

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

LABORATÓRIO DE REATIVIDADE E CATÁLISE

**SAIS FUNDIDOS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
UTILIZAÇÃO COMO SOLVENTES PARA
HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE OLEFINAS EM
SISTEMA BIFÁSICO**

Dissertação Apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química para Obtenção do
Título de Mestre em Química por

PAULO ANSELMO ZIANI SUAREZ

Engenheiro Químico

Porto Alegre, Agosto de 1996

INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRGS
BIBLIOTECA

QUI
F
541,128
S398
Digitalizar

*Não existe Ciência Pura e Aplicada:
existe a Ciência
e as aplicações da Ciência*

Louis Pasteur

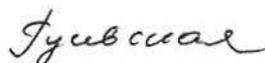
Aos meus pais,
irmãos e à minha vó.

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em defesa pública realizada no dia 10 de setembro de 1996.

ORIENTADOR: Prof. Dr. ROBERTO F. de SOUZA

CO-ORIENTADOR: Dra. SANDRA EINLOFT

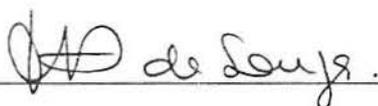
Banca Examinadora:



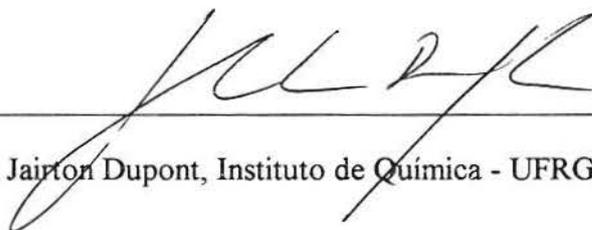
- Profa. Dra. Elena V. Gussevskaya, Departamento de Química - ICEX - UFMG



- Profa. Dra. Denise S. Azambuja, Instituto de Química - UFRGS



- Profa. Dra. Michèle O. de Souza, Instituto de Química - UFRGS



- Prof. Dr. Jairton Dupont, Instituto de Química - UFRGS

PRODUÇÃO CIENTÍFICA ORIUNDA DESTA DISSERTAÇÃO

A partir deste trabalho foram produzidos os seguintes artigos:

(1) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E.; Einloft, S.; Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polyhedron*. 1996, 15, 1217.

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

(2) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E.; Einloft, S.; Souza, R. F.; Dupont, J.; *Inorg. Chim. Acta*. 1996, no prelo.

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

(3) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E.; Einloft, S.; Souza, R. F.; Dupont, J.; submetido para publicação.

“SYNTHESIS AND PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF IONIC LIQUIDS BASED ON 1-N-BUTYL-3-METHYL IMIDAZOLIUM CATION”

(4) Suarez, P. A. Z.; Selbach, V. M.; Dullius, J. E.; Einloft, S.; Piatnicki, C. M. S.; Azambuja, D. S.; Souza, R. F.; Dupont, J.; *Electrochim. Acta*, aceito para publicação.

“ENLARGED ELETROCHEMICAL WINDOW IN DIALKYL-IMIDAZOLIUM CATION BASED ROOM TEMPERATURE AIR AND WATER STABLE MOLTEN SALTS”

Parte dos resultados foram apresentados em congressos nacionais como:

(1) Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; Souza, R. F. de; Dupont, J.; *In*: Resumos da 18^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, QI-160. Caxambú, MG, 30 de Maio a 2 de Junho de 1995.

“HIDROGENAÇÃO DE OLEFINAS EM MEIO BIFÁSICO”

(2) Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; Dullius, J.E.L.; Souza, R. F. de; Dupont, J.; *In*: Resumos da 19^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, CT-023. Poços de Caldas, MG, 27 a 30 de Maio de 1996.

“HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE OLEFINAS EM MEIO BIFÁSICO USANDO COMPLEXOS DE Ru(II)”

(3) Einloft, S.; Suarez, P. A. Z.; Dullius, J.E.L.; Souza, R. F. de; Dupont, J.; *In* Resumos da 19^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, FQ-040. Poços de Caldas, MG, 27 a 30 de Maio de 1996.

“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS”

AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Dr. Roberto F. de Souza pela orientação, discussões, apoio e amizade sempre demonstrada.

À Dra. Sandra Einloft e ao Prof. Dr. Jairton Dupont pelas frutíferas discussões, apoio e amizade.

Às minhas caras colegas e amigas Jeane E. L. Dullius e Silvana M. Silva pela ajuda e apoio durante a elaboração deste trabalho.

Ao laboratório de eletroquímica, em especial à Profa. Dra. Denise S. Azambuja e à Profa. Dra. Clarisse Piatnicki, pela ajuda nas análises eletroquímicas e discussões.

À Profa. Dra. Elena V. Gussevskaya, à Profa. Dra. Denise S. Azambuja, à Profa. Dra. Michèle O. de Souza e ao Prof. Dr. Jairton Dupont por aceitarem participar na banca examinadora.

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

Aos professores e aos colegas do Grupo de Catálise pelas discussões e apoio.

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

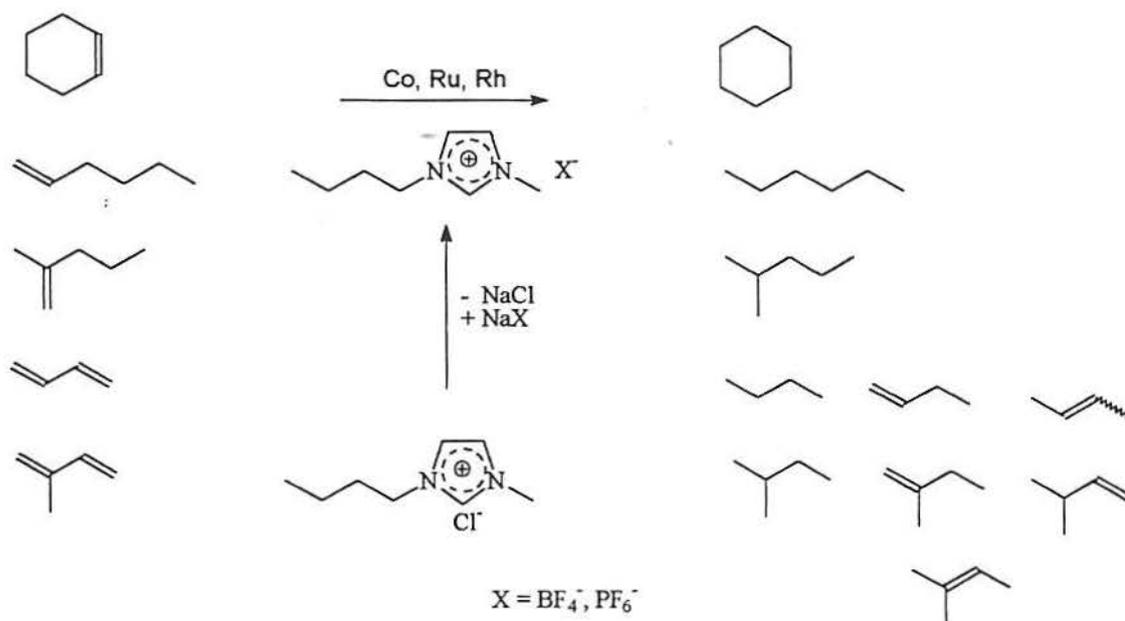
À PETROBRÁS, por acreditar e incentivar à pesquisa científica e tecnológica e em particular pela bolsa concedida, que viabilizou este trabalho.

RESUMO

Este trabalho teve como principal objetivo delimitar o potencial tecnológico do uso de líquidos iônicos, também conhecidos por sais fundidos, como solventes na hidrogenação catalítica bifásica de mono e di-olefinas.

Os novos sais fundidos BMI.BPh₄, BMI.BF₄, BMI.PF₆ e BMI.CF₃SO₄, onde BMI representa o cátion 1-butil-3-metil-imidazol, foram sintetizados e caracterizados por IV, ¹H RMN e ¹³C RMN e difração de raios-X no caso do sal BMI.BPh₄. Para os sais BMI.BF₄, BMI.PF₆ e BMI.CF₃SO₄ foram determinadas suas propriedades físico-químicas, como a densidade, a viscosidade e a condutividade elétrica. Para os líquidos iônicos BMI.BF₄ e BMI.PF₆ também foram estudados os potenciais de redução e oxidação, determinando-se janelas eletroquímicas de até 7 V.

Foram estudados sistemas catalíticos empregando como catalisadores os complexos RhCl(PPh₃)₃, Ru(PPh₃)₃Cl₂ e K₃Co(CN)₅ dissolvidos no novo sal fundido BMI.BF₄ na hidrogenação de ciclo-hexeno, 1-hexeno, 2-metil-1-penteno, 2-metil-1-3-butadieno e 1-3-butadieno. Com di-olefinas conjugadas o rutênio apresenta alta atividade e baixa seletividade, enquanto que o cobalto demonstrou ser moderadamente ativo porém altamente seletivo, permitindo a preparação de 1-buteno a partir de 1-3-butadieno.



SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL.....	1
BIBLIOGRAFIA	5
Capítulo 1- Sais Fundidos: Síntese e Caracterização.....	6
1.1- INTRODUÇÃO: SAIS FUNDIDOS.....	7
1.1.1 - Estrutura e Caracterização dos Sais Fundidos	9
1.2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	14
1.2.1- Preparação de Solventes	14
1.2.1.2- Secagem de Acetonitrila.....	14
1.2.1.1- Secagem de Acetona.....	14
1.2.1.3- Secagem de Tolueno.....	14
1.2.2- Preparação Reagentes.....	14
1.2.2.1- Purificação de $AlCl_3$	14
1.2.2.3- Purificação de Metil-imidazol.....	15
1.2.3- Síntese de Sais Fundidos	15
1.2.3.1- Síntese de Cloreto de 1-Butil-3-Metil-Imidazol	15
1.2.3.2- Síntese de Tetrafluoroborato de 1-Butil-3-Metil-Imidazol	16
1.2.3.3- Síntese de Tetrafenilborato de 1-Butil-3-Metil-Imidazol	17
1.2.3.4- Síntese de Hexafluorofosfato de 1-Metil-3-Butil-Imidazol	17
1.2.3.5- Síntese de Tetracloroaluminato de 1-Butil-3-Metil-Imidazol.....	18
1.2.3.6- Síntese de trifluorometanosulfonato de 1-Butil-3-Metil-Imidazol.....	18
1.2.4- Caracterização Espectroscópica dos Sais Fundidos	19
1.2.5- Caracterização Físico-Química dos Sais Fundidos	19
1.2.5.1- Determinação da Densidade dos Sais	19
1.2.5.2- Determinação da Viscosidade dos Sais	20
1.2.5.3- Condutividade dos Sais Fundidos	21
1.2.5.4- Transições de Fase dos Sais Fundidos	22
1.2.6- Caracterização Eletroquímica dos Sais Fundidos.....	22
1.2.7- Difração de Raios-X do Sal Tetrafenilborato de 1-Butil-3-Metil-Imidazol	23
1.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
1.3.1- Caracterização espectroscópica.....	25

1.3.1.1- Caracterização dos Deslocamentos Químicos de ^1H e ^{13}C	25
1.3.1.2- Caracterização por espectroscopia vibracional.....	26
1.3.1.3- Caracterização por Difração de Raios-X do Sal Tetrafenilborato de 1-Butil-3-Metil- Imidazol.....	28
1.3.2- Caracterização Físico-Química.....	30
1.3.2.1- Solubilidade.....	30
1.3.2.2- Densidade.....	31
1.3.2.3- Condutividade Elétrica.....	33
1.3.2.4- Viscosidade.....	34
1.3.2.5- Transições de fase.....	35
1.3.2.5- Caracterização Eletroquímica dos Sais.....	36
1.4- CONCLUSÃO.....	38
1.5- BIBLIOGRAFIA.....	39
Capítulo 2- Hidrogenação Catalítica Bifásica em Meio Sal Fundido.....	41
2.1- INTRODUÇÃO: HIDROGENAÇÃO DE OLEFINAS EM SISTEMA HOMOGÊNEO.....	42
2.1.1- Ativação do Hidrogênio por Adição Oxidativa.....	42
2.1.2-Ativação de Hidrogênio por Cisão Homolítica.....	44
2.1.3- Hidrogenação por Ativação Heterolítica.....	48
2.2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	51
2.2.1- Síntese de Complexos.....	51
2.2.1.1- Síntese de $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_5$	51
2.2.1.2- Síntese de $(\text{BMI})_3\text{CoCN}_5$	51
2.2.1.3- Preparação do Complexo $\text{Ru Cl}_2(\text{PPh}_3)_3$	52
2.2.2- Preparação de Substratos.....	53
2.2.2.1- Preparação do Butadieno.....	53
2.2.3- Testes Catalíticos.....	53
2.2.4- Análise dos Produtos.....	54
2.2.5- Quantificação da Velocidade de Hidrogenação.....	55
2.2.6-Análise da Distribuição de Metal nas Fases.....	55
2.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
2.3.1- Reações com o Catalisador $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	56
2.3.2-Estudo da Atividade do Complexo $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$	57

2.3.3 - Estudo da Atividade do Complexo $K_3Co(CN)_5$ em Sal Fundido	61
2.4- CONCLUSÃO	63
2.5- BIBLIOGRAFIA	64
Conclusão Geral	65
Anexo I-Espectros de Ressonância Magnética Nuclear.....	68
Anexo II-Espectros de Infra-Vermelho.....	73

INTRODUÇÃO GERAL

O estudo da hidrogenação seletiva de compostos orgânicos é tema de reconhecido interesse científico e tecnológico, no qual a catálise por compostos de coordenação ocupa um espaço de grande destaque. Diferentes classes de complexos organometálicos mostraram-se ativos na hidrogenação catalítica de substratos insaturados em meio homogêneo, sendo que em diversos casos constituíram-se sistemas altamente ativos e seletivos operando em condições suaves [1].

Do ponto de vista tecnológico, o uso de compostos de coordenação na redução de substratos insaturados tem encontrado limitações inerentes a necessidade de separação e reciclagem dos catalisadores, ficando sua utilização concentrada na área de química fina, onde o alto valor agregado dos produtos obtidos justifica o seu uso. É o caso, por exemplo, da síntese do fármaco L-Dopa, utilizado no tratamento do mal de Parkinson. Este processo, patenteado em 1972 e após colocado em operação pela empresa Monsanto, envolve a hidrogenação assimétrica em fase homogênea com catalisador de Ródio [2].

Outra desvantagem apresentada por sistemas homogêneos reside na utilização de solventes orgânicos. Além de onerarem o processo devido à necessidade de recuperação e reposição dos mesmos, estes enfrentam restrições legais à sua utilização devido a problemas de impacto ambiental. Em levantamento recente, Kirschner [3] aponta um declínio mundial na comercialização de solventes orgânicos industriais: nos Estados Unidos a diminuição atingiu 5,1 % ao ano entre 1987 e 1992 e para o período 1992 a 1997 a expectativa é de um decréscimo de 1,6 % ao ano.

A estratégia de uso de sistemas bifásicos como forma de preservar as altas atividades e seletividades da catálise homogênea e facilitar a separação do catalisador e dos produtos tem motivado, na última década, estudos por parte de diversos grupos, mostrando-se como alternativa tecnológica para processos com transformações catalíticas [4]. Nestes sistemas, dois líquidos imiscíveis são colocados em contato, sendo que, no final da reação, o catalisador encontra-se dissolvido em um deles e os produtos no outro. A reação pode ocorrer numa das fases, nas duas ou na interface destas [5].

No caso da hidrogenação as aplicações tecnológicas atuais encontram-se limitadas ao uso da água [4] como solvente. A baixa solubilidade e instabilidade da maioria dos compostos organometálicos nestes solventes foram resolvidos com a utilização de ligantes que apresentam características de surfactantes, como as fosfinas mono- (PPMS) ou tri-sulfonadas (TPPTS) [4]. Estes sistemas, porém, apresentam diversos problemas tais como a formação de emulsões e/ou

ocorrência de dificuldades de transferência de massa entre as fases, o que conduz à necessidade de utilização de co-solventes orgânicos [4], retornando-se aos problemas tecnológicos e ambientais descritos anteriormente.

A utilização de líquidos iônicos, também conhecidos por sais fundidos, como solventes para catalisadores foi reconhecida desde a década de 70. Nesta época destacaram-se os trabalhos de Parshall [6], para a hidrogenação catalítica de substratos orgânicos promovida por compostos de platina, e de Knifton [7], com a síntese de etileno-glicol diretamente de gás de síntese (CO / H_2) catalisada por compostos de rutênio. Estes trabalhos empregaram como solvente diversos sais de amônio e fosfônio quaternários, solúveis em compostos orgânicos apolares que devido a sua pressão de vapor extremamente baixa, facilitavam a separação dos produtos por destilação no final da reação.

Recentemente, Chauvin e colaboradores utilizaram sais a base do cátion 1-butil-3-metilimidazol, os quais apresentam-se líquidos a temperaturas bem abaixo da ambiente e imiscíveis com compostos orgânicos apolares, como solventes para a dimerização de olefinas em meio bifásico, utilizando catalisadores de níquel [8] e ferro [9]. Nestes trabalhos foram verificados excelentes resultados quanto as atividades e seletividades dos sistemas e fácil separação entre a fase orgânica, na qual encontram-se os produtos, e a fase iônica, a qual retem quase totalmente os catalisadores (>98%).

Neste sentido, este estudo pretende introduzir os líquidos iônicos a base do cátion 1-butil-3-metilimidazol como solventes de hidrogenação de substratos insaturados em sistemas bifásicos. O objetivo maior do trabalho é delimitar o potencial tecnológico deste sistema e avançar, do ponto de vista científico, no conhecimento da ação de catalisadores homogêneos nestes meios reacionais até então pouco estudados.

A estratégia adotada inclui a síntese de novos sais fundidos, buscando-se obter espécies líquidas a temperatura ambiente, estáveis quimicamente, de alta densidade e baixa viscosidade. Estas características são importantes para obter solventes inertes, que facilitem a decantação das fases no final do processo e que não dificultem os processos de transferência de massa dentro do sistema.

Estes sais, bem como outros já conhecidos, foram testados como solventes na hidrogenação de mono-olefinas e di-olefinas conjugadas. Como catalisadores foram testados

complexos de Rh, Ru e Co, os quais são exemplos clássicos para os principais mecanismos aceitos para a hidrogenação catalítica em sistemas homogêneos.

Outro aspecto deste trabalho foi a caracterização espectroscópica, físico-química e eletroquímica destes novos solventes. Os estudos desenvolvidos possibilitam delimitar o potencial destes compostos como solventes em diversos domínios, como a eletroquímica, eletroanalítica e catálise bifásica, bem como fornecem alguns subsídios para elucidar a natureza destes líquidos ainda pouco conhecidos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Master, C.; *Homogeneous Transition-metal Catalysis - a gentle art*; Science Paperbacks; New York, 1985; p 40-69.
- [2] a) Noyori, R.; *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 187. b) Ojima, I; Clos, N; Bastos, C.; *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6901.
- [3] Kirschner, E. M.; *Chem. & Eng.* **1994**, *20 de junho*, 13.
- [4] Hermann, W. A.; Kohlpaintner, C. W.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32* 1524.
- [5] Darensbourg, D. J.; Stafford, N. W.; Joó, F.; Reibenspies, J. H.; *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 99.
- [6] Parshall, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8716.
- [7] Knifton, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3959.
- [8] Chauvin, Y.; Einloft, S.; Olivier, H.; Patente Francesa N° 93/11381. Chauvin, Y.; Einloft, S.; Olivier, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1149.
- [9] Chauvin, Y.; Souza, R. de; Olivier, H.; Patente Francesa N° 94/15294

Capítulo 1- Sais Fundidos: Síntese e
Caracterização

1.1- INTRODUÇÃO: SAIS FUNDIDOS

Sais fundidos a temperatura ambiente são compostos líquidos que apresentam caráter iônico, caracterizando-se por apresentarem condutividade elétrica.

