

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

LABORATÓRIO DE CATÁLISE MOLECULAR

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS IÔNICOS E SUA
UTILIZAÇÃO COMO MEIO REACIONAL EM PROCESSOS CATALÍTICOS

Tese Apresentada ao PGCIMAT como Requisito para Obtenção do Título de Doutor
em Ciências dos Materiais por

PAULO ANSELMO ZIANI SUAREZ

Engenheiro Químico e Mestre em Química

INSTITUTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE QUÍMICA

Porto Alegre, 12 de maio de 2000

QUI
T
547
S39p

Esta TESE foi julgada adequada para a obtenção do título de DOUTOR em Ciências dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em defesa pública realizada no dia 12 de maio de 2000.

ORIENTADOR: Prof. Dr. JAÏRTON DUPONT

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. ROBERTO F. de SOUZA

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Oswaldo L. Alves

Profa. Dra. Lourdes I. Müller

Prof. Dr. Adriano L. Monteiro

Produção Científica:

(1). Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; De Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Kintzinger, J.-P.; *A Eur. J. Chem.* **2000**, no prelo.

“C-H--- π INTERACTIONS IN 1-N-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM TETRA-PHENYLBORATE MOLTEN SALT: SOLID AND SOLUTION STRUCTURES”

(2) Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A. P.; Souza, R. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, no prelo.

“PD(II)-DISSOLVED IN IONIC LIQUIDS: A RECYCLABLE CATALYTIC SYSTEM FOR THE SELECTIVE BIPHASIC HYDROGENATION OF DIENES.”

(3) Dupont, J.; Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; Souza, R. F.; *Org. Synth.* **2000**, aceito para publicação.

“PREPARATION OF 1-n-BUTYL-3-METHYL IMIDAZOLIUM BASED ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUIDS”

(4) Paulo A. Z. Suarez, Sandra Einloft, Jeane E. L. Dullius, Roberto F. de Souza, Jairton Dupont; *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 1626.

“SYNTHESIS AND PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF IONIC LIQUIDS BASED ON 1-N-BUTHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM CATION”

(5) Paulo A. Z. Suarez, Jeane E. L. Dullius, Paulo A. Z. Suarez, Sandra Einloft, Roberto F. de Souza, Jairton Dupont; *Organometallics* **1998**, *17*, 815.

“SELECTIVE CATALYTIC HYDRODIMERIZATION OF 1-3- BY PALLADIUM

COMPOUNDS DISSOLVED IN IONIC LIQUIDS”

(6) Silvana M. Silva, Paulo A. Z. Suarez, Roberto F. de Souza, Jairton Dupont; *Polymer Bull.* **1998**, *40*, 401.

“SELECTIVE LINEAR DIMERIZATION OF 1-3-BUTADIENE BY PALLADIUM COMPOUNDS IMMOBILIZED INTO 1-N-BUTHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM IONIC LIQUIDS”

(7) Paulo A. Z. Suarez, Neverton T. Rosa, Sandra Einloft, Roberto F. Souza, Yeda P. Dick; *Polymer Bulletin* **1998**, *41*, 175.

“INVERSION OF STEREOSELECTIVITY IN 1-3-BUTADIENE POLYMERIZATION WITH A NIOBIUM CATALYST INDUCED BY A CHANGE IN THE SOLVENT SYSTEM”

(8) Paulo A. Z. Suarez, Jeane E. L. Dullius, Sandra Einloft, Roberto F. de Souza, Jairton Dupont; *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *255*, 207.

“TWO-PHASE CATALYTIC HYDROGENATION OF OLEFINS BY RU(II) AND CO(II) COMPLEXES DISSOLVED IN IONIC LIQUIDS”

(9) Paulo A. Z. Suarez, Vânia M. Selbach, Jeane E. L. Dullius, Sandra Einloft, Clarisse M. S. Piatnicki, Denise S. Azambuja, Roberto F. de Souza, Jairton Dupont; *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2533.

“ENLARGED ELECTROCHEMICAL WINDOW IN DIALQUIL-IMIDAZOLIUM CATION BASED ROOM TEMPERATURE AIR AND WATER STABLE MOLTEN SALT”

(10) Paulo A. Z. Suarez, Jeane E. L. Dullius, Sandra Einloft, Roberto F. de Souza, Jairton Dupont; *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.

“THE USE OF NEW IONIC LIQUIDS IN TWO-PHASE CATALYTIC HYDROGENATION REACTION BY RHODIUM COMPLEXES”

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente à Profa. Yeda Pinheiro Dick, pela minha formação básica e incentivo a ingressar na carreira científica.

Ao Prof. Dr. Jairton Dupont pela orientação e discussões.

Ao Prof. Dr. Roberto F. de Souza, sempre presente.

Ao Prof. Dr. John Osborn, ULP – Estrasburgo – França, que me aceitou em seu laboratório para estágio sanduíche.

Ao Alexandre P. Umpierre e à Crestina S. Consorti, pela ajuda e apoio durante a elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Oswaldo L. Alves, à Profa. Dra. Lourdes I. Müller e ao Prof. Dr. Adriano L. Monteiro por aceitarem participar na banca examinadora.

Ao Dr. Robert A. Burrow pelas análises de difração de raios-X.

Ao Dr. Jean-Pierre Kintzinger pelas análises de NOE.

Aos colegas do laboratório K-102, aos professores e aos colegas do Grupo de Catálise pelas discussões e apoio.

A todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a minha formação.

À CAPES e a PUCRS, pelo financiamento de meu estágio na França.

RESUMO

Os compostos iônicos a base do cátion 1,3-dialquilimidazólio são solventes remarcáveis para a catálise de coordenação em meio bifásico. Neste trabalho visa-se mostrar tanto as interações observadas no interior destes solventes pouco usuais quanto descrever a capacidade dos mesmos como meio de imobilização de catalisadores a base de metais de transição.

Para estudar algumas das interações presentes nos líquidos iônicos, foram sintetizados sais associando os cátions 1,3-dimetilimidazólio e 1-*n*-butil-3-metilimidazólio com ânions derivados do acetato (com substituintes halogenetos) e o tetrafenilborato. Na série de compostos formados com derivados do acetato foi verificada uma variação muito grande nas suas propriedades físico-químicas relacionadas com o substituinte alquila do cátion e na natureza do ânion. Por outro lado, o composto BMI.BPh₄ colocou em evidência a habilidade do cátion imidazólio em formar ligações fracas de hidrogênio do tipo C-H...π, tanto no estado sólido quanto em soluções de clorofórmio.

Diferentes complexos de metal de transição com o ligante acetilacetonato dissolvidos no líquido iônico BMI.BF₄ mostraram-se altamente seletivos na hidrogenação de dienos conduzindo a produtos monohidrogenados, destando-se pela sua elevada atividade o sistema formado com o complexo Pd(acac)₂. Para estes sistemas catalíticos foram estudados o mecanismo reacional, a influência dos parâmetros reacionais na atividade e seletividade e a possibilidade de reutilização da fase iônica.

As misturas (BMI.Cl)_x(ZnCl₂)_y formam sistemas iônicos com temperatura de transição de fase dependente de sua composição. Quando testada como solvente para catálise bifásica, a mistura binária (BMI.Cl)₂(ZnCl₂) apresentou um bom desempenho na hidrogenação de 1-hexeno e 1,3-butadieno utilizando como catalisadores os complexos Ru(PPh₃)₃Cl₂ e Pd(acac)₂, sendo a separação do produto final altamente facilitada pelo fato do sistema solidificar a temperaturas abaixo de 60°C.

INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

ABSTRACT

The aim of this Thesis was the study of the ionic liquids based upon 1,3-dialkylimidazolium cation, both to understand the nature of these compounds as well as their behaviour as solvents for two-phase catalysis.

In order to study some interactions existing in ionic liquids, some salts were synthesised by association of 1,3-dimethylimidazolium and 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium cations and acetate derived anions and tetraphenylborate. In acetate derived anions compounds, a great variation in their physical-chemical properties due to cation alkyl chain and anion properties was observed. On the other hand, BMI.BPh₄ compound shows the ability of imidazolium cation to form weak hydrogen bonds of the type C-H...π both in solid state and in chloroform solutions.

Complexes of transition metals with diacetylacetonate ligand dissolved in BMI.BF₄ ionic liquid showed high activity and selectivity for dienes hydrogenation into monoenes, particularly the complex Pd(acac)₂, which formed the higher active system. For these systems, the reaction mechanism, influence of reaction conditions parameters and the possibility of reuse were studied.

The mixtures (BMI.Cl)_x(ZnCl₂)_y form ionic systems with melting point dependent upon the salt composition. When used as two-phase catalysis solvent, the binary mixture (BMI.Cl)₂(ZnCl₂) showed to be an effective mobile phase for the two-phase hydrogenation of 1-hexene and 1,3-butadiene by Ru(PPh₃)₃Cl₂ and Pd(acac)₂ as catalyst precursors.

INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

SUMÁRIO:

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1	NOMENCLATURA E CLASSIFICAÇÃO	7
2.1.1	HALETOS	8
2.1.2	METÁLICOS	8
2.1.3	NÃO METÁLICOS	8
2.1.4	ORGÂNICOS	8
2.2	PREPARAÇÃO E MANUSEIO	9
2.3	ESTRUTURA	11
2.4	PROPRIEDADES	18
2.4.1	FORÇAS DE INTERAÇÃO ENVOLVIDAS NOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	18
2.4.1.1	Forças de interação Coulombianas de longo alcance.	18
2.4.1.2	Efeitos de correlação angular devido à existência de ligações de hidrogênio.	18
2.4.1.3	Interações do tipo empilhamento π entre anéis aromáticos.	19
2.4.1.4	Interações do tipo van der Waals entre cadeias alifáticas.....	19
2.5	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	20
2.5.1	TRANSIÇÃO DE FASE.....	20
2.5.2	DENSIDADE.	23
2.5.3	VISCOSIDADE	25
2.5.4	CONDUTIVIDADE	26
2.5.5	POTENCIAIS DE OXIREDUÇÃO.....	27
2.6	USO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS COMO SOLVENTES PARA CATÁLISE BIFÁSICA	29
2.6.1	REAÇÕES ENVOLVENDO FORMAÇÃO DE LIGAÇÃO C-C	31
2.6.1.1	Sistemas Ziegler-Natta	31
2.6.1.2	Sistemas não Ziegler-Natta	33
2.6.2	FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES C-H.....	34
2.6.3	HIDROFORMILAÇÃO.....	36
2.7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	37
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
3.1	SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÔNICOS.....	39
3.2	ESTUDO DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO EM LÍQUIDOS IÔNICOS	42
3.3	INFLUÊNCIA DE DOADORES π EM SISTEMAS IÔNICOS	46
1.4	USO DE MATERIAIS IÔNICOS COMO SOLVENTES NA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA SELETIVA DE DIENOS EM SISTEMAS BIFÁSICOS	56

1.5	MISTURAS BINÁRIAS BMI.Cl/ZnCl ₂	69
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	73
4.1	PREPARAÇÃO DE SOLVENTES E REAGENTES.....	74
4.1.1	SECAGEM DE SOLVENTES.....	74
4.1.2	PREPARAÇÃO DE REAGENTES.....	74
4.1.2.1	Purificação do ZnCl ₂	74
4.1.2.2	Purificação do metilimidazol.....	74
4.2	SÍNTESE DE SAIS FUNDIDOS.....	75
4.2.1	SÍNTESE DO CLORETO DE 1-N-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO (BMI.Cl).....	75
4.2.2	SÍNTESE DO ACETATO DE 1-N-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO.....	75
4.2.3	SÍNTESE DO CLOROACETATO DE 1-N-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO.....	75
4.2.4	SÍNTESE DO DICLOROACETATO DE 1-N-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO.....	76
4.2.5	SÍNTESE DE TRICLOROACETATO DE 1-N-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO.....	76
4.2.6	SÍNTESE DO BROMOACETATO DE 1-N-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO.....	76
4.2.7	PREPARAÇÃO DE MISTURAS BINÁRIAS DE CLORETO DE 1-N-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO E ZnCl ₂ (BMI.Cl/ZnCl ₂).....	77
4.2.8	SÍNTESE DE TETRAFLUOROBORATO DE 1-N-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO (BMI.BF ₄).....	77
4.2.9	SÍNTESE DE HEXAFLUOROFOSFATO DE 1-N-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO (BMI.PF ₆).....	78
4.2.10	SÍNTESE DE TETRAFENILBORATO DE 1-N-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO.....	78
4.3	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	79
4.3.1	PREPARAÇÃO DO COMPLEXO Ru Cl ₂ (PPh ₃) ₃	79
4.3.2	PREPARAÇÃO DO CATALISADOR Pd(ACAC) ₂	79
4.3.3	PREPARAÇÃO DO CATALISADOR Co(ACAC) ₂	79
4.4	SÍNTESE E PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS.....	81
4.4.1	PURIFICAÇÃO DE 1,3-BUTADIENO.....	81
4.4.2	SÍNTESE DE 2,4-HEXADIENOATO DE METILA (SORBATO DE METILA).....	81
4.5	TESTES CATALÍTICOS.....	82
4.6	ANÁLISE INSTRUMENTAL.....	84
4.6.1	DETERMINAÇÃO DAS TRANSIÇÕES DE FASE DE SAIS FUNDIDOS.....	84
4.6.2	ANÁLISE DOS SAIS POR ESPECTROSCOPIA NO ÍNFRA-VERMELHO.....	84
4.6.3	ANÁLISE DOS PRODUTOS DE HIDROGENAÇÃO.....	84
4.6.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO SAL TETRAFENILBORATO DE 1-N-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO.....	84
4.7	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS SAIS FUNDIDOS.....	87
4.7.1	DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DOS SAIS.....	87
4.7.2	DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DOS SAIS.....	88
4.7.3	DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS SAIS.....	89

5 CONCLUSÃO	90
6 BIBLIOGRAFIA	93

INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

LISTA DE FIGURAS:

Figura 1. Rotas de preparação de sais derivados do cátion imidazólio.	10
Figura 2. Diagrama de fase sólido-líquido do sistema $AlCl_3$ -EMI.Cl.	11
Figura 3. Distribuição das espécies aniônicas presentes no sistema $AlCl_3$ -EMI.Cl com a variação da composição.	12
Figura 4. Variação do deslocamento químico com a acidez do meio em RMN de 1H	13
Figura 5. Modelo de Wilkes para a estrutura de sais fundidos.	13
Figura 6. Ponto isobéstico na região de estiramento C-H aromático encontrado por Osteryoung e colaboradores para o sal $AlCl_3$ /EMI.Cl.	14
Figura 7. Modelo de Dymek para a estrutura do sal EMI.Cl; em azul o ânion cloreto e em lilás o cátion 1-etil-3-metilimidazólio.	15
Figura 8. Efeito da concentração sobre o deslocamento químico para o EMI.X em CD_3CN	17
Figura 9. Arranjo geométrico da interação C-H...Y.	19
Figura 10. Estrutura proposta para o arranjo de sais fundidos com cadeia alquila superior a 12 átomos de carbono.	21
Figura 11. Diagramas Ortep para os compostos hexafluorofosfato de (a) 1-etil-3-metilimidazólio e (b) 1-dodecil-3-metilimidazólio. (c) Alinhamento de cadeias alquílicas no sal hexafluorofosfato de 1-dodecil-3-metilimidazólio.	22
Figura 12. Dependência da densidade a $60^\circ C$ com o aumento na cadeia dos substituintes presentes no anel imidazólio.	24
Figura 13. Correlação entre o peso molecular do ânion e a densidade do sal	25
Figura 14. Processo catalítico bifásico.	29
Figura 15. Estrutura cristalina e empacotamento das espécies iônicas no composto BMI.BPh ₄	47
Figura 16. Vista das principais interações entre um cátion 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio e os ânions vizinhos	49
Figura 17. Espectros de 1H RMN do sal BMI.BPh ₄ em $[D_6]DMSO$ (alto) e $CDCl_3$ (abaixo) a 500 MHz (concentração: 5 mg do sal em 0,5 mL do solvente).	50
Figura 18. Variação no deslocamento químico dos hidrogênios do anel imidazólio no espectro de 1H RMN em $CDCl_3$ em função da concentração.	51

Figura 19. Seções F_2 do mapa de NOESY (500 MHz), no deslocamento químico de H^{10} (a), H^6 (b), H^2 (c), H^4 (d) e H^5 (e) em duas soluções do composto BMI.BPh ₄ em CDCl ₃ com concentrações diferentes (esquerda: 0.5 mg/0,5 mL; direita: 5 mg/0,5 mL).....	53
Figura 20. Condutividade equivalente do sal BMI.BPh ₄ em função da concentração em acetonitrila (a) e clorofórmio (b).	54
Figura 21. Tempo necessário para atingir-se uma conversão >98% do substrato em cada uma das 15 cargas de substrato hidrogenadas com a mesma fase iônica.	58
Figura 22. Taxa de transformação individual (TT) versus taxa de transformação global (TTG) na hidrogenação de 1,3-butadieno por Pd(acac) ₂ dissolvido em BMI.BF ₄ a 50°C.....	59
Figura 23. Hidrogenação do 1,3-butadieno pelos precursores catalíticos para Co(acac) ₂ (a) e Pd(acac) ₂ (b) dissolvidos em BMI.BF ₄ : dependência da taxa de reação (r) em função da concentração de complexo.	63
Figura 24. Hidrogenação do 1,3-butadieno pelos precursores catalíticos para Co(acac) ₂ (a) e Pd(acac) ₂ (b) dissolvidos em BMI.BF ₄ : dependência da taxa de reação (r) em função da pressão de hidrogênio.	64
Figura 25. Gráfico de Arrhenius para a hidrogenação de 1,3-butadieno assistida por Co(acac) ₂ (a) e Pd(acac) ₂ (b) dissolvidos em BMI.BF ₄	66
Figura 26. Diagrama de fase para misturas binárias BMI.Cl/ZnCl ₂	70
Figura 27. Consumo de hidrogênio nas duas primeiras cargas de 1-hexeno.	72
Figura 28. Aparelhagem utilizada para a determinação da densidade dos sais fundidos.	87
Figura 29. Aparelhagem utilizada para a determinação da viscosidade dos sais fundidos.	89

LISTA DE TABELAS:

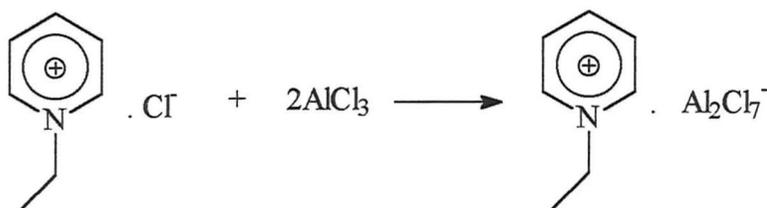
Tabela 1. Propriedades físico-químicas para alguns líquidos iônicos derivados do cátion 1-alkuil-3-metilimidazólio.....	4
Tabela 2. Temperaturas de transição de fase para compostos com cátions do tipo 1-alkuil-3-metilimidazólio e o ânion X.	20
Tabela 3. Temperaturas de transição de fase para compostos com cátions do tipo 1,3-dialquilimidazólio e o ânion X.	22
Tabela 4. Temperaturas de transição de fase para compostos com cátions do tipo 1-alkuil-3-metilimidazólio e o ânion X.....	23
Tabela 5. Valores encontrados para a viscosidade (η) dos compostos iônicos BMI.X, para T = 30°C. ⁵⁹	26
Tabela 6. Potenciais limites de decomposição eletroquímica dos sais BMI.BF ₄ e BMI.PF ₆ sobre os diferentes eletrodos estudados.....	28
Tabela 7. Ponto de fusão, densidade e viscosidade para sais derivados do cátion 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio com diferentes ânions derivados do acetato.	43
Tabela 8. Ponto de fusão para sais derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio com diferentes ânions derivados do acetato.	44
Tabela 9. Distâncias e ângulos das principais interações existentes no composto BMI.BPh ₄	48
Tabela 10. Deslocamentos químicos observados nos espectros de ¹³ C RMN do composto BMI.BPh ₄ em [D ₆]DMSO e CDCl ₃ (15mg/0,5mL).....	52
Tabela 11. Hidrogenação de butadieno a 50°C e pressão inicial de H ₂ de 20 atm por catalisadores de paládio ([diene]/[Pd] = 1000).....	57
Tabela 12. Hidrogenação do 1,3-butadieno empregando diferentes complexos acetilacetato de metal de transição (0.1 mmol) dissolvidos em 3 mL do líquido iônico BMI.BF ₄ a 50°C e 25 atm de H ₂ durante 22 horas.....	59
Tabela 13. Conversão (Conv) e seletividade na hidrogenação de 1,3-butadieno a 50°C e 25 atm de pressão inicial de H ₂ utilizando diferentes meios iônicos e os complexos Co(acac) ₂ (0,1 mmol) e Pd(acac) ₂ (0,08 mmol).	60
Tabela 14. Conversão (Conv), seletividade e atividade na hidrogenação de 1,3-butadieno promovida por Pd(acac) ₂ dissolvido em 3 mL de BMI.BF ₄ em diferentes condições reacionais.....	61

Tabela 15. Conversão (Conv), seletividade e atividade (r_i) na hidrogenação de 1,3-butadieno promovida por $\text{Co}(\text{acac})_2$ dissolvido em 3 mL de BMI.BF_4 em diferentes condições reacionais.....	62
Tabela 17. Hidrogenação de dienos promovida por $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (25 mg) dissolvido em BMI.BF_4 (3 mL), a 50°C	67
Tabela 18. Estudo por IV do sistema binário BMI.Cl/ZnCl_2 , para algumas composições de mistura escolhidas.	71
Tabela 19. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos isotrópicos para o sal tetrafenilborato de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio	86

1 Introdução e Objetivos

O homem usa materiais iônicos em diversas áreas do conhecimento. Estes compostos caracterizam-se basicamente pela forte interação cátion/ânion, o que determina a formação de sistemas sólidos cristalinos de alta energia reticular e, conseqüentemente, altas temperaturas de fusão. No século passado, Faraday foi um dos pioneiros no uso destes materiais em estado líquido no domínio da eletroquímica.¹ No entanto o uso prático destes materiais esteve restrito devido às suas altas temperaturas de fusão.

No final da década de quarenta, foi descoberto que, quando misturados cloreto de alquilpiridínio e tricloreto de alumínio, forma-se um sistema iônico com baixa temperatura de fusão.² A chave desta descoberta foi a obtenção de um sistema cátion/ânion com fraca interação e baixa energia de retículo cristalino determinando baixas temperaturas de transição de fase. Por exemplo, a mistura de cloreto de etilpiridínio e cloreto de alumínio com composição 67 mol% em alumínio, conforme apresentado no Esquema 1, apresenta ponto de fusão de -40°C . Este resultado, que na época despertou interesse apenas em poucos pesquisadores na área de baterias e eletroquímica, introduziu o novo conceito de sais fundidos a temperatura ambiente, que atualmente são mais conhecidos por líquidos iônicos.



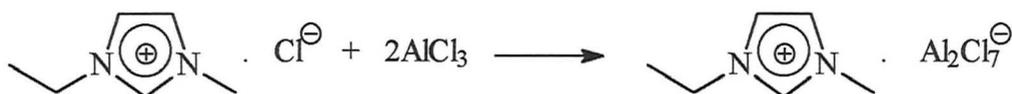
Esquema 1

A partir da década de setenta, estes líquidos iônicos passaram também a ser utilizados como solventes e catalisadores ácidos de reações orgânicas de alquilação e acilação de olefinas. Por exemplo, reações de oligomerização de etileno e propileno, levando a hidrocarbonetos de maior peso molecular, foram realizadas nestes meios.³ Outro exemplo são as reações de transalquilação de Friedel-Crafts do hexametilbenzeno iniciadas eletroquimicamente.⁴

Neste período também foram desenvolvidos uma série de sais com cátions do tipo tetralquilamônio.⁵ Estes compostos foram utilizados no domínio da

eletroquímica, basicamente como eletrólitos em soluções não aquosas. Em catálise bifásica, estes sais foram utilizados como solventes para a hidroformilação catalítica do eteno, levando a formação de etilenoglicol,⁶ e hidrogenação catalítica de olefinas.⁷ Porém, o alto ponto de fusão destes compostos, geralmente acima dos 100°C, limitou o seu uso prático.

No início da década de oitenta foram introduzidos os compostos cloreto de 1,3-dialquilimidazólios,⁸ capazes de formar misturas binárias com cloreto de alumínio com temperaturas de transição de fase bem inferiores às apresentadas pelos derivados do cátion piridínio. Por exemplo, a mistura formada com cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.Cl) e AlCl₃ com composição 67 mol% em alumínio, como mostrado no Esquema 2, apresenta ponto de fusão de -80°C. Estes novos compostos despertaram grande interesse no meio acadêmico, sendo estudados no domínio da eletroquímica,⁹ baterias, solventes para análise espectroscópica de compostos metálicos¹⁰ e como solventes e catalisadores para reações orgânicas catalisadas por ácidos.^{4,11,12,13}



Esquema 2

No início da década de noventa, misturas ternárias contendo cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl),¹⁴ tricloreto de alumínio e um composto alquilalumínio (AlR_xCl_{3-x}, sendo R um grupo alquila) foram introduzidas como solventes para a dimerização catalítica de olefinas em meio bifásico, utilizando catalisadores de níquel. Nestes trabalhos foram verificados excelentes resultados quanto às atividades e seletividades dos sistemas e fácil separação entre a fase orgânica, na qual encontram-se os produtos, e a fase iônica, a qual retém quase totalmente os catalisadores (>98%). No entanto a instabilidade destes sistemas à água limitou o seu uso.

Mais recentemente o nosso grupo de pesquisas introduziu novos compostos iônicos como o tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e o

hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆).¹⁵ Estes novos compostos apresentaram baixas temperaturas de transição para fase líquida (abaixo da temperatura ambiente), grande intervalo de temperatura em estado líquido (superior a 250°C) e baixas viscosidades.¹⁶ Estes novos materiais iônicos vêm sendo cada vez mais utilizados em diversos campos do conhecimento. Por exemplo, pode-se citar o seu uso como solventes em catálise bifásica,^{15,17,18,19,20,21,22,23} em eletroquímica,^{24,25} solventes para extração líquido-líquido,²⁶ solventes para reações orgânicas,¹¹ fase estacionária para cromatografia gasosa,²⁷ entre outros.

Uma característica peculiar destes novos materiais iônicos é a grande variação de suas propriedades físico-químicas tanto em função da natureza do ânion presente como dos substituintes alquila do anel imidazólio. Desta forma, as suas propriedades físico-químicas podem ser moduladas com a combinação adequada do ânion e dos substituintes alquila sobre o cátion. Na Tabela 1 encontram-se listadas algumas propriedades físico-químicas para diversos destes compostos onde são variados o ânion e os radicais alquila do cátion imidazólio.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas para alguns líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio.

R	X	Mp ^{a)} (°C)	η_{30} ^{b)} (P)	ρ_{30} ^{c)} (g mL ⁻¹)	K_{60} ^{d)} (S cm ⁻¹ 10 ⁻²)	EW ^{e)} (V)	Ref.
Et	BF ₄	15					28
<i>n</i> -Bu	BF ₄	-81	2,33	1,15	0,864	6,1	15,16,24
Et	PF ₆	60					29
<i>n</i> -Bu	PF ₆	-61	3,12	1,37	0,656	7,0	15,16,24
Et	AlCl ₄	-80				4,8 ^{f)}	9,30
<i>n</i> -Bu	AlCl ₄	-88	2,94	1,23	2,413		30

a) Mp= temperatura de transição de fase; b) η_{30} = viscosidade a 30°C; c) ρ_{30} = densidade a 30°C; d) K_{60} = condutividade elétrica a 60°C; e) EW= janela eletroquímica; f) para misturas com fração molar em AlCl₃ x= 0,5.

Estudos realizados com estes compostos em estado sólido,³¹ líquido^{32,33,34} e em solução³⁵ mostraram que tais líquidos iônicos não podem ser vistos como formados por espécies iônicas isoladas. Seqüências destas espécies organizadas

por diferentes tipos de interações parecem melhor caracterizar estes sistemas, mesmo em estado líquido. Dentre estas forças podem ser citadas as seguintes:³⁶

- forças de interação Coulombianas de longo alcance;
- efeitos de correlação angular devido à existência de ligações de hidrogênio;
- interações do tipo π -stacking (empilhamento π) entre anéis aromáticos;
- interações do tipo van der Waals entre cadeias, os quais se tornam importantes com o aumento da cadeia.

As diferenças nas propriedades destes materiais parecem ser o resultado do conjunto destas interações. Tentar entender este balanço de forças não é algo trivial, porém pode nos levar a um entendimento da natureza destes materiais e facilitar futuramente o planejamento e *design* de novos compostos com propriedades específicas para o uso desejado.

