindo efeitos estruturais,

eletrônicos, interações com o suporte e a camada ativa de óxido na superfície.⁷⁸ A elucidação desses efeitos e o entendimento de como cada nanocatalisador se comportara, ainda requer estudos mais aprofundados.

2.4 REAÇÕES DE ACOPLAMENTO C-C

As reações de acoplamento cruzado constituem uma classe de reações de grande interesse em síntese orgânica, por possibilitarem a construção de novas ligações, em especial as do tipo C-C, difíceis de serem obtidas por outros meios.⁷⁹ Tais reações passaram a receber maior atenção da comunidade científica a partir das publicações dos trabalhos de Suzuki-Miyaura,^{80,81} Kumada-Tamao-Corriu,^{82,83} Mizoroki-Heck,⁸⁴ Sonogashira,⁸⁵ Stille⁸⁶ e Negishi⁸⁷ (Figura 18), os quais descreveram o uso de metais de transição como catalisadores neste tipo de reação.⁷⁹

Figura 18. Algumas das reações de acoplamento C-C catalisadas por metais de transição.



Esses trabalhos pioneiros envolvendo reações de acoplamento cruzado se tornaram extremamente valiosos e confiáveis na síntese de produtos naturais, farmacêuticos, agroquímicos, assim como no desenvolvimento de novos materiais. O metal de transição mais utilizado

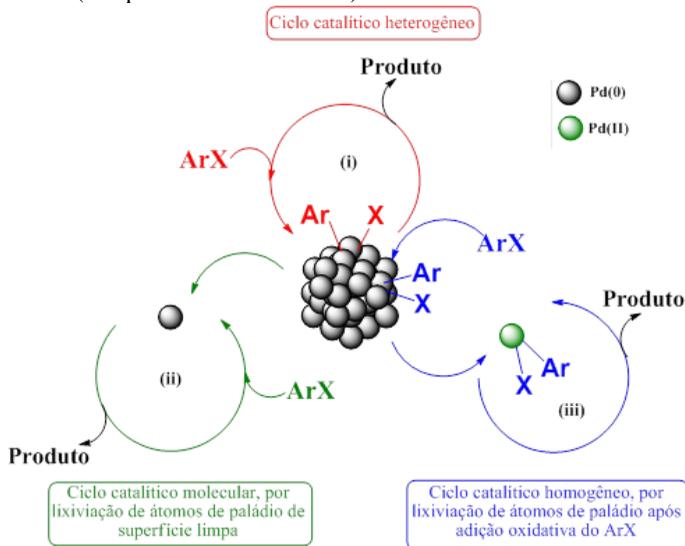
como catalisador destas reações é o paládio, graças a suas condições reacionais mais amenas que minimizam a formação de subprodutos, sendo conseqüentemente mais seletivos. Além disso, os catalisadores de Pd são ativos em quase todas as formas disponíveis: complexos homogêneos, colóides estáveis ou nanopartículas, partículas de paládio suportado, complexos de paládio imobilizados, entre outros, apresentando tolerância frente a um grande número de grupos funcionais em ambos os reagentes da reação de acoplamento cruzado.⁸⁸

A importância da reação de acoplamento cruzado C-C catalisado por Pd na química orgânica foi reconhecida pelo prêmio Nobel de química em 2010, pelo trabalho pioneiro de Heck, Suzuki e Negishi.⁸⁹ Com o avanço da nanotecnologia, novas estratégias sintéticas para obtenção de nanocatalisadores de Pd foram desenvolvidas baseadas principalmente no controle do tamanho, morfologia e funcionalidade. O uso de Pd-NPs na catálise de reações de acoplamento C-C marca a transição do uso de reações em solventes orgânicos e altas temperaturas, para condições mais ambientalmente amigáveis graças a utilização de soluções aquosas, temperaturas mais amenas e menor quantidade de catalisador.⁹⁰

Os mecanismos para as reações de acoplamento cruzado C-C para catalisadores clássicos de Pd já foram amplamente estudados e são bem descritos na literatura,⁸⁸ enquanto que para nanocatalisadores ainda gera grande discussão. Isso porque, quando as Pd-NPs são preparadas e isoladas para serem aplicadas na catálise, existe a possibilidade de lixiviação de átomos e formação de espécies moleculares ativas. Diferentes mecanismos são propostos e estão resumidos na Figura 19: (i) como catalisadores puramente heterogêneos; (ii) molecular, cujos átomos de paládio zerovalentes de superfície limpa (*naked surface*) podem lixiviar-se das Pd-NPs; ou (iii) homogêneos, onde a primeira etapa da reação denominada adição oxidativa pode ocorrer na superfície da Pd-NP, seguida da lixiviação das espécies [Pd(Ar)X] que podem iniciar um ciclo catalítico puramente homogêneo.⁹¹

Há indícios de que o mecanismo para reações de acoplamento C-C catalisada por NPs pode ocorrer por todos os mecanismos apresentados na Figura 20,⁹¹ fatos que levam a uma área de pesquisa pouco explorada devido a necessidade de utilização de técnicas altamente sofisticadas, de difícil acesso e elevado custo operacional.

Figura 19. Propostas mecânicas para catálise em reações de acoplamento C-C por Pd-NPs. (Adaptada da referência 91).

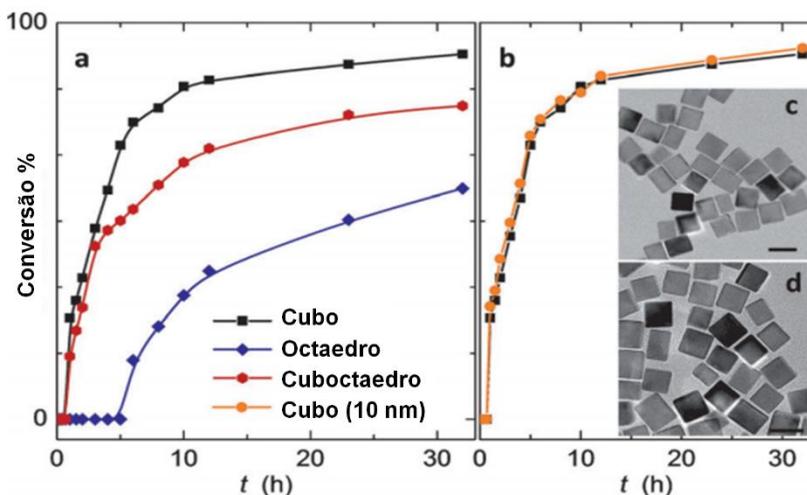


Desde os trabalhos pioneiros de Jeffery,⁹² Herrmann,⁹³ Reetz,⁹⁴ e Buchwald,⁹⁵ reportando que a adição de sais de amônio levava a alta atividade catalítica na ausência de ligante, o desenvolvimento de Pd-NPs como catalisadores para reação de Heck-Mizoroki emergiu como um importante tema em catálise.⁹⁶ As maiores vantagens da utilização de Pd-NPs nas reações de acoplamento C-C, quando comparado aos sais de Pd, são sua elevada atividade catalítica, ausência de ligantes, temperaturas mais amenas e em alguns casos, maior seletividade.⁹⁷

Como já descrito, grande parte das propriedades das Pd-NPs são provenientes de sua estrutura superficial, ou seja, a disposição e arranjo de seus átomos na superfície. Conseqüentemente, a atividade catalítica depende do tamanho e da forma dos nanocatalisadores. McGlacken e colaboradores reportaram o efeito da forma do catalisador na reação de Suzuki-Miyaura entre o 4-bromoanisol e o ácido fenilborônico para a formação do 4-metóxi-1,1'-bifenil catalisado por Pd-NPs cúbicas, octaédricas e cuboctaédricas com tamanhos aproximados de 20 nm. A Figura 20a apresenta os resultados cinéticos baseados na porcentagem de conversão da reação, onde se observa que NPs com formatos cúbicos apresentaram a melhor atividade catalítica seguida pela cuboctaédrica e octaédrica.⁹⁸

Alguns artigos sugerem que a atividade catalítica das Pd-NPs está associada com as arestas e vértices dos nanocatalisadores⁹⁹ ou pela lixiviação desses átomos de baixa coordenação.¹⁰⁰ Para NPs com tamanhos parecidos, a morfologia cúbica é a que apresenta menor quantidade de átomos em sua superfície e arestas, comparadas a cuboctaédricas e octaédricas. Como os resultados obtidos por McGlacken associam a catálise da reação pela presença da face {100}, foi realizado um experimento variando o tamanho da Pd-NPs cúbica, de 10 e 20 nm na mesma reação de Suzuki-Miyaura, os quais apresentam 0,4% e 0,16% de átomos nas arestas e vértices respectivamente. Após ajuste da concentração de Pd, obtida via ICP-MS, para que os números totais de átomos na superfície fossem equivalentes, os perfis reacionais para ambos os catalisadores foram semelhantes (Figura 20b).⁹⁸

Figura 20. a) Porcentagem de conversão do acoplamento de Suzuki-Miyaura entre o 4-bromoanisol e o ácido fenilborônico catalisado por Pd-NPs cúbicas, octaédricas e cuboctaédricas. b) Perfil reacional para Pd-NPs cúbicas de 10 e 20 nm. c) Imagens de TEM das Pd-NPs cúbicas de 10 nm. d) Imagens de TEM das Pd-NPs cúbicas de 20 nm. Barra de escala das micrografias = 20 nm. (Adaptada da referência 98).



Análises de TEM dos catalisadores após a reação mostram a perda das faces bem definidas das Pd-NPs, indicando lixiviação de átomos no meio reacional. Já a análise de ICP-MS do filtrado reacional quantificou os átomos lixiviados de Pd, sendo 1,08 ppm para o catalisador cúbico e 0,66 ppm para o catalisador octaédrico, sugerindo que a origem da maior

atividade para as NPs cúbicas seria a maior lixiviação dos átomos de Pd pela face {100} do que pela {111}.⁹⁸ A lixiviação destas Pd-NPs também indica que nessa reação o mecanismo mais provável procederia via um mecanismo homogêneo.

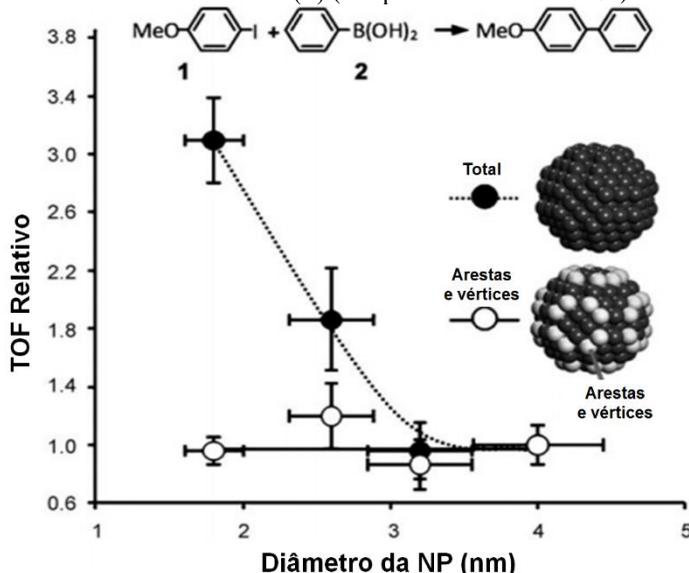
Rothenberg e colaboradores, buscando o entendimento do mecanismo de Heck catalisado por Pd-NPs na reação entre o *n*-butil acrilato e iodobenzeno gerando o *n*-butil cinamato, desenvolveu um reator com 2 compartimentos separados por uma membrana que permitia a passagem de átomos e íons de Pd, mas não espécies maiores que 5 nm. O resultado obtido mostra a lixiviação de espécies de baixa massa molecular de Pd, indicando que o mecanismo desta reação procede via catálise molecular.¹⁰¹

Do outro lado do debate envolvendo a natureza da catálise das reações de acoplamento cruzado C-C, Lee e colaboradores sintetizaram Pd-NPs cuboctaédricas estabilizadas por PVP de diferentes tamanhos aplicadas na reação de Suzuki entre iodoanisol e ácido fenilborônico. O progresso reacional e o número de coordenação dos átomos na superfície do catalisador ao longo da reação foram acompanhados via XAS e fluorescência, em um reator desenvolvido para utilizar essas duas técnicas ao mesmo tempo.¹⁰²

A atividade catalítica dos nanocatalisadores foi expressa em TOF e são apresentados na Figura 21. Pela Figura 21 observa-se que quanto maior o diâmetro do nanocatalisador menor é o valor de TOF, no entanto quando os valores de TOF são normalizados pelo número de átomos nas arestas e vértices nas superfícies da NPs, valores estatisticamente similares de TOF são obtidos. Isto sugere que a reatividade das Pd-NPs está associada com os átomos presentes nas arestas e vértices na superfície do nanocatalisador. Através da análise de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) do catalisador ao longo da reação, não se observou mudança na morfologia e nem no CN entre os átomos de Pd da superfície, também não foi observado a presença de íons ou átomos de Pd no filtrado reacional, indicando que a reação procede na superfície do catalisador via catálise heterogênea.¹⁰²

Todas as propostas mecanísticas para reações de acoplamento C-C catalisadas por Pd-NPs apresentam resultados experimentais que sustentam tanto o mecanismo homogêneo quanto o heterogêneo. Estudos ainda precisam ser realizados para o pleno entendimento desses sistemas, assim como a influência de todas as variáveis envolvidas no processo de catálise.

Figura 21. Acoplamento de Suzuki entre 1 e 2 catalisada por Pd-NPs cuboctaédricas de diferentes tamanhos. Frequência de *turnover* normalizada pela densidade da superfície atômica das nanopartículas: átomos totais na superfície (●) e átomos em vértices e arestas (○) (Adaptada da referência 102).



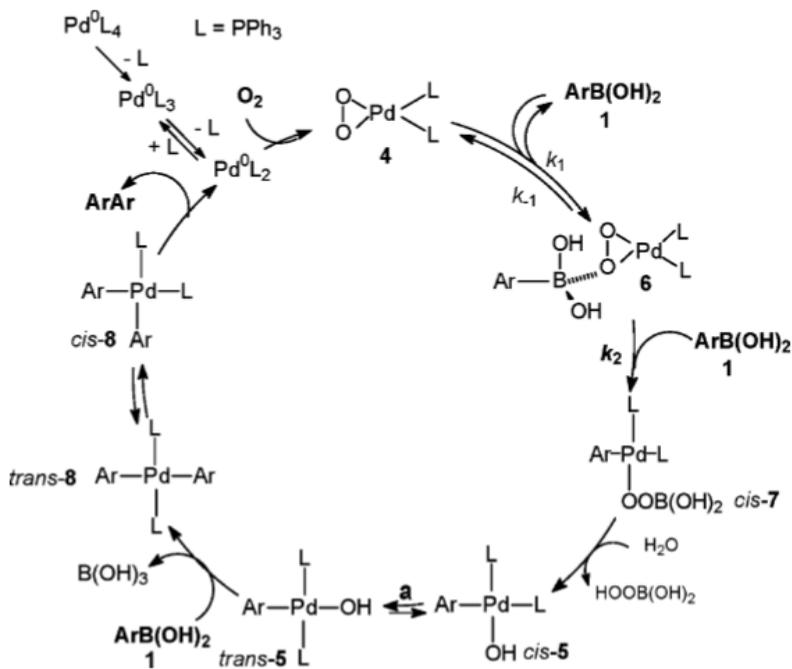
2.4.1 Reações de Homoacoplamento C-C

A reação de homoacoplamento do ácido borônico catalisada por metais de transição é uma metodologia versátil para síntese de materiais funcionais simétricos.²⁻⁷ Devido à similaridade mecanística, a investigação da reação de homoacoplamento de ácidos borônicos pode fornecer informações relevantes para a reação de Suzuki-Miyaura, pois, um dos grandes problemas associados a esta reação é a formação de produtos de homoacoplamento do ácido borônico.^{8,9}

Grande parte dos estudos mecanísticos da reação de homoacoplamento de ácidos borônicos reportados na literatura foram realizados utilizando complexos organometálicos de paládio, e muito pouco se conhece sobre essas reações catalisadas por Pd-NPs.¹⁰⁻¹² Amatore e colaboradores foram pioneiros no estudo da reação de homoacoplamento de ácidos arilborônicos na presença de dióxigênio catalisado por um complexo de Pd⁰. As reações de homoacoplamento foram acompanhadas por ressonância magnética nuclear RMN e mostraram que a reação ocorre através da oxidação da espécie de Pd⁰ a

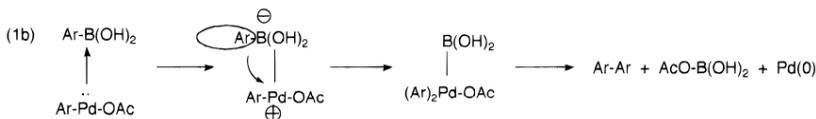
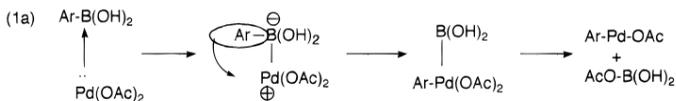
Pd^{2+} na presença de O_2 , formando uma espécie do tipo *peroxo-paládio*, seguida da etapa de transmetalização e eliminação redutiva (Figura 22). O autor relata que as espécies *cis-5* e *cis-8* na Figura 22, não foram observadas via técnica de RMN, indicando que estes intermediários não se formam ou sofrem uma rápida conversão ao respectivo intermediário *trans*.²

Figura 22. Mecanismo proposto para reação de homoacoplamento de ácidos arilborônicos catalisados por complexos de Pd^0 na presença de O_2 (Adaptada da referência 2).



Outro possível mecanismo para a reação de homoacoplamento de ácidos borônicos foi descrito por Moreno-Mañas e colaboradores, onde a etapa inicial de transmetalização ocorre através de uma reação ácido-base de duas moléculas de ácido borônico com uma espécie de Pd^{2+} , seguida de uma eliminação redutiva para a formação do produto e gerando uma espécie de Pd^0 ao final do ciclo catalítico. O autor assume que a espécie de Pd^0 formada no final do ciclo catalítico é responsável pela continuação de um novo ciclo catalítico (Figura 23).¹⁰³

Figura 23. Mecanismo proposto para reação de homoacoplamento de ácidos arilborônicos catalisados por complexos de Pd^{2+} (Adaptada da referência 103).



Devido ao baixo número de trabalhos publicados abordando as reações de homoacoplamento catalisadas por complexos de Pd e a inexistência de trabalhos utilizando Pd-NPs como catalisadores desta reação, a função da base nestas reações, assim como a natureza da espécie ativa e as condições reacionais que influenciam o caminho homogêneo ou heterogêneo da reação com NPs precisam ser investigadas para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes.

2.5 REAÇÃO DE REDUÇÃO DE NITRATO

Nitrato (NO_3^-) é um dos contaminantes dos sistemas aquíferos mais ubíquos, sendo detectado nestas fontes de água em todo o globo terrestre. A contaminação das reservas de água ocorrem principalmente pelo uso excessivo de fertilizantes ricos em nitrogênio, despejo de esgoto e vazamentos de aterros sanitários.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶

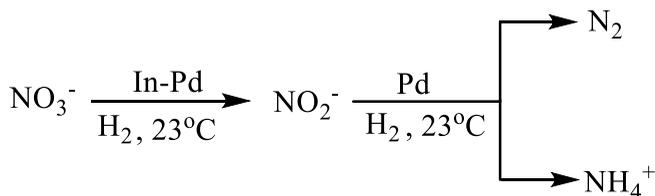
O nitrito (NO_2^-), forma reduzida do NO_3^- , é normalmente encontrado concomitantemente ao NO_3^- em águas contaminadas, e o consumo excessivo destes ânions pode causar diversos problemas de saúde aos seres humanos, como câncer e hipertensão, causados pela formação de compostos nitrosos a partir da metabolização destes ânions, além da metahemoglobinemia ou síndrome do bebê azul que pode levar a morte de recém-nascidos pelo envenenamento dos sítios de captura do oxigênio da hemoglobina.^{107,108} Devido ao aumento de casos envolvendo contaminações por $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA), a Diretiva Europeia de Água Potável e a Organização Mundial de Saúde, incluíram o $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ na lista dos principais contaminantes presentes em águas para consumo humano,

assim como diminuíram os limites máximos permitidos destes ânions.¹⁰⁹⁻¹¹¹

Tecnologias como troca iônica, osmose reversa e desnitrificação biológica são as mais empregadas no tratamento de águas contaminadas com $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$.^{106,112,113} Apesar destas tecnologias serem eficientes na remoção destes contaminantes, tecnologias como osmose reversa e troca iônica geram um fluxo de resíduo concentrado destes ânions, que ainda devem ser tratados para posterior descarte. Já a desnitrificação biológica é sensível ao pH do meio e a presença de outros sais nas águas contaminadas, apresentando tempo de indução altos, comparados a outros processos, além da preocupação com patógenos e biomassa ativa durante o processo intermitente de operação.¹¹⁴

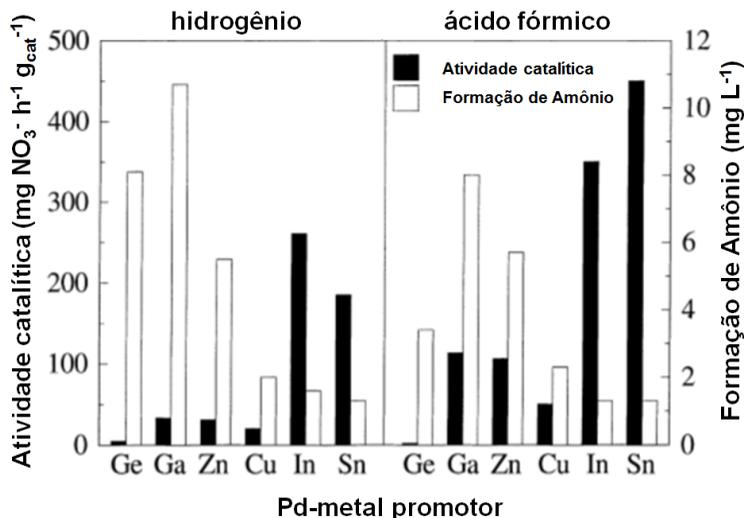
A utilização de metais nobres para redução do nitrato e/ou nitrito emergiu nos últimos anos como uma alternativa para a decomposição destes ânions a um produto não tóxico gás dinitrogênio (N_2) e íons amônio (NH_4^+), com elevada eficiência catalítica (Esquema 1).^{115,116} Estudos mostram que o Pd catalisa de forma efetiva e seletiva a redução de NO_2^- para N_2 , enquanto que o mesmo não apresenta atividade catalítica para redução de NO_3^- .¹¹⁷

Esquema 1. Reação de redução de nitrato catalisado por catalisador bimetálico de In/Pd.



Em 1989, Vorlop e Tacke publicaram um trabalho pioneiro utilizando catalisadores bimetálicos a base de Pd ou Pt e um metal promotor (Cu, Ni, Fe, Sn, In e Ag) para a redução de nitrato em meio aquoso.¹¹⁸ Após o trabalho de Vorlop e Tacke, diversos estudos com diferentes combinações de metal-metal foram testadas, buscando a condição ótima entre conversão de nitrato e seletividade a N_2 sobre NH_4^+ . Quando comparado a Pt, o Pd em geral apresenta maior conversão e seletividade a N_2 , enquanto estanho (Sn) e índio (In) se mostraram os melhores metais promotores, especialmente em termos de atividade catalítica e seletividade (Figura 24).¹¹⁹

Figura 24. Atividade catalítica e formação de amônio na reação de redução de nitrato com diferentes catalisadores bimetálicos e diferentes agentes redutores. A atividade catalítica média é mostrada para a reação com redutor gás hidrogênio, enquanto que para o ácido fórmico a atividade catalítica máxima é apresentada (Adaptada da referência 119).



Estudos apontam que o metal promotor é oxidado na etapa de redução do NO₃⁻ a NO₂⁻, que em seguida migra para um átomo de Pd vizinho para posterior redução a N₂ (produto desejado) ou NH₄⁺ (produto indesejado) por hidrogênio dissociado do gás dihidrogênio (H₂), em átomos de paládio baixo número de coordenação. Esses hidrogênios dissociados são reportados como os responsáveis pela regeneração do metal promotor oxidado.^{120,121}

Efeitos como a composição e a configuração atômica do catalisador bimetálico influenciam na atividade catalítica da redução do nitrato,¹⁴ no entanto, o efeito da sensibilidade à estrutura do catalisador continuam desconhecidos.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAL

Este trabalho tem como objetivos a síntese de nanopartículas monometálicas e bimetálicas de paládio e paládio/índio, com tamanho e formas controladas; e a avaliação da sensibilidade à estrutura do catalisador da reação de homoacoplamento do tipo Suzuki catalisada por nanopartículas de paládio e da reação de redução de nitrato catalisada por nanopartículas bimetálicas de paládio/índio.

3.1.1 Objetivo Específico

1. Sintetizar quatro nanopartículas cúbicas (Pd-NCs) com diferentes tamanhos de aresta, e uma nanopartícula esférica (Pd-NS) de paládio;
2. Caracterizar as nanopartículas de paládio por microscopia de transmissão eletrônica (TEM), espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), espectroscopia de absorção de raios X (XAS), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e absorção atômica com atomização por chamas (FAAS);
3. Sintetizar três nanopartículas de índio sobre os núcleos cúbicos de paládio (Pd@In-NCs) e sobre o núcleo esférico (Pd@In-NS) via redução do sal de $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com gás dihidrogênio;
4. Caracterizar as nanopartículas de índio/paládio por microscopia eletrônica de varredura por transmissão com imagem de campo escuro de alto ângulo anular (STEM-HAADF);
5. Otimizar o efeito da base carbonatada (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 e Cs_2CO_3) na reação de homoacoplamento do ácido trans-2-fenilvinilborônico (PVBA), catalisados pelos nanocubos de paládio;
6. Investigar a sensibilidade à estrutura dos catalisadores Pd-NCs da reação de homoacoplamento do PVAB;
7. Investigar a função da base e identificar a espécie ativa do catalisador na reação de homoacoplamento do PVBA catalisados pelos Pd-NCs, por técnicas TEM, SAXS, XAS e XPS.
8. Propor um mecanismo da reação de homoacoplamento do PVAB catalisado pelos Pd-NCs;
9. Investigar o efeito do recobrimento de In na superfície das Pd-NCs e Pd-NS, na atividade catalítica e seletividade da reação de redução do nitrato;

10. Investigar a sensibilidade à estrutura dos catalisadores Pd@In-NCs e Pd@In-NS da reação de redução do nitrato;
11. Investigar o efeito da adição de nitrito no início da reação de redução do nitrato na atividade catalítica e na seletividade;
12. Propor um mecanismo da reação de redução do nitrato catalisado pelos Pd@In-NCs.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

A polivinilpirrolidona (PVP 55KDa), K_2PdCl_4 , L-ácido ascórbico (AA), KBr, Ácido trans-2-fenilvinilborônico (PVBA), trans,trans-1,4-difenil-1,3-butadieno (DPBT), Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Cs_2CO_3 , $NaNO_3$, $NaNO_2$, $InCl_3 \cdot 4H_2O$, N-(1-naftil)etilenodiamina, dihidroclorato de sulfanilamida, Ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) e Reagente de Nessler's foram comprados da Sigma-Aldrich e utilizados sem nenhuma purificação prévia. Todos os solventes utilizados nos experimentos eram de alto grau de pureza (PA ou espectroscópico), e a água era ultra pura (resistividade de 18.2 Ωm).

4.2 SÍNTESE DAS Pd-NP

As sínteses das Pd-NPs foram realizadas adaptando o procedimento descrito por Collis e colaboradores.¹²² Em um balão de duas bocas com fundo redondo, 105 mg de PVP, 60 mg de AA e 0-900 mg de KBr, (as condições específicas para síntese dos cubos e da esfera estão apresentados na Tabela 2) foram dissolvidos em 8 mL de água e aquecido por 10 minutos a 80°C sob agitação. 63 mg de K_2PdCl_4 em 3 mL de água foi então adicionado, e deixada reagindo por 4 horas a 80°C. A solução reacional tornou-se preta, indicando a redução do sal precursor de Pd. A solução contendo as Pd-NP foram misturadas com acetona e centrifugadas por 40 minutos a 500 RPM para a obtenção da Pd-NP sólida (Esquema 2). A concentração de Pd nas amostras precipitadas foram quantificadas por espectrometria de absorção atômica com atomização por chamas (FAAS) ou por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICPAES), pela adição de 10 μL das Pd-NPs sintetizadas em 9790 μL e água e 200 μL de água régia, totalizando 10 mL de volume final.