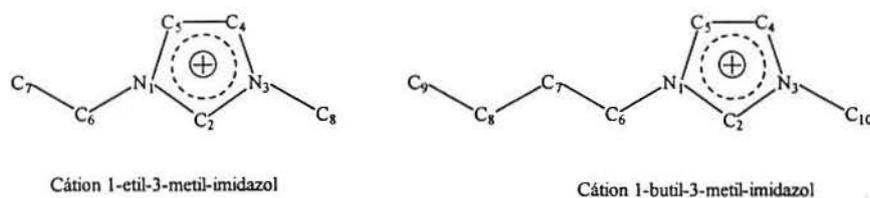
Dentre os líquidos iônicos conhecidos, os formados por cátions de amônio quaternário têm despertado grande interesse de pesquisadores de diversas áreas devido às suas baixas temperaturas de fusão e por apresentarem grande diversidade de propriedades químicas. Um grande número de sistemas deste tipo são conhecidos e têm sido amplamente empregados em domínios como a eletroquímica, onde são utilizados como solventes na recuperação de metais, no estudo do estado de oxidação de metais e para espectroscopia [1].

Em síntese orgânica, sais com ânions halogeno-aluminatos têm sido utilizados como catalisadores ácidos. Osteryoung e colaboradores [2] descrevem aplicações como catalisadores para a substituição aromática eletrofilica, alquilação e isomerização de olefinas.

Em catálise promovida por organometálicos, os halogeno-aluminatos têm despertado interesse devido à sua baixa temperatura de fusão, alta densidade, baixa viscosidade e acidez de Lewis. Recentemente Chauvin e colaboradores [3,4] vêm tentando usá-los como solvente em reações catalíticas bifásicas de dimerização de olefinas com complexos de níquel.

Com estas finalidades, destacaram-se os sais que utilizam como cátion o dialquilimidazol (**RRI**), sintetizados inicialmente por Wilkes e colaboradores [5]. Estes apresentam baixa viscosidade, alta condutividade e larga faixa de composição líquida a temperatura ambiente quando associados a halogeno-aluminatos (**RRIX-AIX₃**).

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



Esquema 1

A figura 1.1 mostra o diagrama de fase sólido-líquido do sistema AlCl_3 /cloreto de 1-etil-3-metil-imidazol (EMIC) [1]. Observa-se no diagrama a formação de dois mínimos, provavelmente dois pontos eutéticos, nos quais a mistura apresenta-se líquida a temperaturas bem inferiores a ambiente (aproximadamente -60°C e -80°C). Outras características físico-químicas deste sistema, tais como densidade, condutividade elétrica e viscosidade, encontram-se descritas na literatura [6].

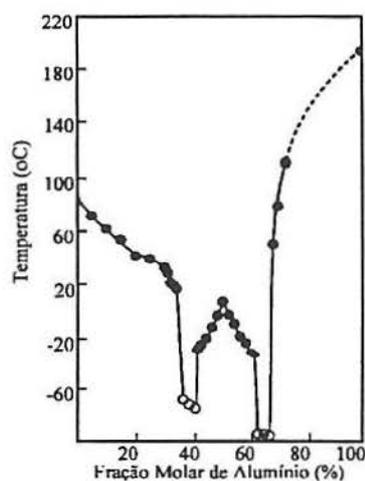


Figura 1.1-Diagrama de fase sólido-líquido do sistema AlCl_3 -EMIC (figura reproduzida da referência [1]).

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

$$X = [\text{AlH}_3] / ([\text{AlH}_3] + [\text{RRIH}]) \quad (1.1)$$

onde H representa um halogênio.

Convencionou-se chamar de mistura neutra aquela que tem $X = 0,5$. Valores acima deste caracterizam um excesso de ácido de Lewis no sistema, chamando-se portanto de sal ácido. Para valores de X inferiores a 0,5, por analogia, o sal é dito básico [7].

A manipulação destes sais tem como inconveniente a reatividade destes frente ao ar e à água. Esta característica é atribuída ao ânion aluminato, o qual reage formando óxidos e hidróxidos de alumínio [1]. Devido à acidez de Lewis, estes compostos também apresentam reatividade frente a diversos grupos de compostos orgânicos [8].

Recentemente, Wilkes e Zaworotko [8] relatam a obtenção de vários sais estáveis ao ar e à água, tendo como cátion o EMI e como ânion os grupos NO_3^- , NO_2^- , BF_4^- , $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e MeCO_2^- . Também apresentou esta característica o sal que tem como ânion o PF_6^- , sintetizado por Fuller e colaboradores [9]. As temperaturas de fusão destes sais aparecem na tabela 1.1. Com cátions derivados do 1-etil-3-alkil-imidazol e os ânions CH_3SO_3^- e CF_3SO_3^- , Cooper e O'Sullivan [10] sintetizaram vários sais de baixo ponto de fusão e estáveis ao ar e à água.

Tabela 1.1 - Pontos de fusão de vários sais do tipo EMI-X.

X	^a CF_3SO_3^-	^a CH_3SO_3^-	^b $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$	^c PF_6^-	^b NO_2^-	^b NO_3^-	^b BF_4^{2-}	^b MeCO_2^-
Tf(°C)	-10	39	70	60	55	38	15	-45

Dados obtidos da literatura: ^a) Referência [10]; ^b) Referência [8]; ^c) Referência [9].

1.1.1 - Estrutura e Caracterização dos Sais Fundidos

Osteryoung e colaboradores [11], com base nos dados obtidos por espectroscopia Raman em sais halogeno-aluminatos que utilizam o cátion butil-piridina, verificaram uma dependência entre a natureza das espécies aniônicas presentes e a fração molar em alumínio do sal. Enquanto que a espécie AlCl_4^- apareceu em sais básicos, neutros e pouco ácidos, o ânion Al_2Cl_7^- apareceu unicamente em sais ácidos.

Estes resultados levaram a propor, para sais básicos, o equilíbrio:



Enquanto que para sais ácidos ocorre o equilíbrio:



Para sais com o cátion EMI, Wilkes e colaboradores [12], usando técnicas eletroquímicas, determinaram as constantes destes equilíbrios como sendo $K_{(2)} = 1,6 \cdot 10^{19}$ e $K_{(3)} = 1,6 \cdot 10^3$ para as equações 1.2 e 1.3, respectivamente. Com estes resultados, foi confeccionado um diagrama onde pode-se visualizar a variação nas espécies presentes conforme a acidez do sal fundido. Este diagrama é apresentado na figura 1.2.

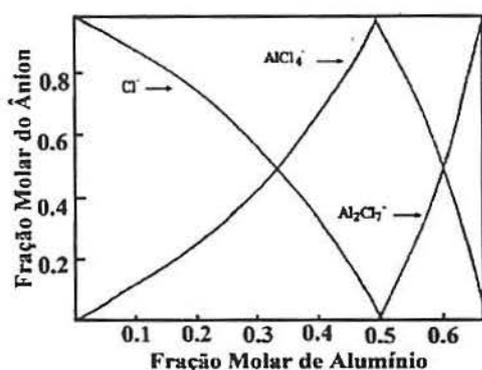


Figura 1.2-Diagrama que sintetiza a variação das espécies presentes no sistema AlCl_3 -EMIC com a variação da composição (figura reproduzida da referência [12]).

Com estudos de RMN de ^1H e ^{13}C em sais fundidos AlCl_3 -EMIC, Wilkes e colaboradores verificaram uma dependência entre o deslocamento químico e a acidez do sal [13,14], conforme mostrado na figura 1.3. O tratamento matemático destes resultados levaram os autores a sugerir um modelo para entender as interações iônicas do sistema. Este modelo, que pode ser visto na figura 1.4, descreve o sal como uma cadeia oligomérica, onde cátions e ânions estão arranjados alternadamente. As séries 1, 2 e 3 da figura 1.4 representam as sequências possíveis de serem encontradas em sais básicos. Já as séries 3, 4 e 5 representam as possibilidades em meio ácido.

A atribuição das bandas nos espectros de infra-vermelho (IV) do cátion EMI em sais halogeno-aluminatos foi descrita por Osteryoung e Tait [15]. Neste trabalho, os autores verificaram uma variação dos espectros conforme a normalidade do sal fundido para misturas básicas. Já para as ácidas, verificaram uma total sobreposição dos espectros para uma ampla faixa de composições ($X = 0,50$ até $X = 0,65$). Para sais básicos ($X = 0,23$ até $X = 0,47$) verificaram a formação de um ponto isobéstico em 3103 cm^{-1} , conforme mostrado na figura 1.5. Com o incremento na basicidade verificou-se uma diminuição na intensidade da banda de estiramento C-H aromático (3167 cm^{-1}) e o surgimento de uma banda larga com picos em 3052 e 3017 cm^{-1} , a qual acaba por encobrir as demais bandas da região para $X = 0,23$. Estes

picos foram associados estiramentos C-H aromáticos afetados por ligações tipo pontes de hidrogênio entre o cloreto e o hidrogênio ligado ao C2 do anel imidazol (H2).