A presente Tese tem como objetivo avançar no estudo dos líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio, tanto no entendimento da natureza destes compostos como no seu uso em catálise bifásica.

Neste sentido, este trabalho pretendeu estudar algumas das interações presentes nos líquidos iônicos. Para tal, procedeu-se ao preparo e estudo das propriedades físico-químicas de novos sais fundidos, onde as espécies iônicas, e por tanto as interações presentes, foram variadas.

Outro aspecto do presente trabalho foi dar continuidade no estudo do potencial destes novos materiais iônicos em catálise bifásica, sendo testada a influência de propriedades como a solubilidade de compostos orgânicos nos líquidos iônicos no seu desempenho como meios reacionais.

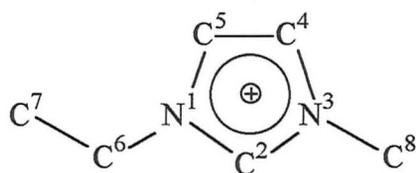
2 Revisão Bibliográfica

Os compostos orgânicos derivados do imidazol di-*N*-substituídos são sais de amônio quaternário aromáticos, conhecidos como sais fundidos ou líquidos iônicos. Como contra-íon, encontram-se descritos na literatura diversos ânions, tanto orgânicos como inorgânicos.

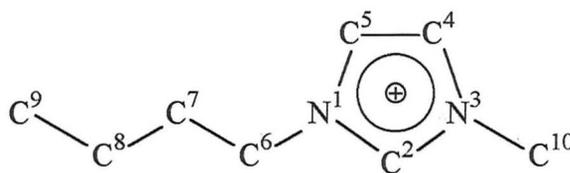
A presente revisão bibliográfica tem como objetivo discutir estes materiais iônicos. Neste sentido, o trabalho pretende revisar e discutir de forma sucinta a nomenclatura, estrutura, propriedades físico-químicas e uso destes materiais como solventes em catálise bifásica.

2.1 NOMENCLATURA E CLASSIFICAÇÃO

Na nomenclatura dos compostos derivados do imidazol di-*N*-substituído, convencionou-se chamar de posição 1 o nitrogênio com o substituinte de menor ordem alfabética e posição 3 o nitrogênio de maior ordem. A posição 6 é ocupada pelo carbono ligado ao N¹, e as posições seguintes são definidas para os carbonos do grupo alquila ligado na posição 1 em ordem de afastamento do nitrogênio. As posições do(s) carbono(s) do grupo alquila ligado à posição 3 são definidas pelo mesmo procedimento. Os hidrogênios são identificados pela mesma numeração do carbono ao qual estão ligados. No Esquema 3 são mostrados dois exemplos: os cátions 1-etil-3-metilimidazólio e 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.



1-etil-3-metilimidazólio



1-butil-3-metilimidazólio

Esquema 3

Neste trabalho, será adotado como critério de classificação dos compostos derivados do cátion imidazólio a natureza do ânion presente. Dentre os ânions descritos na literatura, pode-se verificar fundamentalmente quatro classes: os haletos, metálicos, não metálicos e orgânicos.

2.1.1 Haletos

Existem descritos na literatura inúmeros compostos iônicos derivados imidazólio com haletos como contra-íons, como por exemplo o cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio⁸ e brometo de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.³⁷ Estes compostos, no entanto, não possuem aplicações diretas devido às suas propriedades físico-químicas pouco interessantes. Seu uso é restrito como intermediários para a preparação de derivados contendo outros ânions e também como modelo para estudo da estrutura e interações destes compostos em estado sólido.

2.1.2 Metálicos

Diversos sistemas deste tipo foram descritos, como $M_aX_b^{-n}$ ($M = Al$,^{8,37} Ni e Co ,³⁸ Pd ,²² etc e $X = Cl, Br$). Estes compostos são formados através de misturas binárias de haletos de dialquilimidazólio e halogenetos metálicos. Por exemplo, em misturas contendo $AlCl_3$ e cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio verifica-se a coordenação do cloreto livre pelo alumínio levando a formação de diversos ânions do tipo $Al_cCl_d^{-n}$, dependendo da composição da mistura.

Também são descritas, porém mais raras, misturas ternárias, onde um terceiro componente é introduzido no sistema. Por exemplo, os sistemas ternários superácidos cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio/ $AlCl_3$ / $AlEt_2Cl$ ³⁹ e o cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio/ $AlCl_3$ / HCl .⁴⁰

2.1.3 Não metálicos

Neste grupo, o ânion apresenta um átomo central não metálico. Por exemplo PF_6 ,²⁹ BF_4 ,¹⁵ e NO_3 .²⁸

2.1.4 Orgânicos

São classificados nesta categoria diversos compostos formados por bases conjugadas de ácidos orgânicos, tais como carboxilatos, triflatos e amido. Por exemplo, os íons acetato,²⁸ trifluorometanosulfonato⁴¹ e bis(trifluorometilsulfonil)amido.⁴²

2.2 PREPARAÇÃO E MANUSEIO

A maneira mais utilizada para a preparação do haleto de 1,3-dialquilimidazólio envolve a reação entre dois haletos de alquila apropriados e imidazol, conforme apresentado na Figura 1. A primeira alquilação leva ao imidazólio *N*-monosubstituído, o qual é, na seqüência, quaternizado pela reação com um segundo haleto de alquila. Desta maneira, pode-se obter diversas combinações de substituintes no anel imidazólio.^{8,43}

A partir do haleto de 1,3-dialquilimidazólio, podem ser obtidos os líquidos iônicos por dois processos distintos:

- a) combinação direta do haleto de 1,3-dialquilimidazólio com um haleto metálico, rota (I) da Figura 1. Durante a preparação ocorre a coordenação direta do haleto livre pelo centro metálico, formando diversas espécies aniônicas, dependendo da composição inicial da mistura. Desta maneira são obtidos os sais halogenoaluminatos,⁸ halogenogaliatos,⁴⁴ entre outros;
- b) metátese do haleto de 1,3-dialquilimidazólio com um sal de metal do grupo I do ânion desejado, rota (II) da Figura 1. Alternativamente, este processo pode ser modificado utilizando-se diretamente os ácidos adequados com posterior neutralização, esquema (III) da Figura 1.¹⁵

Os sais derivados do 1,3-dialquilimidazólio são relativamente fáceis de manusear uma vez que a grande maioria são estáveis ao ar e a água, apesar de serem higroscópicos. Somente aqueles derivados que contém grupamentos altamente hidrolizáveis, como os halogenoaluminatos é que podem sofrer decomposição em presença de água.

Para os sais altamente higroscópicos, notadamente os haletos, ou ainda instáveis, é requerido um grande controle sobre a atmosfera durante o manuseio, sendo largamente utilizadas as técnicas de trabalho sob atmosfera inerte de tubos de Schlenk ou a de câmara seca.

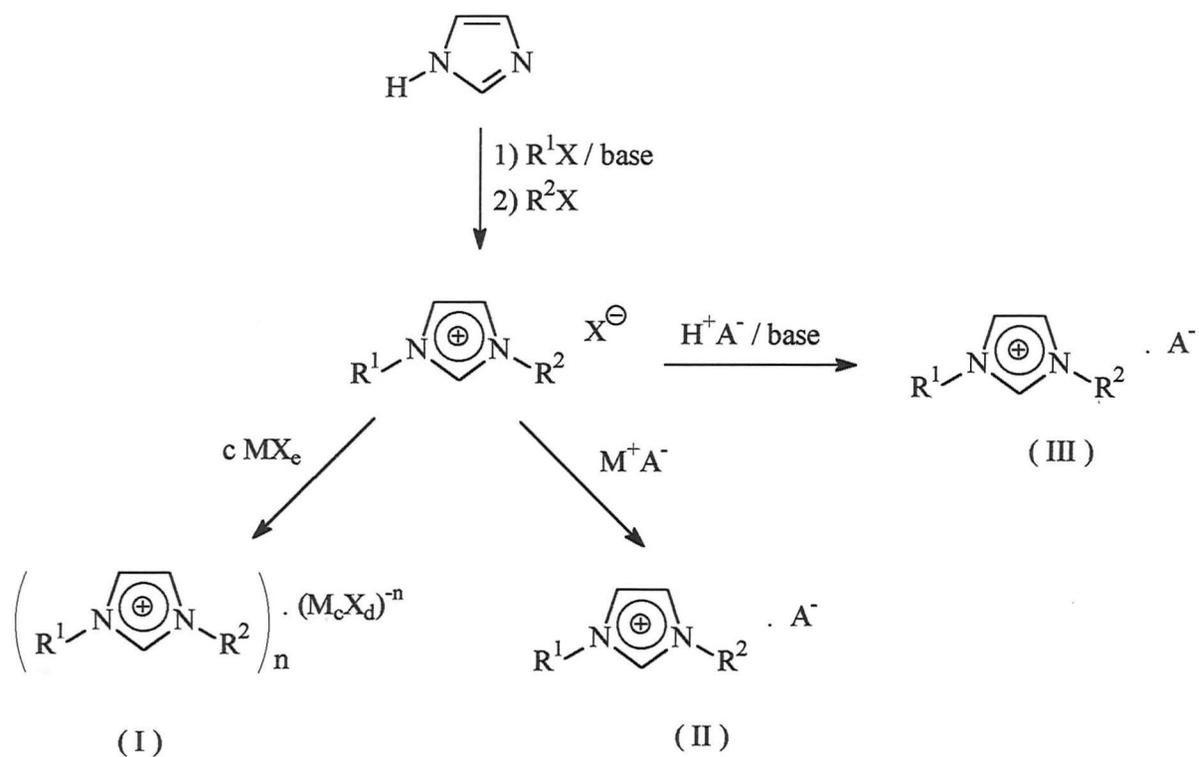


Figura 1. Rotas de preparação de sais derivados do cátion imidazólio.

2.3 ESTRUTURA

A natureza dos líquidos iônicos começou a ser estudada no início da década de oitenta usando como modelo o sistema AlCl_3 /cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.Cl), sendo os compostos mais estudados desta família.

A Figura 2 mostra o diagrama de fase sólido-líquido do sistema AlCl_3 /cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.Cl).⁴⁵ Observa-se no diagrama a formação de dois mínimos, nos quais a mistura apresenta-se líquida a temperaturas bem inferiores a ambiente (aproximadamente -60°C e -80°C).

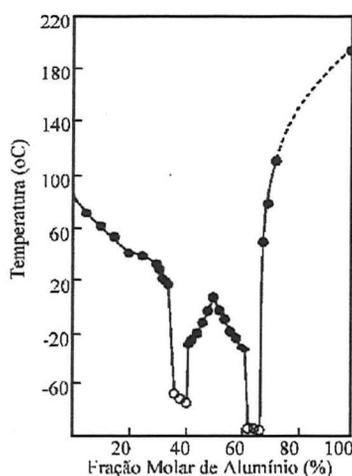


Figura 2. Diagrama de fase sólido-líquido do sistema AlCl_3 -EMI.Cl (figura reproduzida da referência 45).

Os sais do tipo halogeno-aluminatos apresentam características de doadores ou receptores de pares de elétrons dependendo da composição da mistura. Esta acidez de Lewis pode ser expressa pela fração molar em alumínio, dada pela Equação 1:

$$X = [\text{AlY}_3] / ([\text{AlY}_3] + [\text{RRI.Y}]) \quad \text{Equação 1}$$

onde AlY_3 é um trihalogeneto de alumínio e RRI.Y representa um halogeneto de 1,3-dialquilimidazólio.

Convencionou-se chamar de mistura neutra aquela que tem X igual a 0,5. Valores acima deste caracterizam um excesso de ácido de Lewis no sistema,

chamando-se portanto de sal ácido. Para valores de X inferiores a 0,5, por analogia, o sal é dito básico.⁴⁶

Osteryoung e colaboradores,⁴⁷ com base nos dados obtidos por espectroscopia Raman em sais halogeno-aluminatos que utilizam o cátion butilpiridínio, verificaram uma dependência entre a natureza das espécies aniônicas presentes e a fração molar em alumínio do sal. Enquanto que a espécie AlCl_4^- apareceu em sais básicos, neutros e pouco ácidos, o ânion Al_2Cl_7^- apareceu unicamente em sais ácidos.

Estes resultados levaram a propor, para sais básicos, essencialmente o equilíbrio mostrado na Equação 2:



Enquanto que para sais ácidos, ocorre o equilíbrio da Equação 3:



Para sais com o cátion EMI, Wilkes e colaboradores,⁴⁸ usando técnicas eletroquímicas, determinaram as constantes destes equilíbrios como sendo $K_{(2)} = 1,6 \cdot 10^{19}$ e $K_{(3)} = 1,6 \cdot 10^3$ para as equações 2 e 3, respectivamente. Com estes resultados, foi confeccionado um diagrama onde pode-se visualizar a variação na concentração das espécies iônicas presentes conforme a acidez do sal fundido. Este diagrama é apresentado na Figura 3.

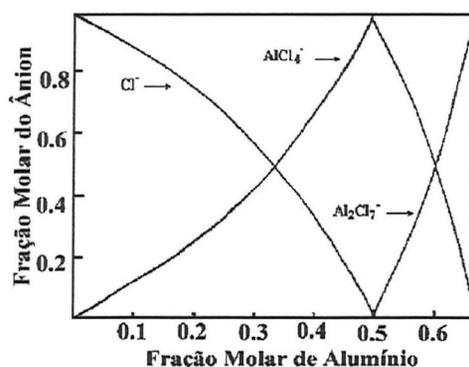


Figura 3. Distribuição das espécies aniônicas presentes no sistema $\text{AlCl}_3\text{-EMI.Cl}$ com a variação da composição (figura reproduzida da referência 48).

Com estudos de RMN de ^1H e ^{13}C em sais fundidos $\text{AlCl}_3\text{-EMI}\cdot\text{Cl}$, Wilkes e colaboradores verificaram uma dependência entre o deslocamento químico e a acidez do sal,^{30,32} conforme mostrado na Figura 4. Os autores sugeriram o modelo apresentado na Figura 5, para descrever o sistema e suas interações iônicas. O sal é descrito como uma cadeia oligomérica, onde cátions e ânions estão arranjados alternadamente. As séries 1, 2 e 3 da Figura 5 representam as seqüências possíveis de serem encontradas em sais básicos. Já as séries 3, 4 e 5 representam as possibilidades em meio ácido.

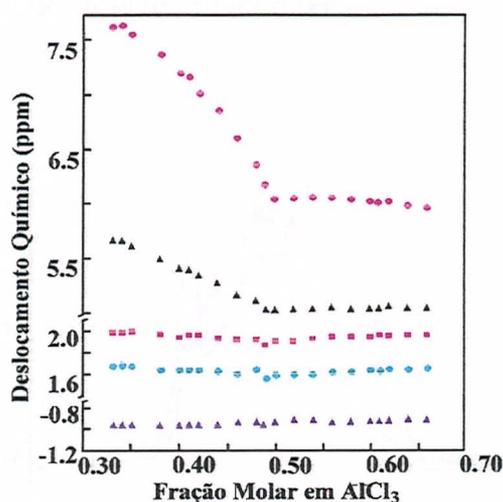


Figura 4. Variação do deslocamento químico com a acidez do meio em RMN de ^1H (figura reproduzida da referência 30). Legenda: \bullet , H^2 ; \blacktriangle , H^4 e H^5 ; \blacksquare , H^6 ; \bullet , H^8 ; \blacktriangle , H^7 .

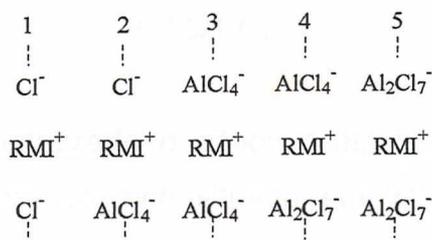


Figura 5. Modelo de Wilkes para a estrutura de sais fundidos (figura reproduzida da referência 30).

A atribuição das bandas nos espectros de infravermelho (IV) do cátion EMI em sais halogeno-aluminatos foi descrita por Osteryoung e Tait.³³ Neste trabalho, os

autores verificaram uma variação dos espectros conforme a concentração do sal fundido para misturas básicas. Para as misturas ácidas, verificaram uma total sobreposição dos espectros para uma ampla faixa de composições ($X = 0,50$ até $X = 0,65$). Para sais básicos ($X = 0,23$ até $X = 0,47$) verificaram a formação de um ponto isobéstico em 3103 cm^{-1} , conforme mostrado na Figura 6. Com o incremento na basicidade verificou-se uma diminuição na intensidade da banda de estiramento C-H aromático (3167 cm^{-1}) e o surgimento de uma banda larga com picos em 3052 e 3017 cm^{-1} . Este segundo conjunto de picos foi associado aos estiramentos C-H de anéis aromáticos afetados por ligações tipo ligações de hidrogênio entre o cloreto e o hidrogênio ligado ao C2 do anel imidazólio (H^2).

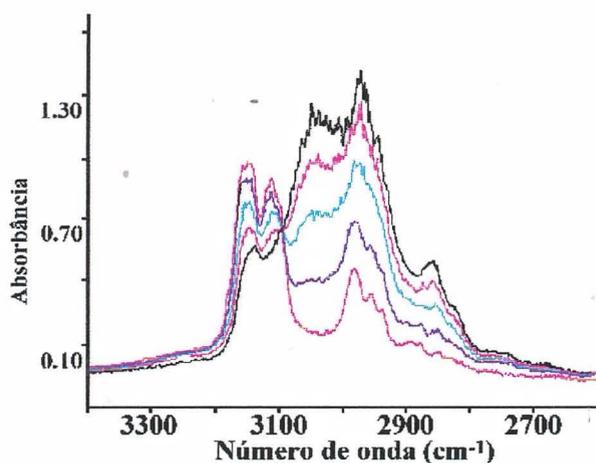


Figura 6. Ponto isobéstico na região de estiramento C-H aromático encontrado por Osteryoung e colaboradores para o sal $\text{AlCl}_3/\text{EMI.Cl}$ (figura reproduzida da referência 33). Legenda: $\text{AlCl}_3/\text{EMI.Cl} = 0,40/1 (-)$; $0,55/1 (-)$; $0,70/1 (-)$; $0,85/1 (-)$; $0,95/1 (-)$.

Posteriormente foi sintetizado o cátion 1-etil-2,3-dimetilimidazólio,³⁴ sendo verificado o desaparecimento do pico situado em 3118 cm^{-1} , atribuído ao H^2 . Variando a basicidade de $X = 0,50$ para $X = 0,33$, foi verificado o aparecimento da mesma banda larga descrita anteriormente. Estes resultados permitiram afirmar que o cloreto realiza ligações de hidrogênio também com os outros hidrogênios do anel (H^4 e H^5).

Dymek e colaboradores³¹ por difração de raios-X descrevem o EMI.Cl como sendo uma estrutura oligomérica, onde o cloreto está ligado ao cátion por ligações

de hidrogênio. Na Figura 7 aparece a estrutura do sal descrita por Dymek. Nela aparecem cadeias oligoméricas onde os íons estão arranjados alternadamente e ligados por interações do tipo ligações de hidrogênio. Em cada cadeia os anéis do imidazólio ocupam o mesmo plano. Estas cadeias estão, alternadamente, posicionadas perpendicularmente entre si e também interligadas por ligações de hidrogênio. Os autores estendem esta estrutura para o estado líquido através de estudos de IV do EMI.Cl cristalino e fundido a 90°C. Foi verificado que, em ambos os casos, aparece a banda larga na região aromática encontrada para os sais halogeno-aluminatos em composições básicas.

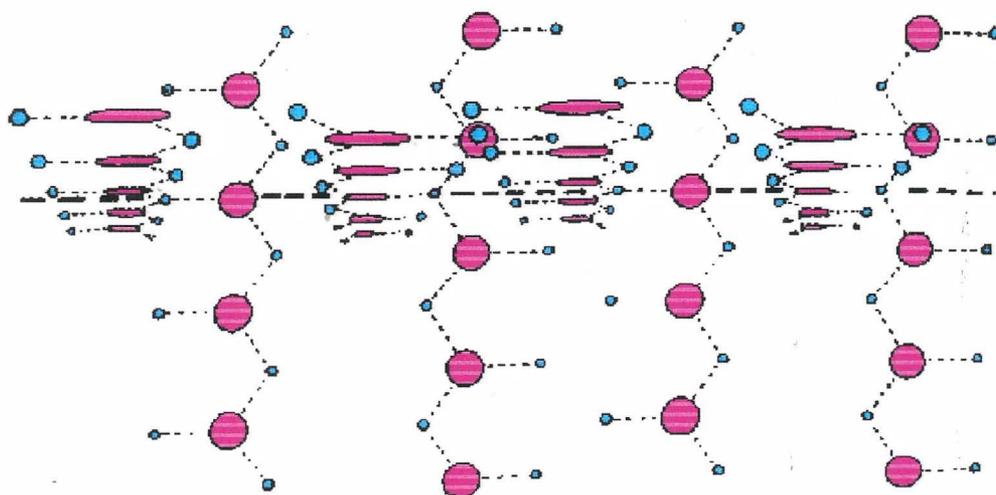


Figura 7. Modelo de Dymek para a estrutura do sal EMI.Cl; em azul o ânion cloreto e em lilás o cátion 1-etil-3-metilimidazólio (figura reproduzida da referência 31).

Posteriormente, Welton e colaboradores⁴⁹ refinaram os dados de Dymec para o sal EMI.Cl e verificaram que existem quatro tipos diferentes de distribuição em torno dos cloretos na rede cristalina. Segundo estes autores, o cloreto pode estar interagindo das seguintes maneiras: (a) ligado a um H⁴ de um cátion e ao H² de outros dois cátions; (b) ligado a um H² de um cátion e ao H⁴ de outros dois cátions; (c) ligado a um H⁴ de um cátion e ao H⁵ de outros dois cátions; ou (d) ligado a um H² de um cátion e ao H⁵ de outros dois cátions.

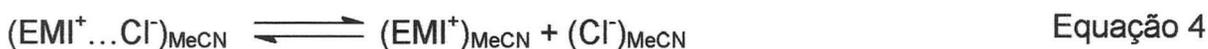
Estes autores também sintetizaram os derivados EMI.Br e EMI.I e verificaram, através da caracterização cristalográfica, que as estruturas cristalinas são similares a do EMI.Cl. Entretanto, neste caso, só existe um tipo de ânion, que está ligado a

três diferentes cátions, sendo uma ligação com H⁴, uma ligação com H⁵ e outra com H². Este comportamento leva a uma estrutura que pode ser considerada mais organizada que a do composto análogo EMI.Cl.⁴⁹

Estruturas cristalinas similares foram encontradas posteriormente para os sais EMI.X (X = NO₃, NO₂, SO₄.H₂O, PF₆).^{28,29}

Estes resultados levam a supor que todos os líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio possuem na sua estrutura cadeias oligoméricas formadas alternadamente por cátions e ânions unidos por interações fracas. Estas cadeias encontram-se arranjadas tridimensionalmente. Os resultados também sugerem que estas estruturas, ao menos parcialmente, também são mantidas quando estes materiais iônicos encontram-se em estado líquido.

Já em solução, foi descrito que o cátion 1-etil-3-metilimidazólio forma ligações de hidrogênio fortes (através de H², H⁴ e H⁵) com os íons cloreto e brometo em solventes de polaridade moderada.³⁵ Através de estudos de condutometria,³⁵ foi mostrado que, a solvatação do composto EMI.Cl em acetonitrila pode ser descrita como um equilíbrio entre o par iônico de contato e o par iônico dissociado; conforme a Equação 4:



A baixas concentrações prevalece a forma dissociada e, a altas concentrações prevalece a forma associada.

Resultados obtidos por RMN ¹H em acetonitrila deuterada (Figura 8)³⁵ mostram que as interações cátion-ânion ocorrem para todos os hidrogênios do anel imidazólio, sendo mais pronunciados para o H². O efeito da variação do deslocamento químico decresce na ordem Cl>Br>I, estando de acordo com a habilidade do ânion em formar ligações de hidrogênio. A medida que a solução é concentrada, o equilíbrio é deslocado para a direita e, conseqüentemente, observa-se um deslocamento para mais alta freqüência dos sinais de H², H⁴ e H⁵.

Estes resultados claramente sugerem que estes materiais iônicos mantêm em solução, ao menos parcialmente, as interações verificadas em estado sólido.

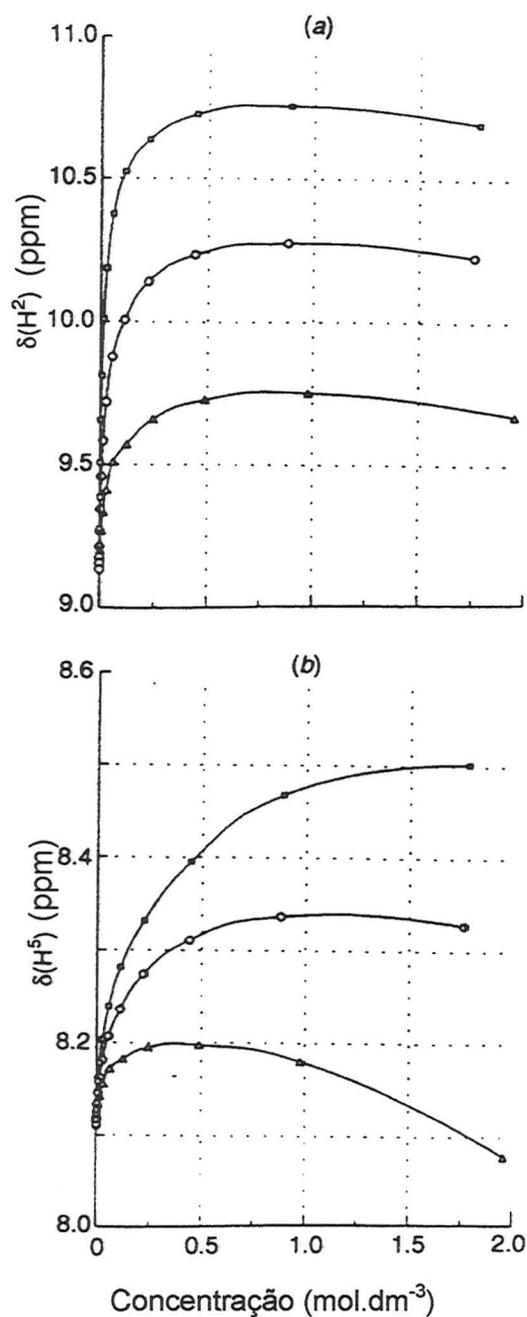


Figura 8. Efeito da concentração sobre o deslocamento químico para o EMI.X em CD₃CN. X=Cl (■), Br (●) e I (▲). (a) H₂ (b) H₅.³⁵

2.4 PROPRIEDADES

Os líquidos iônicos derivados do 1,3-dialquilimidazólio apresentam uma grande variação nas suas propriedades físico-químicas em função do ânion e dos substituintes presentes no anel imidazólio (ver Tabela 1). Devido a grande complexidade destes compostos torna-se difícil estabelecer correlações entre a estrutura e as propriedades. Porém é possível tentar delimitar algumas tendências, para o qual torna-se necessário entender a natureza das forças envolvidas.

A seguir, são discutidas as principais forças de interação nos líquidos iônicos e na seqüência algumas propriedades físico-químicas destes.

2.4.1 Forças de Interação Envolvidas nos Líquidos Iônicos.

2.4.1.1 Forças de interação Coulombianas de longo alcance.

As forças de interação entre as moléculas do líquido podem ser determinadas pela resultante entre as forças de atração e repulsão entre cada molécula e as moléculas vizinhas. Esta força resultante pode ser entendida como uma função da distância entre as moléculas.⁵⁰

2.4.1.2 Efeitos de correlação angular devido à existência de ligações de hidrogênio.

As ligações de hidrogênio (C-H...Y) são ligações fracas que envolvem interpenetração do orbital σ^* vazio do C-H com um orbital π preenchido de um grupo Y. A magnitude da integral interpenetração deve ser uma função tanto da distância e orientação destes dois orbitais, sendo mostrado por cálculos teóricos que a geometria C-H...Y linear é a mais estável.⁵¹

Num caso simples, a integral pode ser expressa pelo ângulo (θ), formado pela intercessão do eixo C-H com o eixo do orbital p, e pela distância (d), conforme mostrado na Figura 9(a). Quando o grupo C-H se aproxima coaxialmente da direção perpendicular ao plano p como na Figura 9(b), a energia de estabilização atinge o valor máximo.⁵¹

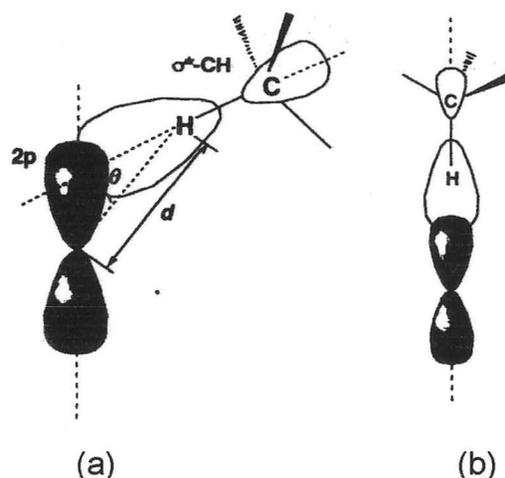


Figura 9. Arranjo geométrico da interação C-H...Y (Lóbulos grifados e não grifados representam orbitais preenchidos ou vazios, respectivamente). (a) aproximação não coaxial; (b) aproximação coaxial. (Reproduzido da referência 51).

