

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**VERSATILIDADE NO EMPREGO DE LÍQUIDOS IÔNICOS IMIDAZÓLIOS:
APLICAÇÕES NA CAPTURA E FIXAÇÃO QUÍMICA DE CO₂**

Marcileia Zanatta

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, fevereiro de 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARCILEIA ZANATTA

**VERSATILIDADE NO EMPREGO DE LÍQUIDOS IÔNICOS IMIDAZÓLIOS:
APLICAÇÕES NA CAPTURA E FIXAÇÃO QUÍMICA DE CO₂**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Jairton Dupont

Porto Alegre, fevereiro de 2014.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2012 e fevereiro de 2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Jairton Dupont. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Dra. Carla Weber Scheeren
Professor da Banca

Dra. Kátia Bernardo Gusmão
Professor da Banca

Dr. Paulo Henrique Schneider
Professor da Banca

Prof. Dr. Jairton Dupont
Orientador

Dedico essa dissertação ao meu pai, o meu maior anjo.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Jairton Dupont pela oportunidade e orientação neste trabalho, também pela liberdade e confiança na realização do mesmo.

Ao professor Dr. Hubert Stassen pela realização do estudo teórico de dinâmica molecular, pela disponibilidade e ajuda durante todo o mestrado.

Ao professor Dr. Paulo Gonçalves e ao Sandro Marmitt pela realização dos cálculos teóricos.

À Anne-Lise Girard e Nathália M. Simon que foram excepcionais durante todo o trabalho, pela ajuda, conversas, apoio, força, dicas e principalmente pela amizade.

Aos amigos e colegas do LAMOCA, em especial à Bárbara Leal por ter realizado inúmeras análises de ^1H RMN, à Graciane Marin por compartilhar ideias do projeto e ao Leandro Luza por estar sempre disposto a ajudar, pelas conversas diárias e pela amizade.

À minha mãe e minha irmã que são minhas maiores riquezas, que apesar de não entenderem muito bem o “mundo químico”, estiveram sempre me apoiando, acreditando em mim e me ensinando a crescer.

Ao meu pai que quando em vida foi sempre a pessoa que mais acreditou em mim, me incentivou e por seguir iluminando meu caminho.

Ao Alexandre L. Schmitt pelo companheirismo, parceria, compreensão e principalmente pela paciência em especial nos meus momentos de mau humor.

À Ana C. Schardong por conseguir me distrair e me escutar todos os dias e pela amizade de muitos anos.

A todos meus amigos e aqueles que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho fosse realizado.

*“Ninguém baterá tão forte quanto a vida. Porém, não se trata de quão forte ela pode bater,
se trata de quão forte você pode ser atingido e continuar seguindo em frente.*

É assim que a vitória é conquistada.”

Rocky Balboa

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese, caracterização e aplicação de líquidos iônicos imidazólios como soluto no estudo da troca isotópica, como solvente no uso para captura de CO₂ e como catalisador para reações de cicloadição de epóxidos ou oxidação-cicloadição de alcenos.

A análise dos espectros de ¹H RMN mostraram a deuteração do H₃-C11 para sais de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio, especialmente com ânions que apresentam forte interação com o cátion, sem que fosse necessária a adição de base. Cálculos de dinâmica molecular foram realizados mostrando a manutenção e separação do par iônico dos LIs de acordo com o solvente.

Os testes de captura de CO₂ foram realizados em uma célula de equilíbrio a 25 °C e 10 bar. Variações na estrutura do cátion e do ânion se mostraram influentes na fração molar de CO₂ sorvida. Líquidos iônicos contendo cátions triazólio e imidazólio com cadeia alquílica funcionalizada com OH, ou ânions carboxilatos e azida se mostraram promissores sorventes de CO₂.

Investigações dos parâmetros reacionais, do método de pressurização de CO₂ e da estrutura do catalisador foram realizadas para as reações de cicloadição de CO₂ com óxido de estireno e oxidação-cicloadição de CO₂ com olefinas. Elevados valores de seletividade e conversão foram encontrados para a reação de cicloadição, especialmente usando líquidos iônicos contendo haletos como ânion, nas condições de baixa pressão e sem a necessidade de um co-catalisador. Já na reação de oxidação-cicloadição bons resultados foram encontrados sem que fosse necessário o isolamento do intermediário, uso de solventes ou adição de co-catalisadores.

ABSTRACT

The present work describes the synthesis, characterization and application of imidazolium ionic liquids, as solute, in isotopic exchange study, solvent for CO₂ capture and catalyst for cycloaddition reactions to epoxides or oxidation-cycloaddition to alkenes.

¹H NMR analysis has shown the H₃-C11 deuteration of 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium salts, especially for basic anions or having strong interaction with the cation, without base addition. Molecular dynamics calculations were performed showing the maintenance and the separation of ionic pair of the IL according to the solvent.

CO₂ capture tests were accomplished in a cell balance 25 °C and 10 bar. Cation and anion structures were changed and they proved influential in CO₂ sorbed molar fraction. Ionic liquids containing imidazolium and triazolium cations with alkyl chain functionalized with OH, azide or carboxylate anion showed promise as CO₂ sorbents.

Investigations of reaction parameters, the CO₂ pressurizing method and catalyst structure were performed for the cycloaddition reactions to oxide and oxidation-cycloaddition to olefin. High values of conversion and selectivity were found for the cycloaddition reaction, especially using ionic liquids containing anion such as halide, under low pressure and without cocatalyst addition. Moreover, the oxidation-cycloaddition reaction provided good results. The isolation of the intermediate, the use of solvents or the addition of cocatalysts were not necessary.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS	3
2.2.1 Líquido iônico em solução: Par iônico	4
2.2 LÍQUIDO IÔNICO COMO SOLUTO: Deuteração do anel imidazólio.....	5
2.3 LÍQUIDO IÔNICO COMO SOLVENTE: Captura de CO ₂	6
2.4 LÍQUIDO IÔNICO COMO CATALISADOR: Fixação química de CO ₂	8
2.4.1 Cicloadição de CO ₂ em epóxidos	8
2.4.2 Oxidação-Cicloadição de CO ₂ em olefinas.....	9
3 OBJETIVOS.....	11
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	12
4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	12
4.2 PREPARAÇÕES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	12
4.2.1 Síntese geral: 1º Etapa.....	12
4.2.2 Troca do ânion: 2º Etapa.....	13
4.2.3 LIs com cátion triazólio	14
4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	15
4.4 TROCA D/H.....	22
4.5 CAPTURA DE CO ₂ - CÉLULA DE EQUILÍBRIO	23
4.6 FIXAÇÃO QUÍMICA DE CO ₂	25
4.6.1 Cicloadição de CO ₂ em epóxido	25
4.6.2 Oxidação-Cicloadição a partir de alcenos.....	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
5.1 SÍNTESES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	27
5.2 LÍQUIDOS IÔNICOS COMO SOLUTO - TROCA D/H.....	28
5.2.1 Efeito do Ânion.....	28

5.2.2 Efeito do Solvente.....	31
5.2.2.1 Efeito de diferentes solventes na deuteração do [BMMIm][Im].....	31
5.2.2.2 Efeito de solventes de elevada polaridade na deuteração de LIs com ânions menos básicos.....	35
5.2.3 Efeito da Concentração	36
5.2.4 Estudo Teórico	38
5.2.4.1 [BMMIm][Im]	38
5.2.4.1.1 Clorofórmio	39
5.2.4.1.2 Água.....	39
5.2.4.1.3 DMSO.....	40
5.2.4.2 [BMMIm][HCO ₃].....	40
5.2.4.2.1 Clorofórmio	41
5.2.4.2.2 Água.....	41
5.2.4.2.3 DMSO.....	42
5.2.4.3 [BMMIm][Cl].....	42
5.2.4.3.1 Clorofórmio	43
5.2.4.3.2 DMSO.....	44
5.2.4.4 Conclusão	44
5.3 LÍQUIDOS IÔNICOS COMO SOLVENTE – CAPTURA DE CO ₂	45
5.3.1 Influência do ânion na captura	45
5.3.2 Influência do cátion na captura	48
5.3.2.1 Influência do H-C2.....	48
5.3.2.2 Influência de estrutura do cátion	51
5.4 LÍQUIDOS IÔNICOS COMO CATALISADOR – FIXAÇÃO QUÍMICA DE CO ₂ ...	53
5.4.1 REAÇÕES DE CICLOADIÇÃO EM EPÓXIDO	53
5.4.1.1 Efeitos dos parâmetros de reação na atividade catalítica	53
5.4.1.2 Efeito da utilização de diferentes catalisadores.....	55

5.4.1.3 Estudo do Mecanismo	59
5.4.1.3.1 Influência da água na formação do subproduto 1-feniletano-1,2-diol.....	59
5.4.1.3.2 Hipótese geral do mecanismo da reação de cicloadição.....	62
5.4.1.3.3 Cálculos Teóricos do Caminho Reacional.....	63
5.4.2 REAÇÕES DE OXIDAÇÃO-CICLOADIÇÃO EM ALCENOS	65
5.4.2.1 Estudo da reação de oxidação (método Ia).....	65
5.4.2.1.1 Estudo das condições de reação.....	66
5.4.2.1.2 Estudo da atividade catalítica de diferentes LIs	67
5.4.2.2 Estudo da reação de oxidação-cicloadição (métodos Iab e II)	69
5.4.2.2.1 Estudo do método de reação	69
5.4.2.3 Uso de diferentes substratos	70
5.4.2.3 Hipótese geral do mecanismo da oxidação-cicloadição.....	71
6 CONCLUSÕES.....	73
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
8 APÊNDICES	83

LISTA DE ABREVIATURAS

- [BF₄]: Tetrafluoroborato
- [BMbTr]: 1-butil-3-metilbenzo-1,2,3-triazólio
- [bMEIm]: 1,2-bis [N-(N'-metilimidazólio)]etano
- [BMIm]: 1-butil-3-metilimidazólio
- [BMMIm]: 1-butil-2,3-dimetilimidazólio
- [bTri]: Benzotriazolato
- [HEMMIm]: 1-hidroxietyl-2,3-dimetilimidazólio
- [Im]: Imidazolato
- [NTf₂]: Bis(fluorometilsulfonil)imida
- [OAc]: Acetato
- [PF₆]: Hexafluorofosfato
- [Pro]: Prolinato
- [SbF₆]: Hexafluoroantiomonato
- [s-BMIm]: 1-*sec*-butil-3-metilimidazólio
- ATR: Referência Total Atenuada (*Attenuated Total Reflectance*)
- Conv.: Conversão
- COSY: *Correlation Spectroscopy*
- DFT: Density Functional Theory
- HMBC: *Heteronuclear Multiple Bond Correlation*
- HMQC: *Heteronuclear Multiple Quantum Correlation*
- IV: Infravermelho
- LAMOCA: Laboratório de Catálise Molecular
- LIs: Líquidos Iônicos
- NOESY: *Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy*
- PIC: Par iônico em contato
- PIS: Par iônico separado
- Rdto: Rendimento
- RMN: Ressonância Magnética Nuclear
- TGA: Análise Termogravimétrica
- TMS: Tetrametilsilano

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Principais cátions e ânions encontrados na literatura para síntese de LIs	3
Figura 2: Arranjos 3D do LI imidazólio	4
Figura 3: Esquema da célula de equilíbrio para medir solubilidade do CO ₂ em líquidos iônicos	24
Figura 4: Deuteração do [BMMIm][X]	28
Figura 5: Ânions atuando como bases neutras.....	30
Figura 6: Espectros de ¹ H RMN do o [BMMIm][Im] em DMSO- <i>d</i> ₆ em diferentes temperaturas após 72 h.....	34
Figura 7: Solvatação do LIs por solvente com alta constante dielétrica (esquerda), e por solvente com baixa constante dielétrica (direita).	35
Figura 8: Evolução temporal da distância mínima entre cátion e ânion nos solventes para o [BMMIm][Im].....	38
Figura 9: Anéis imidazólios do cátion e ânion dispostos paralelamente gerando π – stacking	39
Figura 10: Evolução temporal da distância mínima entre cátion e ânion nos solventes para o [BMMIm][HCO ₃].....	40
Figura 11: Interações entre par iônico do [BMMIm][HCO ₃] e o solvente clorofórmio	41
Figura 12: Evolução temporal da distância mínima entre cátion e ânion nos solventes para o [BMMIm][Cl].....	43
Figura 13: Interações de H entre [Cl] e [BMMIm].....	43
Figura 14: Solubilidade do CO ₂ em [BMMIm][X].....	45
Figura 15: Relação pKa do ânion com solubilidade do CO ₂ no LI.	47
Figura 16: Sorção de CO ₂ em função do tempo para LIs [BMMIm][X].....	47

Figura 17: Efeito da substituição na posição C2 do imidazólio na captura de CO ₂	48
Figura 18: Comparação das curvas de equilíbrio entre cátions [BMIm] e [BMMIm]	51
Figura 19: Influência do cátion na solubilidade de CO ₂ em LIs com ânion brometo.....	51
Figura 20: Efeito genérico do catalisador	55
Figura 21: Perfil energético para a cicloadição de CO ₂ em óxido de estireno catalisada por [BMIM][Br]	65

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1: Reações de fixação química de CO ₂ com LIs	2
Esquema 2: Reações de formação de carbonato cíclico	8
Esquema 3: Síntese dos LIs imidazólios.....	27
Esquema 4: Síntese do LI triazólio	27
Esquema 5: Mecanismo proposto para a troca H/D.....	31
Esquema 6: Mecanismos propostos para a captura de CO ₂	50
Esquema 7: Reação de cicloadição de CO ₂ em óxido de estireno.....	53
Esquema 8: Reação Possíveis substratos para a formação do 1-feniletano-1,2-diol	59
Esquema 9: Mecanismo proposto para a cicloadição	63
Esquema 10: Oxidação do estireno (método Ia).....	66
Esquema 11: Métodos de obtenção do carbonato cíclico	69
Esquema 12: Síntese de carbonatos cíclicos a partir de diferentes alcenos.....	70
Esquema 13: Mecanismo proposto para a oxidação cicloadição.....	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Dados de massa molecular, densidade e ^1H e ^{13}C RMN dos LIs sintetizados	15
Tabela II: Grau de deuteração do imidazólio nos LIs [BMMIm][X] em CDCl_3	29
Tabela III: Grau de deuteração do [BMMIm][Im] (composto A) em diferentes solventes...	32
Tabela IV: Efeito de solvente com elevada polaridade na deuteração de [BMMIm][X].	36
Tabela V: Efeito da concentração do solvente na deuteração do [BMMIm][Im] em CDCl_3 .	37
Tabela VI: Efeito das condições de reação na cicloadição de CO_2 em óxido de estireno catalisada por [BMIm][Br].....	54
Tabela VII: Comparação da reação de cicloadição de CO_2 e óxido de estireno usando diferentes catalisadores.	56
Tabela VIII: Estudo da formação de 1-feniletano-1,2-diol em diferentes condições.	61
Tabela IX: Oxidação do estireno catalisada por [BMIm][Br].	67
Tabela X: Oxidação do estireno com diferentes catalisadores (método Ia).....	68
Tabela XI: Uso de diferentes métodos para a obtenção de carbonato cíclico	70
Tabela XII: Síntese de carbonatos cíclicos a partir de diferentes substratos.....	71

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação mundial com as causas ambientais e a sustentabilidade do planeta em relação aos processos energéticos tem gerado um aumento nas pesquisas relacionadas à captura, estocagem e reuso de CO₂. Sendo que esse gás é associado como um dos principais causadores do aquecimento global.¹

O matemático Joseph Fourier foi o primeiro a mencionar sobre o fenômeno do efeito estufa, em 1826. Mais tarde, em 1859, John Tyndall descobriu que gases, como vapor d'água, CO₂ e CH₄, absorviam radiação IV. No entanto, foi em 1896 que Svante Arrhenius afirmou que a temperatura global aumentaria de 5 °C a 6 °C se a concentração de CO₂ dobrasse, surgindo pela primeira vez a relação do aquecimento global com o dióxido de carbono.²

A poluição dos últimos duzentos anos tornou mais espessa a camada de gases existentes na atmosfera. Acredita-se que essa camada impede a dispersão da energia luminosa proveniente do Sol, que ao atingir a Terra aquece a superfície e é emitida através de radiações IV com comprimentos de onda maiores que os anteriores. Sendo assim, essa radiação IV emitida pela superfície do planeta é absorvida pelos gases da atmosfera e emitida posteriormente em todas as direções, causando o efeito estufa. Esse fenômeno é fundamental para a vida terrestre, porém a temperatura da Terra tem crescido mais que o normal, o que vem causando o derretimento de geleiras bem como um aumento do nível e da temperatura das águas oceânicas.^{1,3,4}

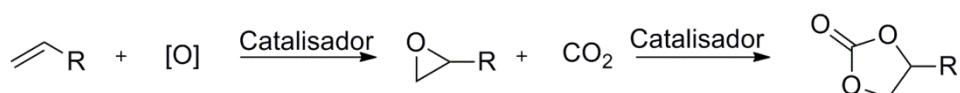
A produção de energia através da queima de carvão e gás natural são as principais fontes emissoras de CO₂.⁵ Uma alternativa para a redução dessas emissões seria o uso de energias limpas, tais como eólica, solar e biomassa, as quais vêm crescendo nos últimos anos, porém estão longe de substituírem as energias provenientes dos combustíveis fósseis. Com isso, o uso desses combustíveis permanecerá sendo a maior fonte de energia por muitas décadas. Dessa forma, o desenvolvimento de métodos eficientes para captura de CO₂ e de gases de combustão industrial, bem como uma forma de reuso deste gás tem se tornado cada vez mais necessário.

Atualmente, os principais meios para a captura de CO₂ são as soluções de aminas aquosas. Embora sejam eficazes, existem sérios inconvenientes intrinsecamente ligados a estes solventes, como alta energia requerida para o processo, corrosão das tubulações e consequente aumento nos custos produtivos.⁶ Sendo assim, a busca por novas alternativas segue sendo um desafio.

Ainda neste contexto, entre as principais reações de fixação química de CO₂, que buscam agregar valor comercial ao gás, pode ser citada a síntese da ureia e em menor escala a formação de carbonatos cíclicos, reação que exige a presença de catalisadores e o uso de elevadas pressões.⁷

Sendo assim, o uso de líquidos iônicos (LIs) tem sido amplamente investigado como promissora alternativa para o processo de captura de CO₂.^{8,9} Além disso, o uso de LIs como catalisadores de reações de fixação química de CO₂ vem sendo discutido como uma alternativa inteligente de reuso deste gás.¹⁰

Visando contribuir com as pesquisas nessa área voltada para este problema ambiental, líquidos iônicos imidazólios foram sintetizados e a solvatação destes foi estudada através de análises de RMN e dinâmica molecular. Posteriormente estes LIs foram aplicados na captura de CO₂ e na catálise de reações de cicloadição de óxido de estireno ou oxidação cicloadição de alcenos (**Esquema 1**).



Esquema 1. Reações de fixação química de CO₂ com LIs.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos podem ser definidos como eletrólitos líquidos em temperaturas inferiores a 100 °C constituídos inteiramente por íons. Algumas propriedades podem ser atribuídas a maior parte dos LIs, como pressão de vapor negligenciável e alta estabilidade térmica e química.^{11,12} Estes promissores compostos apresentam uma vasta aplicação industrial, como por exemplo: suportes para síntese, uso em extrações, fluídos de armazenamento de gás, lubrificantes e eletrólitos de baterias.¹³ Uma das principais características dos LIs é a facilidade com que as propriedades físico-químicas podem ser modificadas de acordo com o que se deseja. A seleção dos componentes aniônicos e catiônicos permite a síntese de LIs com propriedades e funções personalizadas.

Dentre os ânions, os mais comumente utilizados na síntese dos LIs são os fluorados como bis(trifluorometilsulfonil)imida $[\text{NTf}_2]^-$, hexafluorofosfato $[\text{PF}_6]^-$ e tetrafluorborato $[\text{BF}_4]^-$ (**Figura 1**).^{14,15} Em relação aos cátions, o anel imidazólio é um dos mais investigados, devido sua alta aplicabilidade como solvente verde,^{16,17} células solares,¹⁸ lubrificantes¹⁹ e em tecnologias de separação.²⁰ Dessa forma vários trabalhos teóricos especializados têm sido realizados para estudar a organização estrutural e as propriedades físico-químicas destes compostos.²¹⁻²³

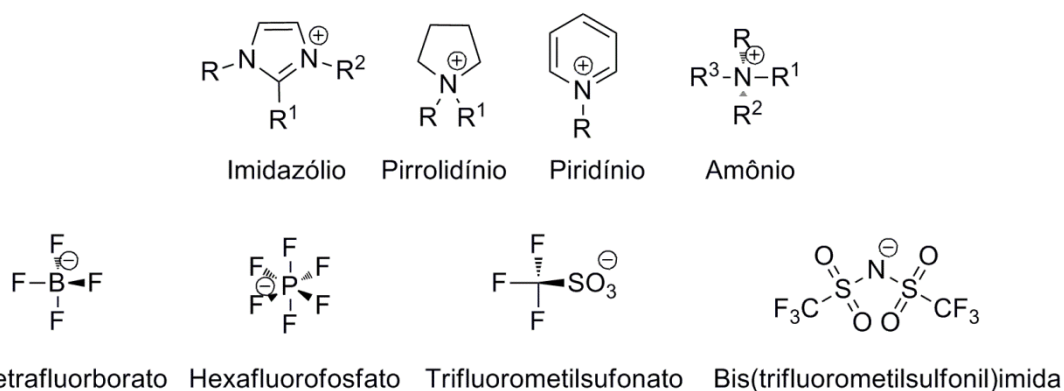


Figura 1. Principais cátions e ânions encontrados na literatura para síntese de LIs.

Estudos indicam que a estrutura organizacional de LIs na fase sólida, líquida ou na forma de gás permanece praticamente inalterada, o que é uma consequência das forças de Coulomb que agem entre cátions e ânions.^{24,25} Essas interações Coulombianas formam pares iônicos e aglomerados de íons que geram uma estrutura mais rígida do que solventes

orgânicos tradicionais. Entre as moléculas de LIs formam-se canais, chamados de volume livre, onde podem ser acomodadas outras moléculas, como o CO₂ (**Figura 2**).^{22,24,26}

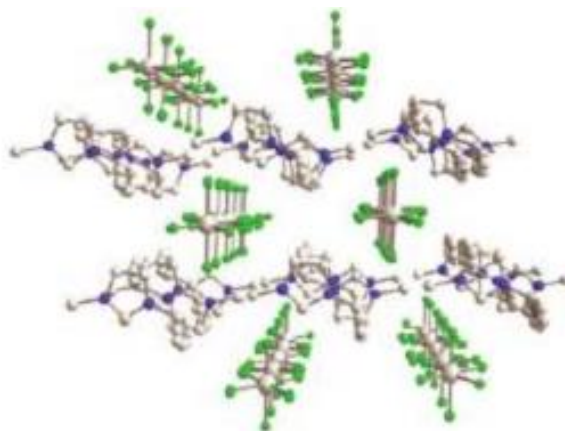


Figura 2. Arranjos 3D do LI [s-BMIIm][SbF₆] imidazólio.²⁴

A organização de líquidos iônicos imidazólios pode ser considerada uma estrutura polimérica supramolecular onde cada cátion é circundado por três ânions e cada ânion circundado por três cátions.^{22,24}

Outro fator importante na organização destes sais são as interações de hidrogênio, as quais têm sido observadas inúmeras vezes mesmo em soluções altamente diluídas.^{23,24,27}

2.2.1 Líquido iônico em solução: Par iônico

Em 1954, Fuoss, Grunwald e Winstein propuseram os conceitos dos dois tipos de pares iônicos possíveis para reações iônicas em solução: par iônico em contato (PIC) que ocorre quando a interação ânion-cátion é suficientemente forte; e par iônico separado pelo solvente (PIS), que ocorre quando a interação do íon com o solvente prevalece sobre o par iônico.^{28,29} Estes conceitos vem sendo até hoje estudados, especialmente para LIs, em que a formação do par iônico é uma característica importante que afeta inúmeras propriedades destes compostos, como: capacidade catalítica, viscosidade, condutividade iônica, solubilidade, volatilidade, capacidade de absorção e comportamento de agregação.³⁰ Estudos de ¹H NOESY RMN de sais de 1,3-dialquilimidazólios indicaram o contato entre os pares iônicos através de interações de hidrogênio em solventes relativamente apolares, como o clorofórmio. Em oposição, solventes com elevada constante dielétrica, como DMSO, demonstraram uma separação dos pares iônicos do LI em concentrações intermediárias.^{22,23,31}

Recentemente, Ludwig e colaboradores estudaram o equilíbrio entre as interações cátion-ânion (PIC) e íon-solvente (PIS) através de IV e cálculos de DFT, e mais uma vez demonstraram que em solventes de baixa polaridade o par iônico é mantido, mesmo ao variar a concentração. Concluíram ainda que à diluição infinita os íons são solvatados como PIC em solventes fracamente polares como clorofórmio e como PIS em solventes altamente polares como água.³² Estes fenômenos indicam que a capacidade de ligação entre cátion-ânion é bem diferente em diferentes solventes. Em outro estudo, este grupo demonstrou que a concentração mínima de água necessária para ocorrer a separação do par iônico neste solvente é de quatro moléculas de solvente para uma de soluto.³³

2.2 LÍQUIDO IÔNICO COMO SOLUTO: Deuteração do anel imidazólio

Conhecidamente, a posição C2 do anel imidazólio é facilmente desprotonada com o uso de bases relativamente fracas, podendo gerar um carbeno ou sofrer trocas D/H.³⁴⁻³⁷ A troca D/H da posição C2 do anel imidazólio já foi relatada inúmeras vezes sob condições como: adição de bases,^{31,38,39} uso de ácidos de Lewis⁴⁰ ou complexos metálicos.⁴¹

Lin e colaboradores demonstraram que o aumento da cadeia lateral do cátion imidazólio leva a um acréscimo na velocidade de troca isotópica e que essa deuteração não pode ser observada para todos os LIs, o que depende diretamente do ânion do sal. A deuteração, neste caso, só ocorreu quando teve-se o brometo como contra-íon devido a capacidade dele interagir com H2 do anel imidazólio e aumentar a densidade eletrônica de C2 para receber um átomo de hidrogênio ou de deutério a partir de um solvente prótico.⁴²

A importância de líquidos iônicos deutерados está em seu uso no estudo de espectroscopia de RMN e análises de mecanismo de reações catalisadas por LIs.³⁶

No entanto, existem poucos trabalhos que mostram a troca D/H no anel imidazólio em que a posição C2 está substituída por um grupo metila. Estudos usando D₂O, na presença de NaOD (75 ° C, 0,6 - 23 h) já foram publicados por nosso grupo de pesquisa.⁴³ Outra investigação nessa área foi realizada por Handy e Okell, em que as condições reportadas empregaram bases intermediárias (trietilamina) e fortes (KOH) e uma pequena taxa de troca D/H na posição Me-C2 foi observada.⁴⁴

2.3 LÍQUIDO IÔNICO COMO SOLVENTE: Captura de CO₂

Devido ao crescente acúmulo de CO₂ na atmosfera, o desenvolvimento de sistemas eficientes, para a captura desse gás vem tornando-se cada vez mais importante. As tecnologias atuais empregadas para a captura de CO₂ podem ocorrer geralmente em quatro diferentes etapas do processo de combustão:

1. Pré-combustão: combustível reage com oxigênio sofrendo decomposição e gerando gás de síntese (CO + H₂). Este reage em um processo de reforma a alta pressão e produz CO₂, que é separado nessa etapa, enquanto que o hidrogênio é liberado para a combustão com o ar em outra turbina. Apresenta altas concentrações de CO₂, porém é um processo caro de ser implantado.

2. Oxi-combustão: combustão com uso de oxigênio puro, com excesso deste reagente para garantir a combustão completa e gerar principalmente CO₂ e H₂O, os quais são separados por criogenia. O maior custo desse processo se deve a obtenção do O₂ puro.

3. Processo industrial: tecnologia semelhante com a pré-combustão, a única diferença é que neste caso é específica para plantas de purificação de gás natural, onde a principal separação é entre CH₄ e CO₂.

4. Pós-combustão: captura de CO₂ a partir de gases de exaustão criados durante a combustão do combustível com o ar. Apresenta baixa concentração de CO₂, porém não necessita de grandes investimentos na planta industrial para adotar esse processo, sendo o mais usado atualmente.

Os três primeiros processos visam a diminuição de impurezas nos gases de exaustão, no entanto, a eliminação completa dos gases é impossível dado que os combustíveis contêm gases inertes como nitrogênio. Sendo assim, a melhor maneira seria uma associação de mais de um processo, como por exemplo, a pré-combustão (para purificar o gás de exaustão) e a captura pós combustão (para separar os gases remanescentes). Acredita-se que a tecnologia de pós-combustão é a melhor alternativa a curto prazo, pois essa tecnologia é adaptável a plantas de geração de energia através de combustível fóssil já existentes.^{45,46}

A principal tecnologia empregada atualmente para captura de CO₂ pós combustão se dá através do uso de soluções de aminas como a monoetanolamina e a dietanolamina. Embora sejam eficazes, existem sérios inconvenientes intrinsecamente ligados a estes solventes, como alta energia requerida para o processo, corrosão das tubulações e consequente aumento nos custos produtivos.^{6,26} Em vista disso, os líquidos iônicos têm sido amplamente investigados como promissora alternativa para o processo de captura de CO₂.^{8,9,26}

Em 1999, Brennecke e colaboradores foram os primeiros a estudar a solubilidade do dióxido de carbono em LIs imidazólios e piridínios e mostraram uma fração molar de CO₂ 0,72 em [BMIM][PF₆] a 40 °C e 93 bar.^{47,48} A partir disso, inúmeras investigações têm demonstrado que o CO₂ é notavelmente solúvel em LIs baseados em cátions imidazólios e que uma série de fatores podem influenciar a solubilidade desse gás, como: volume livre, o tamanho do contra-íon, força das interações cátion-ânion, pressão, temperatura, mecanismo de captura e principalmente mudanças estruturais no par iônico.^{1,49-51}

A natureza dos ânions parece ser um dos fatores dominantes na dissolução do CO₂. Simulações de dinâmica molecular contendo [PF₆]⁻ como ânion demonstraram a forte associação deste com o CO₂, independentemente da estrutura do cátion.^{26,49} Especula-se que quanto maior a quantidade de flúor nos ânions, maior será a solubilidade do CO₂, o que se deve às fortes interações de Coulomb responsáveis pela organização do líquido.⁴⁸ Uma interação tipo de ácido-base de Lewis é sugerida onde o ânion atua como base e o dióxido de carbono como ácido.²⁶

Para os cátions imidazólios, o comprimento da cadeia lateral é apontado como um dos principais responsáveis pela solubilidade do CO₂. Esta capacidade de sorção de CO₂ cresce com o aumento do tamanho da cadeia lateral, como foi demonstrado por Brennecke e colaboradores ao utilizarem imidazólios com diferentes cadeias alquílicas e obterem resultados de solubilidades na ordem [omim] > [hmim] > [bmim].^{52,53} Esse fato é decorrente de razões entrópicas e ao aumento do volume livre no interior da estrutura dos LIs.⁸ A influência da posição C2 do anel imidazólio também vem sendo bastante discutida na captura de CO₂. Estudos demonstram que diferença na solubilidade de CO₂ para cátions com Me-C2 ou H-C2 é significativa somente há altas pressões, onde o segundo apresenta melhores resultados. Simulações indicam que quando há uma grande quantidade de CO₂ presente no LI, ou seja, em pressões acima de 70 bar, algumas moléculas do gás podem adotar uma posição secundária perto do cátion e não a posição primária próxima ao ânion.^{26,49}

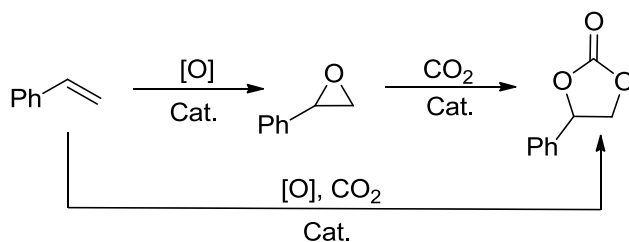
Acredita-se que LIs convencionais apresentam mecanismos físicos de captura de CO₂. Essa fisissorção ocorre nos espaços vazios do LI, que apresenta uma estrutura organizada pelas forças de Coulomb. Com a adição de CO₂, os ânions são ligeiramente rearranjados de modo a formar espaços vazios maiores e o CO₂ se difunde no interior desse volume livre sem que haja uma perturbação dos íons.^{1,26,54} Já a teoria sobre o mecanismo de captura de CO₂ em LI funcionalizados descreve a captura via quimissorção. A qual ocorre através da formação de carbamatos, quando há aminas na estrutura do LI, ou ainda carbenos quando tem-se carboxilatos nos ânions dos LIs.²⁶

Estudos com variações dos parâmetros de reação mostram que a solubilidade de CO₂ em LIs cresce com o aumento da pressão e com a diminuição da temperatura.¹ Assim, a seleção do par iônico adequado bem como das condições de reação corretas são de extrema importância para o sucesso na captura de CO₂.

2.4 LÍQUIDO IÔNICO COMO CATALISADOR: Fixação química de CO₂

Atualmente a fixação química de CO₂ tem recebido grande atenção dos pesquisadores, devido ao CO₂ ser uma matéria-prima barata e abundante.^{55,56} Sabendo-se que este gás é um bloco precursor de C1 em síntese orgânica, uma promissora alternativa para a fixação química de CO₂ é a inserção deste em epóxidos para formar carbonatos cíclicos.^{57,58} Estes carbonatos são amplamente utilizados na produção de plásticos, como matéria prima para poliuretanos, policarbonatos, ingredientes para baterias, solventes polares apróticos e intermediários em síntese orgânica.^{59,60}

As tecnologias correntes para a síntese de carbonatos orgânicos são baseados na utilização de fosgênio (COCl₂), uma espécie tóxica e corrosiva que gera um grande impacto ambiental, além de necessitar uma energia elevada para sua síntese.⁶¹ Dessa maneira, os líquidos iônicos vêm sendo amplamente empregados na catálise dessas reações e duas alternativas para a síntese de carbonatos cíclicos podem ser encontradas: a reação de cicloadição de CO₂ em epóxidos e a oxidação-cicloadição em alcenos (**Esquema 2**).



Esquema 2. Reações de formação de carbonato cíclico.

2.4.1 Cicloadição de CO₂ em epóxidos

Peng e Deng foram os primeiros autores a estudar a catálise de reações de cicloadição de CO₂ em epóxidos através do uso de sais de imidazólio. Na comparação entre cátion imidazólio e piridínio, o primeiro deles mostrou-se com melhor atividade catalítica.⁶²

Em 2007, Ra e colaboradores estudaram o efeito de diferentes combinações de LIs, de diferentes concentrações, da temperatura e da pressão de CO₂ no mecanismo da reação de cicloadição em epóxidos. Demonstraram que a formação do carbonato de estireno aumenta suavemente com a concentração do LI e que a reação é significativamente afetada pelo aumento da temperatura.⁶³

Mais recentemente, Zhang e colaboradores testaram sais de amônio quaternário na cicloadição de CO₂ em epóxidos, mostrando rendimentos de até 90% e estudando o mecanismo reacional através de cálculos de DFT.⁶⁴

North e colaboradores publicaram no último ano a influência da temperatura e da pressão na formação de carbonato cíclico catalisada por sais de amônio e um complexo de alumínio. Apesar de obterem 100% de conversão usando somente 0,5 mol% do sal de amônio, necessitaram sempre da adição do complexo metálico.⁶⁵

Diferentes metodologias para a cicloadição de CO₂ em epóxidos vêm sendo estudadas, tais como: o uso de CO₂ supercrítico,⁶⁶ adição de cocatalisadores,^{7,67,68} uso de líquidos iônicos com a cadeia do cátion funcionalizada com OH⁶⁹ ou carboxila.⁷⁰ No entanto, há poucos relatos que apresentam condições brandas de temperatura e pressão, sem ser necessária a adição de co-catalisador e que tenham como resultado alta conversão e seletividade.

2.4.2 Oxidação-Cicloadição de CO₂ em olefinas

Economicamente falando, a síntese do carbonato cíclico diretamente a partir de olefinas tem se tornado cada vez mais atraente, visto que acopla dois processos sintéticos (a oxidação e a cicloadição). Além disso, o baixo custo das olefinas e o dispensável isolamento do intermediário epóxido tornam estes substratos cada vez mais atraentes para o processo de síntese de carbonatos cíclicos.^{71,72} Entretanto, os poucos relatos encontrados na literatura apresentam em sua maioria baixos rendimentos e seletividades.⁷³

Aresta e colaboradores foram os primeiros autores a relatar a oxidação-cicloadição de alcenos. A síntese *one-pot* do carbonato de estireno a partir de estireno foi realizada usando como catalisadores complexos de ródio (I), CO₂ (50 atm) e O₂ (3 atm) em uma temperatura de 40 °C, por diferentes tempos reacionais. O produto foi obtido com baixos rendimentos (20-30%) juntamente com inúmeros subprodutos como benzaldeído, ácido benzóico e óxido de estireno.^{61,74}

Em 2004, um dos primeiros trabalhos mais completos sobre esse assunto foi publicado por Arai e colaboradores. Eles estudaram o efeito de inúmeros parâmetros reacionais na formação de carbonato cíclico diretamente a partir de olefinas usando brometo de

tetrabutilamônio como catalisador, tais como: pressão de CO₂, temperatura, concentração do oxidante, uso de diferentes oxidantes, tempo de reação. Os resultados obtidos demonstraram boas conversões, porém com baixa seletividade para a formação do carbonato cíclico, tendo como melhor resultado 99% de conversão e 39% de rendimento do produto desejado.^{72,75}

Mais tarde, Li e Eghbali desenvolveram um sistema catalítico usando N-bromossuccinimida (NBS) juntamente com 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) para síntese de carbonato cíclico com solução aquosa de H₂O₂ como oxidante, o qual apresentou conversões e seletividades relativamente elevadas comparadas com o visto até então.⁷⁶ No entanto, Jing e Bai foram os primeiros a reportar a formação do carbonato cíclico com 100% de seletividade através de catálise homogênea. Neste estudo, um complexo de rutênio foi utilizado como catalisador, sais de tetrabutilamônio como co-catalisador e as reações transcorridas à temperatura ambiente.⁷⁷

Recentemente, em uma curta revisão Sun e colaboradores demonstraram o progresso nas pesquisas relacionadas à síntese direta de carbonatos cíclicos a partir de olefinas e CO₂. Evidenciaram que apesar desta reação ter sido descoberta há quatro décadas, somente alguns métodos eficientes têm sido explorados ao longo destes anos. Em uma comparação entre sistema homogêneo e heterogêneo concluíram que o primeiro, normalmente, apresenta maior atividade catalítica, mas, ao mesmo tempo, curto tempo de vida do catalisador e conseqüentemente limitação da reciclagem. Enquanto que a catálise heterogênea pode oferecer vantagens relacionadas com a estabilidade, separação, manuseio e reutilização do catalisador. No entanto, a maior parte destes catalisadores apresenta baixa atividade catalítica, condições rigorosas de reação, necessidade do uso de solventes ou co-catalisadores.⁷³

Embora se encontre inúmeros relatos de reações de fixação química de CO₂ através da conversão direta de olefinas em carbonatos empregando diversos catalisadores, como líquidos iônicos,^{72,78-80} complexos metálicos^{57,61} e ácidos de Lewis,⁸¹ a maior parte destes apresentam problemas. As principais desvantagens do processo a serem resolvidas são: baixa seletividade, uso de metais pesados ou catalisadores extremamente caros, emprego de alta temperatura e pressão, solventes tóxicos como CHCl₃ ou a necessidade de co-catalisador.

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo investigar o emprego de LIs imidazólios como soluto, solvente e catalisador na fixação química de CO₂. Para tanto, foram realizadas as seguintes etapas de acordo com seus objetivos específicos:

(i) Líquido Iônico como soluto:

Estudar a estrutura organizacional dos LIs em solução.

Analisar a troca D/H para os H do anel imidazólio por ¹H RMN.

Avaliar a solvatação dos LIs por dinâmica molecular.

(ii) Líquido Iônico como solvente:

Testar LI na captura de CO₂.

Avaliar a influência da estrutura de LIs nas frações molares de CO₂ sorvidas, variado o par iônico constituinte.

(iii) Líquido Iônico como catalisador:

Utilizar LIs na catálise de reações de fixação química de CO₂ a epóxidos e a alcenos.

Avaliar a influência dos parâmetros reacionais no resultado da reação.

Propor possíveis mecanismos para a reação de cicloadição, bem como para a reação de oxidação-cicloadição.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , foram realizados nos espectrômetros Varian Inova 300 MHz, Varian 400 MHz e Agilent 500 MHz, utilizando CDCl_3 , CD_3OD , $\text{DMSO-}d_6$, Acetona- d_6 e D_2O como solventes. Os deslocamentos químicos foram reportados em partes por milhão (ppm, δ), referenciados com relação ao TMS (δ 0,00) ou aos picos característicos dos solventes em CDCl_3 , CD_3OD , $\text{DMSO-}d_6$, Acetona- d_6 e D_2O .

Os espectros de IV-ATR foram realizados em um aparelho Bruker modelo Alpha-P a partir do composto puro.

A resina empregada para troca aniônica foi a Amberlite IRA-400 (OH). O 1-metilimidazol utilizado foi previamente destilado, e o cloreto de alumínio (AlCl_3) previamente sublimado. Os demais reagentes não sofreram processos de purificação. Outras especificações dos reagentes utilizados são: hidroperóxido de *terc*-butila (70% em água, TBHP) e peróxido de hidrogênio (30% em água). O CO_2 e O_2 utilizado (99,99%) foram adquiridos a partir da ALPHAGAZ™.

4.2 PREPARAÇÕES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

4.2.1 Síntese geral: 1º Etapa

Os líquidos iônicos: *iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio* $[\text{BmIm}][\text{I}]$,^{82*} *brometo de 1-butil-3-metilimidazólio* $[\text{BmIm}][\text{Br}]$,^{82*} *cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio* $[\text{BmIm}][\text{Cl}]$,^{82*} *brometo de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio* $[\text{BmmIm}][\text{Br}]$,⁸³ *cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio* $[\text{BmmIm}][\text{Cl}]$,⁸³ foram obtidos conforme descrição da literatura com rendimentos superiores a 80% e o esquema de síntese pode ser visto na **Esquema 3**.

Brometo de 1-hidroxietil-2,3-dimetilimidazólio $[\text{HEmIm}][\text{Br}]$ ⁶⁹: Em um balão foram adicionados tolueno (20 mL), 1,2-dimetilimidazólio (3,2 g, 1 Eq, 33,3 mmol) e 1-bromoetanol (5,0 g, 1,2 Eq, 40 mmol). A mistura reacional foi aquecida até o refluxo por 24 horas em atmosfera inerte. Depois de transcorrido o tempo reacional a mistura foi resfriada e o tolueno foi removido por separação de fases. O sólido restante foi lavado com éter etílico (4 x 20 mL) e seco no vácuo, sendo o produto final obtido com rendimento $\geq 99\%$.

* LIs preparados por demais membros do grupo de pesquisa LAMOCA.

Brometo de 1,2-bis [N-(N'-metilimidazólio)] etano [bMEIm][Br]⁸⁴: A mistura de 1-metilimidazol (8,2 g, 1,8 Eq, 100 mmol) e 1,2-dibromoetano (10,3 g, 1 Eq, 55 mmol) foi dissolvida em acetonitrila (20 mL) e agitada sob refluxo por 24 horas. Depois de transcorrido este tempo, a acetonitrila foi evaporada e o produto cristalizado em uma mistura de acetato e metanol. O produto foi obtido puro com 87% de rendimento.

O imidazólio zwitteriônico *1,3-(dietanosulfonato)imidazólio de sódio* [NaO₃S(CH₂)₂Im(CH₂)₂SO₃]^{*}, foi preparado de acordo com a literatura.⁸⁵

4.2.2 Troca do ânion: 2º Etapa

As trocas dos ânions para sais de 1-alkil-2,3-dimetilimidazólio e 1-alkil-3-metilimidazólio foram realizadas de acordo com procedimentos já descritos na literatura por metátese ou por coluna trocadora de íons.

Tetracloroaluminato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio [BMMIm][AlCl₄]⁸⁶: A mistura de cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio (0,94 g, 1 Eq, 5 mmol) e cloreto de alumínio previamente sublimado (AlCl₃, 0,67 g, 1 Eq, 5 mmol) foi agitada a 50 °C por 4 horas. O produto foi obtido sem a necessidade de purificação com 99% de rendimento.

Hidróxido de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio [BMMIm][OH]⁸⁷: A mistura de [BMMIm][Cl] (3,80 g, 1 Eq, 20 mmol) e hidróxido de potássio (1,15 g, 20 mmol) foi dissolvida em diclorometano (10 mL). Esta foi agitada vigorosamente a temperatura ambiente por 10 horas. O precipitado de KCl foi filtrado, e o filtrado evaporado. O líquido viscoso resultante foi lavado com éter etílico e seco na bomba de vácuo, o produto foi obtido com 96% de rendimento.

Hidrogeno carbonato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio [BMMIm][HCO₃]⁸⁸ e *hidrogeno carbonato 1-butil-3-metilimidazólio* [BMIm][HCO₃]⁸⁸: A mistura de cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio ou cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (1 Eq, 20 mmol) e bicarbonato de sódio (NaHCO₃, 2,0 g, 1,2 Eq, 24 mmol) foi dissolvida em metanol (5 mL) e agitada a temperatura ambiente por 48 horas. O precipitado de cloreto de sódio (NaCl) foi removido via filtração à vácuo, o filtrado foi evaporado e o produto final lavado com acetona e seco na bomba de vácuo, sendo os respectivos produtos obtidos com rendimentos maiores do que 90%.

Azida de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio [BMMIm][N₃]⁸⁹, *azida de 1-butil-3-metilimidazólio* [BMIm][N₃]⁸⁹ e *azida de 1-hidroxietil-2,3-dimetilimidazólio*

* LIs preparados por demais membros do grupo de pesquisa LAMOCA

[HEMIM][N₃]⁸⁹: A mistura de haleto de imidazólio correspondente (1 Eq, 20 mmol) e azida de sódio (NaN₃, 1,3 g, 1 Eq, 20 mmol) foi dissolvida em acetonitrila (5 mL) e agitada a temperatura ambiente por 24 horas. O precipitado de cloreto de sódio (NaCl) foi filtrado sob vácuo e o filtrado evaporado. Este foi lavado com éter e secado na bomba de vácuo. Os produtos foram obtidos com rendimento superiores a 90%.

Os LIs *formiato de 1-butil-3-metilimidazólio* [BMIM][HCO₂], *formiato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio* [BMMIM][HCO₂], *acetato de 1-butil-3-metilimidazólio* [BMIM][OAc]*, *acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio* [BMMIM][OAc]*, *imidazolato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio* [BMMIM][Im], *benzotriazolato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio* [BMMIM][bTri] e *prolinato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio* [BMMIM][Pro]* foram obtidos conforme a literatura.⁹⁰⁻⁹²

Uma resina de troca aniônica (Amberlite) foi previamente preparada com uma solução de NaOH (1 mol.L⁻¹) e o processo monitorado com uma solução aquosa de AgNO₃, até que a precipitação de AgCl não fosse mais observada. Então soluções aquosas (0,1 mol.L⁻¹) do cloreto de imidazólio correspondente foram preparadas e passadas através da coluna contendo a resina, efetuando-se assim a troca dos ânions cloreto por ânions hidroxila. Às soluções aquosas obtidas foram adicionados os ácidos correspondentes em proporções equimolares. As soluções aquosas foram agitadas e concentradas no evaporador rotatório e os produtos secos no vácuo com agitação vigorosa e aquecimento a 80 °C por dois dias, todos com rendimentos superiores a 85%.

4.2.3 LIs com cátion triazólio

A síntese do LI *brometo de 1-butil-3-metilbenzo-1,2,3-triazólio* [BMbTr][Br] foi feita de acordo com a literatura^{93,94} (**Esquema 4**).

1-metil-benzotriazol: Em um balão foram adicionados benzotriazol (11,9 g, 1 Eq, 100 mmol) e iodometano (17,0 g, 1,2 Eq, 120 mmol). Uma solução de hidróxido de potássio (11,2 g, 2 Eq, 200 mmol) em água (25 mL) foi preparada e adicionada ao balão da reação. A mistura foi agitada por 5 minutos e o cloreto de benziltriethylamônio (TEBAC) (1,0 g, 0,046 Eq, 4,6 mmol) foi adicionado. A reação foi aquecida lentamente até atingir uma temperatura máxima de 100 °C e alíquotas foram retiradas e analisadas por ¹H RMN para observar o

* LIs preparados por demais membros do grupo de pesquisa LAMOCA.

término da reação. A reação foi completada após 72 horas de aquecimento e as fases foram separadas. Foi adicionado diclorometano (50 mL) à fase orgânica e esta foi seca com sulfato de magnésio, filtrada e evaporada no vácuo. O produto final foi purificado por coluna cromatográfica usando acetato de etila e hexano como fase móvel (A/H = 4:6) com rendimento final de 45%.

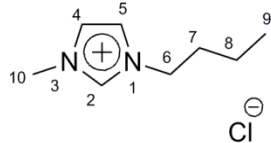
*Brometo de 1-butil-3-metilbenzotriazólio [BMbTr][Br]*⁹⁴: A mistura de 1-metilbenzotriazol (1,8 g, 1 Eq, 13,6 mmol) e 1-bromobutano (2,0 g, 1,1 Eq, 15 mmol) foi agitada a 80 °C por 20 horas. O produto resultante foi purificado por coluna cromatográfica e obtido puro com 62% de rendimento. A mistura de acetato de etila e hexano foi usada como fase móvel, iniciando a coluna com 30% de acetato e seguido com aumento do gradiente até atingir 100% de acetato de etila, quando o produto desejado foi retirado.

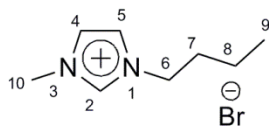
4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Todos os LIs foram caracterizados por ¹H RMN e os LIs sintetizados especificamente para este trabalho também foram caracterizados por ¹³C RMN (**Tabela I**). Alguns experimentos de RMN de COSY, HMBC e HMQC foram realizados a fim de identificação dos C e H dos LIs.

As densidades dos LIs foram retiradas da literatura ou calculadas através de experimento usando um balão volumétrico de 1 mL em um banho termostatizado a 25 °C pesando-se a massa de 1 mL de LI e obtendo-se dessa maneira a densidade.

Tabela I. Dados de massa molecular, densidade, ¹H e ¹³C RMN, IV^a dos LIs sintetizados.

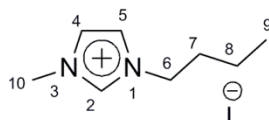
Líquido Iônico	Dados de RMN
[BMIm][Cl] 	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio: C ₈ H ₁₅ ClN ₂ . Massa Molar: 174,67 g.mol ⁻¹ . Sólido branco. ¹ H RMN ^{92,95} (300 MHz, CDCl ₃) δ ppm 0,89 (t, <i>J</i> = 7,4 Hz, 3H, H9); 1,22-1,35 (m, 2H, H8); 1,82 (qp, <i>J</i> = 7,4 Hz, 2H, H7); 3,86 (s, 3H, H10); 4,17 (t, <i>J</i> = 7,2 Hz, 2H, H6); 7,40 (d, <i>J</i> = 2,0 Hz, 1H, H5); 7,45 (d, <i>J</i> = 2,0, 1H, H4). D _{25 °C} : 1,086 g.mL ⁻¹
[BMIm][Br]	Brometo de 1-butil-3-metilimidazólio: C ₈ H ₁₅ BrN ₂ . Massa Molar: 219,15 g.mol ⁻¹ . Óleo amarelo.



$^1\text{H RMN}^{92}$ (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 0,97 (t, 3H, H9); 1,35-1,46 (m, 2H, H8); 1,91-1,98 (m, 2H, H7); 4,16 (s, 3H, H10); 4,41 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H, H6); 7,79 (t, $J = 1,7$ Hz, 1H, H5); 7,86 (t, $J = 1,7$ Hz, 1H, H4); 10,19 (s, 1H, H2).

$D_{25} \text{ } ^\circ\text{C}$: 1,101 g.mL $^{-1}$.

[BMIm][I]

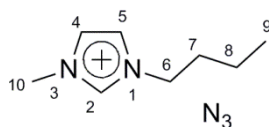


Iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{IN}_2$. Massa Molar: 266,12 g.mol $^{-1}$. Óleo amarelo escuro.

$^1\text{H RMN}^{92}$ (400 MHz - CDCl_3) δ ppm 0,99 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H, H9); 1,33-1,52 (m, 2H, H8); 1,86- 2,03 (m, 2H, H7); 4,16 (s, 3H, H10); 4,40 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H, H6); 7,73 (d, $J = 1,5$ Hz, 1H, H5); 7,77 (d, $J = 1,5$ Hz, 1H, H4); 9,81 (s, 1H, H2).

$D_{25} \text{ } ^\circ\text{C}$: 1,372 g.mL $^{-1}$

[BMIm][N₃]



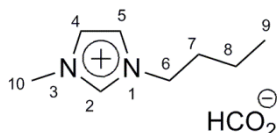
Azida de 1-butil-3-metilimidazólio: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_5$. Massa Molar: 181,24 g.mol $^{-1}$. Óleo incolor.

$^1\text{H RMN}^{96}$ (400 MHz - CDCl_3) δ ppm 0,97 (t, $J = 6,3$ Hz, 3H, H9); 1,51 - 1,29 (m, 2H, H8); 1,86- 1,93 (m, 2H, H7); 4,10 (s, 3H, H10); 4,32 (t, $J = 5,9$ Hz, 2H, H6); 7,6 (s, 1H, H5); 7,67 (s, 1H, H4); 9,69 (s, 1H, H2).

$^{13}\text{C RMN}$ (101 MHz, CDCl_3) δ ppm 12,9 (C9), 19,0 (C8), 31,6 (C7), 35,9 (C10), 49,5 (C6), 122,0 (C5), 123,5 (C4), 136,9 (C2).

$D_{25} \text{ } ^\circ\text{C}$: 1,045g.mL $^{-1}$

[BMIm][HCO₂]



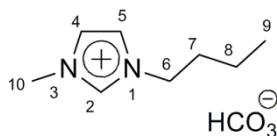
Formiato de 1-butil-3-metilimidazólio: $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Massa Molar: 184,24g.mol $^{-1}$. Óleo incolor.

$^1\text{H RMN}^{97}$ (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 0,96 (t, 3H, $J = 7,3$ Hz, H9), 1,34 - 1,40 (m, 2H, H8), 1,85 - 1,93 (m, 2H, H7), 4,06 (s, 3H, H10), 4,29 (t, 2H, $J = 7,3$, H6), 7,51 (s, 1H, H5), 7,60 (s, 1H, H4), 8,91 (s, 1H, H2), 10,7 (s, 1H, HCO₂).

$^{13}\text{C RMN}$ (101 MHz, CDCl_3) δ ppm 12,9 (C9); 18,9 (C8); 31,6 (C7); 35,7 (C10); 49,1 (C6); 121,6 (C5); 123,1 (C4); 138,5 (C2), 167,8 (CO).

$D_{25} \text{ } ^\circ\text{C}$: 1,10 g.mL $^{-1}$

[BMIm][HCO₃]



Hidrogeno carbonato de 1-butil-3-metilimidazólio: C₉H₁₆N₂O₃.

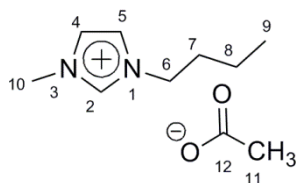
Massa Molar: 200,23 g.mol⁻¹. Óleo incolor.

¹H RMN⁹⁸ (500 MHz, CDCl₃) δ ppm 0,95 (t, 3H, *J* = 7,3 Hz, H9), 1,33 – 1,41 (m, 2H, H8), 1,87 – 1,93 (m, 2H, H7), 4,11 (s, 3H, H10), 4,34 (t, 2H, *J* = 7,3, H6), 7,61 (s, 1H, H5), 7,76 (s, 1H, H4), 10,3 (s, 1H, H2)

¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ ppm 13,2 (C9), 19,2 (C8), 31,9 (C7), 36,2 (C10), 49,5 (C6), 121,9 (C5), 123,6 (C4), 137,5 (C2).

D₂₅ °C: 1,087 g.mL⁻¹

[BMIm][OAc]

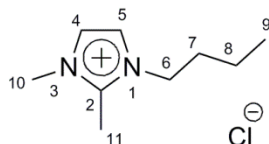


Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio: C₁₀H₁₈N₂O₂. Massa molar: 198,26 g.mol⁻¹. Óleo incolor.

¹H RMN^{92,97} (500 MHz - CDCl₃) δ ppm 0,97 (t, 3H, *J* = 7,4 Hz, H9), 1,33-1,41 (m, 2H, H8), 1,83-1,89 (m, 2H, H7), 1,97 (s, 3H, H11), 4,05 (s, 3H, H10), 4,29 (t, 2H, *J* = 7,4 Hz, H6), 7,24 (s, 1H, H5), 7,30 (s, 1H, H4), 11,08 (s, 1H, H2).

D₂₅ °C: 1,06 g.mL⁻¹

[BMMIm][Cl]

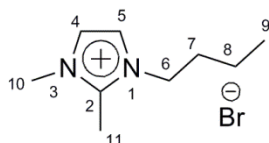


Cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio: C₉H₁₇ClN₂. Massa Molar: 188,70 g.mol⁻¹. Sólido branco, ponto de fusão (94,2 – 96,5°C).

¹H RMN⁹⁵ (500 MHz, CDCl₃) δ ppm 0,96 (t, 3H, *J* = 7,4 Hz, H9), 1,36 - 1,43 (m, 2H, H8), 1,78 – 1,84 (m, 2H, H7), 2,85 (s, 3H, H11), 4,07 (s, 3H, H10), 4,28 (t, 2H, *J* = 7,3, H6), 7,66 (d, 1H, *J* = 1,9 Hz, H5), 7,90 (d, 1H, *J* = 1,9 Hz, H4).

¹³C RMN (126 MHz, CDCl₃) δ ppm 10,1 (C11); 13,1 (C9); 19,1 (C8); 31,4 (C7); 35,5 (C10); 48,2 (C6); 121,0 (C5); 122,8 (C4); 143,0 (C2).

[BMMIm][Br]

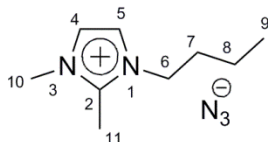


Brometo de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio: C₉H₁₇BrN₂. Massa Molar: 233,15g.mol⁻¹. Sólido amarelo.