Esquema 2. Esquema sintético das Pd-NPs.

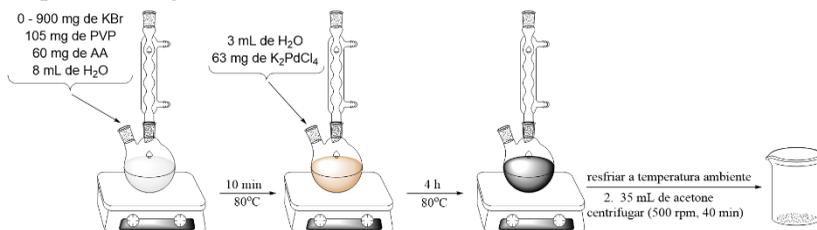


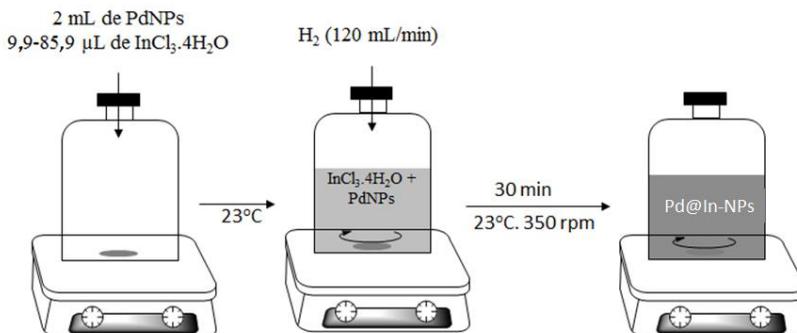
Tabela 2. Quantidade dos reagentes utilizados na síntese dos nanocubos e nanoesfera de Pd.

Forma	Tamanho (nm)	PVP (mg)	KBr (mg)	AA (mg)	K ₂ PdCl ₄ (mg)
esférica	3	105	0	60	63
cúbica	11	105	300	60	63
cúbica	15	105	450	60	63
cúbica	18	105	600	60	63
cúbica	23	105	900	60	63

4.3 SÍNTESE DAS Pd@In-NP

Para a síntese das Pd@In-NPs, a cobertura da superfície das Pd-NP por átomos de índio (In) foi calculada baseada no modelo dos números mágicos para cubo e cuboctaedro, como sendo a quantidade necessária para preencher a 6^o, 29^o, 43^o e 60^o camadas de um “cluster” mágico de 5, 28, 42 e 59 camadas completas de átomos de Pd, de um cuboctaedro de 3nm e cubos de 11, 18 e 23 nm respectivamente. As diversas porcentagens cobertura de superfície (In sc%) para as quatro diferentes Pd-NP foram obtidas pela adição de diferentes quantidades de uma solução 0,04 mol L⁻¹ de InCl₃·4H₂O com 2 mL das Pd-NP, previamente quantificada por ICPAES ou FAAS. A solução é então borbulhada por 30 minutos com gás hidrogênio sob agitação a uma taxa de ~200 mL min⁻¹ (Esquema 3).

Esquema 3. Procedimento sintético das Pd@In-NPs.



4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS NPS

4.4.1 Caracterização das Pd-NPs

As Pd-NP foram caracterizadas por TEM, SAXS, XAS, XPS e FAAS. Para o TEM, uma solução de Pd-NP foi gotejada sobre um gride de cobre de 200 mesh coberto com filme de carbono e deixado secar naturalmente. As micrografias de TEM foram obtidas em um equipamento JEOL JEM-1011 operando a 100 kV. O experimente de SAXS foi realizado na linha de luz SAXS1 no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS – Campinas, SP, Brasil). A solução de Pd-NP15 foi adicionada à uma célula sob vácuo, com temperatura controlada, composta de duas janelas de mica separadas por 1 mm, normal ao feixe.¹²³ O feixe de raios-x colimado (1,55 Å) incide sobre as amostras e é espalhado para um detector bidimensional Pilatus 300K (DECTRIS). Os padrões de espalhamento 2D foram coletados depois de um tempo de exposição de 10 s. Para cobrir a faixa de q desejada (de 0,15 a 3,5 nm⁻¹) onde n é cerca de 1 para raios X, a distância entre a amostra e o detector foi fixada em 500 e 3000 mm. Em todos os casos, as imagens 2D foram isotrópicas e foram normalizadas pela transmissão da amostra. Esse procedimento foi realizado utilizando-se o software FIT2D desenvolvido por Hammersley.¹²⁴ Além disso, as curvas de espalhamento resultantes ($I(q)$ vs. q) foram corrigidas pela subtração do espalhamento proveniente do solvente puro e então foram colocadas em uma escala absoluta utilizando água como padrão. O perfil de espalhamento $I(q)$ vs. q da Pd-NP pode ser ajustado usando-se o fator forma de esferas homogêneas. Os procedimentos de ajuste e outras análises foram realizados utilizando o software SASfit, que utiliza o ajuste dos mínimos quadrados para minimizar o parâmetro. Esse software foi desenvolvido por Kohlbrecher e está disponível livremente para download.¹²⁵

Os experimentos de XAS na borda K do Pd (24350 eV) foram coletadas na linha de luz XDS do LNLS para amostras antes, após 1 hora e 13 horas do início da reação de homoacoplamento do PVBA. Como padrões, foram utilizados a folha de Pd e o sal precursor da síntese das Pd-NPs, o K₂PdCl₄. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente no modo de transmissão com três câmaras de ionização, utilizando um duplo cristal de Si (311) como monocromador e um espelho toroidal de ajuste de foco. Cinco a dez espectros foram coletados para melhorar o sinal em relação ao ruído. Cada espectro foi obtido na faixa de 24150–25400 eV com 2-6 s/ponto. Os dados foram processados utilizando os softwares Ifeffit e Demeter.¹²⁶ A folha de Pd foi utilizada

para realizar a calibração de energia em todas as varreduras, assim como referência de calibração.

Os dados de XPS foram obtidos com um equipamento SPECSLAB II (Phoibos-Hsa 3500 150, 9 channeltrons) SPECS espectrômetro com fonte Al K α (E = 1486,6 eV). Os parâmetros e aquisição foram E_{pass} = 40 eV, com incremento de energia de 0,1 eV e tempo de aquisição de 1 s por ponto. As amostras foram medidas em um porta amostra de aço inoxidável e transferido a câmara de análise do XPS sob atmosfera inerte, onde a pressão residual interna era 1 \times 10⁻⁸ Torr. A energia de ligação (BE) do Pd 3d e C 1s foram referenciados ao pico C 1s em 284,5 eV, com precisão de \pm 0,2 eV.

A FAAS foi realizada em um equipamento Hitachi Z-8230 Polarized Zeeman. A fase aquosa contendo as Pd-NPs foram centrifugadas e o sobrenadante misturado a 10% de água regia (v:v) para realização das medidas.

4.4.2 Caracterização das Pd@In-NPs

As Pd@In-NPs foram caracterizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura por transmissão com imagem de campo escuro de alto ângulo anular (STEM-HAADF) obtidas com correção de aberrações no equipamento FEI Titan Themis S/TEM. A solução de Pd-NP foi gotejada sobre um gride de cobre de 200 mesh coberto com filme de carbono e deixado secar naturalmente.

4.5 ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

4.5.1 Reações de Homoacoplamento do PVBA

Todos os experimentos de atividade catalítica da reação de homoacoplamento foram realizadas em um sistema bifásico, composto por água e metilciclohexano (MCH) (1:1 v:v) a 80°C. As reações foram acompanhadas por espectrofotometria de UV-vis, utilizando uma cubeta de quartzo. O parâmetro cinético velocidade inicial (r_0) foi calculada baseado na banda de formação do produto DPBT em 345 nm.

Foram otimizados três parâmetros da reação, o tipo de base inorgânica e sua concentração, a concentração de PVBA e a ordem de adição dos reagentes.

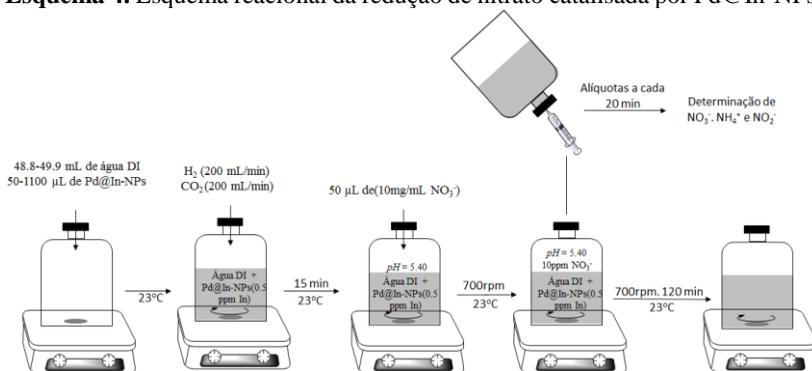
O experimento de envenenamento do catalisador foi realizado utilizando EDTA como agente envenenador. Em uma cubeta de quartzo, 0,04 mmol L⁻¹ de Pd-NP ou K₂PdCl₄, 2,00 mmol L⁻¹ de K₂CO₃ e 10 mmol

L^{-1} de EDTA foram adicionados a uma mistura de H_2O /MCH (1:1 v:v). Depois de 15 minutos a $80^{\circ}C$, $0,4 \text{ mmol } L^{-1}$ de PVAB foi adicionado e a reação monitorada por espectrofotometria de UV-vis, pela banda de formação do produto (DPBT) em 345 nm .

4.5.2 Reações de Redução de Nitrato

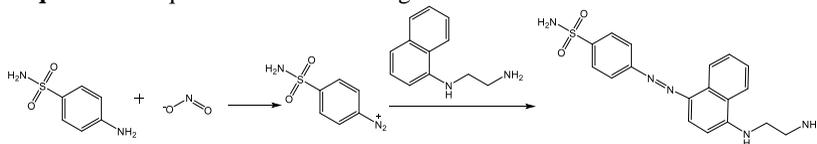
Os ensaios de redução de nitrato foram conduzidos em um reator de banho com tampa de rosca (125 mL, Alltech) e foi selado com fita de politetrafluoretileno (PTFE) e um septo de PTFE-silicone. O volume de água inicial foi controlado, de modo que o volume de reação final fosse de 50 mL após adição do nitrato e do catalisador. A quantidade de Pd@In-NP adicionada foi escolhida de tal modo que a quantidade total de In na reação fosse de $0,5 \text{ mg } L^{-1}$. Também foram realizados experimentos com Pd-NPs monometálico como controle. Uma solução contendo NPs e água foi borbuhlada simultaneamente com gás hidrogênio ($120 \text{ mL } \text{min}^{-1}$) e dióxido de carbono gasoso ($120 \text{ mL } \text{min}^{-1}$) durante 30 minutos para saturar o meio com uma atmosfera de H_2/CO_2^{2-} (1 atm). Todas as reações foram conduzidas à temperatura ambiente. Em seguida, injetou-se $50 \mu\text{L}$ de solução de $NaNO_3$ (10 mg / mL de NO_3^-) no frasco selado, para iniciar a reação (a concentração inicial de NO_3^- no meio reacional foi de $10 \text{ mg } L^{-1}$). A reação foi monitorada periodicamente retirando alíquotas de 1 mL do reator (Esquema 4). As Pd@In-NPs, na concentração avaliada, apresentam uma absorbância UV-vis desprezível, motivo pelo qual, não foi realizada separação das partículas do meio reacional.

Esquema 4. Esquema reacional da redução de nitrato catalisada por Pd@In-NPs.



As concentrações de nitrito foram analisadas utilizando o teste de Griess (Esquema 5). O reagente de Griess foi preparado dissolvendo 0,1 g de dicloridrato de N-(1-naftil)etilenodiamina, 1,0 g de sulfanilamida e 2,94 mL de H_3PO_4 em 100 mL de água deionizada (DI). As concentrações finais foram 0,1% em peso de dicloridrato de N-(1-naftil)etilenodiamina, 1% em peso de sulfanilamida e 5% de H_3PO_4 . Em um ensaio colorimétrico típico, a solução do reagente de Griess (0,2 mL), uma solução contendo nitrito (0,2 mL) e água (1,6 mL) foram misturados e deixados reagir à temperatura ambiente durante 10 minutos. A sulfanilamida reage com o ânion de nitrito para formar um sal de diazônio que reage com a amina para formar um corante azo. A absorvância a 540 nm é medida através de espectroscopia UV-vis e a concentração de NO_2^- determinada na faixa de 0 a 2,3 ppm utilizando uma curva de calibração.

Esquema 5. Esquema reacional do reagente de Griess com nitrito.



A concentração de amônio foi analisada utilizando o reagente de Nessler (Esquema 6). Em um ensaio colorimétrico típico, mistura-se uma solução de reagente de Nessler (0,2 mL, $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ de tetraiodomercurato de potássio e hidróxido de potássio $2,5 \text{ mol L}^{-1}$) e uma amostra contendo amônio (0,2 mL) e água (1,6 mL), e foi mantida à temperatura ambiente durante 10 minutos. O amônio reage com o tetraiodomercurato formando uma solução amarelo claro. A absorvância em 420 nm foi medida, e a concentração de NH_4^+ foi determinada na faixa de 0 a 5,0 ppm utilizando uma curva de calibração. As medições de nitrato foram feitas utilizando um elétron seletivo de íon nitrato (Cole-Parmer, limite de detecção de 0,1 ppm).

Esquema 6. Esquema reacional do reagente de Nessler's com amônio.



5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SINTESE DAS NPS

5.1.1 Síntese e Caracterização das Pd-NPs

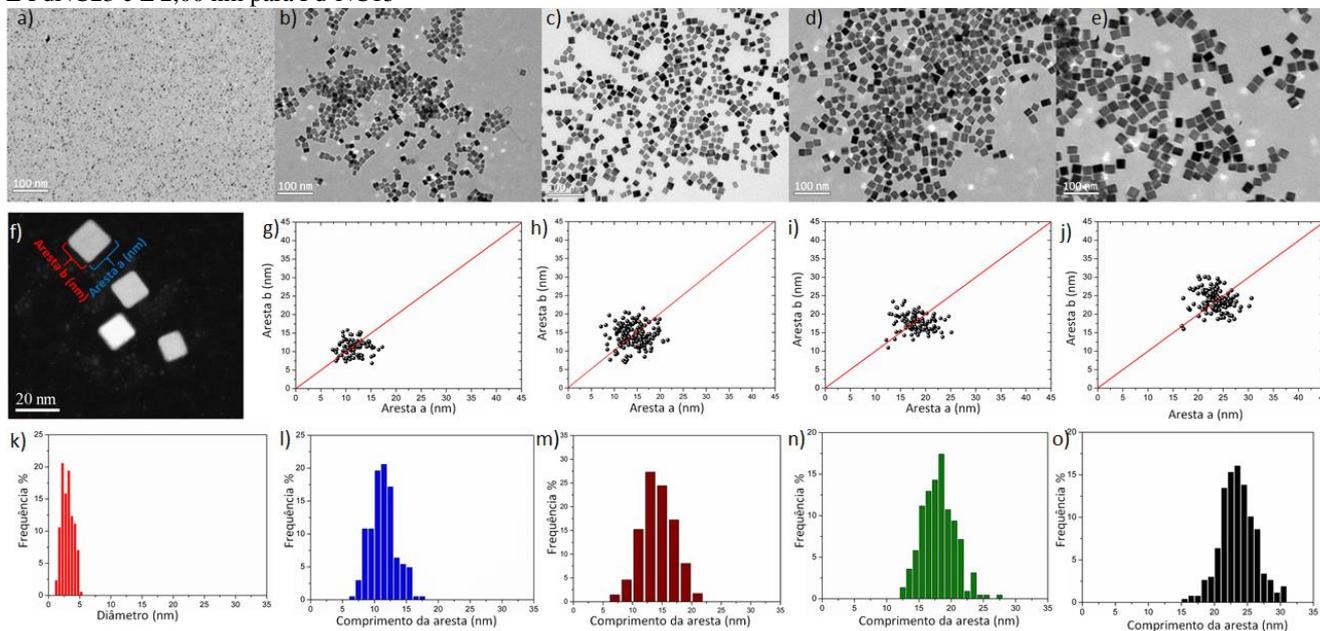
Para o estudo da sensibilidade à estrutura do catalisador na reação de homoacoplamento do tipo Suzuki, e na reação de redução NO_3^- uma nanoesfera e quatro nanocubos de Pd (denominados Pd-NS3, Pd-NC11, Pd-NC15, Pd-NC18 e Pd-NC23, de acordo com o diâmetro da NS ou comprimento da aresta NCs) foram sintetizados. A metodologia sintética utiliza PVP como estabilizante da NP, AA como redutor do sal de Pd^{2+} e KBr como estabilizante e agente direcionador para a formação cubos, fato esse visualizado no procedimento sintético na ausência de Br⁻ onde há apenas formação de esferas.

Estudos mostram que o ânion Br^- atua de duas formas distintas na formação dos cubos, a primeira pela quimissorção específica a faces {100}, o que modifica a taxa de crescimento relativo dos planos cristalográficos, controlando assim a formação dos cubos, e o segundo efeito está relacionado ao aumento do tamanho do nanocubo com o aumento da quantidade de Br^- , devido a formação de complexos com o cátion Pd^{2+} , e assim, retardando a cinética de redução do Pd^{2+} .²⁴

As Pd-NPs foram caracterizadas por TEM, para determinar o tamanho, forma e distribuição de tamanhos das Pd-NPs (Figura 25a a 25e). Duas arestas perpendiculares de cada nanocubo foram medidas (Figura 25f) e plotadas uma contra a outra para confirmar a morfologia cubica (Figura. 25g a 25j). Os tamanhos médios das Pd-NPs foram obtidos pelo ajuste gaussiano dos histogramas de distribuição de tamanho (Figura 25k a 25o), confirmando que o comprimento médio da esfera é $3,0 \pm 0,6$ nm, e dos cubos $11,8 \pm 2,0$, $14,5 \pm 2,1$, $18,9 \pm 2,9$ e $23,5 \pm 2,6$ nm para o Pd-NC11, Pd-NC15, Pd-NC18 e Pd-NC23, respectivamente. A concentração de Pd presente nas Pd-NPs sintetizadas foi quantificada por FAAS, e mostrou que os Pd-NCs apresentam 20% de Pd, em massa, enquanto que a esfera apresenta 10% de Pd em massa.

As técnicas de XAS e XPS foram utilizadas para caracterizar os Pd-NCs sintetizados, antes e após sua utilização na reação de homoacoplamento do PVAB, e são mostradas e discutidas na seção 5.2.

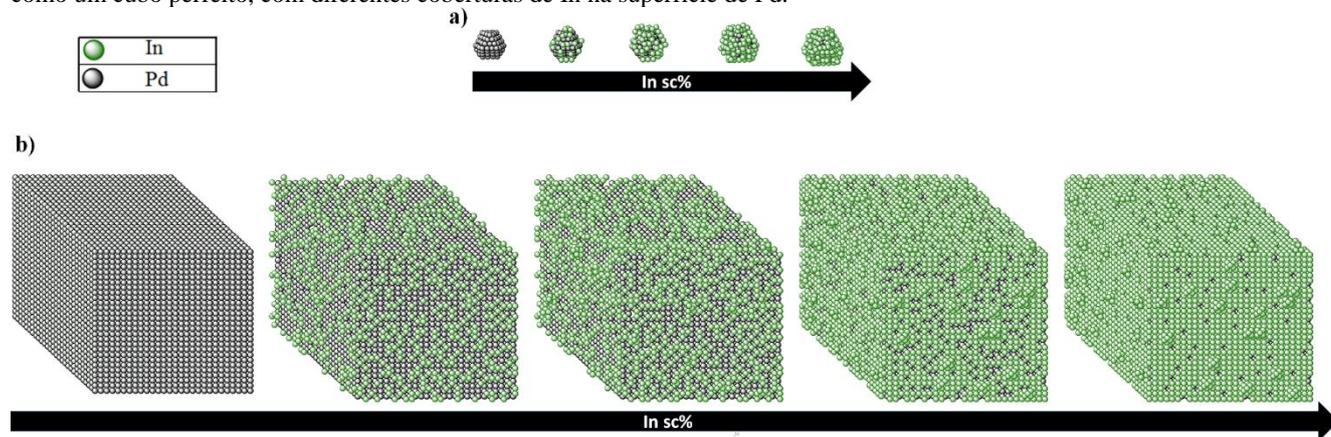
Figura 25. Caracterização das Pd-NPs. Micrografias de TEM: a) Pd-NS3, b) Pd-NC11, c) Pd-NC15, d) PdNC18 e e) PdNC23. Barra da escala 100 nm. f) modelo de medições das arestas dos Pd NCs, gráfico da aresta a versus aresta b para g) Pd-NC11, h) Pd-NC15 e i) Pd-NC18 e j) Pd-NC23, respectivamente. A linha vermelha representa um cubo perfeito (aresta a = aresta b). Histogramas médios de distribuição de tamanho para k) Pd-NS3, l) Pd-NC11, m) Pd-NC15, n) Pd-NC18 e o) Pd-NC23, respectivamente. Cada barra representa o número total de NPs de um diâmetro de partícula $\pm 0,25$ nm para o Pd-NS3, $\pm 0,50$ nm para PdNC11, PdNC18. E PdNC23 e $\pm 2,00$ nm para Pd-NC15



5.1.2 Síntese e Caracterização das Pd@In-NPs

As NPs monometálicas Pd-NS3, Pd-NC11, Pd-NC18 e Pd-NC23 foram utilizadas como núcleos para a síntese de NPs bimetálicas de In sobre Pd, com diferentes quantidades de In na superfície (In sc%). A metodologia utilizada se baseia no cálculo teórico do número de átomos presentes na última camada fechada da Pd-NP, e assim, recobrindo a superfície das Pd-NPs com diferentes quantidades de In (chamadas de porcentagem de recobrimento de In (In sc%)). Para tanto, a Pd-NS e as Pd-NCs foram modeladas como um cuboctaedro e um cubo perfeito, respectivamente. A partir dos tamanhos obtidos por TEM, o número de átomos totais, da superfície, das faces, das arestas e dos vértices puderam ser calculados utilizando-se o modelo dos números mágicos para *clusters* metálicos (Anexo A Tabelas 1 a 6). A Figura 26 representa diferentes In sc% para a Pd-NS3 e para o Pd-NC11 baseadas no cálculo dos números mágicos. Esta aproximação metodológica para síntese de NPs bimetálicas tem sido utilizada em diversos artigos de catálise,^{99,127-129} e sua validação explorada pela técnica de quimissorção de CO.¹³⁰

Figura 26. a) Representação esquemática de uma nanopartícula esférica de 3 nm modelada como um cuboctaedro perfeito, com diferentes coberturas de In na superfície de Pd. b) Representação esquemática de uma nanopartícula cubica de 11 nm modelada como um cubo perfeito, com diferentes coberturas de In na superfície de Pd.



A caracterização da estrutura bimetalica de In e Pd foi realizada pela técnica de HAADF-STEM em um equipamento FEI Titan Themis S/TEM para a NP 65 sc% Pd@In-NC11. A Figura 27a a 27d apresenta o Pd-NC11 antes da adição de In na superfície e mostra, através das análises de espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS) e por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), que a composição química da NP apresenta Pd como componente principal, e em menor quantidade K^+ e Br^- , provenientes da síntese da NP, enquanto o pico referente ao O aparece devido a formação de óxidos na superfície da nano (Formação de óxido é explorada mais a fundo na seção 4.2) e o Cu que está presente no gride da análise.

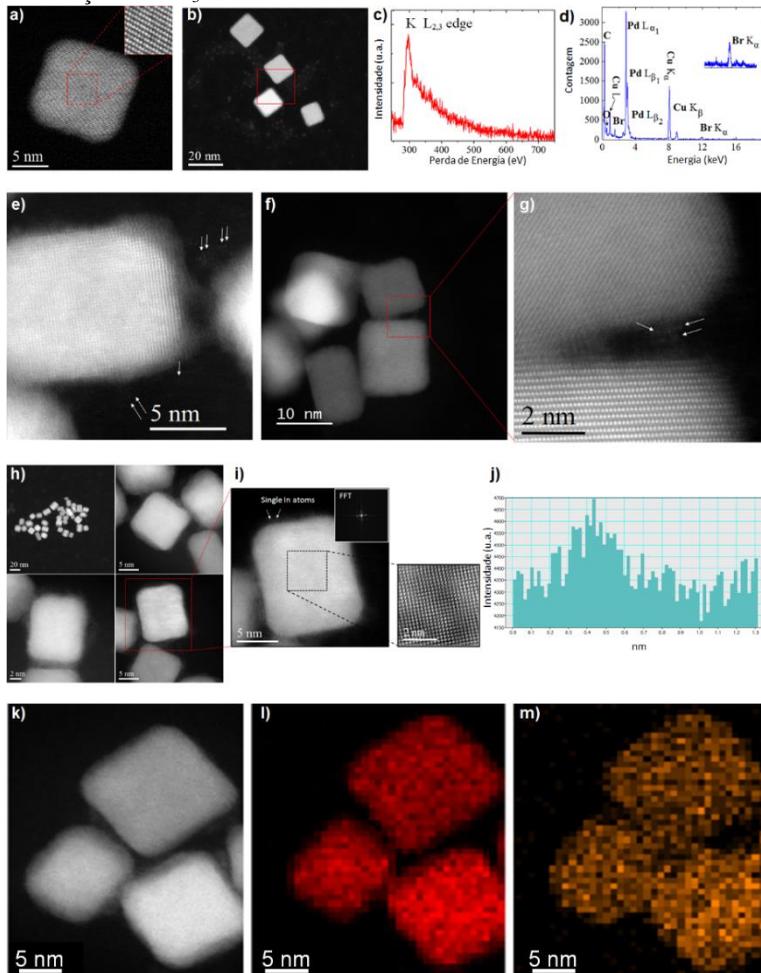
Após a adição de In (Figura 27e a 27i) uma “nuvem” com contraste mais claro está presente envolta da NP. O contraste na técnica de HAADF-STEM é proporcional a $Z^{1.8}$, onde Z é o número atômico. Os átomos de In são mais pesados que os de Pd, e assim deveriam ser mais claros que o núcleo de Pd nas imagens de HAADF-STEM, porem a Figura 27k apresenta camada mais escura. Esse comportamento anômalo pode ser consequência dos átomos de In não estarem recobrimdo toda a superfície do Pd-NC11, fato este esperado para uma cobertura de 65 sc%. Essa camada escura consiste de átomos individuais amorfos de In que formam uma camada não uniforme na superfície do Pd, consistente com uma estrutura do tipo *core@shell* de In sobre Pd. Átomos individuais de In foram visualizados nas Pd@In-NC11 antes e após a utilização na reação de redução do NO_3^- (discutido na Seção 4.3), e estão marcados com setas brancas nas imagens da Figura 27.

Baseado na queda média de 25% do contraste do núcleo de Pd em relação a camada de In nas imagens de HAADF-STEM e assumindo que a contribuição de outros possíveis elementos presentes na superfície, como K^+ e Br^- oriundos da síntese, seja negligenciados, a cobertura do núcleo de Pd por átomos de In é estimado em 80%, razoavelmente próximo ao 65%, estimado pelo cálculo.

O mapeamento da composição química por EDS (Figura 27l e 27m) revela que a superfície da NP contém In e o núcleo paládio revelando a estrutura do tipo *core@shell*.