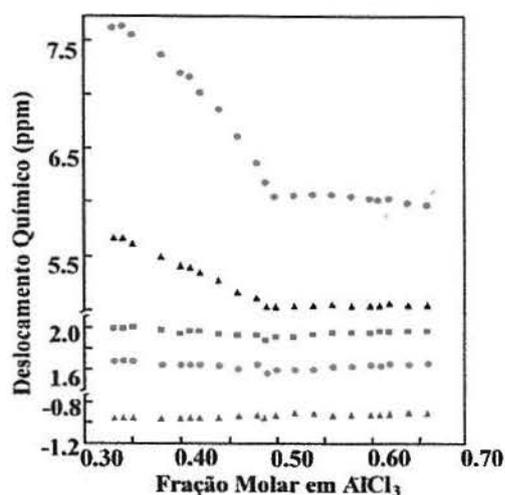


Figura 1.3-Variação do deslocamento químico com a acidez do meio em RMN de ^1H (figura reproduzida da referência [13]). Legenda: \bullet , H2; \blacktriangle , H4 e H5; \blacksquare , H6; \blacklozenge , H8; \star , H7.

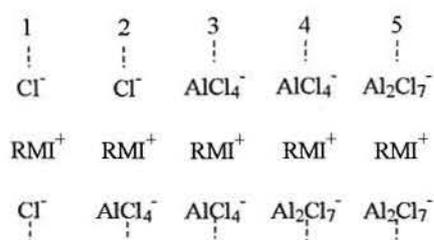


Figura 1.4-Modelo de Wilkes para a estrutura de sais fundidos (figura reproduzida da referência [13]).

Posteriormente Wilkes e colaboradores [16] sintetizaram o cátion 1-etil-2-3-dimetilimidazol e verificaram, comparando com o espectro do EMI, o desaparecimento do pico situado em 3118 cm^{-1} , o qual foi atribuído ao H2. Variando a basicidade de $X = 0.50$ para $X = 0,33$, foi verificado o aparecimento da mesma banda larga descrita por Osteryoung. Estes resultados permitiram aos autores afirmarem que o cloreto realiza pontes de hidrogênio também com os outros hidrogênios do anel (H4 e H5). Estes resultados levaram os autores a confirmar o modelo oligomérico e sugerir que o cloreto encontra-se entre dois anéis imidazóis situados em planos paralelos, interagindo com igual intensidade com os prótons do anel, conforme mostrado na figura 1.6.

Dymek e colaboradores [17] por difração de raio-X descrevem o EMIC como sendo uma estrutura oligomérica, onde o cloreto está ligado ao cátion por pontes de hidrogênio. Na figura 1.7 são mostradas as interações verificadas entre cada íon com os contra-íons

adjacentes. Nota-se que o cloreto liga-se aos 3 hidrogênios aromáticos do anel imidazol, sendo que preferencialmente encontra-se ligado ao H2.

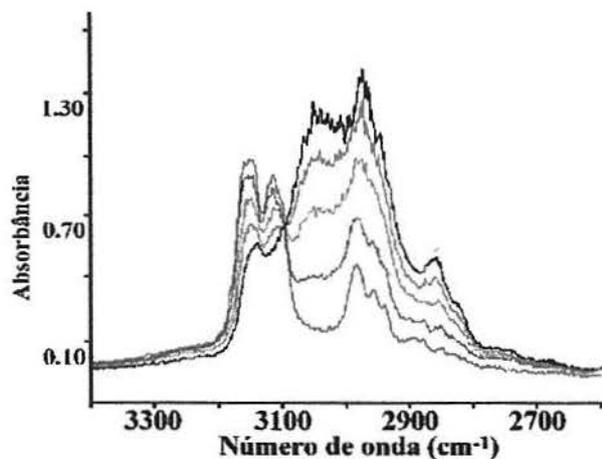


Figura 1.5-Ponto isobéstico na região de estiramento C-H aromático encontrado por Osteryoung e colaboradores para o sal $\text{AlCl}_3/\text{EMIC}$ (figura reproduzida da referência [15]). Legenda: $\text{AlCl}_3/\text{EMIC} = 0,40/1 (-); 0,55/1 (-); 0,70/1 (-); 0,85/1 (-); 0,95/1 (-)$.

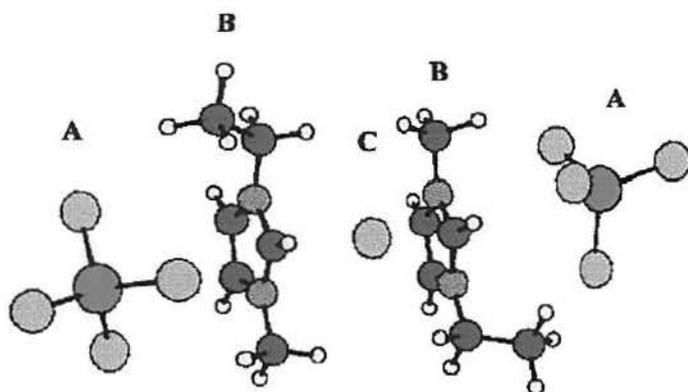


Figura 1.6-Modelo de Wilkes para as interações iônicas nos sais fundidos, onde A representa o ânion tetracloreoaluminato, B o cátion EMI e C o ânion cloreto (figura reproduzida da referência [16]).

Na figura 1.8 aparece a estrutura do sal descrita por Dymek. Nela aparecem cadeias oligoméricas onde os íons estão arranjados alternadamente e ligados por ponte de hidrogênio. Em cada cadeia os anéis do imidazol estão ocupando o mesmo plano. Estas cadeias estão, alternadamente, posicionadas perpendicularmente entre si e também interligadas por pontes tipo hidrogênio. Os autores estendem esta estrutura para o estado líquido através de estudos de IV do EMIC cristalino e fundido a 90°C . Foi verificado que, em ambos os casos, aparece a banda larga na região aromática encontrada para os sais halogeno-aluminatos em composições básicas. Estruturas cristalinas similares foram encontradas posteriormente para os sais $\text{EMI}\cdot\text{X}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{SO}_4^{2-}\cdot\text{H}_2\text{O}$) [8].

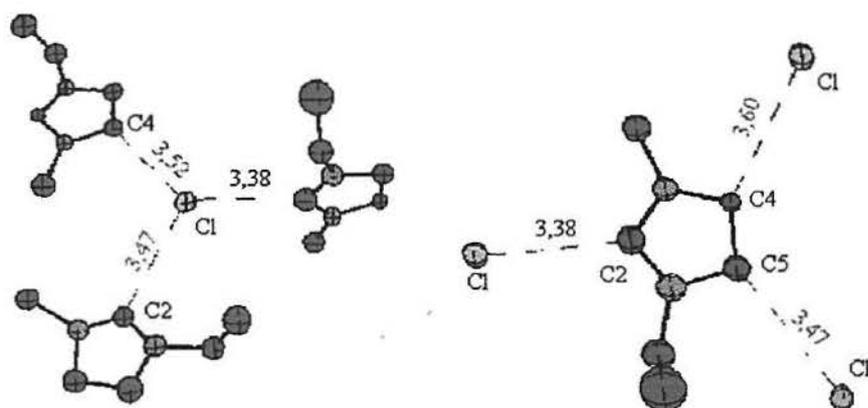


Figura 1.7-Interações iônicas no EMIC, determinadas por difração de raio-X (figura reproduzida da referência [17]).

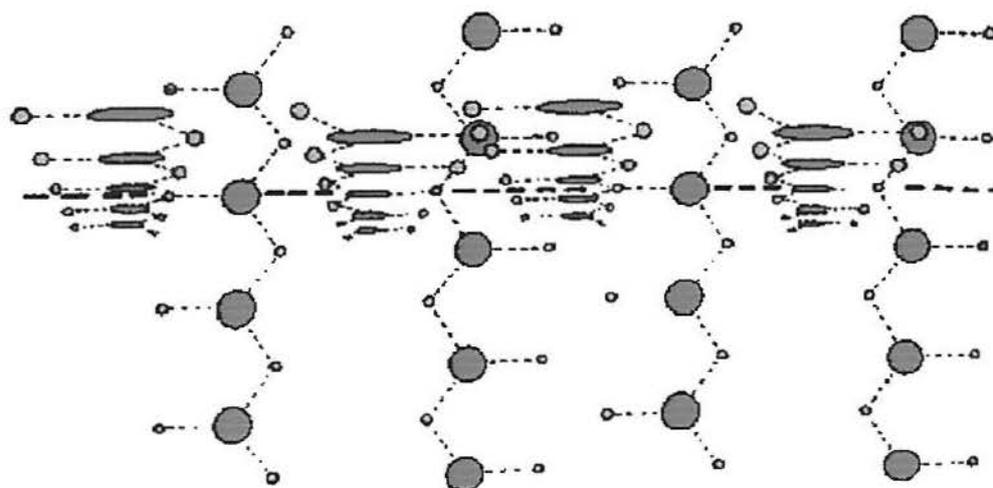


Figura 1.8-Modelo de Dymek para a estrutura do sal EMIC; em azul o ânion cloreto e em lilás o cátion 1,etil,3,metil-imidazol (figura reproduzida da referência [17]).

1.2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1.2.1- Preparação de Solventes

Todas as manipulações foram efetuadas empregando técnicas de tubos de Schlenk, sob atmosfera de argônio secado sobre peneira molecular (3Å) e desoxigenado sobre catalisador BASF R3-11 [18].