¹H RMN⁸³ (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 0,96 (t, 3H, *J* = 7,4 Hz, H9) 1,38 – 1,43 (m, 2H, H8), 1,80 – 1,84 (m, 2H, H7), 2,84 (s, 3H, H11), 4,05 (s, 3H, H10), 4,25 (t, 2H, *J* = 7,4 Hz, H6), 7,59 (d, 1H, *J* = 1,9 Hz, H5), 7,79 (d, 1H, *J* = 1,9 Hz, H4).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ ppm 10,7 (C11), 13,3 (C9); 19,3 (C8); 31,6 (C7); 36,0 (C10); 48,5 (C6); 121,1 (C5); 122,8 (C4); 143,4 (C2).

[BMMIm][N₃]



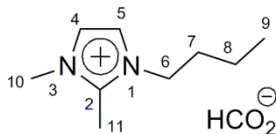
Azida de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio: $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_5$. Massa Molar: $195,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Óleo laranja.

^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ ppm 0,98 (t, 3H, $J = 7,4$ Hz, H9), 1,39 – 1,42 (m, 2H, H8), 1,82– 1,85 (m, 2H, H7), 2,81 (s, 3H, H11), 4,0 (s, 3H, H10), 4,23 (t, 2H, $J = 7,4$ Hz, H6), 7,53 (d, 1H, $J = 1,9$ Hz, H5), 7,63 (d, 1H, $J = 2,0$ Hz, H4).

^{13}C RMN (126 MHz, CDCl_3) δ ppm 8,9 (C11); 13,0 (C9); 19,0 (C8); 31,3 (C7); 34,7 (C10); 48,0 (C6); 120,7 (C5); 122,5 (C4); 143,1 (C2).

$D_{25}^{\circ\text{C}}$: $1,11 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$.

[BMMIm][HCO₂]



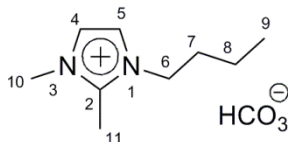
Formiato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Massa Molar: $198,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Óleo incolor.

^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ ppm 0,94 (t, 3H, $J = 7,4$ Hz, H9), 1,34 - 1,39 (m, 2H, H8), 1,76 – 1,79 (m, 2H, H7), 2,77 (s, 3H, H11), 3,99 (s, 3H, H10), 4,22 (t, 2H, $J = 7,4$ Hz, H6), 7,56 (d, 1H, $J = 1,6$ Hz, H5), 7,77 (d, 1H, $J = 1,6$ Hz, H4).

^{13}C RMN (126 MHz, CDCl_3) δ ppm 9,6 (C11); 13,2 (C9); 19,3 (C8); 31,4 (C7); 35,2 (C10); 48,3 (C6); 120,9 (C5); 122,7 (C4); 143,4 (C2), 166,4 (CO).

$D_{25}^{\circ\text{C}}$: $1,09 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$

[BMMIm][HCO₃]

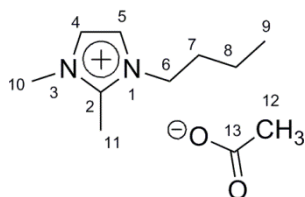


Hidrogeno carbonato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Massa Molar: $214,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sólido branco.

^1H RMN ⁹⁸ (500 MHz, CDCl_3) δ ppm 0,93 (t, 3H, $J = 7,2$ Hz), 1,35 – 1,37 (m, 2H), 1,76 – 1,79 (m, 2H), 2,76 (s, 3H), 3,98 (s, 3H), 4,22 (t, 2H, $J = 4,2$ Hz), 7,57 (s, 1H, H5), 7,76 (s, 1H, H4).

^{13}C RMN (126 MHz, CDCl_3) δ ppm 9,8 (C11); 13,1 (C9); 19,0 (C8); 31,3 (C7); 35,3 (C10); 47,9 (C6); 120,7 (C5); 122,6 (C4); 143,1 (C2).

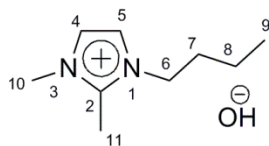
[BMMIm][OAc]



Acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio: $C_{11}H_{20}N_2O_2$. Massa molar: $212,29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sólido amarelo.

$^1\text{H RMN}^{92}$ (500 MHz - CDCl_3) δ ppm 0,96 (t, 3H, $J = 7,4$ Hz, H9); 1,34-1,41 (m, 2H, H8); 1,75-1,81 (m, 2H, H7); 1,87 (s, 3H, H12); 2,73 (s, 3H, H11); 3,97 (s, 3H, H10); 4,16 (t, 2H, $J = 7,4$ Hz, H6), 7,50 (d, 1H, $J = 1,9$ Hz, H5); 7,79 (d, 1H, $J = 1,9$ Hz, H4).

[BMMIm][OH]



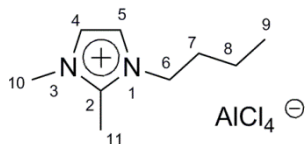
Hidróxido de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio: $C_9H_{18}N_2O$. Massa Molar: $170,25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Óleo castanho.

$^1\text{H RMN}^{99}$ (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 0,97 (t, 3H, $J = 7,4$ Hz, H9) 1,36 – 1,40 (m, 2H, H8), 1,79 – 1,84 (m, 2H, H7), 2,80 (s, 3H, H11), 4,03 (s, 3H, H10), 4,22 (t, 2H, $J = 7,4$ Hz, H6), 7,52 (d, 1H, $J = 1,6$ Hz, H5), 7,79 (d, 1H, $J = 1,6$ Hz, H4).

$^{13}\text{C RMN}$ (126 MHz, CDCl_3) δ ppm 10,2 (C11); 13,3 (C9); 19,4 (C8); 31,6 (C7); 35,7 (C10); 48,4 (C6); 121,0 (C5); 123,0 (C4); 143,4 (C2).

$D_{25} \text{ } ^\circ\text{C}$: $1,14 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$.

[BMMIm][AlCl₄]

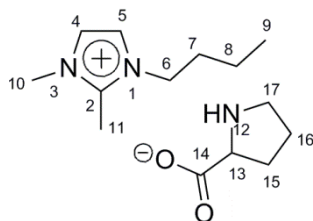


Tetracloroaluminato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio: $C_9H_{17}AlCl_4N_2$. Massa Molar: $322,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Óleo incolor.

$^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 0,93 (t, 3H, $J = 7,2$ Hz, H9), 1,32 – 1,38 (m, 2H, H8), 1,72 – 1,80 (m, 2H, H7), 2,77 (s, 3H, H11), 4,00 (s, 3H, H10), 4,18 (t, 2H, $J = 6,9$ Hz, H6), 7,45 (s, 1H, H5), 7,75 (s, 1H, H4).

$^{13}\text{C RMN}$ (126 MHz, CDCl_3) δ ppm 10,4 (C11); 13,5 (C9); 19,6 (C8); 31,7(C7); 36,0 (C10); 48,9 (C6); 121,0 (C5); 123,0 (C4); 143,2 (C2).

[BMMIm][Pro]



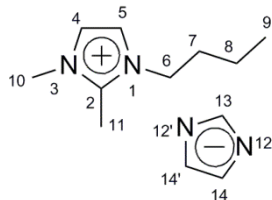
Prolinato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio: $C_{13}H_{23}N_3O_2$. Massa molar: $267,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Óleo amarelo.

$^1\text{H RMN}^{92}$ (400 MHz - CDCl_3) δ ppm 0,96 (t, 3H, $J = 7,4$ Hz, H9); 1,36-1,38 (m, 2H, H8); 1,66-1,88 (m, 2H, H16 + 2H, H7 + 1H, H15); 2,04-2,08 (m, 1H, H15); 2,69 (s, 3H, H11); 2,85 (m, 1H, H17); 3,10 (m, 1H, H17); 3,53 (s, 1H, H13); 3,92 (s, 3H, H10); 4,14 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H, H6); 7,4 (s, 1H, H5); 7,66 (s, 1H,

H4).

$D_{25}^{\circ C}$: 1,12 g.ml⁻¹

[BMMIm][Im]



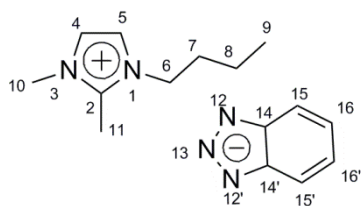
Imidazolato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio: C₁₂H₂₀N₄. Massa Molar: 220,31 g.mol⁻¹. Óleo marrom.

¹H RMN¹⁰⁰ (400 MHz, D₂O) δ ppm 0,86 (t, 3H, *J* = 7,4 Hz, H9), 1,24– 1,26 (m, 2H, H8), 1,67 – 1,69 (m, 2H, H7), 2,47 (s, 3H, H11), 3,66 (s, 3H, H10), 4,00 (t, 2H, *J* = 7,3 Hz, H6), 7,02 (s, 2H, H14 e H14'), 7,21 (s, 1H, H5), 7,24 (s, 1H, H13), 7,63 (s, 1H, H4).

¹³C RMN (101 MHz, D₂O) δ ppm 8,4 (C11); 12,6 (C9); 18,8 (C8); 30,9 (C7); 34,3 (C10); 47,7 (C6); 120,5 (C5); 121,9 (C4); 122,3 (C14 e C14'); 137,3 (C13); 143,9 (C2).

$D_{25}^{\circ C}$: 1,136 g.ml⁻¹

[BMMIm][bTri]



Benzotriazolato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio: C₁₅H₂₁N₅. Massa Molar: 271,36 g.mol⁻¹. Sólido amarelado.

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 0,81 (t, 3H, *J* = 7,3 Hz, H9), 1,03 – 1,16 (m, 2H, H8), 1,28 – 1,42 (m, 2H, H7), 1,9 (s, 3H, H11), 3,25 (s, 3H, H10), 3,45 (t, 2H, *J* = 7,4 Hz, H6), 6,69 (s, 1H, H5), 6,78 (s, 1H, H4), 6,93 (dd *J* = 3,8 Hz, *J* = 2,6 Hz, H15 e H15'), 7,65 (dd, *J* = 4,0 Hz, *J* = 2,9 Hz, H16 e H16').

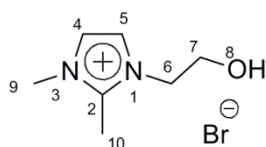
¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ ppm 8,5 (C11); 13,1 (C9); 19,1 (C8); 30,9 (C7); 34,5 (C10); 47,6 (C6); 115,7 (C15 e C15'); 119,9 (C16 e C16'); 120,1 (C5); 121,8 (C4); 142,3 (C2), 144,7 (C14 e C14')

IV (puro)⁹⁵ ν_{max}/cm^{-1} : (ν C–H imidazólio, m); 3130 (ν C–H imidazólio, m); 2959 (ν C–H alquil, m); 2873 (ν C–H alquil, m); 2000- 2300 (*overtones*, aromático dissusbtituído); 1538 (ν C –C imidazólio, m); 1464 (δ C–H alquil, m); 775 (δ C –H imidazólio fora do plano, s).

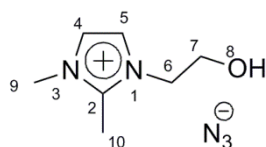
[HEMIm][Br]

Brometo de 1-hidroxietil-2,3-dimetilimidazólio: C₇H₁₃BrN₂O. Massa Molar: 221,09 g.mol⁻¹. Sólido marrom, ponto de fusão (85,5 – 87,7°C).

¹H RMN¹⁰¹ (500 MHz, CD₃OD) δ ppm 2,7 (s, 3H, H10), 3,88 (s,



[HEMIm][N₃]



3H, H9), 3,90 (t, 2H, $J = 5,0$ Hz), 4,31 (t, 2H, $J = 5,0$ Hz), 7, 53 (d, 1H, $J = 1,4$ Hz, H4), 7,57 (d, 1H, $J = 1,4$ Hz, H5).

¹³C RMN (126 MHz, CD₃OD) δ ppm 10,1 (C10); 35,6 (C9); 51,9 (C6); 61,4 (C7); 122,5 (C5); 123,5 (C4) 146,6 (C2).

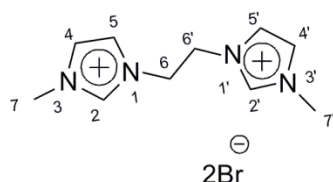
Azida de 1-hidroxietil-2,3-dimetilimidazólio: C₇H₁₃N₅O. Massa Molar: 183,21 g.mol⁻¹. Sólido laranja.

¹H RMN (500 MHz, CD₃OD) δ ppm 2,83 (s, 3H, H10), 4,0 (s, 3H, H9), 4,02 (t, 2H, $J = 5,0$ Hz), 4,44 (t, 2H, $J = 5,0$ Hz), 7, 66 (d, 1H, $J = 1,4$ Hz, H4), 7,7 (d, 1H, $J = 1,4$ Hz, H5).

¹³C RMN (126 MHz, CD₃OD) δ ppm 10,3 (C10); 35,7 (C9); 51,9 (C6); 61,4 (C7); 122,5 (C5); 123,5 (C4) 146,6 (C2).

IV (puro)⁹⁵ $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3328 (ν O–H, m); 3027 (ν C–H imidazólio, m); 2926 (ν C–H alquil, m); 2162 (ν N=N=N, w); 1537 (ν C–C imidazólio, m); 1437 (δ O–H, m); 1418 (δ C–H alquil, m); 1065 (ν C–O, m); 759 (δ C–H imidazólio fora do plano, s); 490 (δ O–H, s).

[bMEIm][Br]

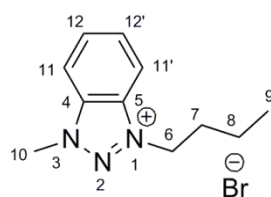


Brometo de 1,2-Bis [N-(N'-metilimidazólio)] etano: C₁₀H₁₆Br₂N₄. Massa Molar: 352,07 g.mol⁻¹. Sólido branco, ponto de fusão (235,6 – 236,1°C).

¹H RMN (400 MHz, CD₃OH) δ ppm 4,11 (s, 6H, H7 e H7'), 5,01 (s, 4H, H6 e H6'), 7,79 (s, 2H, H5 e H5'), 7,83 (s, 2H, H4 e H4'), 9,27 (s, 2H, H2 e H2').

¹³C RMN (126MHz, CD₃OD) δ ppm 30,8 (C7 e C7'), 37,1 (C6 e C6'), 123,8 (C5 e C5'), 125,5 (C4 e C4'), 138,7 (C2 e C2').

[BMbTr][Br]



Brometo de 1-butil-3-metilbenzotriazólio: C₁₁H₁₆BrN₃. Massa Molar: 270,17g.mol⁻¹. Óleo laranja.

¹H RMN (500 MHz, CD₃OD) δ ppm 1,04 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H, H9), 1,48 – 1,54 (m, 2H, H8), 2,13 – 2,19 (m, 2H, H7), 4,69 (s, 3H, H10), 5,05 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H, H6), 8,02 (dd, $J = 6,6; 3,0$ Hz, 2H, H12 + H12'), 8,31 (d, 1H, H11 ou H11'), 8,35 (d, 1H, H11 ou H11').

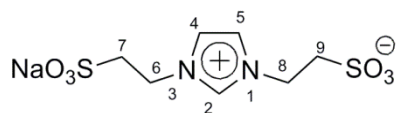
¹³C RMN (126MHz, CD₃OD) δ ppm 13,7 (C9), 20,6 (C8); 31,9 (C7); 32,0 (C10); 49,5 (C6); 114,7, 114,9 (C11 e C11'); 132,4

(C12 e C12') 136,2, 136,8 (C5 e C4).

[NaO₃S(CH₂)₂Im(CH₂)₂SO₃]

1,3-(dietanosulfonato)imidazólio de sódio: C₇H₁₄N₂NaO₆S₂.

Massa Molar: 309,32 g.mol⁻¹. Sólido Branco.



¹H RMN ⁸⁵ (400 MHz, D₂O): δ ppm 3,48 (t, 4H, *J* = 6,5 Hz), 4,67 (t, 4H, *J* = 6,5 Hz), 7,63 (2s, 2H, *J* = 1,3 Hz), 8,99 (s, 1H).

^a Os espectros de IV foram reportados somente para os LI inéditos.

4.4 TROCA D/H

O estudo da troca isotópica foi realizado através da análise dos espectros de ¹H RMN de uma série de sais de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio [BMMIm] usando a integração dos H do grupo butil como parâmetro interno. Diferentes solventes, concentrações, tempos e temperaturas foram estudados.

O estudo teórico da dinâmica molecular foi realizado utilizando um pacote de simulação GROMACS 4.5.5.¹⁰² Aplicou-se um passo de integração de 2x10⁻¹⁵ segundos às equações de movimento estendendo as simulações até 20 ns. Adotou-se um raio de corte de 1,25 nm em interações intermoleculares corrigindo a parte Coulombica com a metodologia "Particle-Mesh-Ewald" (PME).¹⁰³ Comprimentos de ligações foram mantidos constantes com o algoritmo LINCS,¹⁰⁴ e no caso de água com o algoritmo SETTLE.¹⁰⁵ Utilizou-se um termostato reescalando velocidades¹⁰⁶ com T = 298,15 K e o barostato de Parrinello-Rahman¹⁰⁷ com *p* = 1 bar.

Após a otimização geométrica de cátions e ânions isolados em nível B3LYP/6-311G** (BMMIm) e B3LYP/6-311++G** (ânions), calculou-se o potencial eletrostático do esquema Merz-Singh-Kollman com base G-31G*.¹⁰⁸ Adaptou-se cargas pontuais dos átomos a esse potencial eletrostático utilizando a metodologia RESP.¹⁰⁹

Seguiu-se a filosofia do campo de força para a simulação de líquidos iônicos, estabelecendo parâmetros das interações intermoleculares e interações de van der Waals^{110,111} baseada no campo de força AMBER.^{112,113} Parâmetros ausentes nesse campo de força foram incorporados do GAFF.¹¹⁴

Caixas cúbicas contendo 1000 moléculas dos solventes clorofórmio e DMSO, descritos pelo campo de força GAFF, foram obtidos de *virtualchemistry.org*.¹¹⁵ Uma caixa

cúbica contendo 1000 moléculas de água, descritos pelo modelo TIP3P,¹¹⁶ foi construída com as ferramentas do GROMACS.

4.5 CAPTURA DE CO₂ - CÉLULA DE EQUILÍBRIO

Na determinação da solubilidade do dióxido de carbono nos líquidos iônicos foi utilizada uma célula de equilíbrio, que contém dois compartimentos. Um deles atuou como reservatório de CO₂, com capacidade para 78,72 mL, e outro como reator onde ocorreu a sorção, com capacidade para 18,06 mL, sendo ambos de aço. Este sistema esteve mergulhado em água, para manter a temperatura constante controlada por um termostato (**Figura 3**). O compartimento que agiu como reator foi retirado do sistema, e massas conhecidas de líquido iônico (100-300 mg) foram pesadas nele, o mesmo foi novamente conectado ao sistema contendo uma barra magnética para agitação. O sistema foi evacuado por 3 horas, em seguida, uma pressão previamente estipulada de CO₂ foi introduzida no reservatório, mantendo-se a válvula de contato com o reator fechada. Quando a pressão estabilizou, a válvula de conexão entre os compartimento foi aberta e logo em seguida fechada e o CO₂ transferido para o reator, deixando o mesmo com uma pressão inicial de aproximadamente 10 bar e mantendo-se sempre a temperatura constante. Essa pressão foi monitorada por um sensor acoplado a um programa de computador. Os experimentos foram realizados por aproximadamente 20 horas ou até que o equilíbrio fosse estabelecido.

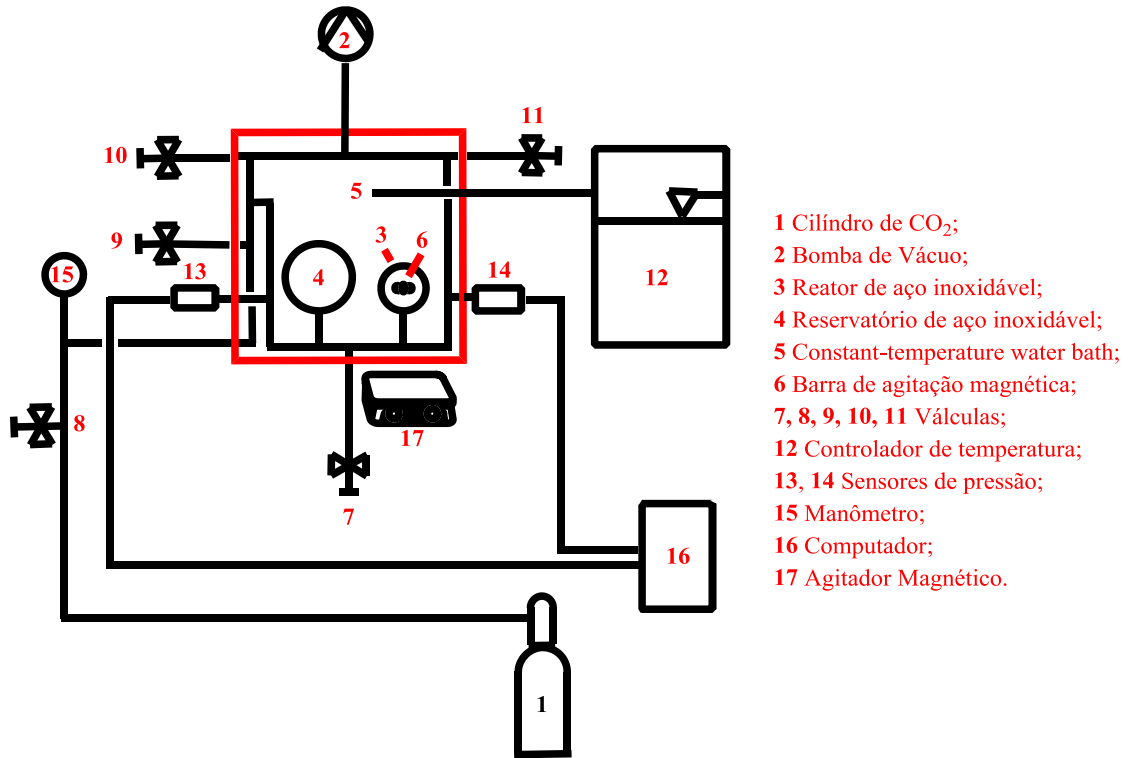


Figura 3. Esquema da célula de equilíbrio para medir solubilidade do CO₂ em líquidos iônicos.

Tendo os dados de pressão coletados pelo *software* a densidade molar foi calculada através da equação de Beattie e Bridgeman:^{117,118}

$$P = \frac{R'T(\bar{V}+B)}{\bar{V}^2} - \frac{A}{\bar{V}^2} \quad (1)$$

Sendo:

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{\bar{V}}\right) \quad B = B_0 \left(1 - \frac{b}{\bar{V}}\right) \quad R' = R \left(1 - \frac{c}{\bar{V}T^3}\right) \quad (2)$$

Onde \bar{V} é a densidade molar, R' é a constante dos gases, T é a temperatura em K. As incógnitas a , b , c , A , e B são parâmetros empíricos.

Tendo então a densidade molar (\bar{V}) e multiplicando pelo volume do reator, obtém-se o número de mol livres de CO₂ ($n_{CO_2 \text{ livre}}$). Sendo que o volume do reator havia sido calculado anteriormente diminuindo o volume ocupado pelo LI do volume total do reator ($V = V_{\text{total}} - V_{\text{LI}}$). Então a quantidade de CO₂ sorvida ($n_{CO_2 \text{ sorv}}$) é calculada através da diferença do número de mol CO₂ livres iniciais e no equilíbrio:

$$n_{CO_2 \text{ sorv}} = n_{CO_2 \text{ livre inicial}} - n_{CO_2 \text{ livre eq}} \quad (3)$$

Em seguida a fração molar de CO₂ sorvida (x_{sorv}) pode ser calculada considerando também os mol de LI contidos no reator (n_{LI}), conforme a seguinte equação:

$$x_{solv} = \frac{n_{CO_2\ solv}}{n_{CO_2\ solv} + n_{LI}} \quad (4)$$

4.6 FIXAÇÃO QUÍMICA DE CO₂

4.6.1 Cicloadição de CO₂ em epóxido

As reações de cicloadição com epóxidos foram realizadas em um reator de aço do tipo autoclave com 14 mL de capacidade e contendo um copo de teflon, sob agitação através de uma barra magnética e imersão em um banho de silicone termostatizado. Purgas de vácuo e argônio foram feitas antes da adição de CO₂ ao reator. Os catalisadores correspondentes foram pesados no reator e o CO₂ adicionado empregando 3 métodos distintos:

*Método A*¹¹⁹: o óxido de estireno (0,406 g, 3,4 mmol) foi pesado e o reator pressurizado com CO₂ (5 bar), este foi imerso no banho termostatizado e a reação realizada utilizando diferentes tempos reacionais (2-20 h).

Método B: em uma primeira etapa foi realizada uma pressorção de CO₂ (8 bar) no líquido iônico a temperatura de 25 °C por 20 horas. Após esse período, o reator foi aberto e adicionado o epóxido (0,406 g, 3,4 mmol) e mais 5 bar de CO₂, então a reação seguiu por mais 4 h a 100°C.

Método C: em uma primeira etapa foi realizada uma pressorção de CO₂ (8 bar) no líquido iônico a temperatura de 25 °C por 20 horas. Após esse período, o reator foi aberto e o epóxido (0,406 g, 3,4 mmol) foi adicionado e a reação transcorrida por mais 4 horas a uma temperatura de 100°C, sem que houvesse a adição extra de CO₂.

Ao final de cada reação, o reator foi resfriado e o gás remanescente removido lentamente, e a mistura reacional foi analisada por ¹H RMN. Estas mesmas técnicas foram realizadas para todos os catalisadores testados, podendo variar ainda a pressão, temperatura, tempos reacional e proporção de catalisador.

4.6.2 Oxidação-Cicloadição a partir de alcenos

As reações de “oxidação-cicloadição” com epóxidos foram feitas em um reator de aço tipo autoclave com capacidade de 14 mL, contendo um copo de teflon, sob agitação através de uma barra magnética e imersão em um banho de silicone termostatizado. Os catalisadores e os alcenos correspondentes foram pesados no reator. Para esta reação foi utilizada duas metodologias distintas:

*Método I:*¹²⁰ a reação foi realizada em duas etapas: (a) primeiramente o reator contendo 3,4 mmol de alceno, catalisador e oxidante correspondente foi aquecido à temperatura constante (80 – 150 °C) por um tempo previamente estabelecido (16-24 h). (b) posteriormente o CO₂ (5 bar) foi adicionado e a reação aquecida por mais 6 horas a temperatura constante (150 °C).

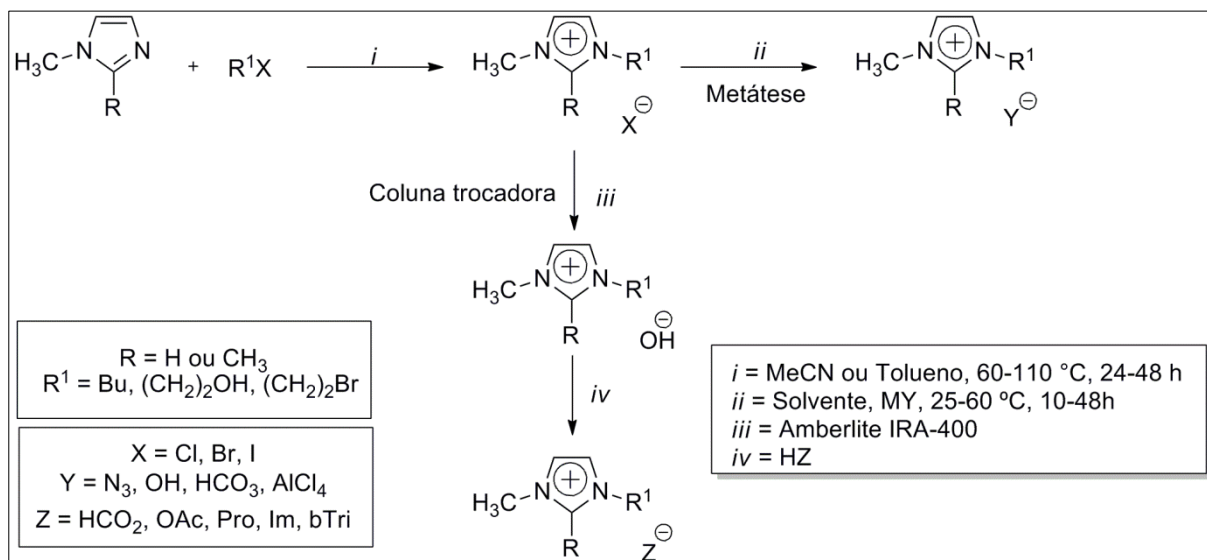
*Método II:*¹²⁰ o reator contendo 3,4 mmol de alceno, hidroperóxido de *terc*-butila (TBHP 1,5 Eq) e o catalisador correspondente foi pressurizado com CO₂ (5 bar) e a reação ocorreu em uma única etapa à temperatura constante (100-150 °C), por 6 horas.

Ao final de cada reação, o reator foi resfriado e o gás remanescente removido lentamente. A fase aquosa foi separada da fase orgânica e esta foi seca com sulfato de magnésio e o produto obtido foi analisado por ¹H RMN.

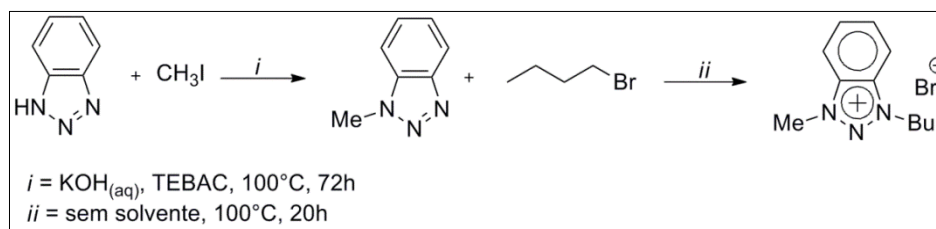
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SÍNTESES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Todos os LIs foram sintetizados de acordo com a literatura, conforme pode ser visto nas **Esquemas 3 e 4** e os produtos obtidos puros com rendimentos superiores a 80%.



Esquema 3. Síntese dos LIs imidazólios.



Esquema 4. Síntese do LI triazólio.

5.2 LÍQUIDOS IÔNICOS COMO SOLUTO - TROCA D/H

Na literatura já é bem conhecido que o H2 do anel imidazólio pode ser facilmente retirado usando bases relativamente fracas, devido a sua acidez.³⁴⁻³⁶ Além disso, a troca D/H da posição C2 já foi descrita em uma variedade de trabalhos.^{31,37-41} Entretanto, há poucos trabalhos que demonstram a troca D/H quando a posição C2 do imidazólio apresenta-se substituída por um grupo metila. Nesses casos, bases intermediárias ou fortes como NaOH, KOH ou trietilamina foram utilizadas para efetuar essa troca.^{43,44}

Neste trabalho uma série de sais de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio [BMMIm] foram analisados através de ¹H RMN e a troca D/H foi estudada para as posições C4, C5 e C11 do anel imidazólio (**Figura 4**). O efeito do ânion dos LIs, do solvente e da concentração na troca isotópica do anel imidazólio, bem como algumas análises teóricas de dinâmica molecular foram realizadas.

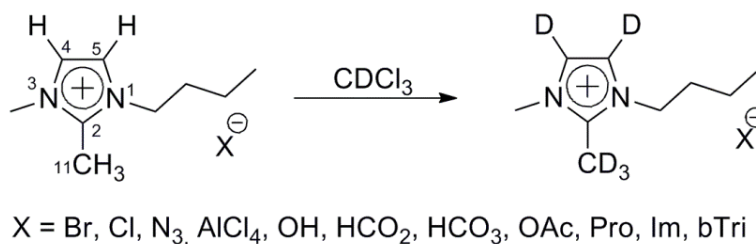


Figura 4. Deuteração do [BMMIm][X].

5.2.1 Efeito do Ânion

Uma série de líquidos iônicos substituídos por um grupo metil na posição C2 do imidazólio foram dissolvidos em CDCl₃ e na sequência analisados por ¹H RMN (**Tabela II**). Admiravelmente três deles demonstraram comportamentos distintos dos demais, apresentando uma visível deuteração em especial na posição C2 substituída (posição C11, **Figura 4**) do anel imidazólio. Fato que ocorreu sem que fosse necessária a adição de base, aquecimento ou longos tempos reacionais. Esse fenômeno pode ser atribuído ao efeito da interação do ânion com as posições do anel imidazólio do cátion.

Tabela II. Grau de deuteração do imidazólio nos LIs [BMMIm][X] em CDCl₃

Entrada	Ânion X	Troca D/H (%) ^a C11	Troca D/H (%) ^a C4/C5	pKa do X/XH em água ¹²¹
1	AlCl ₄ /Br/Cl	0	0	^b - /-9/-8
2	HCO ₃	100	7	3,6
3	HCO ₂ /N ₃ /OAc	0	0	3,77/4,72/4,76
4	Pro	35	0	1,95 e 10,64
5	bTri/OH	0	0	11,9/15,7
6	Im	91	15	18,6

Condições Reacionais: 1h, temp. ambiente, sem agitação, aproximadamente 0,2 mol.L⁻¹.

^a Determinado por espectroscopia de ¹H RMN.

^b Valor não encontrado.

Os ânions estudados foram classificados em três grupos de acordo com os valores de pKa do ácido conjugado (XH) do ânion (X) correspondente.

Nessas condições de solvatação os líquidos iônicos com ânions pouco básicos (pKa X/XH ≤ -8) como AlCl₄, Br e Cl (**Tabela II**, entrada 1) não foram capazes de fazer a troca D/H, como já era esperado.

Ao comparar os LIs com basicidades intermediárias dos ânions (3,6 ≤ pKa X/XH ≤ 4,76) como HCO₃, HCO₂, N₃ e OAc (**Tabela II**, entradas 2 e 3), o esperado seria que também não apresentassem essa capacidade de troca com deutério, pois as basicidades dos ânions não seriam suficientemente fortes. Porém um comportamento anômalo ocorreu quando teve-se o hidrogenocarbonato como ânion (**Tabela II**, entrada 2), apresentando 100% de troca D/H no H₃-C11 seletivamente. Esse fato pode ter ocorrido devido ao ânion HCO₃⁻ apresentar forte interação com o cátion, deixando dessa forma os hidrogênios da posição C11 mais ácidos. Esse comportamento foi também observado posteriormete, quando foi testada a solubilidade do CO₂ em diferentes líquidos iônicos.

Um terceiro grupo de ânions são aqueles que apresentam alto valor de pKa (≥ 10,6) e consequentemente são bases mais fortes (**Tabela II**, entradas 4-6). Dentre eles, os ânions prolinato e imidazolato apresentaram a troca D/H de 35% e 91% respectivamente na posição C11 do cátion (**Tabela II**, entradas 4 e 6). A explicação pode estar na capacidade de atuarem como base, tornando os hidrogênios do imidazólio mais ácidos, logo são mais suscetíveis às trocas com deutério. O ânion prolinato (**Tabela II**, entrada 4) apresentou uma troca na posição C11 de apenas 35%, e não ocorreu troca nas posições C4 e C5, o que pode ser

explicado por ele apresentar duas dissociações ácidas consecutivas quando em solução. Dessa forma pode agir como base forte ou fraca, por isso se encontra no limite do segundo e terceiro grupo. Quando se tem o benzotriazolato como ânion (**Tabela II**, entrada 5), mesmo ele apresentando uma basicidade relativamente elevada, não foi observado o processo de deuteração. Esse resultado pode ter ocorrido devido ao grande tamanho do ânion, o que pode ter dificultado a aproximação e a interação deste com os hidrogênios do anel imidazólio. Inesperadamente, o LI [BMMIm][OH] mesmo apresentando alta basicidade do ânion também não foi capaz de efetuar a troca D/H nessas condições. O ânion imidazolato apresenta o maior valor de pKa dentre os estudados (**Tabela II**, entrada 6), o que justifica a acidez dos H₃-C11 e troca D/H de 91% nesta posição na presença dessa base forte. O aumento da acidez também foi observado em H-C4 e H-C5 que apresentam 15% de deuteração.

Percebendo-se que a deuteração não cresce proporcionalmente com a basicidade do ânion, outro possível fator que influencia essa troca isotópica seria a capacidade do ânion atuar como uma base neutra,¹²² ou seja, ter um H lábil que pode ser facilmente trocado com o D (**Figura 5**).

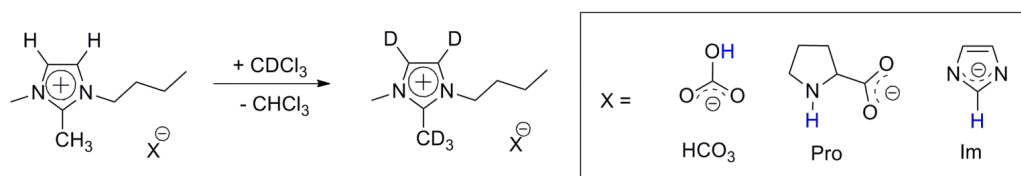
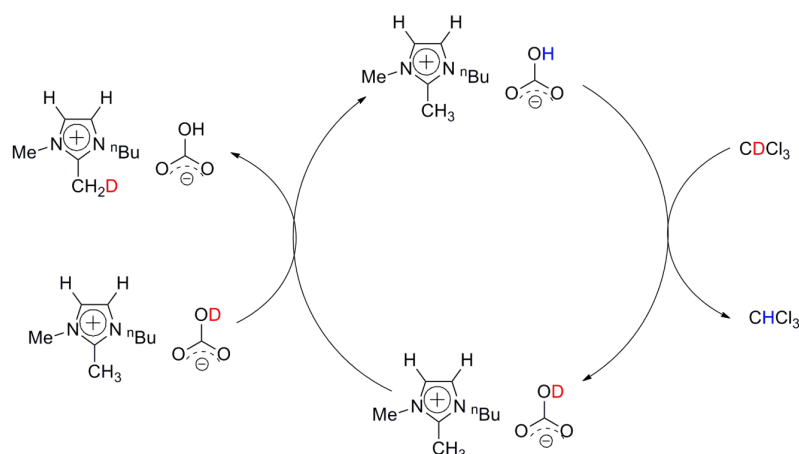


Figura 5. Ânions atuando como bases neutras.

A partir desse conceito um mecanismo para a deuteração foi proposto, onde primeiramente o ânion trocava seu H pelo D do solvente, quando tem-se CDCl₃ como solvente, e em seguida atuaria como agente de transferência de D, transferindo esse isótopo para o cátion, levando assim a deuteração,¹²² como pode ser visto no **Esquema 5**.



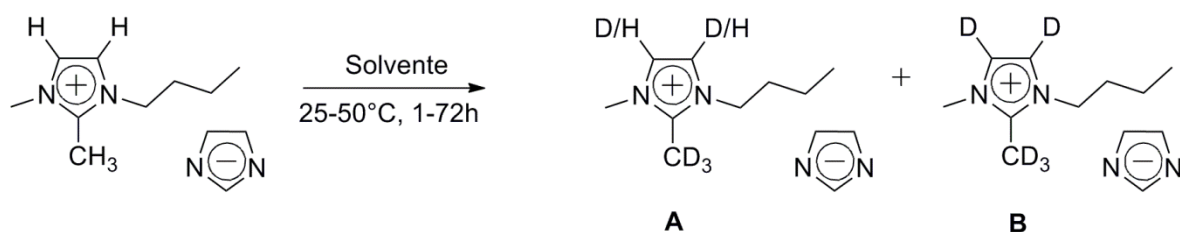
Esquema 5. Mecanismo proposto para a troca H/D.

Em relação ao estudo dos ânions, pode-se concluir que em geral só ânions básicos apresentam a deuteração como o HCO_3^- , Im e Pro, porém essa suposição não é válida para todos os íons negativos. Sendo assim, o ânion apresentar um H lábil e ser capaz de atuar como base neutra parece ser um fator indispensável para ocorrer a troca isotópica. Outros fatores que podem ser capazes de influenciar essa deuteração seriam: o tamanho do ânion também pode dificultar a aproximação deste na posição Me-C2, bem como, interações existentes entre o cátion e o ânion, tais como interações de hidrogênio e π stacking.

5.2.2 Efeito do Solvente

5.2.2.1 Efeito de diferentes solventes na deuteração do [BMMIm][Im]

A partir dos resultados obtidos o [BMMIm][Im], por apresentar o ânion com maior pKa, foi escolhido para o estudo da deuteração em diferentes solventes (**Tabela III**). Cinco solventes foram testados, primeiramente em 1 hora (25°C) após a preparação do tubo para a análise de ^1H RMN (**Apêndice 25**), e posteriormente em 72 horas, variando a temperatura quando em $\text{DMSO-}d_6$. Espectros de ^2H RMN em alguns solventes também foram realizados para comprovar a deuteração (**Apêndice 17c, f**). Os resultados estão demonstrados na tabela abaixo, a qual foi organizada em ordem decrescente de deuteração do $\text{H}_3\text{-C11}$ em 1 hora de reação.

Tabela III. Grau de deuturação do [BMMIm][Im] (**composto A**) em diferentes solventes

Solvente = CDCl₃, CD₃OD, Acetona-*d*₆, DMSO-*d*₆, D₂O

Ent.	Temp. (°C)	Solvente	1 h		72 h		Const. dieletr. solvente ¹²³
			Troca D/H (%) ^a C11	Troca D/H (%) ^a C4/C5	Troca D/H (%) ^a C11	Troca D/H (%) ^a C4/C5	
1	25	Acetona- <i>d</i> ₆	100 ^b	62 ^b	100 ^c	62 ^c	20,56
2	25	CD ₃ OD	97	16	100	100	32,66
3	25	CDCl ₃	91	15	91	15	4,89
4	25	D ₂ O	14	17	100	100	78,36
5	25	DMSO- <i>d</i> ₆	10	0	28	23	46,45
6	30	DMSO- <i>d</i> ₆	- ^d	-	36	23	46,45
7	40	DMSO- <i>d</i> ₆	- ^d	-	38	23	46,45
8	50	DMSO- <i>d</i> ₆	- ^d	-	43	23	46,45

Condições Reacionais: aproximadamente 0,2 mol.L⁻¹, sem agitação.

^a Determinado por espectroscopia de ¹H RMN.

^b Observado 2 produtos por ¹H, ¹³C RMN A/B = 30:70. (Ver **Apêndice 17g,h**);

^c Observado 2 produtos por ¹H, ¹³C RMN A/B = 15:85;

^d Experimento não realizado.

A acetona deuterada apresenta baixa polaridade, sendo o solvente que demonstrou maior grau de deuturação em todos os H do anel imidazólio (**Tabela III**, entrada 1). Esse solvente apresentou um comportamento distinto dos demais, uma vez que pode ser observado dois compostos com diferentes deslocamentos químicos e diferentes graus de deuturação no ¹H, ¹³C RMN (**Apêndice 17g,h**). No espectro de ¹H RMN podem ser observados dois compostos com diferentes deslocamentos químicos principalmente nos hidrogênios diretamente ligados aos carbonos do anel imidazólio (H10 e H6).¹²⁴ Complementarmente no espectro de ¹³C RMN ocorreu o mesmo fato, porém além dos C10 e C6 aparecerem duplicados, o C7 também apresentou esse comportamento, mostrando que o deslocamento químico do carbono é mais afetado pela presença do deutério que o hidrogênio.¹²⁵ Um dos produtos apresentou uma deuturação de 100% do H₃-C11 e uma deuturação menor nos H-

C4/H-C5 de aproximadamente 62%, **composto A**. Enquanto que o **composto B**, apresentou uma troca de D/H de 100% em todas as posições do anel do cátion (H₃-C11, H-C4 e H-C5). Ambos os compostos foram observados tanto em 1 hora de reação como em 72 horas, porém a proporção do composto **B** (com maior grau de deuteração) comparado com o **A** aumentou de 70% para 88% com o tempo (**Tabela III**, entrada 1).

O metanol tem uma polaridade intermediária, sendo assim favorável para a deuteração do anel heterocíclico do cátion tanto em 1 hora de reação quanto em 72 horas (**Tabela III**, entrada 2). Em 1 hora o [BMMIm][Im] apresentou 97% da posição C11 deuturada e 15% das demais posições (C4/C5), enquanto que em 72 horas, todas as posições do anel imidazólio apresentaram 100% de deuteração.

O CDCl₃ é, entre os solventes testados, o que apresenta menor constante dielétrica, conseqüentemente o menos polar deles, sendo assim está entre os solventes que apresenta maior grau de deuteração em uma hora (**Tabela III**, entrada 3). O [BMMIm][Im] apresentou 91% de troca D/H no H₃-C11 e 15% no H-C4 e H-C5 em uma hora. No entanto após 72 horas, não houve aumento do grau de deuteração, fato que indica que solventes com baixa polaridade apresentam um limite de deuteração.

O estudo da deuteração do [BMMIm][Im] em D₂O demonstrou que devido o solvente ter alta polaridade, a troca D/H necessita de mais tempo para ocorrer (**Tabela III**, entrada 4). Dessa forma, em uma hora de reação, apenas 14 e 17% das posições C11, C4/C5 respectivamente apresentaram-se deuturadas. No entanto, após 72 horas todos os H ácidos do anel imidazólio exibiram deuteração completa.

O DMSO-*d*₆, da mesma maneira que a D₂O, pode ser considerado com alta polaridade e conseqüentemente precisa de maior tempo para efetuar a troca D/H (**Tabela III**, entrada 5). Como pode ser visto em uma hora de reação somente 10% do H₃-C11 apresenta-se na forma deuturada. Ao passar 72 horas, essa porcentagem aumenta para 28% na posição C11 e 23% em C4/C5. O fato da troca depois de transcorridas as 72 horas não ter sido completa, como ocorreu com a água, pode ser devido à alta viscosidade do DMSO-*d*₆,¹²⁶ o que dificulta a solvatação dos íons. Em vista disso, o grau de deuteração do [BMMIm][Im] em DMSO-*d*₆ em diferentes temperaturas foi estudado (**Tabela III**, entradas 5-8). Conforme o esperado a porcentagem de deuteração de cátion imidazólio em DMSO-*d*₆, aumenta levemente com a elevação da temperatura, o que pode ser explicado pela diminuição da viscosidade do solvente, e conseqüentemente maior solvatação dos íons (**Figura 6**).¹²⁷ A porcentagem de deutério na posição C11 passa de 28 para 43% com o aumento da temperatura de 25 °C para 50 °C (**Tabela III**, entradas 5-8). Pode ser observado também que o grau de deuteração das

posições C4/C5 permaneceu constante ao longo do aquecimento, o que demonstra a maior acidez do H11 e também a seletividade do método.

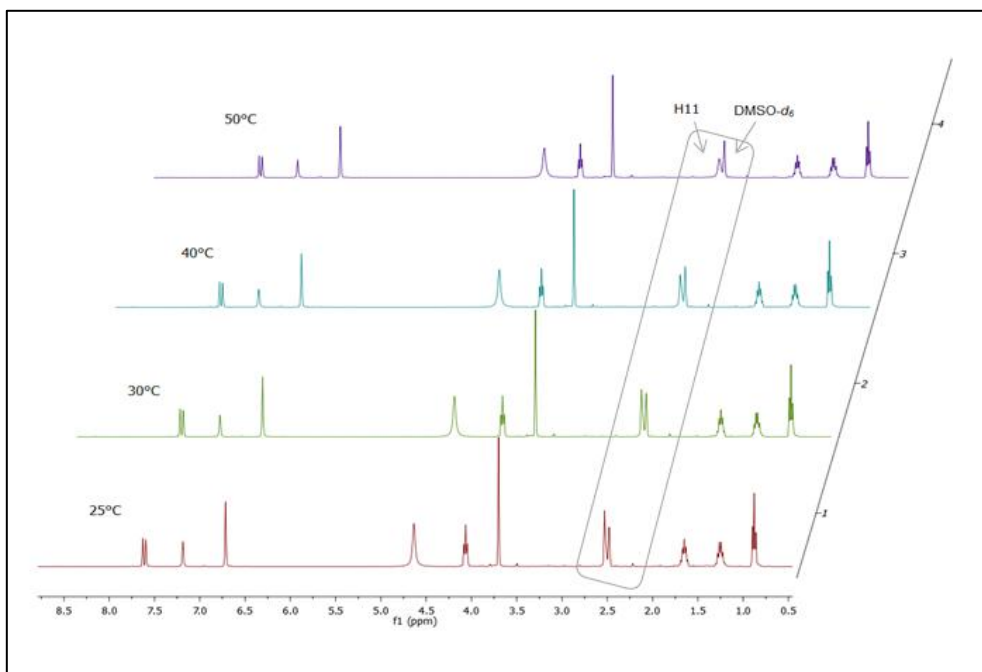


Figura 6. Espectros de ^1H RMN do o [BMMIm][Im] em $\text{DMSO-}d_6$ em diferentes temperaturas após 72 h.

O estudo do solvente demonstrou que quanto menores as constantes dielétricas, ou seja, mais apolar o solvente (clorofórmio, acetona e metanol deuterados) maior foi a porcentagem de deuteração observada na posição C11 do anel imidazólio (**Tabela III**, entradas 1-3). Adicionalmente, quanto mais polar o solvente menor foi a deuteração $\text{H}_3\text{-C11}$ em 1 hora, demonstrando uma necessidade de um tempo maior para estes solventes efetuarem a troca D/H (**Tabela III**, entradas 4 e 5). Esses resultados podem estar associados ao fato de que quanto menor a constante dielétrica, menor é o poder de solvatação que o solvente apresenta, com isso o par iônico é solvatado como um todo, deixando o ânion mais próximo espacialmente do cátion, o que já havia sido demonstrado anteriormente por nosso grupo^{22,23} e outros autores.³⁰ Consequentemente os H do anel imidazólio se tornam mais ácidos e mais suscetíveis a trocas isotópicas. Em detrimento, os solventes mais polares apresentam grande capacidade de solvatação, e portanto solvatam o cátion e o ânion separadamente,^{22,23,30} o que dificulta a troca D/H (**Figura 7**).

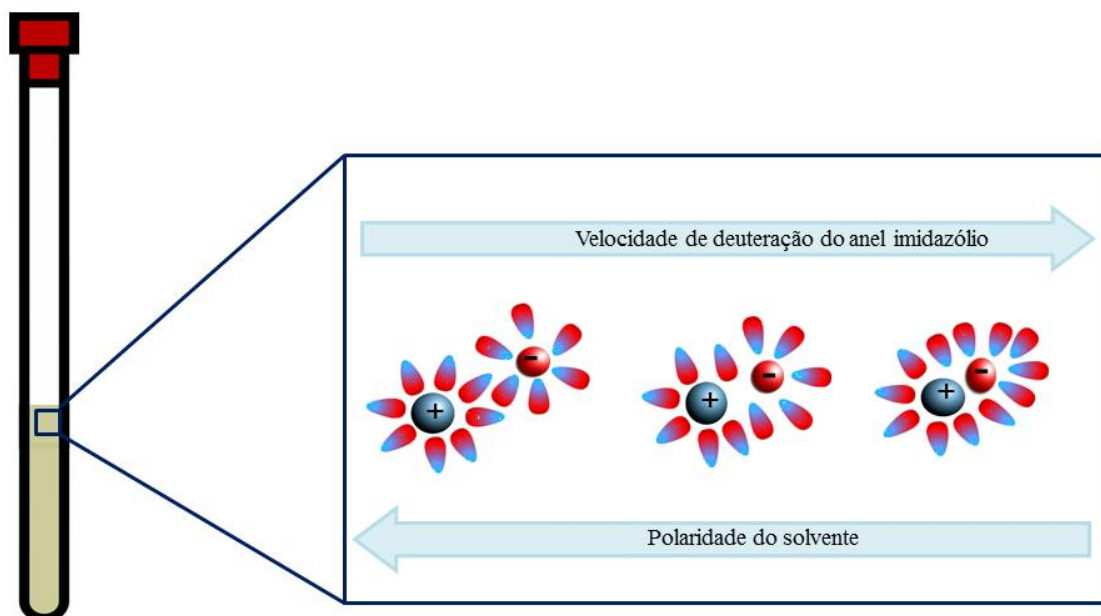


Figura 7. Solvatação do LIs por solvente com alta constante dielétrica (esquerda), e por solvente com baixa constante dielétrica (direita).

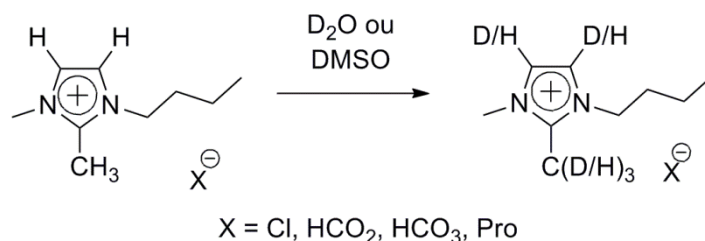
Outro fator demonstrado foi a seletividade na deuteração da posição H₃-C11, sendo que o grau de deuteração dos H-C4/H-C5 foram praticamente iguais nos solventes CD₃OD, CDCl₃, e D₂O (**Tabela III**, entradas 2-4) com 16, 15 e 17% de deutério respectivamente. Enquanto que em DMSO-*d*₆ não houve deuteração e em acetona dois compostos foram observados, um com a deuteração de 62% nessa posição (**composto A**) e outro com deutereção completa (**composto B**).

5.2.2.2 Efeito de solventes de elevada polaridade na deuteração de LIs com ânions menos básicos

Após o estudo do efeito do solvente na deuteração do [BMMIm][Im], onde se indicou a ocorrência da separação do par iônico em solventes de elevada polaridade, o que dificultaria a deuteração, surgiu a dúvida se esta separação poderia afetar a troca D/H em LIs que apresentassem uma menor basicidade do ânion. Em função disso, outros quatro LIs foram escolhidos para o estudo da troca D/H em D₂O. Um deles pertencente ao grupo dos ânions pouco básicos, o [BMMIm][Cl]; outros dois pertencentes ao grupo dos ânions com basicidade intermediária, [BMMIm][HCO₂] e [BMMIm][HCO₃], sendo que o primeiro não apresentou deuteração em CDCl₃, enquanto que o segundo apresentou porcentagem elevada de troca D/H (**Tabela II**, entradas 2 e 3); e o último LI escolhido, o [BMMIm][Pro], apresenta-se no grupo

dos ânions com alta basicidade. Para o [BMMIm][HCO₃] foi ainda realizado um estudo em DMSO-*d*₆ a fim de posterior comparação com estudos teóricos (**Tabela IV**).

Tabela IV. Efeito de solvente com elevada polaridade na deuteração de [BMMIm][X].



Entrada	Ânion X ⁻	Solvente	1 h		72 h	
			Troca D/H (%) ^a C11	Troca D/H (%) ^a C4/C5	Troca D/H (%) ^a C11	Troca D/H (%) ^a C4/C5
1	Cl/ HCO ₃ / HCO ₂ / Pro	D ₂ O	0	0	0	0
2	HCO ₃	DMSO- <i>d</i> ₆	0	0	7	9

Condições Reacionais: temperatura ambiente, sem agitação, aproximadamente 0,2 mol.L⁻¹.

^a Determinado por espectroscopia de ¹H RMN.

Primeiramente os quatro LIs selecionados foram dissolvidos em D₂O e as deuterações nas posições C11, C4/C5 analisadas (**Tabela IV**, entrada 1). Pode-se notar que nenhum destes LIs testados foi capaz de efetuar a deuteração usando D₂O como solvente, nem mesmo após 72 h do preparo da amostra. Isso pode indicar que a separação do par iônico impossibilita a troca D/H para LIs que apresentam ânions com basicidades não tão elevadas comparados ao imidazolato, que tem um pKa de 18,6 em água.

Por fim, um teste com DMSO-*d*₆ foi realizado para o ânion [HCO₃] com a finalidade de avaliar a influência da separação do par iônico em um solvente menos polar que a água (**Tabela IV**, entrada 2). O resultado mostrou que com o passar do tempo há um surgimento do produto deuturado em pequena porcentagem, o qual é menor comparado com o ânion [Im]. Sendo assim, mais uma vez evidenciou-se a necessidade de ânion com alta basicidade para que ocorra a troca D/H em solventes mais polares.

5.2.3 Efeito da Concentração

De acordo com a literatura, a concentração da solução pode afetar a porcentagem de troca D/H, pois menores concentrações resultarão em maior grau de dissociação entre o cátion

e o ânion.⁴² Em função disso, soluções com concentrações entre 0,03 a 1 mol.L⁻¹ de [BMMIm][Im] em CDCl₃ foram testadas, como pode ser visto na tabela abaixo (**Tabela V**).

Tabela V. Efeito da concentração do solvente na deuteração do [BMMIm][Im] em CDCl₃.

Entrada	Concentração mol.L ⁻¹	Troca D/H (%) ^a C11	Troca D/H (%) ^a C4/C5
1	0,03	100	38
2	0,09	100	38
3	0,2	91	15
4	0,5	86	15
5	1	75	15

Condições Reacionais: 1h, temperatura ambiente, sem agitação.

^a Determinado por espectroscopia de ¹H RMN.

Primeiramente, soluções de [BMMIm][Im] em CDCl₃ com concentrações ≤ 0,09 mol.L⁻¹ foram analisadas (**Tabela V**, entradas 1 e 2). Os resultados demonstraram que em baixas concentrações a porcentagem de deuteração permanece constante para todas as posições do anel imidazólio, sendo C11 (100%) e C4/C5 (38%). Mostraram também que a deuteração é favorecida em soluções diluídas até certa concentração mínima, em que se atinge o máximo de deuteração na posição C11, então diminuindo ainda mais a concentração não houve efeito.

Em seguida, foram testadas as concentrações de 0,2; 0,5 e 1 mol.L⁻¹ (entradas 3-5). Uma porcentagem constante de deuteração das posições C4/C5 foi encontrada (15%). No entanto, ocorreu uma grande queda da porcentagem de troca isotópica para a posição C11 com o aumento da concentração, que passou de 91% em 0,2 mol.L⁻¹ para 75% em 1 mol.L⁻¹. Ao comparar estes resultados com as entradas 1 e 2, percebeu-se uma diminuição da porcentagem de deuteração. Isso pode ser explicado pelo fato de que quanto menor a concentração do LI, maior será a quantidade de solvente disponível para efetuar a troca D/H, como já havia sido reportado na literatura.^{124,128}

Pode-se então concluir que soluções mais diluídas favorecem a troca D/H, no entanto ocorre uma diminuição na seletividade, aumentando também a deuteração das posições C4/C5.