Figura 27. Microscopia eletrônica e espectroscópica HAADF-STEM: a,b) Pd-NC11, c) EELS medido na área representada pelo quadrado vermelho dentro da

imagem em a), d) EDS da Pd-NC11 medido na área representada pelo quadrado vermelho dentro da imagem em a). e-g) Pd@In-NC11 65 sc% antes da utilização na reação de redução do NO_3^- . As setas brancas estão apontando para alguns átomos de In. h) Conjunto de imagens da Pd@In-NC11 65sc% depois da utilização na reação de redução do NO_3^- . i) Magnificação de uma Pd@In-NC11 65sc% com o perfil de FFT. j) Perfil de intensidade de um átomo de In. k) Pd@InNC11 65sc% depois da utilização na reação de redução do NO_3^- . Mapa de composição feito por EDS para: l) Pd-L e m) In-L depois da utilização na reação de redução do NO_3^- .



5.2 ESTUDOS CATALÍTICOS DE SENSIBILIDADE À ESTRUTURA DAS M-NPS

5.2.1 Reação de Homoacoplamento do PVBA Catalisada por Pd-NCs

Os estudos cinéticos do homoacoplamento do PVBA (Esquema 7) foi realizada com o Pd-NC15 em sistema bifásico água/MCH (1:1), na presença e ausência de base carbonatada. A alta solubilidade do produto da reação de homoacoplamento no solvente MCH (Figura B1 no Anexo B) permitiu que seu aparecimento fosse seletivamente monitorado por espectrofotometria de UV-vis em 345 nm (Figura 28a). A absorvidade molar do produto DPBT foi calculada em 345 nm e seu valor obtido pelo ajuste linear do gráfico de concentração de DPBT pela absorbância ($\epsilon = 33120 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), e utilizado no calculo da velocidade inicial nos experimentos cinéticos (Figura B2 no Anexo B). Pode ser observado na Figura 28b, que a reação na ausência de base é muito lenta, quando comparada com a reação na presença de base, indicando que a base tem papel importante nesta reação.

Esquema 7. Esquema da reação de homoacoplamento do PVBA catalisada por Pd-NC.

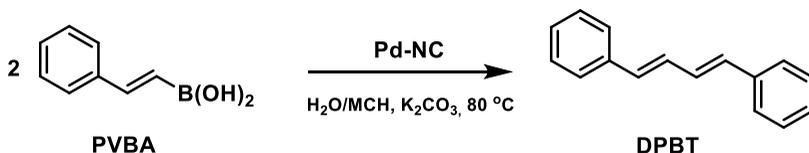
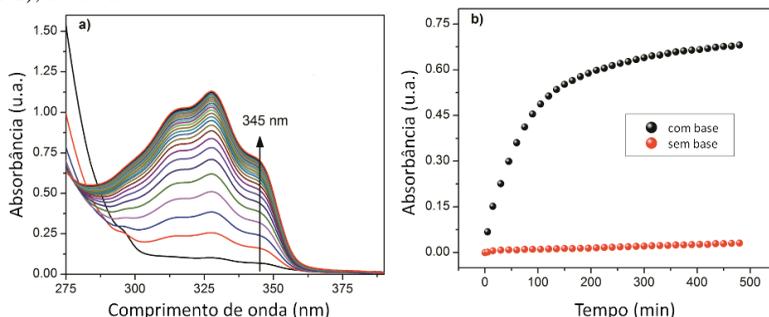
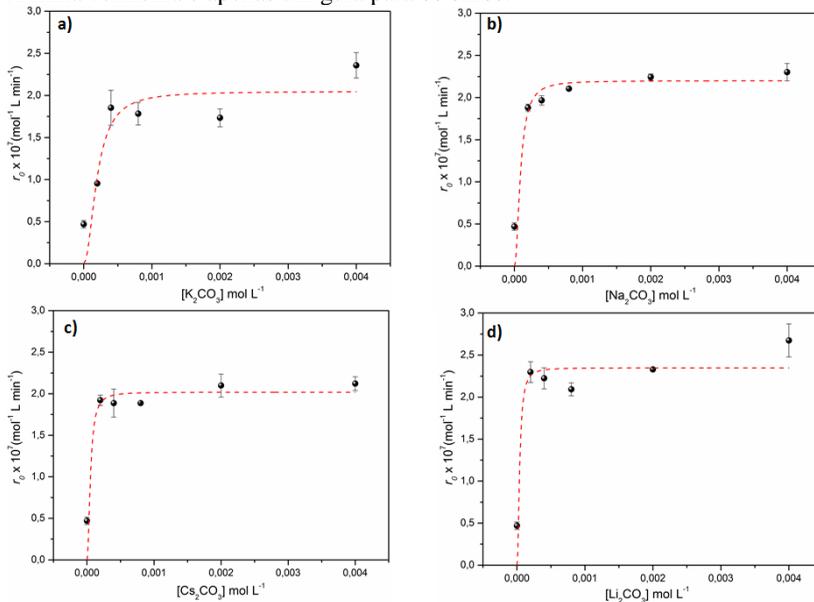


Figura 28. a) Espectro de absorção do produto DPBT por UV-vis ao longo da reação. b) Perfil cinético em 345 nm. $[\text{Pd-NC15}] = 0,04 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{PVBA}] = 0,40 \text{ mmol L}^{-1}$ e, quando utilizado, $[\text{K}_2\text{CO}_3] = 2,00 \text{ mmol L}^{-1}$, em água/MCH (1:1), a 80°C .



Baseado na diferença entre a reação com e sem base, foram estudados o efeito do cátion na base carbonatada, e sua concentração na reação de homoacoplamento do PVBA catalisada pelo Pd-NC15. O efeito de quatro bases foi investigado (Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , K_2CO_3 e Cs_2CO_3) avaliando a velocidade inicial (r_0) pela concentração de base. A análise dos gráficos (Figura 29) mostra que independente da base carbonatada utilizada, o aumento da concentração de base leva à saturação do parâmetro catalítico r_0 .

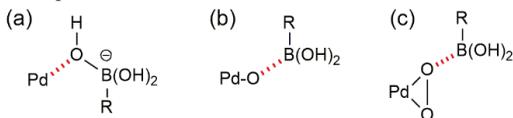
Figura 29. Dependência da velocidade inicial (r_0) com a concentração da base carbonatada. a) K_2CO_3 , b) Na_2CO_3 , c) Cs_2CO_3 e d) Li_2CO_3 . Condições reacionais: $[\text{Pd-NP15}] = 0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ and $[\text{PVBA}] = 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ a 80°C , em água/MCH. A linha vermelha é apenas um guia para os olhos.



A função da base no homoacoplamento do tipo-Suzuki utilizando ácido borônico continua não clara ou até mesmo seu emprego considerado desnecessário.^{3,131,132} No caso do acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura, a base é associada a três principais caminhos de transmetalização, no primeiro os ânions hidróxidos reagem com o ácido borônico formando o trihidroxiboronato (conhecido como caminho *do boronato*, Esquema 8a), no segundo o hidróxido reage com o paládio formando uma espécie

mais reativa *oxo-paládio* (conhecido como caminho *oxo-paládio*, Esquema 8b) ou a combinação de ambos os caminhos (Esquema 8a e 8b).⁹

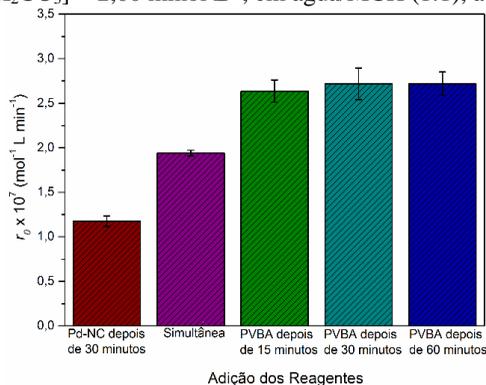
Esquema 8. Tipos de interação na etapa de transmetalacao: a) *boronato*, b) *oxo-paládio* e c) *peroxo-paládio*.



Resultados teóricos e experimentais reportados na literatura, indicam que o *caminho do boronato* é mais rápido que a rota *hidroxo paládio* em fase aquosa.^{133,134} No entanto, estudos mostrando que o *caminho boronato* é mais lento que o *caminho oxo-paládio*.¹³⁵⁻¹³⁷ Schmidt e colaboradores, por exemplo, observaram que a formação de bifenil em água/DMF (1:4) é 1,3-2 vezes mais rápida que em condições onde ácido fenilborônico é adicionado a uma pré-mistura de Pd(OAc)₂ e NaOAc, indicando que o *caminho oxo-paládio* é mais favorável cineticamente que o *caminho boronato*.¹³⁶

Neste trabalho, quando a Pd-NC foi deixada em equilíbrio por 15, 30 ou 60 minutos com a base, antes da adição de PVBA (Figura 30), a velocidade inicial foi de 1,4 vezes maior que na adição simultânea dos reagentes e 2,3 vezes maior que no caso em que o PVBA foi deixado em equilíbrio com a base por 30 minutos seguido da adição da NP. Esses resultados indicam que o catalisador é ativado pela base antes da adição do PVBA, provavelmente pela formação da espécie do tipo *oxo-paládio*.

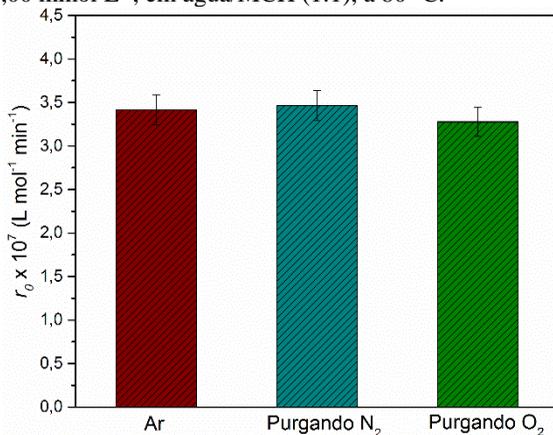
Figura 30. Ordem de adição dos componentes da reação de homoacoplamento do PVBA. Condições reacionais: [Pd-NC15] = 0,04 mmol L⁻¹, [PVBA] = 0,40 mmol L⁻¹ and [K₂CO₃] = 2,00 mmol L⁻¹, em água/MCH (1:1), a 80 °C.



Em condições aeróbicas, o *caminho oxo-paládio* na reação de homoacoplamento de ácidos borônicos do tipo-Suzuki é associado com a formação de um complexo peroxo paládio(II), o qual é inicialmente formado pela reação do dióxigênio com uma espécie de Pd⁰.^{2,131} Esse complexo coordena então com o ácido borônico formando um aduto reativo, o qual sob hidrogenólise forma o intermediário *oxo-paládio*, que ao interagir com outro ácido borônico gera o produto de homoacoplamento (Figura 22).

Um teste estabelecido para a possível formação da espécie de *peroxo-paládio*, no início do ciclo catalítico para reações de homoacoplamento de ácido borônicos em ambientes aeróbicos, é realizar a reação em ambiente com atmosfera saturada de O₂ ou N₂, o que aumentaria ou inibiria a reação, respectivamente.^{2,131,138,139} Surpreendentemente, neste trabalho, a saturação da reação com O₂ não aumentou a velocidade da reação, nem inibiu a reação na presença de saturação de N₂, mas manteve a mesma velocidade para a reação saturada com ar atmosférico (Figura 31). Como o Pd⁰ é requerido para a formação da espécie de *peroxo-paládio* (Esquema 8c), e baseados nesses resultados, há indícios de que a espécie ativa nesta reação em particular é uma espécie oxidada de paládio e não Pd⁰.

Figura 31. Reação de homoacoplamento do PVBA em diferentes atmosferas. Condições reacionais: [Pd-NC15] = 0,04 mmol L⁻¹, [PVBA] = 0,40 mmol L⁻¹ e [K₂CO₃] = 2,00 mmol L⁻¹, em água/MCH (1:1), a 80 °C.



A reação de homoacoplamento de ácido borônico mediada por Pd²⁺ foi primeiramente reportada por Moreno-Manãs e colaboradores.¹⁰³ Diferente da reação de homoacoplamento oxidativa, a transmetalção

inicial ocorre através de uma reação ácido-base dos átomos de Pd^{2+} com duas moléculas de ácido borônico, seguido da formação do produto de homoacoplamento e átomos de Pd^0 são formados em um processo redutivo. Esses átomos de Pd^0 são atribuídos como as espécies responsáveis pela continuação do ciclo catalítico (Figura 23).

Baseados nos estudos de Moreno-Manãs e colaboradores, foram realizados experimentos de SAXS, XAS (EXAFS e XANES) e XPS para avaliação do Pd-NC15 durante a reação de homoacoplamento do PVBA. O acompanhamento por SAXS (Figura 32), mostrou que ao longo do percurso da reação de homoacoplamento, não há modificação significativa do tamanho do catalisador, nem de sua distribuição de tamanhos σ (Tabela B1 no ANEXO B). O refinamento dos perfis de SAXS foram realizados utilizando um fator de forma esférica.^{140,141} O raio de giro (R_G) pode ser obtido em limites baixos de Q , de acordo com a aproximação de Guinier. O R_G para uma esfera densa e para um cubo perfeito são mostrados pelas (Eq. 1) e (Eq. 2), respectivamente:

$$R_G^2 = \frac{3}{5} R_S^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$R_G^2 = \frac{1}{4} e_c^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

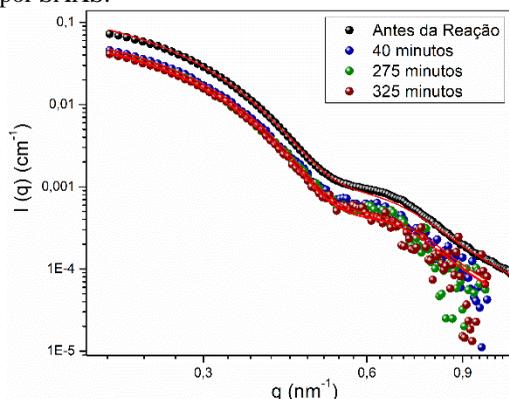
onde R_S é o raio da esfera e e_c é o comprimento da aresta do cubo. Assim, o comprimento da aresta do cubo pode ser calculado utilizando o raio da esfera, pela (Eq. 3).

$$e_c = \sqrt{\frac{12}{5}} R_S \quad (\text{Eq. 3})$$

Por exemplo, para a Pd-NC15 os valores calculados de R_G , R_S , e_c e σ foram 7,80 nm, 10,06 nm, 15,60 nm e 0,19, respectivamente. Cálculo este aplicado na análise de todos os dados obtidos por SAXS e apresentados na Tabela B1, no ANEXO B. Apesar da técnica de SAXS ser considerada uma das mais efetivas na determinação de tamanho, de forma e de distribuição de tamanhos de NPs,²¹ em virtude da elevada qualidade estatística dos dados e sem a limitação de secar a amostra, como na TEM (o que pode levar a agregação ou mudanças físicas da amostra) existem algumas desvantagem associadas a técnica, como por exemplo: o fato dos dados de SAXS obtidos ao longo da reação serem ajustados com

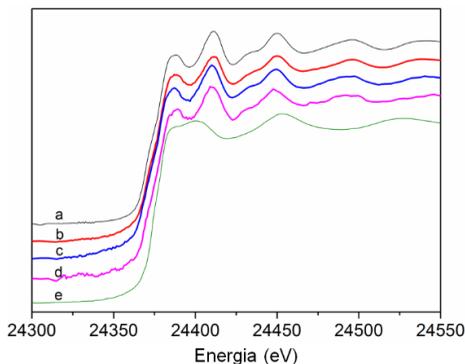
fator de forma esférica, dificultando a visualização de pequenas modificações estruturais na NP, e o limite de detecção da técnica ser de 2 nm (região de alto Q), impedindo a visualização de cluster metálicos inferiores ao limite de detecção, caso sejam formados.

Figura 32. Reação de homoacoplamento do PVBA catalisada pela Pd-NC15 acompanhada por SAXS.



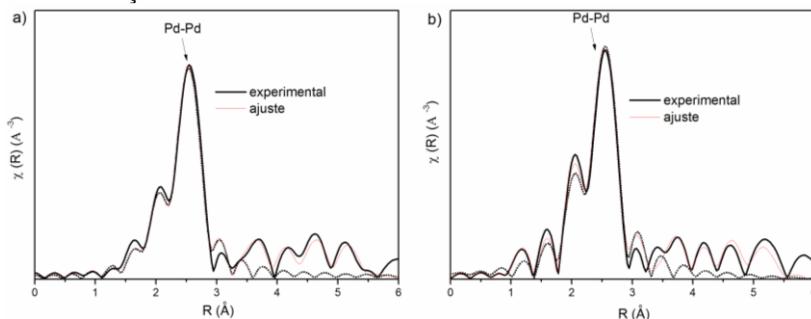
Outra caracterização estrutural da Pd-NC15 utilizada foi a técnica de XAS antes e depois de 13 horas do início da reação de homoacoplamento do PVBA. Os dados foram coletados em uma Linha de Luz Síncrotron, e os parâmetros estruturais das amostras foram obtidos por comparação com padrões, caso do XANES, ou pelo ajuste da primeira camada do sinal de EXAFS. A Figura 33 mostra os dados de XANES para a folha de Pd (a), a Pd-NC15 antes da reação de homoacoplamento (b), a Pd-NC15 após 1 hora de reação (c), a Pd-NC15 após 13 hora de reação (d) e para o sal precursor da síntese das NPs o K_2PdCl_4 (e), evidenciando que a Pd-NC15 possui estrutura eletrônica próxima da folha de Pd antes e ao longo do progresso reacional, além de não apresentar sal residual da síntese nas Pd-NC15.

Figura 33. Reação de homoacoplamento do PVBA catalisada pela Pd-NC15 acompanhada por XANES. Borda K do Pd para: a) folha de Pd, b) Pd-NC15, c) Pd-NC15 após 1 horas de reação, d) Pd-NC15 após 13 horas de reação e e) K_2PdCl_4 .



Os ajustes de EXAFS (Figura 34 e Tabela B2 no ANEXO B) mostram que o intenso sinal da ligação Pd-Pd para Pd-NC15 antes e após 13 horas da reação de homoacoplamento apresentam aproximadamente a mesma distância (R_{Pd-Pd}) que a referência folha de Pd (2,73 Å, 2,74 Å e 2,74 Å para a Pd-NC15 antes da reação, Pd-NC15 após 13 horas de reação e da folha de Pd, respectivamente). Os resultados de XAS mostram claramente que a Pd-NC15 é formada por átomos de Pd^0 . Entretanto, esses resultados podem estar subestimando a quantidade de átomos oxidados na superfície do NC, uma vez que as Pd-NC15 têm um total de 38 camadas (calculadas utilizando o modelo dos números mágicos para uma estrutura cubica do tipo fcc)¹²⁷ e a análise de XAS fornecer resultados médios, como por exemplo o número de coordenação ou estado de oxidação, para todas as camadas do Pd-NC (os átomos de superfície da Pd-NC15 representam apenas 7,8% do total de átomos do NC).

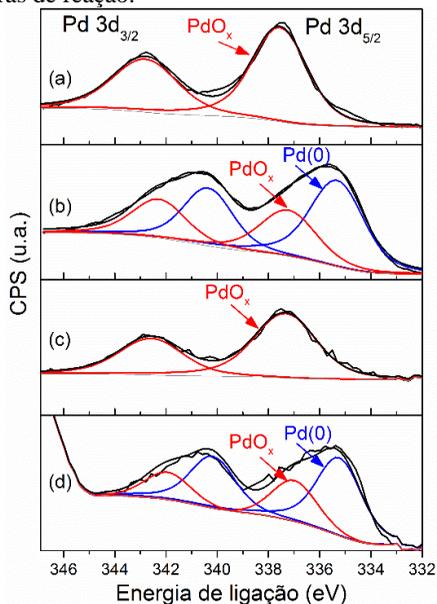
Figura 34. Reação de homoacoplamento do PVBA catalisada pela Pd-NC15 acompanhada por EXAFS. a) Pd-NC15 antes da reação, b) Pd-NC15 após 13 horas de reação.



Diferentemente das técnicas de XAS, o XPS é uma técnica sensível a superfície dos materiais estudados. Com isso, uma análise completa do estado de oxidação da superfície da Pd-NC15 foi estudada pela técnica de XPS, onde foram realizados experimentos antes e depois do término da reação, na presença e ausência de base. A Figura 35 mostra o espectro Pd3d e a posição das bandas para as amostras: (a) antes da reação na ausência de base; (b) antes da reação na presença de base; (c) após 13 horas de reação na ausência de base e (d) após 13 horas de reação na presença de base. A energia Pd3d_{5/2} na região de 337,0 a 337,6 eV (Tabela 3) pode ser atribuída a diferentes espécies de óxido de Pd (PdO_x), enquanto a banda em 335,2 eV corresponde a espécie de Pd(0).¹⁴² Pela Figura 35 pode-se observar que na ausência de base, a superfície do NC é composta apenas por espécies de PdO_x, antes e após 13 horas de reação (Figura 35a e 35c).

Na presença de base, a banda mais larga (Figura 35b e 35d) do espectro foi deconvoluída e evidencia bandas das espécies de Pd(0) e de PdO_x, antes e após o término da reação.¹⁴³ Estes resultados de XPS estão resumidos na Tabela 3 e mostram que a superfície da Pd-NC15 na presença de base, antes e após a reação é composta por 62% da espécie Pd⁰ e 38% das espécies de PdO_x (experimento 3); e esta composição se mantém após o término da reação (experimento 4). Para os diferentes tamanhos de Pd-NCs, analisados após o término da reação de homoacoplamento (Figura B3 no Anexo B), a razão entre Pd⁰ e PdO_x continua a mesma que para a Pd-NC15 (experimento 5 ao 7).

Figura 35. Espectro de XPS do nível Pd 3d para Pd-NC15: (a) Pd-NC15 na ausência de K_2CO_3 , (b) Pd-NC15 na presença de K_2CO_3 por 15 min, (c) Pd-NC15 na ausência de K_2CO_3 após 13 horas de reação (d) Pd-NC15 na presença de K_2CO_3 após 13 horas de reação.



Esses resultados indicam que o uso de base e do ácido borônico pode estar auxiliando a lixiviação das espécies de PdO_x presentes na superfície das Pd-NCs, expondo os átomos de Pd^0 das camadas internas. Esse tipo de assistência já foi reportado na literatura, *e.g.*, Fang e colaboradores observaram que “clusters” de Pd lixiviam da $Au@Pd$ -NPs na presença de componentes da reação de acoplamento cruzado do tipo Suzuki-Miyaura entre o ácido fenilborônico e o 4-bromoanisol, na presença de K_2CO_3 em meio aquoso.¹⁴⁴ Além disso, o estado de oxidação do Pd também foi evidenciado tendo efeito na extensão da lixiviação (Pd^{2+} oxidado tende a lixiviar).^{145,146} Colins e colaboradores mostraram que faces {100} apresentam atividade catalítica superior a faces {111} na superfície de Pd-NPs, graças a maior suscetibilidade a lixiviação das espécies de óxido de Pd.¹²²

Tabela 3. Energia de ligação e razões PdO_x/Pd(0) para os Pd-NCs analisados por XPS.

Experimento	Amostra	Energia de Ligação (eV)				% Relativa Atômica Razão PdO _x /Pd(0)
		PdO _x		Pd(0)		
		3Pd _{5/2}	3Pd _{3/2}	3Pd _{5/2}	3Pd _{3/2}	
1	Pd-NC15 ^[a]	337,6	342,8	-	-	100/0
2	Pd-NC15 ^[b]	337,3	342,6	-	-	100/0
3	Pd-NC15 ^[c]	337,2	342,3	335,3	340,3	38/62
4	Pd-NC15 ^[d]	337,0	341,9	335,2	340,2	30/70
5	Pd-NCs11 ^[d]	336,7	341,8	334,7	339,9	30/70
6	Pd-NCs18 ^[d]	336,3	341,3	334,7	339,7	31/69
7	Pd-NCs23 ^[d]	335,9	341,0	334,2	339,4	28/72

^[a] na ausência de K₂CO₃ antes da reação, ^[b] na ausência de K₂CO₃ após 13 horas de reação, ^[c] na presença de K₂CO₃ antes da reação, ^[d] na presença de K₂CO₃ após 13 horas de reação. [Pd-NC15] = 0,04 mmol L⁻¹, [PVBA] = 0,40 mmol L⁻¹, quando utilizado, [K₂CO₃] = 2,00 mmol L⁻¹, em água/MCH (1:1), a 80 °C.

Experimentos de FAAS mostraram que $5,0 \pm 0,2$ ppm de Pd estão presente no sobrenadante após a remoção do Pd-NCs por centrifugação. Isso representa 13% do total lixiviado para o meio reacional, relativo a quantidade total de átomos de Pd presentes na Pd-NC15, e 45% maior do que na ausência de base. A presença simultânea da base e do PVBA aumenta em 18% do total de Pd lixiviado (Tabela B3 no ANEXO B).

Os resultados do XPS e dos experimentos de lixiviação indicam que as espécies de PdO_x homogêneas lixiviadas da superfície dos NCs pode estar ocasionando o aumento da velocidade da reação através da coordenação com moléculas de PVBA. No entanto, diferentemente do trabalho reportado por Colins e colaboradores,¹²² o óxido de Pd lixiviado dos NCs não foi beneficiado com a saturação do meio reacional com O_2 , tendo velocidade de reação virtualmente a mesma da reação em atmosfera inerte, como mostrado acima. Fato este, que ocorre provavelmente devido à natureza oxidada da superfície do Pd-NC15, como visto por XPS (Figura 35a).

Após o ciclo catalítico, os átomos lixiviados de Pd podem retornar a superfície do NC, e eventualmente reoxidar, ou formar novos *clusters* (Esquema 9). De fato, imagens de TEM do meio reacional, antes e após o término da reação, na presença e ausência de base (Figura 36), mostrou a existência de pequenos *cluster* de Pd após o término da reação quando K_2CO_3 está presente no meio reacional. Além disso, se esse mecanismo esta ocorrendo, o sequestro dos átomos solúveis de óxido de Pd deveria inibir ou diminuir a reação. Assim, um teste de envenenamento com excesso de EDTA, visto que o EDTA complexa com espécies de Pd^{2+} , foi realizado, para reação de homoacoplamento do PVBA catalisada pelo Pd-NC15 e pelo sal K_2PdCl_4 , para fins de comparação (Figura 37). Em ambos os experimentos, a adição de EDTA inibiu completamente a reação. Este resultado suporta fortemente o Pd oxidado atua como espécie ativa da reação e os Pd-NCs atuam como um reservatório de tais espécies.

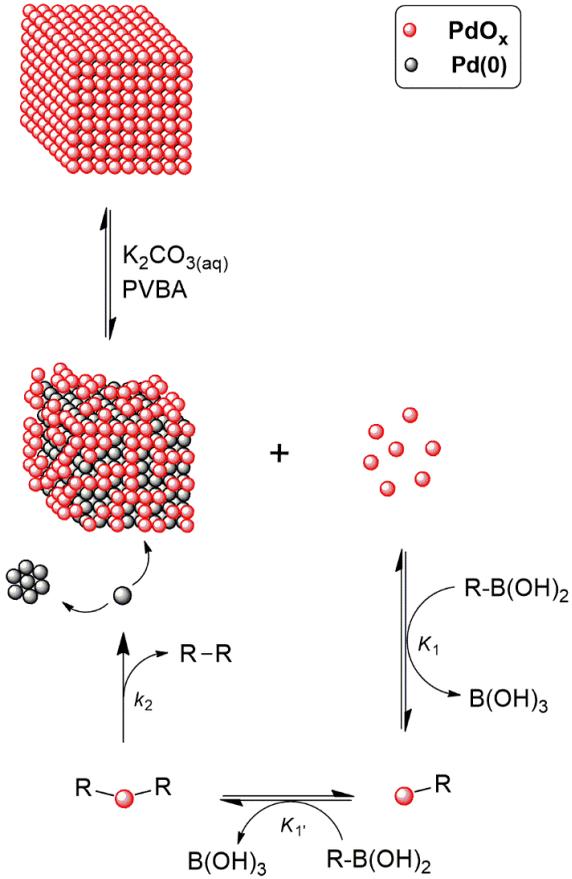
Esquema 9. Reação de acoplamento do PBVA catalisada por Pd-NCs.