1.2.1.2- Secagem de Acetonitrila

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

1.2.1.1- Secagem de Acetona

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

1.2.1.3- Secagem de Tolueno

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

1.2.2- Preparação Reagentes

1.2.2.1- Purificação de AlCl_3

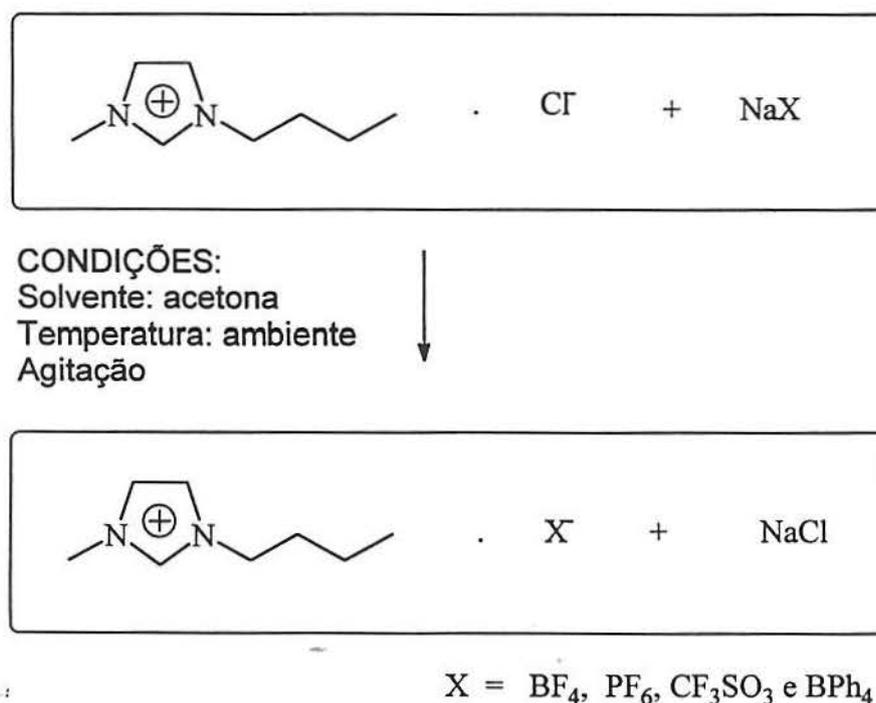
A aparelhagem utilizada para a purificação do cloreto de alumínio empregou um balão de três bocas adaptado a um condensador reto e conectado à linha de vácuo/argônio. Colocou-se no balão cloreto de alumínio, cloreto de sódio (1% em peso) e alumínio metálico (2% em peso). Aqueceu-se a mistura, sob agitação e argônio, a uma temperatura de 180°C, observando-se a cristalização do cloreto de alumínio nas paredes do condensador. Após cessar a cristalização retirou-se o balão, e o condensador foi conectado a um tubo Schlenk. Sob fluxo de argônio, raspou-se o sólido depositado no condensador e deixou-se armazenado no próprio tubo de Schlenk [7]. Este procedimento requer cuidados especiais pois pode ocorrer evolução de HCl em presença de umidade.

1.2.2.3- Purificação de Metil-imidazol

O metil-imidazol foi purificado mediante destilação, sendo utilizado logo após este procedimento.

1.2.3- Síntese de Sais Fundidos

As rotas sintéticas utilizadas nos itens 1.2.3.1 e 1.2.3.5, a seguir, foram descritas por Wilkes [5]. Para a síntese dos novos sais fundidos foi desenvolvida uma nova rota sintética, conforme o esquema 2. Este procedimento encontra-se detalhado nos itens 1.2.3.2, 1.2.3.3, 1.2.3.4 e 1.2.3.6.



Esquema 2

1.2.3.1- Síntese de Cloreto de 1-Butil-3-Metil-Imidazol

Obteve-se o cloreto de 1-butil-3-metil-imidazol conforme procedimento descrito na literatura [5]. Uma mistura 2 / 1 (V / V) de cloreto de butila e 1-metil-imidazol foi colocada em refluxo, durante 24 horas. No final da reação, removeu-se o excesso de cloreto de butila sob pressão reduzida e dissolveu-se o produto em quantidade mínima possível de acetonitrila e cristalizou-se a 0°C. Após filtração e secagem sob pressão reduzida, preparou-se uma nova solução saturada em acetonitrila seca, a qual foi adicionada gota a gota sobre tolueno (razão

de 2 V de acetonitrila para 5 V de tolueno). Filtrou-se o cloreto de 1-butil-3-metil-imidazol e secou-se a pressão reduzida.

Produto obtido:

Aspecto: Sólido branco finamente dividido.

Armazenagem: Atmosfera inerte, por ser muito higroscópico.

Massa molecular: 175 g / mol.

IV: (KBr): 3141 e 3082 cm^{-1} [$\nu\text{C-H}$ aromático], 2961, 2940 e 2870 cm^{-1} [$\nu\text{C-H}$ alifático], 1570 e 1464 cm^{-1} [$\nu\text{C}=\text{C}$]. ^1H RMN (CDCl_3) 10,84 (s, 1H, H2); 7,50 (s, 1H, H4); 7,38 (s, 1H, H5); 4,35 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, H6); 4,17 (s, 3H, H10); 1,93 e 1,43 (2m, 4H, H7 e H8); 1,02 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, H9). ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3): 139,0 (C2); 123,8 (C4); 121,1 (C5); 50,4 (C6); 37,2 (C10); 32,7 (C7); 20,0 (C8); 14,0 (C9).

1.2.3.2- Síntese de Tetrafluoroborato de 1-Butil-3-Metil-Imidazol

Foram colocados em um tubo de Schlenk, sob atmosfera inerte, quantidades equimolares de tetrafluoroborato de sódio (11,40 g, 103,8 mmol) e cloreto de 1-butil-3-metil-imidazol (18,16 g, 103,8 mmol) e acetona seca (50 ml). A mistura permaneceu sob agitação durante 24 horas, verificando-se um aumento gradual da viscosidade do meio e a formação de um precipitado branco (NaCl). A mistura obtida foi filtrada em coluna de celite (3 cm), sob atmosfera inerte, obtendo-se uma solução translúcida e de cor levemente amarelada. A retirada da acetona foi feita sob vácuo, pela técnica de *trap-a-trap*.

Produto obtido:

Rendimento: 90% (21,14 g; 93,3 mmol)

Aspecto: Líquido amarelo-claro e viscoso.

Armazenagem: Atmosfera inerte, por ser higroscópico.

Massa molecular: 226,3 g / mol.

IV: (filme): 3166 e 3121 cm^{-1} [$\nu\text{C-H}$ aromático], 2967, 2941 e 2883 cm^{-1} [$\nu\text{C-H}$ alifático], 1061 cm^{-1} [νBF], 1575 e 1472 cm^{-1} [$\nu\text{C}=\text{C}$]. ^1H RMN (puro) 8,53 (s, 1H, H2); 7,44 (s, 1H, H4); 7,38 (s, 1H, H5); 4,07 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, H6); 3,80 (s, 3H, H10); 1,68 e 1,13

(2m, 4H, H7 e H8); 0,69 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, H9). $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ RMN (puro): 136,4 (C2); 123,35 (C4); 122,03 (C5); 48,99 (C6); 35,40 (C10); 31,53 (C7); 18,86 (C8); 12,65 (C9).

1.2.3.3- Síntese de Tetrafenilborato de 1-Butil-3-Metil-Imidazol

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

Produto obtido:

Rendimento: 90% (20,64 g; 45 mmol)

Aspecto: Sólido branco, com cristais em forma lamelar.

Armazenagem: Atmosfera inerte, por ser higroscópico.

Massa molecular: 458,73 g / mol.

IV: (KBr): 3165- 2866 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$ aromático e alifático), 1563 e 1477 cm^{-1} ($\nu\text{C=C}$).
Calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{BN}_2$: C, 83,84; H, 7,69; N, 6,11 %. Determinado: C, 83,45; H, 8,10; N, 5,77%. ^1H RMN (CDCl_3): 7,54 (br, 8H, HO); 6,99 (t, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, HM); 6,80 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, HP); 6,12 (s, 1H, H4); 5,96 (s, 1H, H5); 4,58 (s, 1H, H2); 3,21 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, H6); 2,84 (s, 3H, H10); 1,29 (m, 2H, H7); 1,19 (m, 2H, H8); 0,93 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, H9). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3): 135,8 (CO); 135,2 (C2); 126 (CM); 122,4 (C4); 122,0 (CP); 120,4 (C5); 49,1 (C6); 35,5 (C10); 31,7 (C7); 19,4 (C8); 13,5 (C9).

1.2.3.4- Síntese de Hexafluorofosfato de 1-Metil-3-Butil-Imidazol

Foram colocados em um tubo de Schlenk, sob atmosfera inerte, quantidades equimolares de hexafluorofosfato de sódio (9,79 g, 58 mmol) e cloreto de 1-butil-3-metilimidazol (10,20 g, 58 mmol) e acetona seca (50 ml). A mistura permaneceu sob agitação durante 24 horas, verificando-se um aumento gradual da viscosidade do meio e a formação de um precipitado branco (NaCl). A mistura obtida foi filtrada em coluna de celite (3 cm), sob atmosfera inerte, obtendo-se uma solução translúcida e de cor levemente amarelada. A retirada da acetona foi feita sob vácuo, pela técnica de *trap-a-trap*.

Produto obtido:

Rendimento: 90% (14,92 g; 52,5 mmol)

Aspecto: Líquido amarelo-claro e viscoso.

Armazenagem: Atmosfera inerte.

Massa molecular: 284,45 g / mol.

IV: (filme): 3169 e 3125 cm^{-1} [$\nu\text{C-H}$ aromático], 2966, 2939 e 2876 cm^{-1} [$\nu\text{C-H}$ alifático], 841 cm^{-1} [νPF], 1573 e 1468 cm^{-1} [$\nu\text{C=C}$]. ^1H RMN (puro): 8,75 (br, 1H, H2); 7,50 (br, 2H, H4 e H5); 4,17 (br, H6); 3,86 (br, 3H, H10); 1,81 e 1,21 (br, 4H, H7 e H8); 0,86 (br, H9). ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ RMN (puro): 136,5 (C2); 123,52 (C4); 122,21 (C5); 49,38 (C6); 35,80 (C10); 31,64 (C7); 19,06 (C8); 12,86 (C9).