2.4.1.3 Interações do tipo empilhamento π entre anéis aromáticos.

O empilhamento de anéis aromáticos (anéis elétron-deficientes *versus* anéis ricos em elétrons) foi mostrada como sendo uma força decisiva no processo de empacotamento para inúmeros compostos. O empilhamento π/π é favorecido somente quando os anéis aromáticos adotam posições paralelas com os centróides alinhados.⁵¹

Por ser o imidazólio um cátion aromático, esta interação é bastante relevante para o empacotamento dos líquidos iônicos aqui descritos. Neste sentido, alguns autores mostraram algumas evidências deste tipo de interação em certos compostos derivados do cation imidazólio mesmo quando em solução.⁵²

2.4.1.4 Interações do tipo van der Waals entre cadeias alifáticas.

A força de dispersão ou van der Waals, é a mais fraca entre todos os tipos de forças de interação secundários. Ela provém de flutuações de cargas provocadas pela proximidade de moléculas, independente da sua polaridade e produz uma atração não específica. Este tipo de interação torna-se, nos derivados do cátion dialquilimidazólio, mais importante com o aumento linear das cadeias alquilas.⁵³

2.5 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

2.5.1 Transição de Fase

O estudo das temperaturas de transição de fase dos sais mostra que estes sistemas apresentam grande dificuldade em cristalizar, permanecendo sob forma de líquidos meta-estáveis, o que pode induzir a erros na determinação precisa dos pontos de fusão. Um caso típico é o do sal brometo de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, o qual é sólido cristalino com ponto de fusão de 76°C⁵⁴ mas foi inicialmente descrito como sendo um líquido viscoso.⁵²

Na Tabela 2 estão relacionadas as temperaturas de transição de fase de diversos compostos à base do cátion 1-alquil-3-metilimidazólio, onde o substituinte alquila consiste num radical orgânico linear.

Tabela 2. Temperaturas de transição de fase para compostos com cátions do tipo 1-alquil-3-metilimidazólio e o ânion X.

Substituinte alquila	Temperatura de transição de Fase (°C)			
	Ânion			
	Cl	Br	BF ₄	PF ₆
Me	125 ³⁰	-	103,4 ⁵⁵	-
Et	84 ³⁰	77 ³⁵	15 ^{28,55}	65 ⁵⁶
<i>n</i> -Pr	66 ³⁰	-	-14 ⁵⁵	-
<i>n</i> -Bu	65 ³⁰	61 ⁵⁴	-71 ^{55,15}	10 ¹⁵
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	50 ⁵³	-	30/39 ⁵⁵	60 ⁵⁶
<i>n</i> -C ₁₄ H ₂₉	57 ⁵³	-	42/130 ⁵⁵	74/77 ⁵⁶
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃	60 ⁵³	-	50/182 ⁵⁵	75/125 ⁵⁶
<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇	77 ⁵³	-	67/215 ⁵⁵	80/165 ⁵⁶

*Pontos de transição de fase obtidas da literatura; (-) valor não disponível na literatura.

Analisando-se a série com contra-íon cloreto da Tabela 2, nota-se que a temperatura de transição de fase depende do tamanho da cadeia alquila. Num primeiro momento, verifica-se um decréscimo acentuado do ponto de fusão do sal com o número de carbonos. Porém, quando o número de carbonos torna-se muito

elevado (acima de 12), nota-se uma leve tendência de aumento na temperatura de transição.

O decréscimo inicial no ponto de fusão com o aumento da cadeia pode ser explicado pelo aumento nos graus de liberdade do grupo alquila, provocando distúrbios na célula cristalina e dificultando seu empacotamento. Porém, para cadeias laterais com mais de 12 carbonos, começa a aparecer o fenômeno de formação de mesofases, sendo gerados cristais líquidos. Este fenômeno sugere que interações fracas do tipo dipolo induzido começam a orientar as cadeias levando a sistemas altamente organizados,⁵³ conforme mostrado na Figura 10.

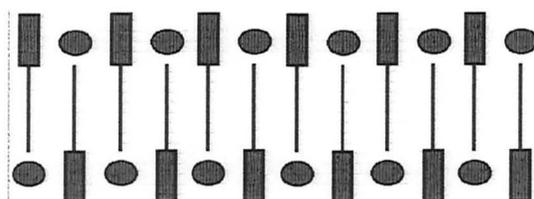


Figura 10. Estrutura proposta para o arranjo de sais fundidos com cadeia alquila superior a 12 átomos de carbono,⁵³ onde os retângulos representam os anéis do imidazólio, as linhas as cadeias alquila e os círculos os ânions.

Esta tendência a formar mesofases também foi verificada para outros compostos derivados do 1-alkil-3-metilimidazólio utilizando os ânions hexafluorofosfato⁵⁶ e tetrafluoroborato.⁵⁵ Na Figura 11 são apresentadas as estruturas dos sais hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio e 1-dodecil-3-metilimidazólio.⁵⁶ Para ambos os compostos, a estrutura consiste em contatos interiônicos dominados por forças coulômbicas entre cátion e ânion, com ligações de hidrogênio fracas. É interessante salientar que a cadeia alquila possui uma distorção próxima ao anel do cátion, adquirindo uma conformação curva. No caso do composto com substituinte dodecil, verifica-se um alinhamento dos cátions via interações do tipo van der Waals entre as cadeias alquilas, conforme pode ser visto na Figura 11(c). Já no caso do composto com substituinte etila (Figura 11(a)), este alinhamento não foi verificado.

Na Tabela 3 encontram-se listadas as temperaturas de transição de fase para os poucos compostos com substituintes lineares iguais disponíveis na literatura. Fica difícil estabelecer alguma tendência dado ao baixo número de exemplos, porém

pode-se dizer que os pontos de fusão dos sais 1,3-dialquilimidazólio são menores que os análogos 1-alkil-3-metilimidazólio. Pode-se racionalizar este fato pelo ainda maior número de graus de liberdade das cadeias nestes compostos.

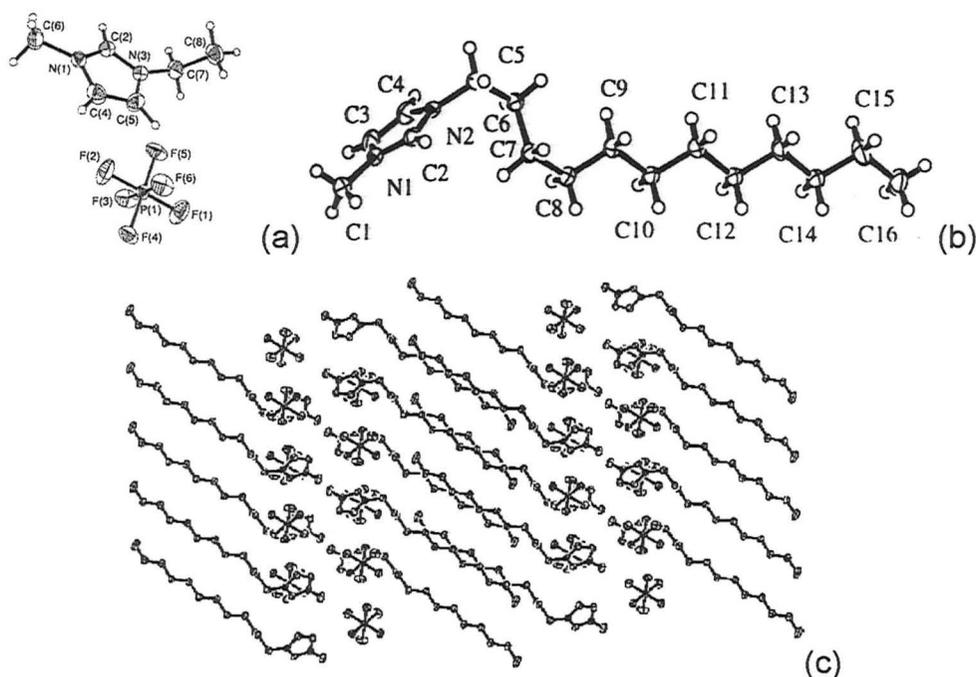


Figura 11. Diagramas Ortep para os compostos hexafluorofosfato de (a) 1-etil-3-metilimidazólio e (b) 1-dodecil-3-metilimidazólio. (c) Alinhamento de cadeias alquílicas no sal hexafluorofosfato de 1-dodecil-3-metilimidazólio.⁵⁶

Tabela 3. Temperaturas de transição de fase para compostos com cátions do tipo 1,3-dialquilimidazólio e o ânion X.

Substituinte alquila	Ponto de fusão (°C)		
	X= Cl	X=Br	X=PF ₆
Me	125 ³⁰ , 72 ⁵²	-	-
<i>n</i> -Bu	55 ³⁰ , 60 ⁵⁷	-	-
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃	31/151 ⁵⁸	46/143 ⁵⁸	62/103 ⁵⁸

Valores obtidos da literatura; (-) valor não disponível na literatura.

Por outro lado, a influência do ânion na temperatura de fusão destes compostos também pode ser percebida para os diferentes sais obtidos com o cátion 1,3-dialquilimidazólio, como pode ser visualizado na Tabela 4. Este efeito pode ser atribuído à diferença nas estruturas dos ânions, as quais devem determinar

diferentes estruturas de células. Esta hipótese é bastante aceitável se levadas em conta as diferenças no número de posições disponíveis para formar interações do tipo ligações de hidrogênio nos diferentes ânions.

Tabela 4. Temperaturas de transição de fase para compostos com cátions do tipo 1-
alquil-3-metillimidazólio e o ânion X.

Ânion	Ponto de fusão (°C)	
	R = Et	R = <i>n</i> -Bu
Cl	84 ⁴⁹	69 ³⁰
Br	81 ⁴⁹	60 ⁵⁴
I	81 ⁴⁹	-
BF ₄	15 ²⁸	-80 ²⁹
PF ₆	59 ²⁹	10 ²⁹

Valores obtidos da literatura; (-) valor não disponível na literatura.

Variando-se os íons haleto, deveríamos esperar um aumento no ponto de fusão com o aumento na eletronegatividade do ânion (do iodo para o cloro, devido a formação de ligações de H e maior atração eletrostática) e com a massa do ânion (do cloro para iodo, devido a interações de van der Waals). Porém, observa-se que estes estão bastante próximos, o que pode estar indicando que os parâmetros anteriores estão sendo compensados. Por outro lado, a diferença na força de atração que deveria tornar o cloreto com maior ponto de fusão pode estar sendo compensada por fatores de empacotamento da célula, impostos pelo tamanho dos íons haleto. Este fator fica claro ao analisar as estruturas adotadas pelos sais no estado sólido (ver discussão sobre a estrutura dos líquidos iônicos).

2.5.2 Densidade.

A densidade dos sais 1,3-dialquilimidazólio em função da temperatura podem ser ajustadas por retas como a Equação 5:

$$\rho = a + b(t-60)$$

Equação 5

onde a e b são constantes e t é a temperatura em °C.*

Wilkes e colaboradores³⁰ observaram uma linearidade entre a variação das densidades com o aumento do número de carbonos no radical alquila da posição 1 do anel imidazólio e com a fração molar em alumínio. Foi observado que com o aumento no comprimento da cadeia alquílica, o que implica num aumento na massa do cátion, tem-se uma diminuição na densidade, Figura 12. Já aumentando-se a fração molar em alumínio, ou seja, aumentando o peso do ânion, tem-se um aumento na densidade. Isto pode ser explicado tendo em vista que, como discutido anteriormente, o aumento na cadeia alquílica aumenta os graus internos de liberdade rotacional diminuindo o empacotamento entre as espécies iônicas. Já ao passar de cloreto a espécies $AlCl_4$, Al_2Cl_7 , etc, não se alteram significativamente as forças de interação, tendo-se apenas um aumento na massa molar e manutenção do empacotamento das espécies, e com isto um aumento esperado na densidade.

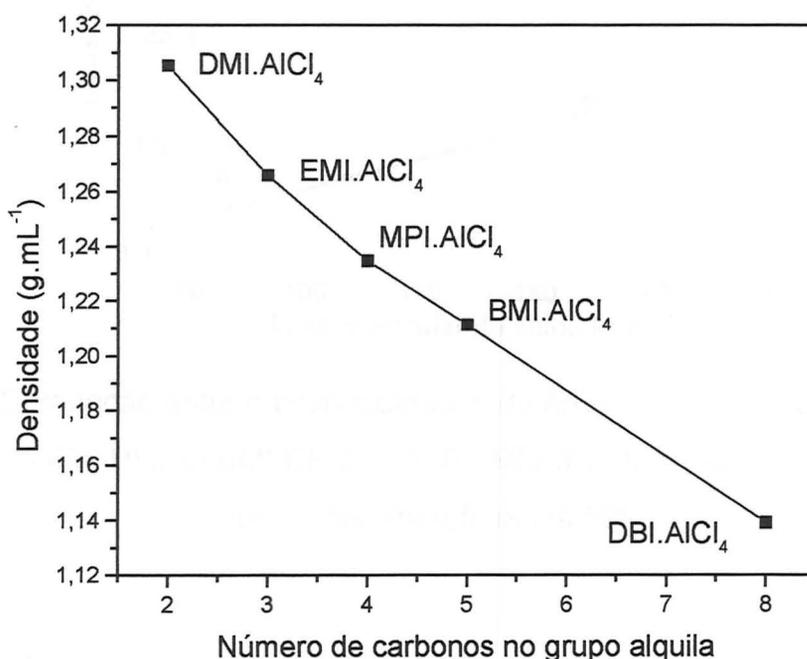


Figura 12. Dependência da densidade a 60°C com o aumento na cadeia dos substituintes presentes no anel imidazólio (Reproduzido da referência 30).

* Equação proposta por Wilkes,³⁰ mas deve ser observado que a equação de caráter geral é $\rho = a' + bt$ e $a' = a - 60b$.

Na Figura 13 estão relacionadas as densidades, a 30°C, de sais formados com o cátion BMI e diversos ânions.⁵⁹ Como pode ser visualizado, nos sais contendo os ânions BF_4^- ($d_{30} = 1,17 \text{ g.mL}^{-1}$), CF_3SO_3^- ($d_{30} = 1,22 \text{ g.mL}^{-1}$) e AlCl_4^- ($d_{30} = 1,23 \text{ g.mL}^{-1}$) também existe uma correlação entre a densidade do sal e o peso molecular do ânion. A exceção, o ânion PF_6^- ($d_{30} = 1,37 \text{ g.mL}^{-1}$) apresenta uma densidade bem acima da esperada, o que pode ser explicado pelo maior empacotamento das espécies, responsável pela diminuição do volume específico do sal.

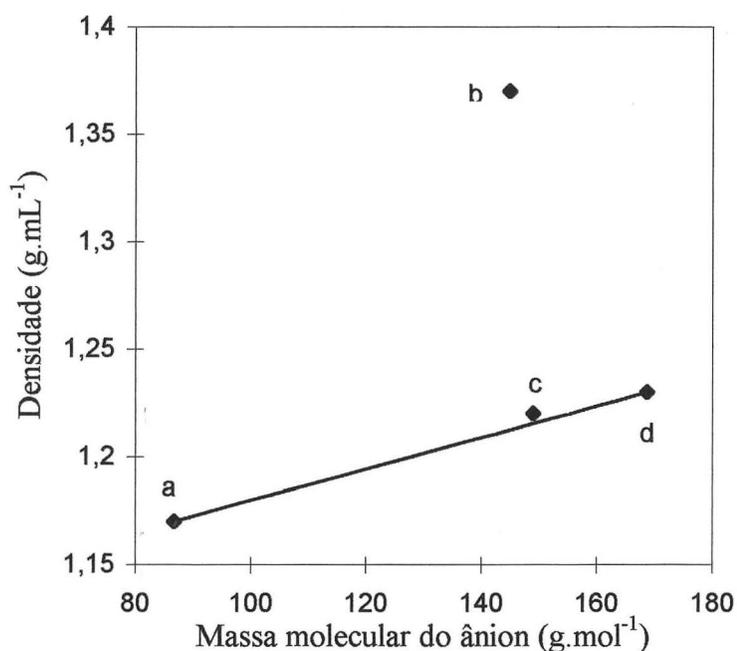


Figura 13. Correlação entre o peso molecular do ânion e a densidade do sal: a) BMI. BF_4 ; b) BMI. PF_6 ; c) BMI. CF_3SO_3 e d) BMI. AlCl_4 . Valores para $T = 30^\circ\text{C}$ (Reproduzido da referência 59)

2.5.3 Viscosidade

A viscosidade absoluta (η) em sais derivados do cátion imidazólio podem ser ajustadas por curvas como a Equação 6:

$$\ln(\eta) = k_\eta/(T/T_0) + 0,5\ln(T) + \ln A_\eta$$

Equação 6

onde A_η é um fator dependente da escala na qual a viscosidade absoluta é expressa, T_0 é a temperatura de transição vítrea 'ideal' e k_η é uma constante característica do material.³⁰

A estrutura do cátion influencia bastante na viscosidade dos líquidos iônicos, Mantendo-se o mesmo ânion e variando o comprimento do substituinte alquila verificou-se um aumento na viscosidade, Este aumento foi relacionado com o aumento em interações do tipo van der Waals entre estas cadeias.

A Tabela 5 apresenta os valores das viscosidades dos sais BMI.X, para X = BF₄, PF₆ e CF₃SO₃, determinadas a 30°C.⁵⁹ As viscosidades destes sais encontram paralelo nas conclusões obtidas para as temperaturas de transição de fase. Quanto maior a intensidade das interações tipo ligação de hidrogênio, as espécies estarão mais fortemente coordenadas as células cristalinas. Isto acarreta uma maior dificuldade de difusão das espécies ao longo da rede cristalina, fazendo com que a viscosidade do mesmo aumente,

Tabela 5. Valores encontrados para a viscosidade (η) dos compostos iônicos BMI.X, para T = 30°C.⁵⁹

X	η (Poises)
PF ₆	3,12
BF ₄	2,33
CF ₃ SO ₃	1,27

2.5.4 Condutividade.

Os pontos experimentais obtidos para a condutividade específica dos sais tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio e hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio podem ser ajustados por curvas como mostrado na Equação 7:

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1(t-60) + \kappa_2(t-60)^2$$

Equação 7

onde κ_0 , κ_1 e κ_2 são constantes e t é a temperatura em °C. †

Já a condutividade equivalente pode ser ajustada por curvas como a Equação 8:

$$\Lambda = A_{\Lambda} T^{-1/2} \exp[-k_{\Lambda}/(T-T_0)] \quad \text{Equação 8}$$

onde A_{Λ} é um fator dependente da escala na qual a condutividade específica é expressa, T_0 é a temperatura de transição vítrea 'ideal' e k_{Λ} é uma constante característica do material.³⁰

A relação entre a condutividade e a estrutura dos líquidos iônicos demonstrou ser inversa à observada para a viscosidade. Ou seja, se aumentarmos as interações do tipo van der Waals entre as cadeias alquílicas ou ligações de hidrogênio entre as espécies iônicas teremos uma diminuição na sua condutividade. Estas observações tornam-se bastante evidentes se levarmos em conta que ao aumentarmos as interações dificultaremos a mobilidade das espécies iônicas.

Outro fator determinante na condutividade dos líquidos iônicos é o tamanho das espécies iônicas. Foi verificado que compostos iônicos com espécies iônicas pequenas tendem a ser mais condutivos que compostos com espécies maiores.¹⁶

2.5.5 Potenciais de oxiredução.

Na Tabela 6 estão relacionados os potenciais redox encontrados para os sais com cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio e ânions BF₄ e PF₆ sobre diferentes eletrodos.²⁴ Os potenciais limites de decomposição anódico estão relacionados com a oxidação do ânion, enquanto que o limite catódico com o cátion. Os valores absolutos encontrados para os limites anódicos e catódicos destes líquidos iônicos são sempre maiores para o ânion PF₆. Este resultado pode ser explicado pela maior interação do ânion PF₆ com o cátion, a qual deve conferir maior estabilidade eletroquímica ao composto. O maior potencial limite anódico verificado para o PF₆

† Esta equação foi proposta por Wilkes,³⁰ porém pode-se fazer considerações para as constantes de ajustamento semelhantes às efetuadas na nota de rodapé da pag. 24.

também esta relacionado com a maior estabilidade eletroquímica deste quando comparado ao BF_4 .

Tabela 6. Potenciais limites de decomposição eletroquímica dos sais BMI.BF_4 e BMI.PF_6 sobre os diferentes eletrodos estudados. Velocidade de varredura = 50 mV.s^{-1} , $T = 30^\circ\text{C}$, $\omega = 1000 \text{ r.p.m.}^{24}$

Eletrodo	Limite Anódico		Limite Catódico	
	BMI.BF_4	BMI.PF_6	BMI.BF_4	BMI.PF_6
Tungstênio	4,50	$>5,00^a$	-1,60	-2,10
Carbono vítreo	3,65	3,85	-1,80	-2,50
Ouro	2,35	3,45	-1,85	-2,50
Platina	3,00	3,40	-1,60	-2,30

^a Limite de potencial de operação do equipamento.

2.6 USO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS COMO SOLVENTES PARA CATÁLISE BIFÁSICA

O uso de sistemas bifásicos em transformações catalíticas de substratos orgânicos tem-se mostrado como excelente alternativa aos processos catalíticos homogêneos, ou moleculares, e heterogêneos.⁶⁰ O grande atrativo dos processos bifásicos reside no fato que estes mantêm atividades e seletividades comparáveis às dos processos homogêneos e aliam a estas qualidades a possibilidade de reutilização dos catalisadores, de forma análoga ao que ocorre em processos heterogêneos.

Na Figura 14 pode ser visualizado um esquema geral de um processo catalítico bifásico. Nestes sistemas, dois líquidos imiscíveis, um contendo o catalisador e o outro o(s) substrato(s), são colocados em contato. A reação catalítica ocorre então das fases, nas duas ou ainda na interface destas.⁶¹ No final da reação ocorre separação das fases, sendo o catalisador encontrado dissolvido em uma delas e os produtos na outra, podendo então haver reutilização da fase que contém o catalisador.

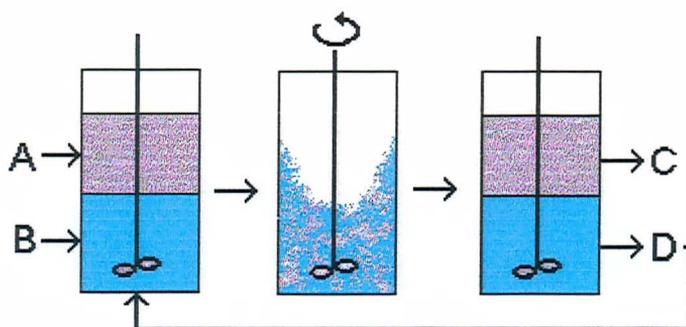
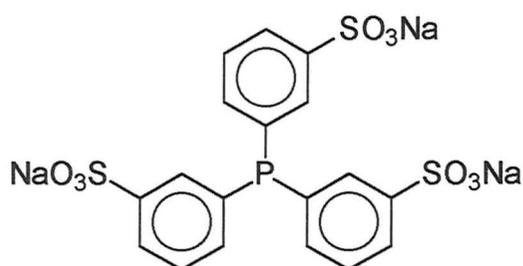


Figura 14. Processo catalítico bifásico. (A) líquido 1, contendo o substrato; (B) líquido 2, contendo o catalisador; (C) líquido 1, contendo o produto; (D) líquido 2 contendo o catalisador.

O princípio da catálise bifásica tem sido empregado em grande número de processos, nos quais os pesquisadores tentam adaptar catalisadores organometálicos conhecidos em processos moleculares. Como solventes são utilizados a água, compostos orgânicos polares e, mais recentemente, líquidos iônicos.

No caso do uso da água como solvente, a baixa solubilidade e instabilidade da maioria dos compostos organometálicos neste solvente foram resolvidos com a utilização de ligantes que apresentam características de surfactantes, como a tri-*m*-sulfonilfenilfosfina trisódica (TPPTS),⁶⁰ a qual pode ser vista no Esquema 4. Estes sistemas, porém, apresentam diversos problemas tais como a formação de emulsões e/ou ocorrência de dificuldades de transferência de massa entre as fases, o que conduz à necessidade (indesejável) de utilização de co-solventes orgânicos.⁶²



Esquema 4

O uso de solventes orgânicos polares, como os poliálcoois e os compostos perfluorados, surgiu como alternativa ao uso da água. Um dos exemplos mais conhecidos é o do processo SHOP para produção de α -olefinas a partir de etileno utilizando catalisadores de níquel (com ligantes fosfinoenolato ou carboxilato) que utiliza como solvente o butanodiol.⁶³ Mais recentemente, foram introduzidos os compostos perfluorados como solventes para inúmeros processos catalíticos bifásicos, como a hidroformilação, oxidação e oligomerização de olefinas.^{60,64,65,66} Entre tanto, estes sistemas que utilizam solventes orgânicos polares apresentam diversas limitações.⁶⁷ Dentre os principais problemas aparecem a formação de emulsões, que compromete a separação dos produtos no final da reação, e o fato de que os complexos de metais de transição, à exemplo dos processos aquosos, precisam conter ligantes especiais para que ocorra a completa solubilização e evitar extração dos mesmos pelos produtos.

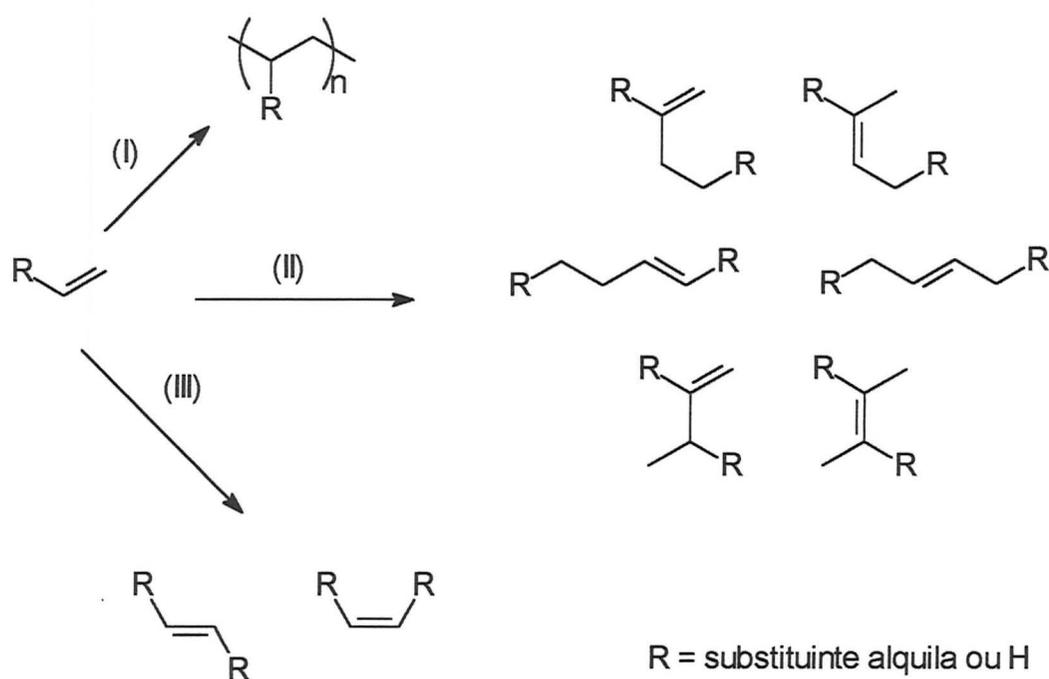
Apesar dos líquidos iônicos serem usados como solventes para catalisadores desde a década de 70,^{6,7} foi somente com o desenvolvimento recente de novos líquidos iônicos,^{15,39} com ampla gama de propriedades físico-químicas, que estes compostos se transformaram numa boa alternativa como solventes para sistemas bifásicos. Entre as vantagens destes sistemas iônicos podem ser citados: a sua alta

densidade, que facilita a separação de compostos orgânicos, e boa solubilidade dos complexos organometálicos conhecidos em sistemas homogêneos, dispensando o *design* de ligantes especiais. A seguir será apresentada uma revisão dos principais sistemas bifásicos descritos na literatura que utilizam líquidos iônicos.