Figura 36. Imagens de TEM: a) NPs antes da reação de homoacoplamento na presença de K_2CO_3 , b) NCs após 13 horas da reação de homoacoplamento na presença de K_2CO_3 , c) NPs antes da reação de homoacoplamento na ausência de K_2CO_3 , d) NCs após 13 horas da reação de homoacoplamento na ausência de K_2CO_3 . Condições reacionais: $[Pd] = 0,04 \text{ mmol L}^{-1}$, $[PVBA] = 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ e quanto utilizado, $[K_2CO_3] = 2,00 \text{ mmol L}^{-1}$, a 80°C , em água/MCH.

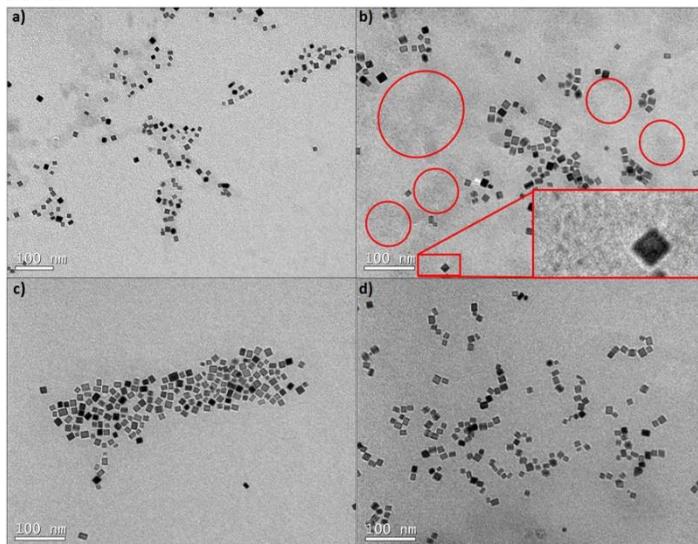
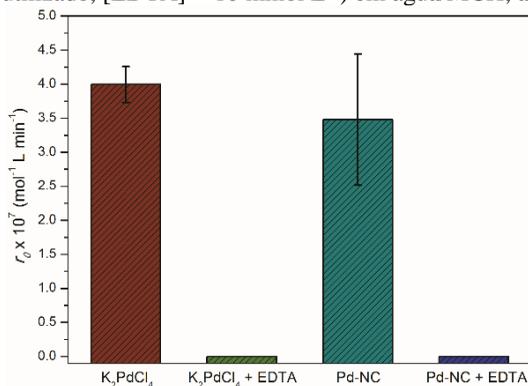
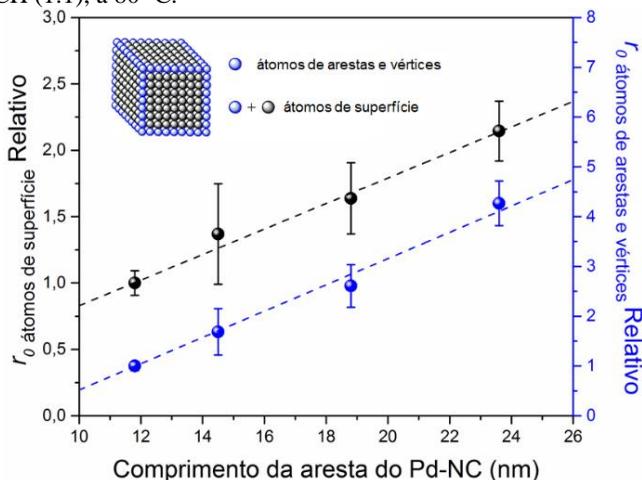


Figura 37. Efeito da adição de EDTA na velocidade inicial (r_o) utilizando K_2PdCl_4 e Pd-NCs como catalisadores, na presença de base. Condições reacionais: $[Pd] = 0,04 \text{ mmol L}^{-1}$, $[PVBA] = 0,40 \text{ mmol L}^{-1}$, $[K_2CO_3] = 2 \text{ mmol L}^{-1}$ e, quando utilizado, $[EDTA] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ em água/MCH, a 80°C .



Outro resultado suportando o mecanismo envolvendo o caminho catalítico homogêneo foi revelado pelo estudo do efeito da sensibilidade à estrutura dos Pd-NCs apresentados na Figura 38. Neste gráfico, a velocidade inicial foi normalizada pela concentração total de átomos que compõe a superfície ou pelos átomos das arestas e vértices dos Pd-NCs, mostrando um aumento linear com aumento do NC, indicando que não há preferência por nenhum tipo de átomo que compõe a superfície do Pd-NC.

Figura 38. Análise da sensibilidade à estrutura dos Pd-NCs com diferentes comprimentos de arestas, da reação de homocoplamento do PBVA. [Pd-NC15] = 0,04 mmol L⁻¹, [PVBA] = 0,40 mmol L⁻¹ and [K₂CO₃] = 2,00 mmol L⁻¹, em água/MCH (1:1), a 80 °C.

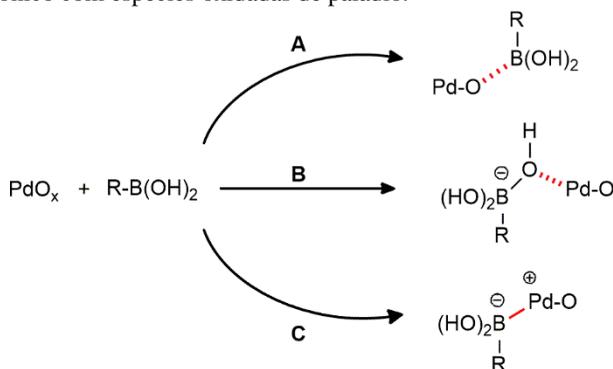


Os resultados apresentados estabelecem que a eficiência dos catalisadores cúbicos de Pd ocorre devido a lixiviação de PdO_x, o qual aumenta pelo efeito sinérgico da base e do PVBA (Esquema 9). As eficiências catalíticas correspondentes são notáveis, já que a quantidade de espécies Pd lixiviado estão na faixa de ppm. Apesar da técnica de FAAS não distinguir entre as espécies lixiviadas de Pd, Pd⁰ ou PdO_x, nas condições reacionais utilizadas neste trabalho, a espécie de Pd⁰ provavelmente não está envolvida nos estágios iniciais da reação ou é muito menos ativa que a espécie PdO_x.

Assim, três possíveis cenários podem explicar a interação das espécies de PdO_x com o ácido borônico na etapa de transmetalção, como

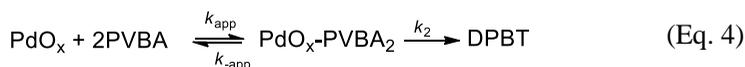
mostrado no Esquema 10: (A) caminho do tipo *oxo-paládio*, (B) caminho do tipo *boronato* e (C) reação ácido-base.

Esquema 10. Possíveis caminhos mecanísticos da etapa de transmetalização do ácido borônico com espécies oxidadas de paládio.



Considerando que o centro de boro tem alta oxifilicidade¹³⁷ e que a reação foi favorecida pela condição onde o Pd-NC foi deixado na presença da base antes da adição de ácido borônico (Figura 37), é proposto que não apenas a lixiviação de espécies de PdO_x são favorecidas pela condição reacional, mas a interação da espécie catalítica com o centro de boro, seguindo um caminho do tipo *oxo-paládio*, também é favorecido (Esquema 10A). Isto está de acordo com o recente trabalho de Thomas e Denmark, mostraram que a presença do fragmento Pd-O-B, no intermediário pré-transmetalização, é favorecido pela transferência do grupo B-aril ao paládio.¹⁴⁷

Considerando o mecanismo simplificado para a reação de homoacoplamento do Esquema 9 e o fato da reação apresentar uma dependência não linear com a concentração de PVBA (Figura 39), a lei velocidade de formação do produto pode ser expressa pela equação 4, onde o catalisador (PdO_x) associasse a duas moléculas de PVBA formando um intermediário ($\text{PdO}_x\text{-PVBA}_2$), seguido da formação do produto da reação DPBT:



onde k_{app} e k_{app} são as constantes de velocidade para formação e dissociação do intermediário, e k_2 é a constante catalítica para formação

do DPBT, e PdO_x-PVBA_2 é o complexo intermediário ácido borônico oxido de paládio.

Aplicando a aproximação do estado estacionário para o intermediário PdO_x-PVBA_2 e rearranjando a equação em função da concentração do complexo ácido borônico oxido de paládio $[PdO_x-PVBA_2]$, a seguinte equação é obtida:

$$\frac{d[PdO_x-PVBA_2]}{dt} = 0 \quad (\text{Eq. 5})$$

$$k_{app}[PdO_x][PVBA]^2 = k_{-app}[PdO_x-PVBA_2] + k_2[PdO_x-PVBA_2] \quad (\text{Eq. 6})$$

$$[PdO_x-PVBA_2] = \frac{k_{app}[PdO_x][PVBA]^2}{k_{-app} + k_2} \quad (\text{Eq. 7})$$

Considerando o seguinte balanço de massas:

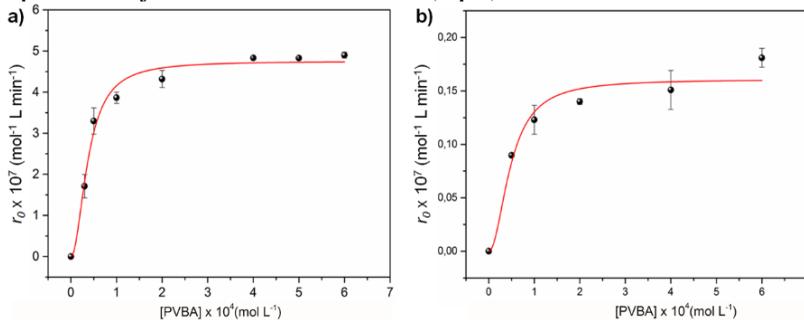
$$[PdO_x] = [PdO_x]_T - [PdO_x-PVBA_2] \quad (\text{Eq. 8})$$

onde $[PdO_x]_T$ é a concentração óxido de paládio lixiviado do Pd-NC, e substituindo a Eq. 7 na Eq. 8, a lei de velocidade da reação pode ser expressa:

$$\frac{d[DPBT]}{dt} = k_2[PdO_x-PVBA_2] = \frac{k_2[PVBA]^2[PdO_x]_T}{K_{app} + [PVBA]^2} \quad (\text{Eq. 9})$$

onde K_{app} é a constante de equilíbrio de formação e desaparecimento do intermediário e k_2 é a constante catalítica para a formação de produto.

Figura 39. Gráfico da velocidade inicial da reação de homoacoplamento do PBVA (r_0) pela concentração [PVBA]: a) na presença de base e b) na ausência de base. Condições reacionais: [Pd-NC15] = 0,04 mmol L⁻¹, quando utilizada, [K₂CO₃] = 2 mmol L⁻¹, em água/MCH (1:1, v:v), a 80°C. A linha vermelha representa o ajuste não linear utilizando a (Eq. 9).

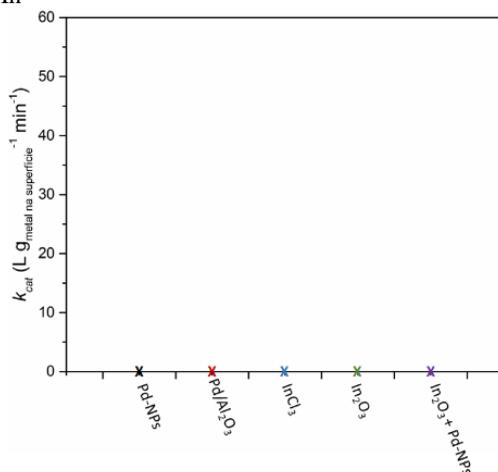


As constantes de reação para a formação do produto (k_2) na reação de homoacoplamento foram obtidas através do ajuste não-linear dos dados cinéticos experimentais pela (Eq. 8). Os valores de k_2 obtidos para a reação na presença e ausência de base (Figura 39) foram de $9,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $4,6 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Estes valores mostram uma atividade catalítica 20000 vezes maior para a reação na presença de base quando comparada a reação na ausência de base, dado que está de acordo com a proposta mecanística apresentado no Esquema 9.

5.2.2 Reação de redução do NO₃⁻

Os efeitos do tamanho e forma do catalisador bimetalico de Pd@In-NPs foram estudados na reação de redução do NO₃⁻ na presença de gás dihidrogênio, em meio aquoso a temperatura ambiente. Esses estudos foram conduzidos utilizando quatro catalisadores diferentes, Pd@In-NS3, Pd@In-NC11, Pd@In-NC18 e Pd@In-NC23, avaliando o efeito das diferentes In sc% na atividade catalítica, conversão e seletividade na redução do NO₃⁻. Experimentos de controle, utilizando as Pd-NC, InCl₃.4H₂O (sal precursor da síntese das Pd@In-NPs), In₂O₃, uma mistura física de In₂O₃ + Pd-NC e Pd/Al₂O₃ 1% em massa, foram realizados e não apresentaram atividade catalítica (Figura 40).

Figura 40. Experimentos de controle para a reação de redução do íon nitrato demonstrando a inatividade dos catalisadores monometálicos de Pd, In e misturas físicas de Pd e In



A atividade catalítica da reação de redução do NO_3^- catalisada pelas Pd@In-NPs foi determinada pela constante de pseudo-primeira ordem (k_{obs}), obtida pelo gráfico da concentração de nitrato pelo tempo de reação (Figura 41 e 42). Como ambos os metais, In e Pd, são ativos na reação de redução do NO_3^- ,^{119,148,149} k_{obs} foi normalizado inicialmente pelo total de átomos metálicos presentes na superfície da Pd@In-NPs (e.g., em uma Pd@In-NPs com 50 In sc%, são considerados 50% da superfície composta por átomos de In, presente na camada x, onde x = número da camada, e outros 50 % composta por átomos de Pd presentes na camada x-1), fornecendo uma nova constante k_{cat} ($L g_{metal} na\ superfície^{-1} min^{-1}$).

Figura 41. Gráfico da concentração de NO_3^- pelo tempo reacional. Condições reacionais: a) Pd@In-NS3, b) Pd@In-NC11, c) Pd@In-NC18 e d) Pd@In-NC23. A concentração de In utilizada, para todos os experimentos, foi de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, velocidade de agitação de 700 rpm, pressão de 1 atm, em um reator fechado sob atmosfera de H_2 e CO_2 . A razão inicial da concentração entre NO_3^-/In , para todos experimentos, foi de 10/0,5 mg.

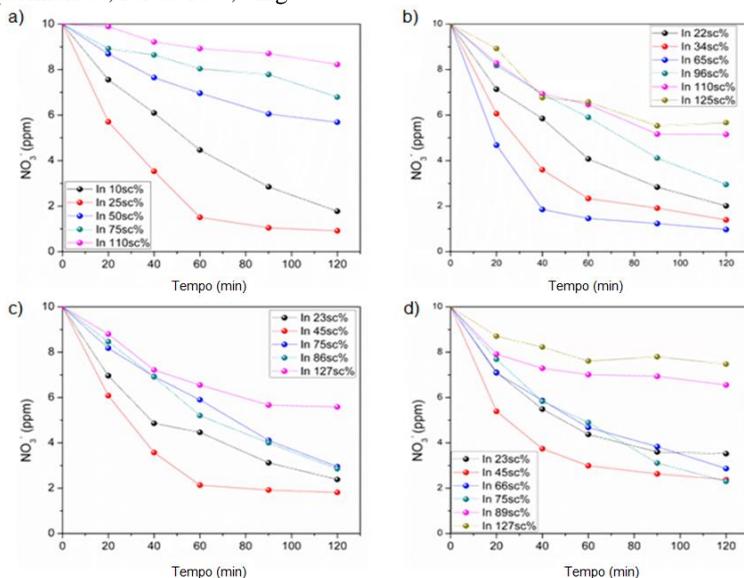
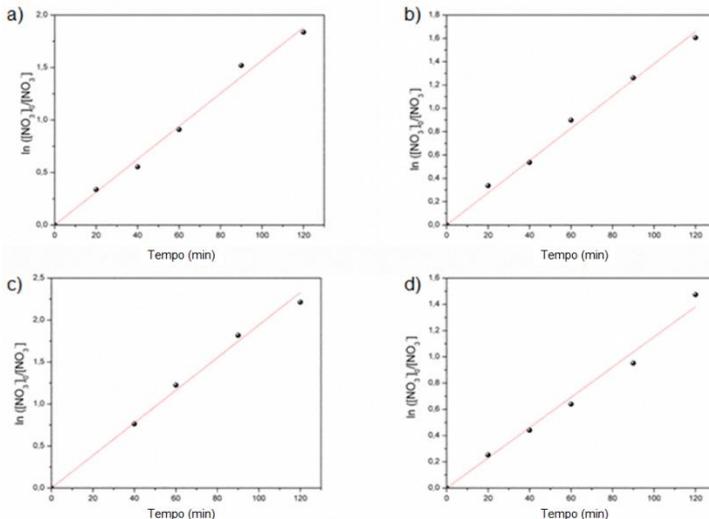
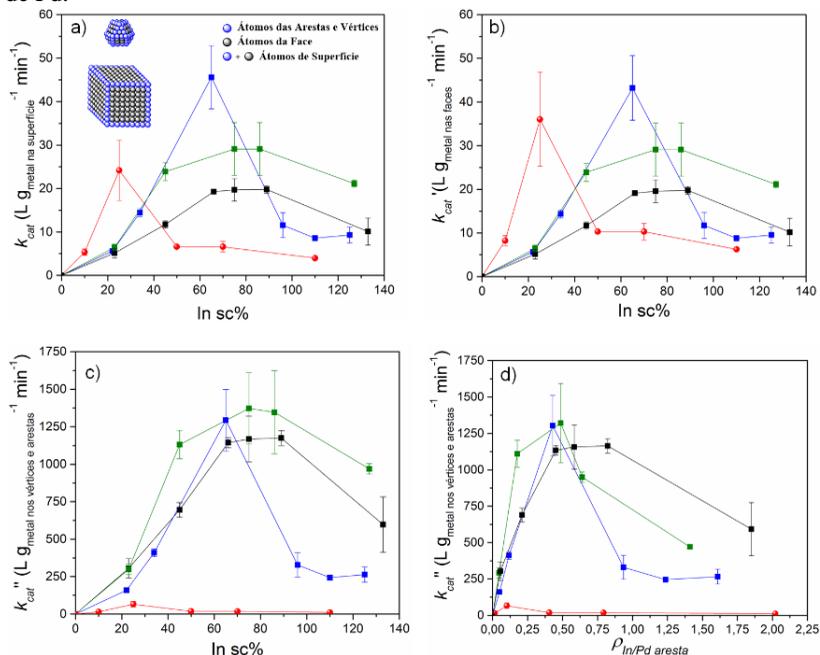


Figura 42. Linearização da cinética de pseudo-primeira ordem para a redução do nitrato pelo tempo reacional para: a) Pd@In-NS3 (10 sc%), b) Pd@In-NC11 (22 sc%), c) Pd@In-NC18 (75 sc%) e d) Pd@In-NC23 (75 sc%).



A Figura 43a mostra que a constante de velocidade, para todos os catalisadores inicialmente aumenta com o aumento do recobrimento de In na superfície das Pd-NPs, o qual, é proposto ocorrer devido à habilidade do catalisador em adsorver e converter mais nitrato. Um aumento na In sc% causa uma diminuição da constante de velocidade da reação, o que pode estar associado a baixa quantidade de sítios de Pd recobertos pelos átomos de In, característico de uma dependência da atividade catalítica em forma de vulcão com relação ao aumento da concentração de In na superfície das NPs.

Figura 43. Dados cinéticos para reação de redução do NO_3^- catalisada por: Pd@In-NS3 (●), Pd@In-NC11 (■), In@Pd-NC18 (■) e Pd@In-NC23 (■). Constantes catalíticas normalizadas por: a) total de átomos metálicos na superfície das NPs (k_{cat}), b) átomos metálicos presentes nas faces das NPs (k_{cat}''), c) átomos metálicos presentes nas arestas e vértices das NPs (k_{cat}'''), plotados pela In sc%. d) Constantes catalíticas normalizadas por átomos metálicos presentes nas arestas e vértices das NPs (k_{cat}'''') plotado pela probabilidade dos átomos de In depositarem nas arestas e vértices das NPs. ($\rho_{\text{In}/\text{Pd aresta}}$), para os diferentes núcleos de Pd.



Se os átomos que compõe a superfície das NPs fossem igualmente ativos, esperar-se-ia que a atividade catalítica por átomos na superfície (k_{cat}) para as Pd@In-NPs fossem iguais, desde que tenham a mesma composição de superfície (mesmo recobrimento de In). Mas, observa-se que a atividade catalítica por átomos de superfície varia amplamente entre os NCs e a NS. Por exemplo, o valor máximo de k_{cat} obtido para os diferentes tamanhos de cubos e para esfera foram $24,2 \pm 6,9$, $45,3 \pm 7,2$, $29,6 \pm 5,1$ e $19,2 \pm 0,6$ L g_{metal na superfície}⁻¹ min⁻¹ encontrados para o Pd@In-NC11, Pd@In-NC18, Pd@In-NC23 e Pd@In-NS3, respectivamente. Além disso, o recobrimento da superfície com In, onde a atividade catalítica é máxima, é diferente para os diferentes NCs e para esfera,

ocorrendo em 65, 75 e 66 In sc% para os NCs de 11, 18 e 23 nm, e 25 In sc% para a NS de 3 nm. Baseado no resultado apresentado, o estudo do efeito da estrutura na atividade das NPs na reação de redução do nitrato foi avaliada normalizando o k_{obs} pelos diferentes tipos de átomos que compõe a superfície das NPs, *e.g.* átomos da face (excluindo os átomos localizados nas arestas e vértices) k_{cat}' ($L \text{ g}_{\text{metal nas faces}}^{-1} \text{ min}^{-1}$, Figura 43b) e átomos das arestas e vértices k_{cat}'' ($L \text{ g}_{\text{metal nas arestas e vértices}}^{-1} \text{ min}^{-1}$), o qual implicitamente assume que apenas estes últimos são ativos na reação (Figura 43c).

Quando normalizado pelos átomos da face nenhuma tendência clara é observada, enquanto que a normalização pelos átomos das arestas e vértices dos NCs apresentam valores máximos de k_{cat}'' similares. Utilizando um cálculo probabilístico simples (descrito no ANEXO C), foi calculado o valor teórico da densidade de átomos de In para todos os catalisadores, isto é, o número de átomos de In nas arestas por átomos de Pd ($\rho_{\text{In/Pd aresta}}$). O gráfico da k_{cat}'' pelo $\rho_{\text{In/Pd aresta}}$ (Figura 43d) mostra que a atividade dos NCs se sobrepõe no k_{cat}'' máximo, indicando que as arestas e vértices dos NCs são os sítios mais ativos na reação de redução do NO_3^- , implicando que entre 4 e 5 átomos de In por 10 átomos de Pd (dado obtido pelo valor de $\rho_{\text{In/Pd aresta}}$ no máximo de atividade), pode ser responsável pela formação desses sítios ativos mais eficientes.

O número teórico de CN dos átomos das arestas e vértices foi calculado (baseado no cálculo dos números mágicos dos NCs e da NS, e do CN dos diferentes átomos que compõe essas NPs Figura 44) e plotados pelo valor da k_{cat}'' máximos dos catalisadores (Figura 45). Resultados indicam que átomos de baixo CN, *e.g.* átomos presentes nas arestas e vértices tendem a interagir com adsorbatos mais intensamente,¹⁷ tornando as interações intramoleculares das espécies no estado de transição mais fracas, o que pode estar contribuindo para maior atividade catalítica desses catalisadores.

Figura 44. Número de coordenação médio dos diferentes átomos que compõe uma NP com estrutura do tipo *fcc*: a) cubica e b) cuboctahedrica.

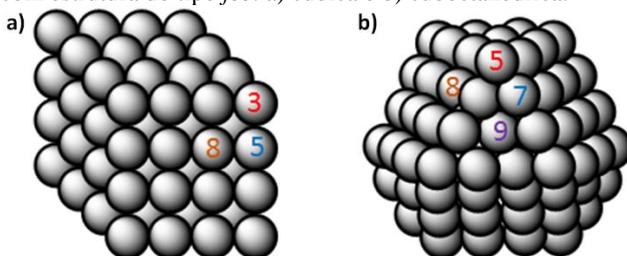
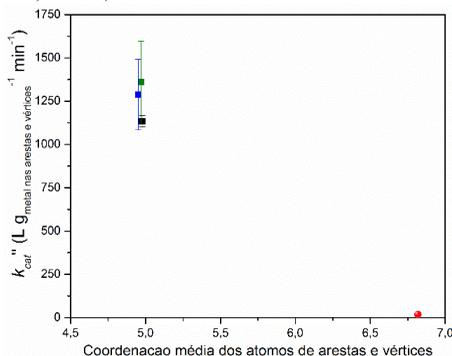


Figura 45. Dados cinéticos para reação de redução do NO_3^- catalisada por: Pd@In-NS3 (●), Pd@In-NC11 (■), In@Pd-NC18 (■) e Pd@In-NC23 (■). Constantes catalíticas normalizadas pelos átomos metálicos presentes nas arestas e vértices das NPs (k_{cat}''), plotados pelo número de coordenação médio das NPs com $\rho_{In/Pd\ edge}$ entre 0,40 e 0,48.



A Figura 43c mostra que o catalisador Pd@In-NS3 apresenta atividade catalítica muito inferior aos NCs, quando normalizado pelos átomos de aresta e vértice. Considerando as esferas como um cuboctaedro, o CN médio dos átomos nos vértices e arestas da NS, é muito maior do que os dos NCs (4,95, 4,97, e 4,98 para os Pd@In-NCs de 11, 18 e 23 nm, enquanto a Pd@In-NS3 é de 6,82). Além disso, a pequena diferença entre as constantes de velocidade k_{cat} , k_{cat}' e k_{cat}'' , para a Pd@In-NS3 (Figura C1 do ANEXO C), indica que devido à similaridade do CN dos sítios ativos da esfera (átomos da superfície, das faces $\{100\}$ e $\{111\}$ e das arestas e vértices, Figura 44), não há um sítio catalítico mais ativo como no caso dos NCs.

A seletividade para amônio e o intermediário nitrito foram determinados ao longo da reação de redução do NO_3^- e é apresentado na Figura 46, e foi utilizado para o cálculo da seletividade de N_2 (descrição detalhada no ANEXO C). A formação de amônio e gás dinitrogênio após 2 horas de reação, catalisada pelas Pd@In-NPs, é apresentada na Figura 47 em função da $\rho_{In/Pd\ aresta}$. A seletividade para NH_4^+ (Figura 47a) apresenta uma dependência em forma de vulcão da $\rho_{In/Pd\ aresta}$ chegando ao máximo quando a razão de átomos de In/Pd em cada aresta está na faixa de 0,43 a 0,48 para os NCs e 0,1 para a NS, resultado que coincide com o máximo de atividade catalítica da reação de redução do nitrato. Aumentando ainda mais a razão de átomos de In/Pd, a seletividade para NH_4^+ diminui, chegando a inibir a formação de amônio, enquanto a seletividade para o gás N_2 aumenta (Figura 47b).

Figura 46. Seletividade a nitrito e amônio, da reação de redução de nitrito catalisado pelas Pd@In-NPs, pela converção de nitrato. a) seletividade a nitrito e b) amônio para o catalisador Pd@In-NS3. c) seletividade a nitrito e d) amônio para o catalisador Pd@In-NC11. e) seletividade a nitrito e f) amônio para o catalisador Pd@In-NC18. g) seletividade a nitrito e h) amônio para o catalisador Pd@In-NC23.

