

Reservatórios Moleculares de Hidrogênio Baseados em Líquidos Iônicos

Marcelo P. Stracke* (PG), Gunter Ebeling (PQ), Renato Cataluña (PQ), Jairton Dupont* (PQ).

dupont@iq.ufrgs.br; stracke@iq.ufrgs.br.

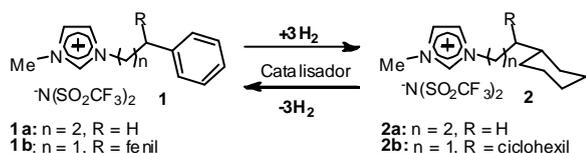
Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, Brasil.

Palavras Chave: Líquidos iônicos, hidrogenação, des-hidrogenação, reservatório molecular.

Introdução

Líquidos iônicos (LIs),^{1,2} também conhecidos como sais fundidos, são constituídos de sais derivados de cátions tetra-alkil amônio ou fosfônio ou, mais freqüentemente, de cátions hetero-aromáticos, associados a ânions, como, por exemplo, BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, CF_3CO_2^- .

Neste trabalho demonstra-se pela primeira vez que estruturas moleculares resultantes da união do cátion imidazólio com o anel do ciclo-hexano podem ser empregadas como reservatórios de hidrogênio^{3a-d} e que satisfazem os requisitos de pressão de vapor desprezível, alta densidade, ausência de inflamabilidade e estabilidade térmica elevada (Esquema 1).



Resultados e Discussão

Os LIs **1** foram submetidos às reações de hidrogenação na presença de catalisadores de metais nobres comercialmente disponíveis, como Rh/C (5%) e Pd/C (5%), o que forneceu os correspondentes sais de imidazólio **2** (Figura 1).

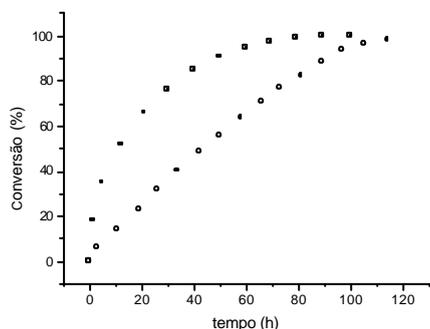


Figura 1. Conversão de **1a** (–) e **1b** (•) (20 mmol) a **2a** e **2b**, respectivamente a 70°C para **1a** e 90°C para **1b** sob 50 atm (pressão inicial) de hidrogênio com catalisador Pd/C (5%).

Dentre os catalisadores testados nas reações de des-hidrogenação dos sais **2a** e **2b** [Rh/C (5%), 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Pt(alumina), Pd-Ru/C (1 e 5%) e Pd/C (5%)], o Pd/C (5%) foi o mais eficaz na produção de hidrogênio.

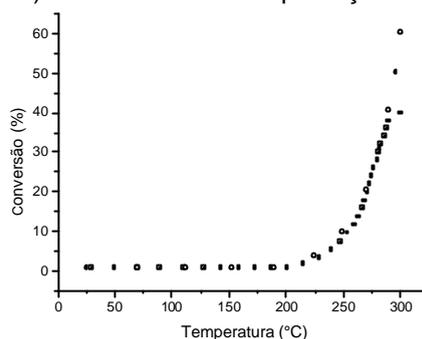


Figura 2. Reações de des-hidrogenação dos compostos **2a** (–) e **2b** (•) na presença de Pd/C (5%). LI / catalisador = 100/1 em massa, taxa de aquecimento de 1 °C/min., purga de argônio de 25 mL/min.

A geração de hidrogênio inicia-se para ambos os compostos em cerca de 230 °C, atingindo a 300 °C a taxa de conversão de 60% e 40%, respectivamente, para a des-hidrogenação sob atmosfera inerte dos sais **2a** e **2b** (Figura 2), sem decomposição detectável por experimentos de RMN-¹H e RMN-¹³C. Após o tempo de 50 minutos, a produção de hidrogênio decresce, provavelmente devido à separação do catalisador da fase orgânica.

Conclusões

Demonstrou-se que a combinação dos sais de imidazólio **1** com o catalisador clássico Pd/C (5%) podem adicionar reversivelmente 6 e 12 átomos de hidrogênio (1,2% em massa de hidrogênio para **2a** e 2,2% em massa de hidrogênio para **2b**), constituindo-se em materiais alternativos para dispositivos de estocagem química de hidrogênio.

Agradecimentos

Agradecimento ao apoio financeiro do CNPq.

¹ P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2000**, *39*, 3773.

² J. Dupont, J. Spencer, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, *43*, 5296.

^{3a} Y. G. Wang, N. Shah, G. P. Huffman, *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 1429. ^b Y. G. Wang, N. Shah, G. P. Huffman, *Catal. Today* **2005**, *99*, 359. ^c P. Chen, Z. T. Xiong, J. Z. Luo, J. Y. Lin, K. L. Tan, *Nature* **2002**, *420*, 302. ^d M. E. Bluhm, M. G. Bradley, G. Mark, R. Butterick III, U. Kusari, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7748.