2.6.1 Reações Envolvendo Formação de Ligação C-C

2.6.1.1 Sistemas Ziegler-Natta

Um dos sistemas mais consagrados na catálise homogênea para a formação de ligações carbono-carbono catalisada por metais de transição é o processo Ziegler-Natta.⁶³ Com tais sistemas ocorre o acoplamento de olefinas assistido por um complexo de metal de transição na presença de um agente alquilante, geralmente um composto alquil alumínio. Estes sistemas são conhecidos particularmente pelas reações de polimerização, rota I do Esquema 5, oligomerização, rota II do Esquema 5, e metátese, rota III do Esquema 5, de olefinas. A reatividade intrínseca do agente alquilante nestes sistemas os torna sensíveis à presença de compostos doadores de próton, constituindo significativa limitação ao seu uso.



Esquema 5

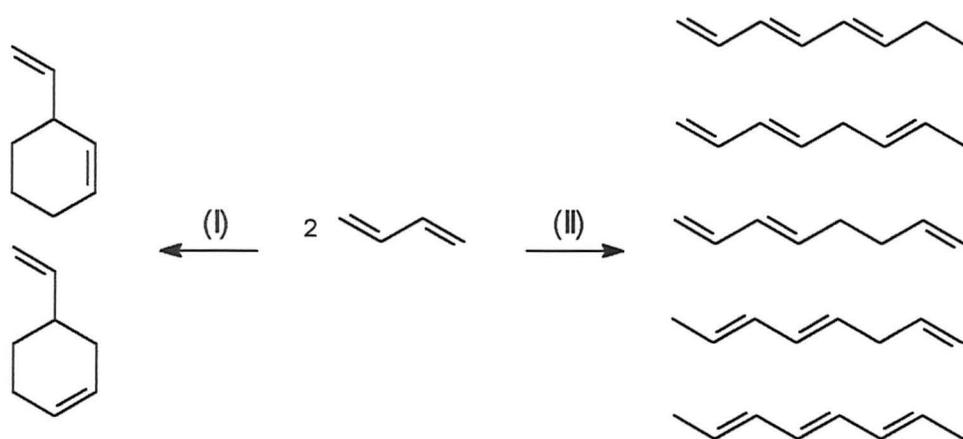
Pesquisadores do Instituto Francês do Petróleo (IFP) foram os pioneiros na tentativa de transportar os sistemas Ziegler-Natta conhecidos da catálise homogênea para sistemas bifásicos utilizando líquidos iônicos como solventes. Para tal, desenvolveram as misturas ternárias BMI.Cl/AlCl₃/AlEtCl₂.³⁹ Usando misturas com acidez controlada obtiveram a oligomerização seletiva de propeno a 2,3-dimetil-buteno empregando complexos clássicos de níquel como (PR₃)₂NiCl₂ (com R indicando os substituintes butila, ciclo-hexila, benzila ou isopropila).¹⁴ Foi verificado que a atividade do sistema depende da acidez do meio. Misturas básicas são inativas, enquanto misturas ácidas conduzem a sistemas com alta atividade. A mistura catalítica pôde ser reutilizada continuamente alcançando produtividades superiores a 20 kg de propeno dimerizado por grama de níquel. Posteriormente, estas misturas ternárias foram utilizadas para imobilizar complexos como o [Ni(MeCN)₆][BF₄]₂, que se mostrou remarcável para a dimerização de diversas olefinas. É o caso da dimerização seletiva de eteno,⁶⁸ levando a formação de butenos, e de buteno,^{69,70} formando seletivamente octenos.

Já para a polimerização de olefinas, até o momento, poucos trabalhos relatam o uso de sistemas Ziegler-Natta em meio iônico. Wilkes descreve a polimerização de etileno assistida pelos complexos (η⁵Cp)₂MCl₂ (M= Ti, Zr, Hf) dissolvidos em misturas ternárias EMI.Cl/AlCl₃/AlCl_{3-x}R_x (R= Me, Et).⁷¹ Outro exemplo é a polimerização seletiva de 1,3-butadieno levando a formação do 1,4-*trans*-polibutadieno pelo complexo [NbO(C₁₆H₁₁O₆⁻)(C₂O₄⁻²)] dissolvido na mistura ternária BMI.Cl/AlCl₃/AlClEt₂.⁷² Estes sistemas, como no caso de oligomerização de olefinas, mostraram-se inativos quando foram utilizadas misturas básicas e ativos em meio ácido.

Outro importante avanço do grupo do IFP no sentido de utilizar sistemas Ziegler-Natta em meio iônico foi na metátese de olefinas. Este grupo descreve o complexo (2,6-Ph₂C₃H₃O)₂WCl₄ dissolvido na mistura ternária BMI.Cl/AlCl₃/AlEtCl₂ como ativo em reações de metátese de diversas olefinas. Por exemplo, com este sistema o 2-penteno pôde ser convertido à mistura termodinâmica de 2-penteno/2-buteno/3-hexeno.⁷³

2.6.1.2 Sistemas não Ziegler-Nata

Diversos são os complexos de metais de transição conhecidos no domínio da catálise homogênea para a dimerização do 1,3-butadieno ou outros dienos.⁶³ Esta reação pode levar a formação de diversos isômeros lineares ou cíclicos, sendo alguns mostrados no Esquema 6, dependendo do catalisador utilizado.



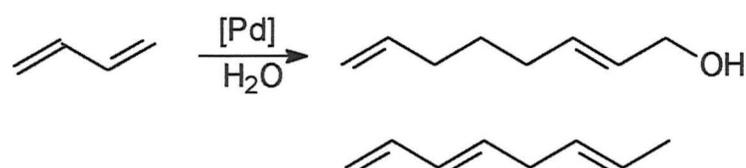
Esquema 6

A ciclodimerização do 1,3-butadieno, rota I do Esquema 6, pode ser feita por complexos de ferro dissolvidos nos líquidos iônicos BMI.BF₄ e BMI.PF₆. O complexo é preparado *in situ* pela redução do [Fe₂(NO)₄Cl₂] por zinco metálico.⁷⁴ Quando utilizado o sal BMI.PF₆ pode ser atingido 100% de conversão e seletividade no produto 4-vinil-1-ciclohexeno.

A dimerização linear do 1,3-butadieno, rota II do Esquema 6, foi realizada em meio bifásico utilizando sais de paládio (cloreto ou acetato de paládio) dissolvidos em BMI.BF₄ ou BMI.PF₆ na presença de trifenilfosfina e ausência de água.²¹ Com este sistema foram atingidas altas seletividades na formação do 1,3,6-octatrieno.

Quando em presença de água, o sistema catalítico formado pela dissolução de sais de paládio em BMI.BF₄ leva a formação de uma mistura de um produto de dimerização, 1,3,6-octatrieno, e outro de hidrodimerização, octa-2,7-dieno-1-ol, conforme o Esquema 7.²² É importante salientar que a seletividade alcançada no produto de hidrodimerização é de 90%. A atividade para esta reação foi verificada utilizando o complexo (BMI)₂PdCl₄ (BMI= 1-*n*-butil-3-metilimidazólio) dissolvido em BMI.BF₄. Esta reação é feita a 70°C e 5 atm de pressão de CO₂, onde verifica-se apenas uma fase no meio reacional. Porém, ao final da reação, resfria-se o sistema

a temperaturas abaixo de 5°C onde ocorre uma separação de duas fases, uma rica em água (onde fica retido o produto) e outra rica em líquido iônico (onde o composto de paládio fica retido). Esta fase iônica pode ser reutilizada várias vezes sem perda na sua atividade e seletividade.



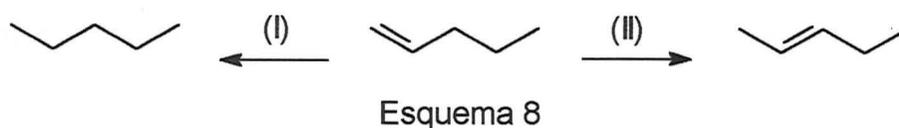
Esquema 7

2.6.2 Formação de Ligações C-H

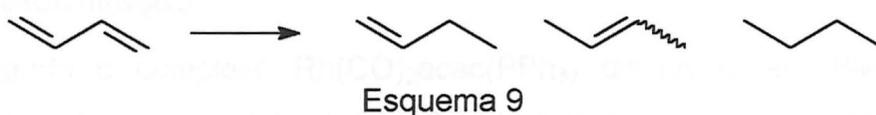
O estudo de sistemas catalíticos bifásicos utilizando sais fundidos derivados do 1,3-dialquilimidazólio para a hidrogenação de olefinas ocorreu paralelamente e de forma independente no nosso grupo de catálise e no IFP. Ambos os esforços foram no sentido de utilizar catalisadores clássicos da catálise homogênea, como os complexos $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ^{15,59}, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ^{17,59} e $[\text{Rh}(\text{norbornadieno})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$,⁷⁵ dissolvidos nos líquidos iônicos BMI.BF₄, BMI.PF₆, BMI.CuCl₂ e BMI.SbF₆. Com estes sistemas, foram relatadas a redução de diversas olefinas, como 1-hexeno e ciclo-hexeno, com excelentes atividades. Em todos os casos ocorreu separação de fases no final da reação, sendo que a fase iônica, contendo o catalisador, pode ser reutilizada. Por exemplo, na hidrogenação de 1-hexeno pelo complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ dissolvido em BMI.BF₄, a fase iônica foi reutilizada até sete vezes, sem perda na atividade, o que implicou numa produtividade de 12 kg de hexano formado por grama de Ru.⁵⁹

É importante salientar que a seletividade destes sistemas catalíticos foi total na formação de produtos de hidrogenação, à exceção do complexo $[\text{Rh}(\text{norbornadieno})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$. Em testes realizados com este complexo utilizando como substrato o 1-penteno foi verificada, conforme mostrado no Esquema 8, a competição entre as reações de hidrogenação, rota (I), e de isomerização, rota (II).⁷⁵ A relação entre os produtos de isomerização e de hidrogenação, mostrou ser altamente dependente do ânion presente no líquido iônico, variando a seletividade

em produto de isomerização de 100%, quando utilizado o sal BMI.CuCl₂, para 18%, no caso de BMI.SbF₆.



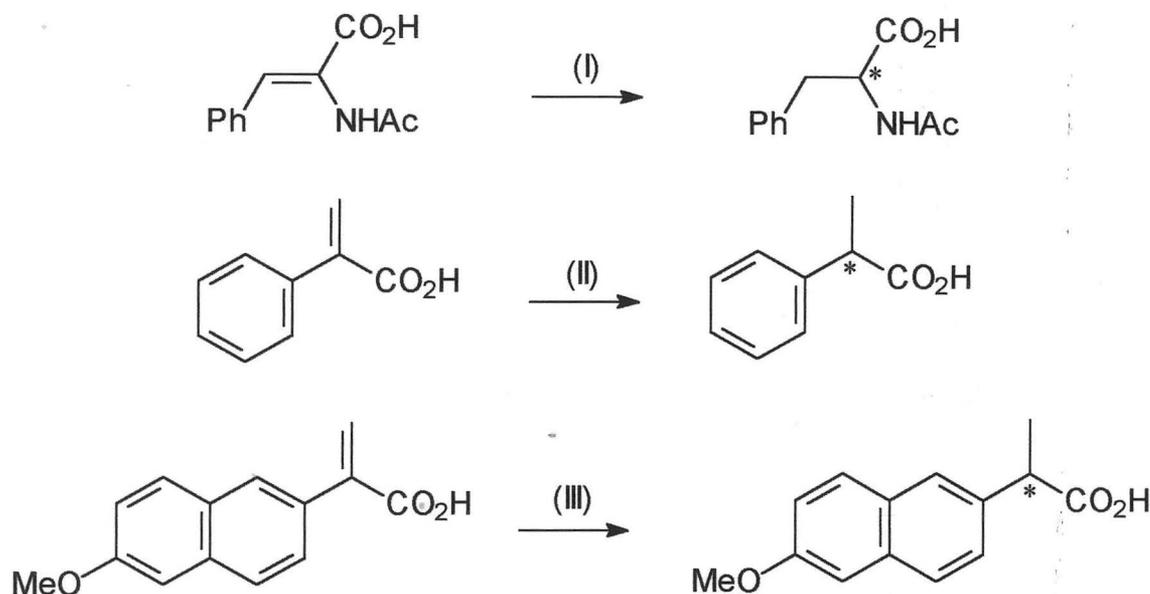
Quando o substrato utilizado foi uma di-olefina, como butadieno ou isopreno, testes utilizando os complexos RuCl₂(PPh₃)₂^{17,59} e [Rh(norbornadieno)(PPh₃)₂]PF₆⁷⁵ dissolvidos nos líquidos iônicos BMI.BF₄, BMI.PF₆ e BMI.SbF₆ indicaram que, após a hidrogenação de uma dupla ligação carbono-carbono ocorrendo a formação dos respectivos butenos, esta mono-olefina formada passa a competir na hidrogenação com a di-olefina, formando um produto di-hidrogenado. Foi verificado também a existência de reações de isomerização da mono-olefina formando 2-butenos. Como resultado destas reações consecutivas obteve-se sempre misturas dos diversos butenos e butano, em proporções semelhantes às apresentadas por estes complexos em sistemas homogêneos, conforme mostrado no Esquema 9. Nestes casos também foram realizadas várias recargas do substrato, verificando-se em todos os casos atividades e seletividades semelhantes.



Melhor resultado foi obtido com o complexo Na₃Co(CN)₅ dissolvido em BMI.BF₄, o qual mostrou-se extremamente seletivo na hidrogenação de 1,3-butadieno produzindo apenas 1-buteno.¹⁷ Porém, neste caso foi observada a desativação do catalisador no final da reação, impedindo a reutilização da fase iônica.

Utilizando a mesma estratégia de dissolver catalisadores consagrados da catálise homogênea em líquidos iônicos, foram hidrogenadas enantiosseletivamente olefinas pro-quirais em sistemas bifásico. É o caso da formação de (S)-fenilalanina pela hidrogenação assimétrica bifásica do ácido α -acetamidocinâmico promovida pelo complexo [Rh(cod)-(-)-DIOP]PF₆ dissolvido em BMI.SbF₆, rota (I) do Esquema

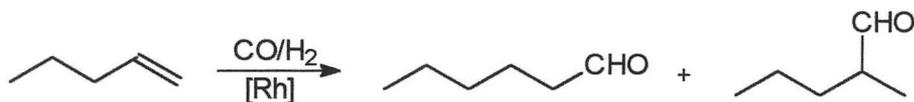
10.⁷⁵ Também o complexo $[\text{RuCl}_2\text{BINAP}]_2 \cdot \text{NEt}_3$ (BINAP= 2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftil) dissolvido em $\text{BMI} \cdot \text{BF}_4$ mostrou-se ativo na hidrogenação assimétrica dos ácido 2-fenilacrílico e 6-metoxi-2-naftilacrílico, respectivamente rotas (II) e (III) do Esquema 10.²⁰



Esquema 10

2.6.3 Hidroformilação

Utilizando o complexo $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}(\text{PPh}_3)$ dissolvido em $\text{BMI} \cdot \text{PF}_6$, o 1-penteno foi hidroformilado a 1-hexanal e 2-metil-1-pentanal, conforme pode ser visto no Esquema 11.⁷⁵ A seletividade alcançada foi de 75% em 1-hexanal, semelhante ao observado para este catalisador em sistemas homogêneos. No entanto, foi observado a extração do catalisador pela fase dos produtos, impossibilitando assim a reutilização da fase iônica. Porém, usando fosfinas sulfonadas esta extração não foi verificada, o que possibilitou a substituindo a trifenilfosfina pela TPPTS, o processo de extração cessou, possibilitando assim a reutilização da fase iônica.



Esquema 11

2.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar dos estudos no sentido de utilizar líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio como solventes em catálise bifásica promovida por compostos de metais de transição serem relativamente recentes, os resultados até agora relatados apontam um alto potencial destes materiais no domínio da catálise bifásica. A possibilidade de modelar as propriedades físico-químicas destes materiais pela escolha adequada dos substituintes alquila no cátion imidazólio e na natureza do ânion tem mostrado até agora que estes agem como excelentes imobilizadores de catalisadores organometálicos já conhecidos, os quais mantêm nestes meios a mesma ou melhor performance que apresentam em sistemas homogêneos. Deve-se salientar aqui que o IFP recentemente iniciou a comercialização do processo catalítico bifásico de dimerização de butenos em *iso*-octanos em meio líquido iônico (processo Difasol), o qual possui inúmeras vantagens sobre o processo homogêneo (processo Dimersol) com o qual são produzidos atualmente 200000 toneladas/ano de *iso*-octenos.⁷⁶

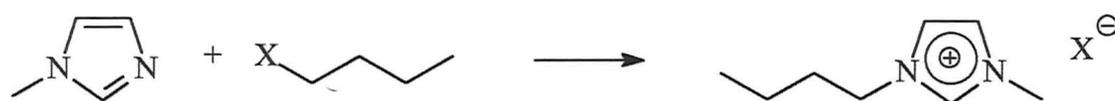
3 Resultados e Discussão

3.1 SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÔNICOS

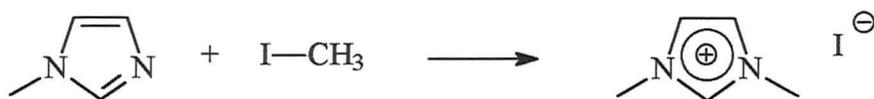
Os sais fundidos derivados do imidazólio foram sintetizados em duas etapas. Na primeira, o 1-metilimidazol foi alquilado levando a formação de um haleto de 1,3-dialquilimidazólio. Já na segunda etapa, o líquido iônico desejado foi obtido pela substituição do haleto pelo ânion desejado.

A alquilação do metilimidazol pode ser feita, conforme o Esquema 12, por 2 vias:

- com o haleto de *n*-butila que, após refluxo, resulta no haleto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio. Por este procedimento são obtidos os compostos brometo de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.Br) e cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl);
- com iodeto de metila resultando no iodeto de 1,3-dimetilimidazólio (DMI.I).



(a)



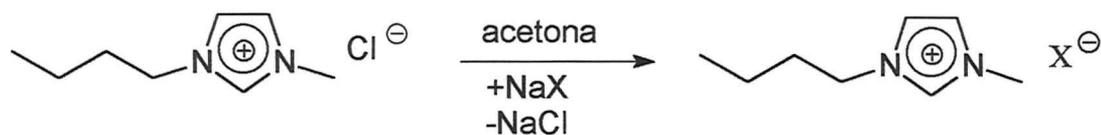
(b)

Esquema 12

Os compostos DMI.I e BMI.Br são obtidos em forma de sólido branco após recristalização em acetona a -20°C . O composto BMI.Cl após recristalização com acetonitrila e acetato de etila apresenta-se também sob forma de sólido branco.

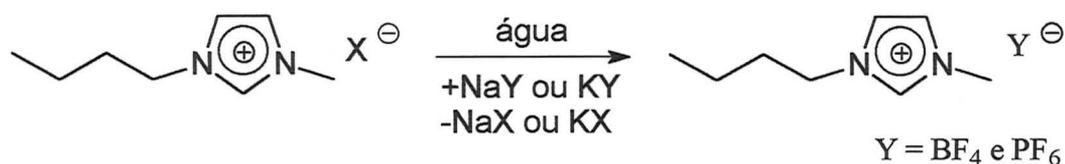
Os derivados tetrafenilborato, acetato e cloroacetato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BPh₄, BMI.CH₃COO e BMI.CH₂ClCOO, respectivamente) são obtidos pela reação de troca iônica entre o BMI.Cl e um sal de sódio do ânion desejado, em acetona, a temperatura ambiente, conforme apresentado no Esquema

13. Conforme as espécies iônicas utilizadas, foram obtidos líquidos translúcidos e viscosos (BMI.CH₃COO e BMI.CH₂ClCOO), com coloração amarelada, ou um sólido branco (BMI.BPh₄). Este último foi recristalizado com acetona a temperatura ambiente.



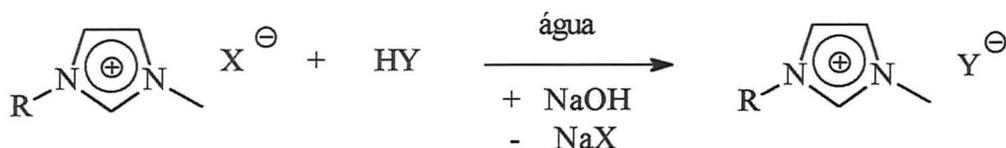
Esquema 13

Os derivados tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆) são obtidos por metátese do BMI.Cl ou BMI.Br com sais de sódio ou potássio dos ânions tetrafluoroborato e hexafluorofosfato em água a temperatura ambiente, conforme Esquema 14. Após secagem sob pressão reduzida e extração com diclorometano, os sais BMI.BF₄ e BMI.PF₆ apresentam-se sob forma de líquidos viscosos com coloração amarelo-pálida.



Esquema 14

Compostos iônicos contendo um cátion imidazólio e um ânion derivado do acetato também foram sintetizados pela reação em água de um haleto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl ou BMI.Br) e o ácido contendo o ânion desejado seguido pela adição de NaOH, conforme Esquema 15.



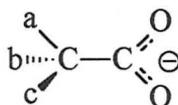
Esquema 15

Desta maneira foram obtidos os compostos dicloroacetato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.CHCl₂COO), tricloroacetato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.CCl₃COO) e bromoacetato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.CH₂BrCOO), com rendimentos acima de 90%. Após secagem da água e extração com diclorometano, conforme as espécies iônicas utilizadas, foram obtidos líquidos translúcidos e viscosos, com coloração amarelada, ou sólidos brancos. Quando sólidos, foram ainda recristalizados com acetona a -20°C.

3.2 ESTUDO DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO EM LÍQUIDOS IÔNICOS

As interações do tipo ligações de hidrogênio existentes entre as espécies iônicas foram apontadas como sendo um dos principais fatores que influenciam as propriedades dos compostos derivados do cátion imidazólio.⁵² No entanto, os estudos descritos na literatura foram feitos utilizando-se ânions com características (massa, geometria, etc) muito diferentes,^{16,30,41,42} talvez pela dificuldade em encontrar uma série de compostos onde apenas a habilidade do ânion para este tipo de ligação possa ser variada. Isto torna difícil isolar o efeito oriundo da variação da intensidade das ligação de hidrogênio nas propriedades dos sais de outros efeitos provocados pela mudança na natureza do ânion.

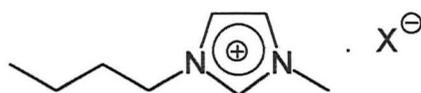
Neste trabalho foi estuda a influência de ligações de hidrogênio nas propriedades de líquidos iônicos contendo como ânion diferentes derivados halogenados do ânion acetato. Substituindo-se um ou mais hidrogênios por halogênios podem ser obtidos derivados que possuem estruturas semelhantes, conforme visto no Esquema 16.



Esquema 16

Num primeiro momento foram sintetizados sais utilizando o cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio com os ânions acetato, bromoacetato, cloroacetato, dicloroacetato e tricloroacetato. A Tabela 7 reúne as principais propriedades físico-químicas destes compostos, como ponto de fusão, viscosidade e densidade a 80°C. A densidade e viscosidade do composto dicloroacetato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio não foram determinadas, pois este composto sofreu decomposição na temperatura de medida.

Tabela 7. Ponto de fusão, densidade e viscosidade para sais derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio com diferentes ânions derivados do acetato.



X	Massa Molecular do sal (g.mol ⁻¹)	Ponto de Fusão (°C)	Densidade (g.mL ⁻¹) ^{a)}	Viscosidade (P) ^{a)}
CH ₃ COO	198,26	62	1,09	3,98
CH ₂ BrCOO	277,16	69	1,25	5,05
CH ₂ ClCOO	232,71	-42	1,12	4,47
CHCl ₂ COO	267,15	-56	_b)	_b)
CCl ₃ COO	301,60	70	1,05	5,90

a) determinadas a 80°C; b) ocorreu decomposição do composto nesta temperatura.

Nota-se, a partir dos resultados apresentados na Tabela 7, que existe uma grande variação nas propriedades dos compostos sintetizados em função do ânion presente. Quanto ao ponto de fusão, verifica-se um aumento de 7°C quando um hidrogênio é substituído por um átomo de bromo. Porém, um decréscimo dramático é verificado quando a substituição é feita por um ou dois átomos de cloro (variação de -104°C e -118°C, respectivamente). No entanto, quando o terceiro hidrogênio foi substituído pelo cloro, o ponto de fusão voltou a aumentar de 8°C em relação ao composto original.

Por outro lado, a presença de halogênios no ânion acarretou no aumento na viscosidade destes líquidos (de até 2 P em relação à viscosidade do sal formado com o ânion acetato, que foi de 3,98 P). O composto de maior viscosidade foi o formado com o ânion tricloroacetato (5,90 P), seguido do bromoacetato (5,05 P) e por último do cloroacetato (4,47 P).

No que se refere à densidade, observou-se um aumento gradual com o incremento da massa molecular do sal para os compostos formados com o ânion acetato e os derivados com apenas um hidrogênio substituído (de 1,09 g.mL⁻¹ no caso do sal com ânion acetato para 1,12 g.mL⁻¹ e 1,25 g.mL⁻¹ nos sais com os ânions cloroacetato e bromoacetato, respectivamente). Porém, esta tendência foi drasticamente desviada quando os três hidrogênios foram substituídos por átomos de cloro, ocorrendo uma pequena diminuição (para 1,05 g.mL⁻¹).

Nos sais, uma maior força de interação entre as espécies iônicas determina uma maior aproximação entre o cátion e o ânion e uma diminuição na mobilidade destas espécies no estado líquido. Como consequência, é esperado um aumento no ponto de fusão, na viscosidade e na densidade. Nesta série de compostos estudados, temos para o ânion um aumento na massa molecular e no número de átomos disponíveis para efetuar ligações de hidrogênio, o que deveria aumentar a interação cátion/ânion. No entanto, fica claro a partir dos resultados obtidos que esta relação não é tão evidente.

Uma explicação plausível para este fenômeno podem ser as correlações angulares impostas pelas ligações de hidrogênio e também efeitos das distorções geométricas existentes no ânion. Estes fatores podem estar determinando as diferentes distâncias entre as espécies iônicas e assim as propriedades destes compostos.

Com o intuito de estudar tais efeitos, uma nova série de compostos foi sintetizada, utilizando os mesmos ânions porém com o cátion 1,3-dimetilimidazólio. Estes compostos apresentaram pontos de fusão superiores aos seus correlatos com o cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, sendo sólidos a temperatura ambiente. Na Tabela 8 aparecem listados os pontos de fusão para alguns destes sais, onde fica clara a tendência de aumento do ponto de fusão com o decréscimo no comprimento do substituinte alquila do cátion imidazólio.

Tabela 8. Ponto de fusão para sais derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio com diferentes ânions derivados do acetato.



R	X	Ponto de Fusão (°C)
metil	CH ₃ COO	86
	CCl ₃ COO	87
butil	CH ₃ COO	62
	CCl ₃ COO	70

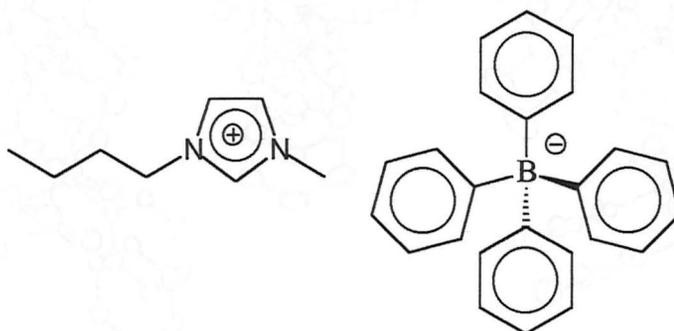
Estes compostos foram cristalizados obtendo-se monocristais e suas estruturas estão sendo determinadas por difração de raios-X pela técnica de monocristal. Esta técnica deve fornecer a geometria da célula cristalina destes compostos, informando as distâncias entre as espécies iônicas presentes bem como os ângulos existentes nas ligações do tipo ligação de hidrogênio. Estes resultados devem permitir um entendimento na natureza destes compostos para o estado sólido. E, uma vez que sabe-se da literatura que as estruturas e interações verificadas no estado sólido para sais derivados do cátion imidazólio podem ser estendidas para o estado líquido, poder-se-ão entender o comportamento destes compostos quando líquidos.

