

Aplicação de novos líquidos iônicos piridínicos como agentes estabilizantes de nanopartículas metálicas

Eloah Latocheski (IC), Aline Maria Signori (PG)*, Josiel Barbosa Domingos (PQ).
aline.s@posgrad.ufsc.br

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC - 88040-900.

Palavras Chave: líquidos iônicos piridínicos, nanopartículas metálicas

Introdução

Nanopartículas metálicas (M-NPs) são instáveis em solução e, para evitar sua agregação, elas devem ser estabilizadas por agentes estabilizantes.¹ Dentre eles destacam-se os líquidos iônicos (LIs)² que, devido ao caráter iônico, tornam-se fortes estabilizantes eletrostáticos e, dependendo do tamanho da cadeia orgânica, também atuam estabilizando as M-NPs estericamente. Além disso, devido a sua auto-organização agem como direcionadores entrópicos organizando sistemas nanoescalares de forma espontânea.³ Neste trabalho, Lis piridínicos foram preparados e avaliados na estabilização de nanopartículas metálicas de prata (Ag-NPs), paládio (Pd-NPs) e bimetálicas prata e paládio (Ag@Pd-NPs).

Resultados e Discussão

Os Lis foram sintetizados de acordo com a Fig. 1. Inicialmente, a amina primária foi protegida pela reação com cloreto de propanoila, na presença de trietilamina (TEA). Em seguida, reagiu-se **MAPy-PROP** com CH_3I e o primeiro líquido iônico foi obtido (**LI-Me(I)**) em 60% de rendimento. A subsequente troca iônica do **LI-Me(I)** com LiNTf_2 em H_2O e AgBF_4 em MeOH forneceu os respectivos Lis **LI-Me(NTf₂)** e **LI-Me(BF₄)** em torno de 95% de rendimento.

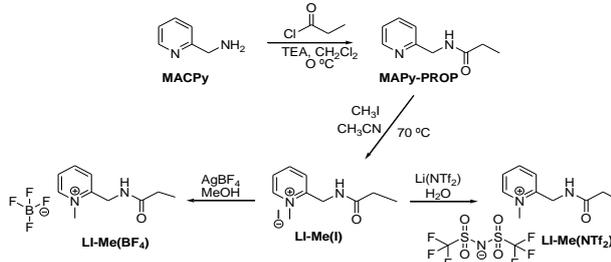


Figura 1. Esquema sintético da preparação dos Lis.

As Ag-NPs foram preparadas pela redução do AgNO_3 utilizando NaBH_4 como agente redutor, na presença do LI. As concentrações de NaBH_4 e LI foram variadas e, a partir destas, obteve-se a condição experimental que melhor estabilizou as M-NPs e por mais tempo. As Pd-NPs, por sua vez foram obtidas pela redução do $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ sem o uso de NaBH_4 , pois o LI atuou como agente estabilizante e redutor simultaneamente. As Ag@Pd-NPs foram obtidas pela redução sucessiva

de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ sobre Ag-NPs pré-formadas obtendo-se as razões 10:1; 5:1; 1:1 de Ag:Pd. Pode-se observar uma forte influência do ânion na estabilização das M-NPs: LI-Me(I) estabiliza todas as M-NPs preparadas por alguns meses, enquanto o LI-Me(BF_4) estabiliza apenas as Ag-NPs e por apenas 4 dias e LI-Me(NTf_2) por algumas horas. O diâmetro das partículas foi obtido por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espalhamento de luz dinâmico (DLS) e os valores encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Diâmetro das nanopartículas obtidas por TEM e DLS.

AMOSTRA	D(nm)-TEM	D(nm)-DLS*
Ag-NPs	3,55 ± 3,50	3,66 e 21,2
Ag@Pd-NPs 10	2,57 ± 2,42	3,70 e 23,8
Ag@Pd-NPs 5	1,78 ± 0,55	5,60 e 30,6
Ag@Pd-NPs 1	1,64 ± 0,64	13,4 e 30,6
Pd-NPs	2,3 ± 0,62	31,6 e 150,6

*Esses valores correspondem ao dobro do raio hidrodinâmico (Rh).

Pelos valores de TEM e DLS (Tabela 1), observa-se que todas as M-NPs são muito pequenas. Os dados de Rh obtidos por DLS demonstram duas populações, pois a influência do LI também é considerada. Isto é evidente quando a concentração de LI é elevada, como no caso das Ag@Pd-NPs 1 e Pd-NPs.

Conclusões

Apenas o líquido iônico LI-Me(I) mostrou-se um bom estabilizante para as M-NPs, demonstrando a influência do contra-íon na estabilização. Dados de TEM e DLS mostram que foi possível obter partículas muito pequenas e monodispersas com a utilização de LI piridínicos.

Agradecimentos

CNPq, PIBIC, FAPESC, UFSC.

¹ Zhang, J. e C. Noguez. *Plasmonics*, **2008**,3, 127-150.

² Kraynov, A. and T.E. Müller. *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*, editado por S.T. Handy. **2011**, InTech:Croatia, p. 235-260.

³ Antonietti, M. e col. *Angewandte Chemie International Edition*. **2004**, 43, 4988-4992.