1.2.3.5- Síntese de Tetracloroaluminato de 1-Butil-3-Metil-Imidazol

Este sal fundido foi obtido pela mistura, sob agitação e atmosfera inerte, de cloreto de alumínio e cloreto de 1-butil-3-metil-imidazol, conforme descrito por Wilkes e colaboradores [5]. As quantidades utilizadas dos reagentes são função da acidez desejada no meio, e foram calculadas através da fração molar em alumínio, conforme a equação 1.

Produto obtido:

Aspecto: Líquido amarelo-claro e viscoso.

Armazenagem: Atmosfera inerte, por ser instável ao ar.

Massa molecular: 306,88 g / mol($X = 0,5$).

1.2.3.6- Síntese de trifluorometanosulfonato de 1-Butil-3-Metil-Imidazol

Foram colocados em um tubo de Schlenk, sob atmosfera inerte, quantidades equimolares de trifluorometanosulfonato de sódio monohidratado (11,76 g, 62 mmol) e cloreto de 1-butil-3-metil-imidazol (10,83 g, 62 mmol) e acetona seca (50 ml). A mistura permaneceu sob agitação durante 24 horas, verificando-se um aumento gradual da viscosidade do meio e a formação de um precipitado branco (NaCl). A mistura obtida foi filtrada em coluna de celite (3cm), sob atmosfera inerte, obtendo-se uma solução translúcida e de cor levemente amarelada. A retirada da acetona foi feita sob vácuo, pela técnica de *trap-a-trap*.

Produto obtido:

Rendimento: 90% (16,08 g; 55,8 mmol)

Aspecto: Líquido amarelo-escuro e viscoso.

Armazenagem: Atmosfera inerte, por ser higroscópico.

Massa molecular: 288,28 g / mol.

IV: (filme): 3154 e 3115 cm^{-1} [$\nu\text{C-H}$ aromático], 2966, 2939 e 2876 cm^{-1} [$\nu\text{C-H}$ alifático], 1265 cm^{-1} [νCF], 1035 cm^{-1} [νSO], 1573 e 1468 cm^{-1} [$\nu\text{C=C}$]. ^1H RMN (puro) 8,90 (s, 1H, H2); 7,70 (s, 1H, H4); 7,60 (s, 1H, H5); 4,20 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, H6); 3,94 (s, 3H, H10); 1,83 e 1,27 (2m, 4H, H7 e H8); 0,84 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, H9). ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ RMN (puro): 137,3 (C2); 124,0 (C4); 122,8 (C5); 49,7 (C6); 36,2 (C10); 32,2 (C7); 19,5 (C8); 13,2 (C9).

1.2.4- Caracterização Espectroscópica dos Sais Fundidos

Os novos sais fundidos obtidos foram caracterizados por ^1H RMN e ^{13}C RMN em espectrômetro modelo Varian Gemini 200 MHz. As amostras sólidas foram analisadas em solução de solvente deuterado enquanto que as análises das líquidas foram realizadas puras em tubo capilar, onde foi colocada a amostra, imerso em solvente deuterado. Os deslocamentos químicos foram medidos em ppm em relação ao padrão externo TMS, usando como referência a fração protonada do solvente.

Espectros vibracionais foram realizados em espectrômetro FTIR modelo Mattson 3020. As amostras líquidas foram analisadas em pastilhas de KBr, enquanto que as líquidas foram submetidas à análise em forma de filme entre cristais de NaCl.

1.2.5- Caracterização Físico-Química dos Sais Fundidos

1.2.5.1- Determinação da Densidade dos Sais

A densidade dos sais fundidos foi determinada com um picnômetro composto de um bulbo com capacidade de 5 ml unido a um capilar de 20 centímetros de comprimento graduado

com escala milimétrica. O aparelho foi conectado à linha de vácuo conforme a figura 1.9, sendo a temperatura controlada através de banho termostatzado.

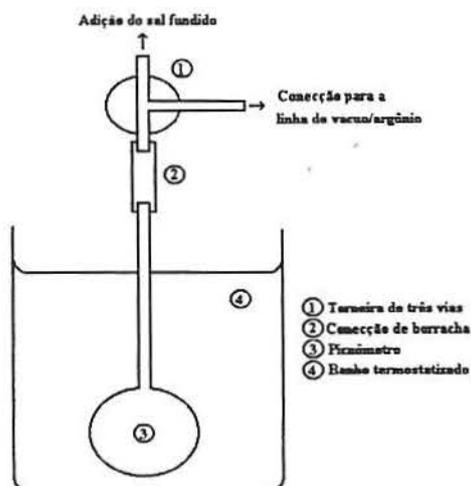


Figura 1.9- Aparelhagem utilizada para a determinação da densidade dos sais fundidos.

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

Em seguida uma massa conhecida de sal foi introduzida no picnômetro. Após atingir equilíbrio térmico leu-se o volume ocupado e, a partir destes dados, calculou-se a densidade do sal. Esta operação foi repetida para diferentes temperaturas no intervalo de 0°C a 90°C.

1.2.5.2- Determinação da Viscosidade dos Sais

Para a determinação da viscosidade dos diferentes sais fundidos foi montada uma aparelhagem adaptando um viscosímetro convencional de Ostwald, conforme a figura 1.10. Primeiramente purgou-se a montagem com argônio durante 30 minutos. Pela torneira 1, adicionou-se 5 ml da amostra a ser analisada, sob fluxo de argônio, a temperatura constante. A torneira de duas vias (6) foi posicionada de forma a colocar em contato o êmbolo (5) e o viscosímetro (3). Com o êmbolo reduziu-se a pressão no viscosímetro fazendo-se o líquido subir até uma altura superior às marcas do bulbo menor. Virou-se a torneira de duas vias de forma a equalizar a pressão nas duas extremidades do viscosímetro, neste momento o líquido

começou a descer pelo capilar. Quando o nível do líquido atingiu a marca superior disparou-se o cronômetro, o qual foi parado quando o líquido atingiu a marca inferior.

A viscosidade de cada amostra foi calculada comparando-se o tempo de escoamento da amostra problema com um líquido de viscosidade conhecida, utilizando-se a equação 1.4 [19]. No caso foi utilizado como padrão o glicerol, $\rho = 1,261$ e $\eta = 6,12$ Poises [20].

$$\eta_{\text{amostra}} = \eta_{\text{glicerol}} \cdot (t_{\text{amostra}} / t_{\text{glicerol}}) \cdot (\rho_{\text{amostra}} / \rho_{\text{glicerol}}) \quad (1.4)$$

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

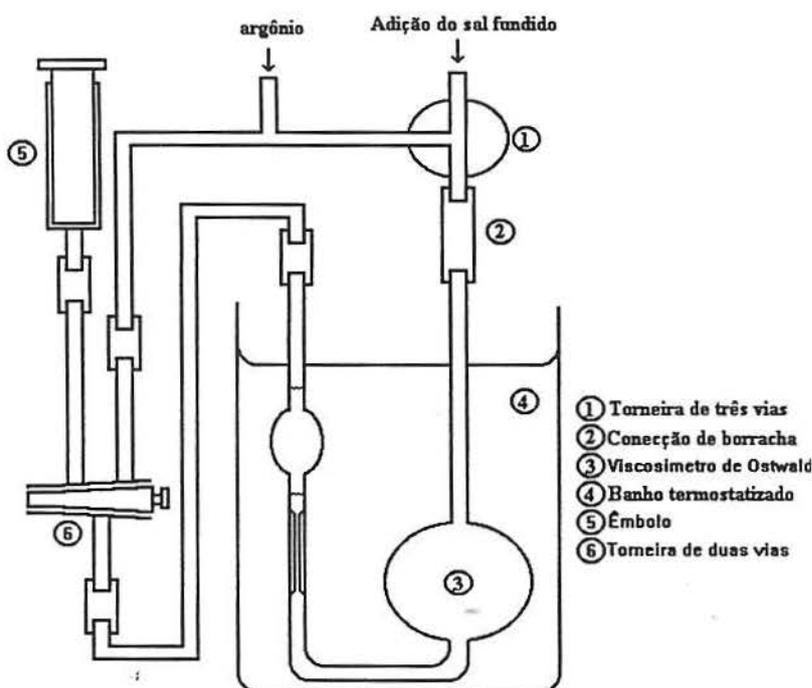


Figura 1.10- Aparelhagem utilizada para a determinação da viscosidade dos sais fundidos.

1.2.5.3- Condutividade dos Sais Fundidos

A condutividade dos sais fundidos foi determinada em tubo de Schlenk, empregando célula de condutância comercial (eletrodos do tipo anel de platina platinizado). A leitura da resistência elétrica dos diferentes líquidos foi feita em uma Ponte de Wheatstone, modelo HP4265B.

Calculou-se a condutividade do líquido a partir da resistência medida, pela equação 1.5 [19]. A constante da célula, que depende da área dos eletrodos e da distância entre eles, foi

calculada a partir de medidas de resistência de soluções de KCl de condutividades conhecidas [21].

$$\kappa = K / R \quad (1.5)$$

onde κ = condutividade, K = é a constante da célula e R = a resistência.

Esta operação foi repetida para diferentes temperaturas no intervalo de -10°C a 90°C .

1.2.5.4- Transições de Fase dos Sais Fundidos

As transições de fase dos sais fundidos foram determinadas em um calorímetro do tipo 12000 PL-DSC.