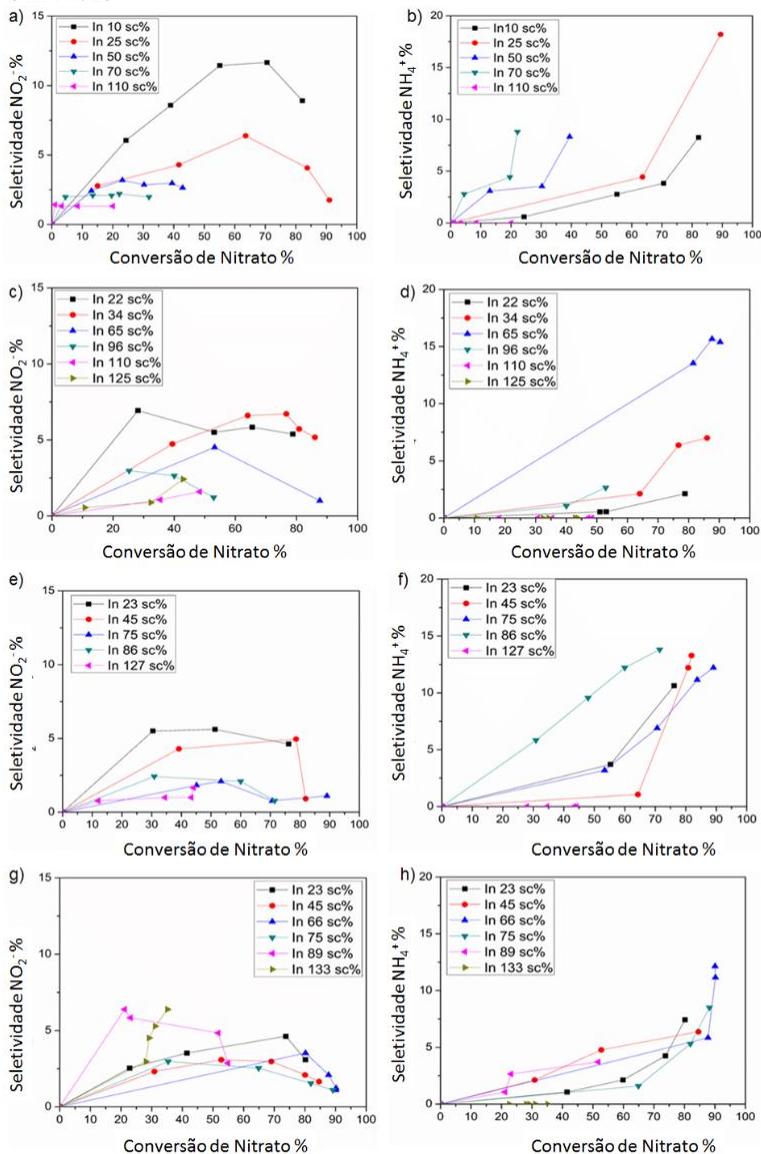
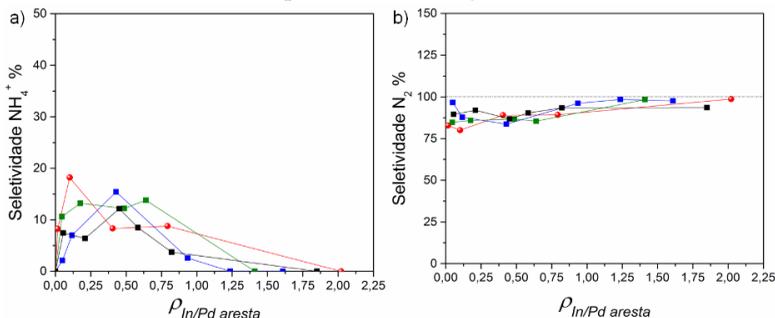


Figura 47. Dados de seletividade da reação de redução do nitrato para: Pd@In-NS3 (●), Pd@In-NC11 (■), In@Pd-NC18 (■) e Pd@In-NC23 (■). a) Seletividade do amônio e b) seletividade do gás dinitrogênio, pela $\rho_{In/Pd\ aresta}$. A seletividade foi determinada após 2 horas de reação.

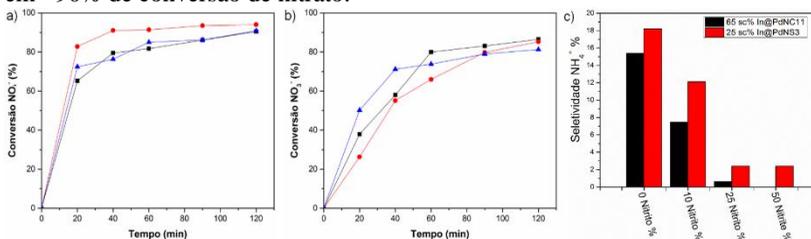


A razão ótima de átomos de In/Pd na aresta ($\rho_{In/Pd\ aresta}$) das NPs revela que a forma, tamanho e In sc% influenciam na seletividade do NH_4^+ (Tabela C5 a C8 no ANEXO C) seguindo a ordem $NS > NC11 > NC18 > NC23$, com 18,2, 15,4, 12,2 e 12,1 % formados após 90% de conversão do nitrato, respectivamente. É proposto na literatura que a formação de N_2 requer que duas espécies de N se encontrem no sítio de Pd, enquanto que a migração de uma única espécie de N para um sítio de Pd, formará muito provavelmente NH_4^+ devido à falta de outra espécie de N.^{149,150} Cálculos de densidade da teoria funcional (DFT) realizados por Shin e colaboradores, mostram que a difusão da espécie N na superfície do Pd é energeticamente desfavorável, sugerindo que a espécie de N, presente na superfície da NP, poderá formar N_2 pela reação com NO_2^- em solução, em um mecanismo do tipo Eley-Rideal.¹⁵⁰ Baseado nisto, a atividade e seletividade dos catalisadores 25% Pd@In-NS3 e 65% Pd@In-NC11 na presença de uma mistura de NO_3^- e 10%, 25%, e 50% de NO_2^- (baseado na concentração de N de 2,3 ppm, para todos os experimentos) foi estudada, com intuito de investigar se a adição do NO_2^- ira suprimir, ou diminuir a formação de NH_4^+ .

A Figura 48 mostra os resultados experimentais onde uma mistura de nitrato e nitrito estudada utilizando os catalisadores mais ativos da NS3 e do NC11 (25 e 65 In sc% respectivamente). Como esperado, a constante de velocidade para a degradação do nitrato não foi alterada (Figura 48a e 48b), quando comparado a reação sem a adição de nitrito, mas uma mudança significativa na seletividade foi observada (Figura 48c). A seletividade a formação de amônio para o 65% Pd@In-NC11 diminui em mais da metade com a adição de 10% de NO_2^- , e é virtualmente eliminada

quando 25% e 50% de NO_2^- é adicionado. Para a 25% Pd@In-NS3, a adição de 10% de NO_2^- diminuiu a seletividade a amônio em 33%, enquanto que a adição de 25% e 50% de NO_2^- continuou formando 15% de amônio. Esta diferença frente a seletividade do cátion amônio entre os catalisadores estudados é atribuída a diferença entre o CN da NS e do NC. Do ponto de vista prático, estes resultados demonstram que a utilização dos NCs para tratamento de águas pode ser vantajosa, já que a presença de nitrato em águas contaminadas, normalmente apresentam nitrito como co-contaminante.

Figura 48. Efeito da adição de nitrito na reação de redução do nitrato catalisado pelo 65% Pd@In-NC11 e 25% Pd@In-NS3. Gráfico da conversão de nitrato pelo tempo de reação para: a) 25% Pd@In-NS3 e b) 65% Pd@In-NC11. c) gráfico da seletividade a amônio pelo tempo de reação para 25% Pd@In-NS3 e 65% Pd@In-NC11. A concentração de nitrito utilizada foi: (■) 10 %, (●) 25 % e (▲) 50 %, baseado na concentração total de nitrogênio de 2,3 ppm. A seletividade foi media em ~90% de conversão de nitrato.



Baseado nestes resultados, um mecanismo da reação de redução do NO_3^- catalisado pelos Pd@In-NCs é proposto e apresentado no Esquema 11. Para os NCs com baixa densidade de átomos de In nas arestas e vértices ($\rho_{\text{In}/\text{Pd}}^{\text{aresta}} \sim 0,40$, Esquema 11a), inicialmente o NO_3^- é reduzido pelos sítios de In formando NO_2^- , seguido pela migração do NO_2^- ao sítio de Pd. Se uma molécula adicional de NO_2^- estiver presente em um sítio de Pd adjacente, gás dinitrogênio será formado.¹⁵¹ No entanto, se o NO_2^- está isolado de outra espécie de N, a redução a amônio será favorecida. Nestes baixos $\rho_{\text{In}/\text{Pd}}^{\text{aresta}}$, mais NO_2^- será convertido a NH_4^+ , já que existem mais sítios de Pd isolados quando comparados a NCs com maior densidade de In.

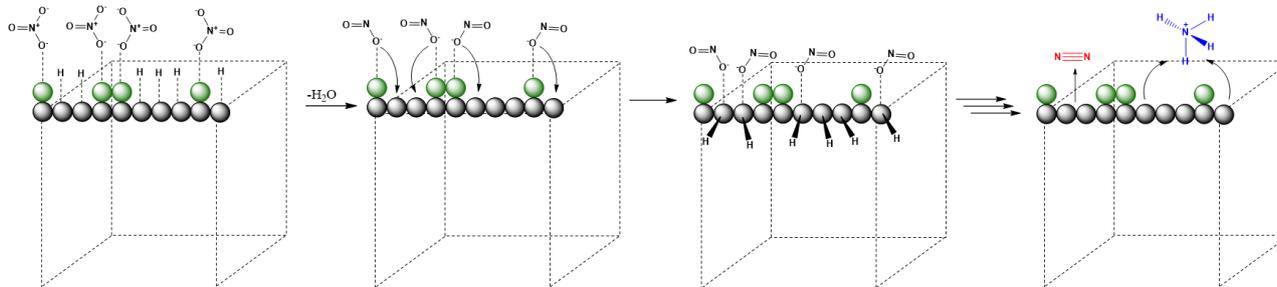
Em NCs com maior densidade de In nas arestas e vértices ($\rho_{\text{In}/\text{Pd}}^{\text{aresta}} \sim 1,50$, Esquema 11b), os domínios de In são maiores e mais largos, bloqueando os sítios de Pd. Desta forma, o nitrito formado concentra-se em relação aos poucos sítios de Pd disponíveis, facilitando o encontro

entre duas espécies de N e assim tornando a produção de N_2 mais favorável.

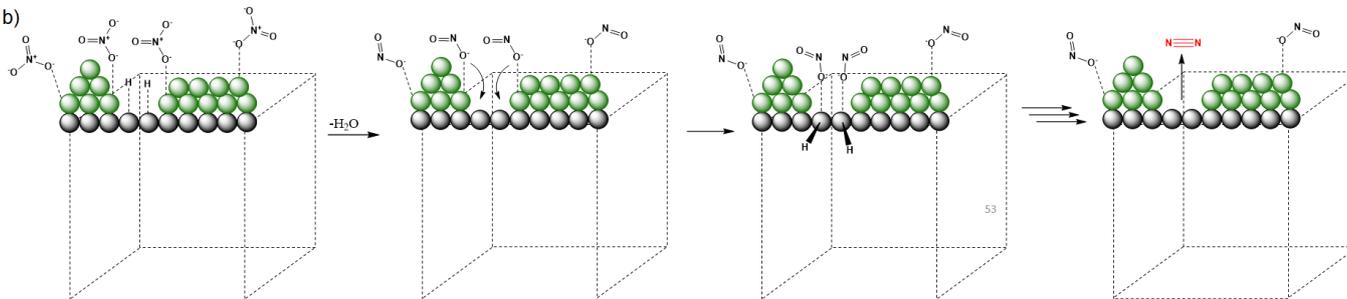
Esquema 11. Proposta mecânica da reação de redução do nitrato catalisada nas arestas e vértices de nanocubos de Pd@In para:

a) baixa ($\sim 0,40$) e b) elevada ($\sim 1,50$) $\rho_{In/Pd}$ aresta-

a)



b)



6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram sintetizadas cinco nanopartículas monometálicas de paládio estabilizadas por PVP com tamanho e forma controladas, via redução química com ácido ascórbico. Quatro NPs bimetálicas de índio sobre paládio foram sintetizadas via redução do sal de In com gás dinitrogênio sob a superfície das Pd-NPs.

As NPs monometálicas apresentaram forma cubica e esférica, determinadas via técnica de TEM, XAS, XPS e FAAS. Já as NPs bimetálicas de In sobre paládio (In@Ps-NPs) apresentaram estrutura do tipo “*core@shell*”, determinada via técnica de STEM-HAADF.

Estas NPs sintetizadas foram estudadas em duas reações químicas distintas, uma reação de homoacoplamento do tipo-Suzuki do PVBA catalisada pelas NPs monometálicas de paládio, e na reação de redução do nitrato catalisada pelas NPs bimetálicas de Pd@In.

O estudo da reação de homoacoplamento do PVBA catalisada pelos Pd-NCs, mostrou que o cátion da base carbonatada (Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , K_2CO_3 e Cs_2CO_3) não tem influência na velocidade inicial da reação, e atinge a saturação com o aumento de sua concentração para todas as bases estudadas. O estudo via técnicas de XPS, XAS, SAXS e TEM antes e após o termino da reação, o envenenamento da reação com EDTA e os experimentos de saturação do meio reacional com O_2 e N_2 , evidenciam que o óxido de paládio (PdO_x) é a espécie ativa da reação. O efeito da sensibilidade à estrutura do NCs, mostraram que as NPs atuam como um reservatório de espécies PdO_x , e que a lixiviação dos óxidos de paládio é favorecida pelo efeito sinérgico da base e do PVBA. O mecanismo da reação de homoacoplamento do PVBA foi proposto, onde as espécies de PdO_x coordenam com as moléculas de PVBA em um tipo de transmetalização *oxo-paládio*, seguido da formação do produto pelo processo de eliminação redutiva.

O estudo da sensibilidade ao catalisador na reação de redução do nitrato catalisado pelas Pd@In-NCs e Pd@In-NS evidenciou que a reação ocorre nos átomos presentes nas arestas e vértices dos NCs, enquanto que para NS a reação ocorre nos átomos da superfície. O aumento da quantidade de In na superfície (In sc%) das Pd-NPs mostrou ser crucial na conversão e seletividade, indicando que, independentemente do tamanho da Pd@In-NCs, a densidade de átomos de In por átomos de Pd nas arestas é de 5 para 10 no ponto de maior atividade catalítica. A seletividade da reação pode ser modulada pela quantidade de In na superfície das Pd-NPs, sendo possível inibir a formação de amônio em

elevadas In sc%. A adição de nitrito no início da reação de redução de nitrato catalisada pelos NCs, mostrou que a seletividade à formação de amônio é inibida com 25% de nitrito no meio reacional, mantendo a conversão idêntica à reação sem adição de nitrito, o que torna os catalisadores de Pd@In-NCs altamente vantajosos para o uso em tratamento de águas, não só pela alta seletividade ao gás inerte N₂, mas também pela alta conversão da reação.

7 REFERÊNCIAS

- (1) TSUJI, J. **Palladium reagents and catalysts : new perspectives for the 21st century**. Chichester, West Sussex ; Hoboken, NJ: J. Wiley, 2004. Vol. xiv, 656 pages p.
- (2) ADAMO, C. et al. Mechanism of the Palladium-Catalyzed Homocoupling of Arylboronic Acids: Key Involvement of a Palladium Peroxo Complex. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 21, p. 6829-6836, 2006.
- (3) KARANJIT, S.; EHARA, M. e SAKURAI, H. Mechanism of the Aerobic Homocoupling of Phenylboronic Acid on Au₂₀⁻: A DFT Study. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 10, n. 11, p. 2397-2403, 2015.
- (4) TYAGI, D. et al. Ruthenium-Catalyzed Oxidative Homocoupling of Arylboronic Acids in Water: Ligand Tuned Reactivity and Mechanistic Study. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 12, p. 6332-6343, 2016.
- (5) VOGLER, T. e STUDER, A. Rhodium-Catalyzed Oxidative Homocoupling of Boronic Acids. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 350, n. 13, p. 1963-1967, 2008.
- (6) YAMAMOTO, Y. Homocoupling of Arylboronic Acids with a Catalyst System Consisting of a Palladium(II) N-Heterocyclic Carbene Complex and p-Benzoquinone. **Synlett**, v. 2007, n. 12, p. 1913-1916, 2007.
- (7) ZHOU, L.; XU, Q. X. e JIANG, H. F. Palladium-catalyzed homo-coupling of boronic acids with supported reagents in supercritical carbon dioxide. **Chinese Chemical Letters**, v. 18, n. 9, p. 1043-1046, 2007.
- (8) CHEN, X. et al. Palladium(II)-Catalyzed C-H Activation/C-C Cross-Coupling Reactions: Versatility and Practicality. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 28, p. 5094-5115, 2009.
- (9) LENNOX, A. J. J. e LLOYD-JONES, G. C. Selection of boron reagents for Suzuki-Miyaura coupling. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 1, p. 412-443, 2014.
- (10) ZHENG, G. C. et al. Palladium Nanoparticle-Loaded Cellulose Paper: A Highly Efficient, Robust, and Recyclable Self-Assembled Composite Catalytic System. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 2, p. 230-238, 2015.
- (11) ZHU, Y. e HOSMANE, N. S. Nanocatalysis: Recent advances and applications in boron chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293-294, n., p. 357-367, 2015.
- (12) DHITAL, R. N. e SAKURAI, H. Oxidative Coupling of Organoboron Compounds. **Asian Journal of Organic Chemistry**, v. 3, n. 6, p. 668-684, 2014.
- (13) SYDNES, M. O. Use of Nanoparticles as Catalysts in Organic Synthesis - Cross-coupling Reactions. **Current Organic Chemistry**, v. 18, n. 3, p. 312-326, 2014.
- (14) CHAPLIN, B. P. et al. Critical Review of Pd-Based Catalytic Treatment of Priority Contaminants in Water. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 7, p. 3655-3670, 2012.
- (15) ZHANG, Q. et al. Monodisperse Icosahedral Ag, Au, and Pd Nanoparticles: Size Control Strategy and Superlattice Formation. **ACS Nano**, v. 3, n. 1, p. 139-148, 2009.
- (16) ZAERA, F. Shape-Controlled Nanostructures in Heterogeneous Catalysis. **ChemSusChem**, v. 6, n. 10, p. 1797-1820, 2013.

- (17) UMPIERRE, A. P.; DE JESÚS, E. e DUPONT, J. Turnover Numbers and Soluble Metal Nanoparticles. **ChemCatChem**, v. 3, n. 9, p. 1413-1418, 2011.
- (18) LASKAR, M. e SKRABALAK, S. E. Decoupling the Geometric Parameters of Shape-Controlled Pd Nanocatalysts. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 4, p. 1120-1128, 2014.
- (19) FELDHEIM, D. L. e FOSS, C. A. **Metal nanoparticles : synthesis, characterization, and applications**. New York: Marcel Dekker, 2002. Vol. ix, 338 p. p.
- (20) DUPONT, J. e SCHOLTEN, J. D. On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 5, p. 1780, 2010.
- (21) GOERTZ, V.; DINGENOUTS, N. e NIRSCHL, H. Comparison of Nanometric Particle Size Distributions as Determined by SAXS, TEM and Analytical Ultracentrifuge. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 26, n. 1-2, p. 17-24, 2009.
- (22) FRENKEL, A. Solving the 3D structure of metal nanoparticles. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 222, n. 11/2007, p., 2007.
- (23) ELIAS, W. C. et al. Screening the Formation of Silver Nanoparticles Using a New Reaction Kinetics Multivariate Analysis and Assessing Their Catalytic Activity in the Reduction of Nitroaromatic Compounds. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 24, p. 12962-12971, 2014.
- (24) ZHANG, H. et al. Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals and Their Catalytic Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1783-1794, 2013.
- (25) JIN, M. et al. Palladium Concave Nanocubes with High-Index Facets and Their Enhanced Catalytic Properties. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 34, p. 7850-7854, 2011.
- (26) XIE, S. et al. Catalysis on faceted noble-metal nanocrystals: both shape and size matter. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 142-150, 2013.
- (27) VELÁZQUEZ, J. C. et al. High activity and regenerability of a palladium-gold catalyst for chloroform degradation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 91, n. 10, p. 2590-2596, 2016.
- (28) QIAN, H. et al. Supporting palladium metal on gold nanoparticles improves its catalysis for nitrite reduction. **Nanoscale**, v. 6, n. 1, p. 358-364, 2014.
- (29) ZHAO, Z. et al. EXAFS Characterization of Palladium-on-Gold Catalysts Before and After Glycerol Oxidation. **Topics in Catalysis**, v. 58, n. 4, p. 302-313, 2015.
- (30) GILROY, K. D. et al. Bimetallic Nanocrystals: Syntheses, Properties, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 18, p. 10414-10472, 2016.
- (31) BALANDIN, A. A. Modern State of the Multiplet Theor of Heterogeneous Catalysis. v. 19, n., p. 1-210, 1969.
- (32) ZHAO, Z. et al. Volcano-shape glycerol oxidation activity of palladium-decorated gold nanoparticles. **Chemical Science**, v. 5, n. 10, p. 3715, 2014.
- (33) PRETZER, L. A. et al. Improving gold catalysis of nitroarene reduction with surface Pd. **Catalysis Today**, v. 264, n., p. 31-36, 2016.

- (34) SILVA, T. A. G. et al. Volcano-like Behavior of Au-Pd Core-shell Nanoparticles in the Selective Oxidation of Alcohols. **Scientific Reports**, v. 4, n. p., 2014.
- (35) TEDSREE, K. et al. Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst. **Nature Nanotechnology**, v. 6, n. 5, p. 302-307, 2011.
- (36) WANG, X. et al. Palladium-platinum core-shell icosahedra with substantially enhanced activity and durability towards oxygen reduction. **Nature Communications**, v. 6, n., p. 7594, 2015.
- (37) HONG, H.-K.; GONG, M.-S. e PARK, C.-K. A Facile Preparation of Silver Nanocolloids by Hydrogen Reduction of a Silver Alkylcarbamate Complex. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 30, n. 11, p. 2669-2674, 2009.
- (38) SARMA, L. S. et al. Formation of Pt-Ru Nanoparticles in Ethylene Glycol Solution: An in Situ X-ray Absorption Spectroscopy Study. **Langmuir**, v. 23, n. 10, p. 5802-5809, 2007.
- (39) CHEN, Y.; LIEW, K. Y. e LI, J. Size-controlled synthesis of Ru nanoparticles by ethylene glycol reduction. **Materials Letters**, v. 62, n. 6-7, p. 1018-1021, 2008.
- (40) EISING, R. et al. Development of Catalytically Active Silver Colloid Nanoparticles Stabilized by Dextran. **Langmuir**, v. 27, n. 19, p. 11860-11866, 2011.
- (41) OJEA-JIMÉNEZ, I. et al. Small Gold Nanoparticles Synthesized with Sodium Citrate and Heavy Water: Insights into the Reaction Mechanism. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 4, p. 1800-1804, 2010.
- (42) SANTOS, K. D. et al. Synthesis and Catalytic Properties of Silver Nanoparticle-Linear Polyethylene Imine Colloidal Systems. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 7, p. 4594-4604, 2012.
- (43) NAIRN, J. J. et al. Preparation of ultrafine chalcopyrite nanoparticles via the photochemical decomposition of molecular single-source precursors. **Nano Letters**, v. 6, n. 6, p. 1218-1223, 2006.
- (44) FUJIMOTO, T. et al. Sonochemical preparation of single-dispersion metal nanoparticles from metal salts. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 3, p. 1057-1060, 2001.
- (45) MIAO, F. et al. Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles prepared by a facile and green microwave-assisted approach. **Materials Letters**, v. 65, n. 6, p. 1031-1033, 2011.
- (46) BÖNNEMANN, H. e NAGABHUSHANA, K. S. Metal Nanocluster: Synthesis and Strategies for their Size Control. In: **Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size control** First ed. Netherlands: Elsevier, 2008. Vol., p. 21-48.
- (47) GOIA, D. V. e MATIJEVIC, E. Preparation of monodispersed metal particles. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1203-1215, 1998.
- (48) HIERREZUELO, J. et al. Electrostatic Stabilization of Charged Colloidal Particles with Adsorbed Polyelectrolytes of Opposite Charge. **Langmuir**, v. 26, n. 19, p. 15109-15111, 2010.
- (49) ROUCOUX, A.; SCHULZ, J. e PATIN, H. Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts? **Chem Rev**, v. 102, n. 10, p. 3757-3778, 2002.

- (50) AIKEN, J. D. e FINKE, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 145, n. 1-2, p. 1, 1999.
- (51) HANG, J. et al. Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous suspensions of barite nanoparticles. **Powder Technology**, v. 192, n. 2, p. 166-170, 2009.
- (52) LU, X. M. et al. Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 60, n., p. 167-192, 2009.
- (53) XU, G. et al. Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles on Vanadium Dioxide. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 5, p. 2051-2056, 2006.
- (54) BASTYS, V. et al. Formation of silver nanoprisms with surface plasmons at communication wavelengths. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n., p. 766 - 773, 2006.
- (55) HUANG, X. e EL-SAYED, M. A. Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. **Journal of Advanced Research**, v. 1, n. 1, p. 13-28, 2010.
- (56) XIA, Y. et al. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 1, p. 60-103, 2009.
- (57) GU, J.; ZHANG, Y.-W. e TAO, F. Shape control of bimetallic nanocatalysts through well-designed colloidal chemistry approaches. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 24, p. 8050, 2012.
- (58) SAHU, P. e PRASAD, B. L. V. Time and Temperature Effects on the Digestive Ripening of Gold Nanoparticles: Is There a Crossover from Digestive Ripening to Ostwald Ripening? **Langmuir**, v. 30, n. 34, p. 10143-10150, 2014.
- (59) XIA, X. et al. Recent Developments in Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 41, p. 21647-21656, 2012.
- (60) LAMER, V. K. e DINEGAR, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, n. 11, p. 4847-4854, 1950.
- (61) SIDHAYE, D. S. e PRASAD, B. L. V. Many manifestations of digestive ripening: monodispersity, superlattices and nanomachining. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 4, p. 755, 2011.
- (62) TOSHIMA, N. Metal Nanoparticles for Catalysis. In: **Nanoscale Materials**. USA: Springer, 2007. Vol. Capítulo 3, p. 79-96.
- (63) TABOR, C.; NARAYANAN, R. e EL-SAYED, M. A. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Heterogeneous or Homogeneous? In: **Model Systems in Catalysis**. New York: Springer, 2009. Vol., p. 395 - 414.
- (64) TABOR, C.; NARAYANAN, R. e EL-SAYED, M. A. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Heterogeneous or Homogeneous? In: **Model Systems in Catalysis**. Springer, New York, 2009. Vol., p. 395-414.

- (65) BÖNNEMANN, H. e RICHARDS, R. M. Nanoscopic metal particles – synthetic methods and potential applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 10, n., p. 2455-2480, 2001.
- (66) BÖNNEMANN, H. e RICHARDS, R. M. Nanoscopic metal particles – synthetic methods and potential applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 10, n., p. 2455 - 2480, 2001.
- (67) KHLOBYSTOV, A. N. Carbon nanotubes: from nano test tube to nano-reactor. **ACS Nano**, v. 5, n. 12, p. 9306-9312, 2011.
- (68) WU, B. et al. Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications. **Nano Today**, v. 6, n. 1, p. 75-90, 2011.
- (69) ASTRUC, D.; LU, F. e ARANZAES, J. R. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 48, p. 7852-7872, 2005.
- (70) CAO, Y. et al. Mesoporous SiO₂-Supported Pt Nanoparticles for Catalytic Application. **ISRN Nanomaterials**, v. 2013, n., p. 7, 2013.
- (71) ALBÉNIZ, A. C. e CARRERA, N. Polymers for Green C-C Couplings. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2011, n. 15, p. 2347-2360, 2011.
- (72) POLSHETTIWAR, V. et al. Magnetically Recoverable Nanocatalysts. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 5, p. 3036-3075, 2011.
- (73) TAO, F. e ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY (GREAT BRITAIN). Metal nanoparticles for catalysis : advances and applications. Cambridge: Royal Society Of Chemistry, 2014. p. 270.
- (74) LIZ-MARZÁN, L. M. e KAMAT, P. V. **Nanoscale materials**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2003. Vol. xv, 499 p. p.
- (75) KANG, Y. et al. β -Cyclodextrin-modified hybrid magnetic nanoparticles for catalysis and adsorption. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 11, p. 3704, 2011.
- (76) SINTARA, M. Size effect investigation of palladium nanoparticles supports into silica colloids as the catalyst for Suzuki cross coupling reaction. 2013. 156, University of Rhode Island
- (77) YANG, Y.; UNSWORTH, L. D. e SEMAGINA, N. Size- and shape-controlled palladium nanoparticles in a fluorometric Tsuji–Trost reaction. **Journal of Catalysis**, v. 281, n. 1, p. 137-146, 2011.
- (78) JOO, S. H. et al. Size Effect of Ruthenium Nanoparticles in Catalytic Carbon Monoxide Oxidation. **Nano Letters**, v. 10, n. 7, p. 2709-2713, 2010.
- (79) HERAVI, M. e HAJIABBASI, P. Recent advances in Kumada-Tamao-Corriu cross-coupling reaction catalyzed by different ligands. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 143, n. 12, p. 1575-1592, 2012.
- (80) MIYAURA, N. e SUZUKI, A. Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v., n. 19, p. 866-867, 1979.
- (81) MIYAURA, N.; YAMADA, K. e SUZUKI, A. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. **Tetrahedron Letters**, v. 20, n. 36, p. 3437-3440, 1979.