5.2.4 Estudo Teórico

Na tentativa de provar a separação ou manutenção do par iônico e analisar as interações entre cátion, ânion e solvente, estudos de dinâmica molecular foram realizados. Em função disso, três LIs foram escolhidos e simulações por dinâmica molecular de uma molécula de cátion [BMMIm] e uma molécula de ânion ([Im], [HCO₃]⁻ e [Cl]⁻) nos solventes clorofórmio, DMSO e água foram realizadas. As simulações nestes solventes foram estendidas até 20 ns, sendo que para o DMSO pode ser estendido até 40 ns de acordo com o resultado obtido ao longo do tempo. Todas as simulações foram iniciadas com o par iônico do LI associado, no vácuo e com posterior adição do solvente na caixa cúbica. Utilizou-se funções de distribuição radial para pares de átomos com a finalidade de obter informações estruturais. Essas funções $g(r)$ representam a probabilidade de achar um átomo em função da distância r em torno de um átomo central. Todos os testes foram iniciados com clorofórmio como solvente, tendo em vista que o par iônico fica mantido, apresentando assim as $g(r)$ entre átomos de hidrogênio do cátion e os átomos do ânion.

5.2.4.1 [BMMIm][Im]

Inicialmente a distância mínima entre cátion [BMMIm] e ânion [Im] em clorofórmio, DMSO e água em função do tempo foi estudada (**Figura 8**). O par iônico foi mantido em clorofórmio, e dissociado em água e DMSO. Sendo que houve a possibilidade de reencontro dos íons em DMSO por aproximadamente 5 ns.

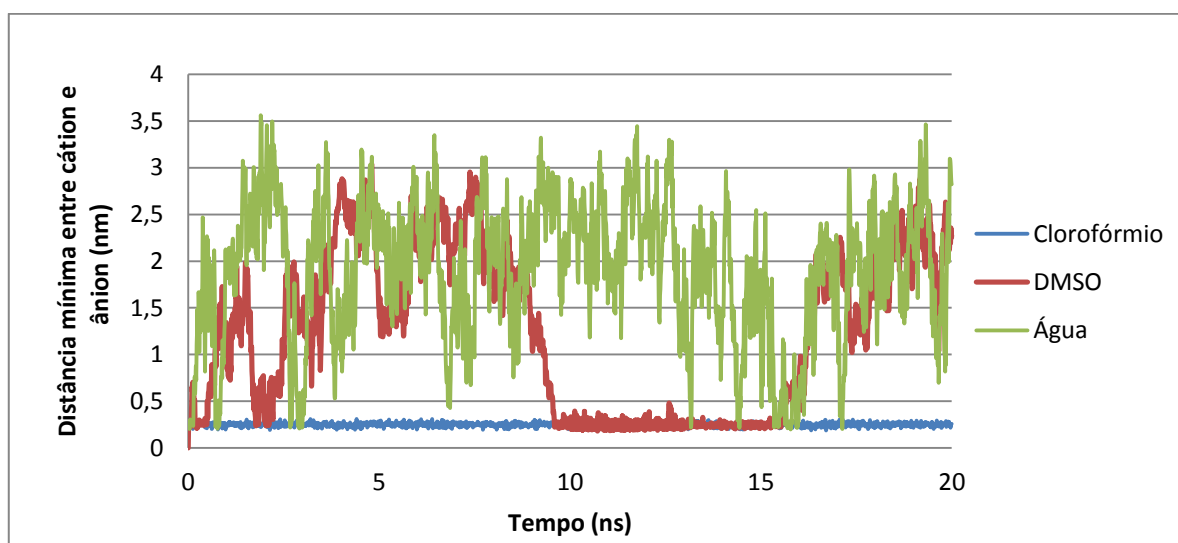


Figura 8. Evolução temporal da distância mínima entre cátion e ânion nos solventes para o [BMMIm][Im].

5.2.4.1.1 Clorofórmio

Sabendo da manutenção do par iônico no clorofórmio as funções $g(r)$ foram inicialmente calculadas para esse solvente, para obter-se a maior probabilidade de encontrar um átomo em função da distância r em torno de um átomo central. A partir disso foi demonstrado que o ânion interage fortemente com os H das posições C4 e C5 do cátion e em escala levemente menor com as posições C11, C10, C6. Não houve uma configuração preferida, no entanto pode-se indicar a presença de π – stacking entre o anel imidazólio do ânion e do cátion, contribuindo para a manutenção do par iônico. Dessa forma, os dois anéis imidazólios estão localizados em planos paralelos ou antiparalelos, no entanto, vale ressaltar que essa não é uma configuração estática e a ilustração é válida somente para melhor visualização das interações do par iônico (**Figura 9; Apêndice 26a-c**).

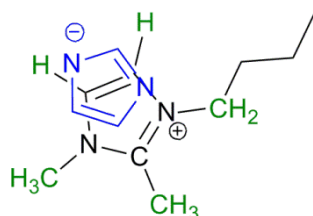


Figura 9. Anéis imidazólios do cátion e ânion dispostos paralelamente gerando π – stacking.

Os dados obtidos teoricamente corroboram, em sua maior parte, com os dados experimentais. Visto que foi observada a troca D/H nas posições C11 (91%) e C4/C5 (15%) em decorrência da manutenção do par iônico, que aumenta a acidez dos H devido a alta basicidade do imidazolato. No entanto, não foi possível explicar a diferença na seletividade na deuteração do H₃-C11 comparando com os H-C4/H-C5.

5.2.4.1.2 Água

Como visto na **Figura 8**, houve a separação do par iônico para este LI tendo água como solvente. Sendo assim, foi possível somente a discussão da solvatação dos íons do LI por este solvente, que resultou em uma interação forte entre os N do ânion com os H da água (**Apêndice 26d**).

Comparando com os dados experimentais, onde houve a troca isotópica de somente 14% no C11 e 17% nos C4/C5, comprova-se que a separação do par iônico dificulta a deuteração do cátion. No entanto nesse LI é possível, em pequena escala, devido a alta

basicidade do ânion, o que o diferencia dos demais LIs, como visto anteriormente (**Tabela IV**).

5.2.4.1.3 DMSO

Tendo o DMSO como solvente há a separação do par iônico, o qual se reencontra por curtos espaços de tempo (5 ns) (**Figura 8**). Neste curto período foi analisada a distância entre cátion e ânion e observou-se uma forte interação do ânion com todo o anel imidazólio do cátion, especialmente com os H das posições C4, C5 e C6 (**Apêndice 26e**).

O fato do reencontro do par iônico ser em curto espaço de tempo, pode justificar a pequena deuteração em DMSO em 1 hora de reação (10%) observado experimentalmente. Sendo assim, o ânion tem dificuldade de se aproximar do cátion e dessa maneira não torna o H₃-C11 tão ácido como no CHCl₃. No entanto, mais uma vez não foi possível explicar a diferença na seletividade da deuteração entre as posições H₃-C11 e H-C4/H-C5.

5.2.4.2 [BMMIm][HCO₃]

Inicialmente a distância entre cátion [BMMIm] e ânion [HCO₃] em clorofórmio, DMSO e água foi estudado (**Figura 10**). A manutenção do par iônico foi observada para o clorofórmio, enquanto que em água e DMSO observou-se a dissociação imediata do par iônico. Pode-se perceber uma possibilidade de reencontro em DMSO, onde o íons poderiam permanecer conectados por aproximadamente 2 ns.

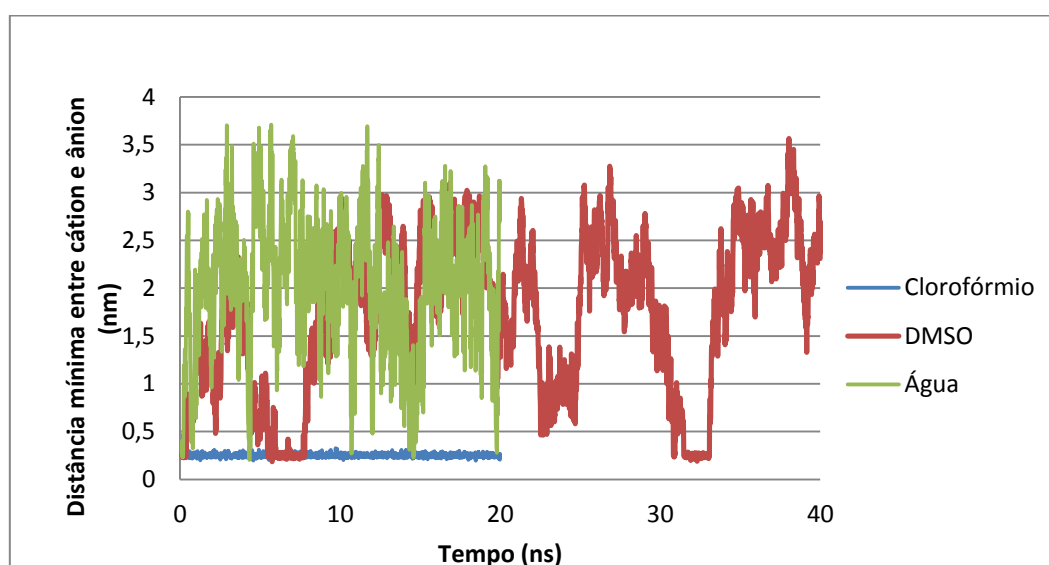


Figura 10. Evolução temporal da distância mínima entre cátion e ânion nos solventes para o [BMMIm][HCO₃].

5.2.4.2.1 Clorofórmio

As simulações demonstraram a manutenção do par iônico e uma proximidade entre os oxigênios do grupo carboxilato do ânion com os H₃-C10 e H₃-C11 do cátion imidazólio em CHCl₃. As distâncias máximas ficaram em torno de 0,25 nm podendo caracterizar uma interação de hidrogênio entre esses átomos. Pode-se ainda notar a proximidade dos hidrogênios das posições C6 e C4 em relação ao ânion, o que indica uma estrutura onde o ânion se apresenta paralelamente sobre o anel imidazólio, levemente mais afastado do H-C5 (**Apêndice 26f-h**).

Em relação ao contato entre LI e solvente, o ânion interage com o CHCl₃ através de interações de hidrogênio entre os oxigênios do COO⁻ com o hidrogênio do CHCl₃. O cátion apresenta maior proximidade com o H do CHCl₃ nas posições C11 e C10. Dessa maneira, há a geração de um complexo entre CHCl₃, cátion (C11 e C10) e ânion (COO⁻) (**Figura 11**), enfraquecendo assim as 3 ligações C-H do H₃-C11, podendo ocorrer a troca D/H através desses critérios geométricos (**Apêndice 26i**).

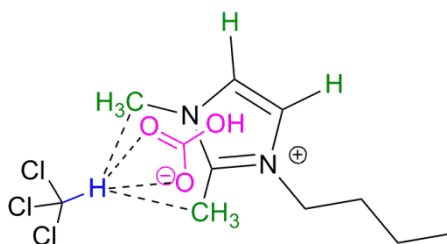


Figura 11. Interações entre par iônico do [BMMIm][HCO₃] e o solvente clorofórmio.

Em resumo as simulações computacionais para o CHCl₃ demonstraram a manutenção do par iônico e a proximidade do ânion com a posição H₃-C11 através de interações de H, podendo dessa maneira deixar esses H mais ácidos, o que está de acordo com os dados obtidos experimentalmente, em que houve uma deuteração de 100% na posição C11.

5.2.4.2.2 Água

Como mostrado na **Figura 10**, o par iônico no caso da água se dissocia. Desse modo, foi possível somente a discussão da solvatação dos íons do LI por este solvente. As simulações demonstraram ligações de hidrogênio fortes dos dois oxigênios do ânion (COO⁻) com prótons da água. Paralelamente, os oxigênios da água encontram-se próximos dos átomos do ânion e ocorre uma ligação de hidrogênio fraca entre o H da hidroxila do ânion e o

oxigênio da água. Não foram observadas ligações de H ou outras interações fortes entre o cátion e o solvente (**Apêndice 26j,k**).

Os resultados encontrados colaboram com os dados experimentais, onde não houve deuteração do anel imidazólio em água, tanto a 1 h quanto a 72 h. O fato de o par iônico estar separado e a basicidade do ânion não ser tão elevada podem ser os fatores responsáveis pela ausência de deuteração.

5.2.4.2.3 DMSO

A análise dos dados teóricos obtidos tendo DMSO como solvente demonstra a separação do par iônico, no entanto, o mesmo volta a se encontrar com o passar do tempo, por um período curto (aproximadamente 2 ns) (**Figura 10**). Nesse pequeno espaço de tempo, foi estudada a distância entre cátion e ânion o que demonstrou uma maior proximidade do HCO_3^- com os H das posições C4 e C5, que pode ser caracterizada como interações de H (**Apêndice 26l**).

Mais uma vez, os dados teóricos estão de acordo com os dados experimentais, pois não apresentam troca D/H em 1 hora. Isto pode ser explicado pela maior dificuldade dos íons se encontrarem e quando isso ocorre é por um curto espaço de tempo. Após 72 h de reação o LI passa a apresentar uma leve porcentagem de deuteração, a qual é maior nos H4/H5 (9%) do que nos H11 (7%). Como visto nas simulações teóricas, o ânion está mais próximo dos H-C4 e H-C5, deixando essas posições mais ácidas que as demais e conseqüentemente com maior porcentagem de deuteração. O valor pequeno nesta porcentagem de deuteração pode estar associado ao reencontro do LI ocorrer em curtos espaços de tempo, sendo que quando comparados com o [BMMIm][Im] dois fatores conjugados podem levar a essa menor troca D/H: a menor basicidade do ânion e o menor tempo de contato entre os íons.

5.2.4.3 [BMMIm][Cl]

Por fim, foi estudada a distância entre cátion [BMMIm] e ânion [Cl] em clorofórmio, DMSO e água, a fim de comparar o comportamento com os dois casos anteriores e principalmente avaliar a influência da basicidade do ânion na troca D/H (**Figura 12**). A manutenção do par iônico foi observada para o clorofórmio. Em água houve a dissociação imediata dos íons. Em DMSO também foi observada a dissociação do par iônico, no entanto somente após aproximadamente 2,5 ns, enquanto que a possibilidade de reencontro parece pouco provável.

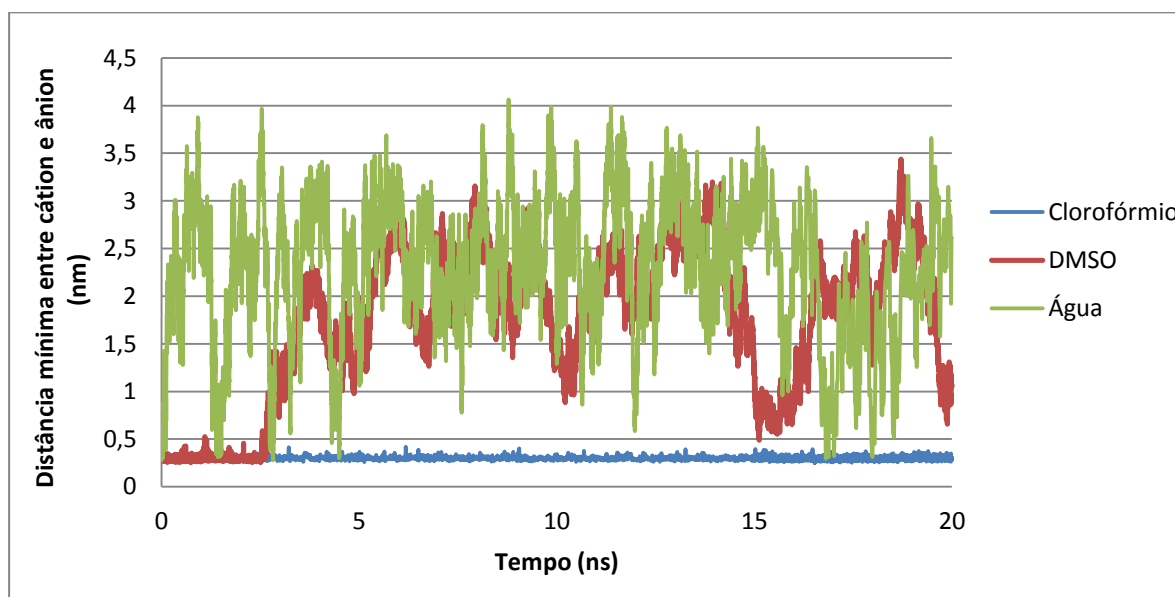


Figura 12. Evolução temporal da distância mínima entre cátion e ânion nos solventes para o [BMMIm][Cl].

5.2.4.3.1 Clorofórmio

Sabendo-se da manutenção do par iônico para o CHCl_3 , novamente esse solvente foi o primeiro a ser usado nos cálculos da distância entre átomos do cátion e do ânion (**Figura 12**). Correlações mais fortes foram observadas entre o ânion e os H das posições C4 e C5, seguidas por $\text{H}_2\text{-C}_6$, $\text{H}_3\text{-C}_{10}$ e $\text{H}_3\text{-C}_{11}$ (**Figura 13**). As distâncias máximas encontradas ficam em torno de 0,3 nm, podendo assim ser conceituado como interação de H (**Apêndice 26m**).

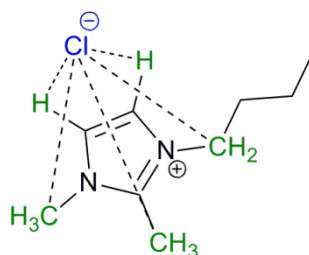


Figura 13. Interações de H entre [Cl] e [BMMIm].

Nesse caso, não foi observada troca D/H experimentalmente, como o comportamento perante o solvente é o mesmo (manutenção do par iônico), pode ser mais uma vez concluído que a basicidade do ânion é extremamente importante para efetuar a deuteração.

Sabendo-se que o par iônico é dissociado e que a basicidade do ânion é muito pequena para gerar a deuteração dos H do cátion, cálculos da interação da água com o ânion [Cl] não foram realizados por não serem considerados interessantes para este estudo.

5.2.4.3.2 DMSO

A análise dos dados teóricos obtidos tendo DMSO como solvente demonstrou a separação do par iônico após aproximadamente 2,5 ns (**Figura 12**). Em vista disso, esse pedaço da trajetória foi usado para extrair a estruturação em torno do par iônico em DMSO. Houve uma enorme semelhança nas funções $g(r)$ em CHCl_3 e DMSO, as únicas diferenças foram que nesse caso há uma maior correlação do ânion com o H da posição C5, e uma menor correlação com o $\text{H}_3\text{-C11}$. (**Apêndice 26n**).

5.2.4.4 Conclusão

Sendo assim, pode-se concluir que em todos os casos testados o par iônico é mantido em CHCl_3 o que pode facilitar a deuteração, a qual ocorre especialmente com ânions com elevada basicidade e/ou que apresentam forte interação entre cátion e ânion. Para todos os LIs em solução aquosa o par iônico é separado o que dificulta a deuteração, em DMSO também ocorre a separação do par iônico, mas esse é capaz de se reencontrar por curtos espaços de tempo. Nesse pequeno espaço de tempo de reencontro é capaz de efetuar a deuteração em ânions que apresentem alta basicidade.

5.3 LÍQUIDOS IÔNICOS COMO SOLVENTE – CAPTURA DE CO₂

Estudos indicam que a solubilidade de CO₂ em LIs depende principalmente da força da interação do dióxido de carbono com o ânion, sendo que íons que contém grupos alquilfluorados são conhecidos por exibirem grande solubilidade do CO₂.¹²⁹ Entretanto, estes grupos apresentam algumas implicações ambientais, devido a alta estabilidade e baixa reatividade, o que torna os compostos fluorados fracamente biodegradáveis e persistentes no meio ambiente.⁸ Tais preocupações ambientais foram levadas em consideração para a escolha dos LIs deste trabalho, bem como condições brandas de sorção (25 °C e 10 bar de CO₂). Em vista disso, uma série de LIs não fluorados foram testados na solubilização de CO₂ e o valores de fração molar de CO₂ reportados com um desvio padrão de 0,43%[†].

5.3.1 Influência do ânion na captura

Para evitar qualquer interação competitiva com H-C2 do anel imidazólio, e estudar somente o efeito do ânion na sorção de CO₂, líquidos iônicos substituídos por metila na posição C2 do anel imidázolio foram selecionados. Como ponto inicial do trabalho, uma série de sais de 1-butil-2,3-dimetilimidazólios foram testados na solubilização de CO₂, em condições de sorção de 25 °C e 10 bar de CO₂. Pode-se perceber a divisão dos LIs em 4 grupos (**Figura 14**).

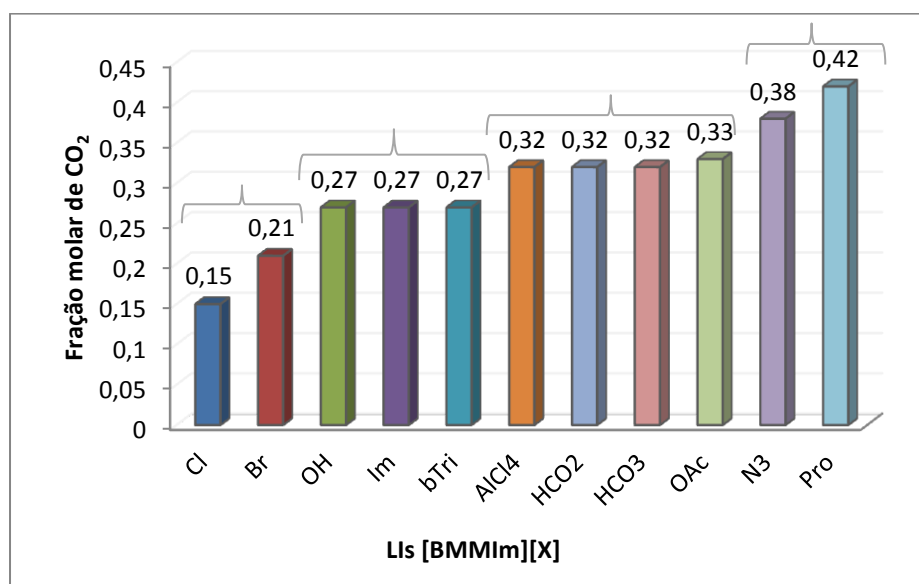


Figura 14. Solubilidade do CO₂ em [BMMIm][X].

[†] Valor calculado com base em 5 repetições do mesmo experimento. O desvio padrão mostra o quanto de variação existe em relação à média.

O primeiro grupo, formado pelos haletos Cl e Br, apresentou uma interação muito fraca com o CO₂, com solubilidades de 0,15 e 0,21 respectivamente, resultado já esperado devido a pequena basicidade dos ânions.

Em seguida, há o grupo dos ânions que apresentaram interação média com o CO₂, o que pode ter ocorrido por serem compostos de ânions aromáticos volumosos (imidazolato e o benzotriazolato), apresentando menor volume livre na estrutura do LI e dificultando a interação com o dióxido de carbono.²⁶ Surpreendentemente o ânion OH mesmo tendo alto valor de pKa e pequeno tamanho, apresentou uma baixa sorção. Esse comportamento anômalo do OH também foi observado anteriormente na solvatação dos LIs.

Um terceiro grupo de ânions apresentou boa solubilidade do CO₂, com frações molares de 0,32 e 0,33. Nessa classe se encontram ânions carboxilatos, como o formiato, o hidrogenocarbonato e o acetato. Inesperadamente o ânion AlCl₄ também está incluso nesse grupo.

Por fim, há o grupo de ânions que apresentaram maiores valores de solubilidade, com 0,38 e 0,42 de frações molares para os íons azida e prolinato respectivamente. O primeiro pode ser explicado por apresentar uma interação forte dos nitrogênios com CO₂, e o segundo pode ter ocorrido uma reação entre o CO₂ e a parte amina da prolina e formado um carbamato, como já foi demonstrado na literatura através de cálculos teóricos e espectro de infravermelho.^{48,130,131}

A partir destes valores de frações molares, foi investigada a relação entre a capacidade de sorção de CO₂ e a basicidade dos ânions dos LIs através do pKa (**Figura 15**). No entanto, a tendência geralmente descrita na literatura,¹³² em que o aumento da basicidade do ânion leva a um aumento na solubilidade de CO₂, foi observada somente para alguns ânions nesse estudo. Não seguiram essa tendência os ânions como hidroxila, imidazolato e benzotriazolato (**Figura 15**), indicando que a sorção de CO₂ não dependente somente do pKa do ânion. Outros fatores que podem também influenciar a solubilidade é o tamanho do ânion²⁶ e a presença de ligações π , capazes de efetuar interações intermoleculares com o CO₂.

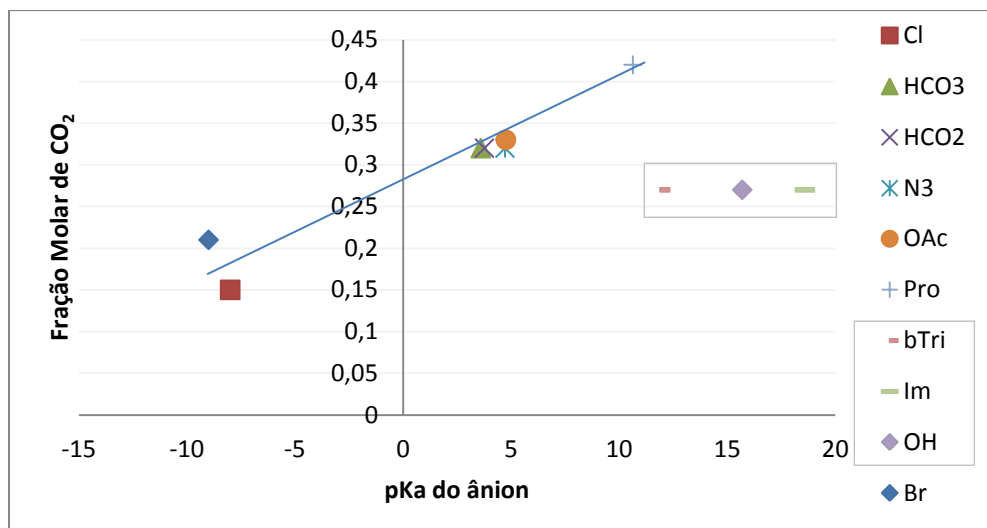


Figura 15. Relação pKa do ânion com solubilidade do CO₂ no LI.

As curvas das cinéticas de sorção de CO₂ em função do tempo foram traçadas na **Figura 16**. Os equilíbrios de sorção foram atingidos em cerca de 3 h. É interessante perceber que os ânions que apresentaram maiores frações molares, foram também os que tiveram maiores velocidades iniciais de sorção, como os ânions N₃, seguido por ânions carboxilatos (exceto o HCO₃). Entretanto os ânions AlCl₄ e HCO₃, mesmo apresentando frações molares de CO₂ consideravelmente altas, apresentaram uma pequena taxa de captura.

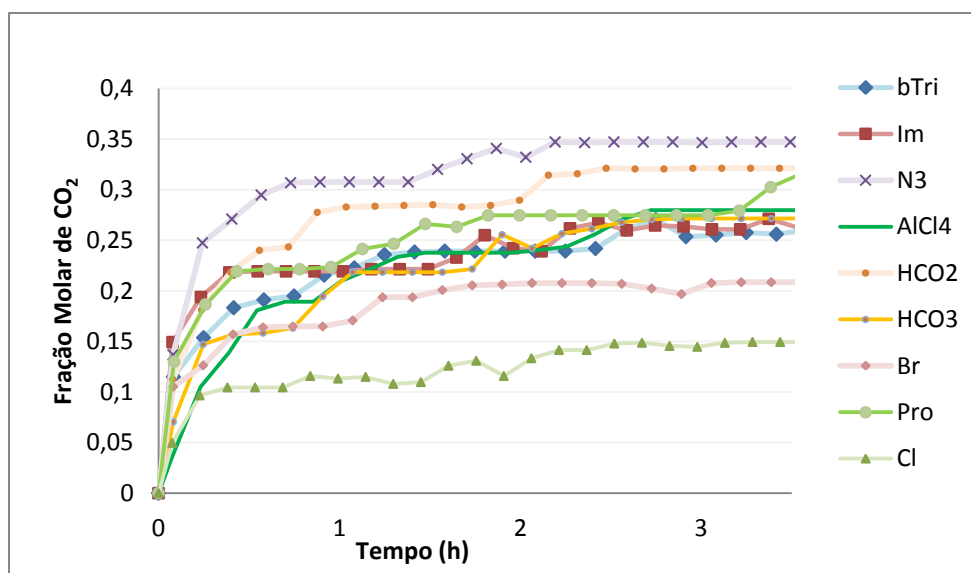


Figura 16. Sorção de CO₂ em função do tempo para LIs [BMMIm][X].

Cabe ressaltar que estes resultados convêm para comparações entre LIs feitos e testados pelo grupo LAMOCA, visto que quando comparados com a literatura apresentam

valores de solubilidades maiores, o que pode ser devido ao uso de diferentes sistemas de captura, diferentes equações dos gases, bem como LIs podendo conter diferentes quantidades de água. O fato de serem encontrados valores diferentes para mesmo LIs já foi muitas vezes reportado na literatura.¹²⁹ Entretanto, como o objetivo desse trabalho é basicamente o estudo da influência da estrutura dos LIs na solubilidade de CO₂, as comparações entre LIs descritos no presente trabalho são válidas para discussão dos resultados.

5.3.2 Influência do cátion na captura

Após a análise da influência dos ânions, o estudo do cátion foi realizado. Primeiramente o estudo da substituição da posição C2 do anel imidazólio, e em seguida a mudança da estrutura geral do cátion foram estudadas.

5.3.2.1 Influência do H-C2

É conhecido que o hidrogênio da posição C2 do anel imidazólio tem alta acidez e pode ligar-se por ligação de hidrogênio com um centro altamente eletronegativo. Dessa forma, moléculas como o CO₂ podem interagir facilmente com o cátion. Para estudar o quanto essa interação com o H-C2 do imidazólio influencia na captura do CO₂, uma série de LIs do tipo [BMIm][X] foram comparados com LIs Me-C2 [BMMIm][X] (**Figura 17**).

A solubilidade de CO₂ em [BMIm] e [BMMIm] foi comparada em 6 ânions diferentes: Cl, Br, HCO₃, N₃, HCO₂ e OAc (**Figura 17**). Não houve uma tendência geral para explicar esses resultados, mas puderam ser divididos em três grupos: grupo 1 = ânions Br / Cl; grupo 2 = ânions HCO₃/N₃; grupo 3 = ânions HCO₂/MeCO₂.

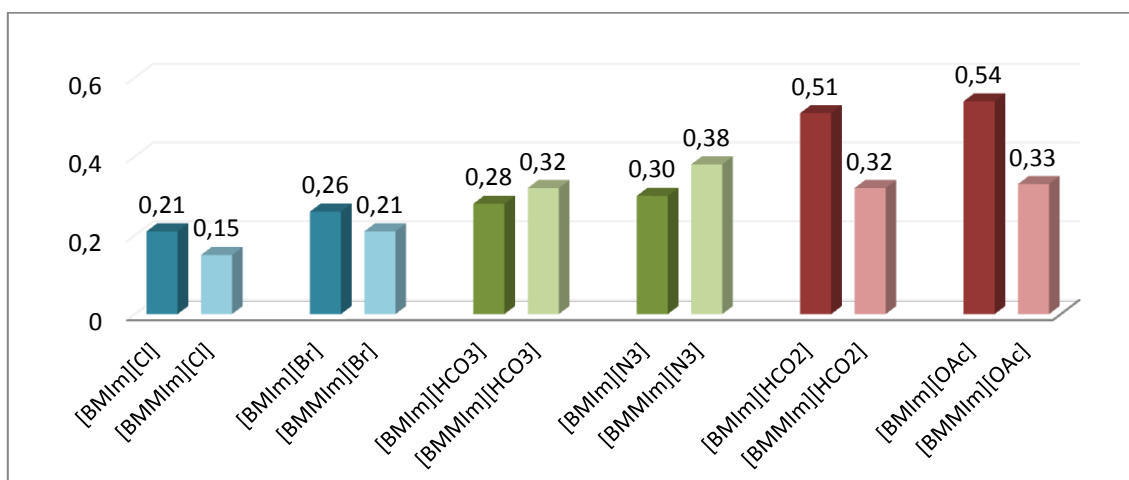


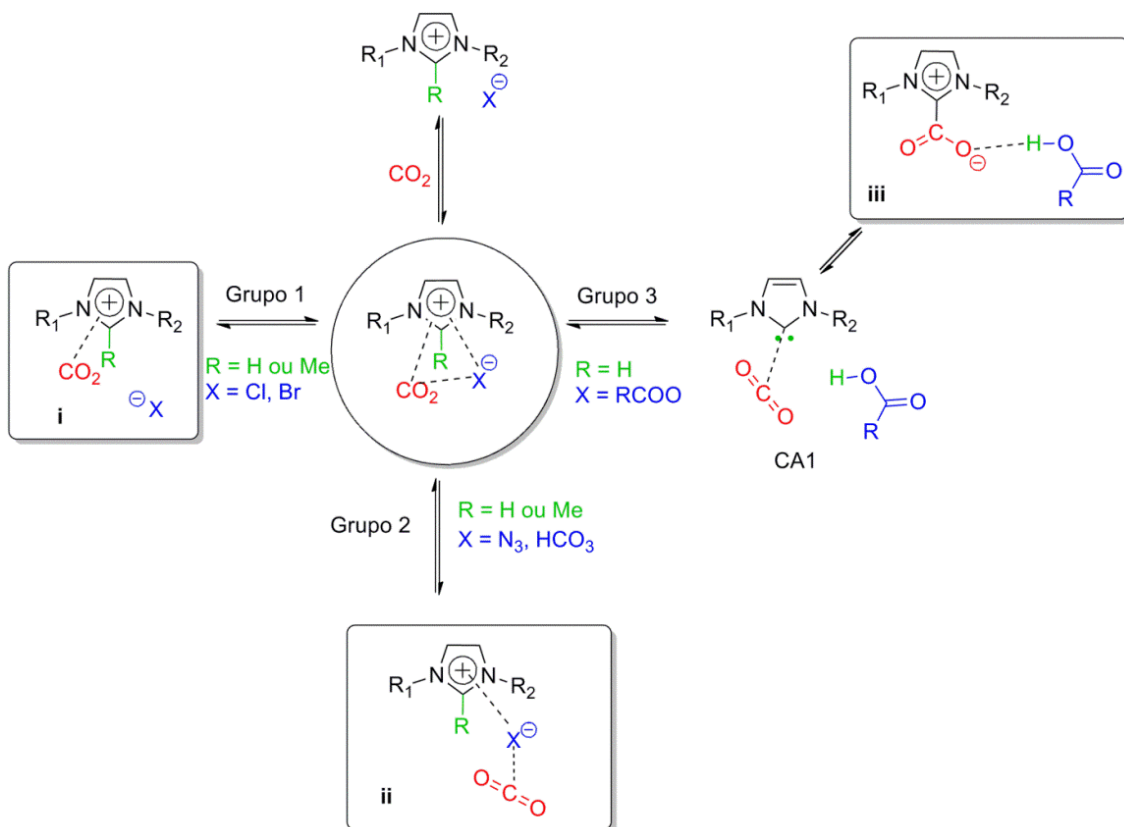
Figura 17. Efeito da substituição na posição C2 do imidazólio na captura de CO₂.

No caso do grupo 1, em azul, a molécula do [BMIm][X] mostrou capacidade de sorção de CO₂ levemente superior que o [BMMIm][X]. Isso porque os haletos são íons pouco básicos, dessa maneira são incapazes de influenciar significativamente na acidez do H-C2. Consequentemente essa posição estando ou não substituída por um grupamento metila irá alterar pouco na solubilidade do CO₂ e a captura ocorrerá basicamente da mesma maneira como pode ser visto em (i) (**Esquema 6** - Grupo 1).

No caso do grupo 2, em verde, a tendência foi oposta aos demais. Surpreendentemente os LIs com a posição C2 substituída (Me-C2) apresentaram frações molares levemente maiores de CO₂ que os LIs H-C2. Uma explicação para isso seria a forte interação dos ânions (HCO₃ e N₃) com o CO₂ demonstrado em (ii). Dessa maneira, quando a posição C2 está substituída há um favorecimento da interação entre ânion e CO₂, visto que não há a competição entre interação do CO₂/(H-C2) e ânion/CO₂. Sendo assim o [BMMIm] é capaz de solubilizar mais CO₂ que o [BMIm] (**Esquema 6** – Grupo 2).

No grupo 3, em vermelho, a diferença entre os LIs [BMMIm] e [BMIm] foi realmente significativa, sendo que os LIs Me-C2 apresentaram capacidades de sorção muito menores. Uma possível interpretação do resultado no caso da maior parte dos ânions carboxilatos é que ocorre a desprotonação do H-C2 pelos ânions na presença de CO₂ gerando um carbeno (CA). Esta espécie é capaz de reagir com o CO₂ formando uma ligação química, ocorrendo a quimissorção (iii), como já havia sido demonstrado através de ¹³C RMN em outros ânions carboxilatos neste mesmo grupo de pesquisa.⁹² Porém esse mecanismo não ocorre quando a há Me-C2 no anel do cátion. (**Esquema 6** – Grupo 3).¹³³

A competição entre interação CO₂ – ânions e CO₂ – cátion de acordo com cada grupo está demonstrada na **Esquema 6**.



Esquema 6. Mecanismos propostos para a captura de CO₂.

Um LI de cada grupo acima citados foi selecionado para a comparação entre as curvas de equilíbrio dos cátions [BMIm] e [BMMIm], os resultados estão demonstrados na **Figura 18**. Em todos os grupos pode-se perceber uma correlação entre os dois LIs, sendo que todos demonstraram inclinações das curvas e tempos de equilíbrio muito similares, apresentando a mesma cinética de sorção.

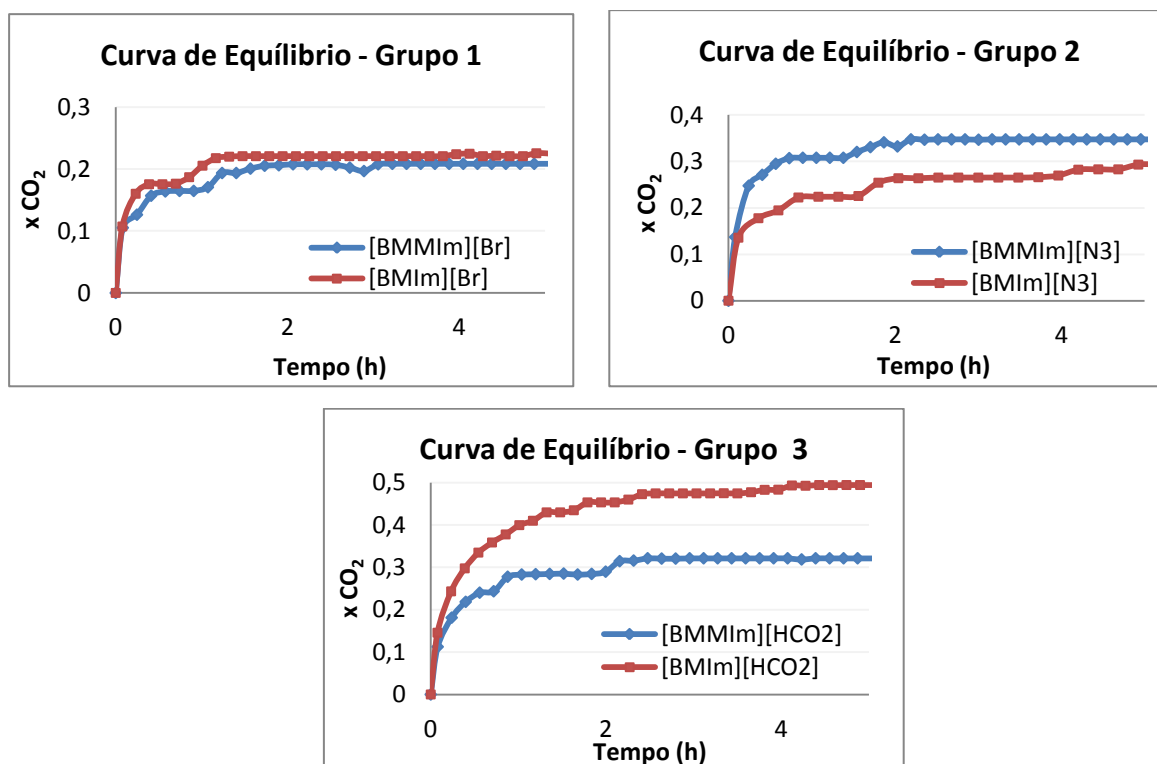


Figura 18. Comparação das curvas de equilíbrio entre cátions [BMIm] e [BMMIm].

5.3.2.2 Influência de estrutura do cátion

Outros aspectos na estrutura do cátion podem afetar a captura do CO₂, tais como adição de um grupo funcional, adição de mais um grupo imidazólio, ou troca do imidazólio por outros cátions. Para o estudo desse parâmetro uma série de LIs com ânion brometo foram testados (**Figura 19**).

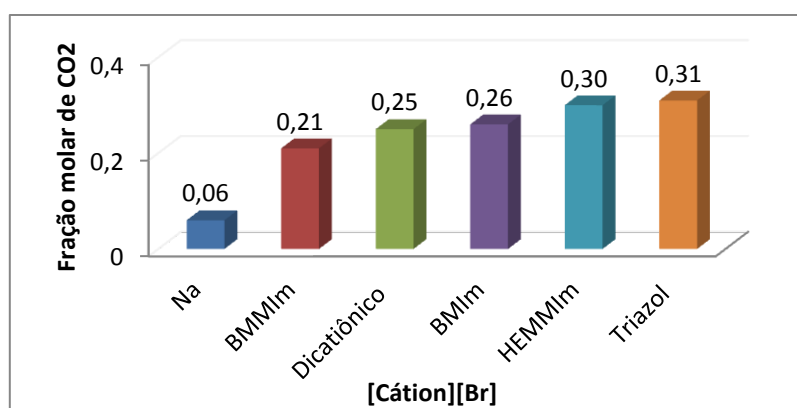


Figura 19. Influência do cátion na solubilidade de CO₂ em LIs com ânion brometo.

Primeiramente um teste com o sal inorgânico NaBr foi efetuado, praticamente não houve captura de CO₂ nessas condições, apresentando uma fração molar de CO₂ de 0,06. Fato que demonstra a importância dos LIs na sorção e também a forte influência do cátion na reação.

Posteriormente um dicatiônico do tipo [MeIm(CH₂)₂ImMe][Br] foi testado, e este apresentou 0,25 de fração molar de CO₂, similar ao [BMIm][Br]

Em seguida, um teste com uma cadeia CH₂CH₂OH foi realizado, em vez de butil na posição N1 da imidazólio em [BMMIm]. Uma melhoria significativa na fração molar foi observada, aumentando de 0,21 para 0,30 quando com o grupamento álcool no cátion [HEMMIm]. Esse fato está de acordo com outros experimentos da literatura, que acreditam que o OH aumenta a flexibilidade da cadeia alquílica e também apresenta uma maior interação com o CO₂ devido a presença de um H doador.¹³⁴

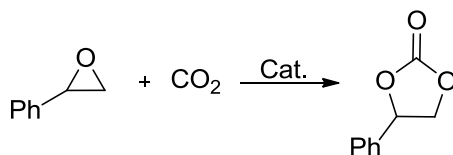
Outra adição de funcionalidade testada foi a substituição do núcleo imidazólio por um benzo-1,2,3-triazólio. Esta modificação estrutural implicou na substituição do C2-H do imidazólio por nitrogênio N2, e C4-C5 bloqueado com um grupo benzílico. A solubilidade do CO₂ foi melhorada através desta modificação estrutural e passou para 0,31. Isto pode ser explicado pelo efeito do anel aromático que pode tanto diminuir a densidade eletrônica na porção triazol, levando a ter o N2 mais ácido e mais disponível para interagir com o CO₂, ou ainda fornecer um novo local de interação para o CO₂. Esse resultado implicou no surgimento de um novo LI com grande potencial na captura de CO₂.

5.4 LÍQUIDOS IÔNICOS COMO CATALISADOR – FIXAÇÃO QUÍMICA DE CO₂

Com a finalidade de realizar a fixação química do dióxido de carbono e agregar valor comercial ao mesmo, a reação de cicloadição de CO₂ em epóxido para a síntese de carbonatos cíclicos foi escolhida como base para o estudo. Primeiramente a reação do epóxido com o CO₂ foi testada, e posteriormente a reação direta de “oxidação-cicloadição” partindo de alcenos foi estudada.

5.4.1 REAÇÕES DE CICLOADIÇÃO EM EPÓXIDO

A reação de cicloadição tendo como substrato o óxido de estireno foi escolhida para o estudo das condições de reação devido à facilidade em monitorar a conversão em carbonato de estireno por ¹H RMN (**Esquema 7**). A necessidade de condições mais brandas (principalmente de pressão, tempo e temperatura) e melhores catalisadores que os descritos na literatura foram os principais motivadores desse estudo.



Esquema 7. Reação de cicloadição de CO₂ em óxido de estireno.

5.4.1.1 Efeitos dos parâmetros de reação na atividade catalítica

Primeiramente o efeito das condições reacionais para a formação do carbonato cíclico usando [BMIm][Br] como catalisador foi estudado (**Tabela VI**). Os parâmetros testados foram: quantidade de catalisador (1-10 mol%), tempo de reação (2-20 h), temperatura (100-150 °C) e método reacional, sem que fosse necessária a adição de co-catalisadores.

Tabela VI. Efeito das condições de reação na cicloadição de CO₂ em óxido de estireno catalisada por [BMIm][Br].

Entrada	Método ^b	Cat. (mol%)	Tempo (h)	Temp. (°C)	Sel. (%) ^a	Conv. (%) ^a
1	A	10	20	100	≥ 99	89
2	A	10	6	100	≥ 99	91
3	A	10	4	100	≥ 99	70
4	B	10	20/4	25/100	≥ 99	79
5	C	10	20/4	25/100	85 ^c	48
6	A	10	4	150	≥ 99 (≥ 99) ^d	≥ 99 (96) ^d
7	A	5	4	150	≥ 99	30
8	A	1	4	150	≥ 99	29
9	A	10	4	150	≥ 99 ^e	≥ 99
10	A	10	4	150	≥ 99 ^f	≥ 99

Condições reacionais: 3,4 mmol de óxido de estireno, [BMIm][Br], sem solvente.

^a Determinado por espectroscopia de ¹H RMN.

^b Método A: 5 bar CO₂. Método B: pressorção (8 bar de CO₂, 25 °C, 20 h) + 5 bar CO₂, 100 °C, 4 h. Método C: pressorção (8 bar de CO₂, 25 °C, 20 h) + 100 °C, 4 h.

^c 1- feniletano-1,2-diol identificado como produto.

^d 2 h.

^e Após 3° reuso do catalisador.

^f Produto isolado com 90% do rendimento.

A influência do tempo de reação foi o primeiro parâmetro testado (**Tabela VI**, entradas 1-3). Ao diminuir o tempo de reação de 20 para 6 horas (entradas 1-2) não houve diminuição na conversão. Mas, mesmo em 4 horas de reação (entrada 3) a conversão foi consideravelmente alta (70%), mantendo a seletividade em 99%.

Em seguida o efeito do método usado para o pressurização de CO₂ foi estudado (**Tabela VI**, entradas 3-5). A capacidade do LI reter o CO₂ foi analisada em dois experimentos. No primeiro, a pressolubilização do CO₂ (8 bar, 20 h) com posterior adição de 5 bar do gás (entrada 4) aumentou a conversão que passou de 70% no método A (entrada 3), para 79% no método B. A seguir foi realizada a pressolubilização do CO₂ [BMIm][Br], sem que houvesse a reposição do gás carbônico após a adição do substrato, e mesmo assim houve uma conversão de 41%, confirmando a capacidade do LI sequestrar o dióxido de carbono (entrada 5).

Com o aumento da temperatura para 150°C (**Tabela VI**, entrada 6), a melhor condição de reação foi finalmente encontrada, com máxima conversão e seletividade. A forte influência da temperatura na conversão e seletividade já havia sido verificada em outros estudos.^{63,135} Ainda realizou-se a diminuição do tempo para 2 horas (entrada 6) porém a conversão caiu levemente para 96%. A partir de então, a condição 4 h e 150 °C catalisador foi escolhida para as reações posteriores.

O efeito da quantidade de catalisador foi posteriormente testado (**Tabela VI**, entradas 6-8). Apesar de a seletividade seguir elevada, as conversões apresentaram uma brusca queda quando a quantidade de LI foi reduzida de 10 mol% para 5 e 1 mol%, passando de 99% para 30% e 29% respectivamente (entradas 6-8). A partir disso, pode-se notar que tanto a falta de CO₂ (entrada 5) ou de catalisador (entradas 7 e 8) geraram uma redução na seletividade e/ou a conversão, podendo favorecer a formação do 1-feniletano-1,2-diol como produto secundário, que será estudado posteriormente.

Por fim, a reciclagem do catalisador foi testada (**Tabela VI**, entrada 9) e este se mostrou com a mesma eficácia após três reusos. Adicionalmente, a partir da melhor condição encontrada, foi isolado o produto usando acetato de etila obtendo-se um bom rendimento (90%) (entrada 10). Sendo assim a condição 4 h, 150 °C e 10 mol% de catalisador foi utilizada para as reações seguintes, com diferentes catalisadores.

5.4.1.2 Efeito da utilização de diferentes catalisadores

Mecanismos propostos na literatura sugerem a participação tanto do cátion como do ânion na formação do carbonato cíclico.^{68,136} Acredita-se que o epóxido é ativado por grupos funcionais ácidos através do seu átomo de oxigênio, enquanto que, nos casos que há grupos funcionais básicos, o epóxido é ativado através do ataque nucleofílico no átomo de carbono estericamente menos impedido do epóxido. No caso particular dos LIs, o H2 do anel imidazólio, os grupos funcionais ligados a ele ou ao próprio anel imidazólio podem atuar como ácidos, enquanto que alguns ânions podem atuar como base e nucleófilo. (**Figura 20**).

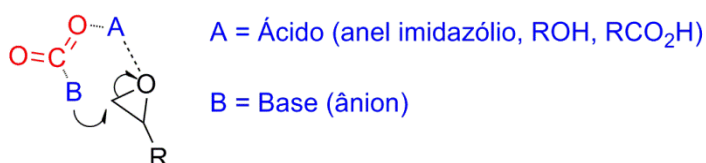


Figura 20. Efeito genérico do catalisador.

Com o intuito de analisar a proposta de mecanismo sugerido na literatura, a relação da estrutura do LI com a atividade catalítica usando diversos sais de imidazólio para a formação do carbonato cíclico foi estudada usando as condições reacionais otimizadas anteriormente (**Tabela VII**).

Tabela VII. Comparação da reação de cicloadição de CO₂ e óxido de estireno usando diferentes catalisadores.

Entrada	Cat. (mol%)	Tempo (h)	Sel. (%) ^a	Conv. (%) ^a
1	—	24	-	-
2	KI	24	≥ 99	≤ 5
3	[BMIm][I]	4	≥ 99 (≥ 99) ^c	≥ 99 (34) ^c
4	[BMIm][Br]	4	≥ 99 (≥ 99) ^c	≥ 99 (29) ^c
5	[BMIm][Cl]	4	46 ^b	≥ 99
6	[BMIm][HCO ₃]	4	75 ^b	93
7	[BMMIm][Br]	4	≥ 99 (≥ 99) ^c	≥ 94 (39) ^c
8	[BMMIm][HCO ₃]	4	77 ^b	88
9	[BMMIm][N ₃]	4	68 ^b	99
10	[BMMIm][AlCl ₄]	4	67 ^b	≥ 99
11	[BMMIm][OH]	4	0 ^b	27
12	[BMMIm][HCO ₂]	4	0 ^b	28
13	[bMEIm][Br]	4	≥ 99	5
14	[BMbTr][Br]	4	79 ^b	≥ 99
15	[HEMIm][Br]	4	≥ 99 (≥ 99) ^c	≥ 99 (55) ^c
16	[HEMIm][N ₃]	4	≥ 99	55

Condições Reacionais: 3,4 mmol de óxido de estireno, 5 bar de CO₂, 10 mol% de catalisador, 150 °C, sem solvente.

^a Determinado por espectroscopia ¹H RMN.

^b Presença do subproduto: 1-feniletano-1,2-diol.

^c 1 mol% de catalisador.

Inicialmente verificou-se que não ocorreu reação na ausência de catalisador (**Tabela VII**, entrada 1) e uma conversão mínima foi demonstrada tendo o KI como catalisador, sugerindo a necessidade do cátion imidazólio na catálise (entrada 2).

Para iniciar o estudo dos LIs como catalisadores, haletos de 1-metil-3-butilimidazólio

foram testados (**Tabela VII**, entradas 3-5). Bons resultados foram obtidos tendo como ânions iodeto e brometo (entradas 3 e 4), mesmo com 1 mol% de catalisador, onde houve uma pequena diferença na conversão da reação para o ânion I e Br. Entretanto, a seletividade diminuiu de 99% quando usado iodeto e brometo, para 46% quando o LI apresentou o cloreto como ânion (entrada 5). Esses resultados podem ser explicados pela relação de nucleofilicidade e capacidade de atuar como grupo abandonador, sendo que ambos crescem no sentido $Cl < Br < I$.^{68,78,137} Dessa maneira, o cloreto atua como nucleófilo intermediário, resultando na abertura do anel do epóxido, porém age como fraco grupo de saída e dificultando a formação do carbonato cíclico (Ver seção **5.4.1.3 – Esquema 9**). O mesmo problema pode ter ocorrido com o ânion $[HCO_3]$, que apresentou uma conversão elevada (93%), porém uma razoável seletividade (75%) (entrada 6).

Na literatura são sugeridos muitos mecanismos para esclarecer a atividade catalítica dos líquidos iônicos imidazólios.^{68,138} Uma das explicações mais aceitas até então sugere uma primeira etapa de reação onde ocorre a coordenação das moléculas de CO_2 na posição C2 do anel imidazólio. Para confirmar a influência deste hidrogênio, LIs com a posição C2 substituída por um grupamento metila e diferentes ânions foram escolhidos e testados (**Tabela VII**, entradas 7-12). Inesperadamente, resultados similares foram obtidos comparando LIs com H na posição C2 ou metila na mesma posição (entrada 7-8). A conversão passou de 99% quando usado o $[BMIm][Br]$ (entrada 4) para 94% quando com o $[BMMIm][Br]$, enquanto que a seletividade seguiu a mesma (entrada 7). Essa pequena diferença na conversão e seletividade também pode ser observada quando $[BMIm][HCO_3]$ (entrada 6) foi trocado por $[BMMIm][HCO_3]$ (entrada 8). Outro resultado surpreendente ocorreu quando uma menor quantidade de catalisador (1 mol%) foi utilizada, pois a conversão aumentou de 29% quando usando $[BMIm][Br]$ para 39% usando $[BMMIm][Br]$ e a seletividade permaneceu máxima (**Tabela VII**, entradas 4 e 7). Os resultados obtidos dessas comparações indicam que a reação não é apenas baseada na ativação das moléculas de CO_2 na posição C2 do imidazólio.

Outros ânions como N_3 , $AlCl_4$, OH e HCO_2 foram avaliados, no entanto todos apresentaram seletividades inferiores ao ânion Br (**Tabela VII**, entradas 9-12). Os dois primeiros demonstraram ótima conversão e seletividades similares, 68% para o N_3 e 67% para o $AlCl_4$ (entradas 9 e 10 respectivamente). Os dois últimos apresentaram baixas conversões, 27% para OH e 28% para HCO_2 , ambos formando apenas o 1-feniletano-1,2-diol (entradas 11 e 12, respectivamente). A ausência de seletividade do $[BMMIm][OH]$ é explicada por apresentar como ânion o OH que gera diretamente o diol ao reagir com o epóxido (Ver seção

5.4.1.3 Estudo do Mecanismo). Similarmente, o LI com ânion HCO_2 gera o subproduto diol por apresentar grande quantidade de água residual proveniente da síntese do LI.

Percebendo que o brometo se mostrou um dos melhores ânions dentre os analisados, testes com diferentes cátions e mantendo o Br como ânion foram realizados (**Tabela VII**, entradas 4, 7, 13-15). Primeiramente um dicatiónico foi testado, o qual demonstrou alta seletividade, porém praticamente não houve conversão, fato que deve ter ocorrido devido a ele ser totalmente insolúvel no substrato e a presença de duas fases terem sido observadas tanto antes quanto após a reação (**Tabela VII**, entrada 13). Em seguida, para mais uma vez analisar a influência da posição C2 do imidazólio, um sal de triazólio foi testado, tendo dessa forma um N nesta posição, em vez de um C. A conversão se manteve ótima, porém a seletividade caiu para 79% (entrada 14). Um último brometo foi testado, funcionalizando a cadeia carbônica do cátion. A função OH se mostrou importante para a formação do produto, pois tanto com 10 mol% quanto com 1 mol% de catalisador as conversões foram aumentadas em comparação com [BMMIm][Br], ou seja, o mesmo cátion sem essa funcionalização, enquanto que a seletividade foi mantida (**Tabela VII**, entradas 15 e 7, respectivamente).^{139,140}

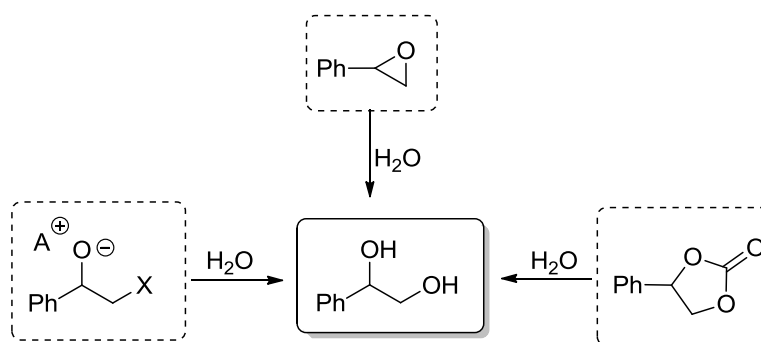
Finalmente, para testar se adição de um grupamento álcool se manteria eficaz mesmo com a troca do ânion, um LI com esse mesmo cátion foi usado, porém com ânion N_3 (**Tabela VII**, entrada 16). O resultado demonstrou um grande aumento na seletividade (99%) quando comparado com o [BMMIm][N_3] que teve apenas 68%, porém com uma conversão bem menor (entradas 16 e 9, respectivamente).