3.3 INFLUÊNCIA DE DOADORES π EM SISTEMAS IÔNICOS

As ligações de hidrogênio presentes nos líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio apresentam um papel determinante na estrutura e propriedades físico-químicas destes. Até o momento as pesquisas direcionadas no estudo destas interações fracas esteve restrito a ligações de hidrogênio do tipo C-H \cdots X, onde X representa um átomo ou grupamento fortemente eletronegativo. Este tipo de ligação de hidrogênio é a interação intermolecular mais abundantemente encontrada em sistemas químicos e biológicos e envolve energias na faixa de 3 a 7 kcal.mol⁻¹.⁵¹

Nas últimas décadas, ligações de hidrogênio envolvendo interações do tipo X-H \cdots π , onde π representa uma ligação covalente do tipo π , vem despertando interesse em diversas áreas da química. Este tipo de interação, embora menos usual que o anterior, também é encontrado em diversos sistemas químicos e biológicos e envolve energias na faixa de 2 a 4 kcal.mol⁻¹.⁵¹

Neste capítulo serão abordados alguns estudos realizados com o novo líquido iônico BMI.BPh₄, cuja estrutura pode ser vista no Esquema 17, o qual é um excelente modelo para avaliar a habilidade do cátion imidazólio de realizar interações fracas do tipo X-H \cdots π .



Esquema 17

A estrutura do sal tetrafenilborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio em estado sólido foi determinada por difração de raios-X de monocristal. As ligações e ângulos apresentados tanto pelo cátion quanto pelo ânion estão de acordo com a estrutura esperada teoricamente. Observou-se que o empacotamento entre as moléculas ocorre por colunas alternadas de ânions e cátions, conforme pode ser visto na

Figura 15, onde ocorrem interações do tipo grafite entre as fenilas do ânion tetrafenilborato.51

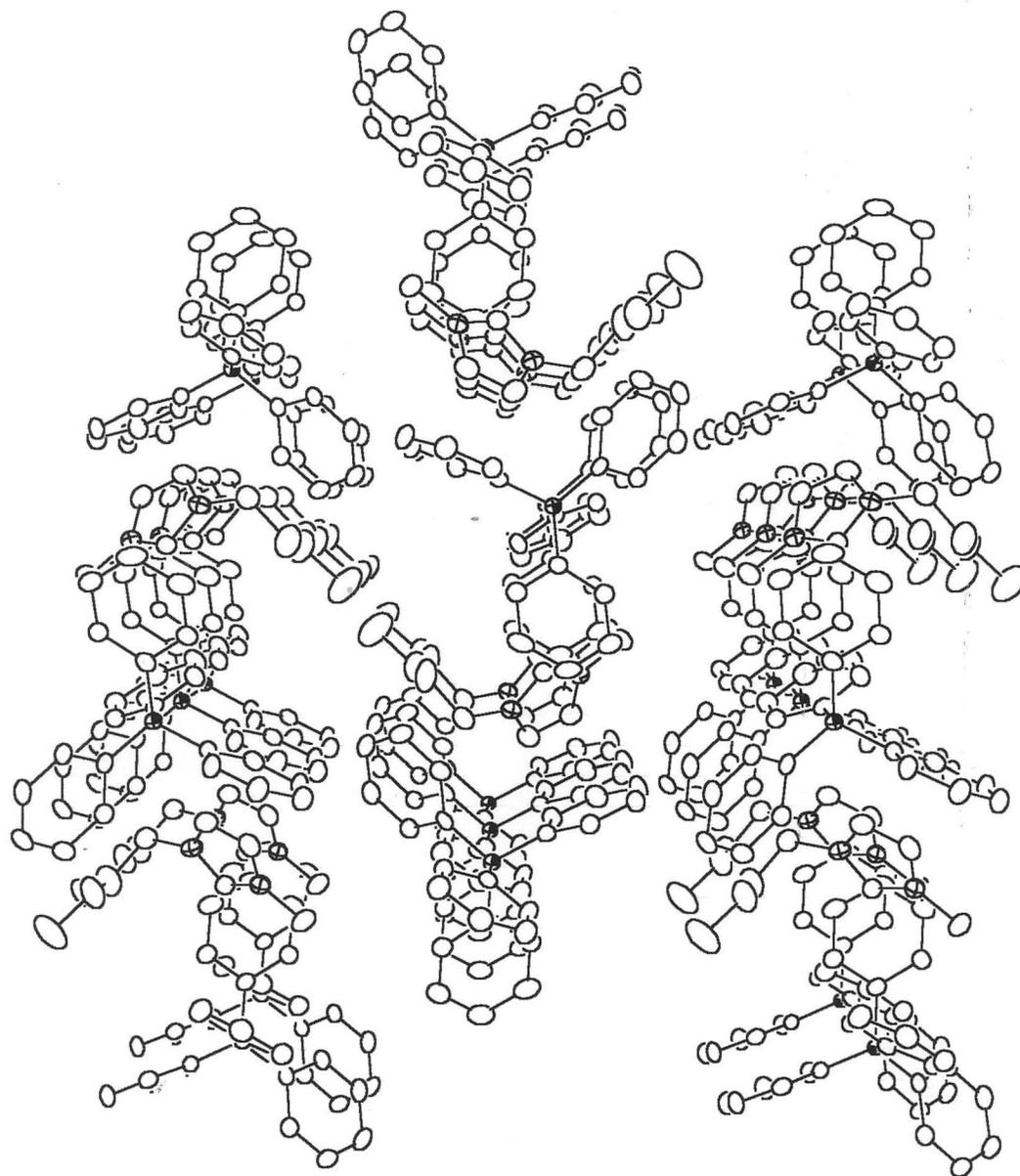


Figura 15. Estrutura cristalina e empacotamento das espécies iônicas no composto BMI.BPh₄.

Na Tabela 9 estão listados as distâncias e os ângulos das principais ligações encontradas para o composto BMI.BPh₄.

Tabela 9. Distâncias e ângulos das principais interações existentes no composto BMI.BPh₄.[‡]

Interação C–H... π ^a	distância H... π (Å)	γ_b (°)	ângulo C–H... π (°)
C(1)–H(1A)... π_A	2,349	3,4	148,7
C(3)–H(3A)... π_D	2,779	17,2	155,8
C(4)–H(4A)... π_C	2,882	9,1	122,0
C(6)–H(6B)... π_E	3,043	28,7	116,3
C(8)–H(8A)... π_D	2,654	7,4	134,3

^aOs centróides são definidos pelos seguintes átomos aos quais foram aplicados as operações de simetria que aparecem entre colchetes:

π_A C(11) até C(16) [$x-\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}-y$, $z-2$]; π_C C(31) até C(36) [$2-x$, $-\frac{1}{2}+y$, $1\frac{1}{2}+z$]; π_D C(41) até C(46) [$1-x$, $-\frac{1}{2}+y$, $1\frac{1}{2}+z$]; π_D C(41) até C(46) [$-\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-y$, $2-z$]; π_E N(1), C(1), N(2), C(2) e C(3) [x , y , z].

^b γ_b é definido como o ângulo entre a normal do plano do anel π e o vetor da interação H...centroide.

Verifica-se nestes resultados uma distância muito curta entre os hidrogênios do cátion e os centróides das fenilas do ânion. A interação mais forte foi verificada entre o hidrogênio da posição 2 do anel imidazólio, com uma distância do centróide ao hidrogênio de 2,349 Å. Esta distância é inferior que às recentemente medidas para interações do tipo C–H... π .⁷⁷ O ângulo γ_b de 3,4° indica uma geometria do tipo *T-shaped*, a qual raramente é encontrada no estado sólido.⁷⁸ O hidrogênio da posição 5 do anel imidazólio também está interagindo com uma fenila do apresenta interação com uma fenila do ânion com uma distância de 2,792 Å, maior que a verificada para o hidrogênio da posição 2, a qual situa-se na média dos valores entrados na literatura para este tipo de interação. Na Figura 16 pode ser visto o

[‡] É importante salientar que a nomenclatura que aqui aparece foi definida pelo programa ORTEP e não corresponde à nomenclatura utilizada neste trabalho. Desta maneira os carbonos C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7 e C8 correspondem, respectivamente, aos C², C⁴, C⁵, C⁶, C⁷, C⁸, C⁹ e C¹⁰. Para os átomos de hidrogênio, que seguem a numeração dos carbonos aos quais encontram-se ligados, a mesma observação deve ser feita.

diagrama ORTEP de um cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio com as suas principais interações com os ânions BPh₄ vizinhos.

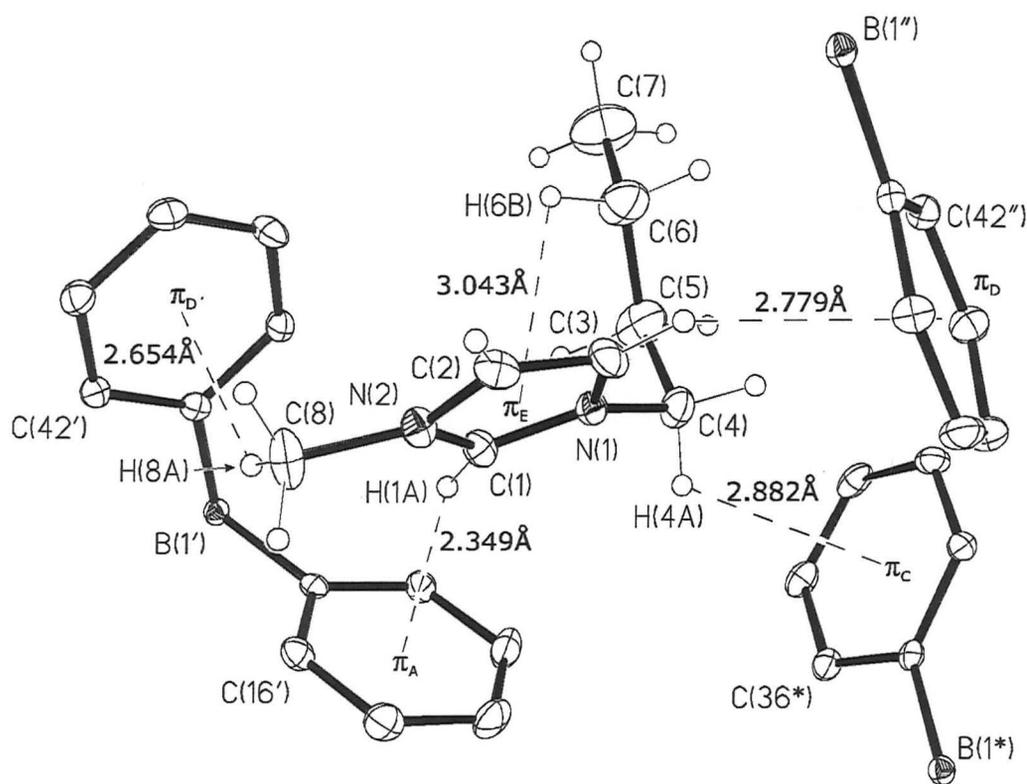


Figura 16. Vista das principais interações entre um cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio e os ânions vizinhos (os quais aparecem parcialmente mostrados). Os hidrogênios encontram-se omitidos e as distâncias referem-se a ligação entre um hidrogênio e o centróide de uma fenila.[§]

O composto BMI.BPh₄ também foi estudado pela técnica de ressonância magnética nuclear. O espectro de ¹H RMN deste composto dissolvido em [D₆]DMSO ou CDCl₃ apresentou diferenças marcantes, conforme pode ser visto na Figura 17. O espectro obtido em CDCl₃ (5 mg do sal em 0,5 mL do solvente), apresentou uma forte desblindagem dos hidrogênios do anel imidazólio em relação aos obtidos em [D₆]DMSO. O hidrogênio aromático da posição 2 do anel imidazólio destaca-se por apresentar a maior desblindagem, de 9,12 ppm em [D₆]DMSO para 4.58 ppm em CDCl₃.

[§] Para a nomenclatura usada aqui a mesma consideração discutida na nota de rodapé da página 48 deve ser feita.

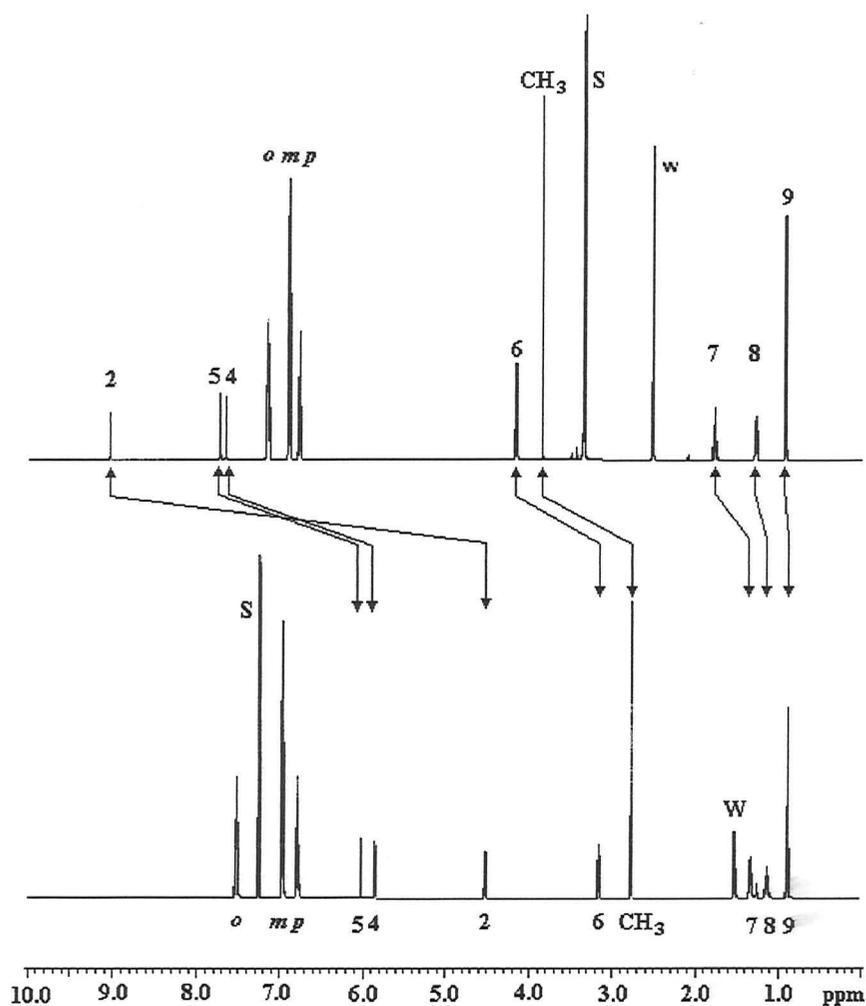


Figura 17. Espectros de ¹H RMN do sal BMI.BPh₄ em [D₆]DMSO (alto) e CDCl₃ (abaixo) a 500 MHz (concentração: 5 mg do sal em 0,5 mL do solvente). Os sinais S e W devem-se ao solvente e à água, respectivamente.

Outra diferença apresentada nos espectros de ¹H RMN do sal BMI.BPh₄ em [D₆]DMSO e CDCl₃ foi o comportamento destes com a variação na concentração da solução. Enquanto que ao ser usado [D₆]DMSO o espectro mostrou-se independente da concentração da solução, uma forte dependência foi verificada no caso do CDCl₃. Na Figura 18 pode ser visualizada a variação observada no deslocamento químico de todos os hidrogênios do cátion com a variação da concentração de soluções utilizando CDCl₃ como solvente.

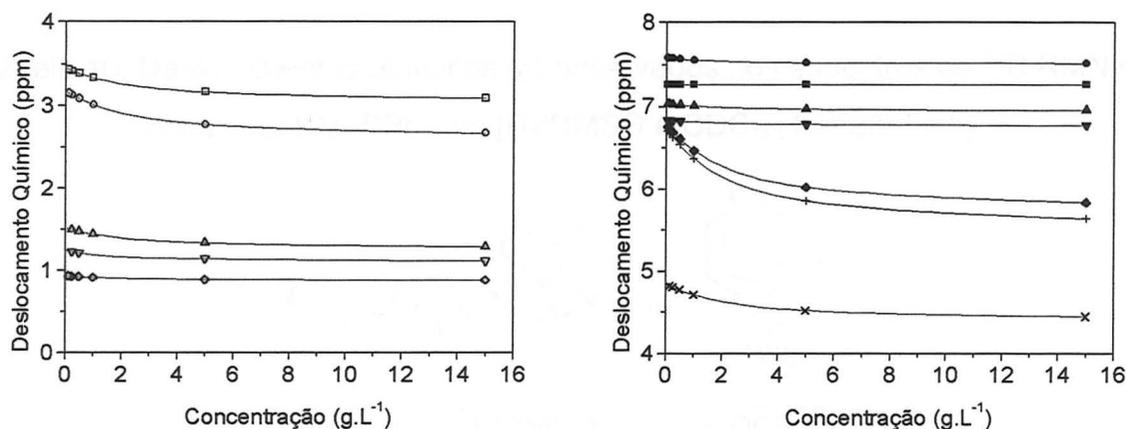


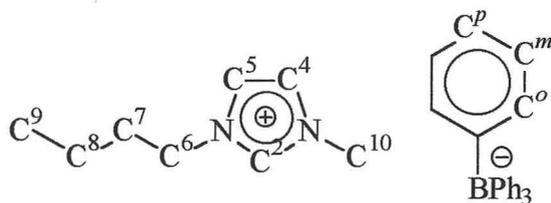
Figura 18. Variação no deslocamento químico dos hidrogênios do anel imidazólio no espectro de ^1H RMN em CDCl_3 em função da concentração. Legenda: (\diamond) H^9 ; (∇) H^8 ; (Δ) H^7 ; (\circ) H^{10} ; (\square) H^6 ; (\times) H^2 ; (+) H^4 ; (\blacklozenge) H^5 ; (\blacktriangledown) H_p ; (\blacktriangle) H_m ; (\blacksquare) CDCl_3 ; (\bullet) H_o .

Por outro lado, os espectros de ^{13}C RMN do composto BMI.BPh₄ em $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ e em CDCl_3 apresentaram praticamente os mesmos deslocamentos químicos em soluções de mesma concentração (15mg/0,5 mL), conforme pode ser visto na Tabela 10. Verificou-se apenas pequenas desblindagens nos 3 carbonos do anel imidazólio, ocorrendo deslocamentos dos picos entre 1,9 e 1,2 ppm. Verificou-se também que os tempos de relaxação são menores em CDCl_3 .

O espectro de NOESY ^1H RMN do composto BMI.BPh₄ em solução de $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ com concentração de 5mg/0,5mL mostra picos referentes a todos os átomos próximos no mesmo fragmento iônico. Já em solução de mesma concentração em CDCl_3 , são observados picos adicionais referentes a interações inter-iônicas, conforme pode ser visto na Figura 19. Os hidrogênios H^{10} , H^6 , H^2 , H^4 e H^5 do cátion produzem efeitos nucleares do tipo Overhauser com os hidrogênios H^o , H^m e H^p do ânion, sendo mais intenso entre os hidrogênios H^2 e H^o . Estes efeitos também podem ser observados para concentrações de 0,5mg/0,5mL e 15mg/0,5mL.

Os resultados no estudo de RMN, tanto os deslocamentos químicos como também os estudos de NOESY ^1H RMN, indicam que, quando dissolvido em $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, o composto BMI.BPh₄ se comporta com estruturas do tipo íon solvatados.

Tabela 10. Deslocamentos químicos (δ) observados nos espectros de ^{13}C RMN do composto BMI.BPh₄ em [D₆]DMSO e CDCl₃ (15mg/0,5mL).



Carbono	[D ₆]DMSO $\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	CDCl ₃ $\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
o	135,46	135,71
m	125,24	125,94
p	121,45	122,01
C ²	136,36	134,68
C ⁴	123,52	122,36
C ⁵	122,17	120,29
C ¹⁰	35,65	35,41
C ⁶	48,42	48,96
C ⁷	31,27	31,64
C ⁸	18,70	19,40
C ⁹	13,20	13,42

Por outro lado, quando dissolvido em CDCl₃, o sal BMI.BPh₄ parece estar assumindo estruturas do tipo par de íons de contato. A forte desblindagem observada para o H² (-4,5 ppm) em relação às observadas para H⁴ e H⁵ (-1,6 ppm) indicam a existência de interações do tipo C-H--- π entre o H² e uma das fenilas do ânion.

Conforme pode ser observado na Figura 18, os hidrogênios H⁴ e H⁵ (-1,2 ppm) sofrem uma desblindagem maior que o H² quando a concentração e aumentada de 0,5 mg/mL a 15 mg/mL (-0,4 ppm). Este resultado pode estar indicando que, com o aumento na concentração os pares de contato (que aparecem a baixas concentrações via interações apenas pelo H²) estão formando agregados.

Estes resultados indicam claramente que quando em solução de CDCl₃ a estrutura observada para este sal no estado sólido está sendo mantida, mesmo que

parcialmente. Já para soluções em $[D_6]DMSO$, estas estruturas não são mantidas, verificando-se uma dissociação completa do sal.

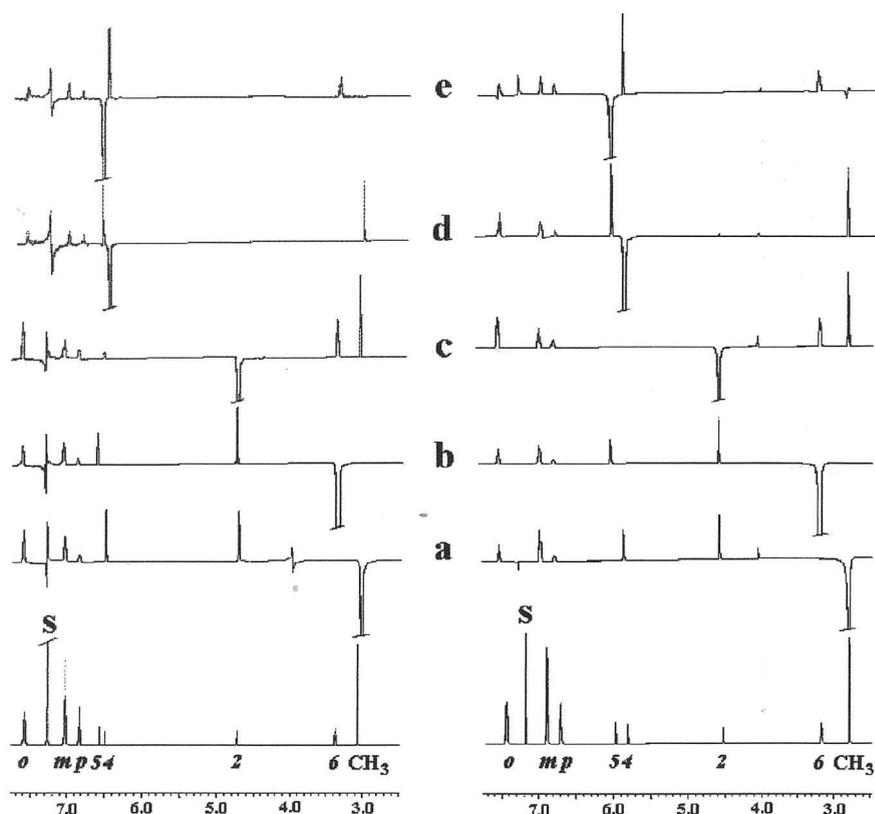


Figura 19. Seções F_2 do mapa de NOESY (500 MHz), no deslocamento químico de H^{10} (a), H^6 (b), H^2 (c), H^4 (d) e H^5 (e) em duas soluções do composto BMI.BPh₄ em $CDCl_3$ com concentrações diferentes (esquerda: 0.5 mg/0,5 mL; direita: 5 mg/0,5 mL).

O processo associativo observado por ressonância magnética nuclear pode gerar agregados oligoméricos neutros ou iônicos. Para verificar a natureza das espécies formadas, o composto BMI.BPh₄ também foi estudado por condutometria em soluções de acetonitrila e clorofórmio.

As condutividades específicas (κ) de soluções do sal foram medidas a 25°C. A partir destas, as condutividades equivalentes Λ foram calculadas de acordo com a Equação 9:

$$\Lambda = \kappa/c$$

Equação 9

onde c é a concentração expressa em número de equivalentes por centímetro cúbico de solução.

Na Figura 20 podem ser visto os resultados obtidos para a condutividade equivalente do sal BMI.BPh₄ em acetonitrila e clorofórmio. Observa-se que a variação da condutividade com a concentração depende do meio em estudo: enquanto que observa-se uma rápida queda da condutividade medida em soluções em acetonitrila com concentrações crescentes, observa-se o contrário para soluções em clorofórmio.

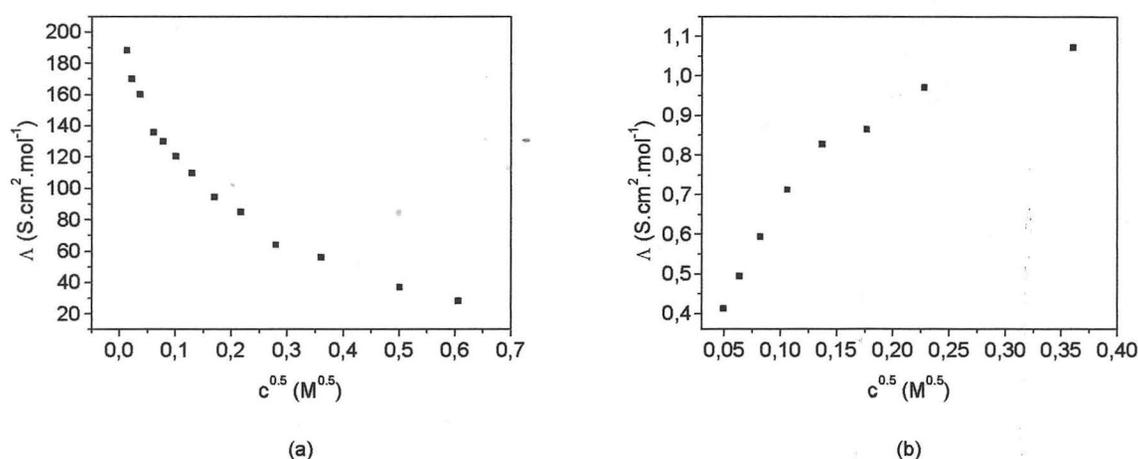
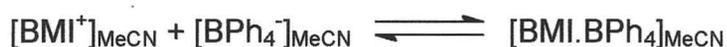


Figura 20. Condutividade equivalente do sal BMI.BPh₄ em função da concentração em acetonitrila (a) e clorofórmio (b).

O resultado obtido para as soluções em acetonitrila parecem indicar a existência de um equilíbrio entre estruturas do tipo par iônico dissociado e par iônico de contato, conforme mostrado no Esquema 18. Ou seja, ao aumentar a concentração, o sal assume um estado *quasi-molecular*, neutro e, portanto, com condutividade menor que as espécies presentes em baixas concentrações, onde encontra-se dissociado. O mesmo tipo de comportamento foi descrito na literatura para sais do tipo tetralquilamônio.³⁵



Esquema 18

Por outro lado, quando o solvente utilizado foi clorofórmio, observou-se um aumento na condutividade equivalente com o aumento da concentração, conforme pode ser visto na Figura 20. É importante salientar que os valores de condutividade equivalente observados neste caso são muito baixos, caracterizando um eletrólito fracamente dissociado numa solução onde predominam pares iônicos não condutores como espécies *quasi-moleculares*⁷⁹ em todo o intervalo de concentração estudado. O aumento na condutividade para altas concentrações pode ser explicado pelo aumento no grau de associação iônica, levando à formação dos íons triplos [BMI.BPh₄.BMI⁺] e [BPh₄.BMI.BPh₄], que possuem carga resultante e, desta maneira, contribuem para o aumento da condutividade.^{79,80} Estes resultados confirmam a formação de agregados observado nos estudos de RMN em soluções de BMI.BPh₄ em clorofórmio a altas concentrações e indicam que ocorre a formação de agregados iônicos.