- (82) KISO, Y. et al. Asymmetric homogeneous hydrosilylation with chiral phosphine-palladium complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 94, n. 12, p. 4373-4374, 1972.
- (83) TAMAO, K.; SUMITANI, K. e KUMADA, M. Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 94, n. 12, p. 4374-4376, 1972.
- (84) HECK, R. F. e NOLLEY, J. P. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 37, n. 14, p. 2320-2322, 1972.
- (85) SONOGASHIRA, K.; TOHDA, Y. e HAGIHARA, N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. **Tetrahedron Letters**, v. 16, n. 50, p. 4467-4470, 1975.
- (86) MILSTEIN, D. e STILLE, J. K. A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium. **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, n. 11, p. 3636-3638, 1978.
- (87) KING, A. O.; OKUKADO, N. e NEGISHI, E.-I. Highly general stereo-, regio-, and chemo-selective synthesis of terminal and internal conjugated enynes by the Pd-catalysed reaction of alkynylzinc reagents with alkenyl halides. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v., n. 19, p. 683-684, 1977.
- (88) MOLNÁR, Á. **Palladium-catalyzed coupling reactions : practical aspects and future developments**. Vol. xix, 511 pages p.
- (89) TAO, F. e ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY (GREAT BRITAIN). **Metal nanoparticles for catalysis : advances and applications**. Cambridge: Royal Society Of Chemistry, 2014. Vol. xiv., 270 p. p.
- (90) ASTRUC, D. **Nanoparticles and catalysis**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. Vol. xxiii, 640 p. p.
- (91) BALANTA, A.; GODARD, C. e CLAVER, C. Pd nanoparticles for C-C coupling reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 10, p. 4973-4985, 2011.
- (92) JEFFERY, T. Heck-Type Reactions in Water. **Tetrahedron Letters**, v. 35, n. 19, p. 3051-3054, 1994.
- (93) HERRMANN, W. A. et al. Metal-Complexes of N-Heterocyclic Carbenes - a New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v. 34, n. 21, p. 2371-2374, 1995.
- (94) REETZ, M. T.; LOHMER, G. e SCHWICKARDI, R. A new catalyst system for the Heck reaction of unreactive aryl halides. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 37, n. 4, p. 481-483, 1998.
- (95) GURTNER, C. e BUCHWALD, S. L. A phosphane-free catalyst system for the Heck arylation of disubstituted alkenes: Application to the synthesis of trisubstituted olefins. **Chemistry-a European Journal**, v. 5, n. 11, p. 3107-3112, 1999.
- (96) FAVIER, I. et al. Palladium Nanoparticles Applied in Organic Synthesis as Catalytic Precursors. **Current Organic Chemistry**, v. 15, n. 18, p. 3127-3174, 2011.
- (97) POLSHETTIWAR, V.; ASEFA, T. Nanocatalysis : synthesis and applications: 735 pages.

- (98) COLLINS, G. et al. The Origin of Shape Sensitivity in Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reactions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 16, p. 4142-4145, 2014.
- (99) LI, Y.; BOONE, E. e EL-SAYED, M. A. Size Effects of PVP-Pd Nanoparticles on the Catalytic Suzuki Reactions in Aqueous Solution. **Langmuir**, v. 18, n. 12, p. 4921-4925, 2002.
- (100) RAMEZANI-DAKHEL, H. et al. Stability, surface features, and atom leaching of palladium nanoparticles: toward prediction of catalytic functionality. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 15, p. 5488-5492, 2013.
- (101) THATHAGAR, M. B.; TEN ELSHOF, J. E. e ROTHENBERG, G. Pd Nanoclusters in C-C Coupling Reactions: Proof of Leaching. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 18, p. 2886-2890, 2006.
- (102) ELLIS, P. J. et al. Evidence for the Surface-Catalyzed Suzuki-Miyaura Reaction over Palladium Nanoparticles: An Operando XAS Study. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 10, p. 1820-1824, 2010.
- (103) MORENO-MAÑAS, M.; PÉREZ, M. e PLEIXATS, R. Palladium-Catalyzed Suzuki-Type Self-Coupling of Arylboronic Acids. A Mechanistic Study. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 61, n. 7, p. 2346-2351, 1996.
- (104) WAKIDA, F. T. e LERNER, D. N. Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study. **Water Res**, v. 39, n. 1, p. 3-16, 2005.
- (105) PINTAR, A. et al. Kinetics of the catalytic liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 11, n. 1, p. 81-98, 1996.
- (106) VIRARAGHAVAN, T. e ANOOP, K. Nitrate Removal From Drinking Water—Review. v., n., p., 1997.
- (107) CANTOR, K. P. Drinking water and cancer. **Cancer Causes & Control**, v. 8, n. 3, p. 292-308, 1997.
- (108) CAMARGO, J. A. e ALONSO, A. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. **Environ Int**, v. 32, n. 6, p. 831-849, 2006.
- (109) EPA. National primary drinking water regulations: Long Term 1 Enhanced Surface Water Treatment Rule. Final rule. **Fed Regist**, v. 67, n. 9, p. 1811-1844, 2002.
- (110) COUNCIL, T. H. E.; THE, O. F. e UNION, E. COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. **Off. J. Eur. Communities**, v. L-330, n., p. 32-54, 1998.
- (111) GORCHEV, H. G. e OZOLINS, G. WHO guidelines for drinking-water quality. **WHO Chron.**, v. 38, n., p. 104-108, 1984.
- (112) MULHOLLAND, P. J. et al. Stream denitrification across biomes and its response to anthropogenic nitrate loading. **Nature**, v. 452, n. 7184, p. 202-205, 2008.
- (113) SHRIMALI, M. e SINGH, K. P. New methods of nitrate removal from water. **Environmental Pollution**, v. 112, n. 3, p. 351-359, 2001.
- (114) ZIV-EL, M. C. e RITTMANN, B. E. Systematic evaluation of nitrate and perchlorate bioreduction kinetics in groundwater using a hydrogen-based membrane biofilm reactor. **Water Research**, v. 43, n. 1, p. 173-181, 2009.
- (115) MATATOV-MEYTAL, Y. et al. Cloth catalysts for water denitrification: II. Removal of nitrates using Pd-Cu supported on glass fibers. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 4, p. 233-240, 2001.

- (116) XIE, Y. et al. Highly selective PdCu/amorphous silica-alumina (ASA) catalysts for groundwater denitration. **Environ Sci Technol**, v. 45, n. 9, p. 4066-4072, 2011.
- (117) EPRON, F.; GAUTHARD, F. e BARBIER, J. Catalytic Reduction of Nitrate in Water on a Monometallic Pd/CeO₂ Catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 206, n. 2, p. 363-367, 2002.
- (118) VORLOP, K.-D. e TACKE, T. Erste Schritte auf dem Weg zur edelmetallkatalysierten Nitrat- und Nitrit-Entfernung aus Trinkwasser. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 61, n. 10, p. 836-837, 1989.
- (119) PRÜSSE, U. et al. Improving the catalytic nitrate reduction. **Catalysis Today**, v. 55, n. 1-2, p. 79-90, 2000.
- (120) GUY, K. A. et al. Catalytic Nitrate and Nitrite Reduction with Pd-Cu/PVP Colloids in Water: Composition, Structure, and Reactivity Correlations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 19, p. 8177-8185, 2009.
- (121) JUNG, J.; BAE, S. e LEE, W. Nitrate reduction by maghemite supported Cu-Pd bimetallic catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 127, n., p. 148-158, 2012.
- (122) COLLINS, G. et al. The Origin of Shape Sensitivity in Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reactions. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 53, n. 16, p. 4142-4145, 2014.
- (123) CAVALCANTI, L. P. et al. Two new sealed sample cells for small angle x-ray scattering from macromolecules in solution and complex fluids using synchrotron radiation. **Review of Scientific Instruments**, v. 75, n. 11, p. 4541-4546, 2004.
- (124) **Scientific software FIT2D**, <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D>, 2009.
- (125) **Software package SASfit for fitting small-angle scattering curves**, <http://kur.web.psi.ch/sans1/SANSSoft/sasfit.html>, 2009.
- (126) RAVEL, B. e NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, n. 4, p. 537-541, 2005.
- (127) SHUAI, D. et al. Structure Sensitivity Study of Waterborne Contaminant Hydrogenation Using Shape- and Size-Controlled Pd Nanoparticles. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 3, p. 453-463, 2013.
- (128) NARAYANAN, R. e EL-SAYED, M. A. Shape-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solution. **Nano Letters**, v. 4, n. 7, p. 1343-1348, 2004.
- (129) LE BARS, J. et al. A Catalytic Probe of the Surface of Colloidal Palladium Particles Using Heck Coupling Reactions. **Langmuir**, v. 15, n. 22, p. 7621-7625, 1999.
- (130) LUNDWALL, M. J.; MCCLURE, S. M. e GOODMAN, D. W. Probing Terrace and Step Sites on Pt Nanoparticles Using CO and Ethylene. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 17, p. 7904-7912, 2010.
- (131) LAKMINI, H. et al. Pd-Catalyzed Homocoupling Reaction of Arylboronic Acid: Insights from Density Functional Theory. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 50, p. 12896-12903, 2008.

- (132) ZHENG, G. C. et al. Palladium Nanoparticle-Loaded Cellulose Paper: A Highly Efficient, Robust, and Recyclable Self-Assembled Composite Catalytic System. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 2, p. 230-238, 2015.
- (133) LIMA, C. F. R. A. C. et al. Role of the Base and Control of Selectivity in the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction. **ChemCatChem**, v., n., p. n/a-n/a, 2014.
- (134) ORTUÑO, M. A. et al. The Transmetalation Process in Suzuki-Miyaura Reactions: Calculations Indicate Lower Barrier via Boronate Intermediate. **ChemCatChem**, v. 6, n. 11, p. 3132-3138, 2014.
- (135) CARROW, B. P. e HARTWIG, J. F. Distinguishing Between Pathways for Transmetalation in Suzuki-Miyaura Reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 7, p. 2116-2119, 2011.
- (136) SCHMIDT, A. F.; KUROKHTINA, A. A. e LARINA, E. V. Role of a base in Suzuki-Miyaura reaction. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 81, n. 7, p. 1573, 2011.
- (137) AMATORE, C.; JUTAND, A. e LE DUC, G. Kinetic Data for the Transmetalation/Reductive Elimination in Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Reactions: Unexpected Triple Role of Hydroxide Ions Used as Base. **Chemistry – A European Journal**, v. 17, n. 8, p. 2492-2503, 2011.
- (138) TSUNOYAMA, H. et al. Colloidal Gold Nanoparticles as Catalyst for Carbon-Carbon Bond Formation: Application to Aerobic Homocoupling of Phenylboronic Acid in Water. **Langmuir**, v. 20, n. 26, p. 11293-11296, 2004.
- (139) PARRISH, J. P. et al. Oxidative dimerization: Pd(II) catalysis in the presence of oxygen using aqueous media. **Tetrahedron Letters**, v. 43, n. 44, p. 7899-7902, 2002.
- (140) DISCH, S. et al. Quantitative spatial magnetization distribution in iron oxide nanocubes and nanospheres by polarized small-angle neutron scattering. **New Journal of Physics**, v. 14, n. 1, p. 013025, 2012.
- (141) DISCH, S. et al. Structural diversity in iron oxide nanoparticle assemblies as directed by particle morphology and orientation. **Nanoscale**, v. 5, n. 9, p. 3969, 2013.
- (142) National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, 2012.
- (143) BERNARDI, F. et al. Unraveling the Formation of Core-Shell Structures in Nanoparticles by S-XPS. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 6, p. 912-917, 2010.
- (144) FANG, P.-P. et al. Au-Pd Core-Shell Nanoparticles Catalyze Suzuki-Miyaura Reactions in Water through Pd Leaching. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 51, p. 12184-12188, 2011.
- (145) DAMS, M. et al. Impact of Pd-mordenite pretreatment on the heterogeneity of Heck catalysis. **Chemical Communications**, v., n. 10, p. 1062-1063, 2002.
- (146) OKUMURA, K. et al. Catalytic performance and elution of Pd in the Heck reaction over zeolite-supported Pd cluster catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 231, n. 1, p. 245-253, 2005.
- (147) THOMAS, A. A. e DENMARK, S. E. Pre-transmetalation intermediates in the Suzuki-Miyaura reaction revealed: The missing link. **Science**, v. 352, n. 6283, p. 329-332, 2016.

- (148) BARRABÉS, N. e SÁ, J. Catalytic nitrate removal from water, past, present and future perspectives. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, n. 1-2, p. 1-5, 2011.
- (149) ZHANG, R. et al. Elucidation of Nitrate Reduction Mechanisms on a Pd-In Bimetallic Catalyst using Isotope Labeled Nitrogen Species. **ChemCatChem**, v. 5, n. 1, p. 313-321, 2013.
- (150) SHIN, H. et al. Nitrite Reduction Mechanism on a Pd Surface. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 21, p. 12768-12774, 2014.
- (151) ZHAO, Y.; KOTESWARA RAO, N. e LEFFERTS, L. Adsorbed species on Pd catalyst during nitrite hydrogenation approaching complete conversion. **Journal of Catalysis**, v. 337, n., p. 102-110, 2016.

ANEXO A – SÍNTESE DAS M-NPS

Tabela A1. Cálculo dos números mágicos de *clusters* para os diferentes tamanhos de Pd-NCs.¹²⁷

Comprimento da aresta (nm)	Camada (n)	Átomos em cada aresta (m) ^d	Átomos total ^b	Átomos na superfície ^a	Átomos nas arestas+vértices ^c
11,2	28	29	92597	9410	332
18,1	46	47	402179	25394	548
23,2	58	59	800807	40370	692

$$^a n_s = 12m^2 - 24m + 14$$

$$^b n_{tot} = 4m^3 - 6m^2 + 3m$$

$$^c n_{e+c} = 12(m-2) + 8$$

$$^d m_{cub} = ((\text{edge length} - 0,275) / 0,389) + 1$$

Tabela A2. Quantidades do precursor de In utilizadas nas sínteses e quantidade de In nas Pd@In-NC11.^a

In sc% calculado	Volume de InCl ₃ .4H ₂ O (μL) ^b	Quantidade de In (massa %) ^c
22	15,66	2,52
34	24,20	3,84
65	46,26	7,10
96	68,32	10,14
110	75,54	11,45
125	85,84	12,82

^a Todos os cálculos foram baseados no modelo dos números mágicos para “*cluster*” metálicos.^{28,33,127}

^b Os volumes apresentados são para a adição de uma solução 4,66 mg mL⁻¹ de In³⁺ em 2 mL de uma solução de Pd-NC11 de 1,41 mg mL⁻¹ de Pd.

^c Quantidade de In em um NC.

Tabela A3. Quantidades do precursor de In utilizadas nas sínteses e quantidade de In nas Pd@In-NC18.^a

In sc% calculado	Volume de InCl ₃ .4H ₂ O (μL) ^b	Quantidade de In (massa %) ^c
23	11,74	1,61
45	22,98	3,10
75	38,30	5,06
86	43,91	5,76
127	64,85	8,28

^a Todos os cálculos foram baseados no modelo dos números mágicos para “*cluster*” metálicos.^{28,33,127}

^b Os volumes apresentados são para a adição de uma solução 4,66 mg mL⁻¹ de In³⁺ em 2 mL de uma solução de Pd-NC18 de 1,67 mg mL⁻¹ de Pd.

^c Quantidade de In em um NC.

Tabela A4. Quantidades do precursor de In utilizadas nas sínteses e quantidade de In nas Pd@In-NC23.^a

In sc% calculado	Volume de InCl ₃ .4H ₂ O (μL) ^b	Quantidade de In (massa %) ^c
23	9,88	1,26
45	19,34	2,43
66	28,36	3,52
75	32,23	3,98
89	38,24	4,69
133	57,15	6,85

^a Todos os cálculos foram baseados no modelo dos números mágicos para “*cluster*” metálicos.^{28,33,127}

^b Os volumes apresentados são para a adição de uma solução 4,66 mg mL⁻¹ de In³⁺ em 2 mL de uma solução de Pd-NC18 de 1,81 mg mL⁻¹ de Pd.

^c Quantidade de In em um NC.

Tabela A5. Cálculo dos números mágicos de *clusters* para Pd NS3⁹⁹

Diâmetro (nm)	Camada (n)	Átomos total ^a	Átomos na superfície ^b	Átomos na face {100} ^c	Átomos na face {111} ^d	Átomos nas Arestas +Vértices ^e
3	7	923	362	150	80	132

$$^a n_{\text{tot}} = (2n-1)(5n^2-5n+3)/3$$

$$^b n_s = 10n^2-20n+12$$

$$^c n_{100} = 6(n-2)^2$$

$$^d n_{111} = 4(n-3)(n-2)$$

$$^e n_{e+c} = 24(n-2)+12$$

Tabela A6. Quantidades do precursor de In utilizadas nas sínteses e quantidade de In nas In-on-PdNS3.^a

In sc% calculado	Volume de InCl ₃ .4H ₂ O (μL) ^b	Quantidade de In (massa %) ^c
0	0	0
25	24	6,50
50	59	14,82
70	118	25,81
110	145	32,76
110	259	43,36

^a Todos os cálculos foram baseados no modelo dos números mágicos para “*cluster*” metálicos. ^{28,33,99}

^b Os volumes apresentados são para a adição de uma solução 4,66 mg mL⁻¹ de In³⁺ em 2 mL de uma solução de Pd-NC18 de 0,79 mg mL⁻¹ de Pd.

^c Quantidade de In em um NC.

ANEXO B – REAÇÃO DE HOMOACOPLEMENTO C-C

Figura B1. Partição dos reagentes e produto da reação de homoacoplamento do PVBA entre a fase aquosa e a fase do MCH. a) PVBA medido na fase aquosa em um sistema bifásico água/MCH, b) Pd-NC15 medido na fase aquosa em um sistema bifásico água/MCH e c) DPBT medido na fase MCH em um sistema bifásico água/MCH,

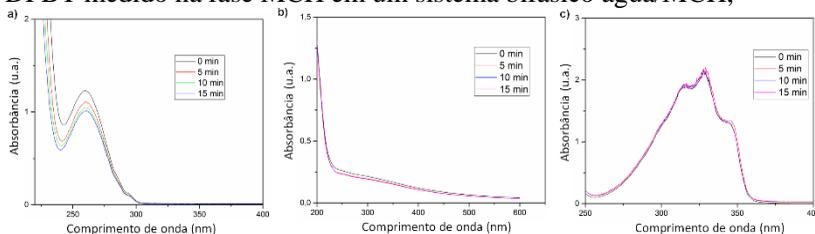


Figura B2. Curva de calibração da concentração do DPBT pela absorbância em 345 nm ($\epsilon = 33120.00 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, $R^2 = 0.99$).

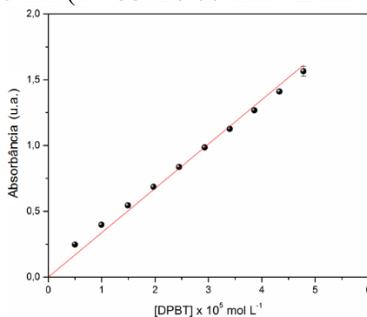


Table B1. Comprimento da aresta e σ obtidos pela técnica de SAXS para reação de homoacoplamento do PVBA catalisado pela Pd-NP15.

Experimento	Tempo (min)	Comprimento da Aresta (nm)	σ
1	0	15,60	0,19
2	10	15,92	0,16
3	30	15,80	0,17
4	60	15,74	0,17
5	90	15,68	0,17
6	120	15,72	0,17
7	150	15,76	0,17
8	175	15,70	0,18
9	200	15,58	0,18

10	225	15,72	0,17
11	250	15,78	0,17
12	275	15,84	0,17
13	300	15,92	0,16
14	325	15,58	0,17
15	350	15,76	0,17
16	365	15,80	0,17

Tabela B3. Parâmetros estruturais e qualidade-do-ajuste para a folha de Pd e a Pd-NC15 obtidas pela análise de EXAFS.

Amostras	Resultados do ajuste da primeira camada ^a				
	$\langle R_{\text{Pd-Pd}} \rangle$ (Å)	S_0^2	$\sigma^2 \times 10^4$ (Å ²)	E_0 (eV)	Fator-R
Folha de Pd	$2,74 \pm 0,01$	0,74	50 ± 7	$-3,0 \pm 0,7$	0,04
Pd-NP15 antes da reação	$2,73 \pm 0,01$	0,74	65 ± 4	$2,5 \pm 0,3$	0,03
Pd-NP15 após da reação	$2,74 \pm 0,01$	0,74	58 ± 4	$2,2 \pm 0,5$	0,04

^aO $|\chi(R)|$ (Å⁻³) foi obtido pelo intervalo Δk com k_{min} 2,9 Å⁻¹ e k_{max} 11,5 Å⁻¹. O ajuste foi realizado no espaço R de 1,8 a 5,6 Å. Os dados são apresentados sem correção de fase. A folha de Pd, como material de referência, foi utilizado para estabelecer o valor de fator de redução S_0^2 .

Figura B3. Espectro de XPS do nível Pd 3d para: a) Pd-NC11 NC15 na presença de K₂CO₃ após 13 horas de reação, b) Pd-NC18 na presença de K₂CO₃ após 13 horas de reação, c) Pd-NC23 na presença de K₂CO₃ após 13 horas de reação

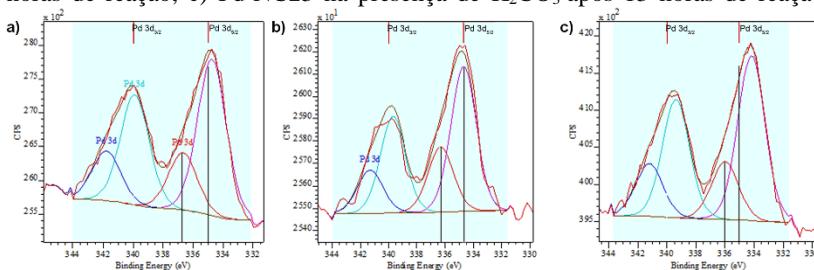


Tabela B3. Quantidade média e percentual de massa dos átomos de Pd detectados por FAAS.

Experimento	Reagentes ^a	Quantidade de Pd lixiviado ^b	
		(%)	[ppm]
1	Pd-NP15	8,9	3.5 ± 0.1
2	Pd-NP15 + K ₂ CO ₃	12,9	5.0 ± 0.2
	Pd-NP15 + PVBA	11,8	4,6 ± 0,2
3	Pd-NP15 + K ₂ CO ₃ + PVBA	17,7	6.9 ± 0.3

^aCondições reacionais: [Pd-NC15] = 0,40 mmol L⁻¹, [K₂CO₃] = 20,00 mmol L⁻¹, [PVBA] = 4,00 mmol L⁻¹, ^bo [Pd] lixiviado foi medido no sobrenadante após centrifugação dos reagentes, que foram deixados por 15 min em água/MCH, a 80 °C. Porcentagens referem-se à quantidade total de átomos de Pd na Pd-NC15.

ANEXO C – REAÇÃO DE REDUÇÃO DE NITRATO

Calculo da Probabilidade

A densidade de átomos de In presentes em uma aresta das NPs foi calculado pela eq. 1:

$$\rho_{In/Pd \text{ aresta}} = \frac{(In \text{ sc\%} \times \text{aresta \%}) / (\text{número de arestas})}{\text{átomos em cada aresta}} \quad \text{eq. 1}$$

onde ($\rho_{In/Pd \text{ aresta}}$) é o número de átomos de In presentes por aresta de Pd, In sc% é a porcentagem de recobrimento da superfície do núcleo de Pd por átomos de In, aresta % é a porcentagem de arestas que compõe o núcleo de Pd, número de arestas é o número total de arestas que compõe as NPs, para o cubo (12 arestas) ou para o cuboctaedro (24 arestas) e o átomos em cada aresta é o número de átomos que compõe uma aresta da NP, calculado pelo número magico.

Determinação da Seletividade de N2

A seletividade a N₂ foi determinada pela diferença entre a concentração inicial de NO₃⁻, e concentração de NH₄⁺ e NO₂⁻ formada após 2 horas de reação. Intermediários como NO e N₂O formam em baixas concentrações (traços) de acordo com estudos anteriores, então apenas amônio e nitrito foram considerados na determinação da seletividade a N₂ (S_{N2}) e é mostrado pela eq. 2.

$$S_{N_2} = 100\% - S_{NH_4^+} - S_{NO_2^-} \quad \text{eq. 2}$$

onde S_{NH₄⁺} e S_{NO₂⁻} são a seletividade a amônio e a nitrito respectivamente.

A S_{NH₄⁺} e S_{NO₂⁻} podem ser calculada pela eq. 3 e 4:

$$S_{NH_4^+} = \left(\frac{C_{NH_4^+}}{[NO_3^-]_0 - [NO_3^-]} \right) \times 100\% \quad \text{eq. 3}$$

$$S_{NO_2^-} = \left(\frac{C_{NO_2^-}}{[NO_3^-]_0 - [NO_3^-]} \right) \times 100\% \quad \text{eq. 4}$$

onde [NO₃⁻]₀ é a concentração inicial de nitrato e [NO₃⁻] é a concnetracao de nitrato após 2 horas de reacao. A concnetracao de e

na reação de redução do nitrato foi determinada pelas curvas de calibração apresentadas na Figura CA e CB.

Tabela C1. Parâmetros catalíticos da reação de redução do NO_3^- para as diferentes coberturas de In para a Pd-NS3.

In sc%	$k_{obs} \times 10^{-2}$ (min^{-1})	$k_{corr} \times 10^{-2}$ (min^{-1})	k_{cat} (L g_{metal} na superfície $^{-1}$)	k'_{cat} (L g_{metal} na face $^{-1}$)	k''_{cat} (L g_{metal} nas arestas e vértices $^{-1}$)
0	inativo	inativo	inativo	inativo	inativo
10	$1,40 \pm 0,19$	$1,44 \pm 0,20$	$5,37 \pm 0,73$	$8,24 \pm 1,14$	$14,73 \pm 2,00$
25	$2,91 \pm 0,87$	$3,07 \pm 0,88$	$24,16 \pm 6,94$	$36,03 \pm 10,75$	$66,25 \pm 19,05$
50	$0,51 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,01$	$6,61 \pm 0,14$	$10,30 \pm 0,23$	$18,12 \pm 0,40$
70	$0,42 \pm 0,08$	$0,43 \pm 0,08$	$6,59 \pm 1,21$	$10,30 \pm 1,90$	$18,08 \pm 3,31$
110	$0,16 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	$3,98 \pm 0,17$	$6,25 \pm 0,27$	$10,93 \pm 0,50$

Table C2. Parâmetros catalíticos da reação de redução do NO_3^- para as diferentes coberturas de In para o Pd-NC11.