Percebeu-se que todos os LIs testados como catalisadores se mostraram eficientes na conversão da reação, porém em diferentes extensões. A forte influência do ânion e do cátion tanto na conversão quanto na seletividade da reação também foi observada. Em resumo, notou-se que os haletos com maior nucleofilicidade e capacidade de atuar como grupo de saída foram os melhores ânions para essa reação. Inesperadamente os LIs substituídos por metila na posição C2 do imidazólio apresentaram seletividade e conversões similares aos não substituídos nesta mesma posição. Adicionalmente o [HEMMIm][Br] se mostrou um promissor catalisador para a reação de cicloadição, por ter características ácidas e básicas,^{139,140} mostrando um bom resultado com a funcionalização do cátion com grupamento álcool.

5.4.1.3 Estudo do Mecanismo

5.4.1.3.1 Influência da água na formação do subproduto 1-feniletano-1,2-diol

Para o estudo da influência da água na formação do 1-feniletano-1,2-diol como subproduto da reação considerou-se que este pode provir de hidrólise: (i) do epóxido, (ii) de um intermediário da reação ou (iii) do carbonato cíclico (**Esquema 8**). Para uma melhor definição quatro LIs foram testados (**Tabela VIII**): [BMIm][Br], por ser um dos melhores catalisadores encontrados durante a pesquisa; [BMIm][Cl], por ser o único entre os haletos testados que apresentou a formação de 1-feniletano-1,2-diol; [BMIm][OAc], por ter apresentado grande conversão em diol em outro estudo feito pelo nosso grupo⁹² e [BMMIm][OH], por ter apresentado somente a conversão neste subproduto.



Esquema 8. Possíveis substratos para a formação do 1-feniletano-1,2-diol

Primeiramente testes sem catalisador foram realizados e nenhuma conversão em diol foi observada (**Tabela VIII**, entradas 1-4). Os primeiros testes mostraram que só o aquecimento do epóxido, sem ou com a adição de água, não foi capaz de fazer a abertura do anel do substrato (entradas 1 e 2, respectivamente). Os experimentos seguintes provaram que somente aquecendo o substrato juntamente com CO₂ também não gerou o diol, tanto sem quanto com adição de água (entradas 3 e 4, respectivamente).

Em seguida, testes com [BMIm][Br] como catalisador foram feitos e não houve formação de 1-feniletano-1,2-diol até uma grande quantidade de água ser adicionada (**Tabela VIII**, entradas 5-9). Nas condições normais de reação (5 bar CO₂, 4h, 150°C), sem adição extra de água, a conversão em carbonato cíclico foi de 29% e aumentou para 44% quando adicionado 20 µL de água (entradas 6 e 7, respectivamente). De maneira oposta, com a adição de um secante (MgSO₄) ocorreu uma diminuição na conversão para 24% (entrada 8) em comparação com a entrada 6. Dessa forma, evidenciou-se que a presença de uma pequena

quantidade de água no [BMIm][Br] favoreceu a reação de cicloadição e não ocorreu a hidrólise. No entanto, quando um excesso de água foi adicionado (150 μL) houve um aumento significativo na conversão, na sua maioria em favor da formação do diol (entrada 9).

No passo seguinte, testes com [BMIm][Cl] como catalisador foram realizados (**Tabela VIII**, entradas 10-12). Não houve conversão quando o experimento foi realizado sem pressurização de CO_2 , mas com adição de água (entrada 10), demonstrando que LIs com ânions haleto só são capazes de formar diol com a elevação da pressão. Comparando as reações ocorridas com 5 bar de CO_2 , com ou sem a adição de água, praticamente não houve mudança na seletividade e conversão (entradas 11 e 12), podendo confirmar que para LIs com ânions halogênicos a adição de uma pequena quantidade de água não é tão significativa na formação do diol.

Sequencialmente, testes com [BMIm][OAc] foram realizados (**Tabela VIII**, entradas 13-15). Diferentemente dos LIs anteriores, neste caso, com a adição de H_2O e mesmo sem CO_2 o diol foi formado com 30% de conversão (entrada 13). Ao realizar a reação com o CO_2 , sem a adição de água, houve 59% de conversão e 14% de formação no subproduto diol (entrada 14). Ao ser adicionado 20 μL de água nessas mesmas condições tanto a conversão total, quanto a porcentagem de diol aumentaram para 97% e 63% respectivamente, porém a conversão em carbonato cíclico diminuiu em comparação com a entrada 14 (**Tabela VIII**, entrada 15). Os resultados mostraram que a adição de água, mesmo sem a pressurização leva a um aumento da formação do diol quando usado o [BMIm][OAc] como catalisador.

O último LI testado foi o [BMMIm][OH], o qual demonstrou a formação do subproduto diol em ambos os experimentos, sem que fosse necessária a adição de água. Pode-se perceber que, da mesma maneira que para o [BMIm][OAc], houve a formação do diol mesmo sem a pressurização de CO_2 , porém em menor extensão do que quando adicionado este gás (**Tabela VIII**, entradas 16 e 17).

Por último teste usando o carbonato de estireno como substrato, CO_2 e H_2O , foi realizado para testar se o produto final se hidrolisaria e geraria o diol (entrada 18). Como esperado, não foi observada conversão neste subproduto.

Assim pode se concluir que o diol é formado a partir da hidrólise do intermediário que se apresenta na forma do anel do epóxido já aberto. Este subproduto pode ser observado em todos os LIs testados, porém especialmente em LIs com ânions básicos e com baixa capacidade de atuar como grupo de saída, como os carboxilatos e o hidróxido. Estes foram capazes de formar o subproduto mesmo sem adição de pressão e com ou sem a adição de pequenas quantidades de água (20 μL). Em LIs com bons grupos de saída como ânion (Br, I),

a adição de uma pequena quantidade de água pode aumentar o rendimento do produto, sendo que uma adição maior (150 μL) pode gerar o subproduto diol. Pode-se ainda notar que para haletos a adição de 20 μL não é suficiente para favorecer a reação de hidrólise, visto que tanto para o [BMIm][Br] quanto para o [Cl], praticamente não houve mudança na conversão do diol nestes experimentos. Entretanto, em LIs com ânions com baixo poder de grupo de saída (carboxilatos) essa mesma quantidade pequena de água quando adicionada aumenta a conversão em diol e diminui o rendimento do produto.

Tabela VIII. Estudo da formação de 1-feniletano-1,2-diol em diferentes condições.

Ent.	Catalisador	Tempo (h)	CO ₂ (bar)	H ₂ O (μL)	Conv. (%) ^a	Conv. em Carbonato de estireno (%) ^a	Conv. em 1-feniletano-1,2-diol (%) ^a
1	—	4	-	-	0	-	0
2		4	-	20	0	-	0
3		4	5	-	0	0	0
4		4	5	20	0	0	0
5	[BMIm][Br] ^b	4	-	20	0	-	0
6		4	5	-	29	29	0
7		4	5	20	44	44	0
8		4	5	- ^c	24	24	0
9		4	5	150	85	48	37
10	[BMIm][Cl] ^d	4	-	20	0	-	0
11		4	5	-	≥ 99	46	53
12		4	5	20	≥ 99	43	56
13	[BMIm][OAc] ^d	4	-	20	30	-	30
14		6	5	-	59	45	14
15		6	5	20	97	34	63
16	[BMMIm][OH] ^d	4	-	-	14	-	14
17		4	5	-	27	-	27
18	- ^e	4	5	20	0	-	0

Condições reacionais: Óxido de estireno (3,4 mmol), 150 °C.

^a Identificado por ¹H RMN. ^b 1 mol% de catalisador.

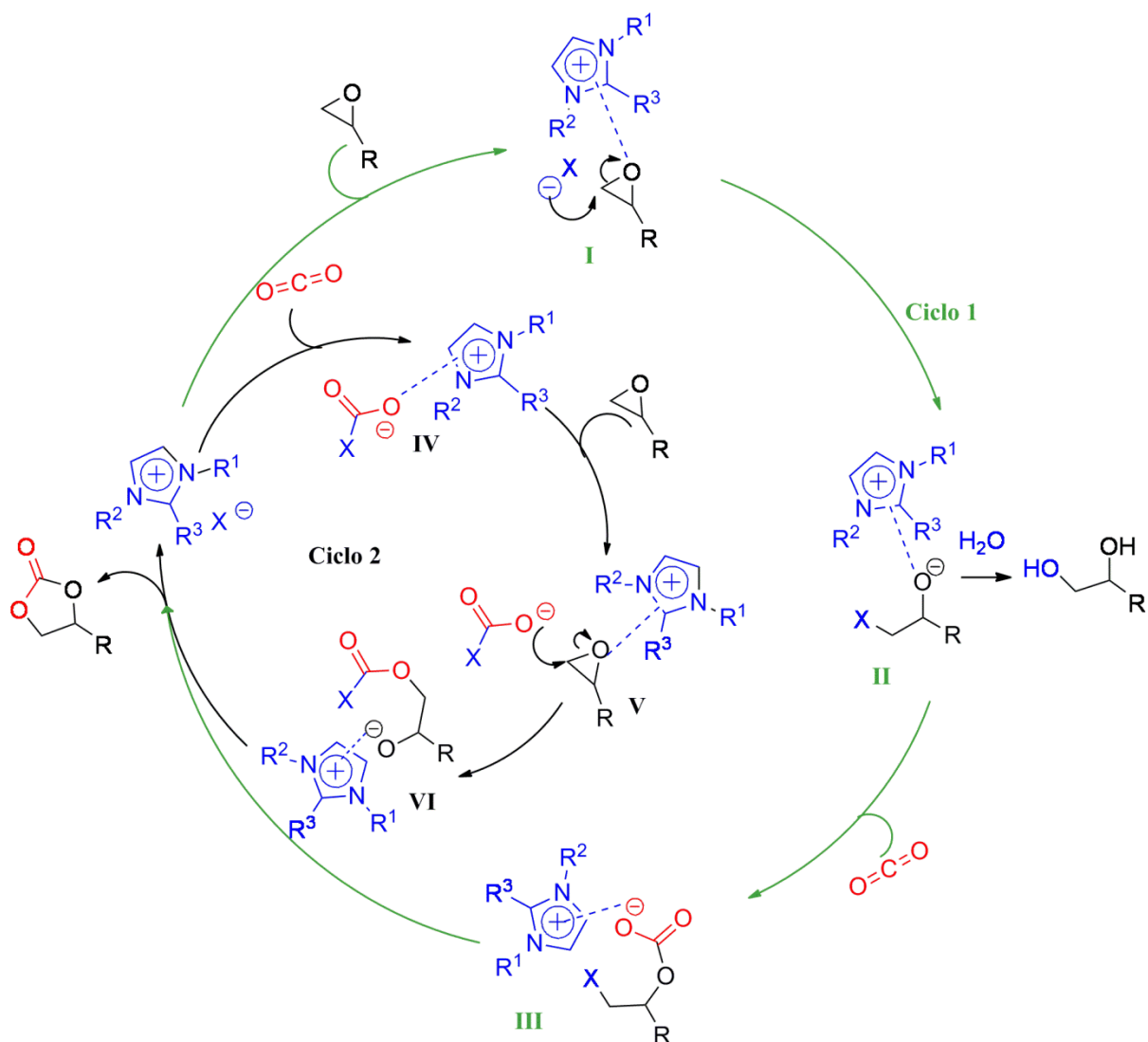
^c Adição de MgSO₄ (20 mg). ^d 10 mol% de catalisador.

^e Carbonato cíclico foi usado como substrato.

5.4.1.3.2 Hipótese geral do mecanismo da reação de cicloadição

Considerando a literatura e os dados obtidos até então dois mecanismos gerais para a reação de cicloadição do CO₂ ao óxido de estireno foram propostos (**Esquema 9**). No ciclo 1, onde o X pode ser especialmente haletos, azida ou tetracloroaluminato, o epóxido é ativado por um centro ácido, podendo ser o H₂ do imidazólio, H do grupo OH doador ou o núcleo eletrodeficiente do imidazólio (**I**). Em seguida o C menos impedido do epóxido é atacado por um centro nucleofílico (ânions do LI) produzindo o intermediário alcóxido (**II**). Este pode sofrer hidrólise e formar os subprodutos da reação, ou reagir com o CO₂ e formar o complexo ativado carboxilato (**III**) que conduz ao carbonato cíclico através da substituição nucleofílica intramolecular e ocorre a regeneração do catalisador.

No ciclo 2, onde X pode ser especialmente ânions bem básicos como carboxilatos ou hidróxido, o centro nucleofílico (que pode ser NHC em caso de ânions básicos, ou o ânion do LI) ataca primeiro o CO₂ e forma o intermediário (**IV**). Este carboxilato é adicionado ao epóxido (**V**) via adição nucleofílica gerando um alcóxido (**VI**). Em seguida, há um ataque intramolecular do alcóxido formado produzindo o carbonato cíclico e regenerando o catalisador. Para melhor elucidação e comprovação do mecanismo, cálculos teóricos foram realizados como pode ser visto a seguir.



Esquema 9. Mecanismo proposto para a cicloadição.

5.4.1.3.3 Cálculos Teóricos do Caminho Reacional

Para provar estas hipóteses de mecanismos, um estudo computacional da teoria do funcional da densidade (DFT) foi realizado no programa Gaussian 09, usando o funcional ω B97 -XD com a 6- 31G (d, p) como conjunto de base. Todas as espécies da reação de cicloadição participantes foram totalmente otimizadas usando justos critérios de convergência e as energias de todas as espécies foram consideradas a partir da energia do ponto zero (ZPE). Sendo assim, as energias são relativas à média dos reagentes isolados, que é tomado como sendo zero. Os resultados foram indicados em relação à reação de cicloadição do óxido de estireno na presença de [BMIm][Br] (**Figura 21**) e demonstraram que somente o ciclo 1 ocorre nesse caso específico.

Inicialmente há formação do **complexo 1**, resultante da aproximação dos reagentes, e este é $14,22 \text{ kcal.mol}^{-1}$ mais estável do que os reagentes isolados. Nessa etapa, o H-C2 do íon imidazólio está voltada para o O do epóxido ($\text{O}\cdots\text{H}$: $2,168 \text{ \AA}$), podendo desta maneira ativá-lo. Este complexo reage passando por um estado transição **CA1** (com uma frequência de vibração de imaginária $490i \text{ cm}^{-1}$) em que a coordenação O/H-C2 é conservada ($\text{O}\cdots\text{H}$: $1,676 \text{ \AA}$) e apresenta uma barreira de energia relativamente baixa de $26,93 \text{ kcal.mol}^{-1}$, o que é bem menor quando comparado com uma reação não catalisada (54 kcal.mol^{-1}).¹³⁸ Na sequência, a abertura do anel intermédio, **Int. 1**, apresentou-se $13,99 \text{ kcal.mol}^{-1}$ menos energética que os reagentes isolados, sendo que o ataque nucleofílico ocorreu no C menos substituído do epóxido juntamente com a desprotonação do H-C2 pelo O. Após a introdução de CO_2 , foi observada a presença de um novo intermediário, **Int. 2**, o qual é $20,72 \text{ kcal.mol}^{-1}$ energeticamente mais estável em relação aos reagentes isolados devido à forte interação do C altamente positivo de CO_2 com o O altamente negativo de epóxido ($\text{O}\cdots\text{C}_2\text{O}$: $2,710 \text{ \AA}$). O próximo estado de transição **CA2** ($235i \text{ cm}^{-1}$) caracteriza a etapa seguinte, na qual há a formação de uma nova ligação entre o O do epóxido e o C do CO_2 ($\text{O}\cdots\text{C}_2\text{O}$: $2,023 \text{ \AA}$) enquanto que o H retorna para a posição C2 do imidazólio, apresentando $7,18 \text{ kcal.mol}^{-1}$ de barreira energética. Isto leva ao correspondente carbonato não cíclico, **Int. 3**, que está $17,27 \text{ kcal.mol}^{-1}$ abaixo dos reagentes isolados na escala da energia. A ciclização é então possível através de uma reação intramolecular do tipo SN_2 gerando o **CA3** ($502i \text{ cm}^{-1}$) com uma barreira de $10,77 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Em seguida, ao mesmo tempo em que está ocorrendo a formação da ligação O-C, ocorre a quebra da ligação C-Br, resultando no **complexo 2**, que apresenta $40,24 \text{ kcal.mol}^{-1}$ menos energia do que os reagentes isolados. A reação global para os produtos isolados é exotérmica, liberando $17,35 \text{ kcal.mol}^{-1}$, mostrando que este caminho é termodinamicamente favorável. Outros intermediários e estados de transição para esta reação podem ser obtidos, porém não serão discutidos neste trabalho, pois os ciclos ainda estão sendo estudados.

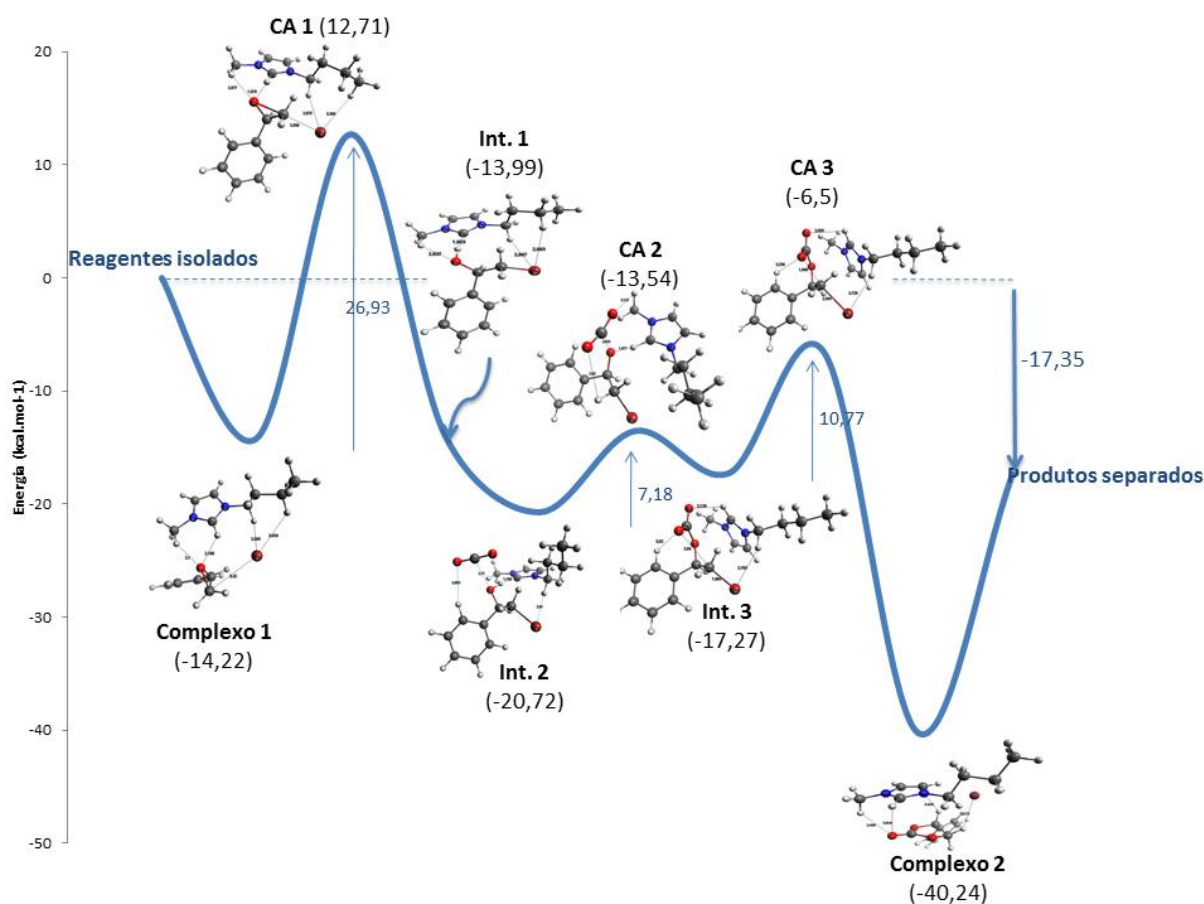


Figura 21. Perfil energética para a cicloadição de CO₂ em óxido de estireno catalisada por [BMIM][Br].

5.4.2 REAÇÕES DE OXIDAÇÃO-CICLOADIÇÃO EM ALCENOS

Sob o ponto de vista econômico, a síntese do carbonato cíclico diretamente a partir de olefinas é muito atraente, pois acopla dois processos: a oxidação de olefinas e a cicloadição de CO₂ a epóxidos. O uso de olefinas como precursor desta reação apresenta vantagens, tais como: ser um composto facilmente disponível, ser um precursor de baixo custo e não necessitar da etapa de isolamento do epóxido.^{71,72} No entanto, há poucos relatos na literatura sobre o estudo dessa reação tendo LI como catalisador, e a maior parte deles apresentam baixa seletividade.⁷³ Em vista disso, a reação de oxidação-cicloadição a partir de alcenos usando LIs imidazólios como catalisadores foi estudada.

5.4.2.1 Estudo da reação de oxidação (método Ia)

Tomando como base os resultados obtidos anteriormente nas reações de cicloadição de CO₂ em epóxidos, o [BMIm][Br] foi escolhido para a realização do estudo dos parâmetros

reacionais da reação de oxidação-cicloadição de alcenos. O estireno foi selecionado como substrato para este estudo e inicialmente a etapa de oxidação foi estudada e otimizada (**Esquema 10**)



Esquema 10. Oxidação do estireno (método Ia).

5.4.2.1.1 Estudo das condições de reação

O primeiro parâmetro estudado foi a temperatura (**Tabela IX**, entradas 1-3). Conforme o esperado, o aumento da temperatura gerou um aumento da conversão, que passou de 62% quando em 80 °C (entrada 1) à uma conversão de 99% quando a 150 °C (entrada 3). Porém verificou-se que o aumento da temperatura causou uma diminuição na seletividade, a partir de 100 °C, devido à formação de subprodutos ser favorecida, em especial o benzaldeído, o que está de acordo com literaturas anteriores.^{61,72,80} Outros subprodutos podem ser formados com a elevação da temperatura de acordo com a literatura, como: fenilacetaldéido, ácido benzóico, 1-feniletano-1,2-diol e ésteres,⁶¹ no entanto estes não foram identificados no presente estudo. Dessa maneira, a temperatura de 100 °C foi escolhida como a melhor para essa etapa da reação.

O estudo do tempo reacional demonstrou que ao aumentar de 16 horas (**Tabela IX**, entrada 2) para 24 horas (entrada 4) houve um aumento na conversão de 71 para 89% mantendo-se a seletividade elevada, aumentando-se assim a proporção do produto.

Em seguida a influência da quantidade de catalisador foi analisada (**Tabela IX**, entradas 2, 5-6). O aumento de quantidade de LI de 10 para 15 e até 20 mol%, sucessivamente, provocou um aumento na conversão (71, 81 e 92% respectivamente). Porém esse aumento não foi observado para a seletividade, que teve o melhor resultado com 10 mol% de catalisador (**Tabela IX**, entrada 2).⁷² Com isso seguiu-se o restante dos estudos utilizando 10 mol% do catalisador.

Outro parâmetro estudado foi o uso de diferentes agentes oxidantes (**Tabela IX**, entradas 2, 7-8) TBHP, H₂O₂ e O₂. O TBHP se mostrou mais eficiente que os demais na conversão do produto esperado, sendo que os demais favoreceram a formação de subprodutos, o que pode sugerir diferentes mecanismos conforme o oxidante usado.⁷²

Tabela IX. Oxidação do estireno catalisada por [BMIm][Br]

Entrada	Cat. (mol%)	[O]	Tempo (h)	Temp. (°C)	Conv. (%) ^a	Sel. (%) ^a
1	10	TBHP (1,5 Eq)	16h	80	62	52
2	10	TBHP (1,5 Eq)	16h	100	71	69
3	10	TBHP (1,5 Eq)	16h	150	≥99	- ^b
4	10	TBHP (1,5 Eq)	24h	100	89	75
5	15	TBHP (1,5 Eq)	16h	100	81	60
6	20	TBHP (1,5 Eq)	16h	100	92	36
7	10	O ₂ (5 bar)	16h	100	-	- ^b
8	10	H ₂ O ₂ (1,5 Eq)	16h	100	-	- ^b

Condições reacionais: Método Ia 3,4 mmol estireno, [BMIm][Br].

^a Determinado por espectroscopia de ¹H RMN.

^b Formação de aldeído e subprodutos não identificados.

^c Formação de subprodutos não identificados.

5.4.2.1.2 Estudo da atividade catalítica de diferentes LIs

A partir das condições da reação otimizadas com o [BMIm][Br] (**Tabela IX**, entrada 2), a influência da estrutura do catalisador foi analisada (**Tabela X**).

Primeiramente a reação foi testada na ausência do catalisador (**Tabela X**, entrada 1). Ao comparar com o [BMIm][Br] (entrada 2) ocorreu uma pequena diminuição na conversão, que passou de 71% para 68%, e uma grande queda na seletividade, que passou de 69% quando catalisada pelo o [BMIm][Br] para 38% quando na ausência do mesmo (entradas 1 e 2).

Na sequência, diferentes líquidos iônicos foram testados na catálise da reação (**Tabela X**, entradas 2-7), sendo que em geral o aumento da conversão levou a uma diminuição da seletividade.

Primeiramente uma função álcool foi adicionada na cadeia lateral (**Tabela X**, entrada 3), com o intuito de aumentar a solubilidade entre as fases, pois apresenta um grupamento OH com H doador, que torna o LI mais hidrofílico, visto que o oxidante apresenta-se em uma solução aquosa. Este fator foi importante para apresentar uma conversão de 96%, superando a obtida pelo o [BMIm][Br] com 71% de conversão (entrada 2). No entanto, a seletividade encontrada foi baixa (25%), menor até do que a sem a presença do LI (entrada 1).

Com a mesma finalidade de aumentar a solubilidade entre as fases, o imidazólio zwitteriônico $[\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{Im}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3]$ foi testado (**Tabela X**, entrada 4). Porém ele apresentou menor conversão que o $[\text{BMIm}][\text{Br}]$ (entrada 2), mas uma seletividade consideravelmente boa (53%) comparando com os demais LIs testados (**Tabela X**).

A fim de melhorar a miscibilidade entre o $[\text{BMIm}][\text{Br}]$, o substrato e o oxidante, que se encontram em fases separadas,⁷² a reação envolvendo 10 mol% do $[\text{BMIm}][\text{Br}]$ e 5 mol% do $[\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{Im}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3]$ foi testada (**Tabela X**, entrada 5). Comparado com o $[\text{BMIm}][\text{Br}]$ sozinho (entrada 2), o resultado obtido apresentou uma seletividade levemente inferior, no entanto um aumento na conversão, que passou de 71% para 91%, demonstrando uma boa atividade catalítica quando usado a mistura destes LIs.

Outra tentativa de melhorar a seletividade, foi o uso de dois LIs com ânions carboxilatos, por apresentarem características básicas (**Tabela X**, entradas 6 e 7) e favoráveis para o mecanismo da reação.⁷² O $[\text{BMIm}][\text{HCO}_3]$ (entrada 6) apresentou uma ótima conversão (99%), porém uma baixa seletividade. Enquanto que o $[\text{BMIm}][\text{OAc}]$ (entrada 7) apresentou uma conversão menor que o outro carboxilato anterior (77%) e uma seletividade maior (44%).

Por fim, um teste usando hidroquinona (5 mol%) foi realizado (**Tabela X**, entrada 8) na tentativa de inibir a polimerização¹⁴¹ e aumentar a seletividade, porém somente subprodutos foram obtidos.

Tabela X. Oxidação do estireno com diferentes catalisadores (método Ia)

Entrada	Catalisador	Cat. (mol%)	Conv. (%) ^a	Sel. (%) ^a
1	-	-	68	38
2	$[\text{BMIm}][\text{Br}]$	10	71	69
3	$[\text{HEMIm}][\text{Br}]$	10	96	25
4	$[\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{Im}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3]$	10	32	53
5	$[\text{BMIm}][\text{Br}] + [\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{Im}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3]$	10 : 5	91	62
6	$[\text{BMIm}][\text{HCO}_3]$	10	≥99	8
7	$[\text{BMIm}][\text{OAc}]$	10	77	44
8	$[\text{BMIm}][\text{Br}] + \text{Hidroquinona}$	10 : 5	- ^c	- ^c

Condições reacionais: Método Ia 3,4 mmol estireno, TBHP (1,5 Eq), 16 h, 100 °C.

^a Determinado por espectroscopia de ¹H RMN.

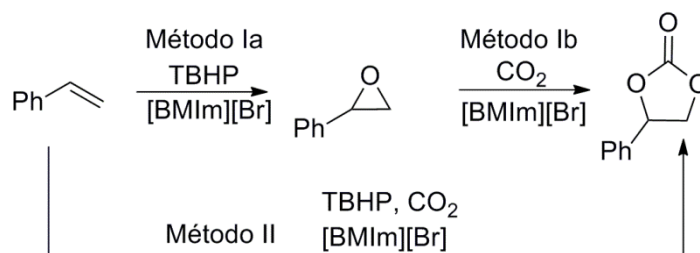
^b Formação de aldeído e subprodutos.

^c Formação de subprodutos não identificados.

5.4.2.2 Estudo da reação de oxidação-cicloadição (métodos Ia e II)

5.4.2.2.1 Estudo do método de reação

Aproveitando da otimização da etapa de oxidação (método Ia), a reação sequencial de oxidação-cicloadição (método Ib) e também a reação *one-pot* (método II) foram testadas. (Esquema 11 e Tabela XI).



Esquema 11. Métodos de obtenção do carbonato cíclico.

As duas melhores condições reacionais de oxidação foram selecionadas para o teste da segunda etapa (*Ib*) (Tabela XI, entradas 1 e 2). No *método Ia* a reação transcorrida por 24 h (Tabela IX, entrada 4), apresentou melhor resultado que o experimento transcorrido por 16 h (Tabela IX, entrada 2). No entanto, realizando a etapa *Ib* percebeu-se que o estireno que não havia sido convertido em epóxido na primeira etapa, pode ainda ser convertido na segunda fase, gerando assim uma conversão total em produtos (Tabela XI, entradas 1 e 2). Dessa forma, a reação que ocorreu em um tempo de 16 h na etapa *Ia* (entrada 1) apresentou melhor resultado que a mesma reação em 24 h (entrada 2), com 63% versus 43% de seletividade respectivamente.

O método II *one-pot* foi posteriormente testado (Tabela XI, entradas 3 e 4). Foi observado que 6 horas foram suficientes para uma boa conversão e que tanto a conversão como a seletividade aumentaram com a temperatura. Sendo obtidos 90% de conversão e 40% de rendimento quando a reação foi realizada a 150°C (entrada 4).

Tabela XI. Uso de diferentes métodos para a obtenção de carbonato cíclico

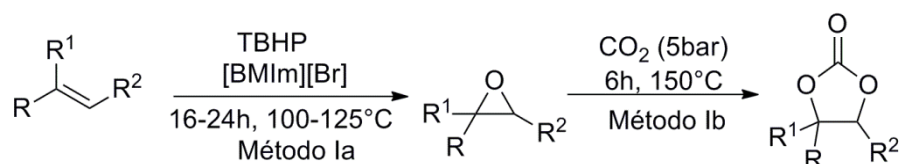
Entrada	Método	Tempo (h)	Temp. (°C)	Conv. (%) ^a	Sel. (%) ^a
1	I a/b	16/6	100/150	≥99	63
2	I a/b	24/6	100/150	≥99	43
3	II	6	100	74	15
4	II	6	150	90	40

Condições reacionais: 3,4 mmol estireno, [BMIm][Br] (10 mol%), TBHP (1,5 Eq), CO₂ (5 bar).

^a Determinado por espectroscopia de ¹H RMN.

5.4.2.3 Uso de diferentes substratos

Com os resultados satisfatórios para o estireno, a mesma reação foi testada para outros alcenos (**Esquema 12** e **Tabela XII**).



Esquema 12. Síntese de carbonatos cíclicos a partir de diferentes alcenos.

Primeiramente um aleno alifático (1-hexeno) foi testado (**Tabela XII**, entradas 1-3). Nesse caso percebeu-se que o aumento da temperatura de 100 °C para 125 °C, e do tempo de reação de 16 para 24 h (**Tabela XII**, entradas 1 e 2) levou ao um aumento na conversão e seletividade. Porém quando comparada ao estireno como substrato (**Tabela X**, entrada 2) a conversão foi menor. Fato que pode ter ocorrido devido ao estireno apresentar um sistema π , podendo aumentar a nucleofilicidade da dupla ligação devido ao efeito mesomérico. Enquanto o 1-hexeno apresenta somente o efeito indutivo da cadeia alquílica.¹³⁷ Ao testar a segunda etapa da reação (**Tabela XII**, entrada 3), não foi observada conversão no carbonato cíclico.

Ao utilizar alcenos di ou tri substituídos (**Tabela XII**, entradas 4 e 5) houve maior dificuldade para ocorrer a reação de oxidação, o que pode estar associado ao maior impedimento estérico que a dupla ligação apresenta quando comparado com o estireno testado primeiramente, ou ainda pela maior estabilidade de alcenos di e trissubstituídos, consequentemente menor reatividade.¹³⁷ Dessa maneira não foi observada a conversão no epóxido desejado nessas condições.

Tabela XII. Síntese de carbonatos cíclicos a partir de diferentes substratos

Entrada	Método	R	R ¹	R ²	Tempo (h)	Temp. (°C)	Conv. (%) ^a	Sel. (%) ^a
1	Ia	Bu	H	H	16	100	44	20
2	Ia	Bu	H	H	24	125	50	24
3	Ia/b	Bu	H	H	24/6	125/150	50/0	- ^b
4	Ia	H	-(CH ₂) ₄ -		16	100	- ^b	- ^b
5	Ia	CH ₃	CH ₃	CH ₃	16	100	- ^b	- ^b

Condições reacionais: 3,4 mmol alceno, [BMIm][Br] (10 mol%), TBHP (1,5 Eq).

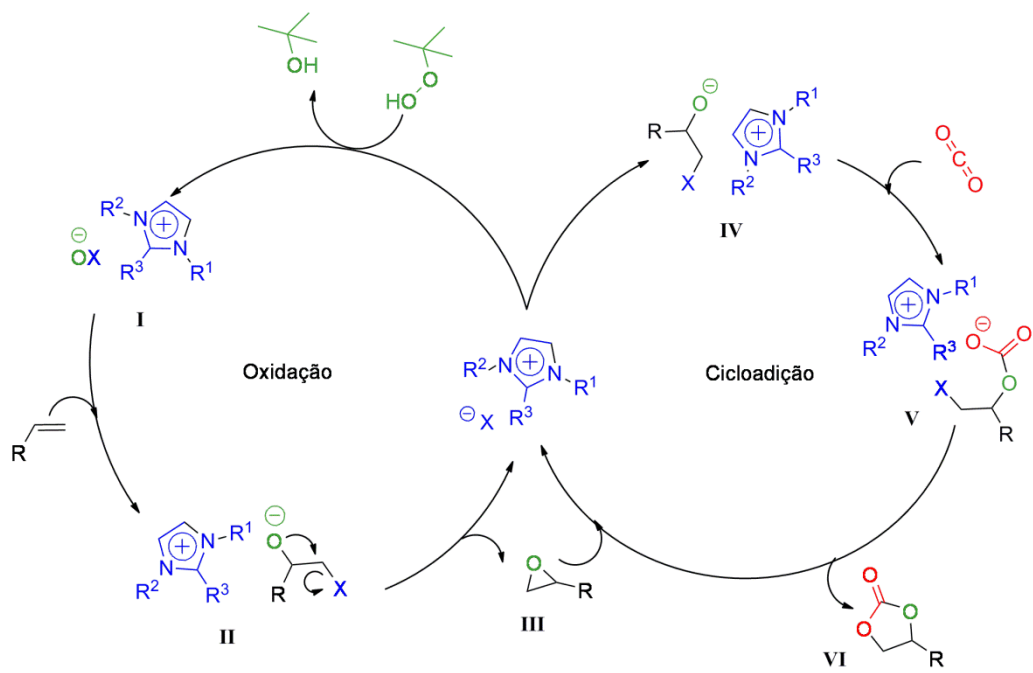
^a Determinado por espectroscopia de ¹H RMN.

^b Subprodutos não identificados e material de partida.

Dessa forma foi possível obter conversão direta do estireno em carbonato sem a necessidade de isolar o intermediário, sem a necessidade do uso de solventes ou co-catalisadores. A reação sequencial (*método I*) ocorreu com 99% de conversão e 63% de seletividade, em um tempo de 16 h e 100 °C (*etapa a*) com posterior adição de 5 bar de CO₂, 100 °C por 6 h (*etapa b*). Da mesma maneira a reação *one-pot* (*método II*) ocorreu com 90% de conversão, com 40% de seletividade, em tempo de 6 h e 150 °C, sem necessitar de solvente ou co-catalisador. No entanto, essa metodologia com condições brandas de pressão e catalisador pode ser aplicada somente para alcenos terminais.

5.4.2.3 Hipótese geral do mecanismo da oxidação-cicloadição

Com base em resultados da literatura, o mecanismo geral para a reação de oxidação-cicloadição de alcenos foi proposto.⁷² Primeiramente ocorre a oxidação catalítica do ânion X com TBHP, levando a formação da espécie XO⁻ (**I**) e liberando ^tBuOH. Em seguida, ocorre a adição eletrofílica de XO⁻ na presença de água, formando a haloidrina **II**.¹³⁷ Ocorre então a substituição nucleofílica intramolecular ocorrendo a eliminação do X e fechando o ciclo, formando assim o epóxido (**III**) e regenerando o catalisador, que será novamente utilizado na etapa de cicloadição. Esta etapa da reação ocorre da mesma maneira que já descrita anteriormente, formando o carbonato cíclico (**VI**) e novamente regenerando o catalisador (**Esquema 13**).



Esquema 13. Mecanismo proposto para a oxidação cicloadição.

6 CONCLUSÕES

Líquidos iônicos baseados em cátions imidazólios associados a ânions com diferentes basicidades atuaram como bons sorventes de CO₂ e eficientes catalisadores na fixação química deste gás. Ao mesmo tempo, se mostraram capazes de efetuar trocas isotópicas entre D/H usando solvente deuterado.

Tendo os LIs como soluto, a troca D/H na posição Me-C2 do cátion em sais de 1-butil-2,3-dimetilimidazólios foi demonstrada para os ânions HCO₃⁻, Pro e Im na presença de solventes deuterados, sem que fosse necessária a adição de bases fortes. O estudo da relação entre solvatação dos íons desses LIs e a constante dielétrica dos solventes demonstrou que solventes polares geram a separação do par iônico. Estudos teóricos de dinâmica molecular analisando a solvatação dos LIs em CHCl₃, DMSO e H₂O também foram realizados e corroboraram com o estudo experimental.

Na utilização dos LIs como solvente de CO₂, um estudo da relação entre estrutura do LI e o mecanismo de captura de CO₂ foi realizado, mostrando que a substituição na posição C2 do anel imidazólio não apresenta grande influência na sorção de CO₂ para ânions pouco básicos, mas determinante nos casos onde pode ocorrer quimissorção, como ânions carboxilatos. A partir dos diferentes LIs estudados, três diferentes mecanismos para a sorção foram propostos, os quais dependem da força de interação ânion/cátion, cátion/CO₂ e ânion/CO₂. Novos ânions (N₃⁻, HCO₂⁻) e cátions [HEMMIm] foram encontrados como bons sorventes de CO₂.

O uso de LIs como catalisadores em reações de fixação química de CO₂ através da cicloadição de dióxido de carbono em epóxidos e da oxidação-cicloadição em alcenos foi realizado. Em resumo, para ambas as reações os ânions com maior nucleofilicidade e capacidade de atuar como grupo de saída se mostraram eficientes para estas reações, como o Br e o I. Novamente para a cicloadição em epóxidos, os LIs substituídos na posição C2 do imidazólio apresentaram seletividade e conversões similares aos não substituídos nesta mesma posição. Condição branda de pressão (5 bar), reuso do catalisador até 3 ciclos e obtenção do produto isolado com 90% de rendimento foram também demonstrados nesse trabalho. Para a reação de oxidação-cicloadição bons resultados também foram obtidos. Uma metodologia para a conversão direta do estireno em carbonato cíclico produzido por duas reações consecutivas, sem isolar o intermediário e sem a necessidade do uso de solventes ou co-catalisadores foi demonstrado. Esta reação sequencial (*método I*) ocorreu com 99% de conversão e 63% de seletividade, em um tempo de 16 h e 100 °C (*etapa a*) com posterior

adição de 5 bar de CO₂, 100 °C por 6 h (*etapa b*). Porém, essa metodologia se mostrou eficiente somente para alcenos terminais. Além disso, uma reação *one-pot* (*método II*) foi testada e apresentou como resultado 90% de conversão e 40% de seletividade, em tempo de 6 h e 150 °C, sem necessitar de solvente ou co-catalisador.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Hasib-ur-Rahman, M.; Siaj, M.; Larachi, F. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2010**, *49*, 313.
- (2) Arrhenius, S. *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1896**, *41*, 237.
- (3) Metz, B.; Davidson, O.; de Coninck, H. C.; Loos, M.; Meyer, L. A. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*; Cambridge University Press: Cambridge, 2005.
- (4) Stocker, T. D., Q.; Plattne, G.K. *IPCC - Climate Change 2013: The Physical Science Basis* Stockholm, 2013.
- (5) Karadas, F.; Atilhan, M.; Aparicio, S. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 5817.
- (6) Dawodu, O. F.; Meisen, A. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1996**, *74*, 960.
- (7) Sun, J.; Fujita, S.-i.; Zhao, F.; Arai, M. *Green Chemistry* **2004**, *6*, 613.
- (8) Muldoon, M. J.; Aki, S. N. V. K.; Anderson, J. L.; Dixon, J. K.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9001.
- (9) Hunt, A. J.; Sin, E. H. K.; Marriott, R.; Clark, J. H. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 306.
- (10) Peters, M.; Köhler, B.; Kuckshinrichs, W.; Leitner, W.; Markewitz, P.; Müller, T. E. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1216.
- (11) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3667.
- (12) Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, *39*, 3773.
- (13) Rogers, R. D.; Seddon, K. R. *Science* **2003**, *302*, 792.
- (14) Rees, R. J.; Lane, G. H.; Hollenkamp, A. F.; Best, A. S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 10729.
- (15) Bicak, N. *Journal Of Molecular Liquids* **2005**, *116*, 15.
- (16) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *373*, 1.
- (17) Handy, S. T. *Current Organic Chemistry* **2005**, *9*, 959.
- (18) Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Comte, P.; Exnar, I.; Gratzel, M. *Journal Of The American Chemical Society* **2003**, *125*, 1166.

- (19) Reich, R. A.; Stewart, P. A.; Bohaychick, J.; Urbanski, J. A. *Lubrication Engineering* **2003**, *59*, 16.
- (20) Abraham, M. H.; Zissimos, A. M.; Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Rogers, R. D.; Acree, W. E. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, *42*, 413.
- (21) Paulechka, Y. U.; Kabo, G. J.; Blokhin, A. V.; Vydrov, O. A.; Magee, J. W.; Frenkel, M. *Journal Of Chemical And Engineering Data* **2003**, *48*, 457.
- (22) Dupont, J. *Journal Of The Brazilian Chemical Society* **2004**, *15*, 341.
- (23) Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; De Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Kintzinger, J. P. *Chemistry-A European Journal* **2000**, *6*, 2377.
- (24) Dupont, J. *Accounts Of Chemical Research* **2011**, *44*, 1223.
- (25) Welton, T. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 2459.
- (26) Huang, J.; Rüther, T. *Australian Journal of Chemistry* **2009**, *62*, 298.
- (27) Wulf, A.; Fumino, K.; Ludwig, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 449.
- (28) H. Sadek, R. F. *J. Am. Chem. Soc* **1954**, *76*, 5897
- (29) Grunwald, E. *Anal. Chem* **1954**, *26*, 1696
- (30) Hu, X.; Lin, Q.; Gao, J.; Wu, Y.; Zhang, Z. *Chemical Physics Letters* **2011**, *516*, 35.
- (31) Avent, A. G.; Chaloner, P. A.; Day, M. P.; Seddon, K. R.; Welton, T. *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1994**, 3405.
- (32) Fumino, K.; Stange, P.; Fossog, V.; Hempelmann, R.; Ludwig, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 12439.
- (33) Stange, P.; Fumino, K.; Ludwig, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 2990.
- (34) Mathews, C. J.; Smith, P. J.; Welton, T.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 3848.
- (35) Dupont, J.; Spencer, J. *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 5296.
- (36) Giernoth, R.; Bankmann, D. *European Journal Of Organic Chemistry* **2008**, 2881.
- (37) Lin, S.; Ding, M.; Chang, C.; Lue, S. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9441.
- (38) Handy, S. T.; Okello, M. *Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 2874.

- (39) Dieter, K. M.; Dymek, C. J.; Heimer, N. E.; Rovang, J. W.; Wilkes, J. S. *Journal Of The American Chemical Society* **1988**, *110*, 2722.
- (40) Trulove, P. C.; Osteryoung, R. A. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 3980.
- (41) Ott, L. S.; Cline, M. L.; Deetlefs, M.; Seddon, K. R.; Finke, R. G. *Journal Of The American Chemical Society* **2005**, *127*, 5758.
- (42) Lin, S. T.; Ding, M. F.; Chang, C. W.; Lue, S. S. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9441.
- (43) Scholten, J. D.; Ebeling, G.; Dupont, J. *Dalton Transactions* **2007**, 5554.
- (44) Handy, S. T.; Okello, M. *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 1915.
- (45) Spigarelli, B. P.; Kawatra, S. K. *Journal of CO2 Utilization* **2013**, *1*, 69.
- (46) Li, B.; Duan, Y.; Luebke, D.; Morreale, B. *Applied Energy* **2013**, *102*, 1439.
- (47) Blanchard, L. A.; Hancu, D.; Beckman, E. J.; Brennecke, J. F. *Nature* **1999**, *399*, 28.
- (48) Zhang, X.; Zhang, X.; Dong, H.; Zhao, Z.; Zhang, S.; Huang, Y. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 6668.
- (49) Cadena, C.; Anthony, J. L.; Shah, J. K.; Morrow, T. I.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 5300.
- (50) Anthony, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. In *Ionic Liquids* 2002; Vol. 818, p 260.
- (51) Sharma, P.; Park, S. D.; Baek, I. H.; Park, K. T.; Yoon, Y., II; Jeong, S. K. *Fuel Processing Technology* **2012**, *100*, 55.
- (52) Blanchard, L. A.; Gu, Z.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2437.
- (53) Aki, S. N. V. K.; Mellein, B. R.; Saurer, E. M.; Brennecke, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20355.
- (54) Bara, J. E.; Camper, D. E.; Gin, D. L.; Noble, R. D. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *43*, 152.
- (55) Leitner, W. *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, *153*, 257.
- (56) Behr, P.-D. D. A. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, *27*, 661.
- (57) Darensbourg, D. J.; Holtcamp, M. W. *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, *153*, 155.
- (58) North, M.; Pasquale, R.; Young, C. *Green Chemistry* **2010**, *12*, 1514.
- (59) Shaikh, A.-A. G.; Sivaram, S. *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 951.

- (60) Etacheri, V.; Marom, R.; Elazari, R.; Salitra, G.; Aurbach, D. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 3243.
- (61) Aresta, M.; Dibenedetto, A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *182–183*, 399.
- (62) Peng, J.; Deng, Y. *New Journal of Chemistry* **2001**, *25*, 639.
- (63) Ra, C.-S. H., Jang-Cheol ; Lee, Hong-Bum ; Shim, Jae-Jin ; *bulletin of the Korean Chemical Society* **2007**, *28*.
- (64) Wang, J.-Q.; Dong, K.; Cheng, W.-G.; Sun, J.; Zhang, S.-J. *Catalysis Science & Technology* **2012**, *2*, 1480.
- (65) Beattie, C.; North, M.; Villuendas, P.; Young, C. *The Journal of Organic Chemistry* **2013**, *78*, 419.
- (66) Kawanami, H.; Sasaki, A.; Matsui, K.; Ikushima, Y. *Chemical Communications* **2003**, *0*, 896.
- (67) da Silva, C. P.; Franzoi, A. C.; Fernandes, S. C.; Dupont, J.; Vieira, I. C. *Enzyme and Microbial Technology* **2013**, *52*, 296.
- (68) Ma, J.; Sun, N.; Zhang, X.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y. *Catalysis Today* **2009**, *148*, 221.
- (69) Sun, J.; Zhang, S.; Cheng, W.; Ren, J. *Tetrahedron Letters* **2008**, *49*, 3588.
- (70) Han, L.; Choi, H.-J.; Choi, S.-J.; Liu, B.; Park, D.-W. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 1023.
- (71) Act. Chem. Scand. A Ono, F.; Qiao, K.; Tomida, D.; Yokoyama, C. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *333*, 107.
- (72) Sun, J.; Fujita, S.-i.; Bhanage, B. M.; Arai, M. *Catalysis Today* **2004**, *93–95*, 383.
- (73) Sun, J. o.; Liang, L.; Sun, J.; Jiang, Y.; Lin, K.; Xu, X.; Wang, R. *Catal Surv Asia* **2011**, *15*, 49.
- (74) Aresta, M.; Quaranta, E.; Ciccarese, A. *Journal of Molecular Catalysis* **1987**, *41*, 355.
- (75) Sun, J.; Fujita, S.-i.; Bhanage, B. M.; Arai, M. *Catalysis Communications* **2004**, *5*, 83.
- (76) Eghbali, N.; Li, C.-J. *Green Chemistry* **2007**, *9*, 213.
- (77) Bai, D.; Jing, H. *Green Chemistry* **2010**, *12*, 39.
- (78) Sun, J.; Fujita, S.-i.; Arai, M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3490.

- (79) Chandrasekhar, S.; Narsihmulu, C.; Chandrashekar, G.; Shyamsunder, T. *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 2421.
- (80) Sun, J.; Fujita, S.-i.; Zhao, F.; Hasegawa, M.; Arai, M. *Journal of Catalysis* **2005**, *230*, 398.
- (81) L.I. Bobyleva; S.I. Kryukov; B.N. Bobyleva; A.G. Liak-umovich; A.A. Surovtsev; O.P. Karpov; R.A. Akhmedyanova; Koneva, S. A. *Yaroslavskij Polit. Institut* **1992**.
- (82) Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; deSouza, R. F. *ORGANIC SYNTHESSES* **2002**, *79*, 236.
- (83) Itoh, T.; Matsushita, Y.; Abe, Y.; Han, S.-h.; Wada, S.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Takai, S.; Morimoto, M.; Hirose, Y. *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12*, 9228.
- (84) D'Anna, F.; Nimal Gunaratne, H. Q.; Lazzara, G.; Noto, R.; Rizzo, C.; Seddon, K. R. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2013**, *11*, 5836.
- (85) Almássy, A.; Nagy, C. E.; Bényei, A. C.; Joó, F. *Organometallics* **2010**, *29*, 2484.
- (86) Chauvin, Y.; Hirschauer, A.; Olivier, H. *Journal Of Molecular Catalysis* **1994**, *92*, 155.
- (87) Ranu, B. C.; Banerjee, S. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3049.
- (88) Fèvre, M.; Coupillaud, P.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Vignolle, J.; Taton, D. *The Journal of Organic Chemistry* **2012**, *77*, 10135.
- (89) Laus, G.; Bentivoglio, G.; Kahlenberg, V.; Wurst, K.; Nauer, G.; Schottenberger, H.; Tanaka, M.; Siehl, H.-U. *Cryst. Gr. Des.* **2012**, *12*, 1838.
- (90) Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 2398.
- (91) Wu, Y.; Sasaki, T.; Kazushi, K.; Seo, T.; Sakurai, K. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7530.
- (92) Simon, N. M., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
- (93) Forsyth, S. A.; MacFarlane, D. R. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 2451.
- (94) Dupont, J. C., S. C.; Suarez, P. A. Z.; Souza, R. F. *Organic Syntheses* **2002**, *79*, 236.
- (95) Farmer, V.; Welton, T. *Green Chemistry* **2002**, *4*, 97.
- (96) Valizadeh, H.; Ahmadi, M. *Comp. Rend. Chim.* **2012**, *15*, 1077.

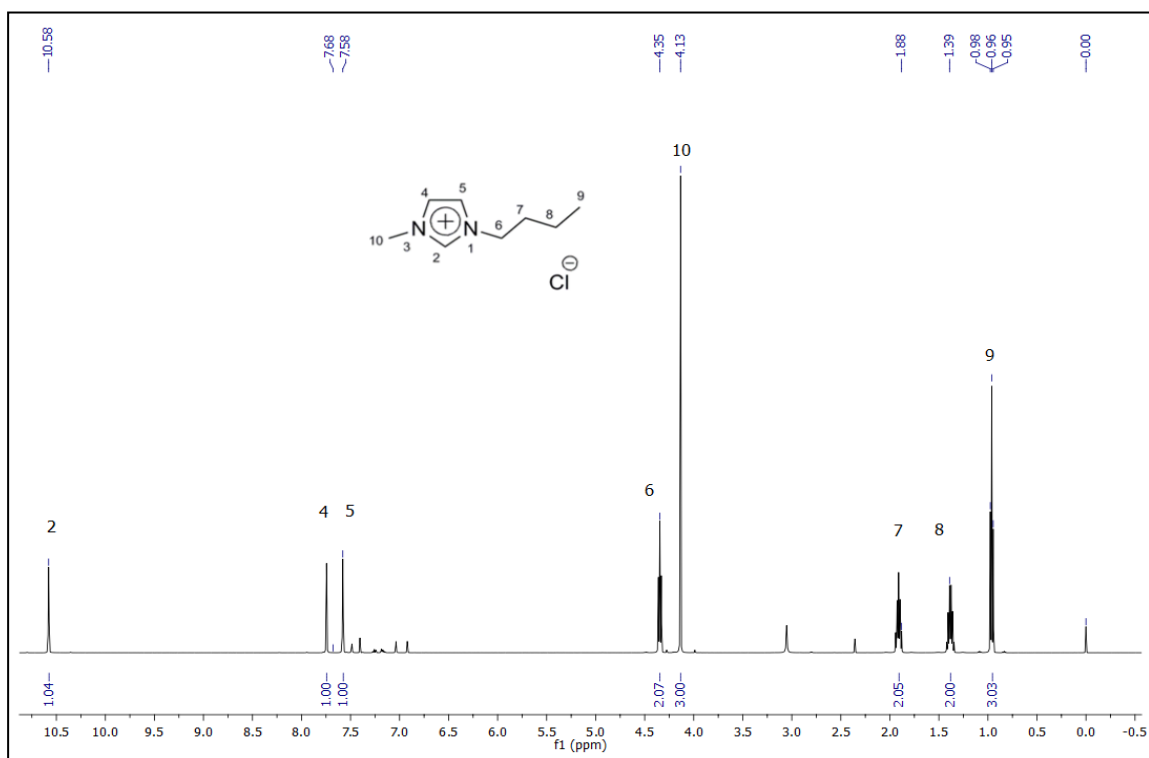
- (97) Xu, A.; Zhang, Y.; Li, Z.; Wang, J. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2012**, *57*, 3102.
- (98) Choi, Y.-S.; Shim, Y. N.; Lee, J.; Yoon, J. H.; Hong, C. S.; Cheong, M.; Kim, H. S.; Jang, H. G.; Lee, J. S. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *404*, 87.
- (99) Rouch, A.; Castellan, T.; Fabing, I.; Saffon, N.; Rodriguez, J.; Constantieux, T.; Plaquevent, J.-C.; Genisson, Y. *RSC Advances* **2013**, *3*, 413.
- (100) Chen, X.; Li, X.; Song, H.; Qian, Y.; Wang, F. *Tetrahedron Letters* **2011**, *52*, 3588.
- (101) He, X.; Chan, T. H. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 3389.
- (102) Hess, B.; Kutzner, C.; van der Spoel, D.; Lindahl, E. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008**, *4*, 435.
- (103) U. Essmann, L. P., M.L. Berkowitz, T.Darden, H. Lee, e L.G.; Pedersen *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *103*, 8577.
- (104) Hess, B. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2007**, *4*, 116.
- (105) Miyamoto, S.; Kollman, P. A. *Journal of Computational Chemistry* **1992**, *13*, 952.
- (106) G. Bussi, D. D., e M. Parrinello *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, 014101.
- (107) Rahman, M. P. e. A. *Journal of Applied Physics* **1981**, *52*, 7182.
- (108) Singh, U. C.; Kollman, P. A. *Journal of Computational Chemistry* **1984**, *5*, 129.
- (109) Bayly, C. I.; Cieplak, P.; Cornell, W. D.; Kollman, P. A. *The Journal of Physical Chemistry A* (**1993**), *97*, 10269.
- (110) de Andrade, J.; Böes, E. S.; Stassen, H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3546.
- (111) de Andrade, J.; Böes, E. S.; Stassen, H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 13344.
- (112) Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5179.
- (113) Fox, T.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8070.
- (114) Wang, J.; Wolf, R. M.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A.; Case, D. A. *Journal of Computational Chemistry* **2004**, *25*, 1157.
- (115) Caleman, C.; van Maaren, P. J.; Hong, M.; Hub, J. S.; Costa, L. T.; van der Spoel, D. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, *8*, 61.

- (116) Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L. *The Journal of Chemical Physics* **1983**, *79*, 926.
- (117) Pilla, L. *Físico-Química I: termodinâmica química e equilíbrio químico*; 2^a ed. Porto Alegre, 2006.
- (118) Bridgeman, B. a. *Proc. Amer. Acad. Sci.* **1928**, *63*, 229.
- (119) Choon Sup Ra, J. H., Hong Bum Lee, Jae-Jin Shim *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 1060.
- (120) Sun, J.; Fujita, S.-i.; Arai, M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *In Press*, *Corrected Proof*.
- (121) Evans, D. A.; Ripin, D. H. B.; Reich, H. J., Ed. <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/index.htm>, 2012; Vol. 2013.
- (122) Sabot, C.; Kumar, K. A.; Antheaume, C.; Mioskowski, C. *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 5001.
- (123) Reichardt, C.; Welton, T. In *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2010, p 549.
- (124) Klimavicius, V.; Gdaniec, Z.; Kausteklis, J.; Aleksa, V.; Aidas, K.; Balevicius, V. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 10211.
- (125) Klimavicius, V.; Gdaniec, Z.; Kausteklis, J.; Aleksa, V.; Aidas, K.; Balevicius, V. *J. Phys. Chem. B* **2013**.
- (126) Haidekker, M. A.; Brady, T. P.; Lichlyter, D.; Theodorakis, E. A. *Bioorganic Chemistry* **2005**, *33*, 415.
- (127) Ligia-Maria Omota, O. I., Oana Ciocirlan and Irina Nita; B, G. *Revue Roumaine de Chimie* **2008** *53*, 977.
- (128) Yasaka, Y.; Wakai, C.; Matubayasi, N.; Nakahara, M. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 541.
- (129) Anthony, J. L.; Anderson, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 6366.
- (130) Li, X.; Hou, M.; Zhang, Z.; Han, B.; Yang, G.; Wang, X.; Zou, L. *Green Chemistry* **2008**, *10*, 879.
- (131) Ramdin, M.; de Loos, T. W.; Vlught, T. J. H. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 8149.
- (132) Wang, C.; Luo, X.; Luo, H.; Jiang, D.-e.; Li, H.; Dai, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 4918.
- (133) Maginn, E. J. *DOE Report (Award Number DE-FG26-04NT42122)* **2005**.