3.4 USO DE MATERIAIS IÔNICOS COMO SOLVENTES NA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA SELETIVA DE DIENOS EM SISTEMAS BIFÁSICOS

A hidrogenação catalítica de dienos levando a formação de seus respectivos monoenos é uma reação de alto potencial tecnológico uma vez que assim podem ser formados produtos de maior valor agregado. Quando baixas seletividades não são problemáticas, são normalmente utilizados sistemas heterogêneos, os quais garantem facilidade na separação dos produtos e recuperação dos catalisadores, os quais normalmente podem ser reutilizados.⁶³ Porém, quando o processo requer alta seletividade em produtos monohidrogenados estas reações passam a ser preferencialmente realizadas empregando complexos de metais de transição em sistemas catalíticos homogêneos.⁶³ Estes últimos apresentam grande limitação oriunda da dificuldade de separar os produtos reacionais como também de recuperar e reutilizar estes complexos. Reações paralelas de isomerização de posição de duplas ligações carbono-carbono costumam acarretar decréscimos na seletividade do processo.⁸¹ Uma solução atrativa para a hidrogenação seletiva de dienos é o uso sistemas bifásicos, como, por exemplo, aquele obtido em meio aquoso utilizando como precursor catalítico o pentacianocobaltato de potássio.⁸² Apesar deste sistema desativar-se rapidamente, ainda constitui-se o melhor processo catalítico conhecido quando deseja-se reduzir dienos conjugados aos seus respectivos monoenos com altíssima seletividade (>95%).⁸³

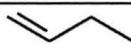
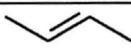
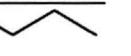
Estudos desenvolvidos no nosso laboratório mostraram que é possível realizar a hidrogenação seletiva de dienos usando complexos organometálicos dissolvidos em meios iônicos.¹⁶ O sistema catalítico formado pelo complexo pentacianocobaltato de potássio dissolvido em BMI.BF₄ mostrou ser altamente seletivo na formação de 1-buteno pela hidrogenação de 1,3-butadieno, porém apresentou também rápida desativação comprometendo sua reutilização. Outras tentativas foram feitas com complexos de ródio e rutênio também dissolvidos em BMI.BF₄. Estes últimos apresentaram altas atividades sem ser verificada queda na atividade, o que possibilitou a extensa reutilização do sistema catalítico. No entanto,

a seletividade apresentada por estes sistemas foi muito baixa, levando a formação de altos teores do produto dihidrogenado mesmo a baixas conversões.

Neste capítulo será discutido o uso do sistema iônico BMI.BF₄ como solvente na hidrogenação seletiva de dienos utilizando diversos complexos de metais de transição com os ligantes acetilacetato.

Inicialmente, foi estudada a hidrogenação do 1,3-butadieno utilizando-se diversos meios reacionais e acetilacetato de paládio como catalisador. Na Tabela 11 aparecem os resultados obtidos utilizando-se o complexo Pd(acac)₂ dissolvido nos líquidos iônicos BMI.BF₄ e BMI.PF₆ (sistemas bifásico), em diclorometano (sistema homogêneo) e sem solvente e ainda paládio metálico suportado sobre carbono (sistema heterogêneo clássico). É importante salientar que, em todos os casos, foi utilizada a mesma quantidade de substrato e paládio, e as mesmas condições reacionais (temperatura de 50°C e pressão inicial de hidrogênio de 20 atm).

Tabela 11. Hidrogenação de butadieno a 50°C e pressão inicial de H₂ de 20 atm por catalisadores de paládio ([diene]/[Pd] = 1000).

Solvente	Catalisador	Tempo (h)	Conv. ^{a)} (%)	Seletividade (%)				TON _{b)}
								
1 BMI.BF ₄	Pd(acac) ₂	12	98	56	5	35	4	982
2 BMI.PF ₆	Pd(acac) ₂	13	88	46	9	38	7	885
3 CH ₂ Cl ₂	Pd(acac) ₂	13	93	44	6	47	3	930
4 nenhum	Pd(acac) ₂	13	82	47	5	35	13	824
5 nenhum	Pd/C	1	62	24	7	31	38	619

a) Conv.= conversão; b) (TON)= mol de substrato hidrogenado por mol de paládio.

Analisando os resultados da Tabela 11, pode-se dizer que os meios iônicos (reações 1 e 2) apresentam alta seletividade em produto monohidrogenado, comparável à obtida em meio homogêneo (reação 3). Quando a reação é feita com o complexo diretamente dissolvido em butadieno líquido (reação 4), o que caracteriza também um sistema homogêneo porém com polaridade mais baixa, verifica-se uma queda acentuada na seletividade em produto monohidrogenado. Já em sistema heterogêneo (reação 5), uma queda dramática na seletividade

acompanhada de um grande aumento na atividade foram verificados. Dentre os meios iônicos, verifica-se uma atividade maior quando utilizado o BMI.BF₄.

A fase iônica da reação 1 da Tabela 11 foi recuperada no final da reação e reutilizada mais 14 vezes. Na Figura 21 aparecem os tempos que foram necessários para um consumo superior a 98% do 1,3-butadieno nas quinze cargas de substrato, mostrando que não ocorreu alteração significativa na atividade do sistema. As fases orgânicas obtidas em cada reciclo foram analisadas e apresentaram uma composição semelhante à apresentada na Tabela 11, mostrando que a seletividade do sistema também não foi alterada. A produtividade total foi de 11.8 kg de butenos por grama de paládio, a qual pode ser ainda maior uma vez que o sistema ainda apresentava a mesma atividade no último reciclo.

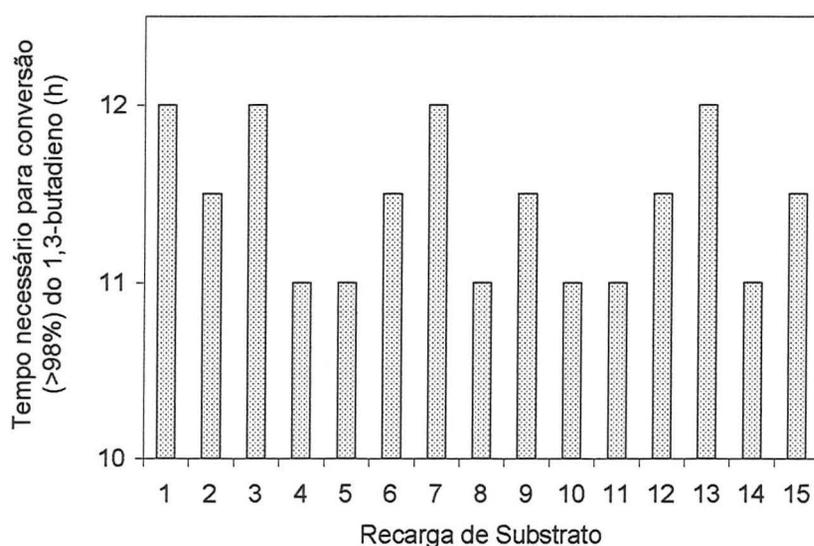


Figura 21. Tempo necessário para atingir-se uma conversão >98% do substrato em cada uma das 15 cargas de substrato hidrogenadas com a mesma fase iônica.

Na seqüência do trabalho, foram testados diversos complexos utilizando o ligante acetilacetonato e variando-se o centro metálico. Conforme pode ser visto na Tabela 12, mantendo-se constante todos os parâmetros reacionais, verifica-se a manutenção na seletividade em produtos monohidrogenados e uma alta variação na atividade do sistema em função do complexo utilizado.

Tabela 12. Hidrogenação do 1,3-butadieno empregando diferentes complexos acetilacetonato de metal de transição (0.1 mmol) dissolvidos em 3 mL do líquido iônico BMI.BF₄ a 50°C e 25 atm de H₂ durante 22 horas.

	Complexo	Conv (%)	Seletividade (%)			TOF (h ⁻¹)
			1-buteno	2-butenos	butano	
6	Ni(acac) ₂	12	57	39	4	6.9
7	Pd(acac) ₂	97	64	35	1	55.3
8	Fe(acac) ₃	18	50	33	17	10.3
9	Co(acac) ₃	37	57	37	6	21.2
10	Co(acac) ₂	18	50	43	7	10.3

O mecanismo desta reação foi estudado utilizando-se BMI.BF₄ como solvente e o complexo Pd(acac)₂, a 50°C e 40 atm de pressão inicial de H₂, construindo-se um gráfico da taxa de transformação individual *versus* a taxa de transformação global (TT/TTG), como mostrado na Figura 22.

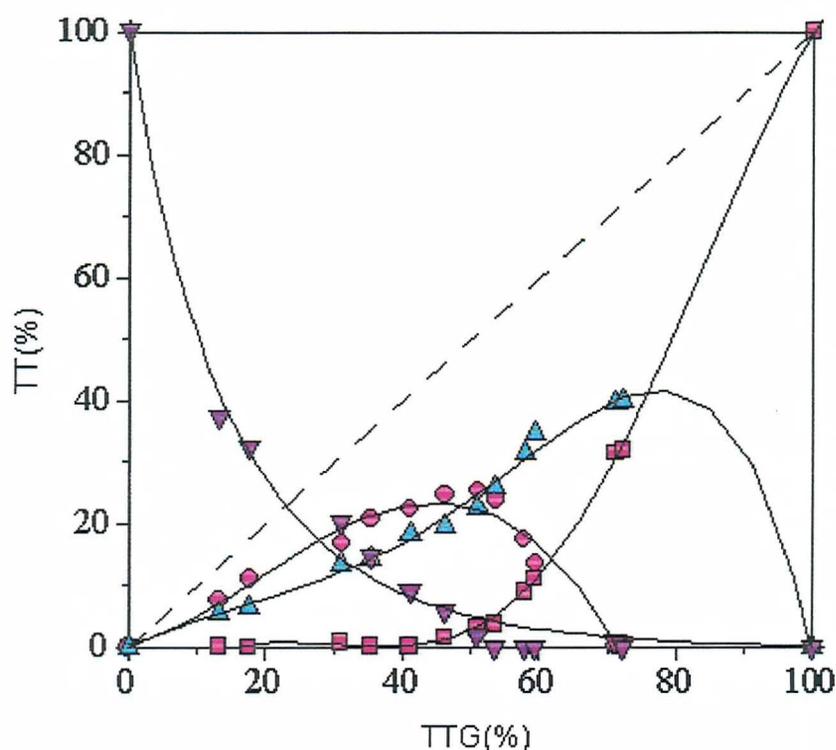
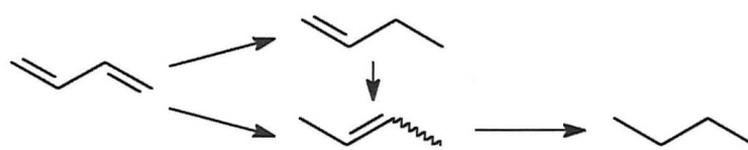


Figura 22. Taxa de transformação individual (TT) *versus* taxa de transformação global (TTG) na hidrogenação de 1,3-butadieno por Pd(acac)₂ dissolvido em BMI.BF₄ a 50°C. (▼) butadieno; (●) 1-buteno; (▲) 2-butenos; (■) butano.

Verifica-se neste gráfico que a formação do produto duplamente hidrogenado torna-se importante somente após o consumo total de butadieno, ou seja, ele é formado a partir do produto monohidrogenado. Outra informação fornecida por este gráfico é que, o 1-buteno formado isomeriza-se para 2-butenos (*cis* e *trans*), uma vez que mesmo após o consumo total do 1,3-butadieno de partida ainda ocorre a formação destes. No Esquema 19 pode ser visualizado a seqüência de reações propostas para a hidrogenação de 1,3-butadieno.



Esquema 19

Na Tabela 13 aparecem os resultados obtidos na hidrogenação de 1,3-butadieno promovida pelos complexos $\text{Co}(\text{acac})_2$ e $\text{Pd}(\text{acac})_2$ dissolvidos nos meios iônicos BMI. BF_4 e BMI. PF_6 . Verifica-se que, para ambos os precursores catalíticos, a variação no ânion presente no meio não altera a atividade na redução do substrato. Porém uma mudança pequena, no caso do composto de paládio, e dramática, no caso do cobalto, foi verificada na seletividade do sistema.

Tabela 13. Conversão (Conv) e seletividade na hidrogenação de 1,3-butadieno a 50°C e 25 atm de pressão inicial de H_2 utilizando diferentes meios iônicos e os complexos $\text{Co}(\text{acac})_2$ (0,1 mmol) e $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (0,08 mmol).

	Líquido Iônico	Catalisador	Tempo (h)	Conv. (%)	Seletividade (%)		
11	BMI. BF_4	$\text{Pd}(\text{acac})_2$	12	98	56	40	4
12	BMI. PF_6	$\text{Pd}(\text{acac})_2$	13	88	46	47	7
13	BMI. BF_4	$\text{Co}(\text{acac})_2$	22	18	50	43	7
14	BMI. PF_6	$\text{Co}(\text{acac})_2$	22	23	41	31	28

Para tentar entender este comportamento, foram determinadas as solubilidades do butadieno e do buteno nos dois meios iônicos a 25°C e 771 mmHg de pressão. Foi determinado que o butadieno é 4 vezes mais solúvel que o buteno

em BMI.BF₄ (4,43 % em massa (butadieno) e 1,02 % em massa (butenos) e o dobro em BMI.PF₆ (2,24 % em massa e 1,00 % em massa). Assim sendo, a maior disponibilidade de dieno do que do monoeno deve desfavorecer a formação dos produtos duplamente hidrogenados ou do produto isomerizado. No caso do complexo de cobalto, os resultados de desempenho catalítico são fortemente dependentes da natureza do sal fundido, o que indica que a reação está ocorrendo no seio da fase iônica. Já para o complexo paládio, o fato de que o desempenho é pouco dependente da natureza do sal fundido e inclusive a variação observada é contrária à tendência que seria ditada pela solubilidade, parece indicar que a reação esta ocorrendo fora do meio iônico, provavelmente na interface.

A influência dos diversos parâmetros reacionais (temperatura, pressão e concentração de metal) sobre o desempenho dos complexos Pd(acac)₂ e Co(acac)₂ foi estudada no intuito de obter-se uma melhor compreensão do mecanismo de atuação dos mesmos. Os principais resultados obtidos encontram-se listados nas Tabela 14 e Tabela 15, para os complexos Pd(acac)₂ e Co(acac)₂, respectivamente.

Tabela 14. Conversão (Conv), seletividade e atividade na hidrogenação de 1,3-butadieno promovida por Pd(acac)₂ dissolvido em 3 mL de BMI.BF₄ em diferentes condições reacionais.

	[Pd] (mmol)	tempo (min)	Temp. (°C)	Pressão (atm)	Conv. (%)	Rendimento (%)			TOF ^{a)} (min ⁻¹)
						Butano	1-Buteno	2-Butenos	
15	0,08	116	50	15	16	2	58	40	2,04
16	0,08	65	50	25	16	1	61	38	3,68
17	0,08	33	50	35	17	2	63	35	7,63
18	0,08	30	50	45	25	2	55	43	12,56
19	0,08	23	50	54	23	0	53	47	14,72
20	0,06	102	50	25	16	5	55	40	3,28
21	0,42	25,5	50	25	39	2	58	40	4,60
22	0,84	6	50	25	41	1	54	45	10,22
23	0,08	145	20	25	14	2	60	38	1,48
24	0,08	66	65	25	32	2	61	37	6,50
25	0,08	34	80	25	22	6	54	40	12,24

a) TOF= (mmol substrato convertido)x(mmol Pd)⁻¹x(minuto)⁻¹

Tabela 15. Conversão (Conv), seletividade e atividade (r_i) na hidrogenação de 1,3-butadieno promovida por $\text{Co}(\text{acac})_2$ dissolvido em 3 mL de BMI.BF_4 em diferentes condições reacionais.

	[Co]	P ^a	T	tempo	Conv.	Seletividade (%)			TOF ^{a)}
	(mmol)	(atm)	(°C)	(h)	(%)	1-buteno	2-butenos	butano	(h ⁻¹)
26	0,06	25	50	145	64	55	40	5	1,55
27	0,10	25	50	123	65	56	40	4	1,83
28	0,50	25	50	100	64	56	40	4	2,22
29	1,00	25	50	96	67	57	38	5	2,50
30	1,50	25	50	96	66	49	42	9	2,50
31	1,00	25	25	240	62	57	38	5	0,83
32	1,00	25	40	120	70	57	39	4	1,94
33	1,00	25	60	70	70	56	40	4	3,61
34	1,00	25	70	45	69	56	38	7	5,28
35	0,10	15	50	22	22	56	39	5	3,50
36	0,10	25	50	22	20	50	43	7	11,40
37	0,10	45	50	22	37	52	36	12	5,89

a) $\text{TOF} = (\text{mmol substrato convertido}) \times (\text{mmol Co})^{-1} \times (\text{hora})^{-1}$

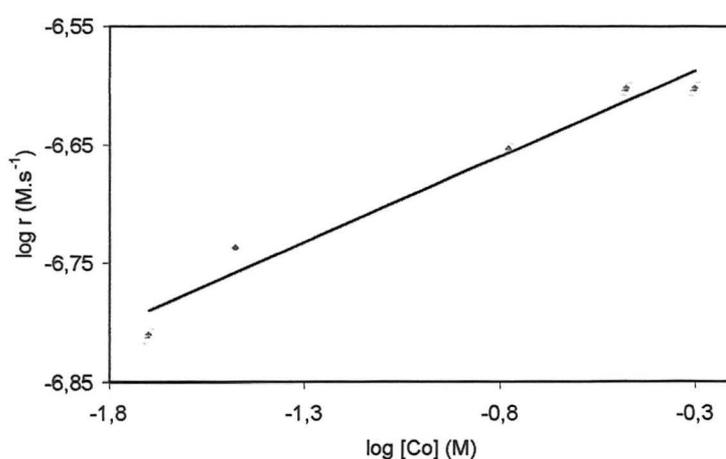
Nota-se uma resposta bastante semelhante para ambos os complexos frente aos parâmetros reacionais estudados (reações de 15 a 37 das Tabela 14 e Tabela 15). A seletividade dos sistemas não foi afetada consideravelmente ao serem alteradas as condições reacionais.

Por outro lado as atividades dos sistemas catalíticos mostraram forte dependência com os parâmetros reacionais. Aumentando a pressão de hidrogênio (reações de 15 a 19 e 35 a 37, Tabela 14 e Tabela 15) verifica-se um aumento considerável na atividade, o que pode ser explicado pelo aumento de concentração de hidrogênio no meio reacional. O mesmo efeito foi obtido ao ser aumentada a concentração de paládio e cobalto no meio (reações 16 e de 20 a 22 e de 26 a 30, Tabela 14 e Tabela 15), indicando claramente uma ordem de reação não nula para estes complexos, ou seja, agem efetivamente como precursores catalíticos. Também ao ser variada a temperatura (reações 16 e de 23 a 25 e 29 e de 31 a 34, Tabela 14

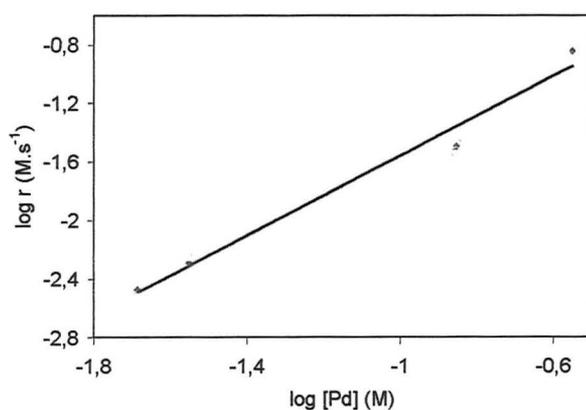
e Tabela 15), verificou-se uma forte dependência direta da atividade dos sistemas com este parâmetro.

A partir dos dados das Tabela 14 e Tabela 15 pode ser feito um estudo cinético da reação de hidrogenação do butadieno. Para tal, foram calculadas as taxas de reação (r), expressas em $M.s^{-1}$, a partir das TOF conforme métodos usuais na literatura.⁸⁴

A ordem de reação em função da concentração de precursor catalítico foi determinada traçando-se um gráfico de $\log r$ versus \log da concentração do metal, conforme pode ser visto na Figura 23 ((a) para o cobalto e (b) para o paládio).



(a)

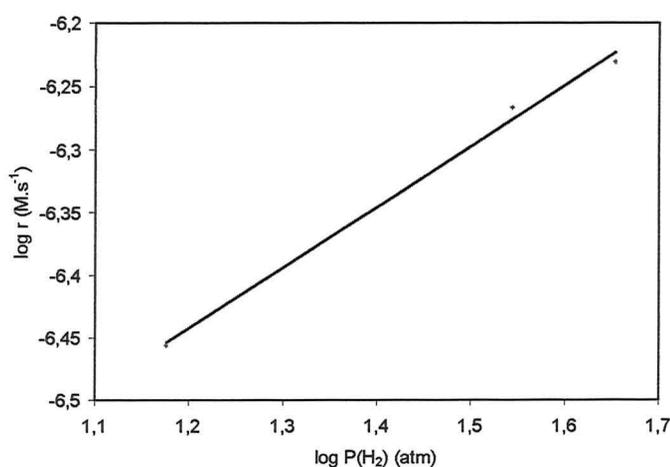


(b)

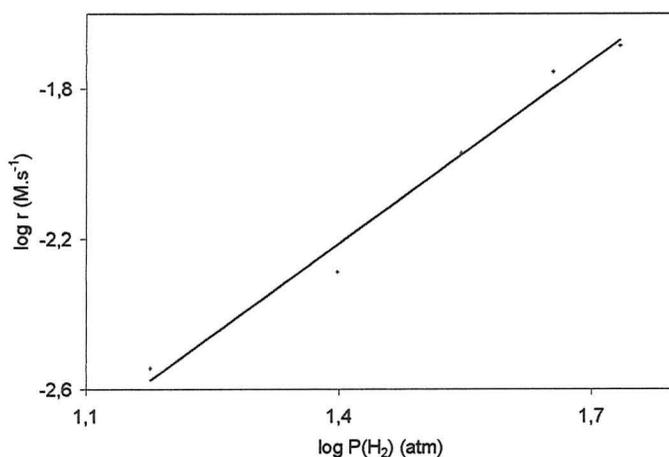
Figura 23. Hidrogenação do 1,3-butadieno pelos precursores catalíticos para $Co(acac)_2$ (a) e $Pd(acac)_2$ (b) dissolvidos em $BMI.BF_4$: dependência da taxa de reação (r) em função da concentração de complexo.

Estes gráficos mostram uma relação direta entre a taxa de reação e a concentração de metal tal que as ordens de reação são de 0,15 para o cobalto e 1,36 para o paládio.

A ordem de reação em função da concentração de hidrogênio foi calculada traçando-se um gráfico de $\log r$ versus \log pressão de hidrogênio, conforme pode ser visto na Figura 24 ((a) para $\text{Co}(\text{acac})_2$ e (b) para $\text{Pd}(\text{acac})_2$). Estes gráficos mostram ordens de reação em relação ao hidrogênio de 0,5 para o cobalto e 1,6 para o paládio.



(a)



(b)

Figura 24. Hidrogenação do 1,3-butadieno pelos precursores catalíticos para $\text{Co}(\text{acac})_2$ (a) e $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (b) dissolvidos em $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$: dependência da taxa de reação (r) em função da pressão de hidrogênio.

A partir deste resultado, a equação cinética pode ser descrita como expresso nas Equação 10, para o $\text{Co}(\text{acac})_2$ e Equação 11, para o $\text{Pd}(\text{acac})_2$:

$$\frac{d[\text{C}_4\text{H}_6]}{dt} = k' \cdot [\text{Co}]^{0,15} \cdot (P_{\text{H}_2})^{0,5} \quad \text{Equação 10}$$

$$\frac{d[\text{C}_4\text{H}_6]}{dt} = k' \cdot [\text{Pd}]^{1,36} \cdot (P_{\text{H}_2})^{1,6} \quad \text{Equação 11}$$

É importante salientar que nas Equação 10 e Equação 11, k' inclui a constante de Henry para o hidrogênio e a concentração de 1,3-butadieno. Como é difícil determinar em que fase a reação ocorre, a concentração de hidrogênio é proporcional à sua pressão, obedecendo a lei de Henry. Esta consideração também é válida para a concentração de butadieno.

A interpretação das ordens de reação observadas deve levar em conta diferentes informações complementares disponíveis, sobretudo aquelas ligadas à natureza dos sítios ativos durante o processo catalítico.

O precursor catalítico $\text{Co}(\text{acac})_2$ possui originalmente uma coloração alaranjada, mas ao ser dissolvido no líquido iônico forma uma solução de coloração púrpura, indicando fortemente que o complexo sofre uma transformação em espécies oligoméricas.^{85,86} Esta observação pode explicar o valor de 0,15 observado para a ordem de reação em relação ao cobalto (Equação 10). Isto significa que nem todos os átomos de cobalto presentes no meio estão disponíveis para a hidrogenação. Já a ordem 0,5 observada para o hidrogênio está de acordo com os mecanismos aceitos para a ativação de moléculas de hidrogênio (clivagem homolítica).⁸⁷ Estes resultados indicam claramente que o mecanismo da reação de hidrogenação do 1,3-butadieno catalisada pelo complexo $\text{Co}(\text{acac})_2$ é similar à observada para outros complexos de cobalto em meio aquoso.⁸³

Para o complexo $\text{Pd}(\text{acac})_2$ é extremamente difícil interpretar as ordens de reação encontradas para a Equação 11 uma vez que não se tem certeza se a reação ocorre no meio iônico ou na interface ou ainda em ambos (ver página 61). Pelo fato da ordem de reação em função da concentração de paládio ser superior a 1 e pela coloração amarela clara observada para a fase iônica no final da reação, pode-se conjecturar que as espécies ativas sejam complexos bissalílicos de paládio.

A energia de ativação para a reação foi calculada traçando-se um gráfico de $\ln k'$ versus $1/T$, sendo k' calculado para cada temperatura a partir das equações cinéticas e das taxas de reação r . Na Figura 25 encontram-se os gráficos de Arrhenius obtidos para o cobalto (a) e paládio (b).

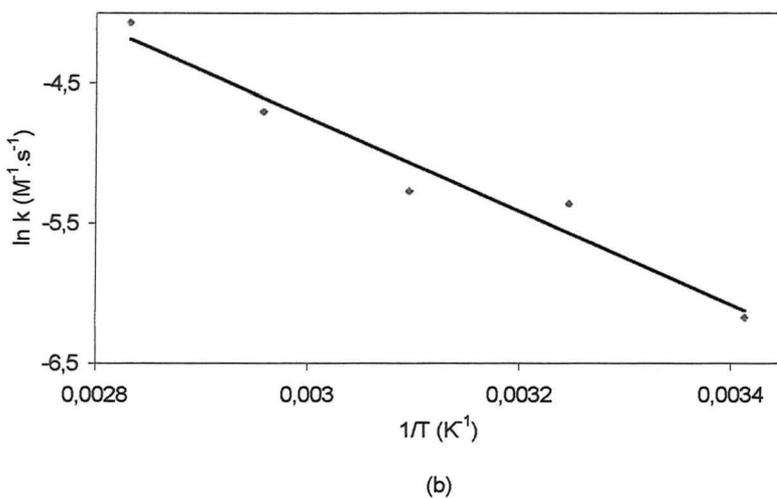
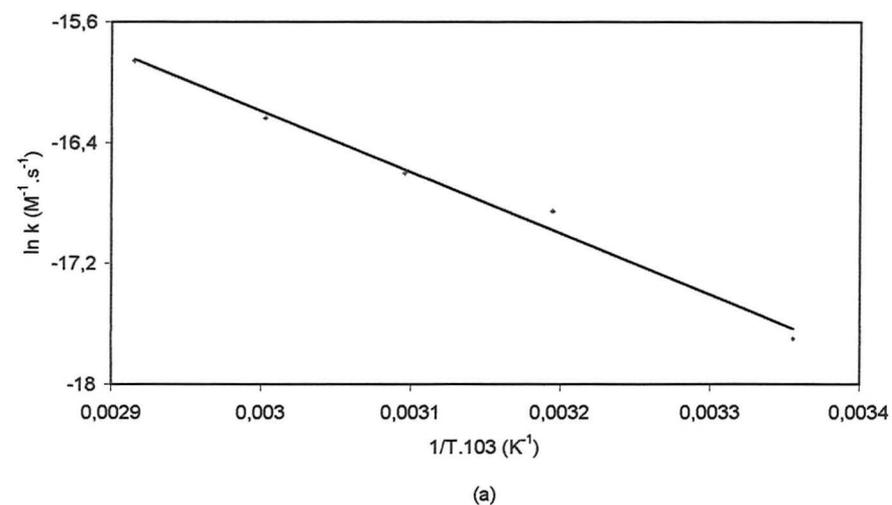


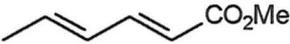
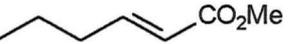
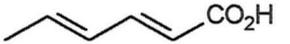
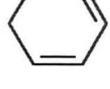
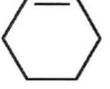
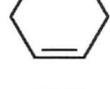
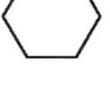
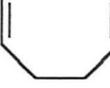
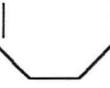
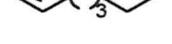
Figura 25. Gráfico de Arrhenius para a hidrogenação de 1,3-butadieno assistida por $\text{Co}(\text{acac})_2$ (a) e $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (b) dissolvidos em BMI.BF_4 .