1.2.6- Caracterização Eletroquímica dos Sais Fundidos

A caracterização eletroquímica dos sais fundidos foi obtida com potenciostato EG&G (PAR) modelo 264A acoplado a um registrador Linseis modelo LY 14100-II. As medidas de corrente *versus* potencial foram realizadas a $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ em célula de vidro utilizando 8 mL de sal fundido e configuração potenciostática a três eletrodos [22]. O domínio eletroquímico, sobre os eletrodos de trabalho selecionados, foi determinado por voltametria linear, varrendo desde potenciais anódicos até catódicos e retorno inverso, utilizando a velocidade de varredura de $50,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Os potenciais limites anódicos e catódicos foram arbitrariamente definidos quando atingida a densidade de corrente de $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Como eletrodos de trabalho foram utilizados discos rotatórios de carbono vítreo ($r = 4,0 \text{ mm}$), tungstênio ($r = 1,4 \text{ mm}$), platina ($r = 4,5 \text{ mm}$) e ouro ($r = 5,0 \text{ mm}$), acoplados em rotor EG&G modelo 616. Estes eletrodos foram previamente polidos até obter uma superfície especular, conforme métodos convencionais [23], lavados com solução de HNO_3 1:1, água bidestilada e acetona, e então secos com ar aquecido. Antes de efetuar a leitura, foram deixados em contato com o sal por 24 h. O eletrodo auxiliar utilizado foi uma placa de platina de $0,25 \text{ cm}^2$ de área. Como eletrodo de referência foi utilizada uma placa de platina de $0,25 \text{ cm}^2$ de área [24].

1.2.7- Difração de Raios-X do Sal Tetrafenilborato de 1-Butil-3-Metil-Imidazol

Um cristal com dimensões aproximadas de 0,2 x 0,4 x 0,4 mm, apropriado para determinação de raio-X, foi obtido por fractura de um cristal maior de tetrafenilborato de 1-butil-3-metil-imidazol, obtido por evaporação lenta de uma solução do sal em acetona. A coleta de dados foi feita com o cristal resfriado com corrente de nitrogênio líquido ($T = 173 \text{ K}$) em um difratômetro Siemens P4 usando uma radiação monocromática de Mo-K ($\lambda = 0,710 \text{ \AA}$). Os parâmetros de célula foram determinados desde 29 centros de reflexão com variação de θ de $21,3^\circ$ a 23° . Os dados do cristal e os parâmetros coletados são: $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{BN}_2$, $M = 458,43 \text{ g/mol}$, ortorômbico, $P2_12_12_1$, $a = 8,833(1) \text{ \AA}$, $b = 17,001(2) \text{ \AA}$, $c = 17,860(2) \text{ \AA}$, $V = 2682,0(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\mu = 0,056 \text{ mm}$, $D_c = 1,135 \text{ Mg.m}^{-3}$, $F(000) = 934,3995$ reflexões (todas únicas) foram coletadas usando registros ω de um intervalo θ de $2,6^\circ$ a $29,0^\circ$, $0 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 23$, $0 \leq l \leq 24$. Um decréscimo de 9,1% na intensidade foi coletada, medida por 3 reflexões de checagem a cada 97 reflexões efetuadas. Não foram feitas correções nas absorções. O programa SHELXTL/PC, versão 5.0, foi utilizado para resolver e refinar a estrutura. Nos ciclos finais foram usados os mínimos quadrados da matriz completa sobre F^2 de todos os dados com todos os átomos de carbono, nitrogênio e boro tratados anisotropicamente, fornecendo coeficiente de extinção = 0,0037(5), $wR_2 = 0,1008$ para 337 parâmetros, g.o.f. = 0,870, $\Delta/\sigma = 0,00$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,308 \text{ e}^- \text{ \AA}^3$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,238 \text{ e}^- \text{ \AA}^3$; o convencional $R_1[F] = 0,0502$ para as reflexões com $I > 2\sigma(I)$. A estrutura absoluta não pode ser determinada exatamente (e a estrutura resultante, posições atômicas, fatores R, etc, não mostram dependência com o lado escolhido para a resolução). A expressão de massa e fatores R foram definidas como na literatura [25]. As coordenadas atômicas parciais e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes para os átomos de carbono, nitrogênio e boro são mostrados na tabela 1.2.

Tabela 1.2- Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o sal tetrafenilborato de 1-butil-3-metil-imidazol. U_{eq} é definido como 1/3 do traço do tensor de ortogonalização U_{ij} .

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

1.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.3.1- Caracterização espectroscópica

A discussão que segue bem como atribuição dos picos de ^1H e ^{13}C RMN e bandas de IV foi realizada utilizando-se nomenclatura conforme item 1.1. Porém, no estudo de raio-X a numeração dos diferentes átomos foi realizada de forma diferenciada, a qual será apresentada na figura 1.12.

1.3.1.1- Caracterização dos Deslocamentos Químicos de ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos sais fundidos evidenciam a existência de interações entre os diferentes ânions com o cátion 1-butil-3-metil-imidazol. Foram observadas alterações nos deslocamentos químicos do cátion, principalmente nos picos referentes aos átomos do anel imidazol, com a variação do contra-íon.

Na tabela 1.3 encontram-se os deslocamentos químicos de ^{13}C RMN determinados para os diversos sais fundidos. O sal BMI.BPh₄ foi analisado dissolvido em clorofórmio deuterado e os demais de forma pura em tubo capilar. O carbono da posição 2 do anel destaca-se por apresentar uma maior variação na série de compostos. Quando o cloreto é trocado pelos ânions BF₄, PF₆, BPh₄ e CF₃SO₃ o carbono 2 apresenta um deslocamento para campo alto, passando de 139,0 para $136,9 \pm 0,5$ ppm, na série BF₄, PF₆ e CF₃SO₃, e para 135,2 para BPh₄.

Na tabela 1.4 encontram-se os resultados de RMN de ^1H determinados para os diversos sais fundidos. O sal BMI.BPh₄ foi analisado dissolvido em clorofórmio deuterado e os demais de forma pura em tubo capilar. O próton da posição 2 do anel, a semelhança do C2, apresenta a maior variação na série de compostos, sendo que, quando o cloreto é trocado pelos ânions BF₄, PF₆ e CF₃SO₃, verifica-se um deslocamento para campo mais alto, mantendo-se em região de aromático. Porém, quando o cloreto é substituído pela espécie BPh₄, inesperadamente verifica-se um deslocamento de todos os prótons do anel para campo alto, fora da região de aromático, particularmente no caso do próton H2, que aparece em 4,58 ppm. Este comportamento será melhor entendido pelos resultados obtidos por difração de raios-X, os quais são discutidos no item 1.3.1.3.

A variação verificada principalmente no deslocamento químico dos átomos C2 e H2 ao trocar os ânions nesta série de sais corrobora os resultados da literatura que indicam uma interação tipo H⁺...X preferencialmente envolvendo o H2 [15,17,26,27].

Tabela 1.3-Deslocamentos químicos de ^{13}C dos diversos sais fundidos sintetizados.

Carbono	Deslocamento Químico (ppm)				
	Cl	BF_4	PF_6	CF_3SO_3	BPh_4
C2	139,0	136,4	136,5	137,3	135,2
C4	123,8	123,3	123,5	124,0	122,0
C5	121,1	122,0	122,2	122,8	120,4
C6	50,4	48,9	49,3	49,7	49,1
C7	32,7	31,5	31,6	32,2	31,7
C8	20,0	18,8	19,0	19,5	19,4
C9	14,0	12,6	12,8	13,2	13,5
C10	37,2	35,4	35,8	36,2	35,5

Tabela 1.4-Deslocamentos químicos de ^1H dos diversos sais fundidos sintetizados.

Pró-ton	Deslocamento Químico (ppm)				
	Cl	BF_4	PF_6	CF_3SO_3	BPh_4
H2	10,84	8,53	8,75	8,90	4,58
H4	7,50	7,44	7,50	7,70	6,12
H5	7,38	7,39	7,50	7,60	5,96
H6	4,35	4,07	4,17	4,20	3,21
H7	1,93	1,68)	1,81	1,83	1,29
H8	1,43	1,13	1,21	1,27	1,19
H9	1,02	0,70	0,86	0,84	0,93
H10	4,17	3,80	3,86	3,94	2,84

1.3.1.2- Caracterização por espectroscopia vibracional

A região do espectro de infra-vermelho escolhida para a análise dos sais fundidos foi entre 4000 e 500 cm^{-1} . Na figura 1.11 são mostrados os espectros dos quatro sais sintetizados, na região entre 4000 e 2000 cm^{-1} , onde aparecem as principais bandas referentes ao cátion. Para os sais BMI.BF_4 , BMI.PF_6 e $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$ (curvas a, b e c) 3 bandas referentes a estiramentos C-H alifático em comprimentos de onda idênticos (2965 , 2940 e 2880 cm^{-1}). Já as duas bandas referentes aos estiramentos C-H aromático cátion aparecem diferenciadas nos três sais: 3165 e 3122 cm^{-1} para o BMI.BF_4 , 3168 e 3125 cm^{-1} para o BMI.PF_6 e 3154 e 3115 cm^{-1} para o $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$, os quais são características de bandas do tipo pontes de hidrogênio (interações $\text{C-H}\cdots\text{F}$). Estes resultados indicam que as interações entre os prótons do anel e os contra-íons são diferentes, corroborando o que foi observado nos estudos de RMN. Como a diferença nas posições das bandas é pequena, torna-se difícil quantificar a energia destas pontes de hidrogênio [26], porém é possível assumir que a interação decresce na ordem $\text{BMI.PF}_6 > \text{BMI.BF}_4 > \text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$. Os espectros apresentam ainda bandas fracas na região entre 2800 e

2500 cm^{-1} , sendo mais evidentes no espectro do sal BMI.BF₄. Estas bandas são descritas na literatura como harmônicos referentes a pontes de hidrogênio do tipo CH...X [26]. As bandas referentes aos estiramentos C-H aromático do cátion no sal BMI.BPh₄ são difíceis de serem atribuídas devido a presença de bandas do ânion nesta região. Porém neste sal, 4 bandas foram verificadas na região de C-H alifáticos, em 2990, 2950, 2925 e 2866 cm^{-1} . A banda mais forte do espectro foi verificada em 1170 cm^{-1} para os sais BMI.BF₄, BMI.PF₆ e BMI.CF₃SO₃ e em 1160 cm^{-1} para o sal BMI.BPh₄. Em espectros publicados na literatura [15,16] também pode-se observar uma banda nesta região, a qual é a mais intensa do espectro, porém, não foi atribuída por nenhum autor. Esta banda é, provavelmente, referente a deformações C-H aromático no plano.