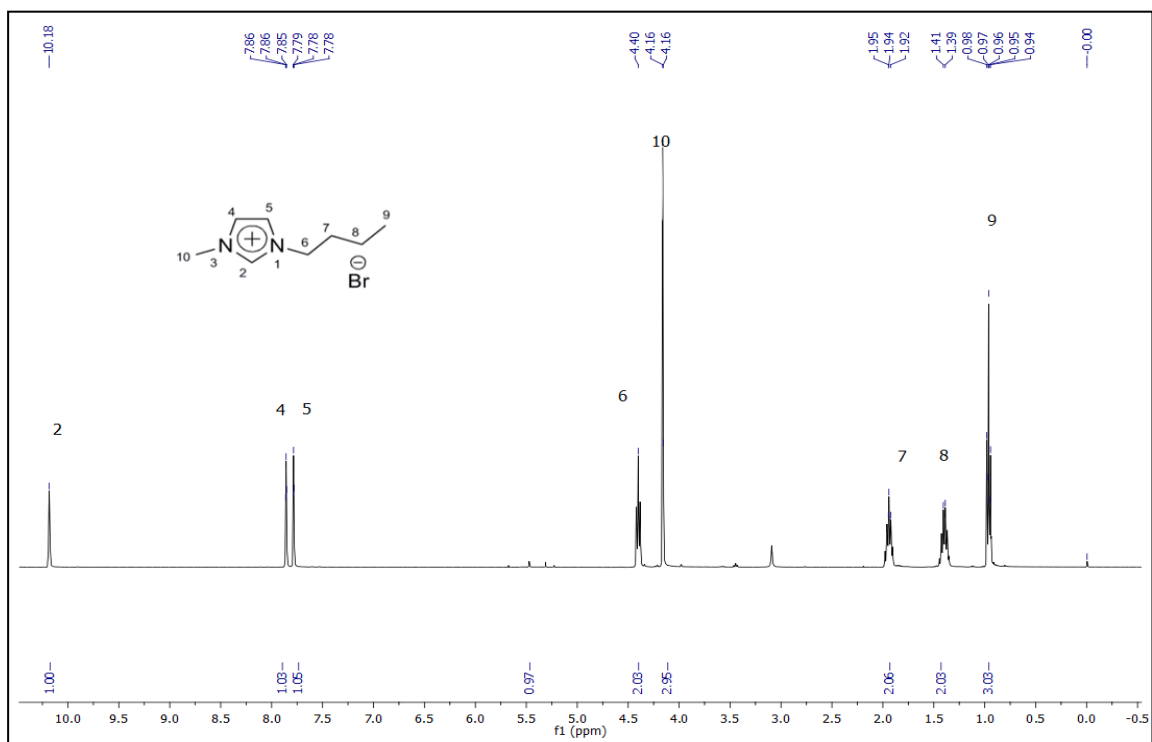
- (134) Dao, D. S.; Yamada, H.; Yogo, K. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**.
- (135) Jae-Jin Shim; Duck Kim, a. C. S. R. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2006**, 27, 744
- (136) Pescarmona, P. P.; Taherimehr, M. *Catalysis Science & Technology* **2012**, 2, 2169.
- (137) Jonathan Clayden, N. G., Stuart Warren, Peter Wothers *Organic Chemistry*; Oxford University Press, 2001; Vol. 1.
- (138) Sun, H.; Zhang, D. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111, 8036.
- (139) Sun, J.; Cheng, W.; Fan, W.; Wang, Y.; Meng, Z.; Zhang, S. *Catalysis Today* **2009**, 148, 361.
- (140) Dai, W.-L.; Chen, L.; Yin, S.-F.; Li, W.-H.; Zhang, Y.-Y.; Luo, S.-L.; Au, C.-T. *Catalysis Letters* **2010**, 137, 74.
- (141) Darensbourg, D. J. *Chemical Reviews* **2007**, 107, 2388.

8 APÊNDICES

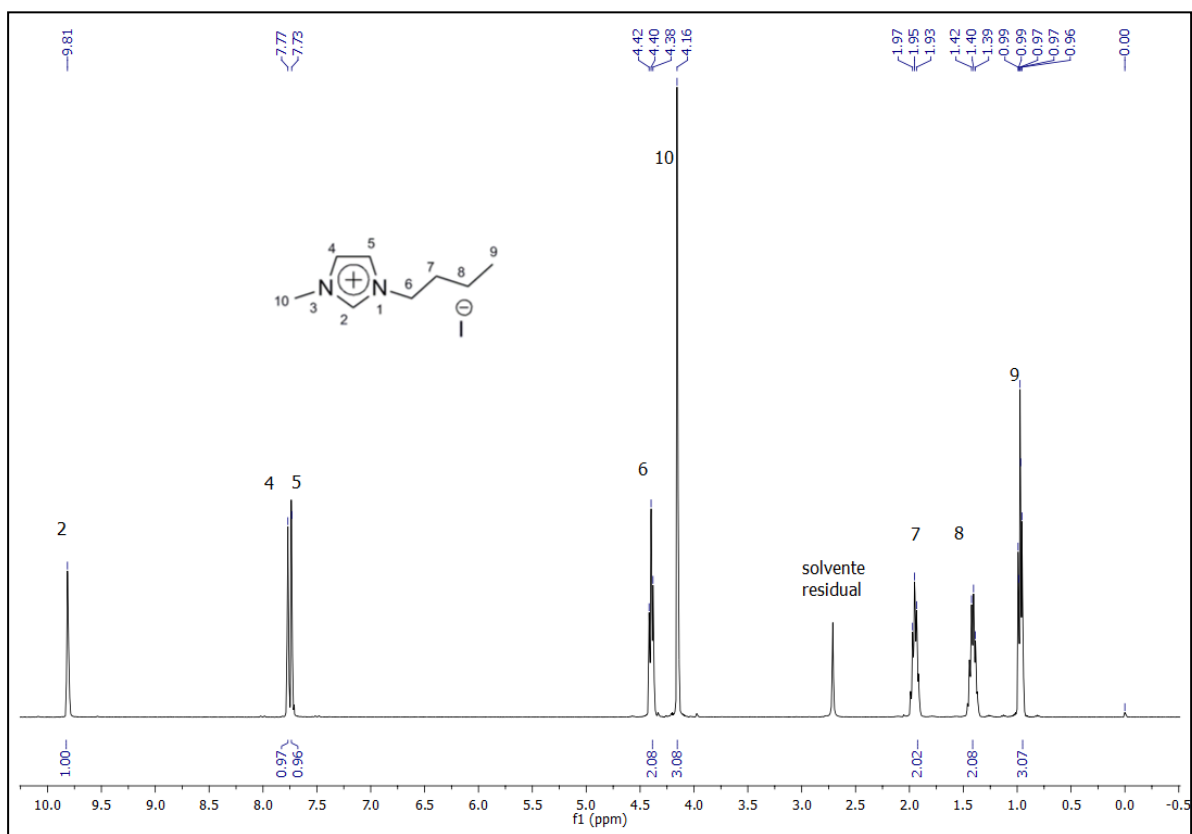
Apêndice 1: Espectro de ^1H RMN para [BMIm][Cl] em CDCl_3



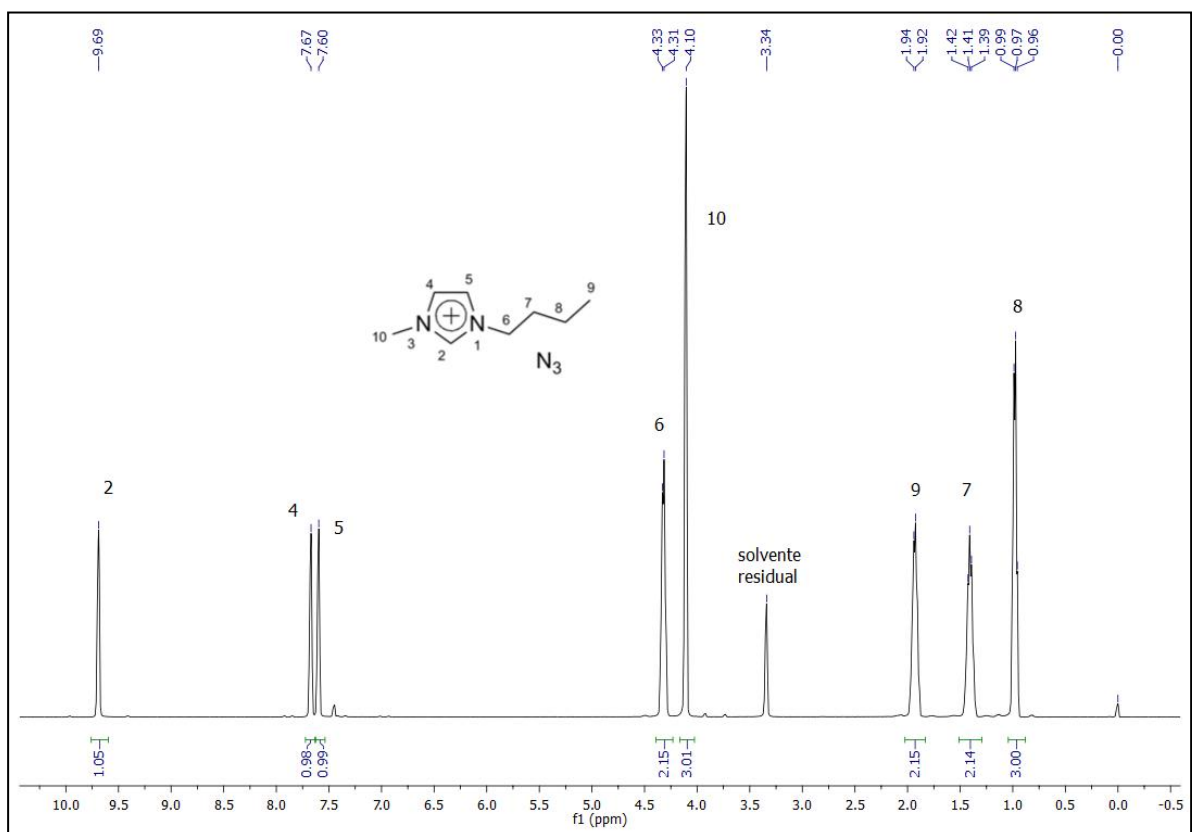
Apêndice 2: Espectro de ^1H RMN para [BMIm][Br] em CDCl_3



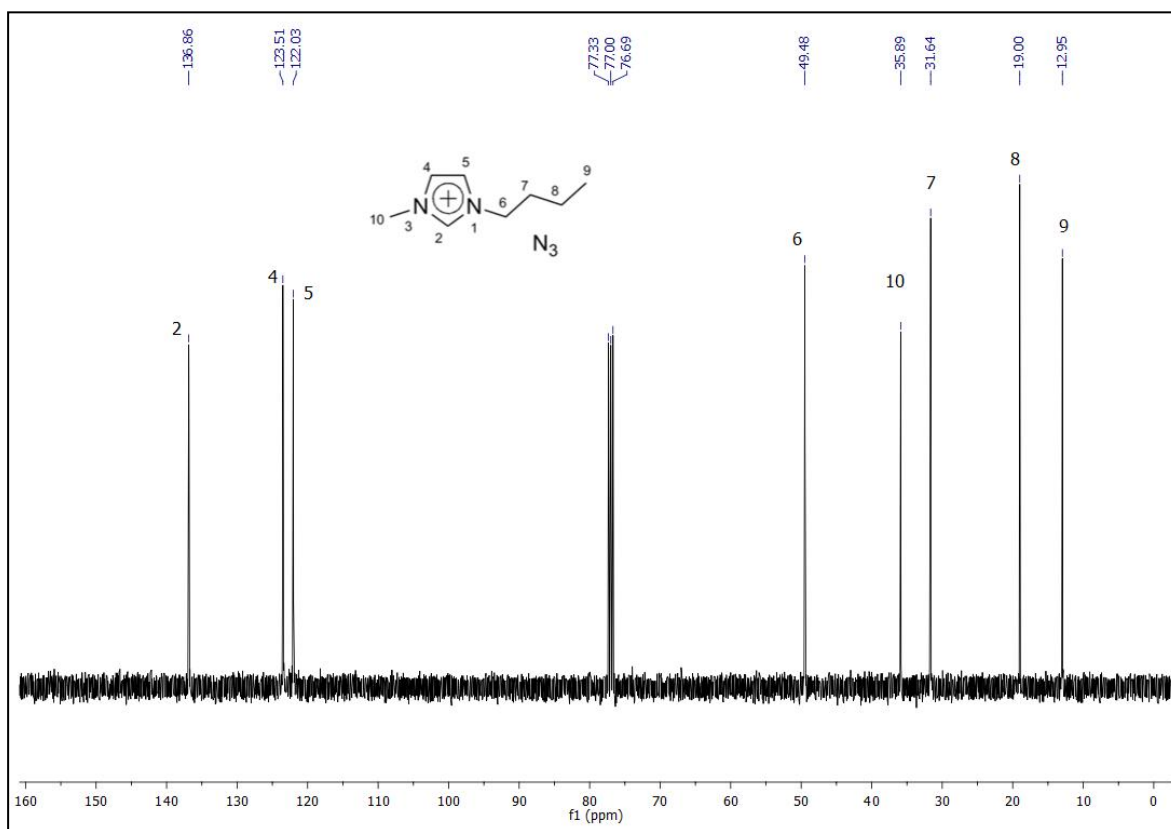
Apêndice 3: Espectro de ^1H RMN para [BMIm][I] em CDCl_3



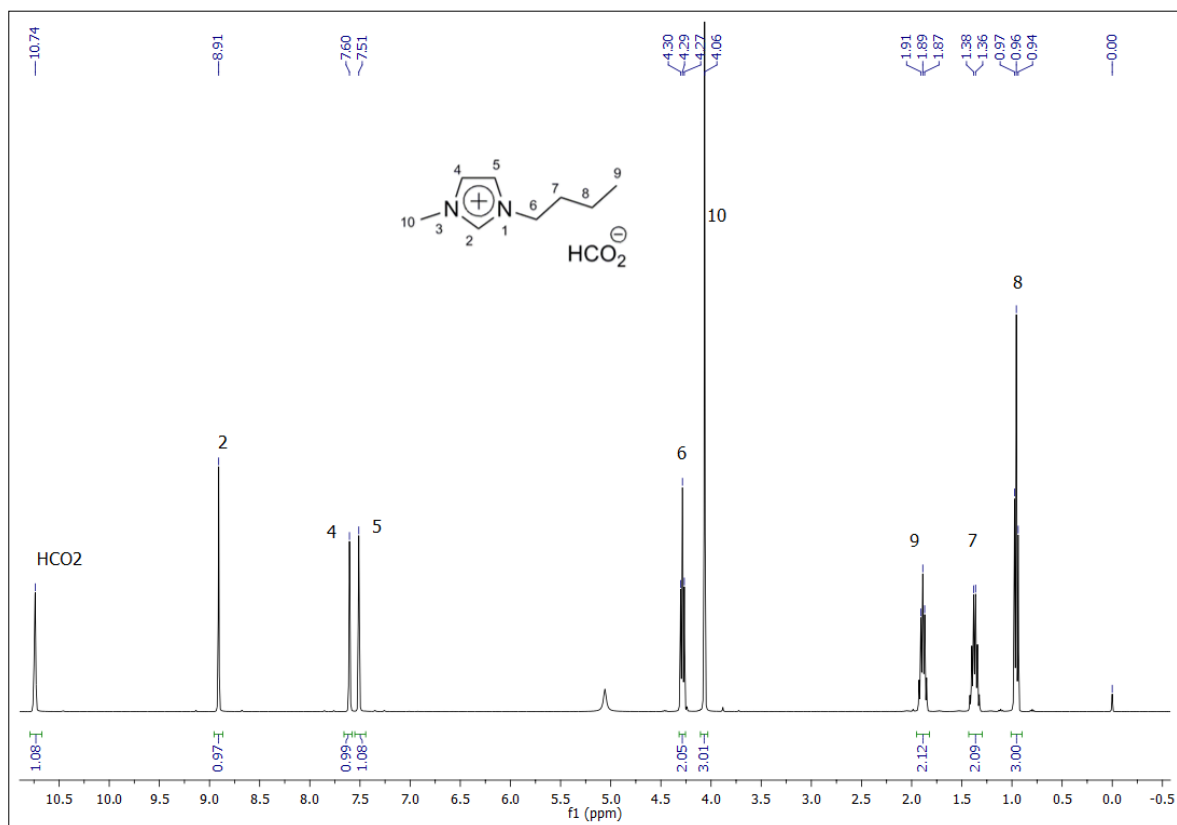
Apêndice 4 (a): Espectro de ^1H RMN para [BMIm][N₃] em CDCl_3



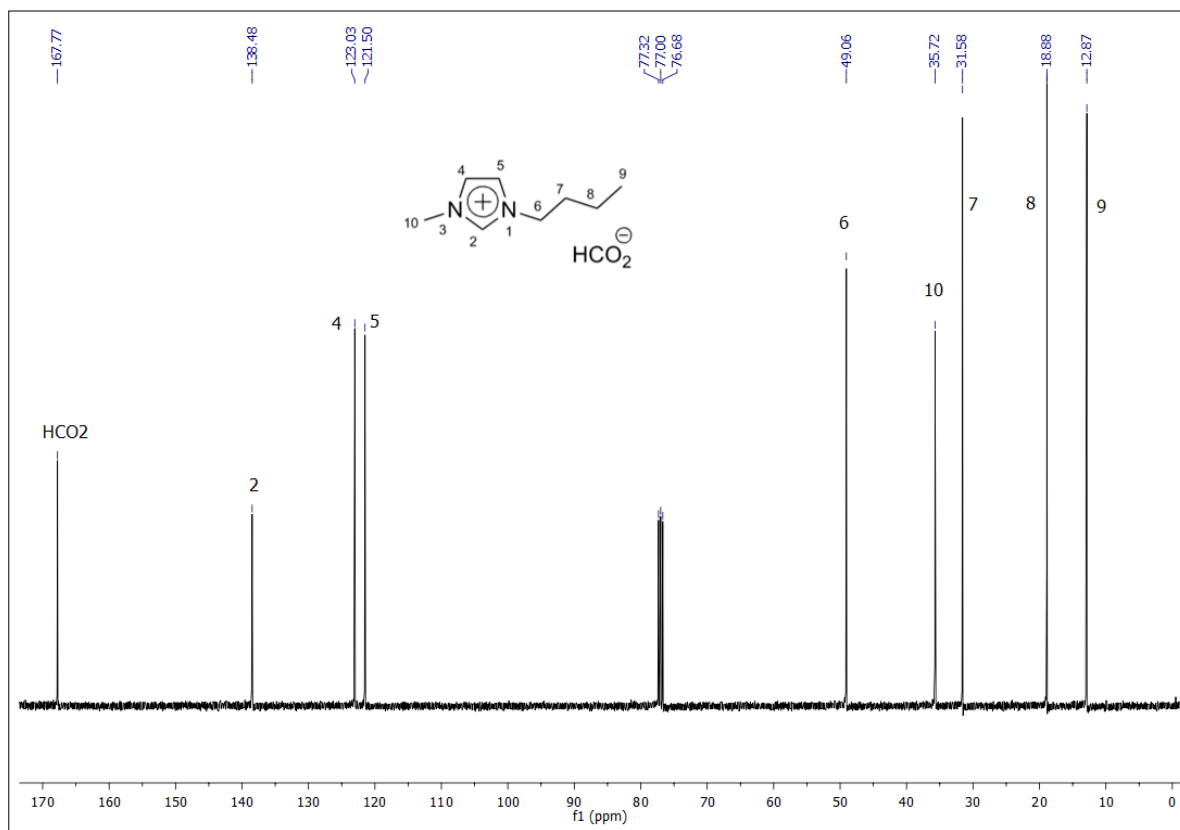
Apêndice 4 (b): Espectro de ^{13}C RMN para [BMIm][N₃] em CDCl₃



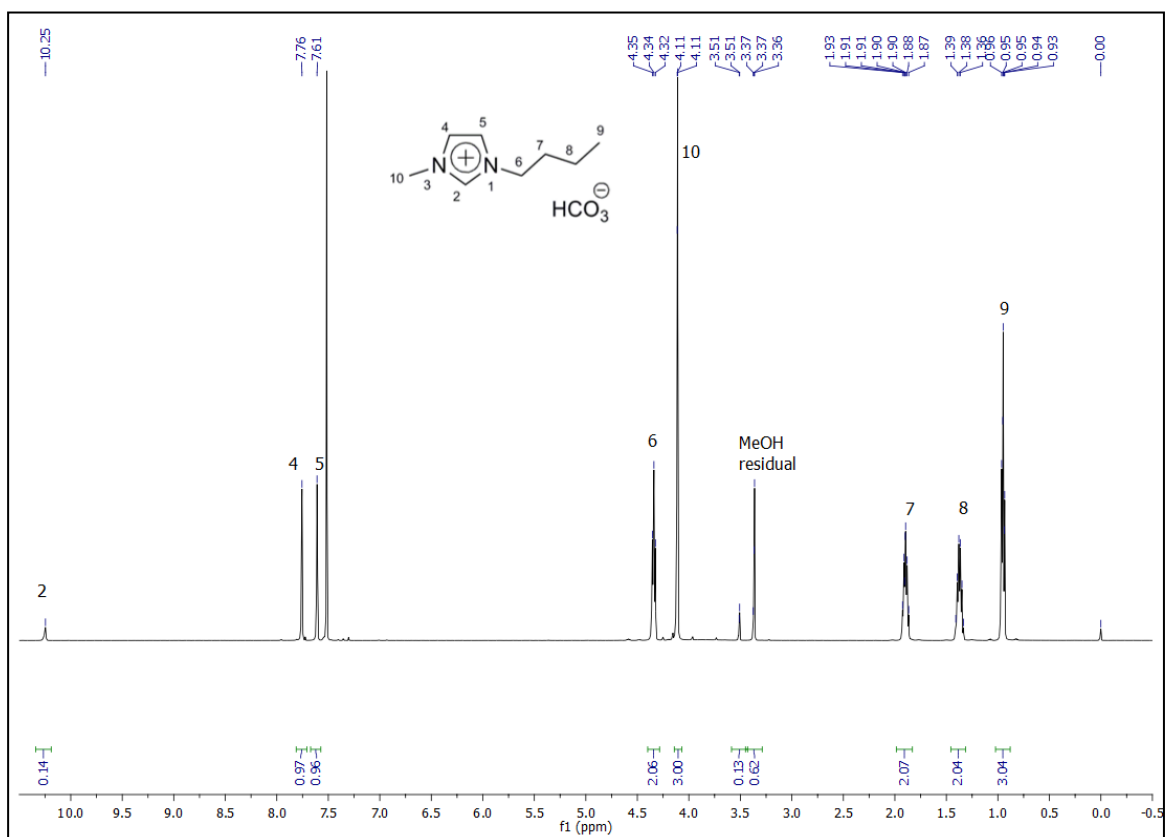
Apêndice 5 (a): Espectro de ^1H RMN para [BMIm][HCO₂] em CDCl₃



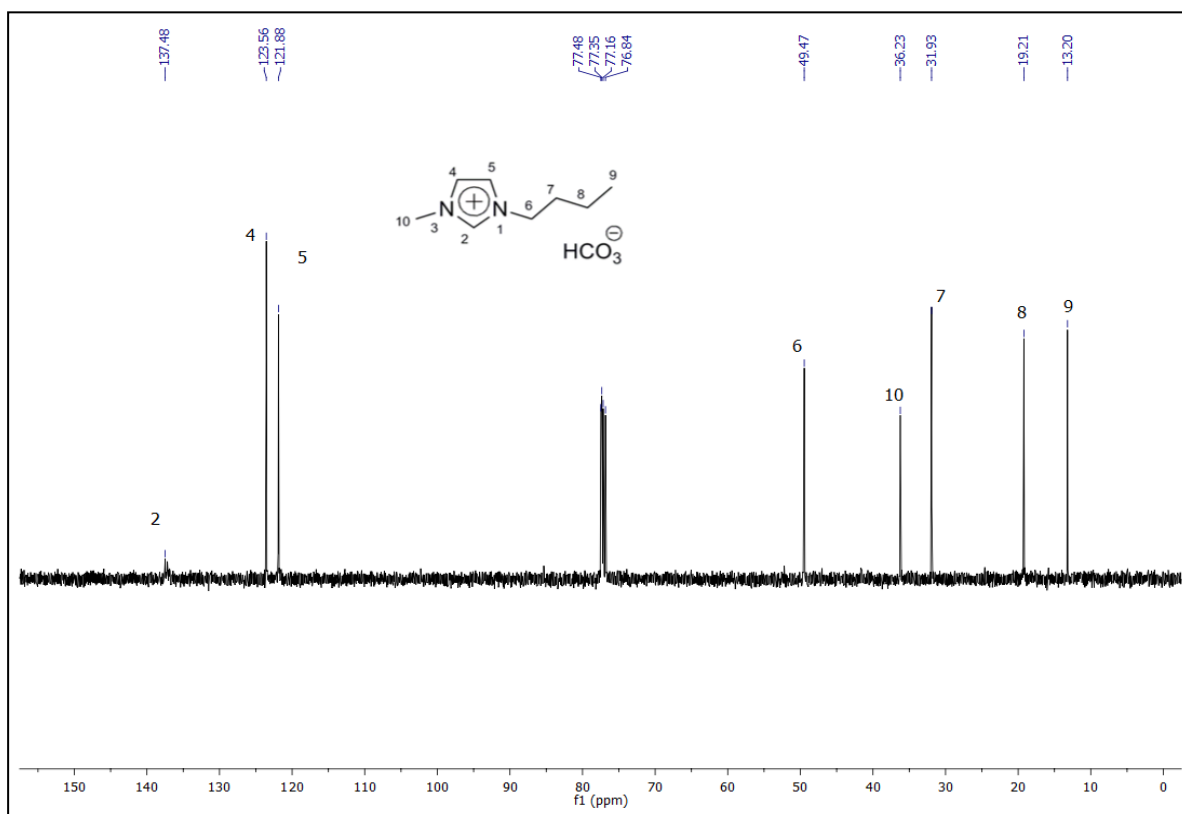
Apêndice 5 (b): Espectro de ^{13}C RMN para [BMIm][HCO₂] em CDCl₃



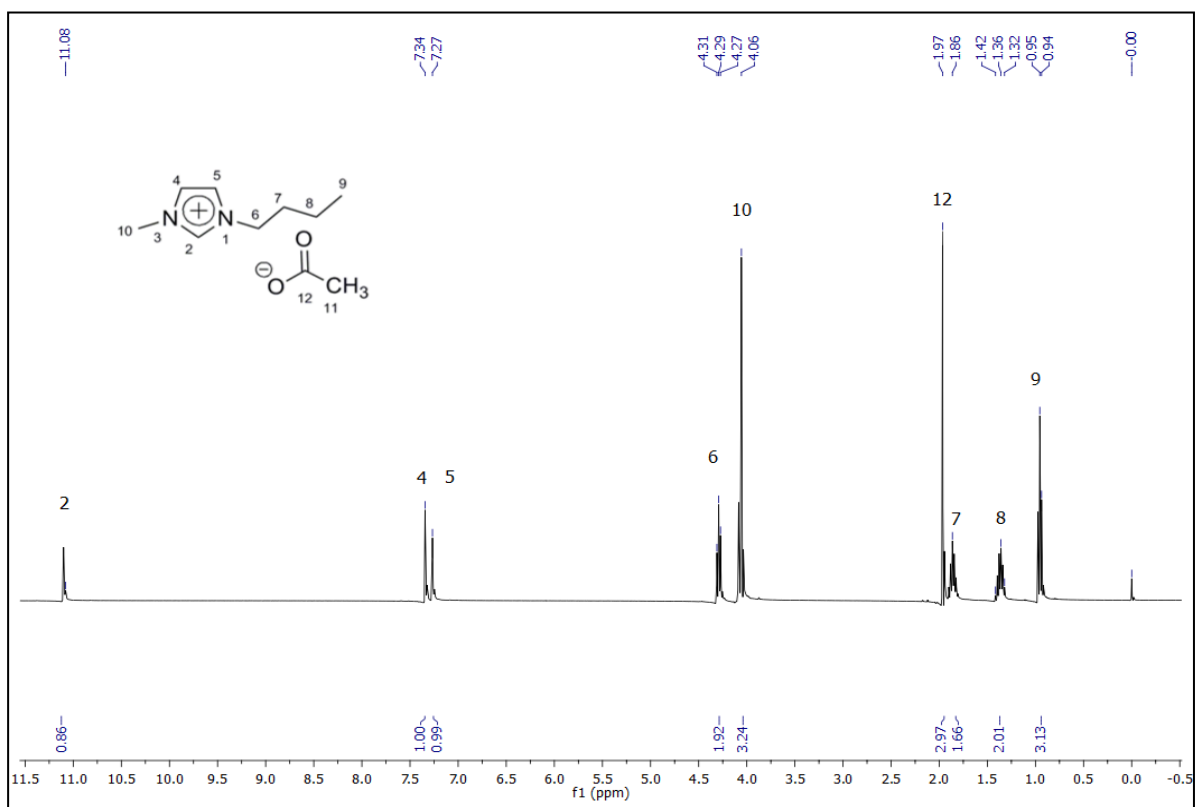
Apêndice 6 (a): Espectro de ^1H RMN para [BMIm][HCO₃] em CDCl₃



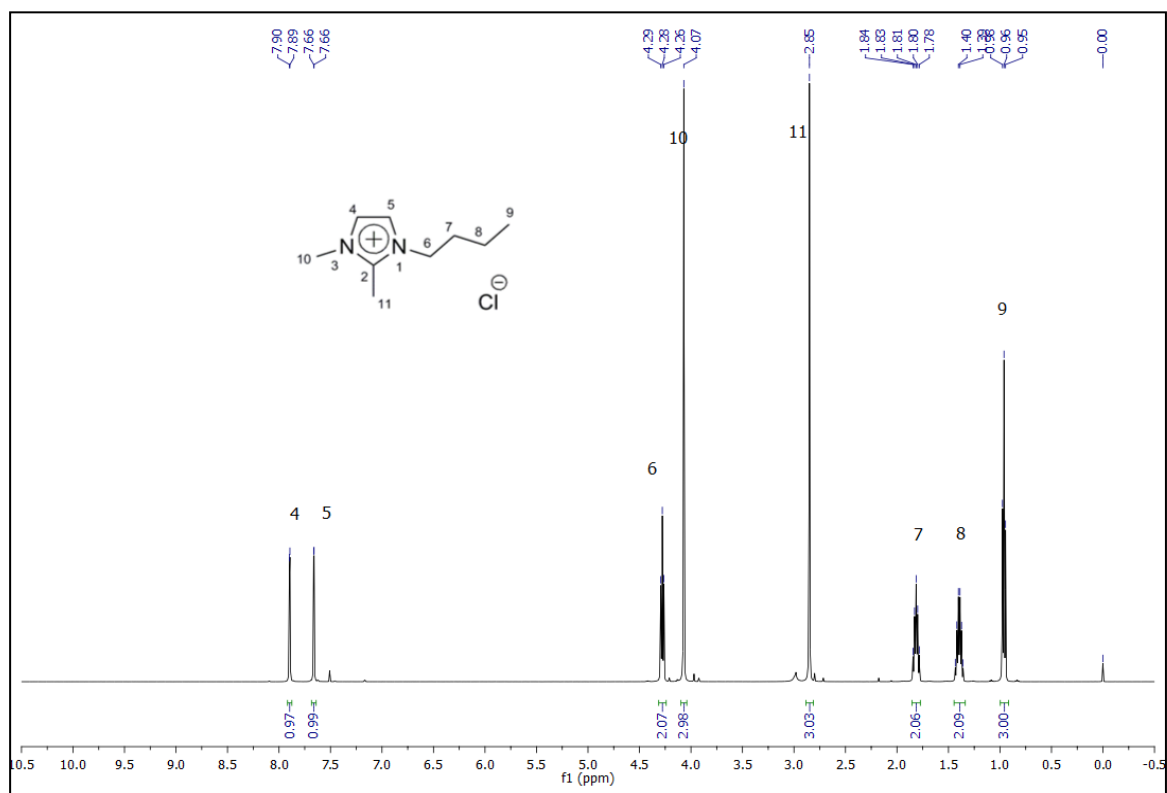
Apêndice 6 (b): Espectro de ^{13}C RMN para [BMIm][HCO₃] em CDCl₃



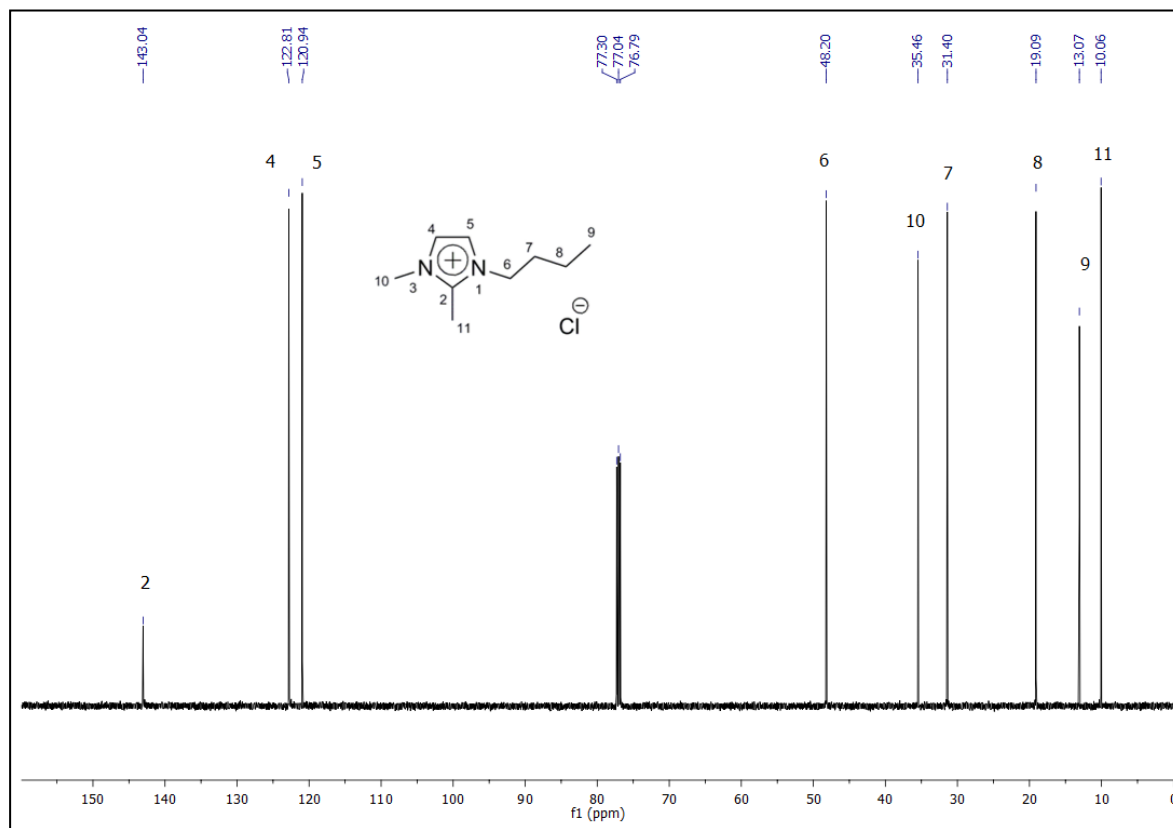
Apêndice 7: Espectro de ^1H RMN para [BMIm][OAc] em CDCl₃



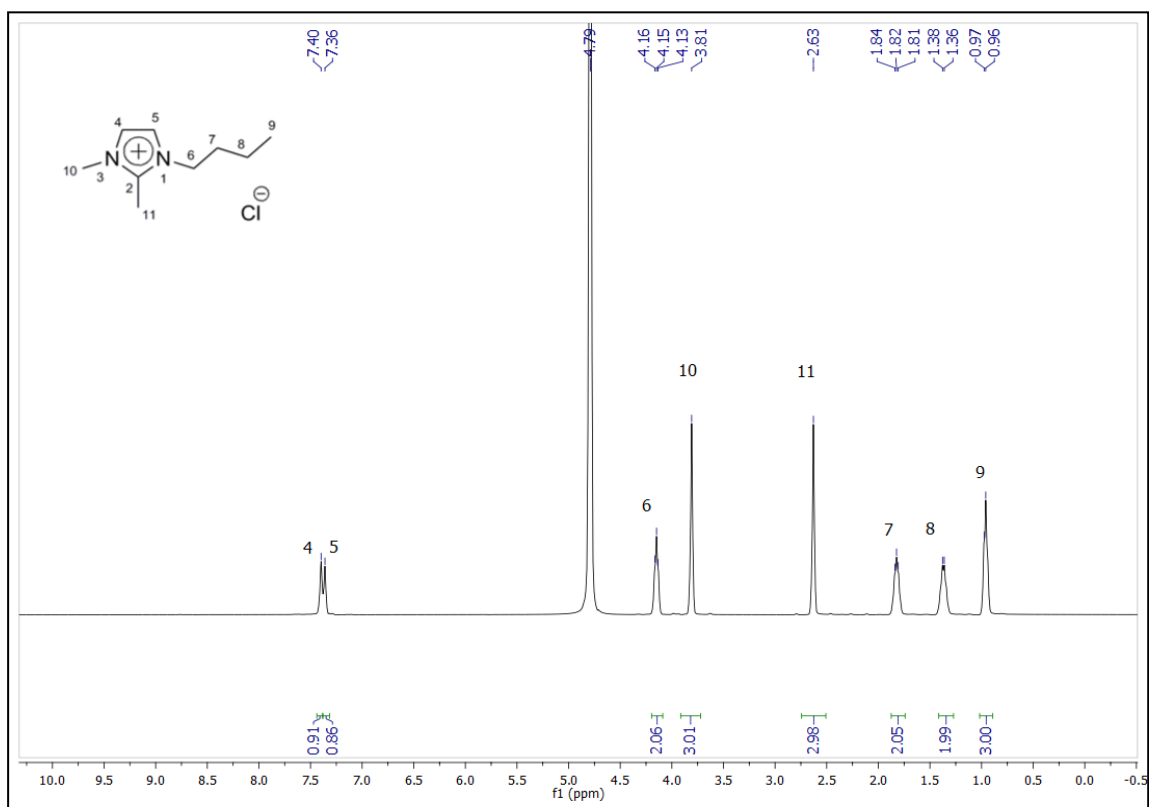
Apêndice 8 (a): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][Cl] em CDCl_3



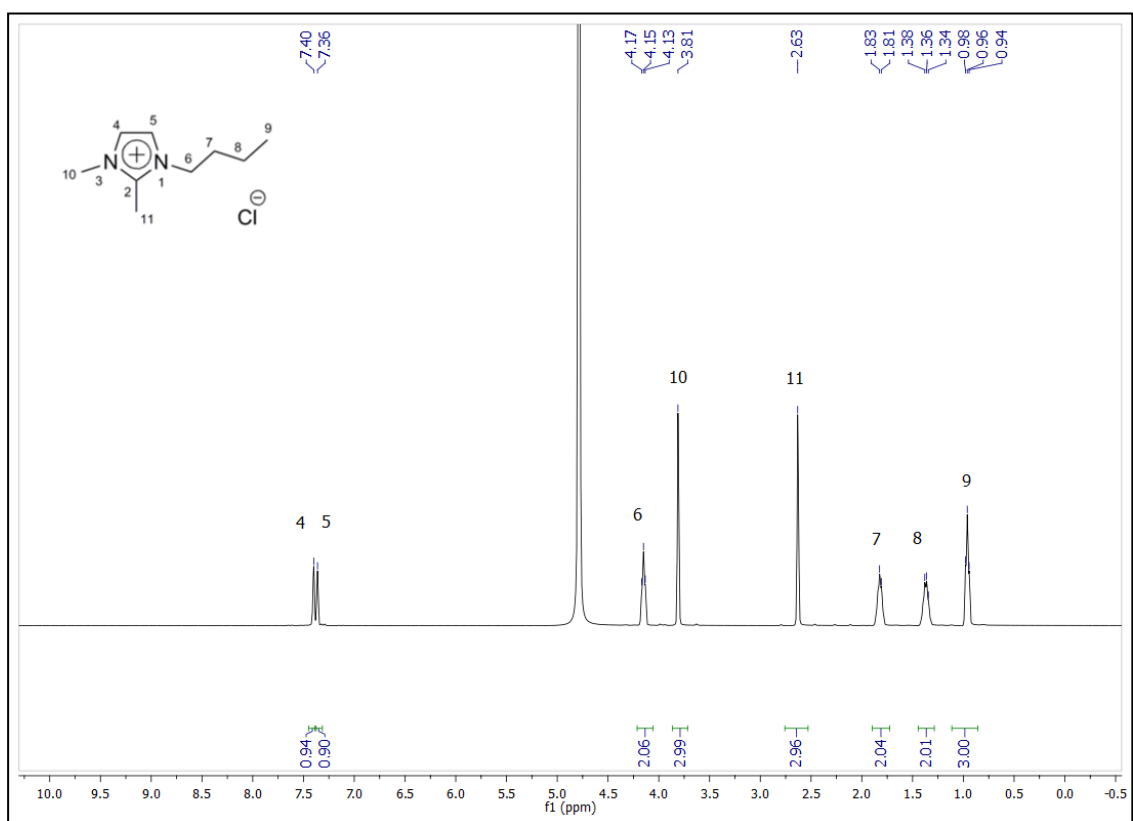
Apêndice 8 (b): Espectro de ^{13}C RMN para [BMMIm][Cl] em CDCl_3



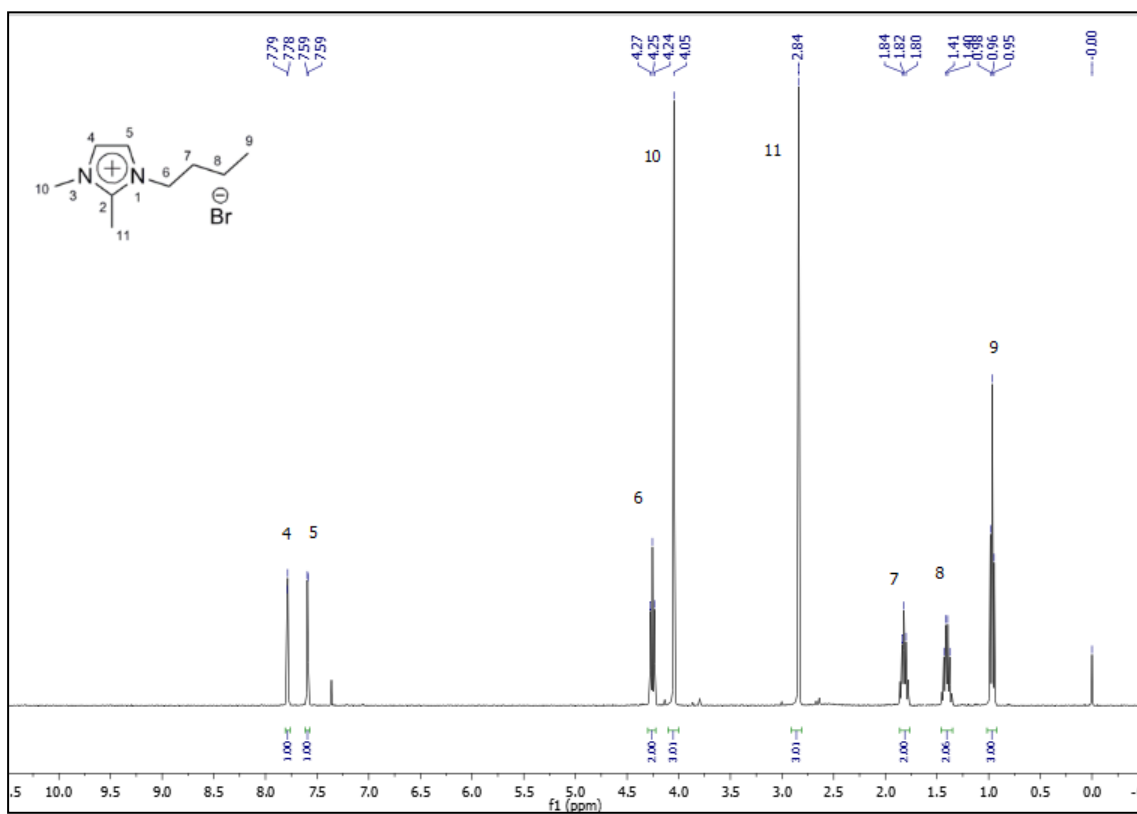
Apêndice 8 (c): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][Cl] em D_2O (1 hora)



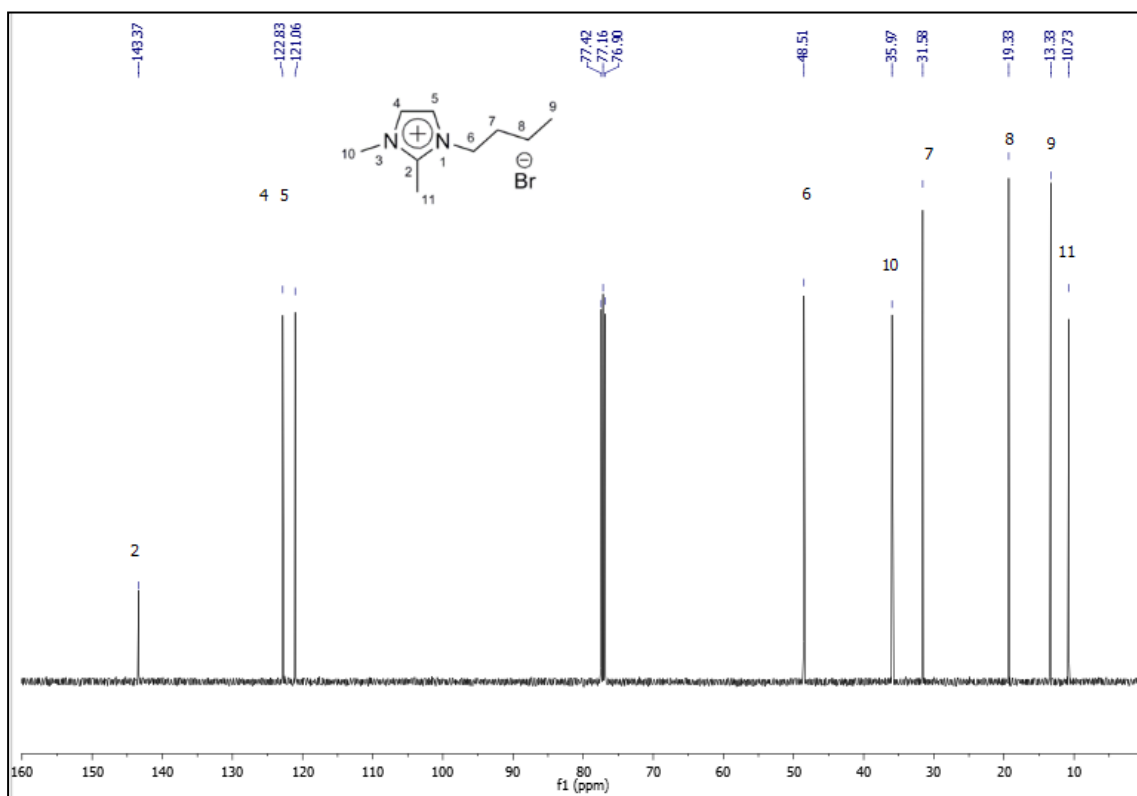
Apêndice 8 (d): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][Cl] em D_2O (72 horas)



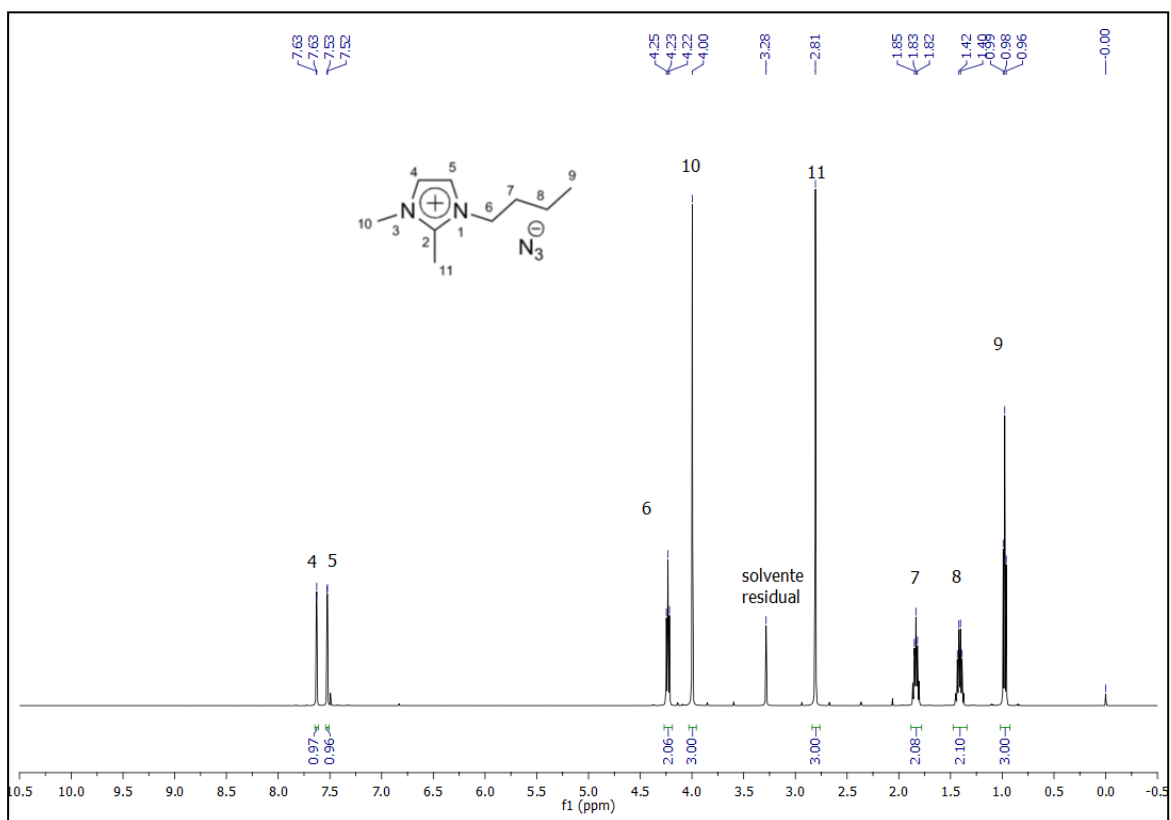
Apêndice 9 (a): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][Br] em CDCl_3



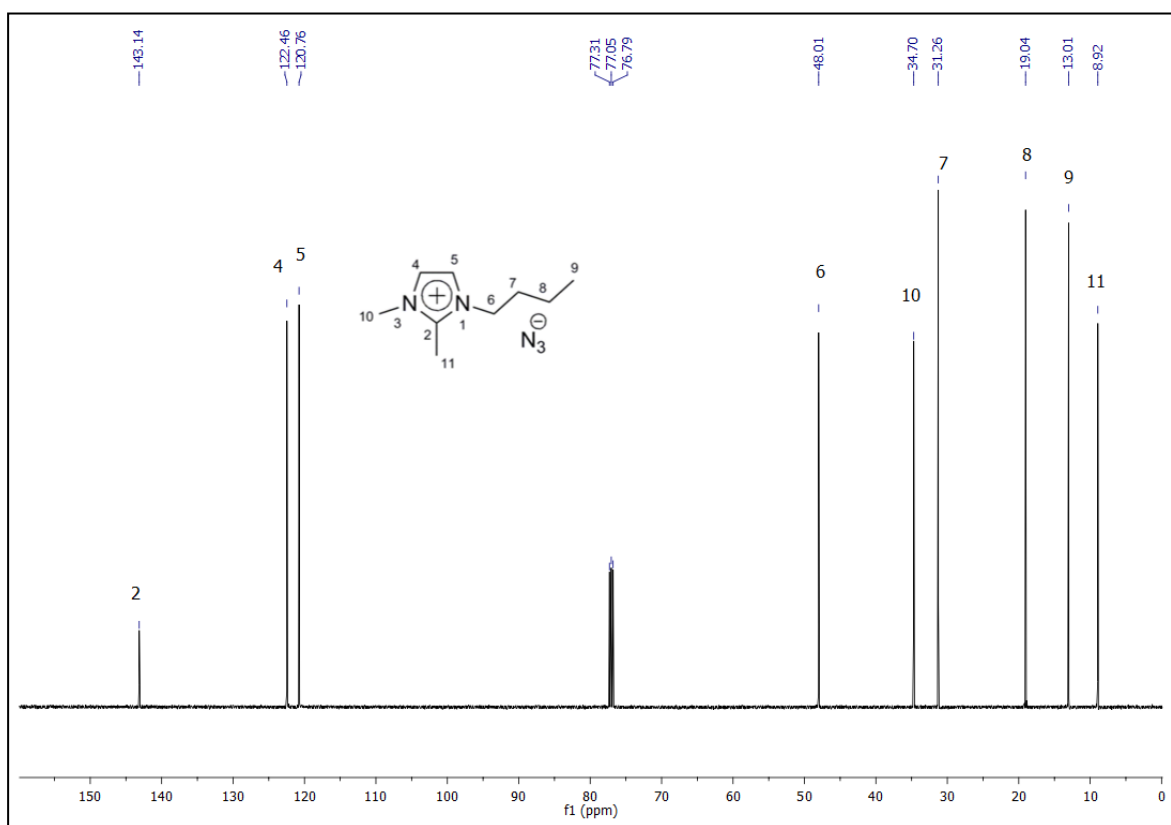
Apêndice 9 (b): Espectro de ^{13}C RMN para [BMMIm][Br] em CDCl_3



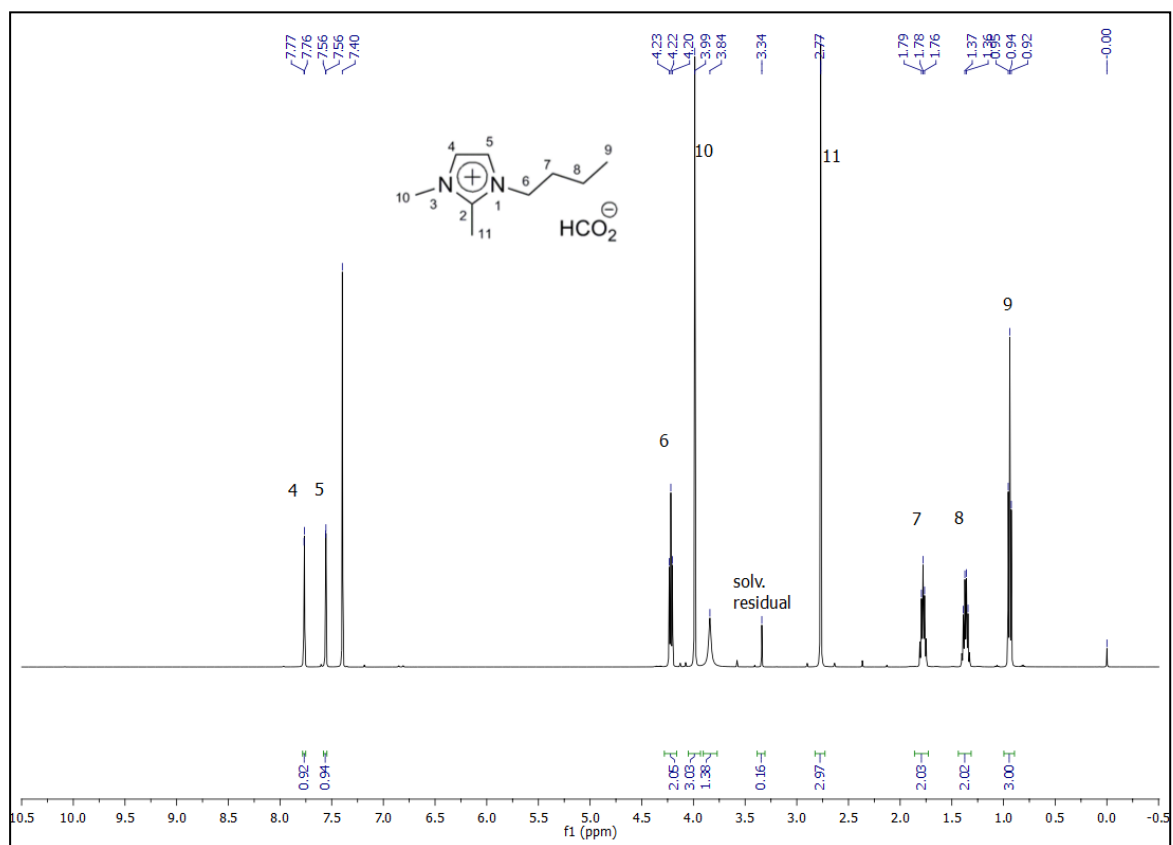
Apêndice 10 (a): Espectro de ^1H RMN para $[\text{BMMIm}][\text{N}_3^-]$ em CDCl_3