Os coeficientes angulares obtidos foram de $-4061,3$ para o cobalto e $-3355,8$ para o paládio, conduzindo a energias de ativação de 34 kJ.mol^{-1} e 28 kJ.mol^{-1} , respectivamente. Este resultado encontra-se de acordo com as maiores atividades apresentadas pelo paládio em relação ao cobalto nas diversas condições estudadas.

A excelente seletividade apresentada por este novo sistema catalítico na hidrogenação do 1,3-butadieno encorajou o estudo da redução seletiva de outros

dienos simples e substituídos. Neste sentido, são apresentados na Tabela 16 alguns dos resultados obtidos na hidrogenação de diferentes dienos em presença de Pd(acac)₂ dissolvido em 3 mL de BMI.BF₄.

Tabela 16. Hidrogenação de dienos promovida por Pd(acac)₂ (25 mg) dissolvido em BMI.BF₄ (3 mL), a 50°C.

	Substrato	Produto	PH ₂ ^{a)} (atm)	Tempo (h)	Conv. ^{b)} (%)	Sel. ^{c)} (%)	TON ^{d)}
38			11	22	40	100	211
39 ^{b)}			25	12	98	99	268
40 ^{e)}			15	24	100	100	55
41 ^{f)}			20	18	98	99	98
42			5	6	13	100	238
43			10	18	100	95	94
44			5	6.5	10	100	64
45			10	27	75	100	387
46			5	4	13	100	63
47			10	8	94	93	467
48			5	3.2	10	100	41
49			10	17	57	100	235

a) pressão inicial; b) Conv.= conversão; c) Sel.= seletividade; d) (TON)= mol de substrato hidrogenado por mol de catalisador; e) dissolvido em 2.5 mL éter isopropílico; f) dissolvido em 30 mL éter isopropílico.

No caso de substrato sólido (ácido sórbico, reação 40) foi utilizado di-*iso*-propiléter como co-solvente para facilitar a reação e a separação dos produtos. Também foi utilizado co-solvente no caso de substrato altamente viscoso (sorbato de metila, reação 39), verificando-se um considerável aumento na atividade se comparado com o resultado obtido nas mesmas condições sem o éter (reação 40).

Nota-se claramente a partir dos resultados da Tabela 16 que o sistema catalítico a base de paládio dissolvido em meio iônico é eficaz na hidrogenação de

dienos a monoenos, tanto simples quanto substituídos, conjugados ou não-conjugados. É importante salientar que não ocorreram reações de hidrogenação de grupos funcionais como nitro, éster ou ácido. O único substrato onde ocorreu a hidrogenação das duas insaturações foi no caso do ácido sórbico, onde, no final da reação, foi verificada a decomposição do complexo de paládio levando à formação de metal finamente dividido.

3.5 MISTURAS BINÁRIAS BMI.Cl/ZnCl₂

Os primeiros líquidos iônicos a temperatura ambiente a serem descritos na literatura foram sistemas formados pela mistura de cloretos de amônio quaternário (primeiramente com o cátion piridínio e mais recentemente com o imidazólio) com cloreto de alumínio. Devido ao caráter de ácido de Lewis do AlCl₃, verifica-se a coordenação do cloreto livre pelo alumínio levando à formação de diversos ânions do tipo Al_xCl_y⁻ⁿ, dependendo da composição da mistura. Esta alta acidez de Lewis destes sistemas iônicos foi amplamente explorada em síntese orgânica, onde foram usados como solventes e catalisadores para reações orgânicas catalisadas por ácidos, e catálise bifásica envolvendo sistemas do tipo Ziegler-Natta. No entanto o uso destes sais fundidos encontrou limitações devido à sua alta reatividade frente moléculas elétron-doadoras, como água e compostos orgânicos insaturados ou substituídos, tanto pela dificuldade no seu manuseio como pela presença de reações indesejadas.

Os halogenetos de zinco, assim como os halogenetos de alumínio, são ácidos de Lewis capazes de coordenar halogenetos livres e formar diferentes espécies iônicas em função do número de halogenetos coordenados. A principal diferença entre estes e seus análogos com alumínio reside no fato de os sais de zinco serem ácidos mais fracos que seus análogos de alumínio o que facilita o seu manuseio. Por exemplo, os halogenetos de alumínio sofrem hidrólise irreversível, levando à formação dos correspondentes ácidos halogenídricos e a uma mistura oxido/hidróxido de alumínio, enquanto que os compostos de zinco coordenam a água de forma reversível. Desta forma, o preparo de misturas binárias BMI.Cl/ZnCl₂ pode levar a meios que mantenham os atrativos de seus similares formados com AlCl₃, isto é a sua acidez de Lewis e uso como solvente para a imobilização de sistemas catalíticos do tipo Ziegler-Natta, sem o inconveniente da dificuldade no seu preparo e manuseio.

Com este objetivo, foram preparadas misturas binárias BMI.Cl/ZnCl₂, com diferentes composições, as quais foram amplamente caracterizadas por análise térmica diferencial de varredura (DSC), espectroscopia de infra-vermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN). Outro aspecto deste estudo foi o uso destes como solventes em catálise bifásica.

O preparo dos sistemas iônicos $(\text{BMI.Cl})_x(\text{ZnCl}_2)_y$, em diversas relações molares, foi realizado seguindo dois procedimentos diferentes:

a- pela mistura de quantidades adequadas de BMI.Cl e ZnCl_2 , com posterior aquecimento a 100°C sob agitação constante até verificar-se o desaparecimento completo dos reagentes sólidos;

b- pela dissolução, sob atmosfera inerte, de quantidades adequadas de BMI.Cl e ZnCl_2 em acetona, sob agitação, com posterior destilação do solvente orgânico sob pressão reduzida.

Estas misturas formam líquidos altamente viscosos, translúcidos e com coloração amarelo-pálido. Em algumas composições de mistura, verificou-se a cristalização após vários dias à temperatura ambiente.

O estudo das temperaturas de transição de fase destas misturas por DSC mostrou que estes sistemas apresentam grande dificuldade em cristalizar, tendo sido necessário encontrar taxas de aquecimento e de resfriamento adequadas para a correta caracterização das diferentes misturas. Na Figura 26 pode ser visto um diagrama de composição *versus* temperatura de transição de fase para este sistema. Observa-se uma grande variação da temperatura de transição de fase com o teor de Zinco nas misturas. Pode-se observar pontos de mínimo, possivelmente pontos eutéticos, os quais evidenciam a presença de ânions Zn_xCl_y diferentes.

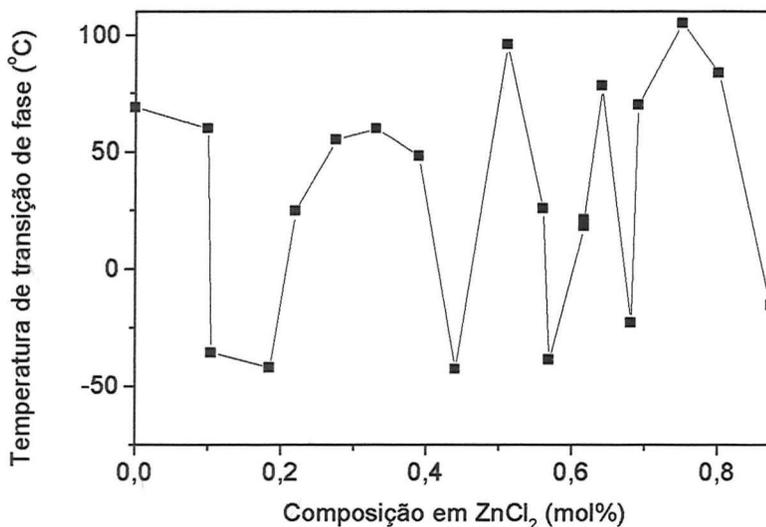


Figura 26. Diagrama de fase para misturas binárias BMI.Cl/ ZnCl_2 .

Na Tabela 17 são apresentados os resultados obtidos pelo estudo por espectroscopia do infravermelho para o sistema binário BMI.Cl/ZnCl₂, para algumas misturas escolhidas. As bandas do espectro de infravermelho relativas ao estiramento C-H aromático do anel imidazólio, que aparecem na região entre 3000 a 3200 cm⁻¹, são sensíveis à interações fracas do ânion presente com os hidrogênios do anel.³³ Como pode ser visualizado na Tabela 17, o número de bandas e a posição das mesmas varia em função da composição da mistura.

Este resultado pode ser interpretado como resultado da formação de ânions diferentes dependendo da composição, corroborando a existência de compostos diferentes no diagrama da Figura 26. Cabe salientar que o número de espécies aniônicas formadas ao longo deste intervalo de composição é superior ao observado para os sistemas formados com alumínio.⁴⁵

Tabela 17. Estudo por IV do sistema binário BMI.Cl/ZnCl₂, para algumas composições de mistura escolhidas.

Mistura	Composição (mol% em Zn)	Frequências de estiramentos C-H...X ⁻ do cátion 1- <i>n</i> -butil-3- metilimidazólio (cm ⁻¹)		
(BMI.Cl) ₁ (ZnCl ₂) _{3,96}	0,80	3149	3116	3097
(BMI.Cl) ₁ (ZnCl ₂) _{3,01}	0,75	3149	3116	
(BMI.Cl) ₁ (ZnCl ₂) _{1,80}	0,64	3148	3113	
(BMI.Cl) ₁ (ZnCl ₂) ₁	0,50	3147	3110	
(BMI.Cl) _{2,04} (ZnCl ₂) ₁	0,32	3140	3099	3061
(BMI.Cl) _{2,83} (ZnCl ₂) ₁	0,26	3141	3100	3061
(BMI.Cl) _{4,31} (ZnCl ₂) ₁	0,19	3140		3063
(BMI.Cl) ₁ (ZnCl ₂) ₀	0,00			3063

Para testar o potencial tecnológico das misturas binárias BMI.Cl/ZnCl₂, foram utilizadas até o momento, reações modelo de hidrogenação de olefinas e compostos aromáticos. Utilizando-se 3 mL de (BMI.Cl)₂(ZnCl₂), 96 mg (0.1 mmol) de catalisador RuCl₂(PPh₃)₃, 10 mL de 1-hexeno (80 mmol) a 60°C e pressão inicial de hidrogênio

de 25 atm, observou-se uma redução total do substrato em 18 minutos. Após o término do teste, o sistema reacional foi resfriado, ocorrendo solidificação da fase iônica onde o catalisador ficou retido, sendo a fase orgânica separada por simples filtração. A fase iônica foi então reutilizada até cinco vezes, isto é, retirou-se o produto após decantação do sal e readicionou-se mais substrato. Verificou-se sempre uma conversão total, num período de tempo comparável. A quantidade total convertida representa uma produtividade de 3500 g de hexano por grama de rutênio, mas não é o valor máximo já que o sistema continua apresentando atividade sem desativação mensurável. A velocidade no consumo de hidrogênio permaneceu praticamente constante, como pode ser visto na Figura 27, onde são mostrados os consumos de hidrogênio nas duas primeiras cargas de substrato em função do tempo.

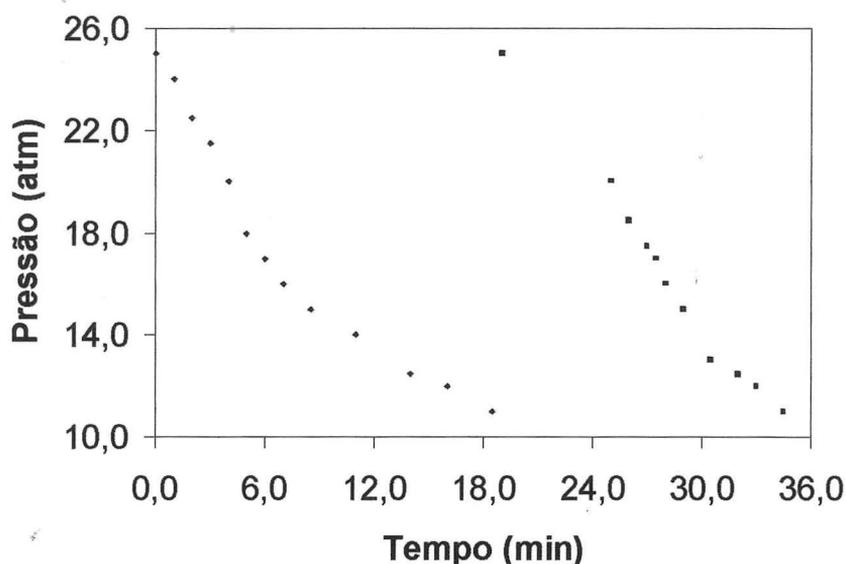


Figura 27. Consumo de hidrogênio nas duas primeiras cargas de 1-hexeno.

A mesma mistura $(\text{BMI.Cl})_2(\text{ZnCl}_2)$ também foi testada para a hidrogenação de 1,3-butadieno. Para tal, usou-se 3 mL da mistura iônica, 26 mg (0,08 mmol) de $\text{Pd}(\text{acac})_2$ como catalisador, 10 mL de substrato (80 mmol) a 80°C e pressão inicial de hidrogênio de 25 atm. Observou-se após 18 minutos uma redução de 46% das insaturações do substrato, formando uma mistura de 1-buteno (47%), 2-butenos (38%), butano (3%) e butadieno residual (2%).

4 Parte Experimental

4.1 PREPARAÇÃO DE SOLVENTES E REAGENTES

Todas as manipulações foram efetuadas empregando técnicas de tubos de Schlenk, sob atmosfera de argônio seco sobre peneira molecular (3Å) e desoxigenado sobre catalisador BASF R3-11.⁸⁸

4.1.1 Secagem de Solventes

Acetonitrila foi seca sobre pentóxido de fósforo em balão, deixando-se em refluxo durante seis horas sob argônio. Após, recolheu-se a acetonitrila em tubo de Schlenk, sob atmosfera inerte, sendo assim estocada.

Utilizou-se para a secagem da acetona o mesmo procedimento tomado para a secagem da acetonitrila, porém o agente dessecante utilizado foi o sulfato de magnésio.

Utilizou-se para a secagem do tolueno o mesmo procedimento tomado para a secagem da acetonitrila, porém o agente dessecante utilizado foi o sódio metálico.

4.1.2 Preparação de Reagentes

4.1.2.1 Purificação do $ZnCl_2$

O $ZnCl_2$ empregado deve ser purificado de modo a eliminar qualquer resíduo de água existente. Para tal, tolueno foi adicionado ao $ZnCl_2$ em balão, e a mistura foi colocada sob agitação e argônio. Após, destilamos a mistura azeotrópica de Tolueno/Água através da técnica *trap-a-trap*. O procedimento foi repetido até que toda a água ser eliminada, resultando em pó branco finamente dividido, o qual foi armazenado sob atmosfera inerte de argônio.

4.1.2.2 Purificação do metilimidazol

O metilimidazol foi purificado mediante destilação, sendo utilizado logo após este procedimento.

4.2 SÍNTESE DE SAIS FUNDIDOS

4.2.1 Síntese do cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl)

Obteve-se o cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio conforme procedimento descrito na literatura.⁸ Uma mistura 2 / 1 (V / V) de cloreto de butila e 1-metilimidazol foi colocada em refluxo, durante 24 horas. No final da reação, removeu-se o excesso de cloreto de butila sob pressão reduzida e dissolveu-se o produto em quantidade mínima possível de acetonitrila e cristalizou-se a 0°C. Após filtração e secagem sob pressão reduzida, preparou-se uma nova solução saturada em acetonitrila seca, a qual foi adicionada gota a gota sobre tolueno (até uma razão volumétrica de 2/5 de acetonitrila/tolueno). Filtrou-se o cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio e secou-se a pressão reduzida. No final, obteve-se um sólido branco finamente dividido, o qual foi estocado em atmosfera inerte, por ser higroscópico.

4.2.2 Síntese do acetato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

Foram colocados em um tubo de Schlenk, sob atmosfera inerte, quantidades equimolares de acetato de sódio (5,60 g, 68 mmol), cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (11,87 g, 68 mmol) e acetona seca (50 ml). A mistura permaneceu sob agitação durante 24 horas, verificando-se um aumento gradual da viscosidade do meio e a formação de um precipitado branco (NaCl). A mistura obtida foi filtrada em coluna de celite (3 cm), sob atmosfera inerte, obtendo-se uma solução translúcida e de cor levemente amarelada. A retirada da acetona foi feita sob vácuo, obtendo-se um sólido branco. Rendimento: 90% (12,13 g; 61 mmol).

4.2.3 Síntese do cloroacetato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

Foram colocados em um tubo de Schlenk, sob atmosfera inerte, quantidades equimolares de cloroacetato de sódio (9,09 g, 78 mmol) e cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (13,61 g, 78 mmol) e acetona seca (50 ml). A mistura permaneceu sob agitação durante 24 horas, verificando-se um aumento gradual da viscosidade do meio e a formação de um precipitado branco (NaCl). A mistura obtida foi filtrada em coluna de celite (3 cm), sob atmosfera inerte, obtendo-se uma solução translúcida e de cor levemente amarelada. A retirada da acetona foi feita sob vácuo,

obtendo-se um líquido viscoso de coloração amarelada. Rendimento: 92% (16,70 g; 72 mmol).

4.2.4 Síntese do dicloroacetato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

Foram dissolvidos BMI.Cl (12,32 g, 70,6 mmol) e ácido dicloroacético (5,3 mL, 70,9 mmol) em 50 mL de água bidestilada. Então foi adicionado sob agitação NaOH (2,84 g, 70,6 mmol), previamente dissolvido em 20 mL de água. A mistura permaneceu uma hora sob agitação e então foi seca sob pressão reduzida. Ao resíduo obtido foram adicionados 100 mL de diclorometano. Esta mistura foi filtrada em coluna de celite (3 cm), sob atmosfera inerte, obtendo-se uma solução translúcida e de cor levemente amarelada. O solvente foi retirado sob vácuo, obtendo-se um líquido translúcido, viscoso e com coloração levemente amarelada. Rendimento: 85% (16,03 g; 60 mmol).

4.2.5 Síntese de tricloroacetato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

Foram dissolvidos BMI.Cl (14,45 g, 82,8 mmol) e ácido tricloroacético (13,55 g, 82,9 mmol) em 50 mL de água bidestilada. Então foi adicionado sob agitação NaOH (3,31 g, 82,8 mmol), previamente dissolvido em 20 mL de água. A mistura permaneceu uma hora sob agitação e então foi seca sob pressão reduzida. Ao resíduo obtido foram adicionados 100 mL de diclorometano. Esta mistura foi filtrada em coluna de celite (3 cm), sob atmosfera inerte, obtendo-se uma solução translúcida e de cor levemente amarelada. O solvente foi retirado sob vácuo, obtendo-se um sólido branco. Rendimento: 91% (22,72 g; 75,3 mmol).

4.2.6 Síntese do bromoacetato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

Foram dissolvidos BMI.Cl (11,65 g, 66,8 mmol) e ácido bromoacético (9,23 g, 66,9 mmol) em 50 mL de água bidestilada. Então foi adicionado sob agitação NaOH (2,67 g, 66,8 mmol), previamente dissolvido em 20 mL de água. A mistura permaneceu uma hora sob agitação e então foi seca sob pressão reduzida. Ao resíduo obtido foram adicionados 100 mL de diclorometano. Esta mistura foi filtrada

em coluna de celite (3 cm), sob atmosfera inerte, obtendo-se uma solução translúcida e de cor levemente amarelada. O solvente foi retirado sob vácuo, obtendo-se um sólido branco. Rendimento: 88% (16,29 g; 58,8 mmol).

4.2.7 Preparação de misturas binárias de cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio e ZnCl₂ (BMI.Cl/ZnCl₂)

Foram misturados em tubo de Schlenk, sob atmosfera inerte, quantidades molares de cloreto de 1-*n*-butil-3-Metilimidazólio e ZnCl₂, de modo a obter-se composições com os teores de Zn²⁺ desejados. Foi adicionado acetona, e então a mistura permaneceu sob agitação durante 1 hora. O solvente orgânico foi então destilado pelo procedimento de *trap-a-trap* e o sal foi seco sob vácuo, e então armazenado sob atmosfera inerte. Alternativamente, estas misturas binárias foram também preparadas sem o solvente orgânico, agitando-se os reagentes a 100°C até verificar-se o desaparecimento total dos reagentes sólidos. Em ambos os procedimentos, foram obtidos líquidos metaestáveis altamente viscosos, translúcidos e com coloração amarelo-pálido, tendo sido verificado para algumas composições de mistura, a cristalização após vários dias à temperatura ambiente de um sólido branco.

4.2.8 Síntese de tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄)

Foram colocados em um copo de becker, quantidades equimolares de tetrafluoroborato de sódio (11,40 g, 103,8 mmol) e cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (18,16 g, 103,8 mmol) e água (50 ml). A mistura permaneceu sob agitação durante 2 horas. A água foi evaporada e a seguir adicionados diclorometano (50 mL) e sulfato de magnésio (aproximadamente 1 g). A mistura obtida foi então filtrada em coluna de celite (3 cm), sob atmosfera inerte, obtendo-se uma solução translúcida e de cor levemente amarelada, a qual foi seca sob vácuo. Rendimento: 90% (14,92 g; 52,5 mmol).¹⁵

4.2.9 Síntese de hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆)

Foram colocados em um copo de becker, quantidades equimolares de hexafluorofosfato de sódio (9,79 g, 58 mmol) e cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (10,20 g, 58 mmol) e água (50 ml). A mistura permaneceu sob agitação durante 2 horas. A água foi evaporada e a seguir adicionados diclorometano (50 mL) e sulfato de magnésio (aproximadamente 1 g). A mistura obtida foi então filtrada em coluna de celite (3 cm), sob atmosfera inerte, obtendo-se uma solução translúcida e de cor levemente amarelada, a qual foi seca sob vácuo. Rendimento: 90% (21,14 g; 93,3 mmol).¹⁵

4.2.10 Síntese de tetrafenilborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

Foram colocados em um tubo de Schleck, sob atmosfera inerte, quantidades equimolares de tetrafenilborato de sódio (17,11 g, 50 mmol) e cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (8,28 g, 50 mmol) e acetona seca (50 ml). A mistura permaneceu sob agitação durante 24 horas, verificando-se um aumento gradual da viscosidade do meio e a formação de um precipitado branco (NaCl). A mistura obtida foi filtrada em coluna de celite (3 cm), sob atmosfera inerte, obtendo-se uma solução translúcida e de cor levemente amarelada, a qual foi seca sob vácuo. Rendimento: 90% (20,64 g; 45 mmol)

4.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.

Os catalisadores $\text{Ni}(\text{acac})_2$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e $\text{Co}(\text{acac})_3$ encontravam-se disponíveis no Laboratório de Catálise Molecular desta universidade e foram utilizados diretamente.

4.3.1 Preparação do complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$

Para a síntese utilizou-se método descrito na literatura.⁸⁹ Em um balão de três bocas foram colocados 0,218 g (0,83 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 50 ml de metanol. Após, adicionou-se 1,208g (4,58 mmol) de trifenilfosfina, sob agitação magnética. A solução foi submetida a refluxo durante cinco horas. Após o refluxo, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, ocorrendo a precipitação de cristais de cor castanho-avermelhada. A seguir, estes foram filtrados e lavados com metanol (20 ml) e éter etílico (30 ml). Após, foram secos sob pressão reduzida e armazenados em tubo tipo Schlenk sob argônio. Rendimento: 75% (0,60 g; 0,63 mmol).

4.3.2 Preparação do catalisador $\text{Pd}(\text{acac})_2$.

O complexo $\text{Pd}(\text{acac})_2$ foi sintetizado conforme método descrito na literatura.⁹⁰ Foram dissolvidos PdCl_2 (8,79 g, 50 mmol) e NaCl (5,85 g, 100 mmol) em 50 mL de água destilada a 50°C sob agitação. Então, foi adicionada, sob agitação, uma solução de 2,4-pentanodiona (10,01 g, 100 mmol) e NaOH (4 g, 100 mmol) em 50 mL. Neste momento ocorreu a precipitação de um sólido amarelo, o qual foi filtrado e recristalizado com diclorometano e hexano. O precipitado foi então filtrado, seco sob pressão reduzida e armazenados em tubo tipo Schlenk sob argônio. Rendimento: 91% (13,93 g; 0,46 mmol).

4.3.3 Preparação do catalisador $\text{Co}(\text{acac})_2$

O complexo $\text{Co}(\text{acac})_2$ foi sintetizado conforme método descrito na literatura.⁹¹ Foi dissolvido CoCl_2 (11,7 g, 50 mmol) em 70 mL de água destilada. Então, foi adicionada gota a gota, sob agitação, uma solução de 2,4-pentanodiona

(10,3 mL g, 100 mmol) e NaOH (4 g, 100 mmol) em 50 mL. Neste momento ocorreu a precipitação de um sólido cor de rosa. O precipitado foi então filtrado e com lavado com água, e então seco sob pressão reduzida e armazenados em tubo tipo Schlenk sob argônio. Rendimento: 62% (8,17 g; 32 mmol).

4.4 SÍNTESE E PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

A maioria dos substratos utilizados foram adquiridos comercialmente da companhia Aldrich, estocados em ampolas seladas sob atmosfera inerte, sendo usados como recebidos.

4.4.1 Purificação de 1,3-butadieno

O 1,3-butadieno foi destilado de uma bala para um vaso em aço inox com capacidade de 5 litros, contendo peneira molecular (3Å), onde ficou armazenado. Este vaso é munido de um manômetro e duas válvulas de entrada: uma pela qual foi realizada a destilação e outra, que contém um tubo pescador, por onde o substrato foi retirado.

Para a manipulação do substrato foi utilizada uma ampola de vidro reforçada com capacidade de 60 ml munida de visor com escala volumétrica e duas válvulas agulha: uma superior e outra inferior. Esta ampola foi carregada conectando-a à válvula do pescador do vaso de armazenagem de butadieno.

4.4.2 Síntese de 2,4-hexadienoato de metila (sorbato de metila)

O 2,4-hexadienoato de metila foi obtido pela adição lenta de quantidade equimolar de iodeto de metila (16,5 g; 116 mmol) sobre uma solução de 2,4-hexadienoato de potássio (17,463 g; 116 mmol) dissolvido em 100 mL de DMSO. Ao finalizar a adição, a mistura permaneceu sob agitação por 24 horas. A seguir, foram feitas cinco extrações com éter etílico. Os cinco extratos foram reunidos e então o éter foi retirado em um rota evaporador, obtendo-se um líquido levemente amarelado e altamente viscoso. Rendimento: 85% (12,43 g; 99 mmol).

INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

4.5 TESTES CATALÍTICOS

Os testes de hidrogenação foram feitos em reator batelada, tipo autoclave com 100 ml de volume interno. O reator é munido de manômetro, poço para termopar e duas entradas: uma com válvula tipo esfera, para a adição de reagentes, e outra com válvula tipo agulha, para conectar o reator à linha de vácuo/argônio. A homogeneização no interior do reator foi feita por agitação magnética. O controle térmico foi realizado com banho de circulação externo. A evolução da reação foi seguida pelo monitoramento da queda da pressão no reator. Os substratos e a fase iônica foram adicionados diretamente pela válvula esfera com o auxílio de uma seringa.

O procedimento geral utilizado para os testes catalíticos foi o seguinte:

- Colocou-se o reator, já contendo uma barra magnética no interior, sob atmosfera inerte;

- Pesou-se o catalisador em balança analítica;

- Dissolveu-se o catalisador com o sal fundido em concentração conhecida a 70°C;

- Adicionou-se a solução contendo o catalisador ao reator;

- Adicionou-se o substrato.

- Introduziu-se a pressão desejada de hidrogênio;

- Colocou-se o sistema sob agitação e a temperatura constante e observou-se a queda de pressão durante o tempo necessário para verificar-se sua estabilização ou durante o número de horas estipulado para o teste;

- O sistema foi resfriado, ocorrendo a solidificação da fase iônica. A fase orgânica foi então separada e analisada por cromatografia gasosa, e o rendimento calculado por comparação direta da área dos picos do produto e do substrato residual, no cromatograma. Quando foi feita recarga de substrato, o reator foi aberto sob fluxo de argônio e a fase orgânica foi retirada com seringa. A seguir, fechou-se o reator e colocou-se nova carga de substrato, procedendo-se a pressurização com hidrogênio, deixando-se novamente sob agitação até verificar o consumo total de substrato.

Quando o substrato foi o 1,3-butadieno, o método descrito foi adaptado nas etapas de adição do substrato e recolhimento dos produtos de reação.