In sc%	$k_{obs} \times 10^{-2}$ (min^{-1})	k_{cat} (L g_{metal} na superfície $^{-1}$)	k'_{cat} (L g_{metal} na face $^{-1}$)	k''_{cat} (L g_{metal} nas arestas e vértices $^{-1}$)
0	inativo	inativo	inativo	inativo
22	$1,27 \pm 0,10$	$5,60 \pm 0,41$	$5,67 \pm 0,43$	$158,82 \pm 11,68$
34	$2,34 \pm 0,15$	$14,35 \pm 0,89$	$14,33 \pm 0,93$	$406,81 \pm 25,34$
65	$4,80 \pm 0,82$	$45,26 \pm 7,19$	$43,21 \pm 7,40$	$1282,78 \pm 203,78$
96	$1,18 \pm 0,30$	$11,52 \pm 2,88$	$11,72 \pm 2,97$	$326,62 \pm 81,52$
110	$0,75 \pm 0,06$	$8,45 \pm 0,63$	$8,79 \pm 0,66$	$239,48 \pm 17,82$
125	$0,58 \pm 0,11$	$9,10 \pm 1,75$	$9,54 \pm 1,85$	$258,00 \pm 49,67$

Tabela C3. Parâmetros catalíticos da reação de redução do NO_3^- para as diferentes coberturas de In para o Pd-NC18.

In sc%	$k_{obs} \times 10^{-2}$ (min^{-1})	k_{cat} (L g_{metal} na superfície $^{-1}$)	k'_{cat} (L g_{metal} na face $^{-1}$)	k''_{cat} (L g_{metal} nas arestas e vértices $^{-1}$)
0	inativo	inativo	inativo	inativo
23	$1,26 \pm 0,15$	$6,43 \pm 0,76$	$6,42 \pm 0,77$	$297,96 \pm 34,99$
45	$2,45 \pm 0,21$	$24,41 \pm 2,03$	$23,85 \pm 2,07$	$1131,12 \pm 94,00$
75	$1,62 \pm 0,29$	$29,61 \pm 5,14$	$29,39 \pm 5,23$	$1372,33 \pm 238,15$
86	$1,11 \pm 0,23$	$29,05 \pm 5,97$	$29,10 \pm 6,08$	$1346,19 \pm 276,88$
127	$0,63 \pm 0,02$	$20,90 \pm 0,77$	$21,12 \pm 0,79$	$968,60 \pm 35,62$

Tabela C4. Parâmetros catalíticos da reação de redução do NO_3^- para as diferentes coberturas de In para o Pd-NC23.

In sc%	$k_{obs} \times 10^{-2}$ (min^{-1})	k_{cat} (L $\text{g}_{\text{metal na}}$ superfície $^{-1}$)	k'_{cat} (L $\text{g}_{\text{metal na}}$ face $^{-1}$)	k''_{cat} (L $\text{g}_{\text{metal nas}}$ arestas e vértices $^{-1}$)
0	inativo	inativo	inativo	inativo
23	1,07 ± 0,23	5,15 ± 1,09	5,14 ± 1,10	305,52 ± 64,50
45	1,24 ± 0,09	11,71 ± 0,83	11,65 ± 0,84	695,02 ± 49,03
66	1,38 ± 0,04	19,28 ± 0,55	19,12 ± 0,56	1143,85 ± 32,63
75	1,30 ± 0,17	19,67 ± 2,58	19,54 ± 2,61	1167,40 ± 152,84
89	1,08 ± 0,05	19,79 ± 0,84	19,74 ± 0,85	1174,33 ± 49,73
133	0,36 ± 0,11	10,07 ± 3,12	10,17 ± 3,16	597,43 ± 184,21

Tabela C5. Conversão e Seletividade da reação de redução do NO_3^- catalisado pelas Pd@In-NS3.

In sc%	$\rho_{In/Pd}$ por aresta	Conversão do NO_3^- % ^a	Seletividade ao NO_2^- % ^a	Seletividade e a NH_4^+ % ^a	Seletivi- dade ao N_2 % ^a
0	inativo	inativo	inativo	inativo	inativo
10	0,02	82,26	8,92	8,25	82,83
25	0,10	90,85	1,76	18,20	80,04
50	0,40	43,14	2,64	8,32	89,04
70	0,79	32,09	1,98	8,78	89,24
110	2,02	17,74	1,30	0,00	98,70

^aConversão e seletividade medidos após 2 horas de reação com 5 % de concentração de In no meio reacional (NO_3^-/In).

Tabela C6. Conversão e Seletividade da reação de redução do NO_3^- catalisado pelas Pd@In-NC11.

In sc %	$\rho_{In/P}$ d por aresta	Conversã o do NO_3^- % ^a	Seletividad e ao NO_2^- % ^a	Seletividad e a NH_4^+ % ^a	Seletividad e ao N_2 % ^a
0	inativo	inativo	inativo	inativo	inativo
23	0,05	78,81	5,40	2,12	96,67
34	0,12	86,01	5,17	7,00	87,83
65	0,43	90,30	1,00	15,40	83,60
96	0,94	52,89	1,21	2,60	96,19
110	1,24	47,04	1,59	0	98,41
125	1,61	42,94	2,42	0	97,58

^aConversão e seletividade medidos após 2 horas de reação com 5 % de concentração de In no meio reacional (NO_3^-/In).

Tabela C7. Conversão e Seletividade da reação de redução do NO_3^- catalisado pelas Pd@In-NC18.

In sc %	$\rho_{In/P}$ d por aresta	Conversã o do NO_3^- % ^a	Seletividad e ao NO_2^- % ^a	Seletividad e a NH_4^+ % ^a	Seletividad e ao N_2 % ^a
0	inativo	inativo	inativo	inativo	inativo
23	0,05	76,18	4,62	10,62	84,76
45	0,18	81,88	0,91	13,20	85,89
75	0,48	89,05	1,10	12,20	86,70
86	0,64	71,45	0,80	13,80	85,40
127	1,41	44,14	1,65	0	98,35

^aConversão e seletividade medidos após 2 horas de reação com 5 % de concentração de In no meio reacional (NO_3^-/In).

Tabela C8. Conversão e Seletividade da reação de redução do NO_3^- catalisado pelas Pd@In-NC23.

In sc %	$\rho_{\text{In/P}}$ d por aresta	Conversão do NO_3^- % ^a	Seletividade e ao NO_2^- % ^a	Seletividade e a NH_4^+ % ^a	Seletividade e ao N_2 % ^a
0	inativo	inativo	inativo	inativo	inativo
23	0,05	80,19	3,08	7,43	89,49
45	0,21	84,60	1,65	6,40	91,95
66	0,45	90,05	1,10	12,14	86,76
75	0,58	89,13	1,10	8,50	90,40
89	0,82	54,86	2,86	3,71	93,43
133	1,85	35,16	6,40	0	93,60

^aConversão e seletividade medidos após 2 horas de reação com 5 % de concentração de In no meio reacional (NO_3^-/In).

Figura CA. (a) Espectro de absorção UV-Vis para a reação entre o reagente de Griess's e diversas concentrações de nitrito. (b) Curva de calibração da concentração de NO_2^- , em 540 nm.

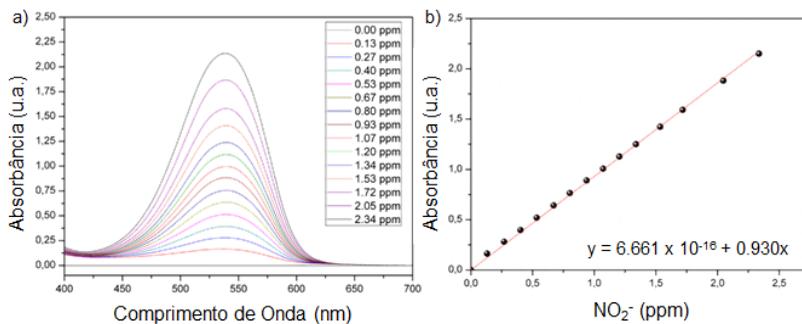


Figura CB. (a) Espectro de absorção UV-Vis para a reação entre o reagente de Nessler's e diversas concentrações de NH_4^+ . (b) Curva de calibração da concentração de NH_4^+ , em 540 nm.

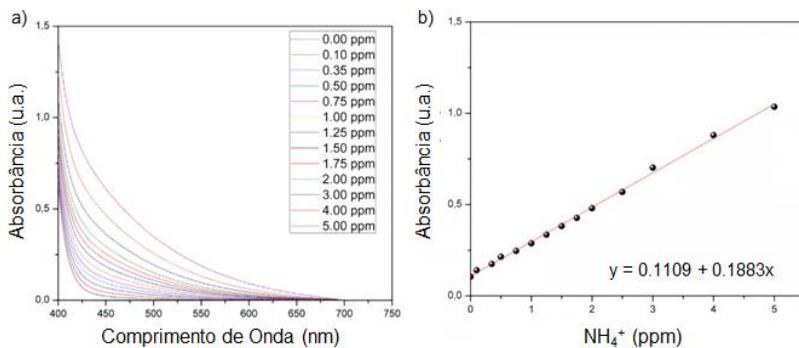
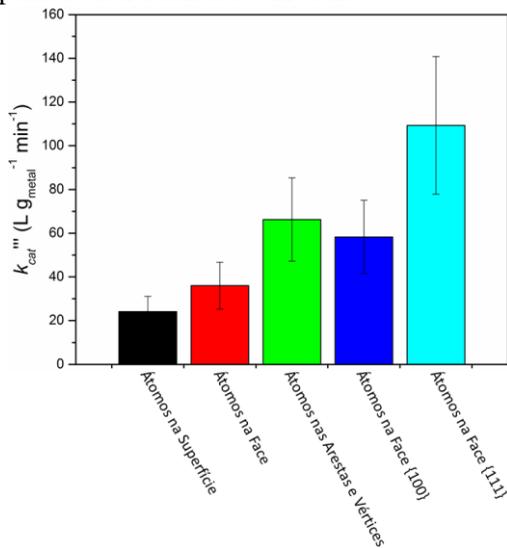


Figura C1. Gráfico da constante catalítica normalizada pelos diferentes átomos da superfície da Pd@In-NS3 In sc 25%.



ANEXO D – PUBLICAÇÕES

Welman C. Elias, Sujin Guo, Kimberly N. Heck, Sadegh Yazdi, Ciceron Ayala, S. Sophia Grossweiler, Josiel B. Domingos, Emilie Ringe and Michael S. Wong.

Nitrate anions degrade rapidly on Indium-coated Pd nanocubes. *Em preparação*

Welman C. Elias, Aline Signori, Laize Zaramello, Brunno L. Albuquerque, Daniela Coelho de Oliveira, and Josiel B Domingos.

Mechanism of a Suzuki-Type Homocoupling Reaction Catalyzed by Palladium Nanocubes. *ACS Catalysis*, v. 7, n. 2, p. 1462-1469, 2017.

Mechanism of a Suzuki-Type Homocoupling Reaction Catalyzed by Palladium Nanocubes

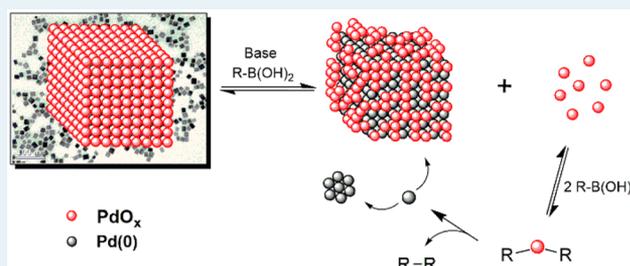
Welman C. Elias,[†] Aline M. Signori,[†] Laize Zaramello,[†] Brunno L. Albuquerque,[†] Daniela C. de Oliveira,[‡] and Josiel B. Domingos^{*,†}

[†]LaCBio-Laboratory of Biomimetic Catalysis, Chemistry Department, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Trindade, Florianópolis, Santa Catarina 88040-900, Brazil

[‡]Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, Campinas, São Paulo 13083-970, Brazil

S Supporting Information

ABSTRACT: The *trans*-2-phenylvinylboronic acid homocoupling reaction catalyzed by palladium nanocubes (Pd-NCs) was investigated by kinetics, spectroscopy, and poisoning experiments. The reaction was evidenced to be sensitive to the presence of the base, which acts synergistically with the substrate molecules and assists the leaching of Pd oxide (PdO_x) species to the reaction medium. This species catalyzes the homocoupling reaction through the formation of Pd–O_x–B(OH)₂R pretransmetalation intermediates, via coordination with the vinylboronic acid molecules, involving an *oxo-palladium*-type interaction. The reaction rate was not enhanced



by the saturation of the reaction medium with O₂, which is due to the oxidized nature of the Pd-NC surface.

KEYWORDS: palladium, nanoparticles, nanocubes, vinylboronic acid, homocoupling reaction, Suzuki, mechanism

1. INTRODUCTION

The carbon–carbon bond forming homocoupling of organoboron compounds, catalyzed by transition metals, is highly versatile and plays a relevant role as a synthesis methodology to produce symmetrical functional materials leading to various pharmaceuticals, fine chemicals, and polymers.^{1–6} Moreover, due to the mechanistic similarities, the investigation of the homocoupling reaction of boronic acids may provide useful information on the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction. Most mechanistic studies on the homocoupling of boronic acids have been performed with the use of organometallic palladium, but very limited effort has been spent on reactions employing palladium nanoparticles (Pd-NPs) as catalysts.^{7–9} Their outstanding catalytic activity and the possibility for recycling, among other established benefits, make Pd-NPs an interesting alternative to the use of organometallic complexes in coupling reactions.^{10–13} However, in recent years there has been intense debate regarding the existence, and relative importance, of heterogeneous vs homogeneous pathways,¹⁴ the nature of the active species, and the reaction conditions that influence both. Thus, conclusions in relation to the operating mechanism are frequently conflicting.^{13,15,16} Moreover, the catalytic activity of Pd-NPs in the cross-coupling reaction is closely related to the intrinsic size and shape of the catalyst. Nanoparticles with cubic shape, in Suzuki–Miyaura reactions, for example, are more active than cuboctahedral and octahedral structures under aerobic conditions. This difference in the catalytic activity is attributed to the effect of the different facets

that compose the surface of the NPs and the presence of O₂, in relation to the leaching of the soluble catalytic Pd oxide species and its participation in a homogeneous mechanism.¹⁷ Thus, with the aim of enhancing our understanding of the mechanism involved in Suzuki-type homocoupling reactions catalyzed by Pd-NPs, we report herein an investigation on the nature of the active species and the effect of the reaction conditions, including the influence of the base and the reaction atmosphere (O₂ vs N₂). A full kinetic/spectroscopic investigation, associated with poisoning experiments, was performed on the homocoupling reaction of *trans*-2-phenylvinylboronic acid (PVBA) catalyzed by palladium nanocubes (Pd-NCs) with different mean sizes.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Materials and Methods. The polyvinylpyrrolidone (PVP 55 kDa), K₂PdCl₄, L-ascorbic acid (AA), KBr, *trans*-2-phenylvinylboronic acid (PVBA), *trans,trans*-1,4-diphenyl-1,3-butadiene (DPBT), Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Cs₂CO₃, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), and methylcyclohexene (MCH) were purchased from Sigma-Aldrich and used as received without any further purification. All solvents were spectroscopic grade, and ultrapure water was used in all systems.

Received: December 8, 2016

Revised: January 9, 2017

Published: January 11, 2017

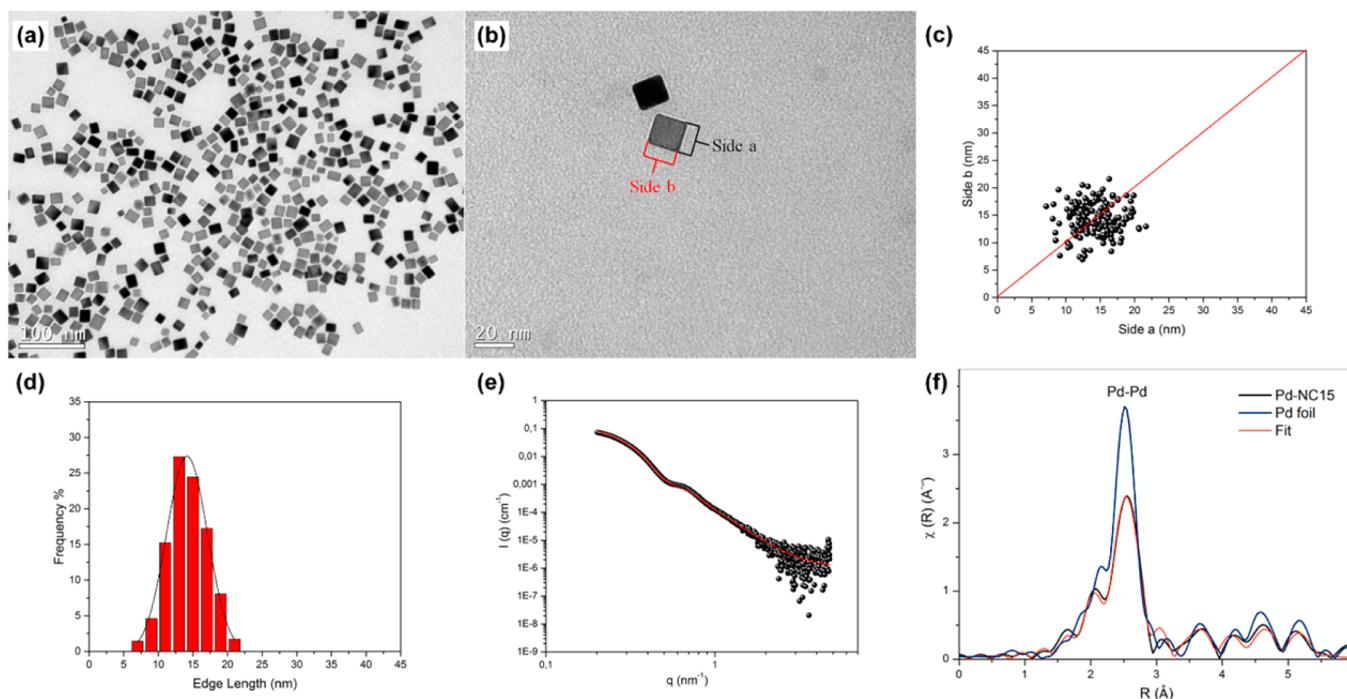


Figure 1. Pd-NC15 characterization: (a) TEM micrograph; (b) TEM model for measurement of two cube edges; (c) side a vs side b plot; (d) average distribution histograms and Gaussian fit (black line); (e) SAXS data and corresponding curve fitting (red line); (f) Fourier-transformed EXAFS spectra for Pd-NC15 and Pd foil and corresponding curve fitting (red line).

2.2. Synthesis of Pd-NCs. The synthesis of Pd-NCs was performed by adapting procedures described in the literature.^{17,18} In a two-neck round-bottom flask, 105 mg of PVP, 60 mg of AA, and 0.30–0.90 g of KBr were dissolved in 8 mL of water and stirred for 10 min at 80 °C. In the next step, 63 mg of K_2PdCl_4 in 3 mL of water was added and the mixture was aged for 4 h at 80 °C. The resulting black solutions were mixed with acetone and centrifuged to collect the Pd-NCs as a fine powder.

2.3. Characterization of Pd-NCs. All of the Pd-NCs were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Pd-NC15, used in the kinetic investigations, was also characterized by small-angle X-ray scattering (SAXS) and X-ray absorption spectroscopy (XAS). For the TEM analysis, a sample of the Pd-NCs was redispersed in water and dropped onto a 200 mesh copper grid with carbon film and dried naturally. The experiments were conducted on a JEOL JEM-1011 microscope operating at 100 kV. SAXS experiments were performed on the SAXS1 beamline of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS, Campinas, SP, Brazil). The solutions were loaded into a temperature-controlled vacuum flow-through cell composed of two mica windows separated by 1 mm, normal to the beam.¹⁹ The collimated beam ($\lambda = 1.55$ Å) crossed the sample through an evacuated flight tube and was scattered to a Pilatus 300 K 2D detector (Dectris). The incident beam was detected at sample to detector distances of 500 and 3000 mm (silver behenate was used for the sample to detector distance calibration). In all cases the 2D images were found to be isotropic and they were normalized using the FIT2D software developed by Hammersley.²⁰ In addition, the resulting $I(q)$ vs q scattering curves were corrected by subtraction of the scattering curve from the pure solvent curve and then placed on an absolute scale using water as the standard. The $I(q)$ vs q scattering profile of the NCs could be fitted using the form

factor of homogeneous spheres with a power-law regime to adjust the background. The fitting procedures and other analyses were performed using the SASfit software, which makes use of the least-squares fitting approach to minimize the χ^2 parameter. The SASfit software package was developed by Kohlbrecher and is available free of charge.²¹

Extended X-ray absorption spectra (EXAFS) at the Pd K edge (24350 eV) for the as-prepared Pd-NCs were collected using the LNLS XDS beamline. The spectra were acquired at room temperature in transmission mode with three ionization chambers using an Si (311) double-crystal monochromator and a toroidal focusing mirror. A standard Pd foil was used to perform the energy calibration for all scans. Five to ten spectra were collected to improve the signal to noise ratio. Each spectrum was acquired in the range of 24150–25400 eV with 2–6 s/point. The data were processed using the Ifeffit and Demeter packages.²²

The XPS data for the samples were obtained with an SPECSLPVBA II (Phoibos-Hsa 3500 150, 9 channeltrons) SPECS spectrometer with an Al $K\alpha$ source ($E = 1486.6$ eV). The acquisition parameters were an E_{pass} value of 40 eV, an energy step of 0.1 eV, and an acquisition time of 1 s per point. The samples were placed on stainless steel sample holders and transferred under an inert atmosphere to the XPS analysis chamber where the internal residual pressure was around 1×10^{-8} Torr. The binding energies (BE) of Pd 3d and C 1s were referenced to the C 1s peak at 284.5 eV, providing accuracy within ± 0.2 eV.

The flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS) analysis was carried out with an Hitachi Z-8230 polarized Zeeman spectrometer. The water phase containing the Pd-NCs was centrifuged, and the supernatant was mixed with 10% (v/v) of an aqua regia solution for the FAAS measurements.

2.4. Catalytic Activity Studies. All of the catalytic activity experiments related to the homocoupling reactions were

performed in a biphasic system of water and methylcyclohexane (H₂O/MCH, 1/1, v/v) at 80 °C. The reaction kinetics of the boronic acid homocoupling were investigated using UV–vis spectrophotometry, by monitoring the appearance of the product (DPBT) at 345 nm.

2.5. Poisoning Experiments. The poisoning experiments were carried out using the optimized reaction conditions and EDTA as the poisoning agent. In a quartz cuvette, 0.04 mmol L⁻¹ of Pd, 2.00 mmol L⁻¹ of K₂CO₃, and 10 mmol L⁻¹ of EDTA were added to a mixture of 2 mL of H₂O/MCH (1/1). After 15 min at 80 °C, 0.4 mmol L⁻¹ of PVBA was added and the reaction was monitored by UV–vis spectrophotometry.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Synthesis and Characterization of Pd-NCs. To study the structure sensitivity of the Suzuki-type homocoupling reaction, four different sizes of Pd nanocubes (named Pd-NC11, Pd-NC15, Pd-NC18, and Pd-NC23, according to the NC edge length) were synthesized. Transmission electron microscopy (TEM) was used to determine the edge length, shape and size distribution of the Pd-NCs (Figure 1a,b and Figure S1a–c in the Supporting Information). Two perpendicular edges of each cube were measured and plotted versus each other to confirm the cubic morphology (Figure 1c and Figure S1d–f). The average size histograms showed a Gaussian distribution (Figure 1d and Figure S1g,h) and confirmed that the mean edge lengths of the Pd-NCs were 11.8 ± 2.0, 14.5 ± 2.1, 18.9 ± 2.9, and 23.5 ± 2.6 nm for Pd-NC11, Pd-NC15, Pd-NC18, and Pd-NC23, respectively.

SAXS measurements were also obtained to confirm the size, shape, and dispersity (σ) of the NCs. Figure 1e shows the SAXS profile for Pd-NC15, which was refined according to a spherical form factor.^{23,24} The radius of gyration, R_G , can be obtained at the low limit of Q , according to the Guinier approximations. The R_G values for a dense sphere and a perfect cube are given by eqs 1 and 2, respectively:

$$R_G^2 = \frac{3}{5}R_S^2 \quad (1)$$

$$R_G^2 = \frac{1}{4}e_c^2 \quad (2)$$

where R_S is the sphere radius and e_c is the cube edge length. Thus, the edge length of the cube can be calculated by the sphere radius, using eq 3:

$$e_c = \sqrt{\frac{12}{5}}R_S \quad (3)$$

The calculated R_G , R_S , e_c and σ values were 7.80 nm, 10.06 nm, 15.60 nm, and 0.19, respectively. These data were in agreement with the results obtained by TEM. Further structural characterization of the Pd-NC15 catalyst, used in the kinetics studies, was performed by XAS analysis. The data were collected on a synchrotron-based setup, and the structural parameters of the sample were obtained by the first-shell fit of the EXAFS signal (Figure 1f) performed in R space from 1.8 to 5.6 Å. The data are presented with no phase correction, and the Pd foil was used as a reference to establish the value of the reduction factor S_0^2 . The EXAFS fitting results (Table S1 in the Supporting Information) showed that the intense Pd–Pd bond signal for the Pd-NC15 sample presents nearly the same distance (R_{Pd-Pd}) as the Pd foil reference (2.73 and 2.74 Å, respectively). These results clearly demonstrate that the Pd-

NC15 sample is formed of Pd(0) atoms. However, since Pd-NC15 has a total of 38 shells (calculated using the magic number model for an fcc structure)²⁵ and the EXAFS analysis provides average values for the oxidation state and coordination number for all Pd-NC shells (the surface atoms on the Pd-NC15 represent only 7.8% of the total atoms of the NCs), these results could underestimate the amount of oxidized Pd atoms on the NCs surface.

3.2. PVBA Homocoupling Reaction. The investigation of the kinetics of the homocoupling reaction of PVBA (Figure 2a)

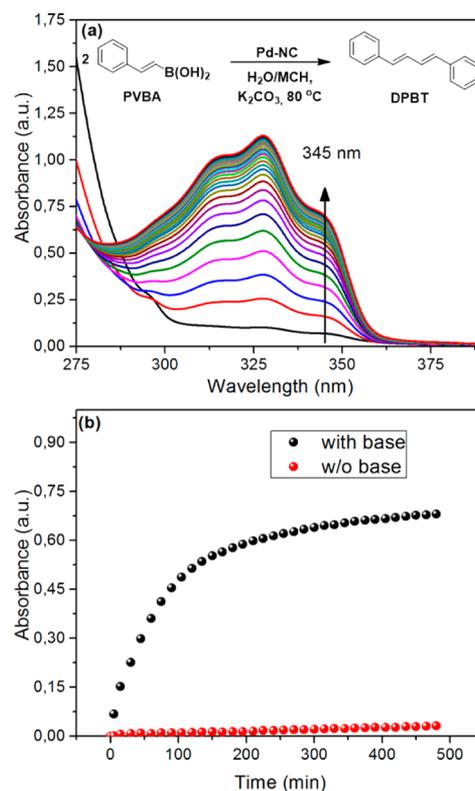


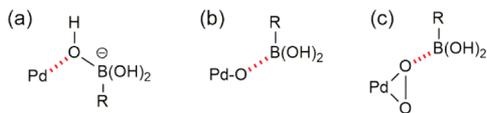
Figure 2. (a) Time evolution of product UV–vis absorption spectra and (b) kinetic profile at 345 nm. Conditions: [Pd-NC15] = 0.04 mmol L⁻¹, [PVBA] = 0.40 mmol L⁻¹, and (when used) [K₂CO₃] = 2.00 mmol L⁻¹, in water/MCH (1/1) biphasic medium at 80 °C.

was performed with the catalyst Pd-NC15 in a water/MCH (1/1) biphasic medium, in the presence and absence of a carbonate base. The high solubility of the homocoupling product (DPBT) in the MCH solvent (Figure S2 in the Supporting Information) allowed its appearance to be selectively monitored by UV–vis spectroscopy at 345 nm (Figure 2). As can be seen in Figure 2b, the reaction in the absence of base is much slower than that in the presence of the base, indicating that the base plays an important role in the reaction. Thus, four different carbonate bases were evaluated (Na₂CO₃, Li₂CO₃, K₂CO₃, and Cs₂CO₃) in the reaction. The results showed that the initial reaction rate (see Figure S4 in the Supporting Information) is not affected by the type of the carbonate counterion and it reaches saturation with an increase in the base concentration.