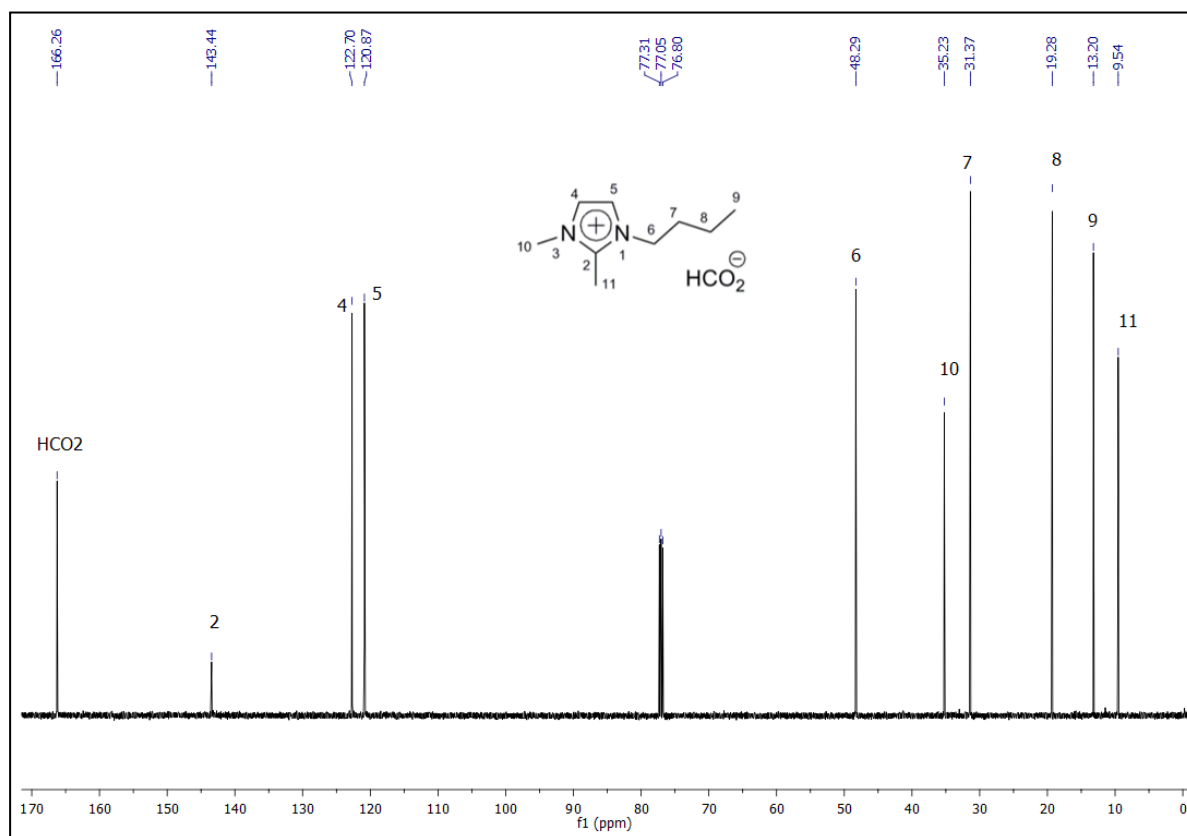
Apêndice 10 (b): Espectro de ^{13}C RMN para $[\text{BMMIm}][\text{N}_3^-]$ em CDCl_3



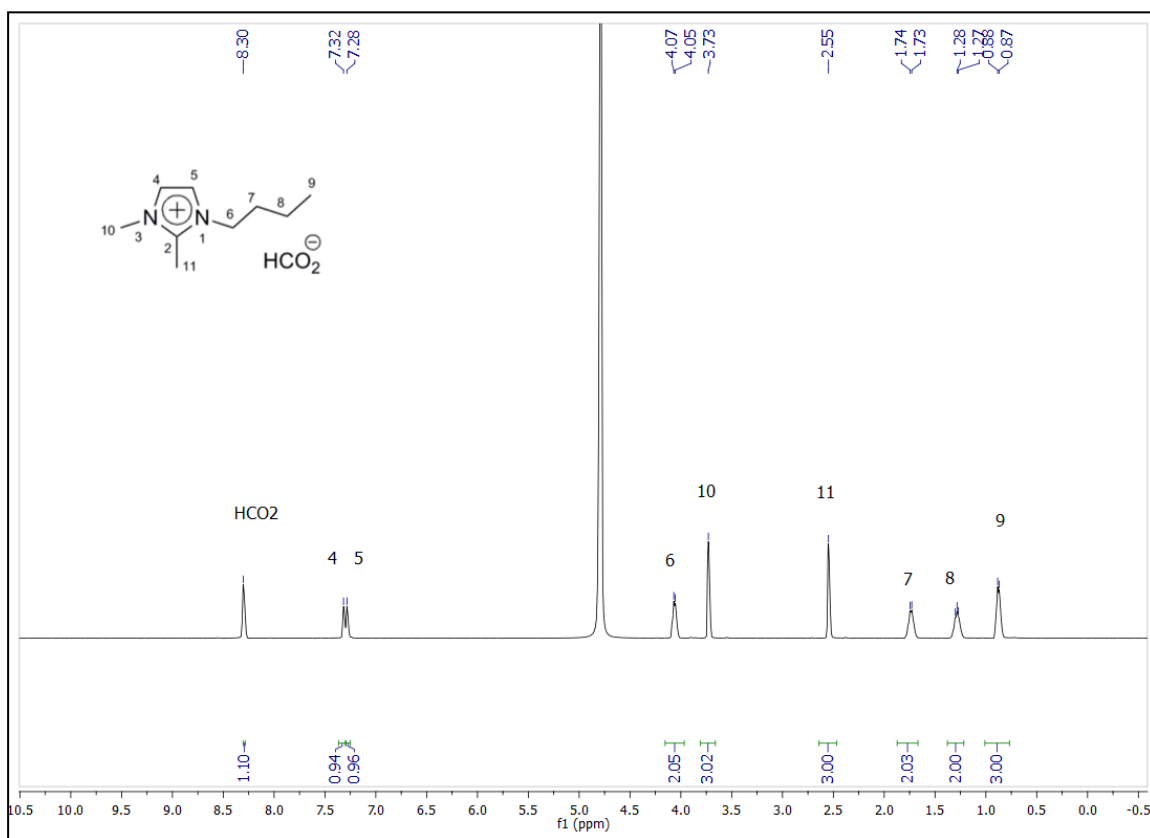
Apêndice 11 (a): Espectro de ^1H RMN para $[\text{BMMIm}][\text{HCO}_2]$ em CDCl_3



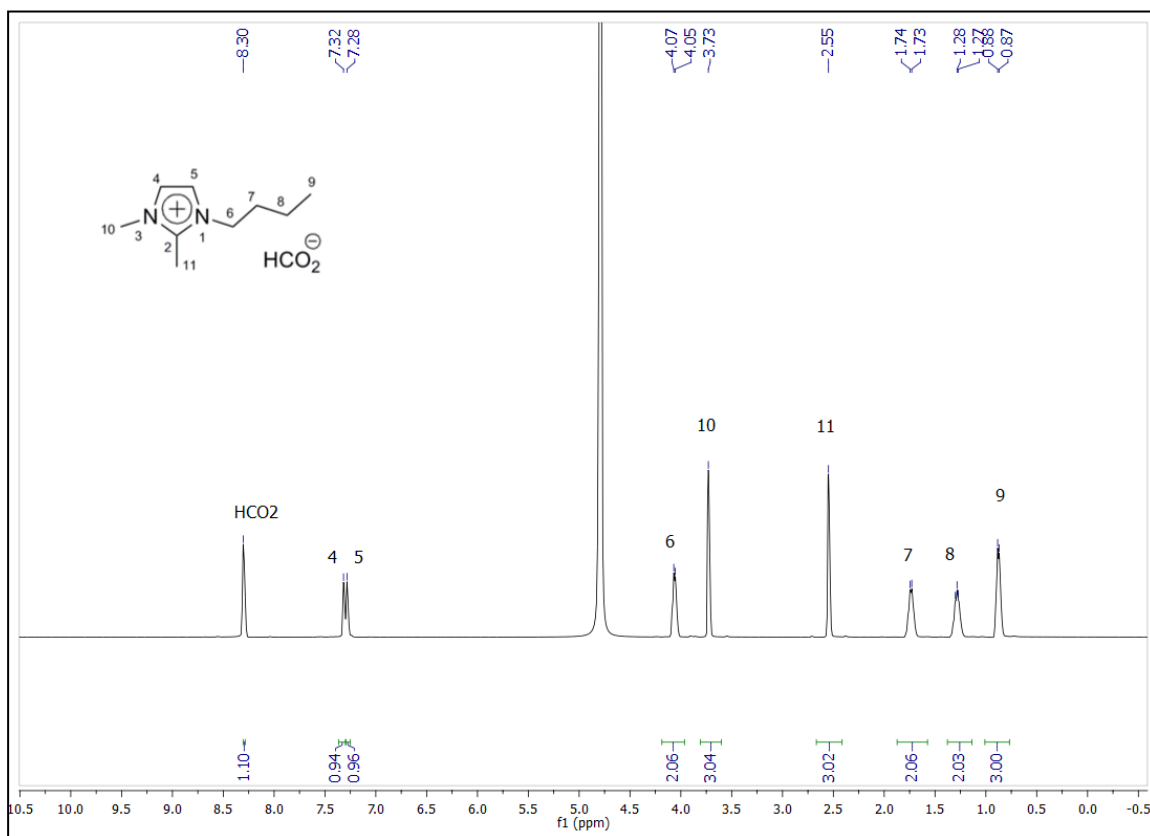
Apêndice 11 (b): Espectro de ^{13}C RMN para $[\text{BMMIm}][\text{HCO}_2]$ em CDCl_3



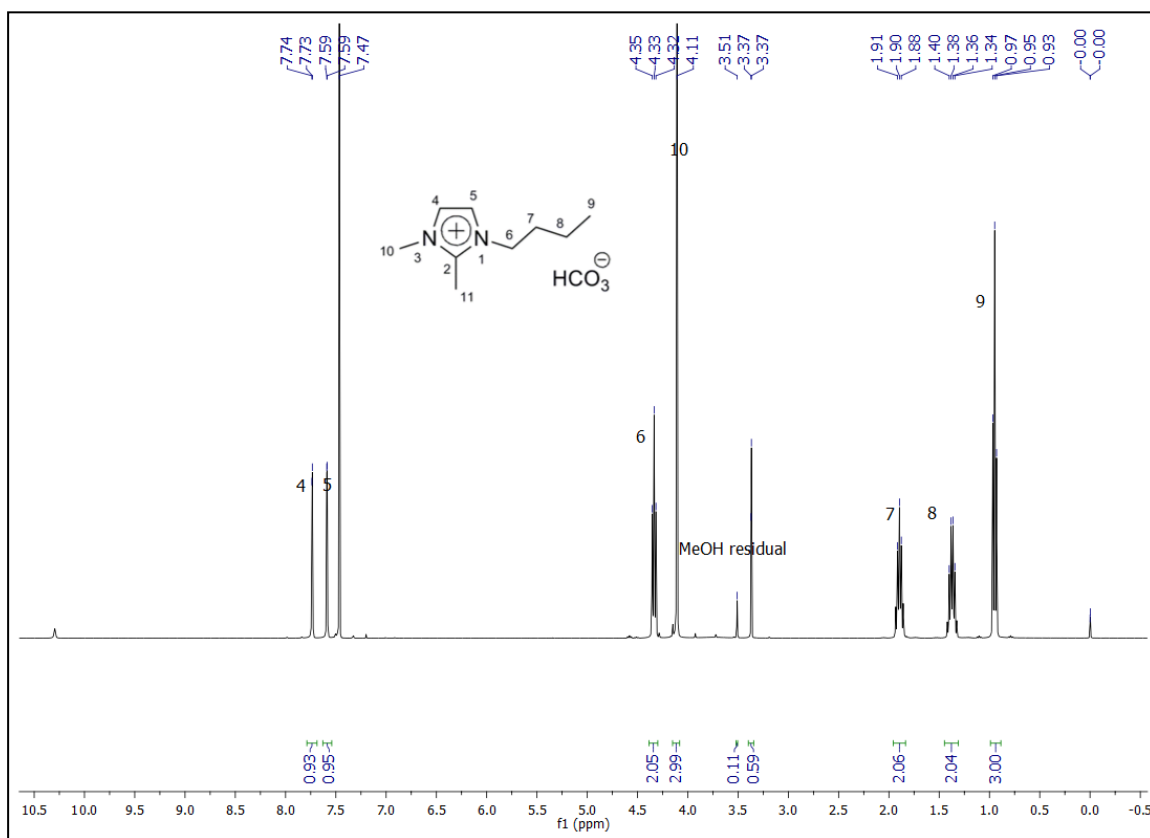
Apêndice 11 (c): Espectro de ^1H RMN para $[\text{BMMIm}][\text{HCO}_2]$ em D_2O (1 hora)



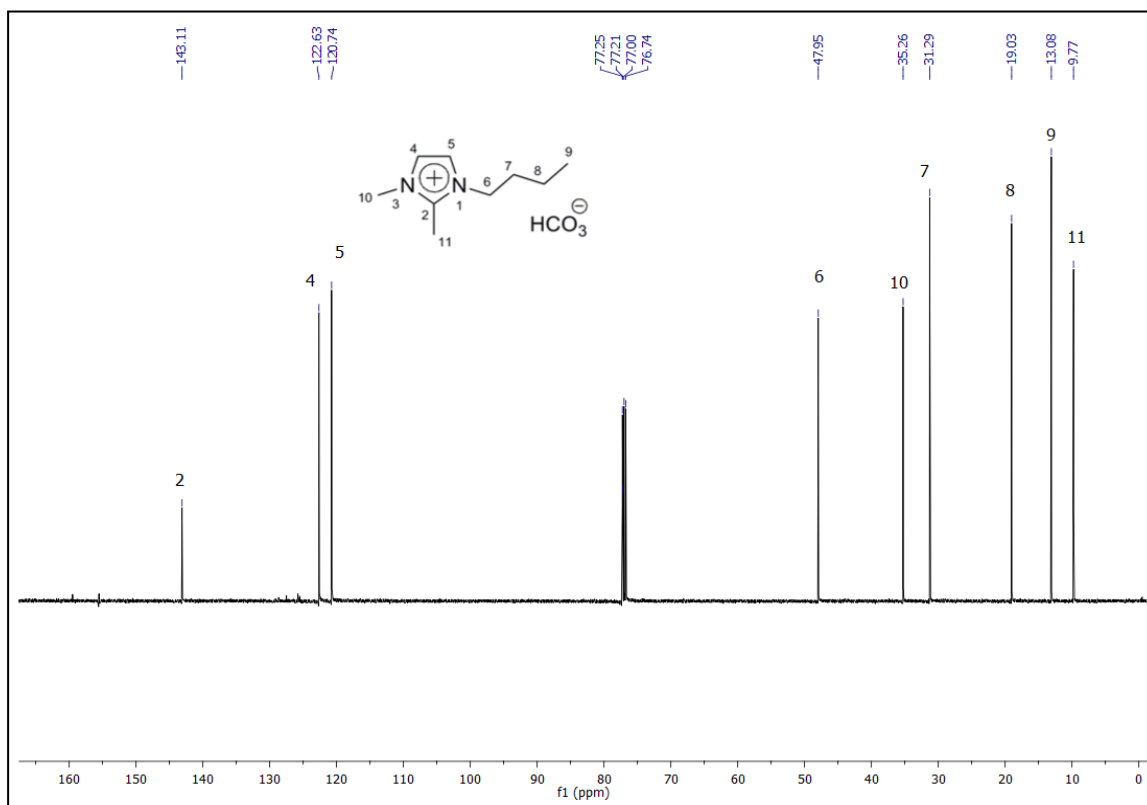
Apêndice 11 (d): Espectro de ^1H RMN para $[\text{BMMIm}][\text{HCO}_2]$ em D_2O (72 horas)



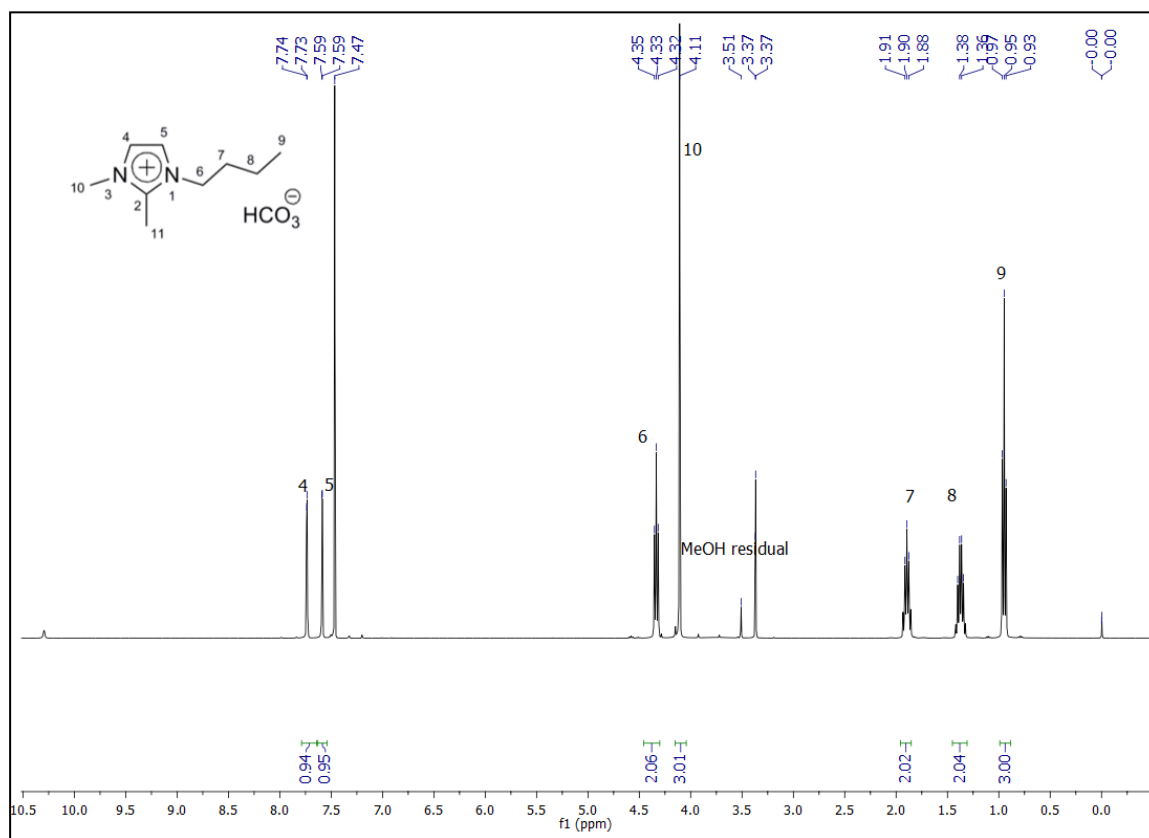
Apêndice 12 (a): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][HCO₃] em CDCl₃ (1 hora)



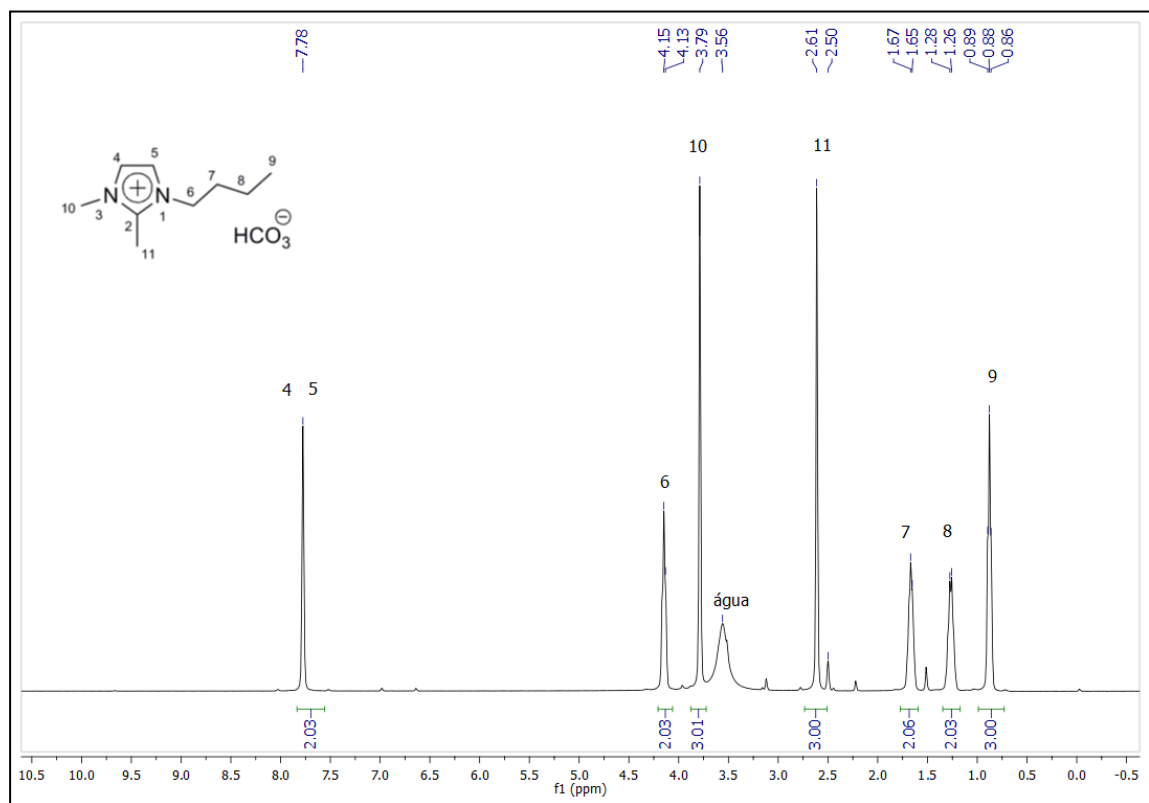
Apêndice 12 (b): Espectro de ^{13}C RMN para [BMMIm][HCO₃] em CDCl₃ (1 hora)



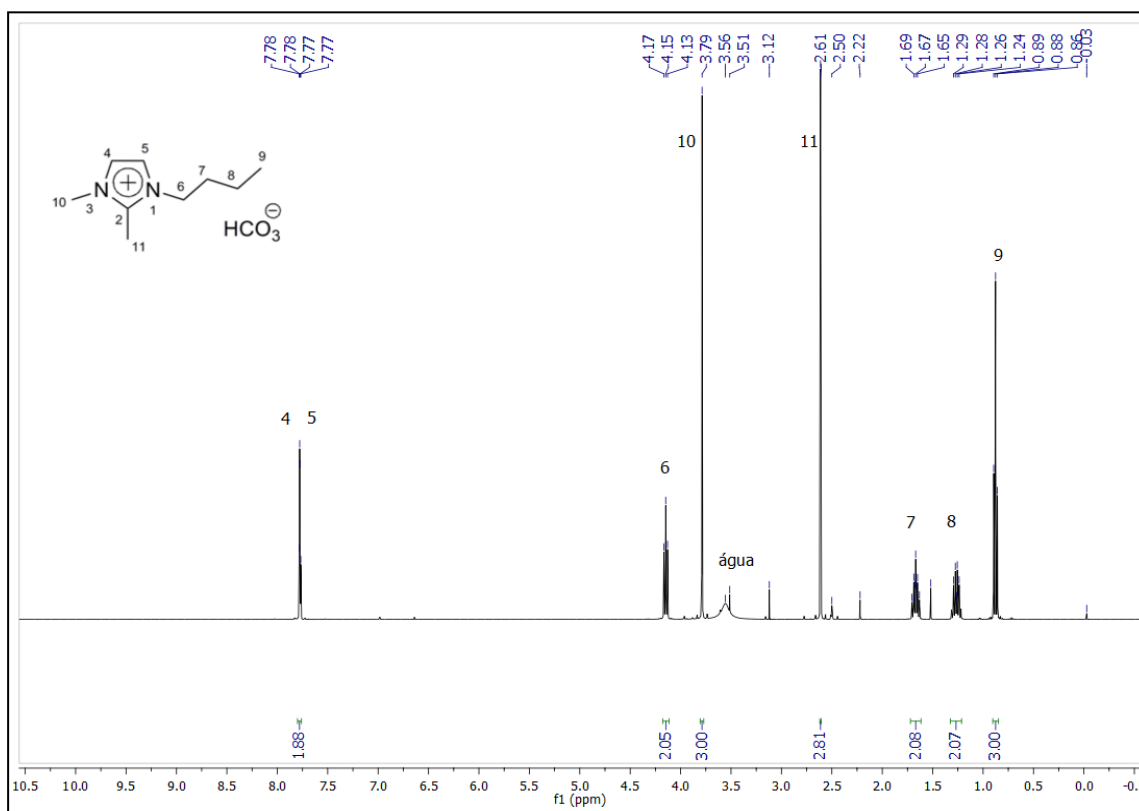
Apêndice 12 (c): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][HCO₃] em CDCl₃ (72 horas)



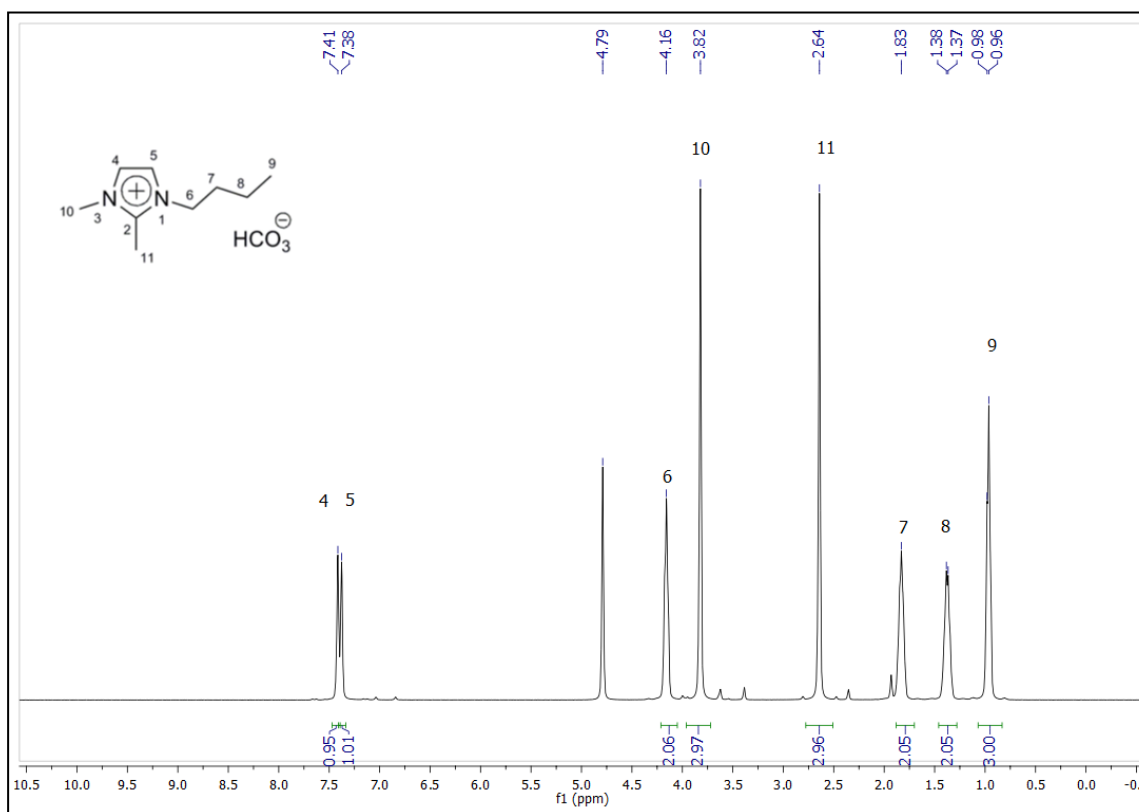
Apêndice 12 (d): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][HCO₃] em DMSO (1 hora)



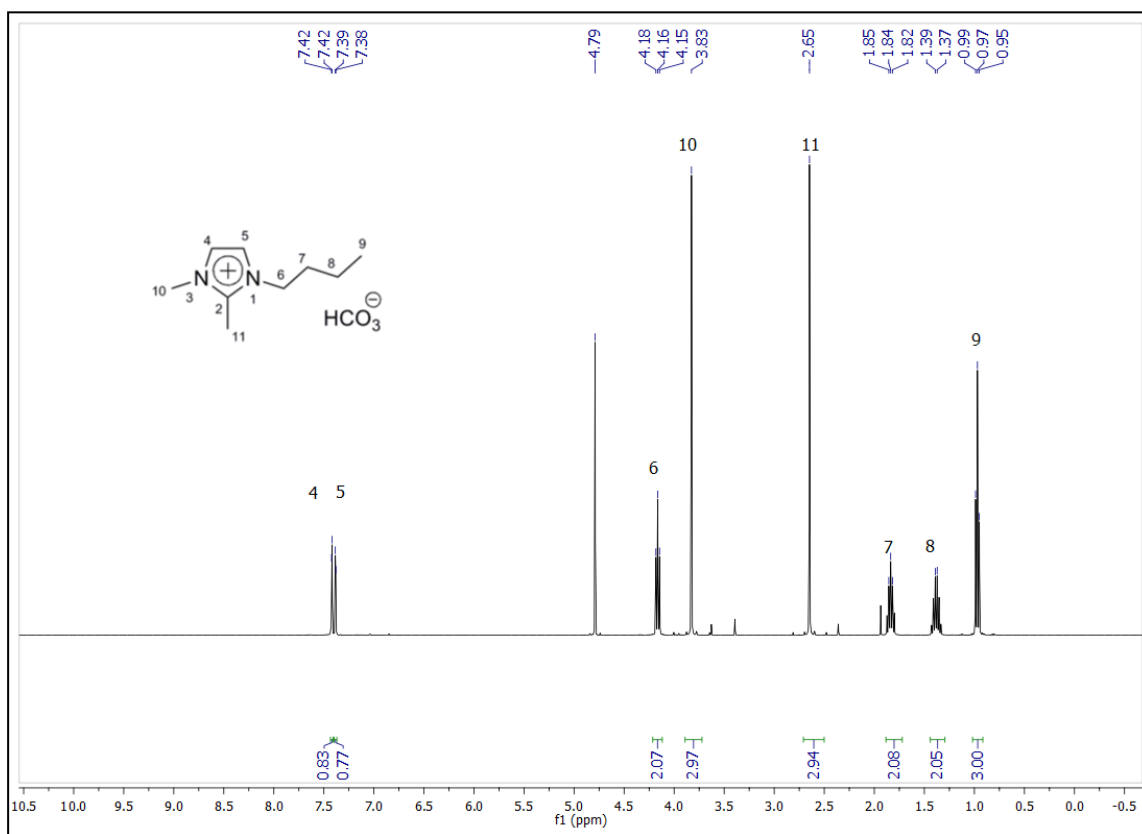
Apêndice 12 (e): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][HCO₃] em DMSO (72 horas)



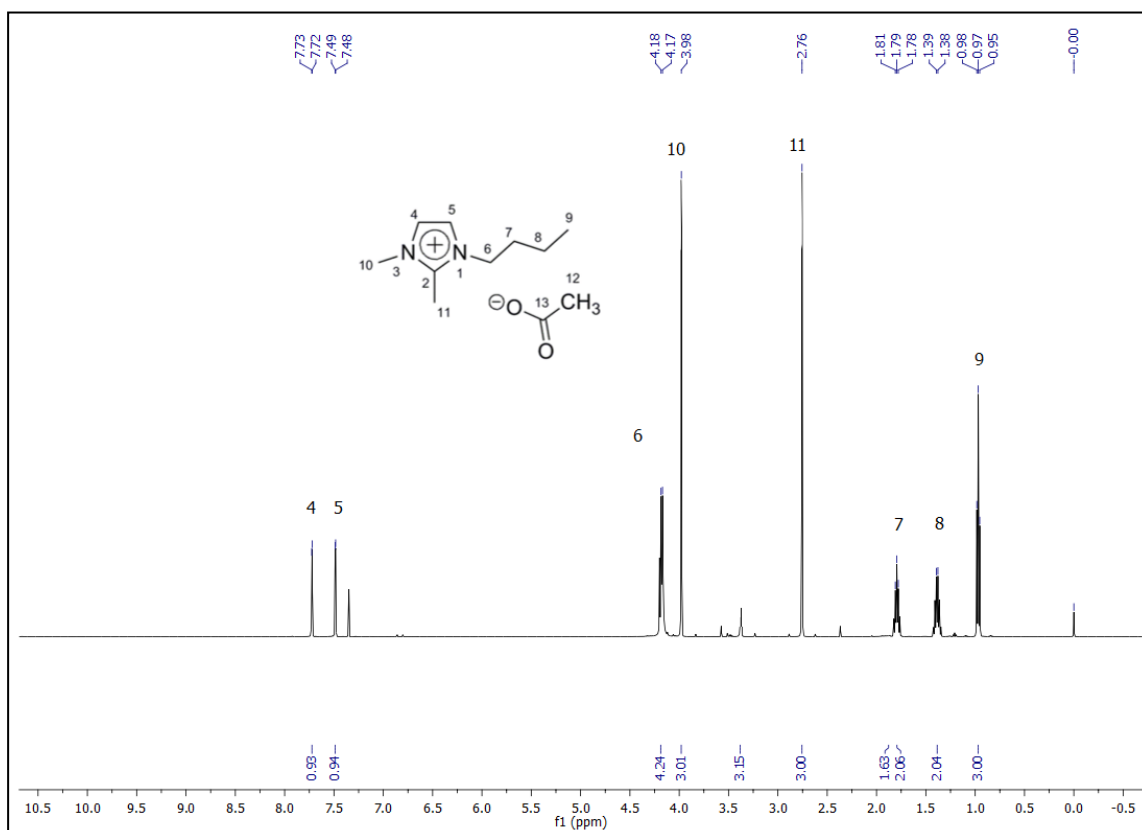
Apêndice 12 (f): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][HCO₃] em D₂O (1 hora)



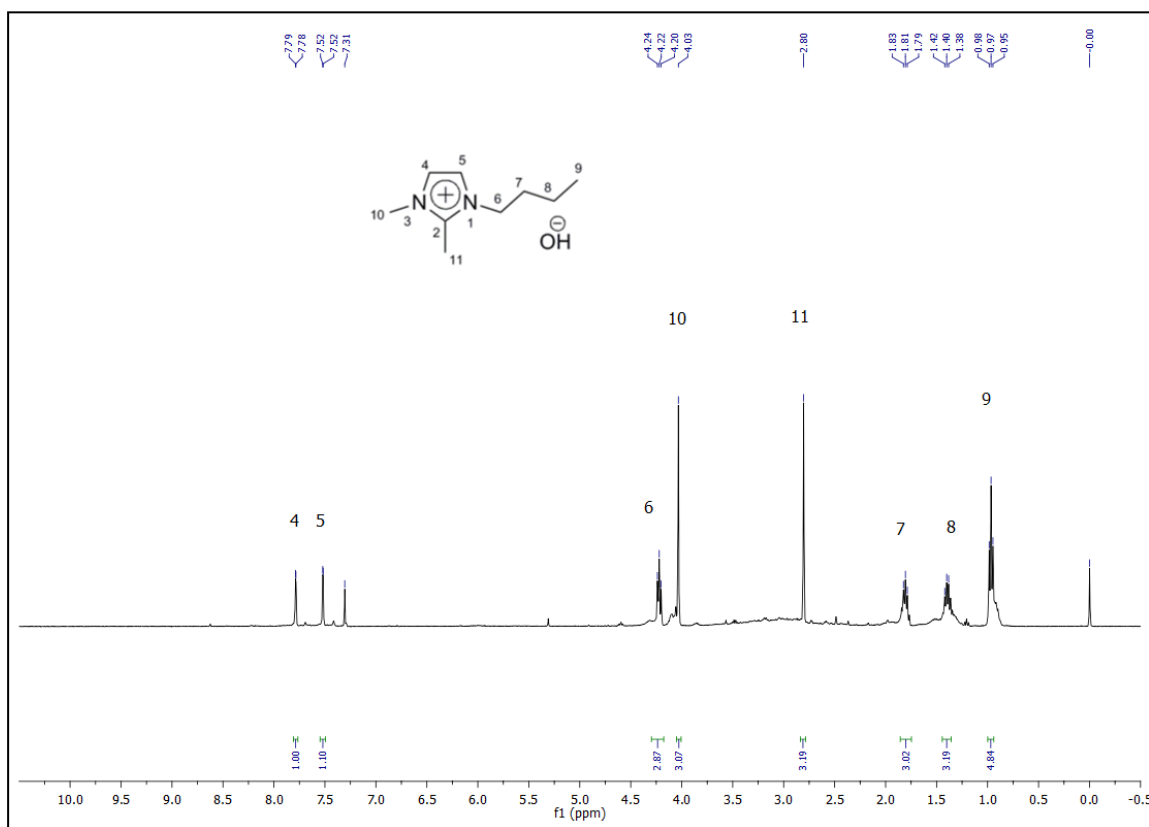
Apêndice 12 (g): Espectro de ^1H RMN para $[\text{BMMIm}][\text{HCO}_3]$ em D_2O (72 horas)



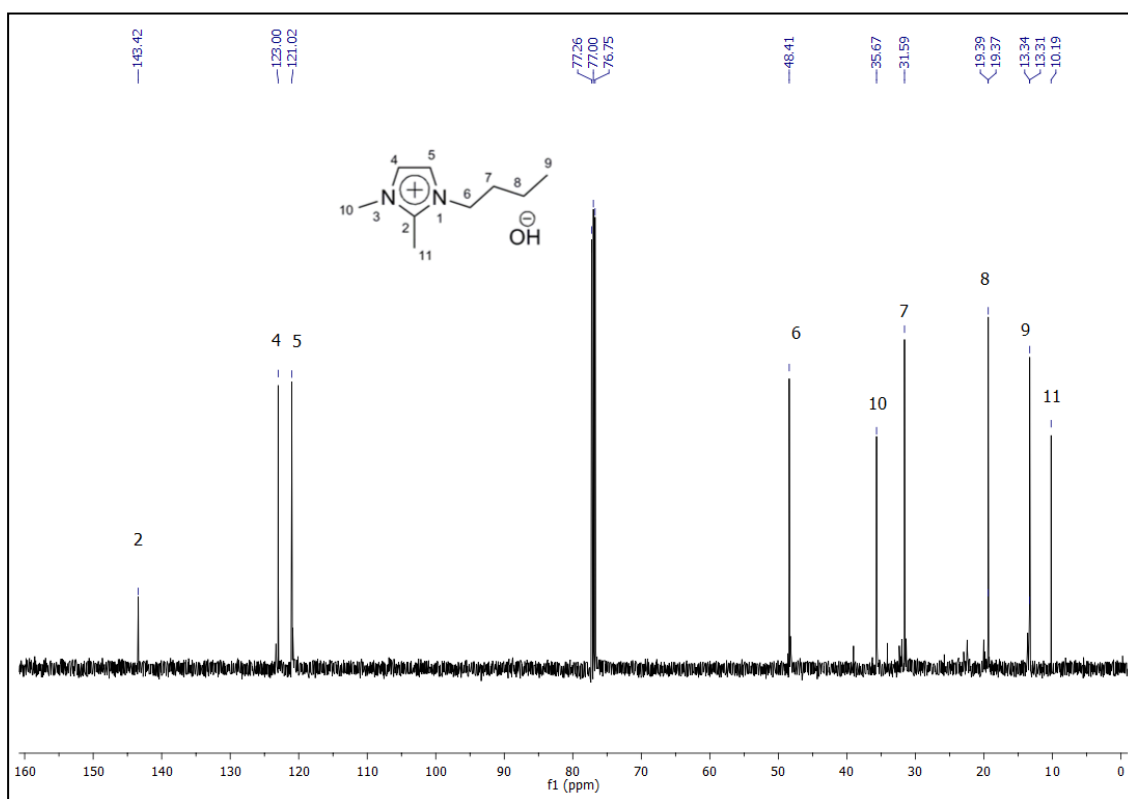
Apêndice 13: Espectro de ^1H RMN para $[\text{BMMIm}][\text{OAc}]$ em CDCl_3



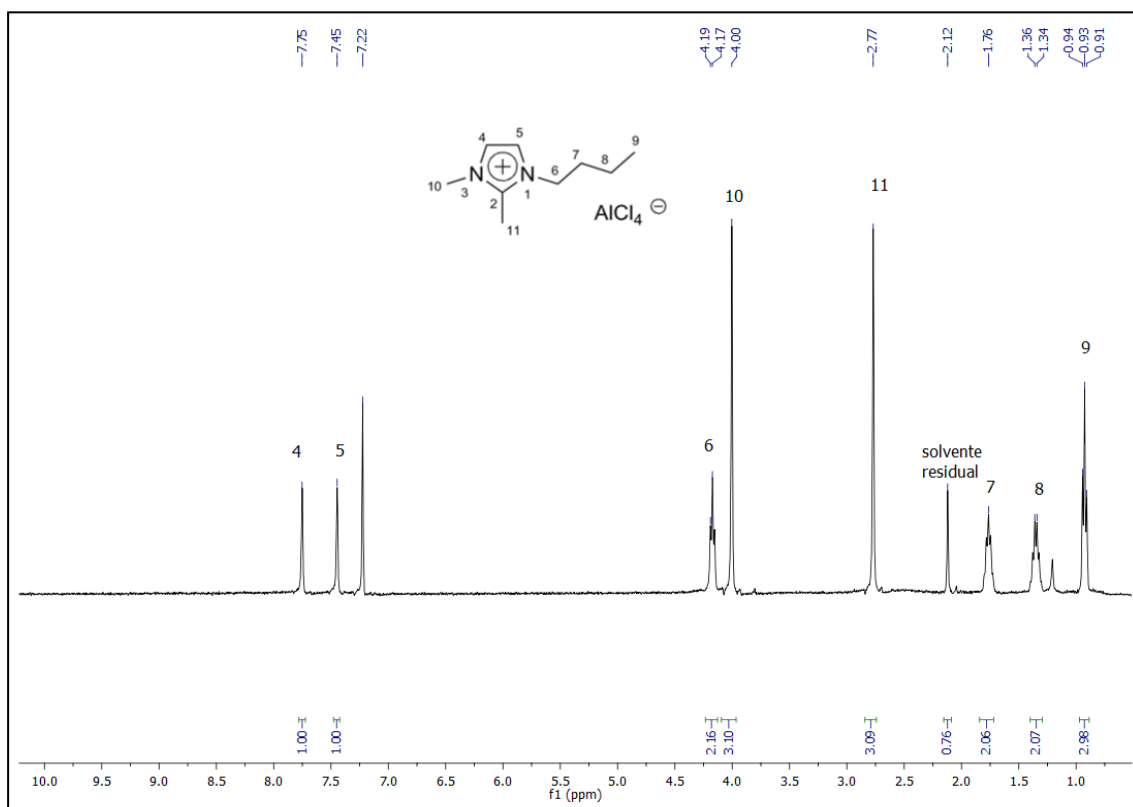
Apêndice 14 (a): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][OH] em CDCl_3



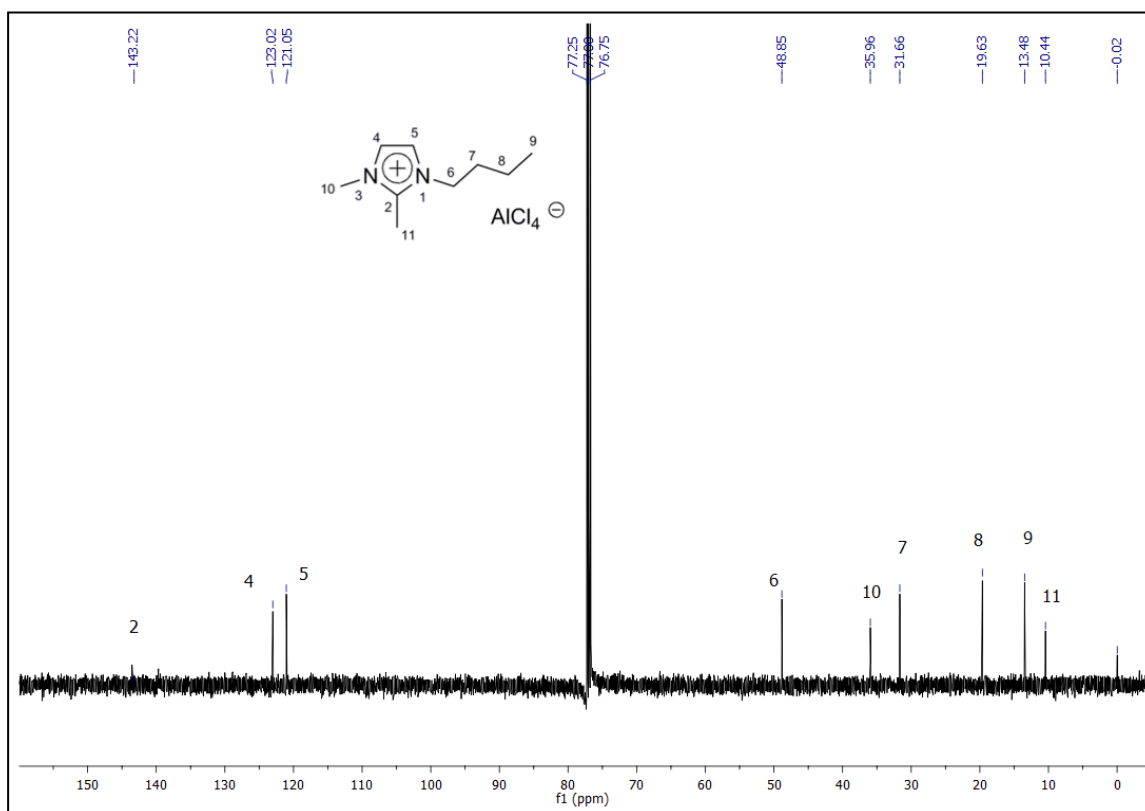
Apêndice 14 (b): Espectro de ^{13}C RMN para [BMMIm][OH] em CDCl_3



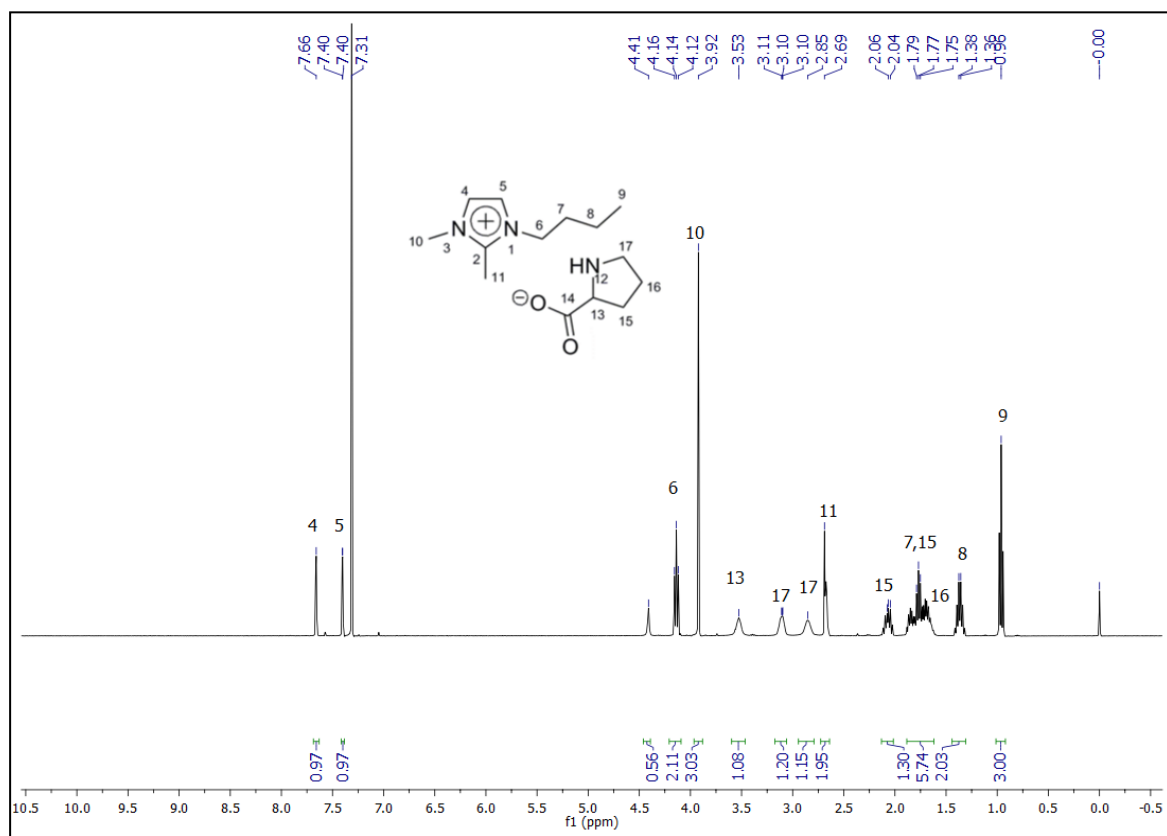
Apêndice 15 (a): Espectro de ^1H RMN para $[\text{BMMIm}][\text{AlCl}_4]$ em CDCl_3



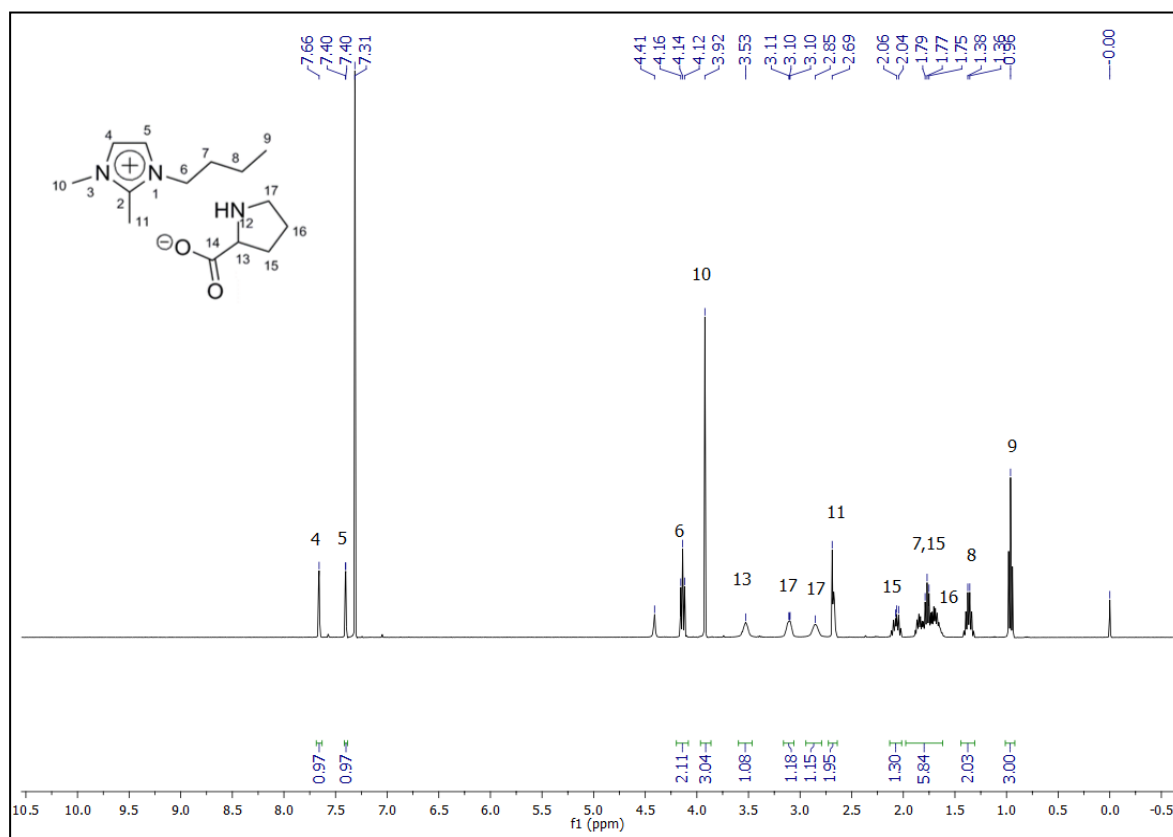
Apêndice 15 (b): Espectro de ^{13}C RMN para $[\text{BMMIm}][\text{AlCl}_4]$ em CDCl_3



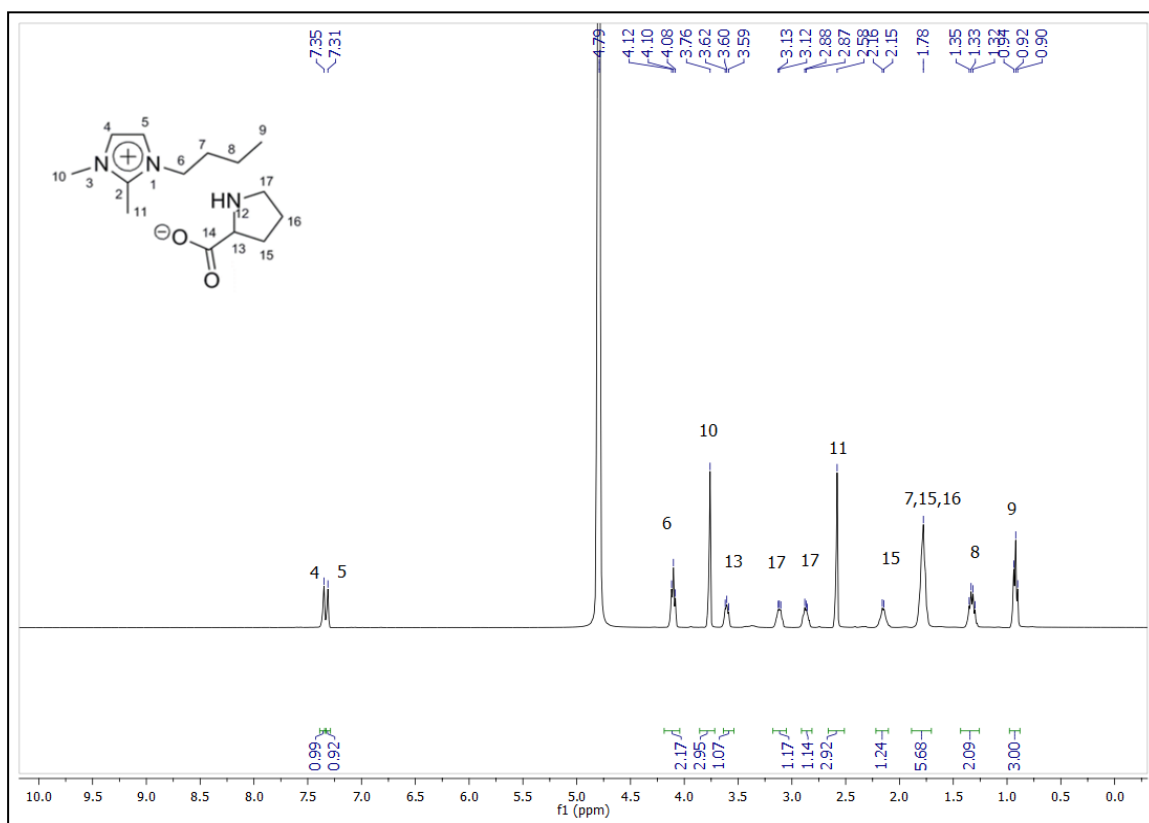
Apêndice 16 (a): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][Pro] em CDCl_3 (1 hora)



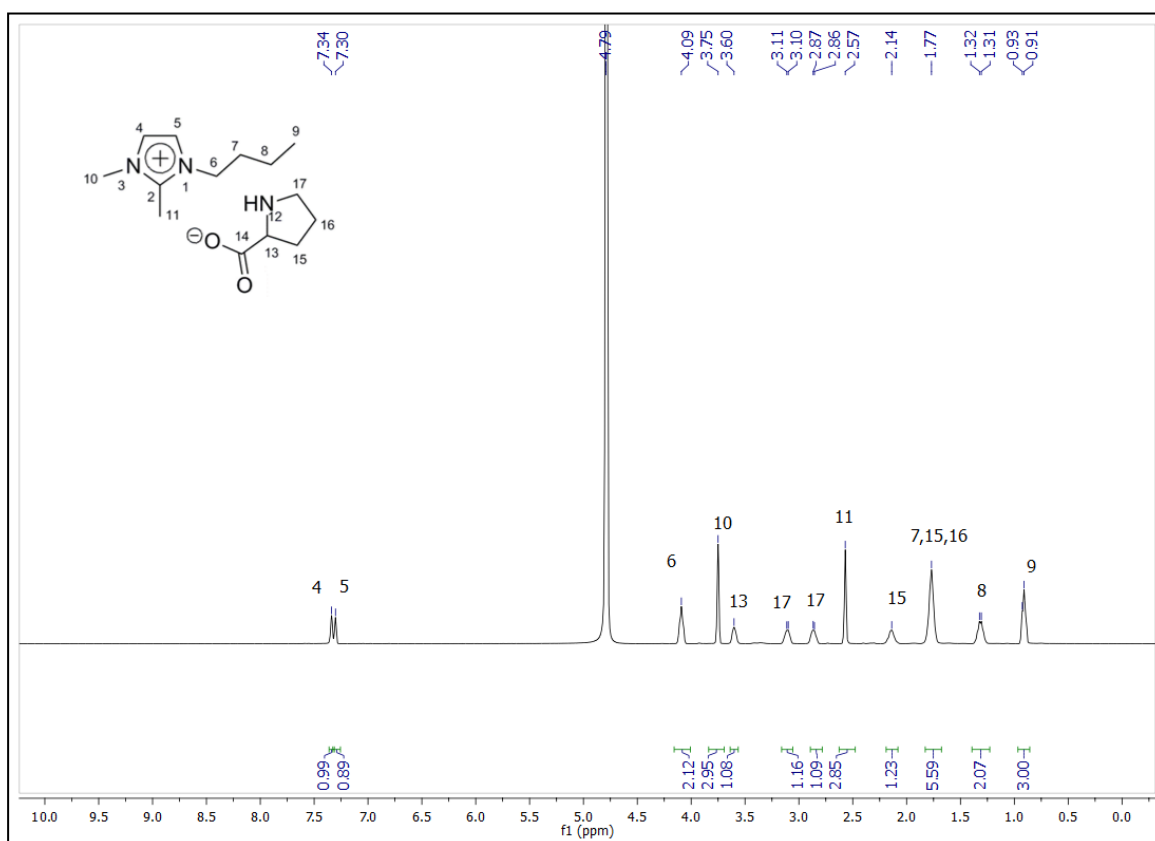
Apêndice 16 (b): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][Pro] em CDCl_3 (72 horas)