Para a adição do substrato, conectou-se a ampola descrita anteriormente (item 4.4.1, na página 81) através do conector inferior desta à válvula agulha do reator. O conector foi purgado com o próprio butadieno e a seguir aberta a válvula do reator e adicionado o volume desejado.

Ao abrir o reator, estando o mesmo resfriado a -10°C , adicionaram-se 20 ml de cicloexano (este procedimento é necessário para dissolver os produtos da reação, diminuindo as perdas destes por evaporação).

4.6 ANÁLISE INSTRUMENTAL

4.6.1 Determinação das transições de fase de sais fundidos

As transições de fase dos sais fundidos foram determinadas em um calorímetro do tipo 1200 PL-DSC, sendo as análises efetuadas sob fluxo de nitrogênio. As taxas de aquecimento e resfriamento foram variadas entre 1 e 10°C, conforme a amostra.

4.6.2 Análise dos sais por espectroscopia no Infra-vermelho

Espectros vibracionais foram realizados em espectrômetro FTIR modelo Bomenn MB. As amostras sólidas foram analisadas em pastilhas de KBr, enquanto que as líquidas foram submetidas à análise em forma de filme entre cristais de NaCl.

4.6.3 Análise dos produtos de hidrogenação

Os produtos hidrogenados foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo Varian 3400 CX equipado com uma coluna polar modelo LM100 (polimetilsiloxano), com 20 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,2 µm de espessura de filme, com detector tipo FID. O gás de arraste utilizado foi o H₂, com pressão na cabeça da coluna de 12 psi. As análises foram operadas com temperatura inicial de 35°C (5 min), seguida de uma rampa a 10°C / min até 200°C (30 min).

4.6.4 Difração de raios-X do sal tetrafenilborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

A determinação da estrutura do composto tetrafenilborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio em estado sólido foi realizada por espectroscopia de raios-X pelo Prof. Dr. Robert Burrow (UFSM), sendo a coleta dos dados realizada no Canadá.

Um cristal com dimensões aproximadas de 0,2 x 0,4 x 0,4 mm, apropriado para determinação de raios-X, foi obtido por fractura de um cristal maior de tetrafenilborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, obtido por evaporação lenta de uma

solução do sal em acetona. A coleta de dados foi feita com o cristal resfriado com corrente de nitrogênio líquido ($T = 173 \text{ K}$) em um difratômetro Siemens P4 usando uma radiação monocromática de Mo-K ($\lambda = 0,710 \text{ \AA}$). Os parâmetros de célula foram determinados desde 29 centros de reflexão com variação de θ de $21,3^\circ$ a 23° . Os dados do cristal e os parâmetros coletados são: $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{BN}_2$, $M = 458,43 \text{ g / mol}$, ortorrômbico, $P2_12_12_1$, $a = 8,833(1) \text{ \AA}$, $b = 17,001(2) \text{ \AA}$, $c = 17,860(2) \text{ \AA}$, $V = 2682,0(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\mu = 0,056 \text{ mm}$, $D_c = 1,135 \text{ Mg.m}^{-3}$, $F(000) = 934,3995$ reflexões (todas únicas) foram coletadas usando registros ω de um intervalo θ de $2,6^\circ$ a $29,0^\circ$, $0 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 23$, $0 \leq l \leq 24$. Um decréscimo de 9,1% na intensidade foi coletada, medida por 3 reflexões de checagem a cada 97 reflexões efetuadas. Não foram feitas correções nas absorções. O programa SHELXTL/PC, versão 5.0,⁹² foi utilizado para resolver e refinar a estrutura. Nos ciclos finais foram usados os mínimos quadrados da matriz completa sobre F^2 de todos os dados com todos os átomos de carbono, nitrogênio e boro tratados anisotropicamente, fornecendo coeficiente de extinção = $0,0037(5)$, $wR_2 = 0,1008$ para 337 parâmetros, g.o.f. = $0,870$, $\Delta/\sigma = 0,00$, $\Delta\rho_{\max} = 0,308 \text{ e}^- \text{ \AA}^3$, $\Delta\rho_{\min} = -0,238 \text{ e}^- \text{ \AA}^3$; o convencional $R_1[F] = 0,0502$ para as reflexões com $I > 2\sigma(I)$. A estrutura absoluta não pode ser determinada exatamente (e a estrutura resultante, posições atômicas, fatores R, etc, não mostram dependência com o lado escolhido para a resolução). A expressão de massa e fatores R foram definidas como na literatura.⁹² As coordenadas atômicas parciais e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes para os átomos de carbono, nitrogênio e boro são mostrados na Tabela 18.

Tabela 18. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o sal tetrafenilborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio. U_{eq} é definido como 1/3 do traço do tensor de ortogonalização U_{ij} .

Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
N(1)	3951(3)	-156(1)	8477(1)	25(1)
N(2)	3190(3)	929(1)	8975(1)	27(1)
C(1)	4191(3)	345(2)	9037(2)	26(1)
C(2)	2302(4)	800(2)	8358(2)	32(1)
C(3)	2778(4)	118(2)	8045(2)	33(1)
C(8)	3073(5)	1600(2)	9487(2)	45(1)
C(4)	4752(4)	-911(2)	8374(2)	35(1)
C(5)	4327(5)	-1493(2)	8989(2)	54(1)
C(6)	2698(5)	-1658(2)	9076(2)	57(1)
C(7)	2355(6)	-2306(2)	9636(2)	80(2)
B(1)	11031(4)	4503(2)	8523(2)	18(1)
C(11)	11799(3)	4439(2)	9365(1)	21(1)
C(12)	12441(4)	5084(2)	9740(2)	26(1)
C(13)	13048(4)	5029(2)	10455(2)	35(1)
C(14)	13044(4)	4318(2)	10836(2)	39(1)
C(15)	12412(4)	3672(2)	10487(2)	35(1)
C(16)	11791(3)	3738(2)	9780(2)	26(1)
C(21)	11559(3)	5333(2)	8135(2)	20(1)
C(22)	13112(3)	5436(2)	7978(2)	25(1)
C(23)	13693(4)	6127(2)	7691(2)	30(1)
C(24)	12756(4)	6751(2)	7527(2)	33(1)
C(25)	11222(4)	6669(2)	7660(2)	29(1)
C(26)	10640(3)	5975(2)	7960(2)	25(1)
C(31)	11602(3)	3795(2)	7963(1)	20(1)
C(32)	12732(3)	3247(1)	8126(2)	23(1)
C(33)	13175(4)	2663(2)	7627(2)	29(1)
C(34)	12499(4)	2603(2)	6935(2)	31(1)
C(35)	11409(3)	3151(2)	6731(2)	29(1)
C(36)	10993(3)	3739(2)	7235(2)	25(1)
C(41)	9192(3)	4438(2)	8678(1)	21(1)
C(42)	8305(3)	3786(2)	8482(2)	23(1)
C(43)	6770(3)	3721(2)	8664(2)	28(1)
C(44)	6067(4)	4323(2)	9052(2)	30(1)
C(45)	6909(4)	4974(2)	9268(2)	31(1)
C(46)	8428(3)	5023(2)	9083(2)	24(1)

4.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS SAIS FUNDIDOS

4.7.1 Determinação da densidade dos sais

A densidade dos sais fundidos foi determinada com um picnômetro composto de um bulbo com capacidade de 5 ml unido a um capilar de 20 centímetros de comprimento graduado com escala milimétrica. O aparelho foi conectado à linha de vácuo conforme a Figura 28, sendo a temperatura controlada através de banho termostatzado.

A aferição do picnômetro foi feita com água bidestilada. Para tal foram colocados diferentes massas de água no aparelho, a temperatura constante, efetuando-se a medida de volume em cada caso, obtendo-se uma calibração através dos valores conhecidos para a densidade da água.

Em seguida uma massa conhecida de sal foi introduzida no picnômetro. Após atingir equilíbrio térmico leu-se o volume ocupado e, a partir destes dados, calculou-se a densidade do sal.

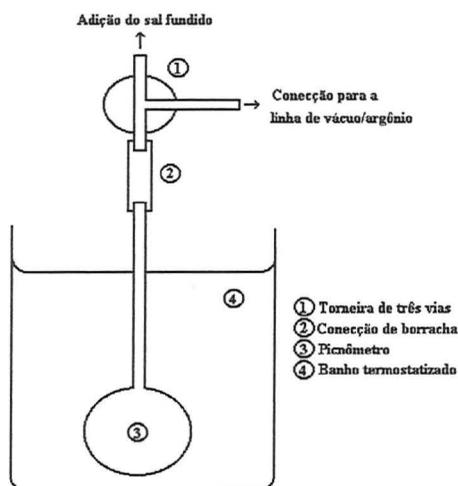


Figura 28. Aparelhagem utilizada para a determinação da densidade dos sais fundidos.

4.7.2 Determinação da viscosidade dos sais

Para a determinação da viscosidade dos diferentes sais fundidos foi montada uma aparelhagem adaptando um viscosímetro convencional de Ostwald, conforme a Figura 29. Primeiramente purgou-se a montagem com argônio durante 30 minutos. Pela torneira 1, adicionou-se 5 ml da amostra a ser analisada, sob fluxo de argônio, a temperatura constante. A torneira de duas vias (6) foi posicionada de forma a colocar em contato o êmbolo (5) e o viscosímetro (3). Com o êmbolo reduziu-se a pressão no viscosímetro fazendo-se o líquido subir até uma altura superior às marcas do bulbo menor. Virou-se a torneira de duas vias de forma a equalizar a pressão nas duas extremidades do viscosímetro, neste momento o líquido começou a descer pelo capilar. Quando o nível do líquido atingiu a marca superior disparou-se o cronômetro, o qual foi parado quando o líquido atingiu a marca inferior.

A viscosidade de cada amostra foi calculada comparando-se o tempo de escoamento da amostra problema com um líquido de viscosidade conhecida, utilizando-se a Equação 12.⁹³ No caso foi utilizado como padrão o glicerol, $\rho = 1,261$ e $\eta = 6,12$ Poises.⁹⁴

$$\eta_{\text{amostra}} = \eta_{\text{glicerol}} \cdot (t_{\text{amostra}} / t_{\text{glicerol}}) \cdot (\rho_{\text{amostra}} / \rho_{\text{glicerol}}) \quad \text{Equação 12}$$

onde η = viscosidade, ρ = densidade e t = tempo de escoamento.

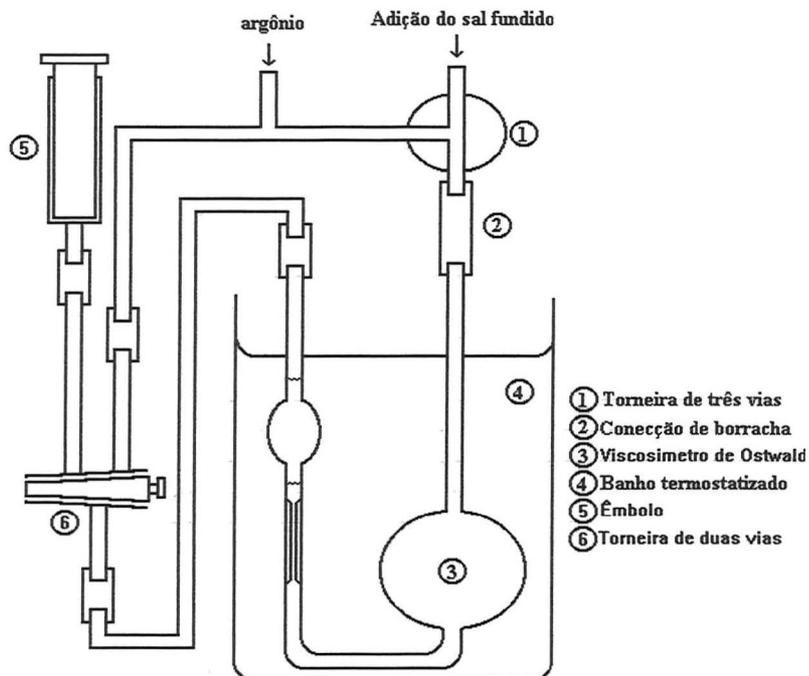


Figura 29. Aparelhagem utilizada para a determinação da viscosidade dos sais fundidos.

4.7.3 Determinação da condutividade elétrica dos sais

A condutividade dos sais foi determinada em um tubo Schlenk, empregando célula de condutância comercial (eletrodos tipo anel de platina platinizado). A leitura foi feita em uma Ponte de Wheatstone, modelo CG 859 Schott Geräte, padronizada com solução de KCl.⁹⁵

5 Conclusão

A série de compostos iônicos formados associando o cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio com os ânions acetato, bromoacetato, cloroacetato, dicloroacetato e tricloroacetato apresentou uma variação muito grande nas suas propriedades físico-químicas. Esta variação está relacionada com a variação na habilidade do ânion para realizar ligações de hidrogênio, na sua massa molecular e em distorções na estrutura do ânion.

Ao trocar o substituinte butila do cátion imidazólio por uma metila, foi obtida uma nova série de compostos com pontos de fusão superiores aos seus correlatos com o cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, mostrando uma tendência a aumentar o ponto de fusão com um decréscimo no comprimento do substituinte alquila do cátion imidazólio.

Já o estudo realizado com o composto BMI.BPh₄ colocou em evidencia a habilidade do cátion imidazólio em formar ligações fracas de hidrogênio do tipo C-H...π no estado sólido e em soluções em clorofórmio. Nestas soluções formam-se, a baixas concentrações, estruturas tipo par iônico de contato, neutras, as quais dão origem a agregados com cargas não nulas do tipo íon-triplo quando a concentração é aumentada. Por outro lado, quando o BMI.BPh₄ é dissolvido em [D₆]DMSO ou acetonitrila, a baixas concentrações, verifica-se uma dissociação do sal formando espécies iônicas livres e solvatadas. Com o aumento na concentração de soluções em acetonitrila, verifica-se também a formação de pares iônico de contato.

Ao estudar-se a reatividade de diferentes complexos de metal de transição com o ligante acetilacetonato dissolvidos no meio iônico BMI.BF₄, mostrou-se que estes formam sistemas catalíticos altamente seletivos na hidrogenação do 1,3-butadieno a produtos monohidrogenados. Neste sentido destaca-se o sistema formado com o complexo Pd(acac)₂, o qual apresentou a atividade superior aos demais complexos estudados.

Estes sistemas catalíticos puderam ser reutilizados varias vezes, caracterizando a vantagem tecnológica de utilizar-se estes novos materiais como agentes de imobilização de sistemas catalíticos. No caso do complexo Pd(acac)₂ dissolvido no meio iônico BMI.BF₄, chegou-se a hidrogenar 15 cargas de 1,3-butadieno com a mesma fase iônica, sem perda em atividade ou seletividade. Isto representa uma produtividade de 11.8 kg de butenos por grama de paládio, a qual

pode ser ainda maior uma vez que o sistema ainda apresentava a mesma atividade no último reciclo.

O estudo de mecanismo de reação da hidrogenação do 1,3-butadieno mostrou que ocorre a formação inicial de 1-buteno, seguida de isomerização a 2-butenos, e após hidrogenação formando butano. Porém, foi possível consumir completamente o substrato obtendo-se pequenas quantidades do produto dihidrogenado. A baixa solubilidade do buteno em relação ao butadieno no meio iônico, pode estar favorecendo a seletividade da reação, principalmente quando é utilizado como precursor catalítico o complexo $\text{Co}(\text{acac})_2$.

Os parâmetros reacionais estudados (temperatura, pressão e concentração de catalisador) não apresentaram resposta na seletividade da reação quando catalisada por $\text{Pd}(\text{acac})_2$ e $\text{Co}(\text{acac})_2$. Foram verificadas, porém, profundas variações na atividade dos dois sistemas catalíticos com a alteração destes parâmetros reacionais.

O novo sistema catalítico $\text{Pd}(\text{acac})_2$ dissolvido no meio iônico BMI.BF_4 mostrou-se também eficiente na hidrogenação seletiva de vários outros dienos, simples ou substituídos, conjugados ou não-conjugados, como o 1,3-hexadieno, 2,4-hexanoato de metila e 1-nitro-1,3-butadieno.

Este trabalho mostrou também que a mistura $(\text{BMI.Cl})_x(\text{ZnCl}_2)_y$ forma sistemas iônicos com temperatura de transição de fase dependente de sua composição. No diagrama de fases notam-se pontos de mínimo, os quais possivelmente evidenciem a formação de pontos eutéticos, o que parece ser plausível uma vez que no infravermelho detecta-se a formação de ânions diferentes ao longo do intervalo de composição da mistura.

Quando testado como solvente para catalise bifásica, a mistura binária $(\text{BMI.Cl})_2(\text{ZnCl}_2)$ apresentou um bom desempenho na hidrogenação de 1-hexeno e 1,3-butadieno utilizando como catalisadores os complexos $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ e $\text{Pd}(\text{acac})_2$. A separação do produto final é altamente facilitada pelo fato do sistema solidificar a temperaturas abaixo de 60°C .

6 *Bibliografia*

-
- ¹ Blomgren, G. E.; Jones, S. D.; In *Proceedings of the 7th International Symposium on Molten Salts, Physical electrochemistry and high temperature materials division Proceedings*; Hussey, C. L.; Wilkes, J. S.; Flengas, S. N. e Ito, Y. Eds.; 1990, 90, 379.
- ² Hurley, F. H.; Wier, T. P.; *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 203.
- ³ Goledzinowski, M.; Birss, V. I.; Galuszka, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 1795.
- ⁴ Koch, V. R.; Miller, L. L.; Osteryoung, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5277.
- ⁵ Ford, W. T.; Hauri, R. J.; Hart, D. J.; *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3916.
- ⁶ Parshall, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8716.
- ⁷ Knifton, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3959.
- ⁸ Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L.; *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1263.
- ⁹ Lipsztajn, M.; Osteryoung, R. A.; *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130, 1968.
- ¹⁰ Hussey, C. L.; *Pure Appl. Chem.*, **1988**, 60, 1763.
- ¹¹ Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R.; *Chem. Commun.* **1998**, 2245.
- ¹² Chauvin, Y.; Hirschauer, A.; Olivier, H.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1994**, 92, 155.
- ¹³ Howarth, J.; Hanlon, K.; Fayne, D.; McCormas, P. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3097.
- ¹⁴ Chauvin, Y.; Einloft, S.; Olivier, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 1149.
- ¹⁵ Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polyhedron*, **1996**, 15, 1217.
- ¹⁶ Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *J. Chim. Phys.*, **1998**, 95, 1626.
- ¹⁷ Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Inorg. Chim. Acta.*, **1997**, 255, 207.
- ¹⁸ Müller, L. A.; Dupont, J.; de Souza, R. F.; *Macromol. Rap. Commun.*, **1998**, 19, 409.
- ¹⁹ Dyson, P. J.; Ellis, D. J.; Parker, D. G.; Welton, T.; *Chem. Commun.* **1999**, 25.
- ²⁰ Monteiro, A. L.; Zinn, F. K.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Tetrahedron: Asymmetry*, **1997**, 8, 177.

-
- ²¹ Silva, S. M.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polymer Bull.* **1998**, *40*, 401.
- ²² Dullius, J. E. L.; Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Fischer, J.; de Cian, A.; *Organometallics*, **1998**, *17*, 815.
- ²³ Zim, D.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Monteiro, A. L.; *Tetrahedron Letters*, **1998**, *39*, 7071.
- ²⁴ Suarez, P. A. Z.; Selbach, V. M.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; Piatnicki, C. M.; Azambuja, S. D. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Electrochim. Acta*, **1997**, *42*, 2533.
- ²⁵ McEwen, A. B.; Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Goldman, J. L.; *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1687.
- ²⁶ Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Swatloski, R. P.; Visser, A. E.; Rogers, R. D.; *Chem. Commun.* **1998**, 1765.
- ²⁷ Armstrong, D. W.; He, L. F.; Liu, Y. S.; *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3873.
- ²⁸ Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965.
- ²⁹ Fuller, J.; Carlin, R. T.; De Long, H. C.; Haworth, D.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 299.
- ³⁰ Fannin Jr., A. A.; Floreani, D. A.; King, L. A.; Landers, J. S.; Piersma, B. J.; Stech, D. J.; Vaughn, R. L.; Wilkes, J. S.; Williams, J. L.; *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2614.
- ³¹ Dymek Jr., C. J.; Grossie, D. A.; Fratini, A. V.; Adams, W. W.; *J. Molec. Struct.* **1989**, *213*, 25.
- ³² Wilkes, J. S.; Frye, J. S.; Reynolds, G. F.; *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3870.
- ³³ Tait, S.; Osteryoung, R. A.; *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4352.
- ³⁴ Dieter, M. K.; Dymek Jr., C. J.; Heimer, N. E.; Rovang, J. W.; Wilkes, J. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2722.
- ³⁵ Avent, A. G.; Chaloner, P. A.; Day, M. P.; Seddon, K. R.; Welton, T.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3405.
- ³⁶ Egelstaff, P. A.; *An Introduction to the Liquid State*; Clarendon Press, Oxford, 2 ed (1994).
- ³⁷ Sanders, J. R.; Ward, E. H.; Hussey, C. L.; *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 1526.
- ³⁸ Dent, A. J.; Seddon, K. R.; Welton, T.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 315.

-
- ³⁹ Chauvin, Y.; Di Marco-Van Tiggelen, F.; Olivier, H.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1009.
- ⁴⁰ Smith, G. P.; Dworkin, A. S.; Pagni, R. M.; Zingg, S. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 525.
- ⁴¹ Cooper, E. I.; M. O'Sullivan, E. J.; In *Proceedings of the 7th International Symposium on Molten Salts, Physical Electrochemistry and High Temperature Materials Division Proceedings*; Hussey, C. L.; Wilkes, J. S.; Flengas, S. N. e Ito, Y. Eds.; 1990, *90*, 386.
- ⁴² Sun, J.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8858.
- ⁴³ Consorti, C. S.; Líquidos Iônicos – Supramoléculas de Interações Fracas. Dissertação de Mestrado. Araraquara (SP, Brasil), Unesp, 2000.
- ⁴⁴ Wicelinski, S. P.; Gale, R. J.; Wilkes, J. S. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 262.
- ⁴⁵ Hussey, C. L. In *Advances in Molten Salts Chemistry*; Mamantov, G. e Mamantov, C. Eds.; Elsevier; Nova Iorque, 1983; *5*, p 185.
- ⁴⁶ Einloft, S. M.; Estudos de Processos de Dimerização de Propeno Catalisados por Complexos de Níquel em Meio Bifásico. Tese de Doutorado. Porto Alegre (RS, Brasil), UFRGS, 1993.
- ⁴⁷ Gale, R. J.; Gilbert, B.; Osteryoung, R. A.; *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2728.
- ⁴⁸ Melton, T. J.; Joyce, J.; Maloy, J. T.; Boon, J. A.; Wilkes, J. S.; *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3865.
- ⁴⁹ Elaiwi, A.; Hitchcock, P. B.; Seddon, K. R.; Srinivasan, N.; Tan, Y.; Welton, T.; Zora, J. A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3467.
- ⁵⁰ Companion, A. L.; *Ligação Química*, Edgard Blücher, São Paulo, 78-86 (1975).
- ⁵¹ Nishio, M.; Hirota, M.; Umezawa, Y.; *The C-H/ π Interaction*, Wiley-VCH, Toronto (1998).
- ⁵² Bonhote, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M.; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.
- ⁵³ Bowlas, C. J.; Bruce, D. W.; Seddon, K. R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1625.
- ⁵⁴ Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; manuscrito em preparação.
- ⁵⁵ Helbrey, J. D.; Seddon, K. R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2133.

-
- ⁵⁶ Gordon, G. M.; Holbrey, J. D.; Kennedy, A. R.; Seddon, K. R.; *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 2627.
- ⁵⁷ Harlow, K. J.; Hill, A. F.; Welton, T.; *Synthesis*, **1996**, 697.
- ⁵⁸ Lee, K. M.; Lee, C. K.; Lin, I. J. B.; *Chem. Commun.* **1997**, 899.
- ⁵⁹ Suarez, P. A. Z.; Sais Fundidos: Síntese, Caracterização e Utilização como Solventes para Hidrogenação Catalítica de Olefinas em Sistema Bifásico. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre (RS, Brasil), UFRGS, 1996.
- ⁶⁰ Cornils, B.; Herrmann, W. A. *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Concepts and Applications*; Willey-VCH: Weinheim, 1996.
- ⁶¹ Darensbourg, D. J.; Stafford, N. W.; Joó, F.; Reibenspies, J. H.; *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 99.
- ⁶² Hermann, W. A.; Kohlpaintner, C. W.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32* 1524.
- ⁶³ Parshall, G. W.; Ittel, S. D.; *Homogeneous Catalysis - The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, p. 31-42, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1992.
- ⁶⁴ Horvath, I. T.; Kiss, G.; Cook, R. A.; Bond, J. E.; Stevens, P. A.; Rabai, J.; Mozeleski, E. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 3133.
- ⁶⁵ Klement, I.; Lütjens, H.; Knochel, P.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1454.
- ⁶⁶ Keim, W.; Vogt, M. Wasserscheid, P.; Drießen-Hölscher, B.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *139*, 171.
- ⁶⁷ Chauvin, Y.; Olivier-Bourbigou, H.; *Chemtech* **1995**, *25*(9), 26.
- ⁶⁸ Einloft, S.; Dietrich, F. K.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polyhedron*, **1996**, *15*, 3257.
- ⁶⁹ Chauvin, Y.; Olivier, H.; Wyrvalski, C. N.; Simon, L. C.; de Souza, R. F.; *J. Catal.*, **1997**, *165*, 275.
- ⁷⁰ Simon, L. C.; Dupont, J.; de Souza, R. F.; *J. Appl. Catal.*, **1998**, *175*, 215.
- ⁷¹ Carlin, R. T.; Wilkes, J. S.; *J. Mol. Catal.* **1990**, *63*, 125.
- ⁷² Suarez, P. A. Z.; Rosa, N. T.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dick, Y.; *Polym. Bull.*, **1998**, *41*, 175.
- ⁷³ Chauvin, Y.; Patente Americana N° 5675051, 1996.
- ⁷⁴ Chauvin, Y.; Souza, R. de; Olivier, H.; Patente Francesa N° 94/15294
- ⁷⁵ Chauvin, Y.; Musmann, L.; Olivier, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2698.
- ⁷⁶ Freemantle, M.; *Chem. Eng. News* **1998**, 30 de março, 32.

-
- ⁷⁷ Braga, D.; Grepioni, F.; Tedesco, E.; *Organometallics* **1998**, *17*, 2669.
- ⁷⁸ Hobza, P.; Zahradnik, R.; *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 871.
- ⁷⁹ Abbot, A.P.; Schiffrin, D. J.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1990**, *86*, 1453.
- ⁸⁰ Glasstone, S.; *Textbook of Physical Chemistry*, 4^a ed., D. Van Nostrand, Nova Iorque, 1961.
- ⁸¹ Schrock, R. R.; Osborn, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4450.
- ⁸² Halpern, J.; Wong, L.Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6665.
- ⁸³ Master, C.; *Homogeneous Transition-Metal Catalysis-A Gentle Art*, Science Paperbacks, Nova Iorque, 1985.
- ⁸⁴ Argüelo, E.; Bolaños, A.; Cuenu, F.; Navarro, M.; Herrera, V.; Fuentes, A.; Sanchez-Delgado, R. A.; *Polyhedron* **1995**, *15*, 909.
- ⁸⁵ Cotton, F. A.; Elder, R. C.; *Inorg. Chem.* **1964**, *4*, 1145.
- ⁸⁶ Cotton, F. A.; Soderberg, R. H.; *Inorg. Chem.* **1963**, *3*, 1.
- ⁸⁷ Kwiatek, J.; *Catalysis Reviews* **1967**, *1*, 37.
- ⁸⁸ Alves, O. L.; *Química Nova* **1989**, *9*, 276.
- ⁸⁹ Stephenson, T. A.; Wilkinson, G.; *J. Inorg. Nuclear Chem.* **1966**, *28*, 945.
- ⁹⁰ Okeya, S.; Ooi, S.; Matsumoto, K.; Nakamura, Y.; Kawaguchi, S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1085.
- ⁹¹ Ellern, J. B.; Ragsdale, R. O.; *Inorg. Synthesis* **1978**, *11*, 82.
- ⁹² SHELXTL/PC version 5.0, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Karlsruhe, Germany, 1995.
- ⁹³ Castellan, G.S.; *Físico-Química*, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro; **3**, 777 (1975).
- ⁹⁴ Segur, J. B.; Oberstar, H. E.; *Indust. Eng. Chem.* **1951**, *43*, 2117.
- ⁹⁵ Jones, G.; Bradshaw, B.C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 1780.