The role of the base in Suzuki-type homocoupling using boronic acids is still not clear and may not be important.^{2,7,26} In the case of Suzuki–Miyaura cross-coupling, the base is associated with three main types of transmetalation pathways: (i) the hydroxide anions react with the boronic acid to form the trihydroxyboronate (the boronate pathway; Scheme 1a), (ii) the

hydroxide reacts with palladium to form a more reactive *oxo-palladium* species (*oxo-palladium* pathway; Scheme 1b), and (iii) a combination of both pathways.²⁷

Scheme 1. Interaction Types for the Transmetalation Step: (a) Boronate, (b) Oxo-Palladium, and (c) Peroxo-Palladium



Previously reported experimental and theoretical results indicate that the *boronate* pathway is faster than the *palladium hydroxo* route in aqueous medium.^{28,29} However, findings that the *boronate* pathway is slower than the *oxo-palladium* pathway have also been reported.^{30–32}

Schmidt and coauthors, for example, observed that the formation of biphenyl in a water/DMF (1/4) medium was found to occur 1.3–2 times more rapidly under conditions where neutral phenylboronic acid was added to the premixed solution of Pd(OAc)₂ and NaOAc, indicating that the *oxo-palladium* pathway was more kinetically favored than the *boronate* pathway.³¹ In our case, when the Pd-NCs were left to equilibrate with the base for 15, 30, or 60 min, prior to the addition of PVBA (Figure 3), the initial rate was 1.4 times

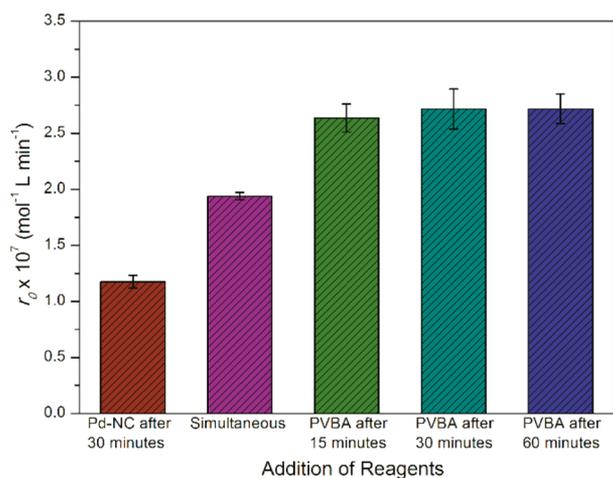


Figure 3. Order of addition of the reaction components in the PVBA homocoupling reaction. Conditions: [Pd-NC15] = 0.04 mmol L⁻¹, [PVBA] = 0.40 mmol L⁻¹, and [K₂CO₃] = 2.00 mmol L⁻¹, in water/MCH (1/1) biphasic medium at 80 °C.

higher than that for the simultaneous addition of the components and 2.3 times faster than that in the case when the PVBA was left to equilibrate with the base for 30 min, prior to the addition of the Pd-NCs. These results indicate that the catalyst is activated by the base prior to the addition of the reactant, probably due to the favorable formation of *oxo-palladium*-type species.

Under aerobic conditions, the *oxo-palladium* pathway in the Suzuki-type homocoupling of boronic acids is associated with the formation of a palladium(II) peroxo complex (Scheme 1c), which is initially formed from the reaction of dioxygen with a Pd(0) species.^{1,26} This complex then coordinates with the boronic acid to form a reactive adduct which, through hydrolysis, generates the *oxo-palladium* intermediate, in the

formation of the homocoupling product with a second boronic acid molecule.

An established way to test for the formation of *peroxo-palladium* species, as the origin of the catalytic cycle for the aerobic homocoupling reaction of boronic acids, is to run the reaction under an O₂ or N₂-saturated atmosphere, which enhances or completely inhibits the reaction, respectively.^{1,26,33,34}

Surprisingly, in our case, the saturation with dioxygen did not improve the rate of the reaction, and the dinitrogen did not decrease the reaction rate in comparison with that of the reaction in an air atmosphere (Figure 4). Since Pd(0) is

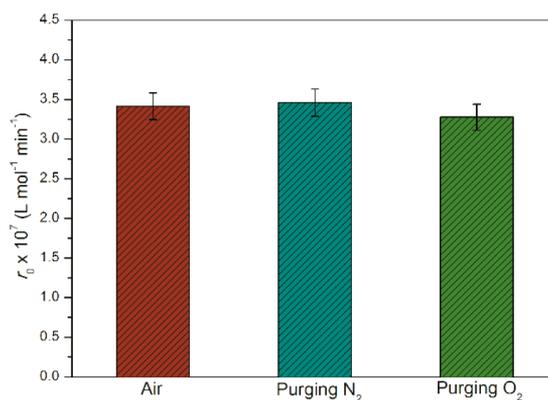


Figure 4. Vinylboronic acid homocoupling reaction under different atmospheres. Conditions: [Pd-NC15] = 0.04 mmol L⁻¹, [PVBA] = 0.40 mmol L⁻¹, and [K₂CO₃] = 2.00 mmol L⁻¹, in water/MCH (1/1) biphasic medium at 80 °C.

required for the formation of a *peroxo-palladium* species,¹ we speculated that oxidized Pd rather than Pd(0) could be the catalytic species under these particular reaction conditions.

The boronic acid homocoupling reaction mediated by Pd(II) was first reported by Moreno-Manás and coauthors.³⁵ In contrast to oxidative homocoupling, the initial transmetalation occurs through acid–base reactions of Pd(II) atoms with two boronic acid molecules and, subsequently, the homocoupling product and Pd(0) atoms are formed through a reductive process. These Pd(0) atoms are thus assumed to be the species responsible for the continuation of the catalytic cycle.

In this context, the surface oxidation state of the Pd atoms in the Pd-NC15 catalyst was evaluated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) experiments, before and after the reaction completion, with and without a base. Figure 5 shows the Pd 3d spectra and their peak positions for the samples (a) before the reaction in the absence of a base, (b) before the reaction in the presence of a base for 15 min, (c) after 13 h of reaction in the absence of a base, and (d) after 13 h of reaction in the presence of a base. The Pd 3d_{5/2} energy in the region of 337.0–337.6 eV (Table 1) can be attributed to different types of Pd oxide species (PdO_x), while the peak at 335.2 eV corresponds to Pd(0) species.³⁶ In Figure 5 it can be noted that, without a base, the surface of the NCs is composed only of PdO_x species, before and after 13 h of homocoupling reaction (Figure 5a,c).

In the presence of a base, the broad peaks (Figure 5b,d) of the spectra were deconvoluted and the peaks related to Pd(0) and PdO_x species were present, before and after the reaction completion.³⁷ These XPS results are summarized in Table 1, and they demonstrate that the surface of the Pd-NC15 in the presence of a base, before the reaction, is comprised of 62%

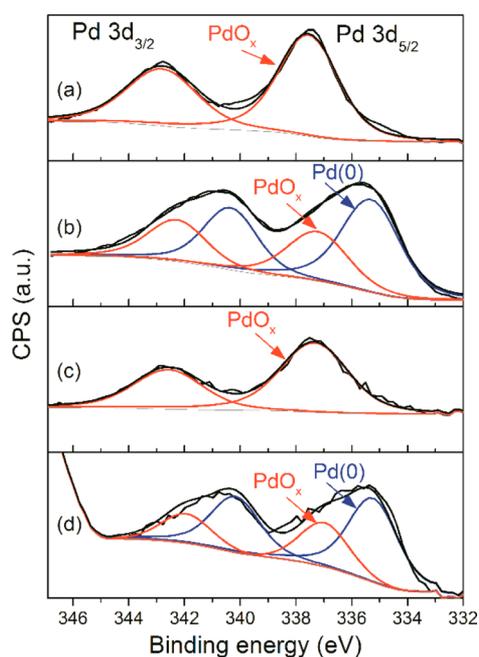


Figure 5. XPS spectra of Pd 3d core level for Pd-NC15: (a) Pd-NC15 in the absence of K_2CO_3 ; (b) Pd-NC15 in the presence of K_2CO_3 for 15 min; (c) Pd-NC15 in the absence of K_2CO_3 after 13 h of reaction; (d) Pd-NC15 in the presence of K_2CO_3 after 13 h of reaction.

Table 1. Binding Energy and $PdO_x/Pd(0)$ Ratios for the Pd-NCs Measured by XPS Analysis^a

entry	sample	binding energy (eV)				rel atomic ratio $PdO_x/Pd(0)$ (%)
		PdO_x		$Pd(0)$		
		$3Pd_{5/2}$	$3Pd_{3/2}$	$3Pd_{5/2}$	$3Pd_{3/2}$	
1	Pd-NC15 ^b	337.6	342.8			100/0
2	Pd-NC15 ^c	337.3	342.6			100/0
3	Pd-NC15 ^d	337.2	342.3	335.3	340.3	38/62
4	Pd-NC15 ^e	337.0	341.9	335.2	340.2	30/70
5	Pd-NCs11 ^e	336.7	341.8	334.7	339.9	30/70
6	Pd-NCs18 ^e	336.3	341.3	334.7	339.7	31/69
7	Pd-NCs23 ^e	335.9	341.0	334.2	339.4	28/72

^aConditions: $[Pd-NC15] = 0.04 \text{ mmol L}^{-1}$, $[PVBA] = 0.40 \text{ mmol L}^{-1}$, and (when used) $[K_2CO_3] = 2.00 \text{ mmol L}^{-1}$, in water/MCH (1/1) biphasic medium at 80°C . ^bIn the absence of K_2CO_3 before reaction. ^cIn the absence of K_2CO_3 after 13 h of reaction. ^dIn the presence of K_2CO_3 before reaction. ^eIn the presence of K_2CO_3 after 13 h of reaction.

$Pd(0)$ and 38% PdO_x (entry 3); this composition remains after the completion of the reaction (entry 4). For the different sizes of Pd-NCs, analyzed after the homocoupling reaction, the ratio between $Pd(0)$ and PdO_x remains the same as that for Pd-NC15 (entries 5–7).

These results indicate that the use of a base and boronic acid can assist the leaching of the PdO_x present on the surface of the Pd-NCs, exposing the core $Pd(0)$ atoms. This type of assistance has been previously reported: e.g., Fang and coauthors observed that Pd centers, or clusters, leached from $Au@Pd$ -NPs in the presence of the components of a Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction, i.e., of 4-bromoanisole with phenylboronic acid, in water and with the base K_2CO_3 .³⁸ Moreover, it

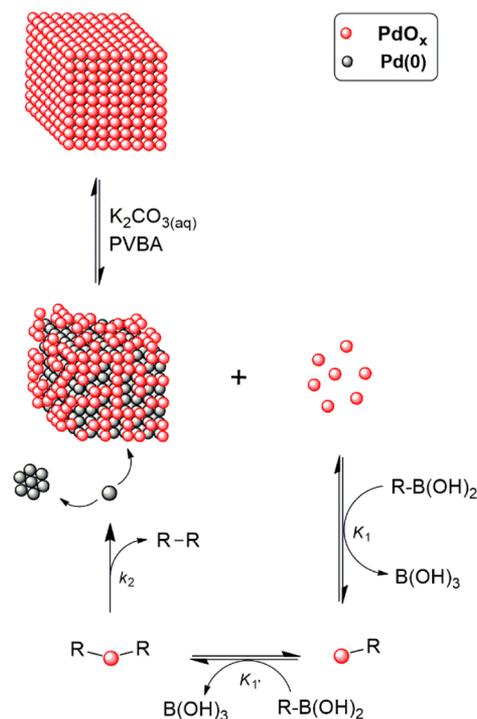
has been observed that the oxidation state of the Pd has an effect on the extent of leaching (oxidized Pd(II) is prone to leaching).^{39,40} Collins and coauthors has shown that $\{100\}$ facets present superior catalytic activity in comparison with $\{111\}$ facets on the surface of Pd-NPs, due to the surface Pd oxide species being more readily leached.¹⁷

In fact, in our case, $5.0 \pm 0.2 \text{ ppm}$ of Pd was detected in the reaction supernatant after the removal of the Pd-NCs. This represents around 13% of the total Pd leached to the reaction medium, relative to the total amount of Pd atoms present in the Pd-NC15, and is 45% higher than the value obtained in the absence of a base. The simultaneous presence of the base and boronic acid increases the total Pd leaching to 18%.

The experimental XPS and leaching results indicate that the homogeneous PdO_x species leached from the surface of the NCs could be related to the rate enhancement through coordination to PVBA molecules. However, in contrast to the findings reported by Collins and coauthors,¹⁷ the leaching of Pd oxides from the NCs was not enhanced by the saturation of the reaction medium with O_2 . As seen above, the reaction rate is virtually the same as that obtained with an inert atmosphere. This is probably due to the oxidized nature of the Pd-NC15 surface, as observed in the XPS analysis (Figure 5a).

After the catalytic cycle, the leached atoms could return to the NC surface and eventually reoxidize or form new clusters (Scheme 2). Indeed, the TEM analysis of the reaction medium,

Scheme 2. Pd-NC Catalysis of the Vinylboronic Acid Homocoupling Reaction



before and after completion of the reaction, in the presence and absence of a base (Figure S6 in the Supporting Information), showed the existence of small clusters of Pd-NCs after completion of the reaction when K_2CO_3 was present in the reaction medium.

Moreover, if this mechanism is operating, sequestration of the soluble oxidized Pd atoms should inhibit the reaction. Therefore, a poisoning test was performed, with the addition of

an excess amount of EDTA in the medium for the reaction with the Pd-NC15 catalyst or the K_2PdCl_4 salt, for comparison purposes (Figure 6). In both experiments, the addition of

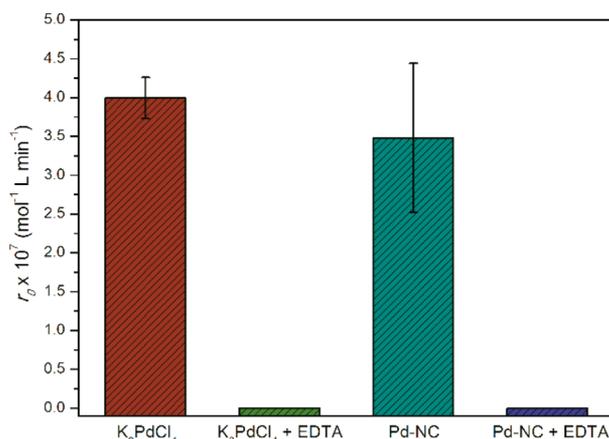


Figure 6. Effect of EDTA addition on the initial reaction rate (r_0) using K_2PdCl_4 and Pd-NCs as catalysts, in the presence of a base. Conditions: [catalyst] = 0.04 mmol L⁻¹ (concentration based on the total amount of Pd), [PVBA] = 0.40 mmol L⁻¹, [K_2CO_3] = 2 mmol L⁻¹, and (when used) [EDTA] = 10 mmol L⁻¹ in a water/MCH (1/1, v/v) biphasic medium at 80 °C.

EDTA completely inhibited the reaction. This result strongly supports oxidized Pd as the active species of the reaction and the Pd-NCs acting as a reservoir for this species.

Another result supporting the mechanism involving a catalytic homogeneous pathway is revealed by the structure sensitivity plots shown in Figure 7. In these plots, the

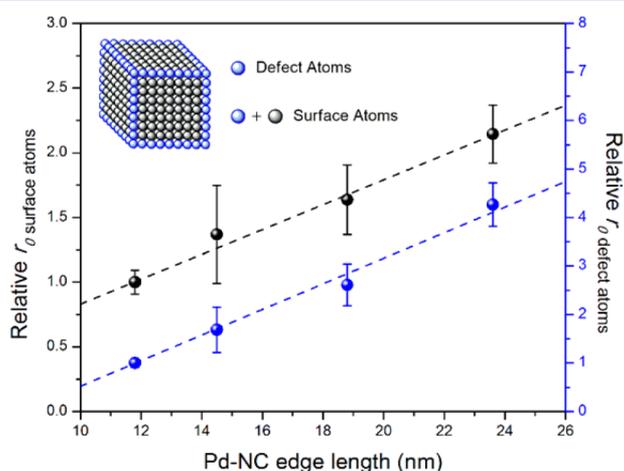


Figure 7. Structure sensitivity analysis of Pd-NCs with different edge lengths in the vinylboronic acid homocoupling reaction. Conditions: [Pd-NC15] = 0.04 mmol L⁻¹, [PVBA] = 0.40 mmol L⁻¹, and [K_2CO_3] = 2.00 mmol L⁻¹, in water/MCH (1/1) biphasic medium at 80 °C.

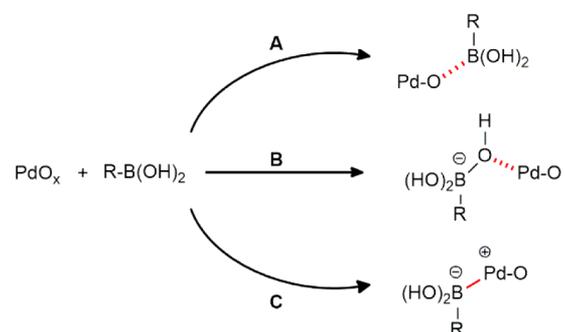
normalization of the initial rate for the total surface atom concentration or for the defect atom concentration (edge and corner atoms) shows a linear increase with the size of the NCs, indicating that there is no atom type preference on the surface of the NCs.

The results reported above establish that the catalytic efficiency of the NCs investigated is due to PdO_x leaching, which is enhanced by the synergistic action of the base and the boronic acid (Scheme 2). The corresponding catalytic

efficiencies are remarkable, since the amounts of leached Pd species are in the parts per million range. Although the FAAS technique does not differentiate between PdO_x and Pd(0) species, under the reaction conditions studied, Pd(0) is most likely not involved at the early stage of the reaction or is much less active than the PdO_x species.

On the basis of the results, three possible scenarios could explain the interaction of these PdO_x species with the boronic acid in a pretransmetalation step, as shown in Scheme 3: (A) an *oxo-palladium*-type pathway, (B) a *boronate*-type pathway, and (C) an acid–base reaction.

Scheme 3. Mechanism Pathways for the Transmetalation of Boronic Acids with Oxidized Palladium Species



Considering that the boron center has high oxophilicity³⁸ and that the reaction was favored by the conditions when the Pd-NCs were left to stand in the presence of the base prior to the addition of the boronic acid (Figure 3), it appears that not only is the leaching of PdO_x species favored by the reaction conditions but also the interaction of this catalytic species with the boron center, following an *oxo-palladium*-type pathway, is favored (Scheme 3A).

Considering the simplified mechanism shown in Scheme 2 and the fact that the reaction presented a nonlinear dependence on the PVBA concentration (Figure 8), the rate law of product formation, using a steady-state approach (see the Supporting Information), can be expressed by eq 4:

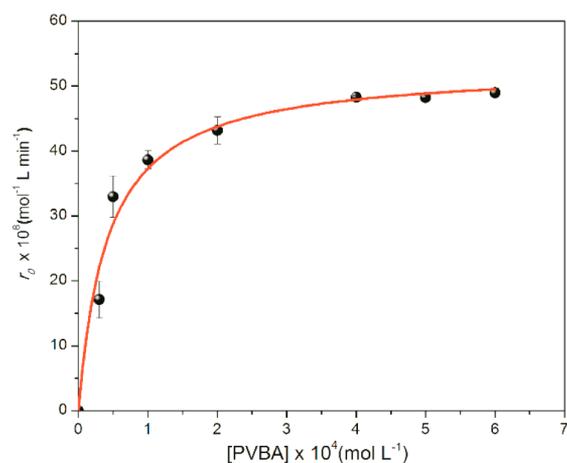


Figure 8. Plot of initial reaction rate (r_0) for the vinylboronic acid homocoupling reaction as a function of [PVBA] in the presence of a base. Conditions: [Pd-NC15] = 0.04 mmol L⁻¹ and [K_2CO_3] = 2 mmol L⁻¹, in water/MCH (1/1, v/v) biphasic medium at 80 °C. The red line represents the nonlinear fit using eq 4.

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[PVBA]^2[Pd]}{K_{app} + [PVBA]^2} \quad (4)$$

where K_{app} is a combined equilibrium constant of the formation of intermediates and k_2 is the catalytic constant for the product formation.

In fact, the experimental kinetics data could be well fitted by applying eq 4, and the reaction rate constants were determined using a nonlinear fitting procedure. On the basis of these results, rate constants (k_2) of 9.2×10^{-2} and $4.5 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ were determined for the reaction in the presence (Figure 8) and absence of a base (Figure S7 in the Supporting Information), respectively. This reveals that the catalytic activity is 20000 times higher for the reaction conditions in the presence of a base in comparison to that for the reaction without a base, in agreement with the proposed mechanism presented in Scheme 2.

4. CONCLUSIONS

The results reported herein provide evidence that the PVBA homocoupling reaction involves the coordination of the boronic acid molecules to palladium oxide species (PdO_x) through an *oxo-palladium*-type transmetalation pathway in the presence of a base. This is in agreement with a recent publication by Thomas and Denmark, who showed that the presence of Pd–O–B moieties, in pretransmetalation intermediates, is highly favorable for the transfer of *B*-aryl groups to palladium.⁴¹ The leaching of the catalytic species PdO_x to the reaction medium is synergistically assisted by the base/boronic acid molecules, and the Pd-NCs act as a reservoir for this species. Due to the oxidized nature of the Pd-NC surface, the saturation of the reaction medium with O_2 did not enhance the reaction rate. Such an enhancement would be expected for a reduced surface, through the preferential adsorption of O_2 onto {100} Pd-NC facets and the sequential leaching of Pd oxides in the presence of a base and boronic acid molecules¹⁷ or through the formation of catalytic *peroxo*-like species.^{1,33}

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acscatal.6b03490.

Complementary microscopy, spectroscopy, and kinetic data (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*J.B.D.: tel, +55 (48) 3721 3620; fax, +55 (48) 3721 6850; e-mail, josiel.domingos@ufsc.br.

ORCID

Josiel B. Domingos: 0000-0002-6001-4522

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to the CNPq and CAPES for financial support. This work was also supported by the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) under proposals SAXS1-17701/19004 and XAFS1-17702/19010 (beam time usage) and the Central Laboratory of Electron Microscopy (LCME) at the UFSC (TEM analysis).

■ REFERENCES

- (1) Adamo, C.; Amatore, C.; Ciofini, I.; Jutand, A.; Lakmini, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6829–6836.
- (2) Karanjit, S.; Ehara, M.; Sakurai, H. *Chem. - Asian J.* **2015**, *10*, 2397–2403.
- (3) Tyagi, D.; Binnani, C.; Rai, R. K.; Dwivedi, A. D.; Gupta, K.; Li, P.-Z.; Zhao, Y.; Singh, S. K. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6332–6343.
- (4) Vogler, T.; Studer, A. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1963–1967.
- (5) Yamamoto, Y. *Synlett* **2007**, 2007, 1913–1916.
- (6) Zhou, L.; Xu, Q. X.; Jiang, H. F. *Chin. Chem. Lett.* **2007**, *18*, 1043–1046.
- (7) Zheng, G. C.; Kaefer, K.; Mourdikoudis, S.; Polavarapu, L.; Vaz, B.; Cartmell, S. E.; Bouleghlimat, A.; Buurma, N. J.; Yate, L.; de Lera, A. R.; Liz-Marzan, L. M.; Pastoriza-Santos, I.; Perez-Juste, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 230–238.
- (8) Zhu, Y.; Hosmane, N. S. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293–294*, 357–367.
- (9) Dhital, R. N.; Sakurai, H. *Asian J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 668–684.
- (10) Pérez-Lorenzo, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 167–174.
- (11) Fihri, A.; Bouhrara, M.; Nekoueshahraki, B.; Basset, J.-M.; Polshettwar, V. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5181–5203.
- (12) Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852–7872.
- (13) Bej, A.; Ghosh, K.; Sarkar, A.; Knight, D. W. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 11446–11453.
- (14) Cano, R.; Schmidt, A. F.; McGlacken, G. P. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5338–5346.
- (15) Fairlamb, I. J. S.; Lee, A. F., In *C-H and C-X Bond Functionalization: Transition Metal Mediation*; The Royal Society of Chemistry: London, 2013; pp 72–107.
- (16) Balanta, A.; Godard, C.; Claver, C. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4973–4985.
- (17) Collins, G.; Schmidt, M.; Dwyer, C. O.; Holmes, J. D.; McGlacken, G. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 4142–4145.
- (18) Jin, M.; Liu, H.; Zhang, H.; Xie, Z.; Liu, J.; Xia, Y. *Nano Res.* **2011**, *4*, 83–91.
- (19) Cavalcanti, L. P.; Torriani, I. L.; Plivelic, T. S.; Oliveira, C. L. P.; Kellermann, G.; Neuenschwander, R. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 4541–4546.
- (20) Hammersley, A. P. *Scientific software FIT2D*; <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D>, 2009.
- (21) Kohlbrecher, J. *Software package SASfit for fitting small-angle scattering curves*; <http://kur.web.psi.ch/sans1/SANSSoft/sasfit.html>, 2009.
- (22) Ravel, B.; Newville, M. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.
- (23) Disch, S.; Wetterskog, E.; Hermann, R. P.; Wiedenmann, A.; Vainio, U.; Salazar-Alvarez, G.; Bergström, L.; Brückel, T. *New J. Phys.* **2012**, *14*, 013025.
- (24) Disch, S.; Wetterskog, E.; Hermann, R. P.; Korolkov, D.; Busch, P.; Boesecke, P.; Lyon, O.; Vainio, U.; Salazar-Alvarez, G.; Bergström, L.; Brückel, T. *Nanoscale* **2013**, *5*, 3969–3975.
- (25) Shuai, D.; McCalman, D. C.; Choe, J. K.; Shapley, J. R.; Schneider, W. F.; Werth, C. J. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 453–463.
- (26) Lakmini, H.; Ciofini, I.; Jutand, A.; Amatore, C.; Adamo, C. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12896–12903.
- (27) Lennox, A. J. J.; Lloyd-Jones, G. C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 412–443.
- (28) Lima, C. F. R. A. C.; Rodrigues, A. S. M. C.; Silva, V. L. M.; Silva, A. M. S.; Santos, L. M. N. B. F. *ChemCatChem* **2014**, *1291–1302*.
- (29) Ortuño, M. A.; Lledós, A.; Maseras, F.; Ujaque, G. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 3132–3138.
- (30) Carrow, B. P.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2116–2119.
- (31) Schmidt, A. F.; Kurokhtina, A. A.; Larina, E. V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2011**, *81*, 1573–1574.
- (32) Amatore, C.; Jutand, A.; Le Duc, G. *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 2492–2503.

- (33) Tsunoyama, H.; Sakurai, H.; Ichikuni, N.; Negishi, Y.; Tsukuda, T. *Langmuir* **2004**, *20*, 11293–11296.
- (34) Parrish, J. P.; Jung, Y. C.; Floyd, R. J.; Jung, K. W. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7899–7902.
- (35) Moreno-Mañas, M.; Pérez, M.; Pleixats, R. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2346–2351.
- (36) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 2012.
- (37) Bernardi, F.; Fecher, G. H.; Alves, M. C. M.; Morais, J. J. *Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 912–917.
- (38) Fang, P.-P.; Jutand, A.; Tian, Z.-Q.; Amatore, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 12184–12188.
- (39) Dams, M.; Drijkoningen, L.; De Vos, D.; Jacobs, P. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2002**, 1062–1063.
- (40) Okumura, K.; Nota, K.; Yoshida, K.; Niwa, M. *J. Catal.* **2005**, *231*, 245–253.
- (41) Thomas, A. A.; Denmark, S. E. *Science* **2016**, *352*, 329–332.