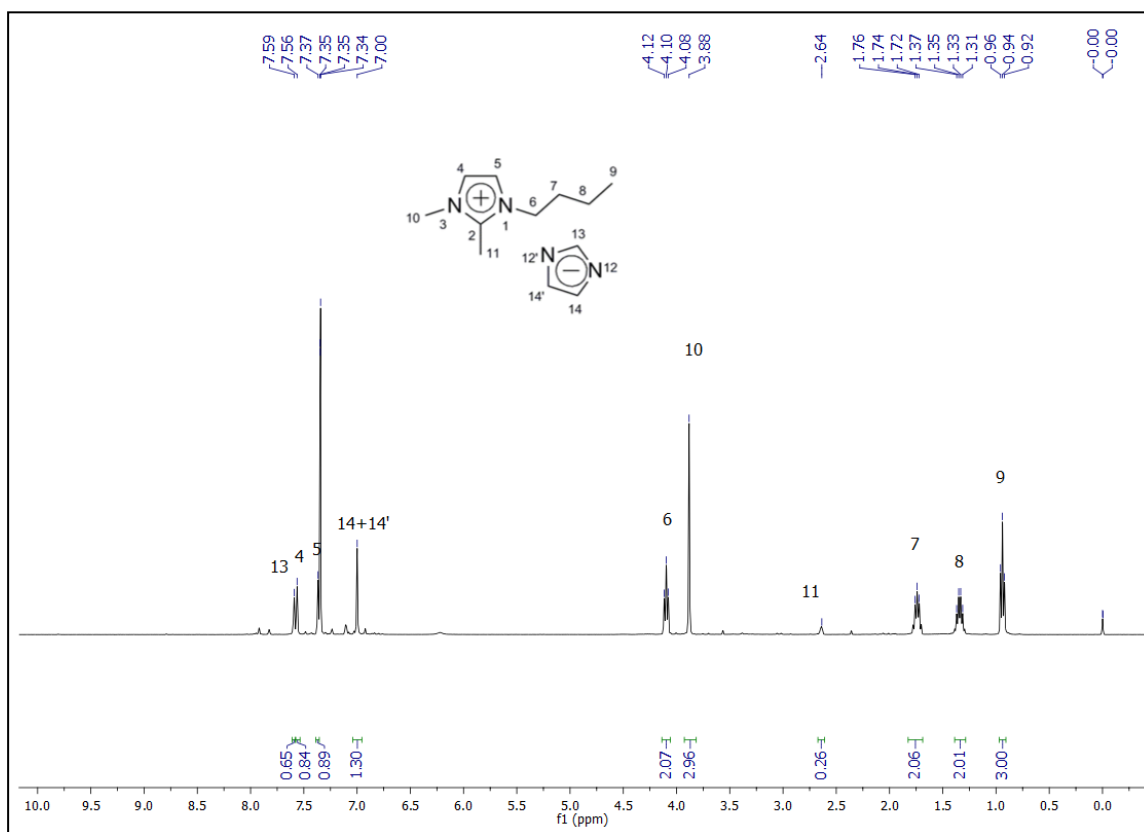
Apêndice 16 (c): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][Pro] em D_2O (1 hora)



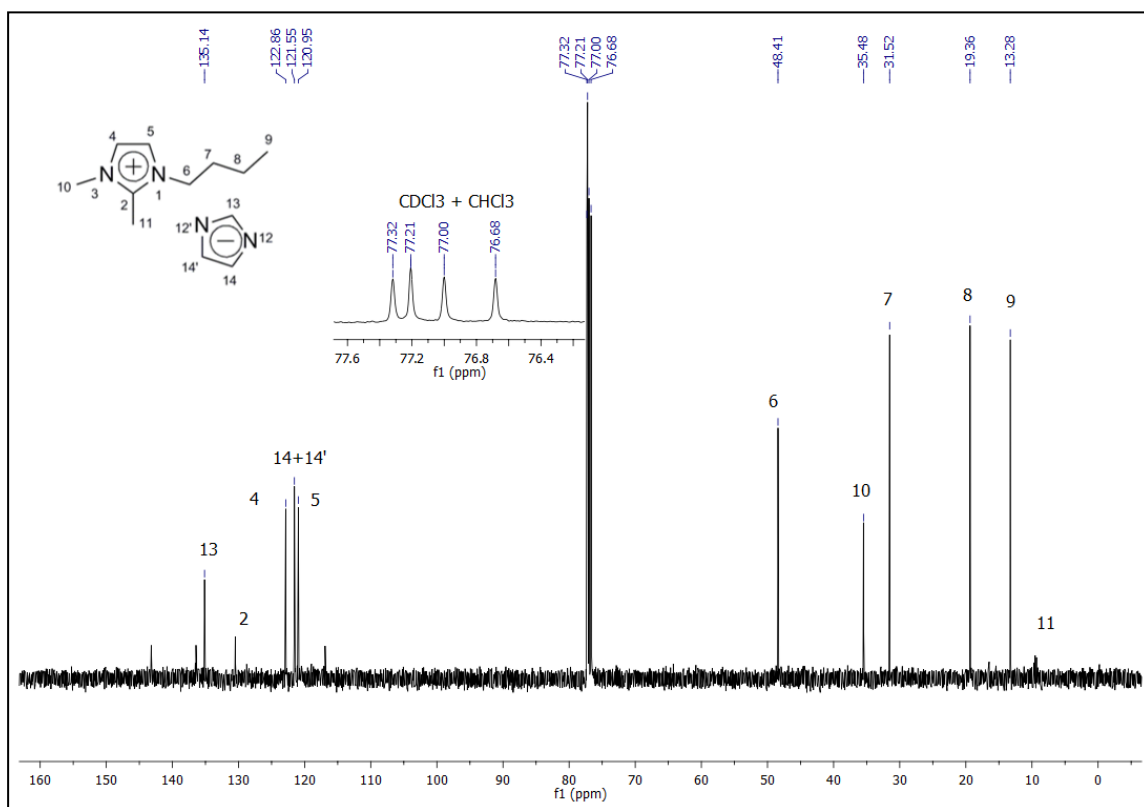
Apêndice 16 (c): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][Pro] em D_2O (72 horas)



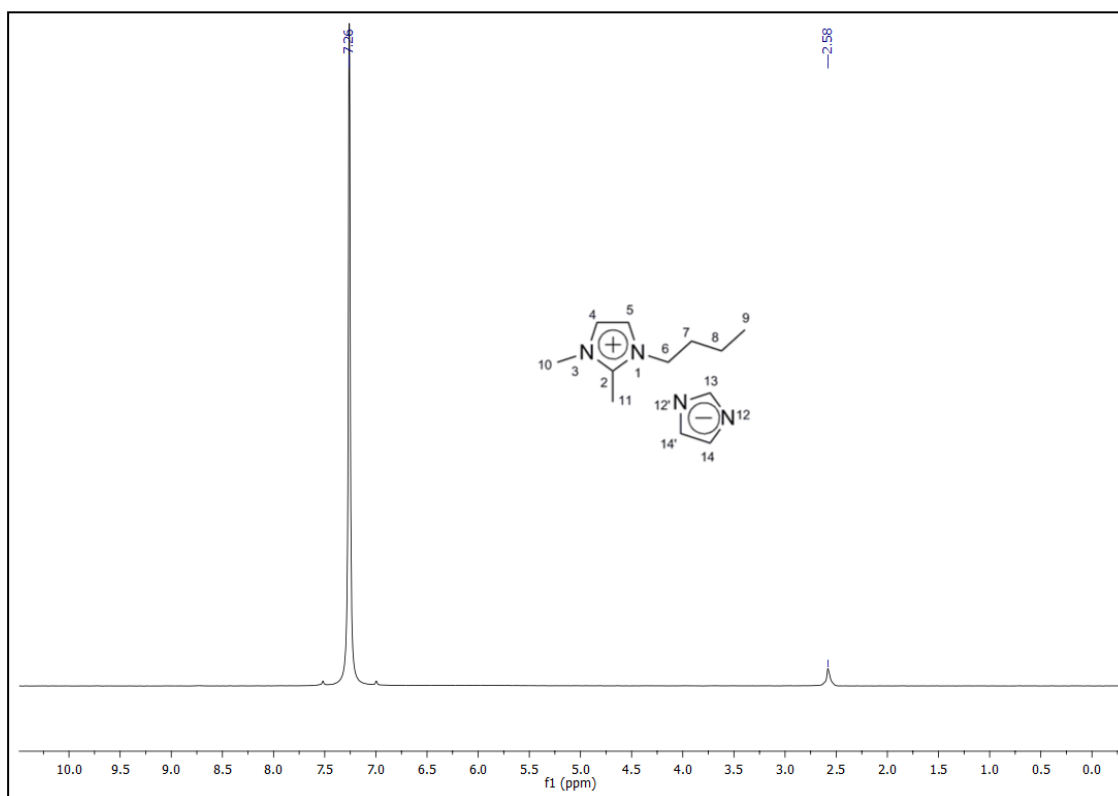
Apêndice 17 (a): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][Im] em CDCl_3 (1 hora)



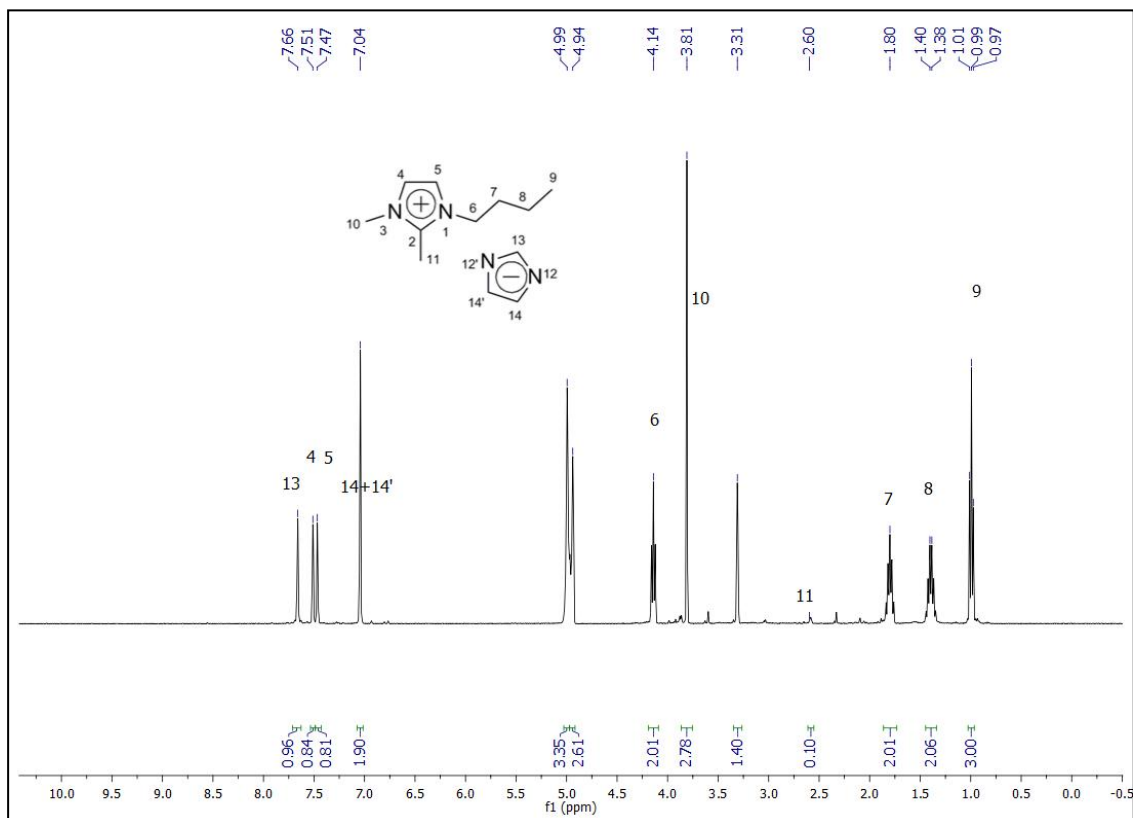
Apêndice 17 (b): Espectro de ^{13}C RMN para [BMMIm][Im] em CDCl_3 (1 hora)



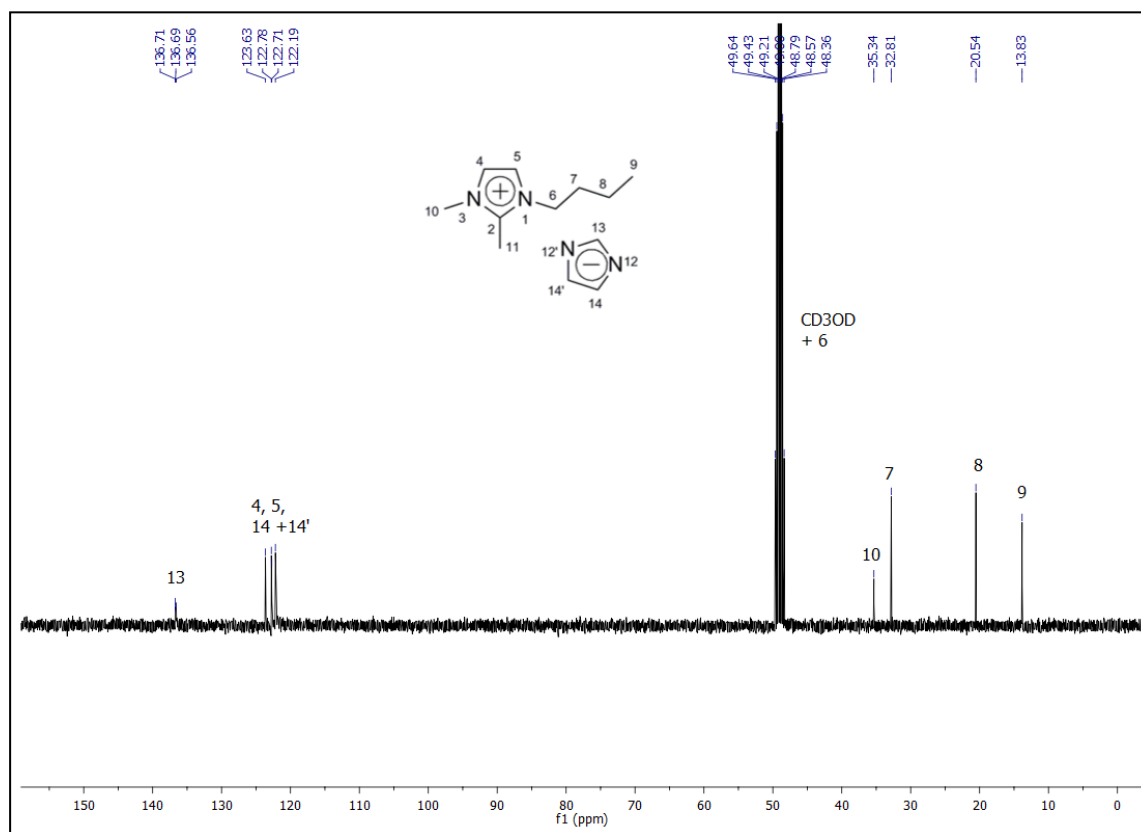
Apêndice 17 (c): Espectro de ^2H RMN para [BMMIm][Im] em CDCl_3 (1 hora)



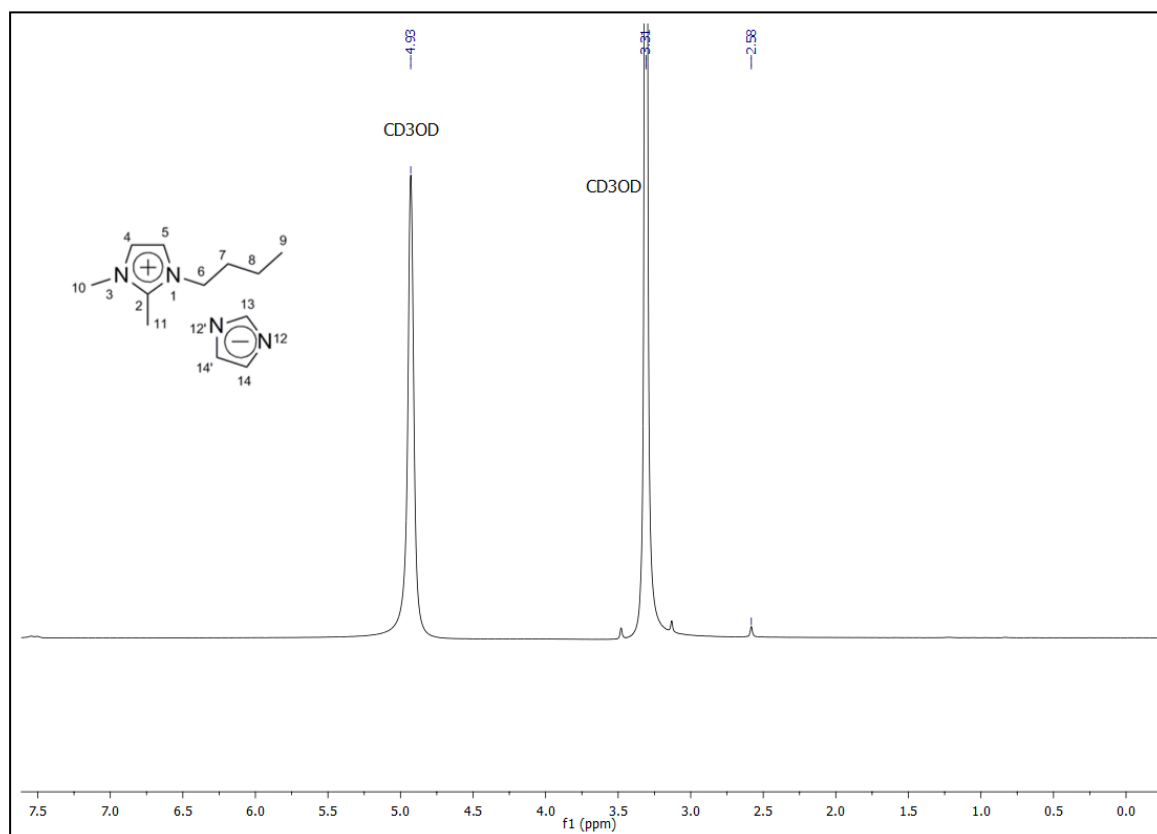
Apêndice 17 (d): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][Im] em CD_3OD (1 hora)



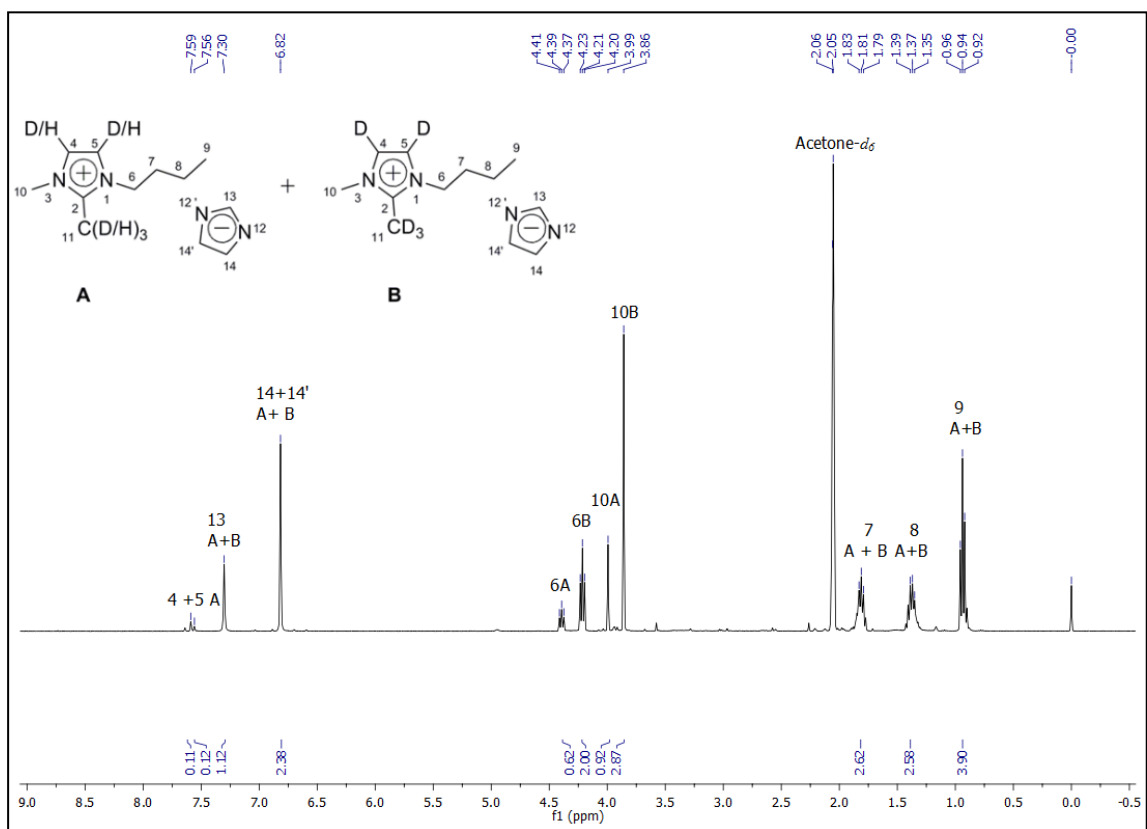
Apêndice 17 (e): Espectro de ^{13}C RMN para [BMMIm][Im] em CD_3OD (1 hora)



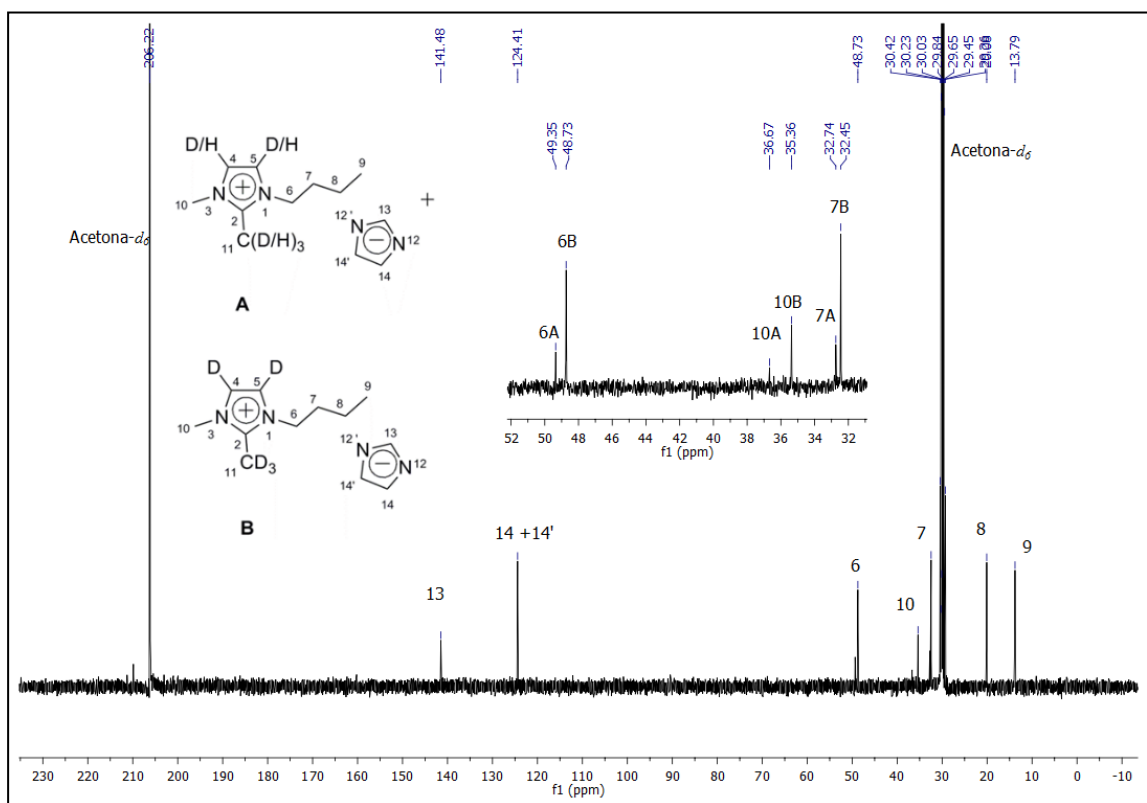
Apêndice 17 (f): Espectro de ^2H RMN para [BMMIm][Im] em CD_3OD (1 hora)



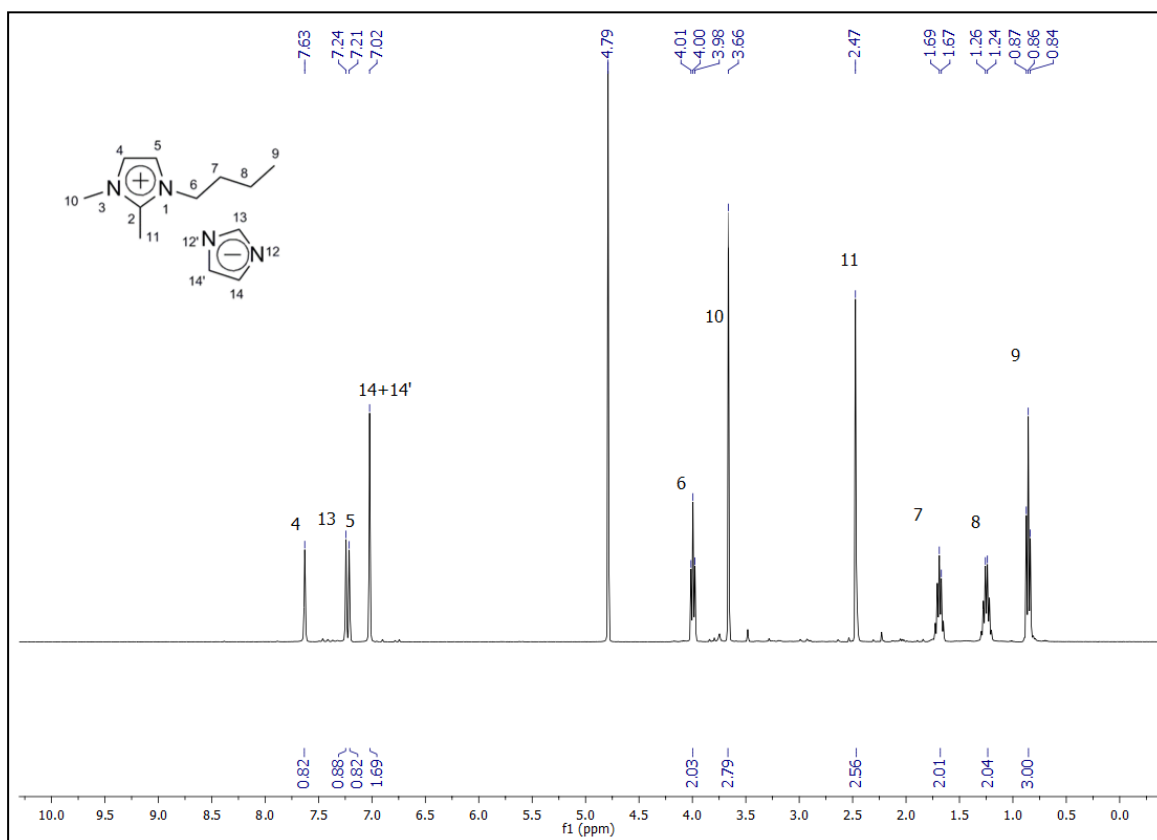
Apêndice 17 (g): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][Im] em Acetona- d_6 (1 hora)



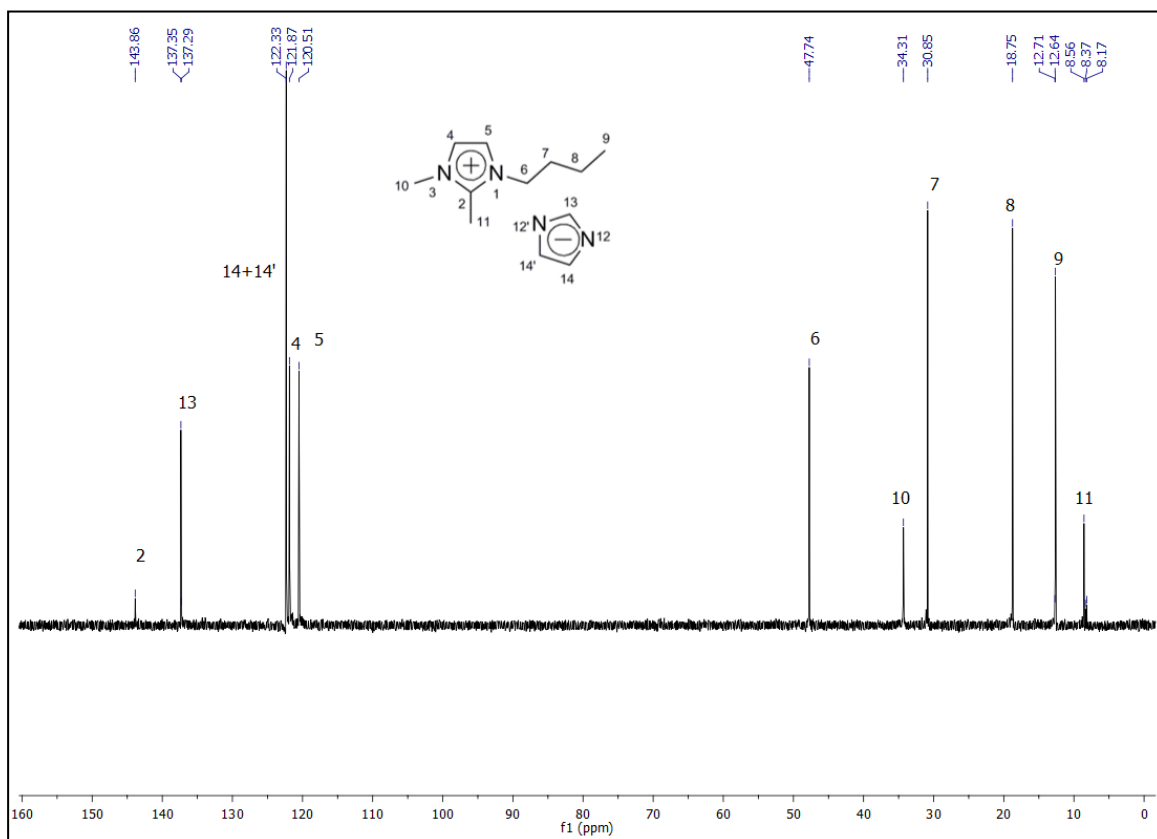
Apêndice 17 (h): Espectro de ^{13}C RMN para [BMMIm][Im] em Acetona- d_6 (1 hora)



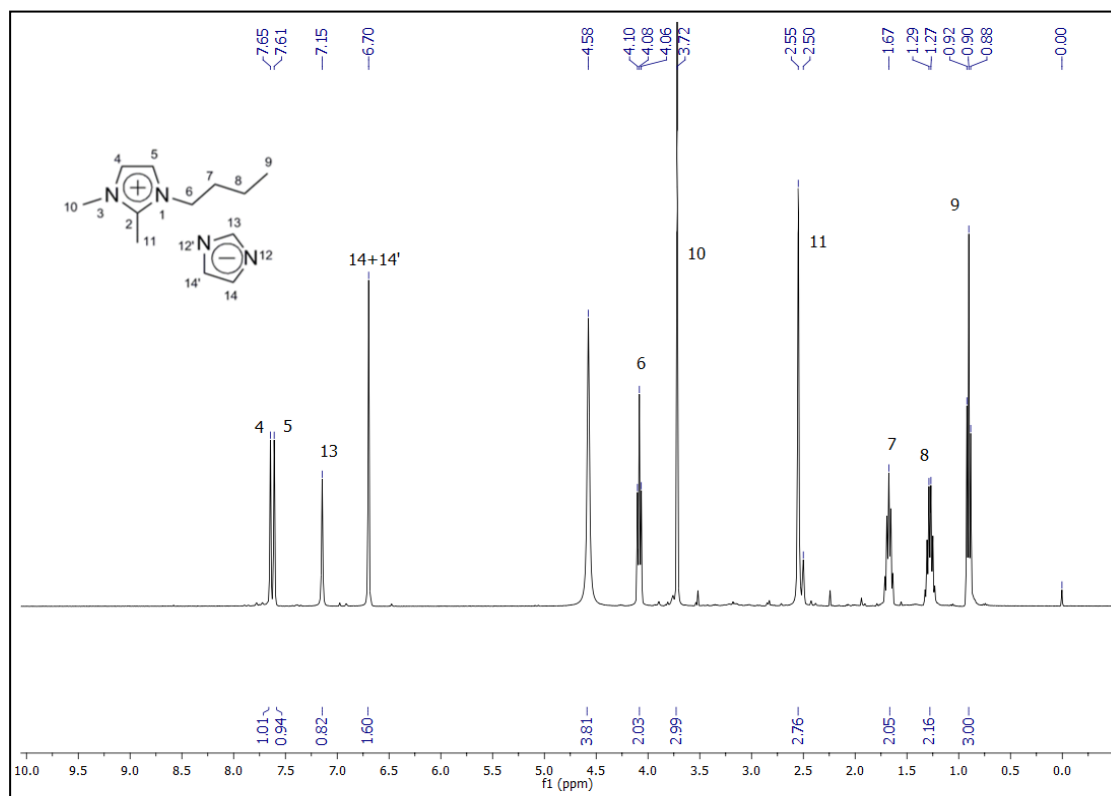
Apêndice 17 (i): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][Im] em D_2O (1 hora)



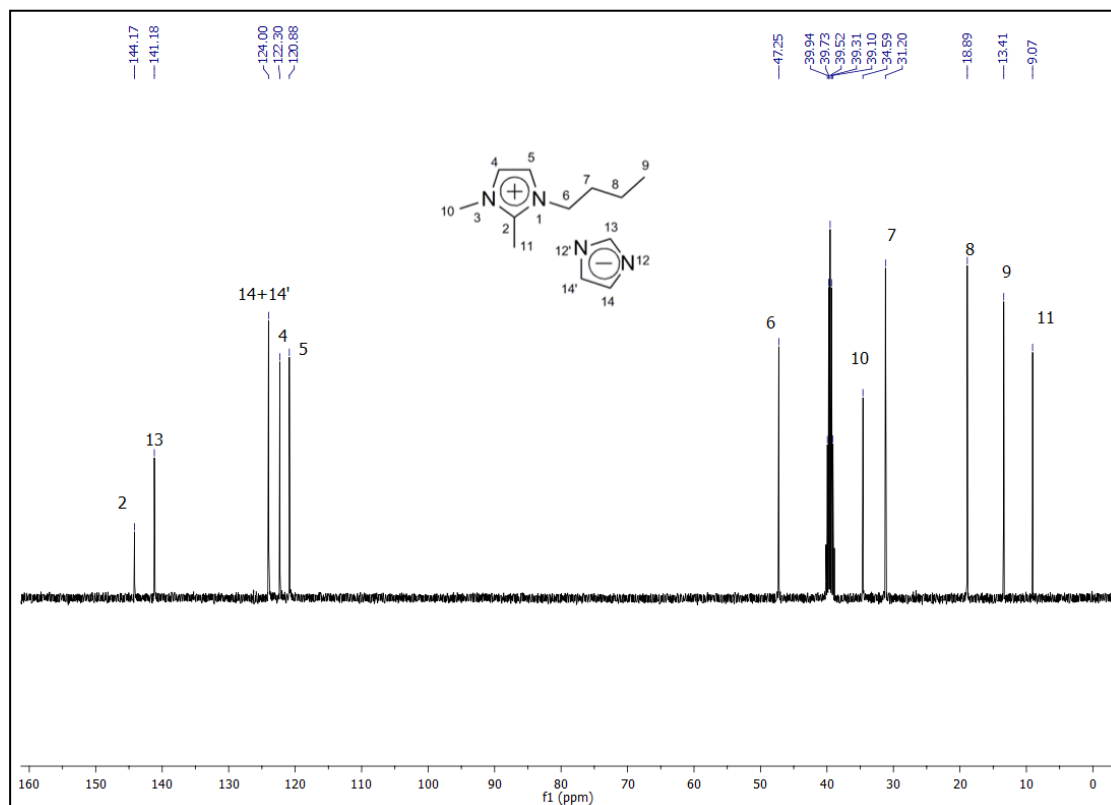
Apêndice 17 (j): Espectro de ^{13}C RMN para [BMMIm][Im] em D_2O (1 hora)



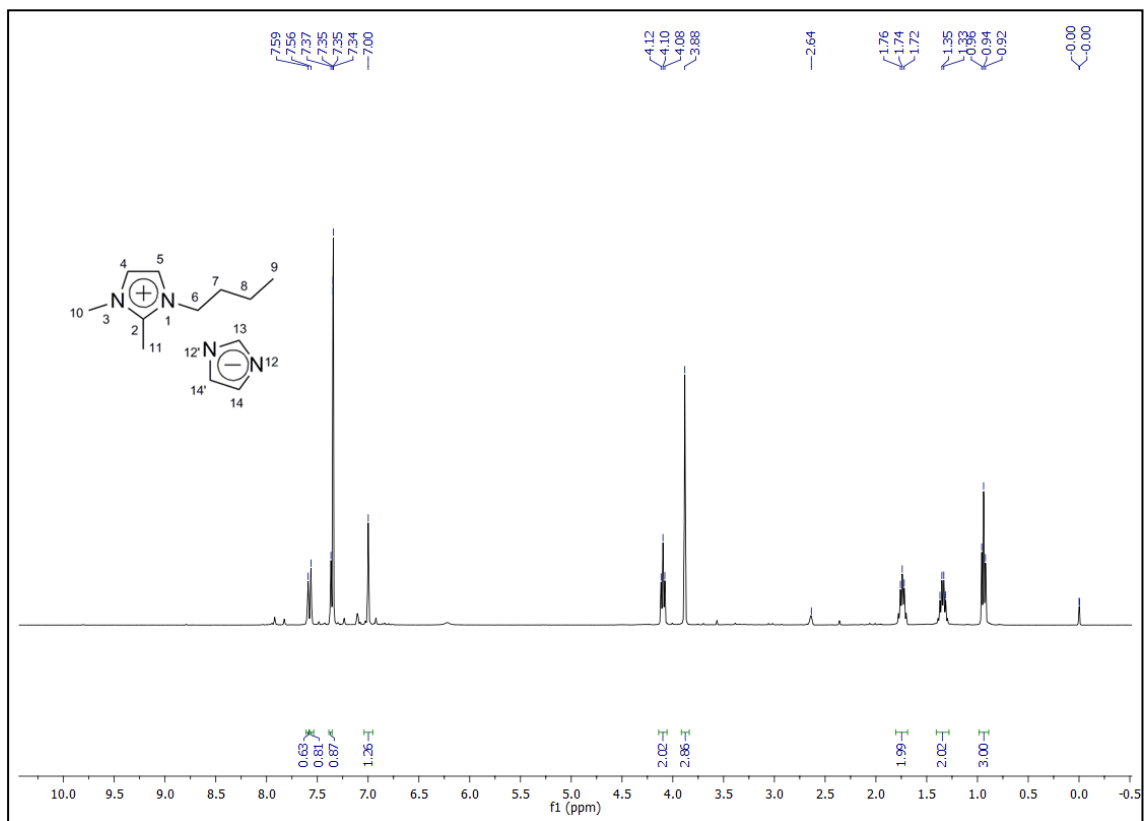
Apêndice 17 (k): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][Im] em DMSO (1 hora)



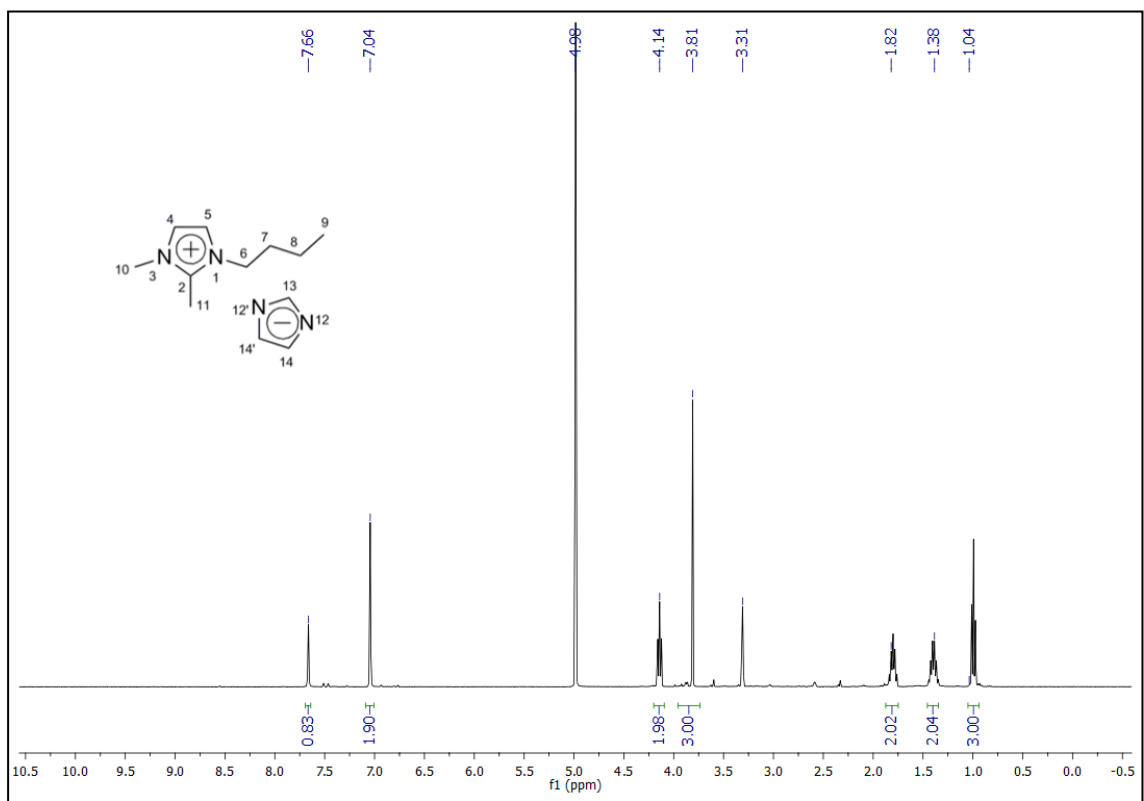
Apêndice 17 (l): Espectro de ^{13}C RMN para [BMMIm][Im] em DMSO (1 hora)



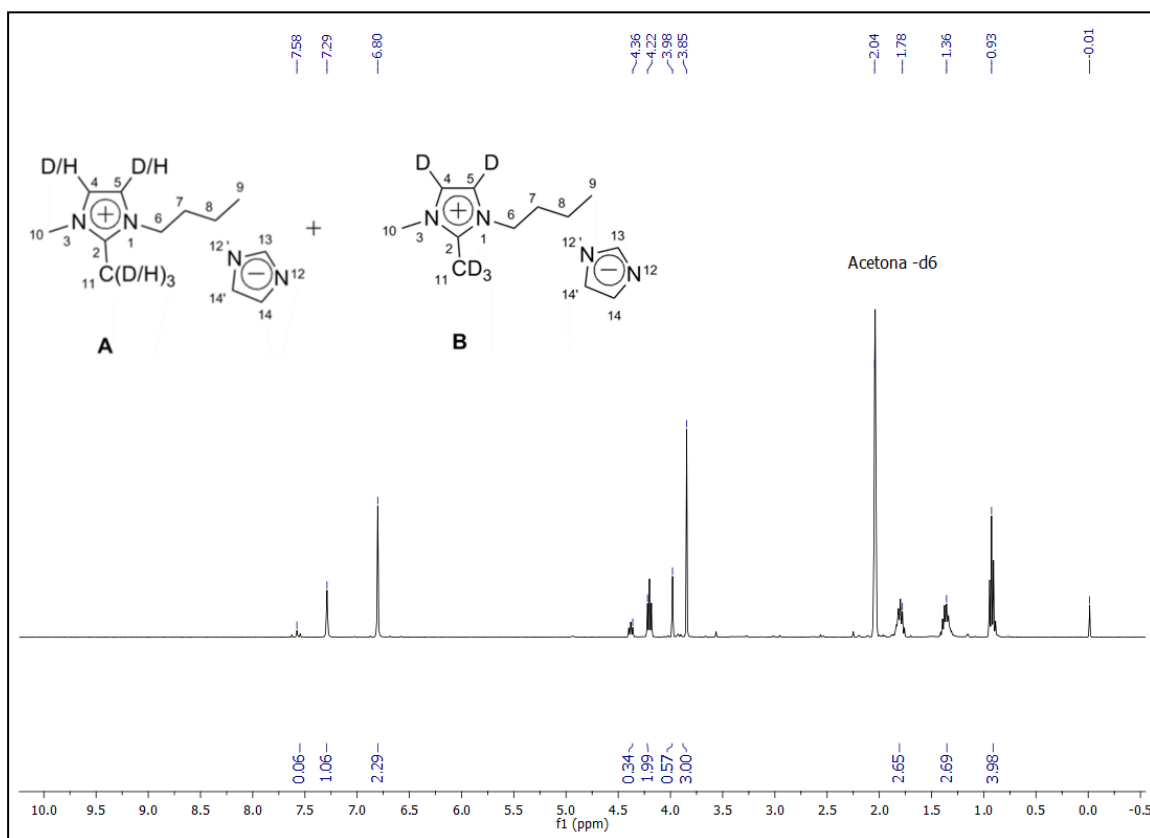
Apêndice 17 (m): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][Im] em CDCl_3 (72 horas)



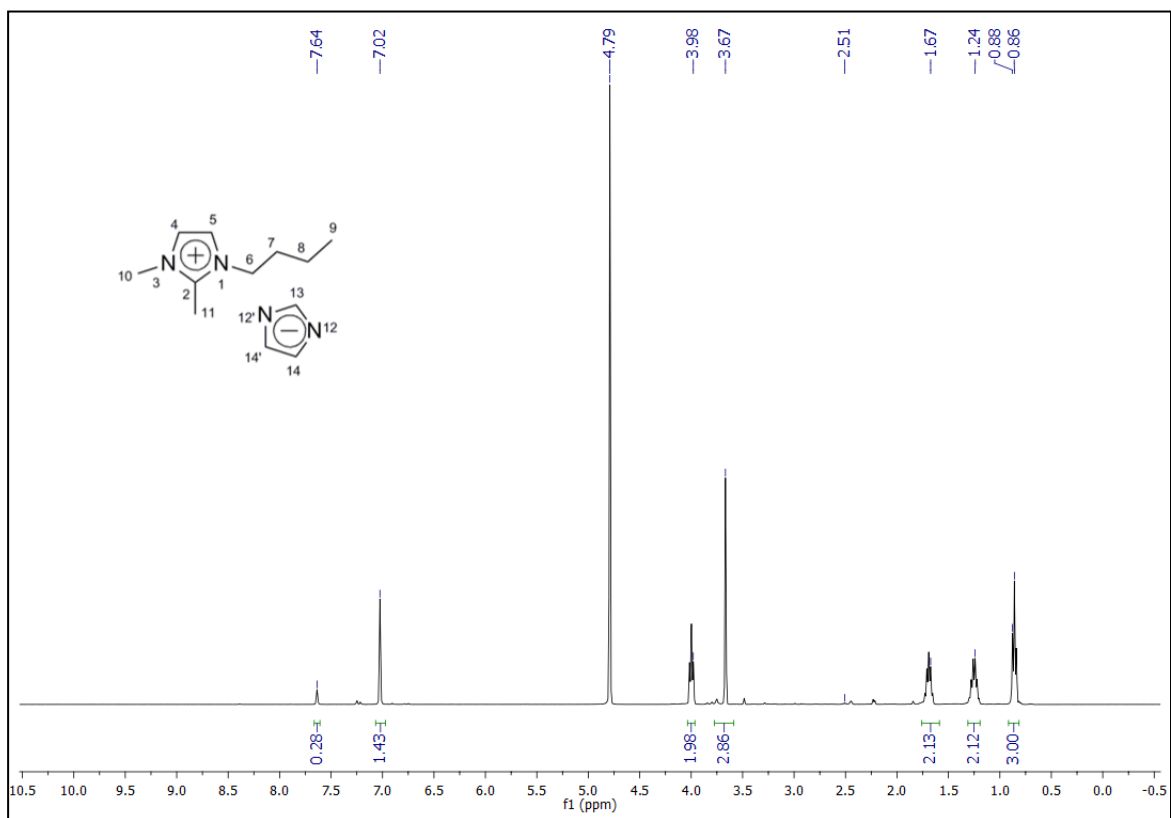
Apêndice 17 (n): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][Im] em CD_3OD (72 horas)



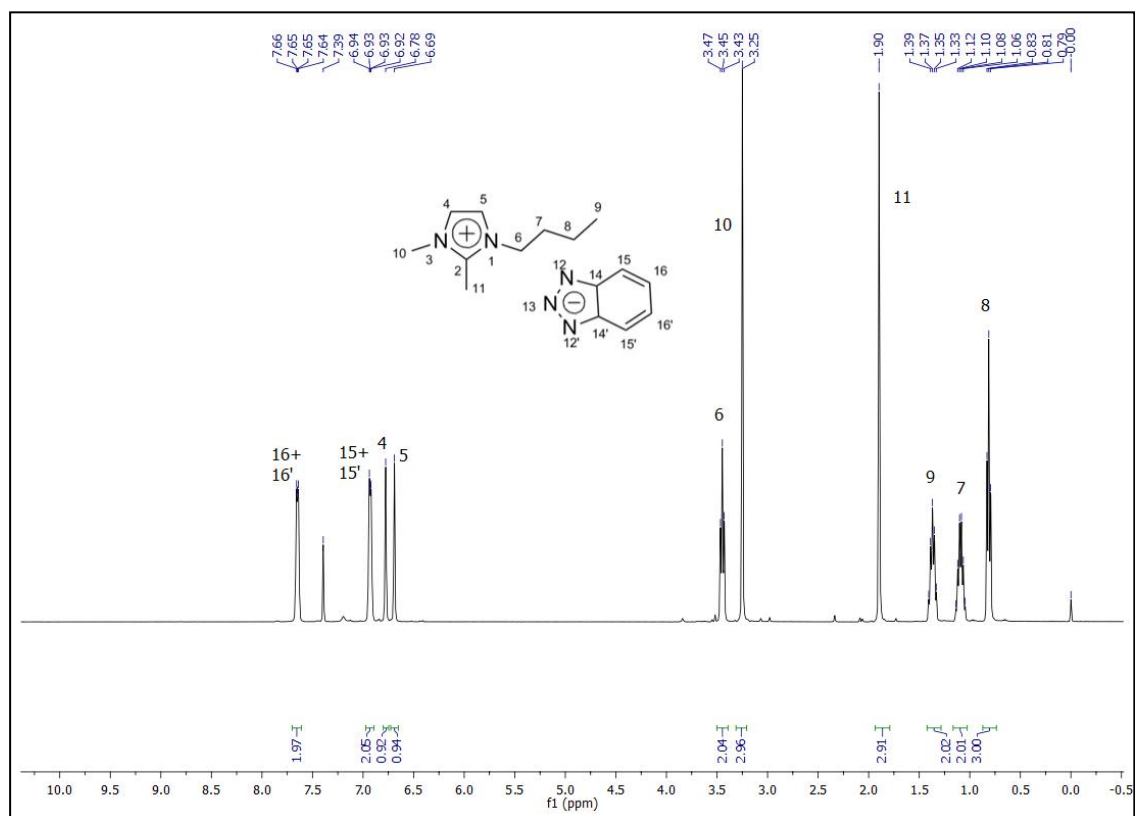
Apêndice 17 (o): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][Im] em Acetona- d_6 (72 horas)



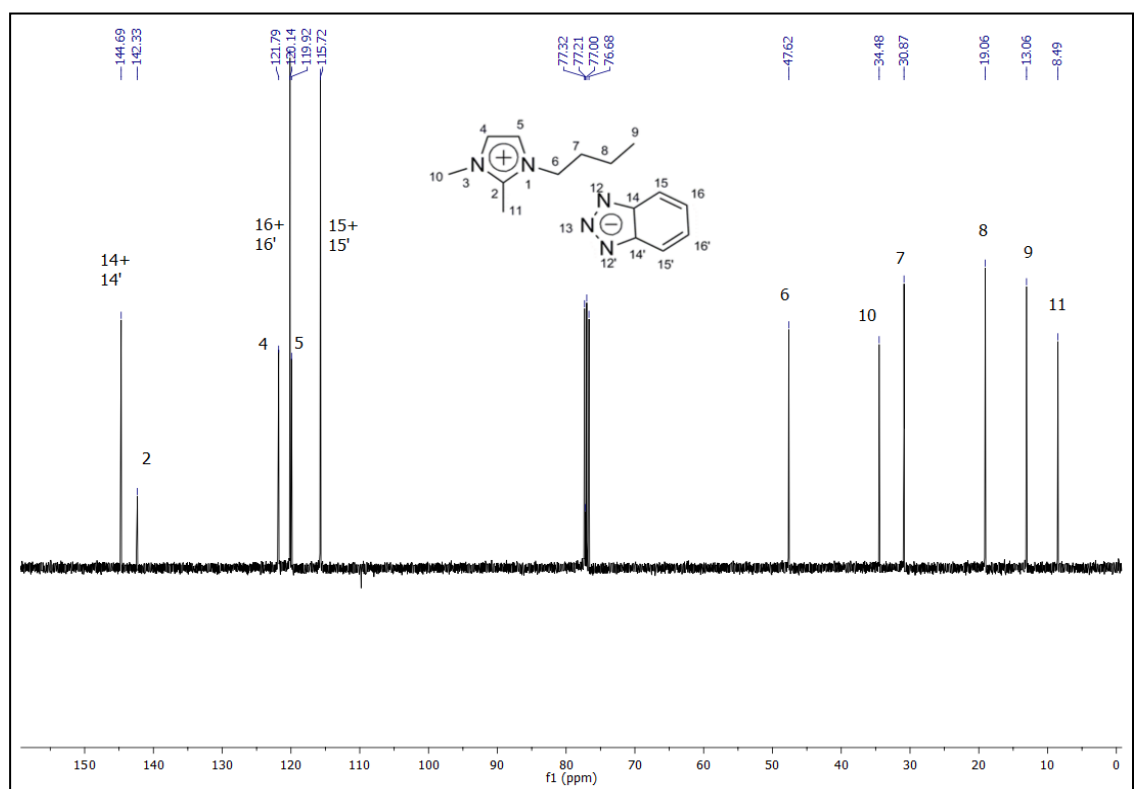
Apêndice 17 (p): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][Im] em D₂O (72 horas)



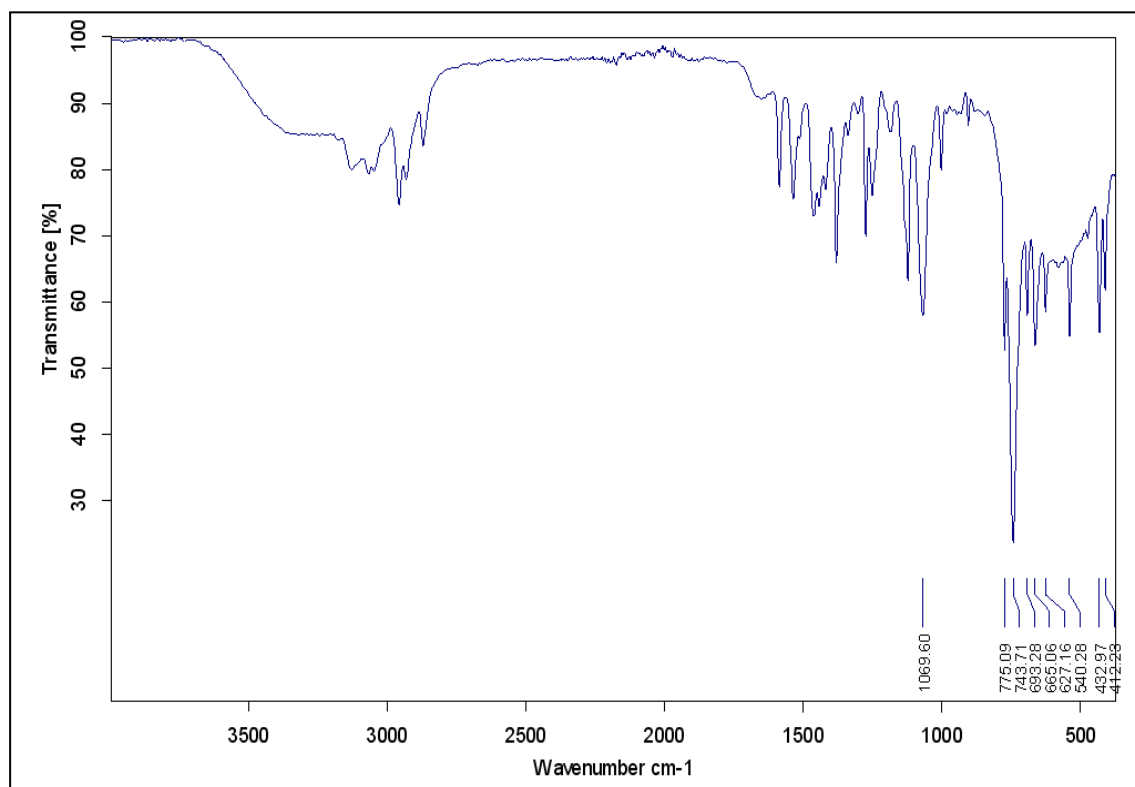
Apêndice 18 (a): Espectro de ^1H RMN para [BMMIm][bTri] em CDCl_3



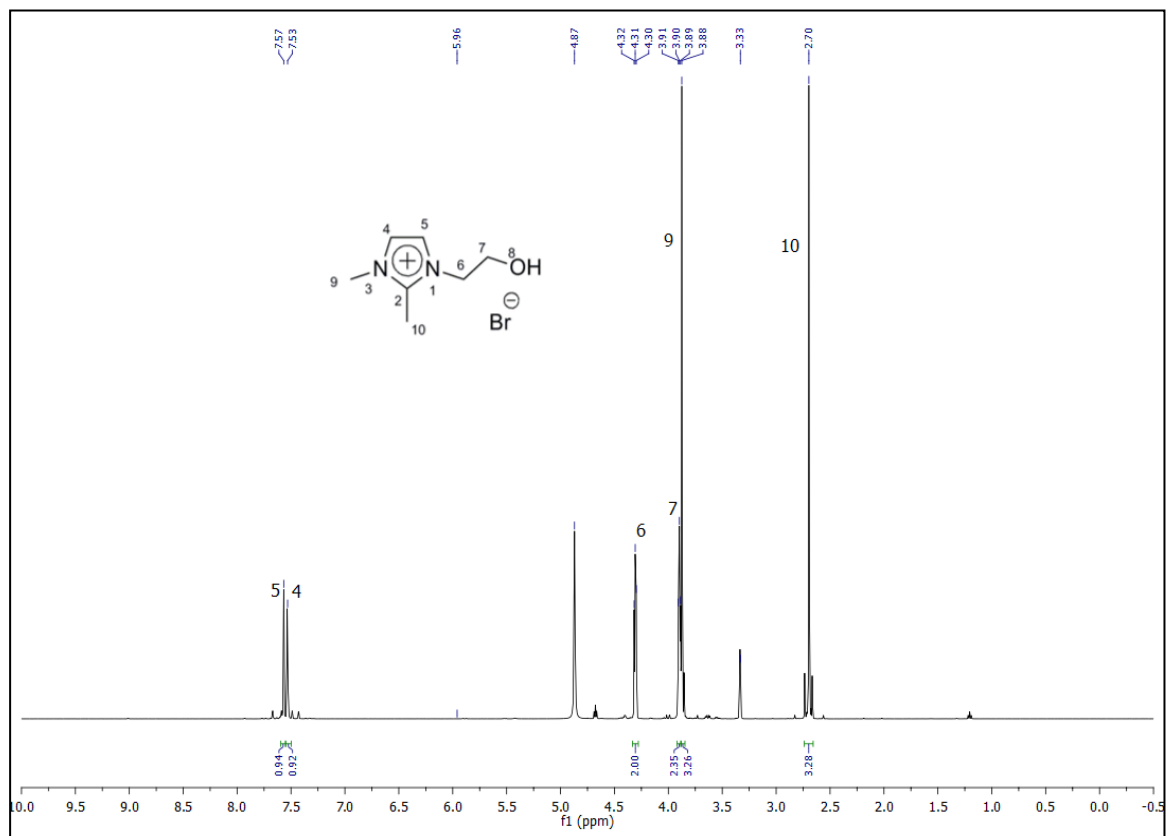
Apêndice 18 (b): Espectro de ^{13}C RMN para [BMMIm][bTri] em CDCl_3



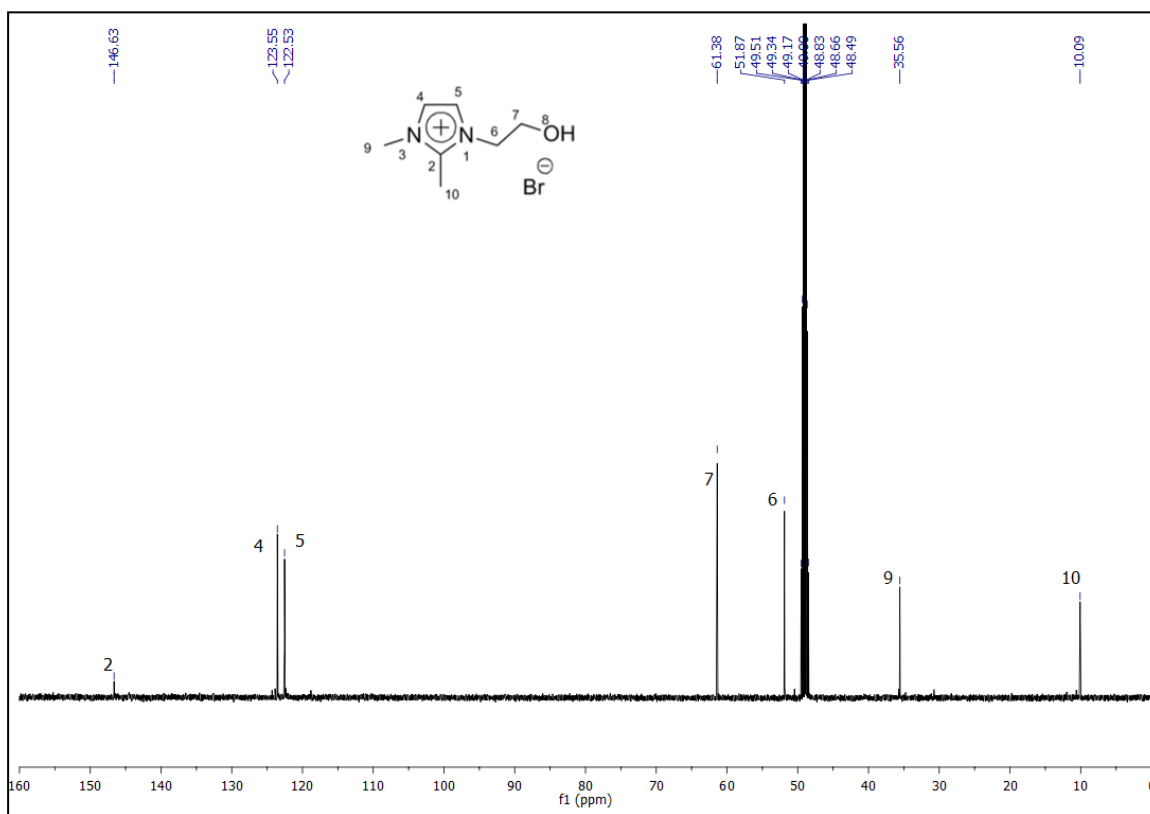
Apêndice 18 (c): Espectro de IV do [BMMIm][bTri]



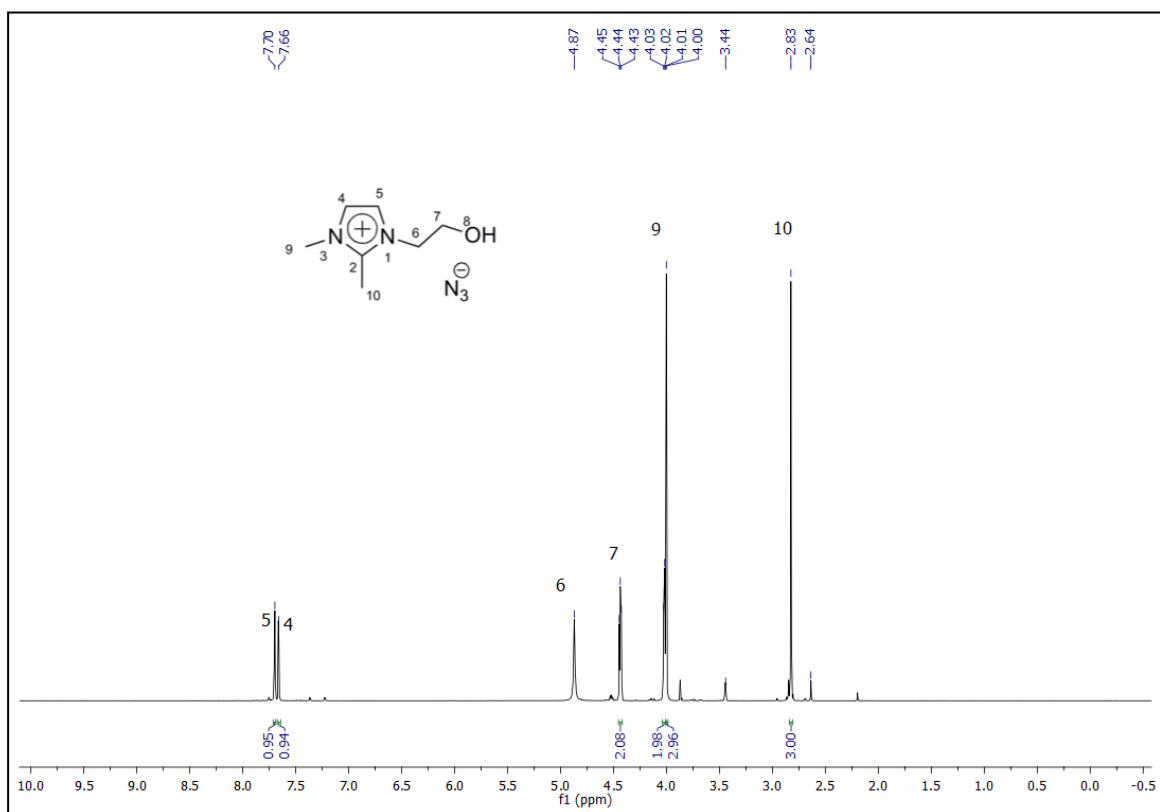
Apêndice 19 (a): Espectro de ¹H RMN para [HEMIm][Br] em CD₃OD



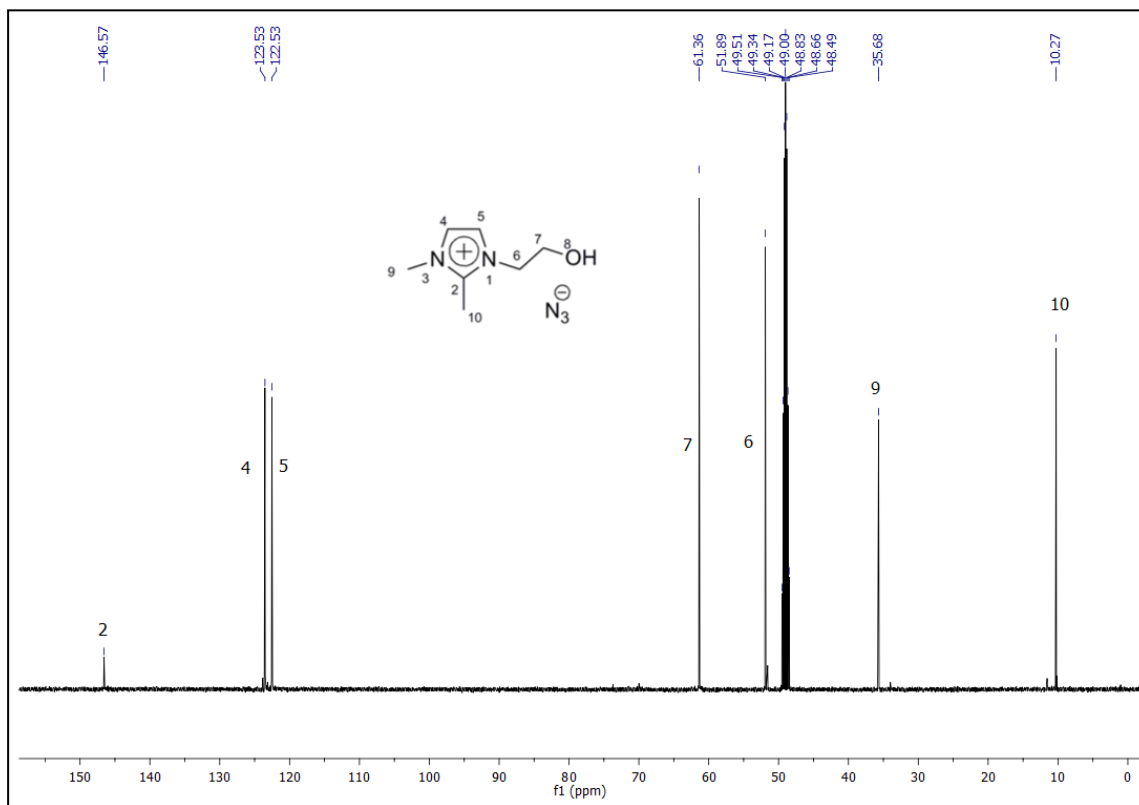
Apêndice 19 (b): Espectro de ^{13}C RMN para [HEMIm][Br] em CD_3OD



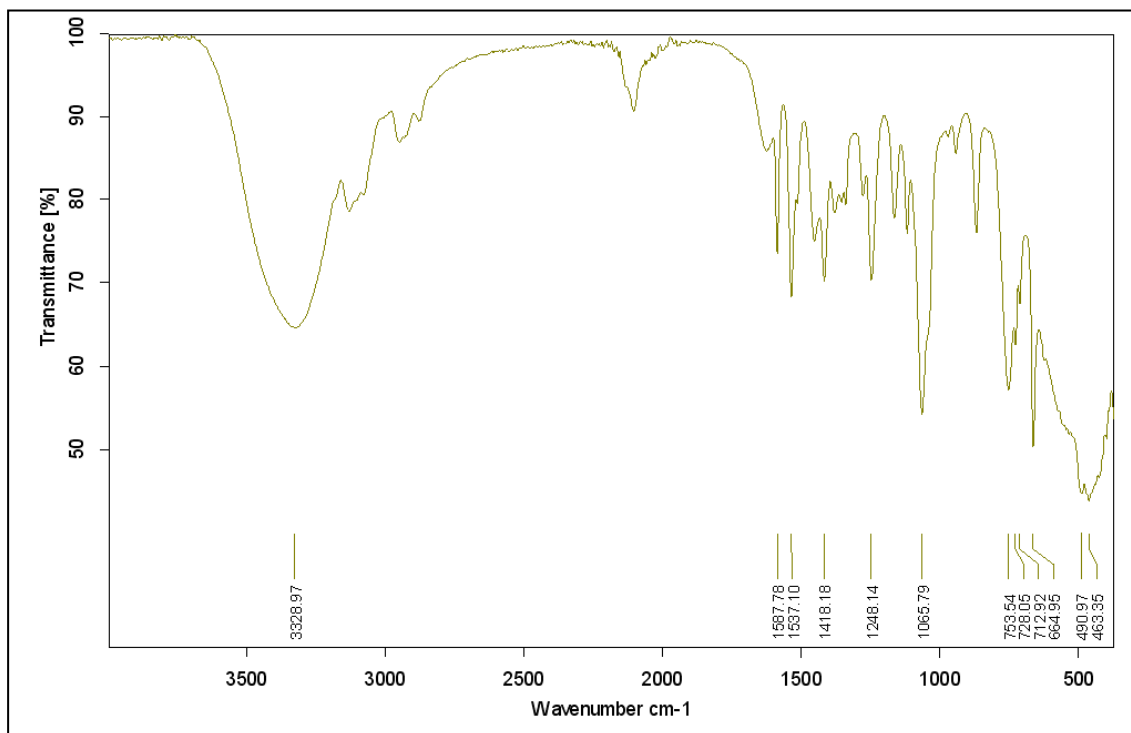
Apêndice 20 (a): Espectro de ^1H RMN para [HEMIm][N₃] em CD_3OD



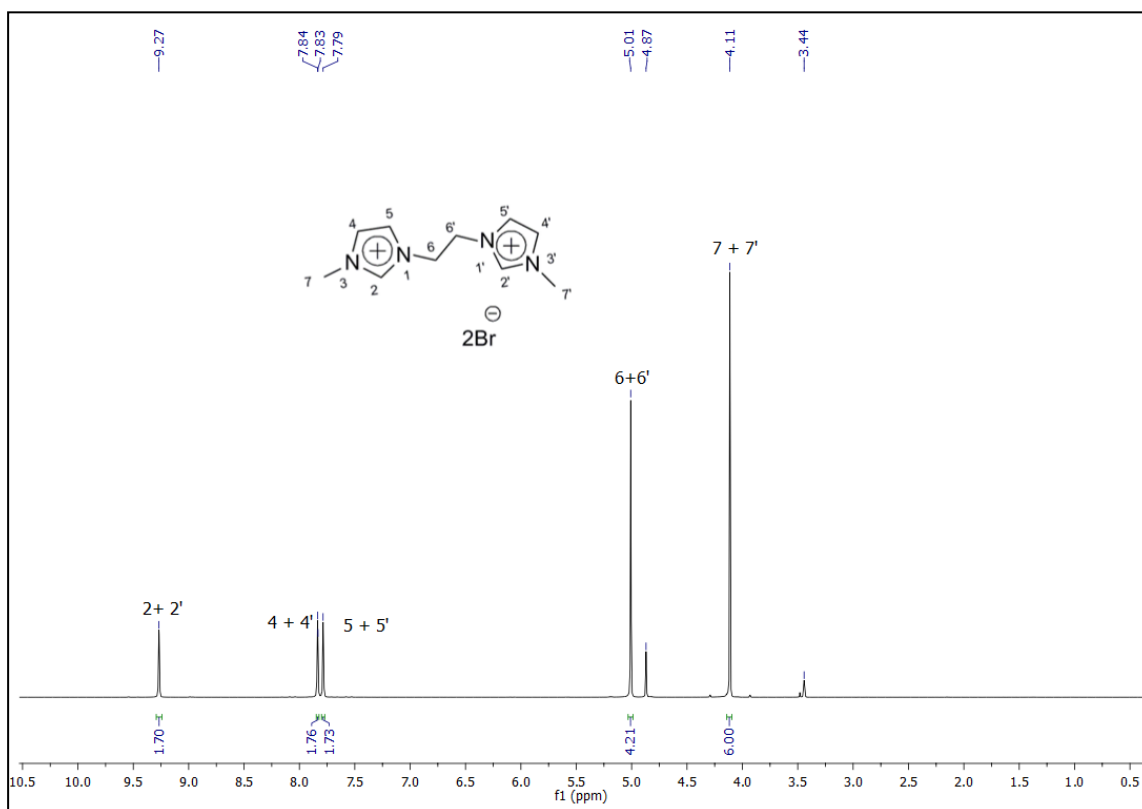
Apêndice 20 (b): Espectro de ^{13}C RMN para [HEMMIm][N₃] em CD₃OD



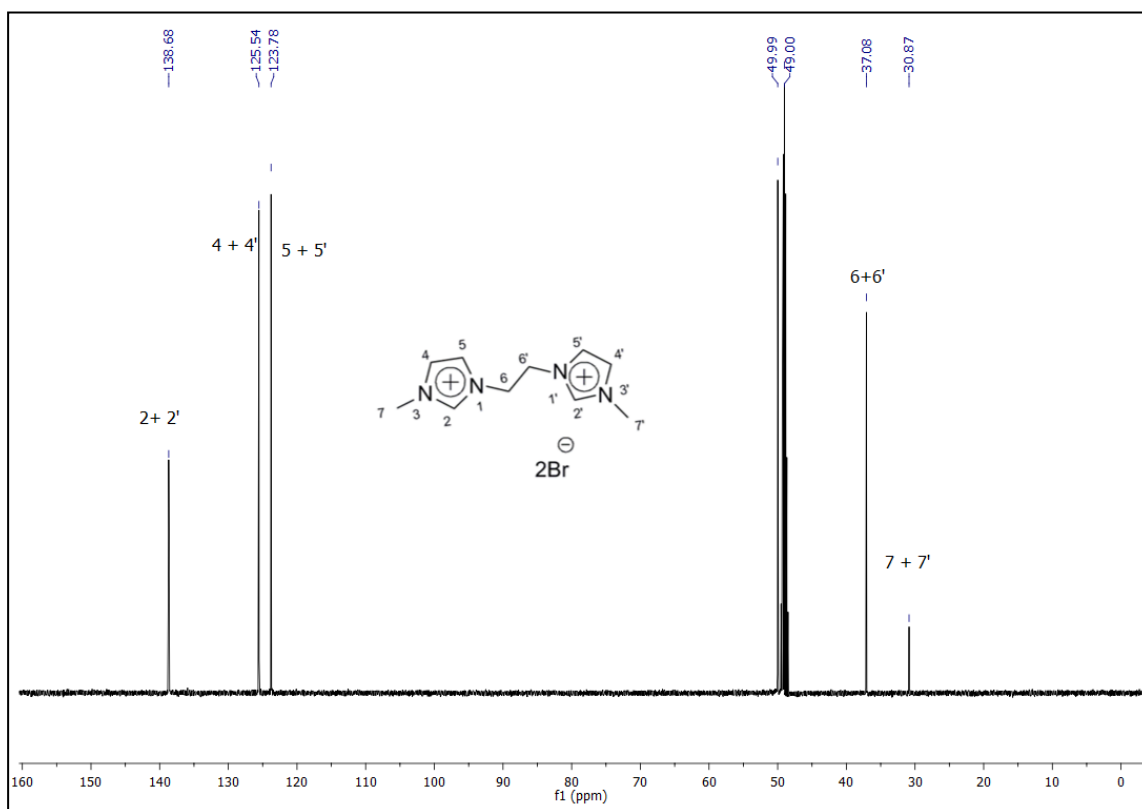
Apêndice 20 (C): Espectro de IV do [HEMMIm][N₃]



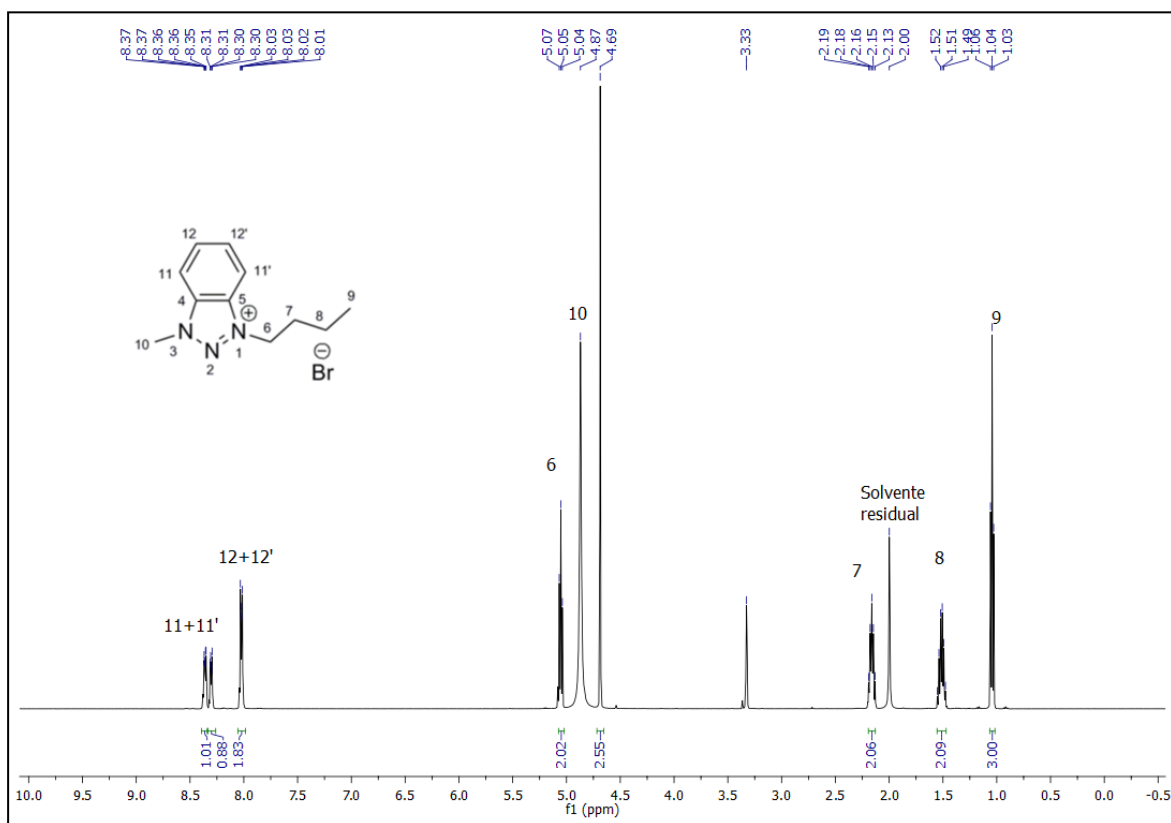
Apêndice 21 (a): Espectro de ^1H RMN para [bMEIm][Br] em CD_3OD



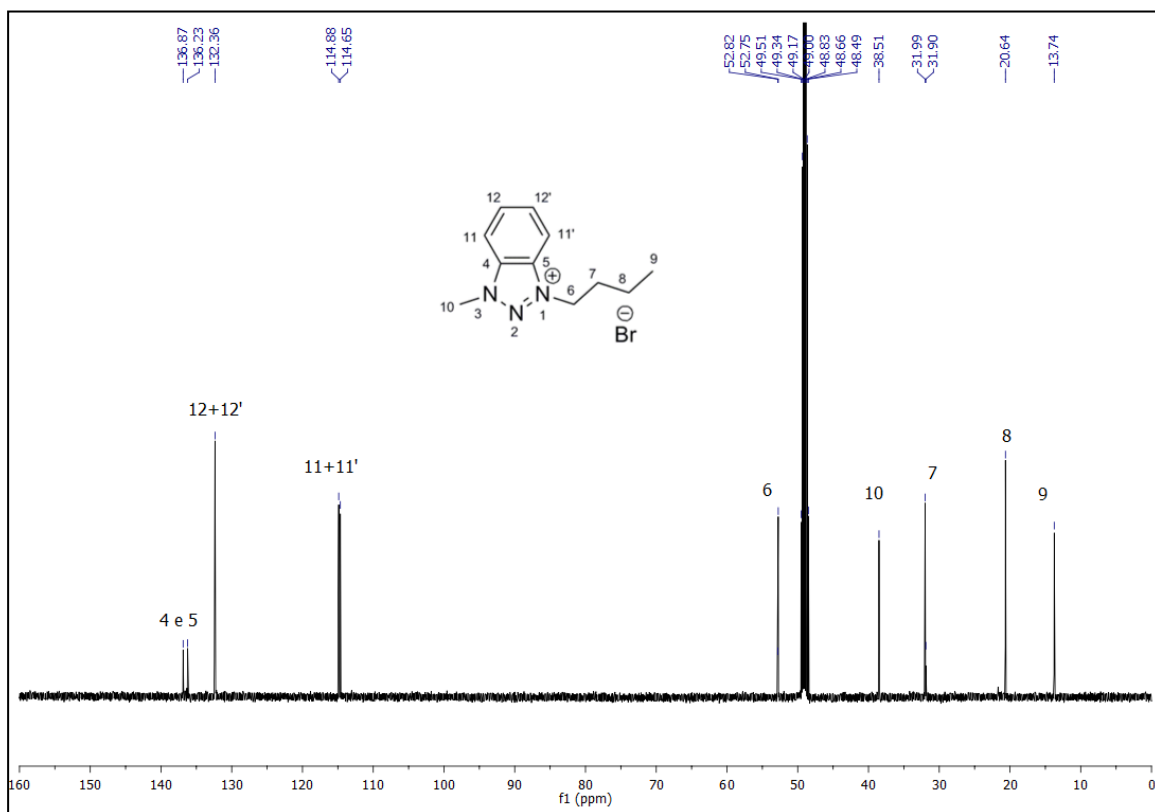
Apêndice 21 (b): Espectro de ^{13}C RMN para [bMEIm][Br] em CD_3OD



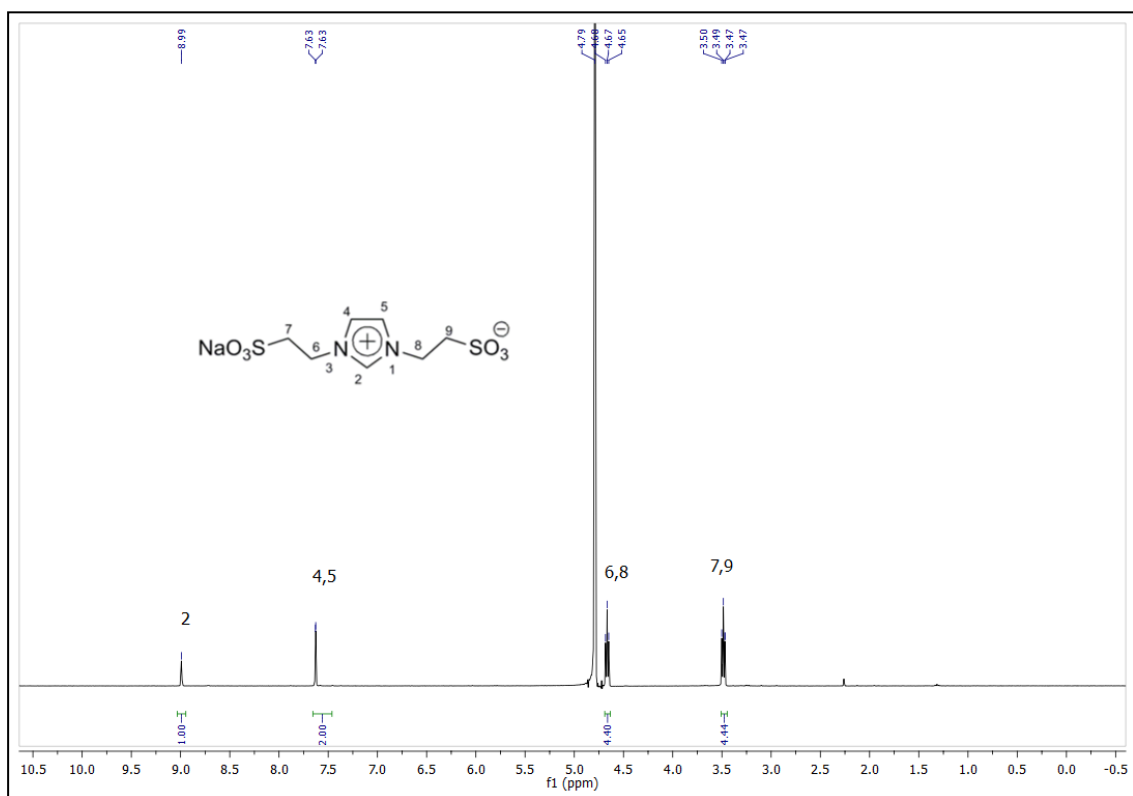
Apêndice 22 (a): Espectro de ^1H RMN para $[\text{BMbTr}][\text{Br}]$ em CD_3OD



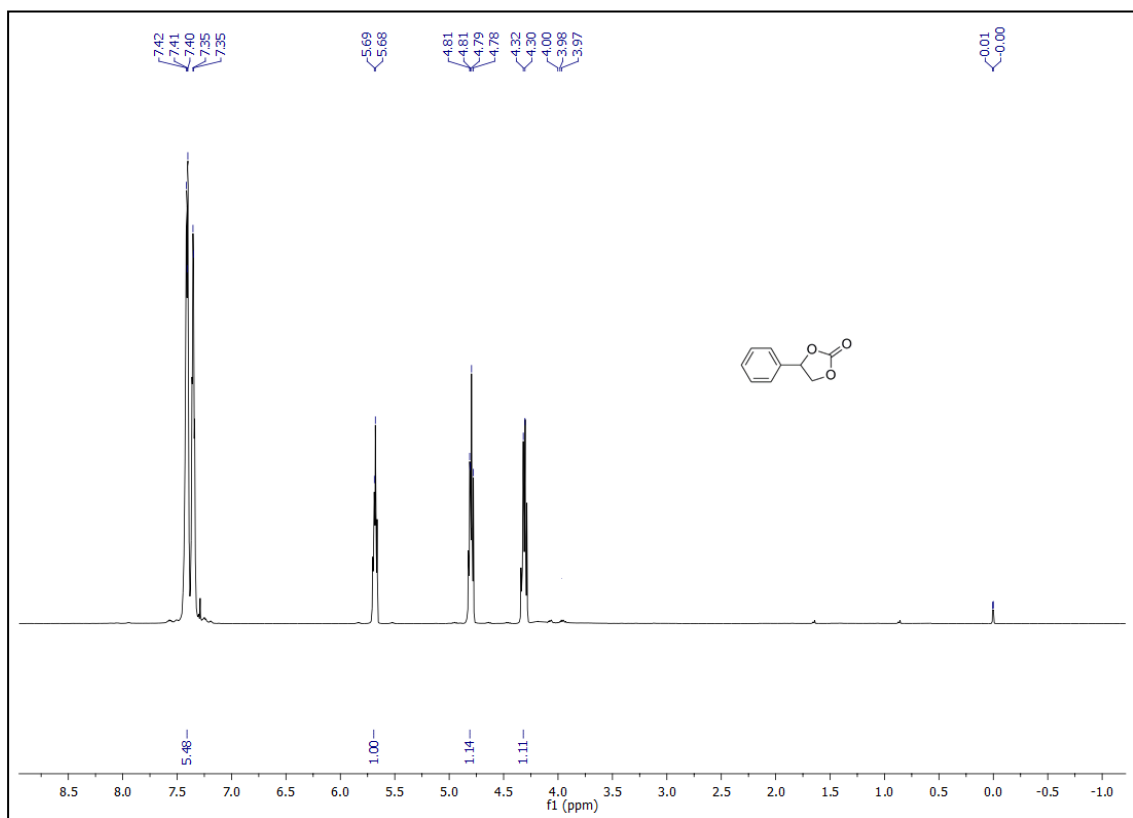
Apêndice 22 (b): Espectro de ^{13}C RMN para $[\text{BMbTr}][\text{Br}]$ em CD_3OD



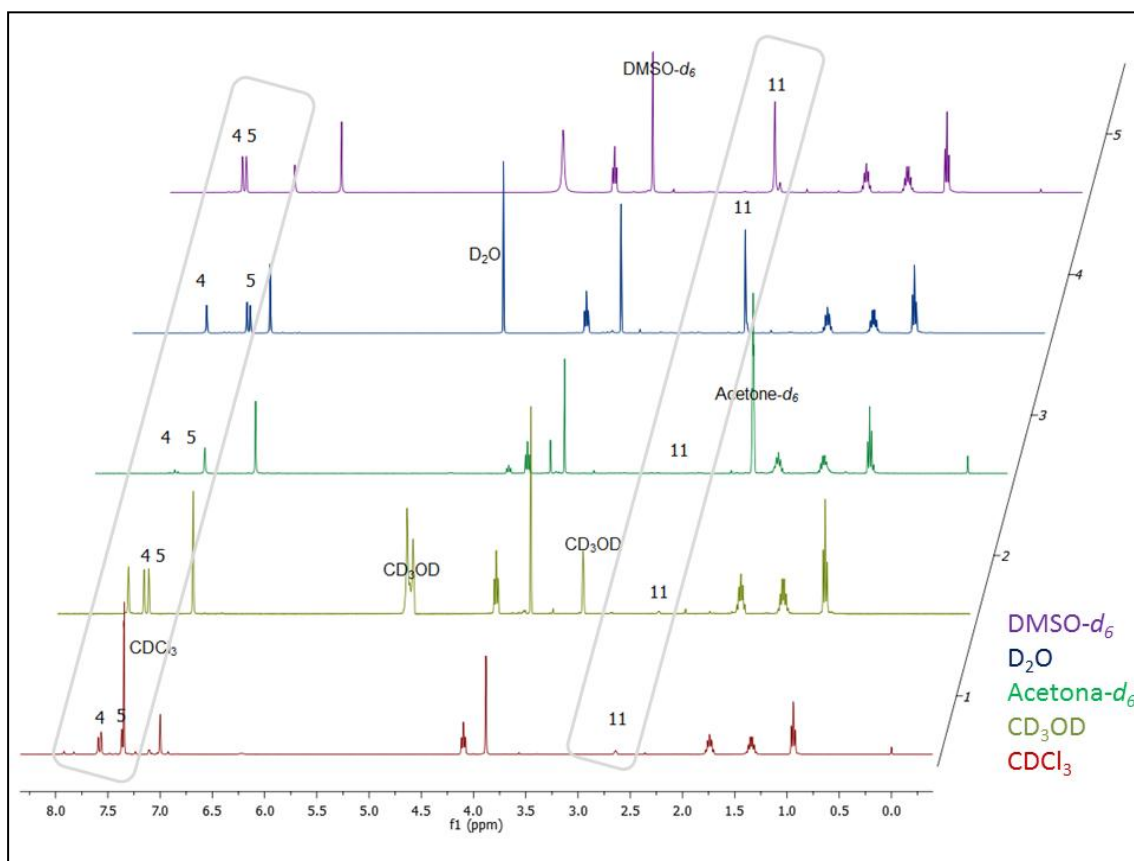
Apêndice 23: Espectro de ^1H RMN para $[\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{Im}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3]$ em D_2O



Apêndice 24: Espectro de ^1H RMN para carbonato cíclico (produto isolado) em CDCl_3

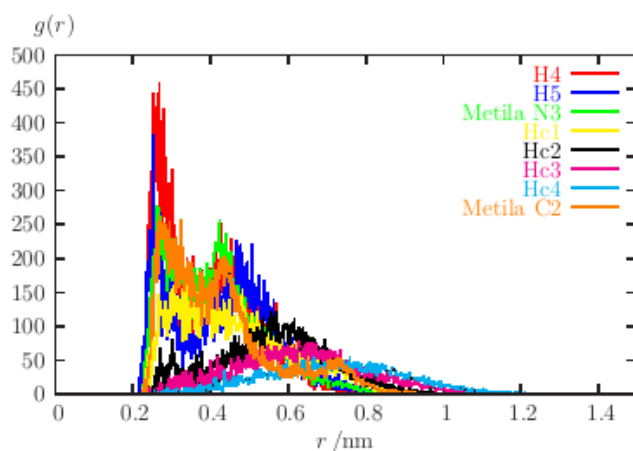


Apêndice 25. Espectros de ^1H RMN do [BMMIm][Im] em diferentes solventes em 1 hora.

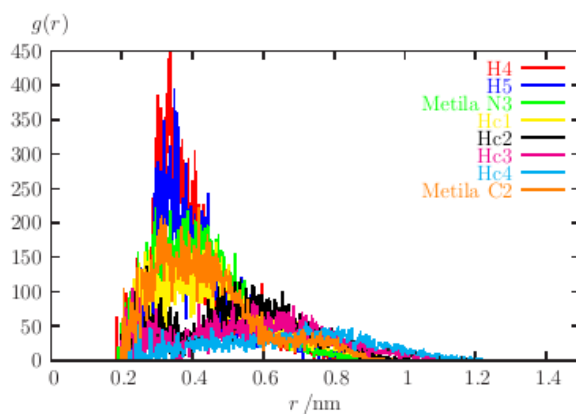


Apêndice 26. Gráficos de simulações das $g(r)$ entre LIs em diferentes solventes.[‡]

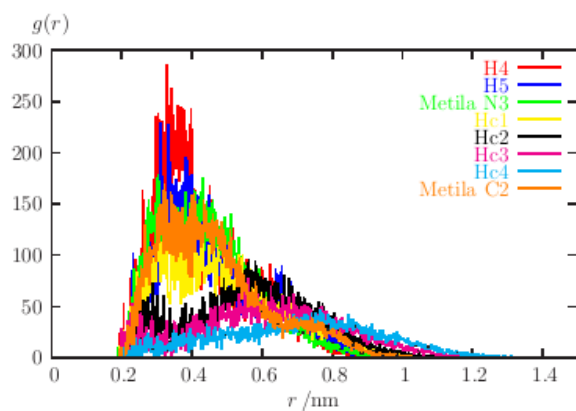
Apêndice 26 (a). Distribuição das distâncias para H do cátion [BMMIm] e N do ânion [Im].



Apêndice 26 (b). Distribuição das distâncias para H do cátion [BMMIm] e H2 do ânion [Im] em CHCl_3 .

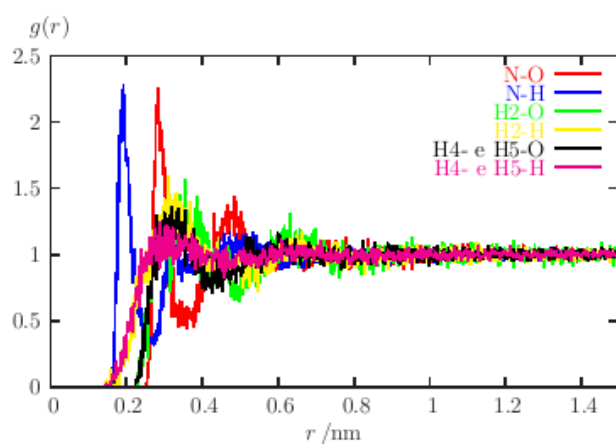


Apêndice 26 (c). Distribuição das distâncias para H do cátion [BMMIm] e H4/H5 do ânion [Im] em CHCl_3 .

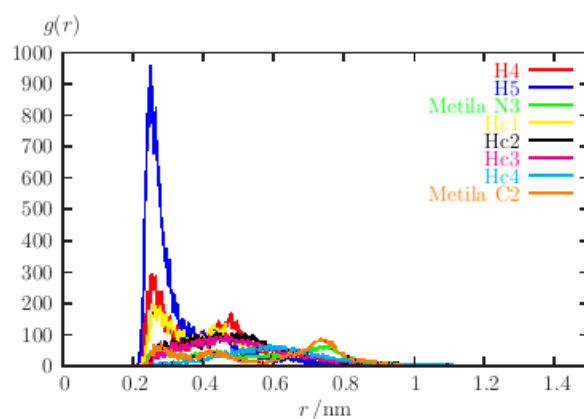


[‡] Onde: Metila N3 = C10; Hc1 = C6; Hc2 = C7; Hc3 = C8; Hc4 = C9; Metila C2 = C11.

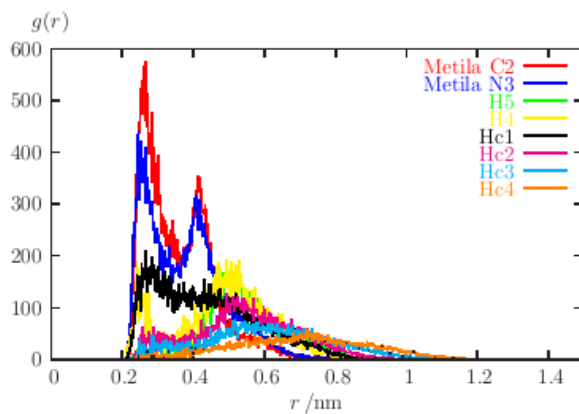
Apêndice 26 (d). Distribuição das distâncias entre átomos do ânion [Im] e da água.



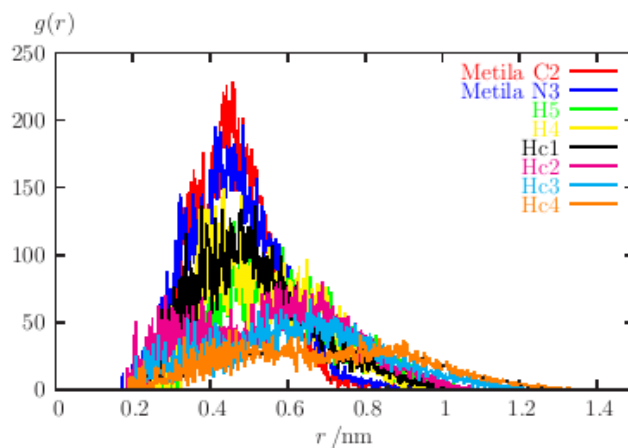
Apêndice 26 (e). Distribuição das distâncias entre H do cátion [BMMIm] e os N do ânion [Im] em DMSO.



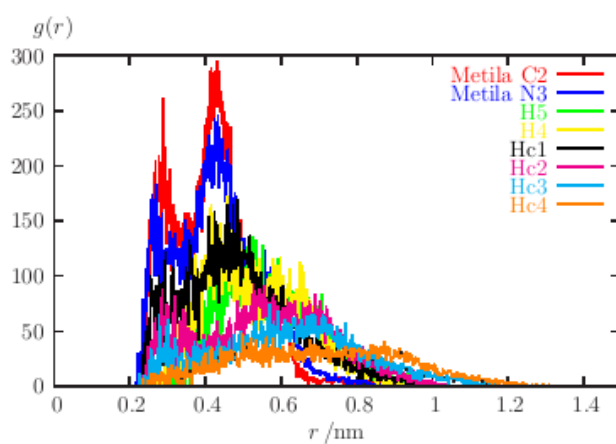
Apêndice 26 (f). Distribuição das distâncias entre H do cátion [BMMIm] e os O do grupo carboxilato do ânion [HCO₃] em CHCl₃.



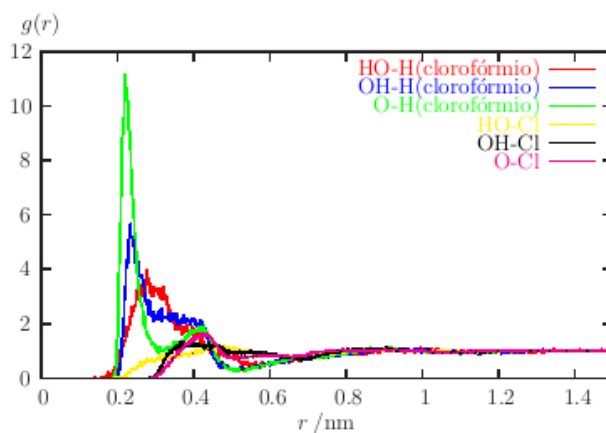
Apêndice 26 (g). Distribuição das distâncias entre H do cátion [BMMIm] e o H da hidroxila do ânion [HCO₃] em CHCl₃.



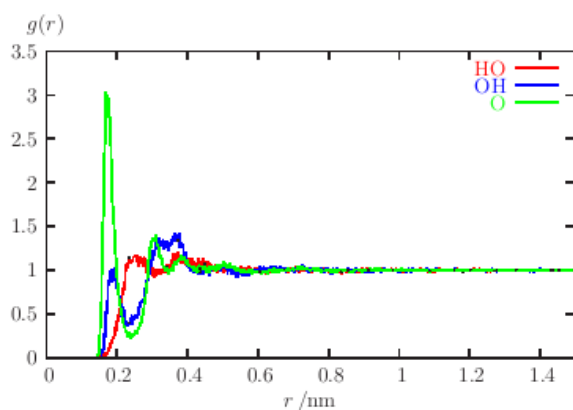
Apêndice 26 (h). Distribuição das distâncias entre H do cátion [BMMIm] e o O da hidroxila do ânion [HCO₃] em CHCl₃.



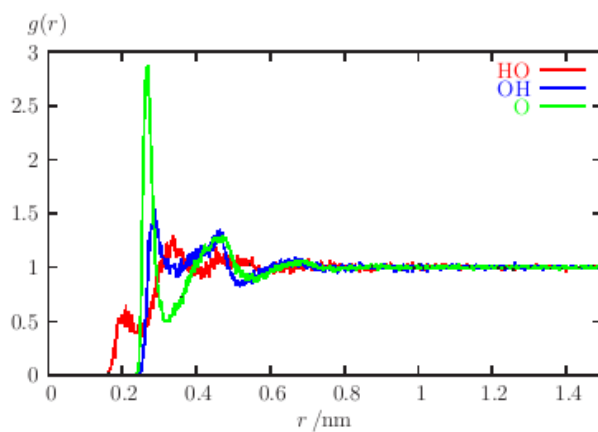
Apêndice 26 (i). Distribuição das distâncias entre átomos do ânion [HCO₃] e o H do CHCl₃.



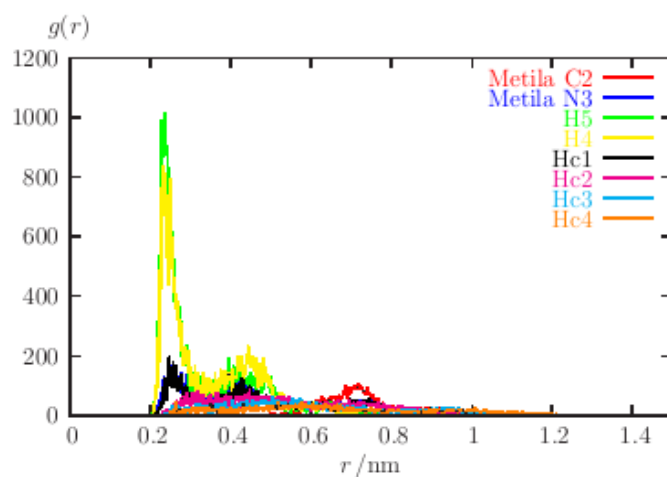
Apêndice 26 (j). Distribuição das distâncias entre átomos do ânion $[\text{HCO}_3^-]$ e o H da água.



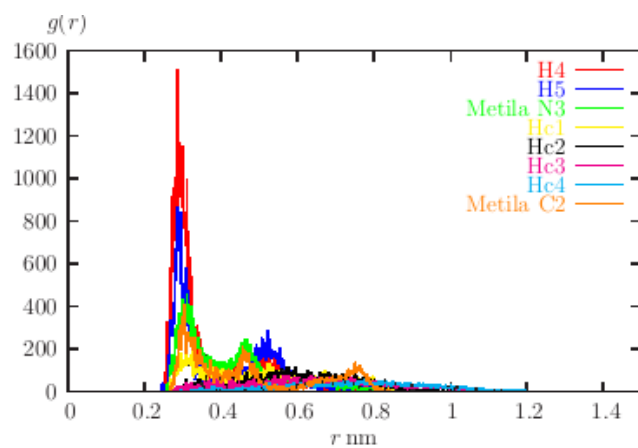
Apêndice 26 (k). Distribuição das distâncias entre átomos do ânion $[\text{HCO}_3^-]$ e o O da água.



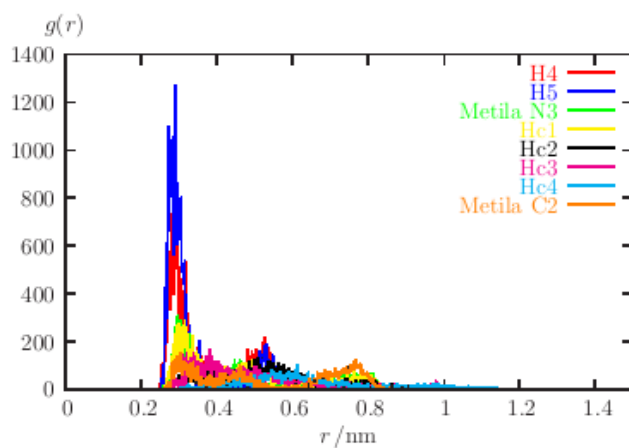
Apêndice 26 (l). Distribuição das distâncias entre H do cátion [BMMIm] e os O do grupo carboxilato do ânion $[\text{HCO}_3^-]$ em DMSO.



Apêndice 26 (m). Distribuição das distâncias entre H do cátion [BMMIm] e o ânion [Cl] em CHCl_3 .

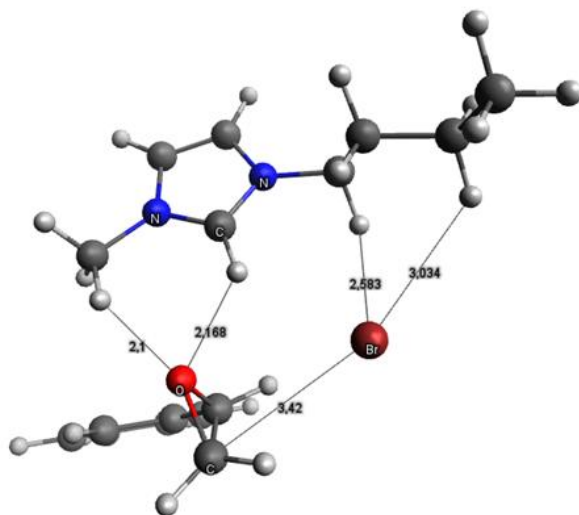


Apêndice 26 (m). Distribuição das distâncias entre H do cátion [BMMIm] e o ânion [Cl] em DMSO.

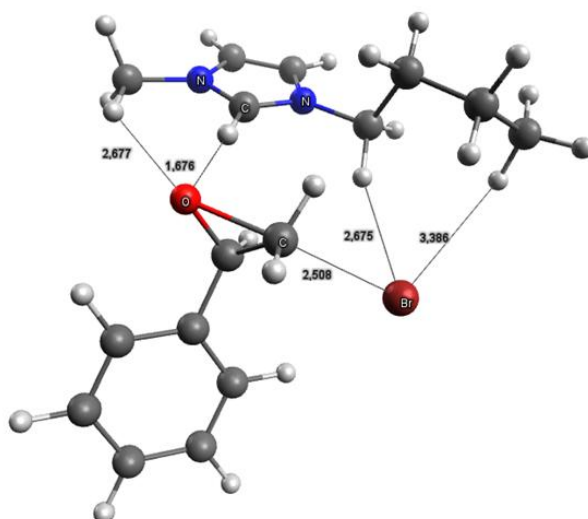


Apêndice 27. Espécies calculadas teoricamente para a reação de cicloadição em óxido de estireno.

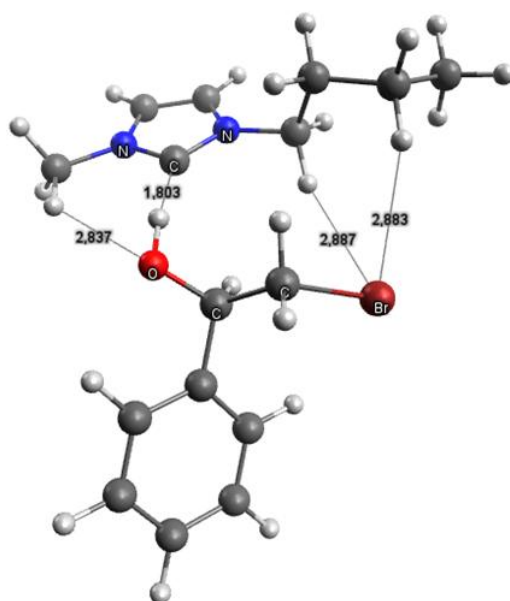
Complexo 1



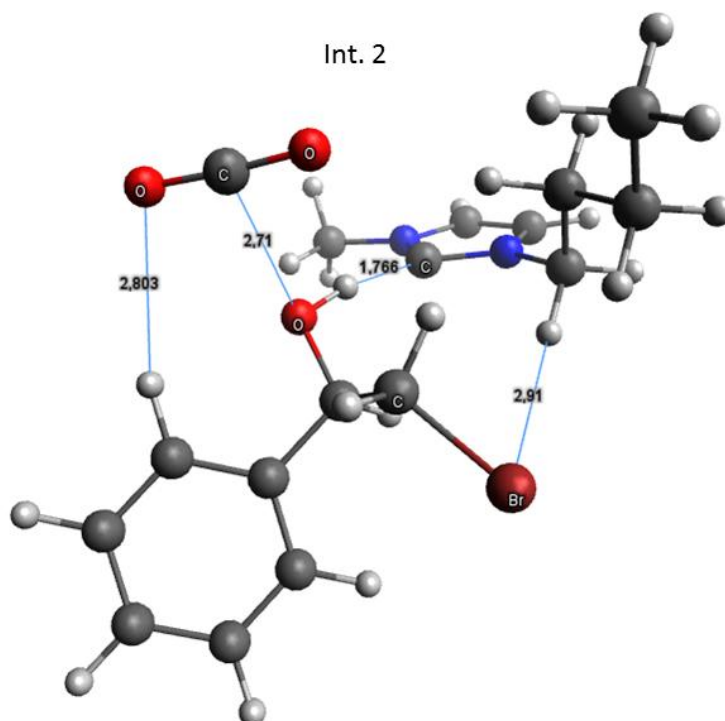
CA1



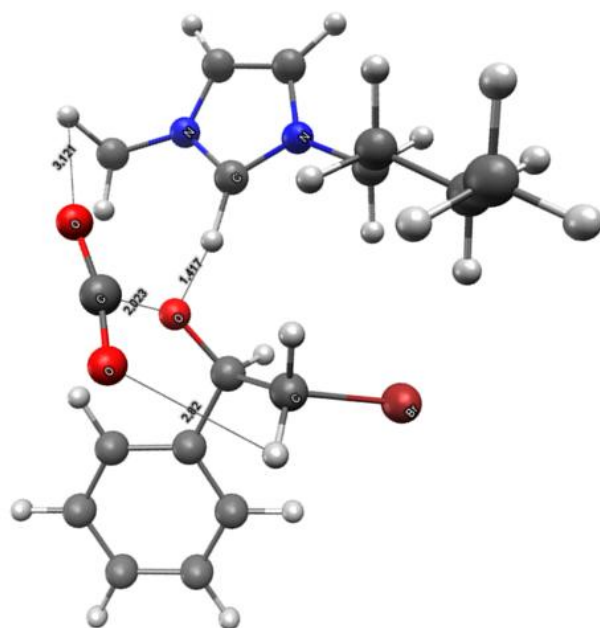
Int.1



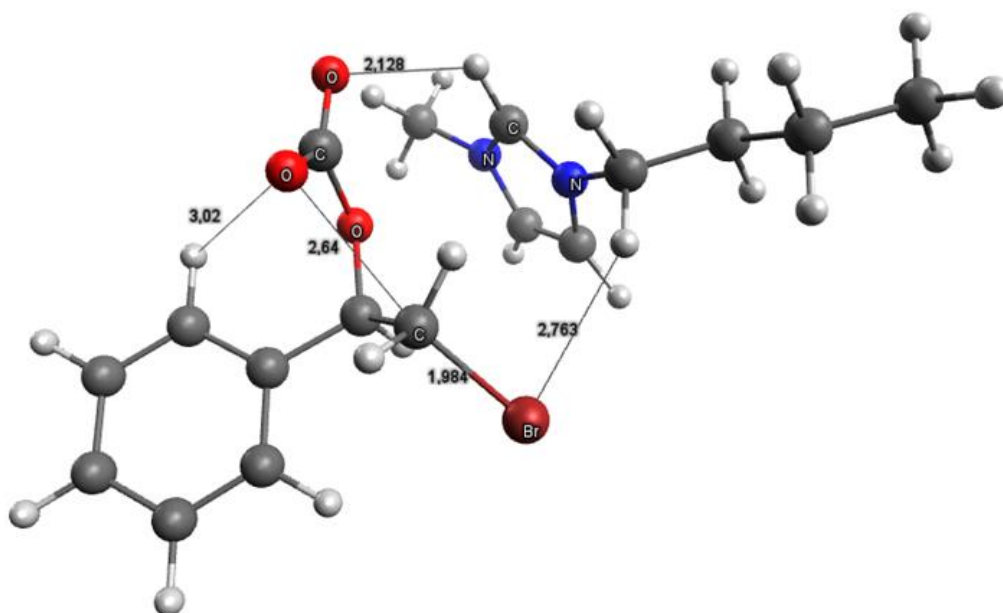
Int. 2



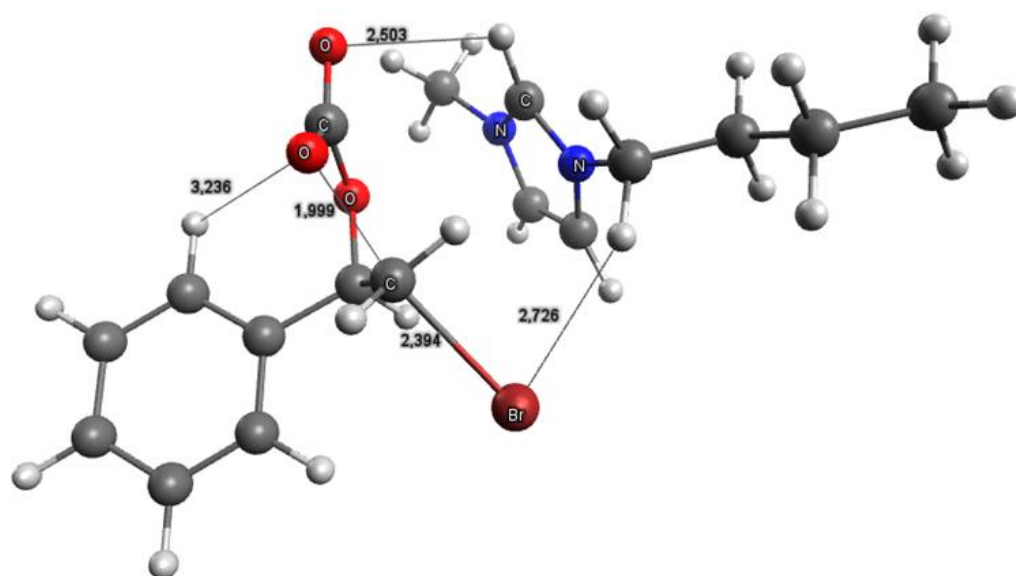
CA 2



Int.3



CA 3



Complexo 2