Os diferentes ânions destes sais também têm características marcantes no infra-vermelho. Foram verificadas bandas intensas e características destes, que no caso do BF₄⁻ foi observada em 1060 cm^{-1} , para o PF₆⁻ em 840 cm^{-1} e para o CF₃SO₃⁻ em 1265 e 1035 cm^{-1} . O ânion BPh₄⁻ foi caracterizado por várias bandas na região de C-H aromático e a presença de harmônicos na região entre 2000 e 1650 cm^{-1} .

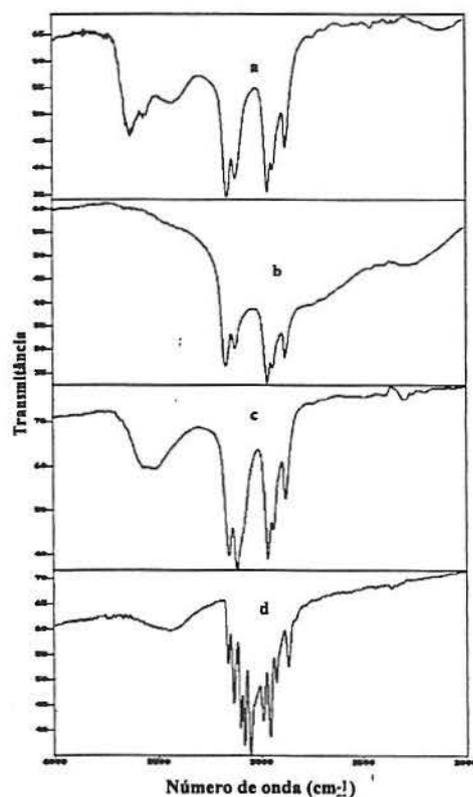


Figura 1.11- Espectros de infra-vermelho dos sais: a) BMLBF₄; b) BMLPF₆; c) BMLCF₃SO₃ e d) BMLBPh₄.

1.3.1.3- Caracterização por Difração de Raios-X do Sal Tetrafenilborato de 1-Butil-3-Metil-Imidazol

A estrutura em estado sólido do sal tetrafenilborato de 1-butil-3-metil-imidazol foi determinada por difração de raio-X de monocristal. As ligações e ângulos apresentados tanto pelo cátion quanto pelo ânion estão de acordo com a estrutura esperada. Uma vista do cátion BMI⁺ é apresentada na figura 1.12 e os comprimentos e ângulos de ligação são mostrados na tabela 1.5. Não existem interações significativas do tipo ponte de hidrogênio entre os íons, como pode ser observado pelas distâncias intermoleculares apresentadas na tabela 1.6.

Observou-se que o empacotamento entre as moléculas ocorre por colunas alternadas de ânions e cátions, conforme pode ser visto na figura 1.13. Pode-se ver nesta figura que o H2 do anel encontra-se levemente encoberto por uma fenila do ânion. O campo magnético gerado pela ressonância dos elétrons nesta fenila pode explicar o deslocamento observado para o pico referente a este próton no ¹H RMN para campo mais alto. Isto implica que, ao menos parcialmente, esta estrutura, determinada para o estado sólido, seja mantida quando o sal é dissolvido em clorofórmio deuterado.

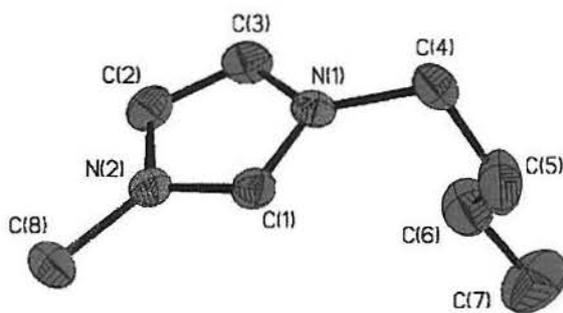


Figura 1.12- Vista do cátion 1-butil-3-metil-imidazol com 50% deslocamento anisotrópico, com omissão dos átomos de hidrogênio.

Existem interações do tipo grafite entre fenilas do ânion e entre uma fenila do ânion e o anel imidazol. A interação BPh₄⁻—BPh₄⁻ possui uma distância entre os anéis (medidos desde os centróides) de 8,833 Å, com os planos coplanares. O vetor entre os dois centróides encontra-se desviado 27,1° da linha perpendicular ao plano das fenilas. A interação MBI⁺—BPh₄⁻ possui uma distância de 9,323 Å com os planos inclinados por 13,1° entre si. O vetor entre os dois centróides encontra-se desviado 22,7° da linha perpendicular ao plano da fenila e 12,5° da linha perpendicular ao plano do anel imidazol. Estas interações são mostradas na figura 1.14.

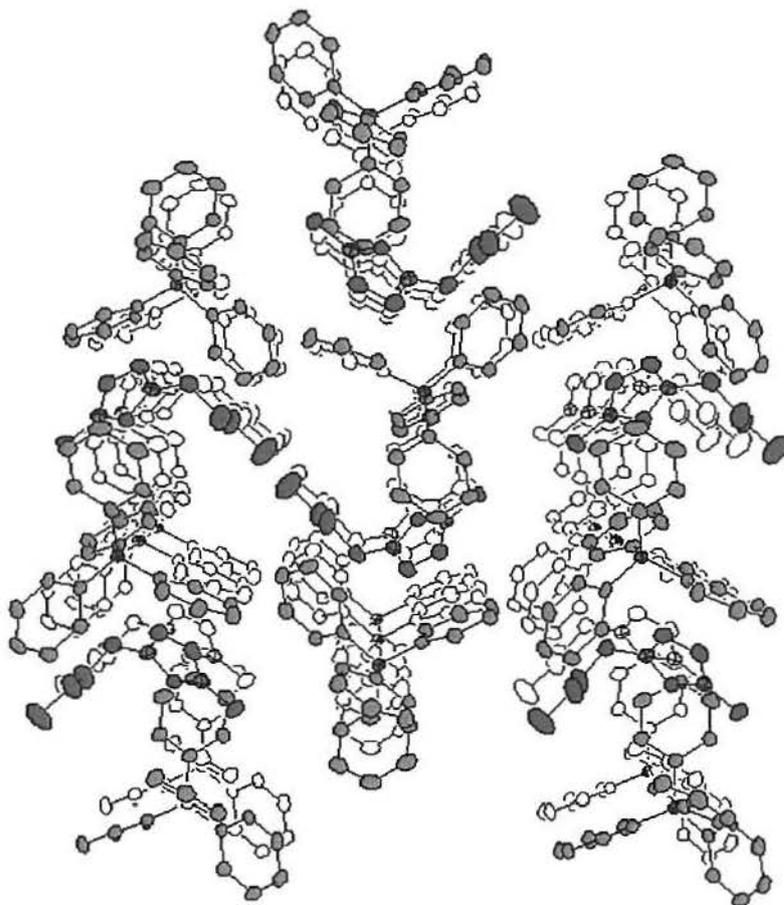


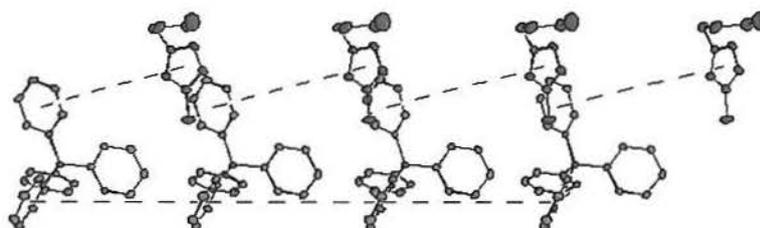
Figura 1.13 - Empacotamento dos cátions e ânions no sal BMLBPh₄ ao longo do eixo X. Os hidrogênios foram retirados para tornar mais clara a figura

Tabela 1.5- Comprimentos de ligação e ângulos de algumas ligações do sal BMLBPh₄.

Ligação	Comprimento [Å]	Ligação	Ângulo(°)
N(2)–C(1)	1.334(4)	C(1)–N(2)–C(2)	109.2(2)
N(2)–C(2)	1.369(4)	C(1)–N(2)–C(8)	124.9(3)
N(2)–C(8)	1.465(3)	C(2)–N(2)–C(8)	125.9(3)
N(1)–C(1)	1.332(3)	C(1)–N(1)–C(3)	109.0(3)
N(1)–C(3)	1.373(4)	C(1)–N(1)–C(4)	125.0(3)
N(1)–C(4)	1.478(4)	C(3)–N(1)–C(4)	125.9(3)
C(2)–C(3)	1.355(4)	N(1)–C(1)–N(2)	107.9(3)
C(4)–C(5)	1.526(5)	C(3)–C(2)–N(2)	106.9(3)
C(5)–C(6)	1.475(5)	C(2)–C(3)–N(1)	107.0(3)
C(6)–C(7)	1.518(5)	N(1)–C(4)–C(5)	110.9(3)
		C(6)–C(5)–C(4)	116.1(4)
		C(5)–C(6)–C(7)	113.7(4)

Tabela 1.6- Contatos intermoleculares no sal BMLBPh₄.

Distância de ligação	(Å)	Ângulos de ligação	(°)
H(23A)⋯H(33A) ^a	2.336	C23-H(23A)⋯H(33A) ^a	126.6
H(24A)⋯H(43A) ^b	2.396	C24-H(24A)⋯H(43A) ^b	162.1
H(2A)⋯H(26A) ^c	2.416	C2-H(2A)⋯H(26A) ^c	120.7
H(8C)⋯H(32A) ^d	2.441	C8-H(8C)⋯H(32A) ^d	143.1
H(5A)⋯H(34A) ^e	2.514	C5-H(5A)⋯H(34A) ^e	149.7

Figura 1.14- Vista das interações do tipo grafite no sal BMLBPh₄.

1.3.2- Caracterização Físico-Química

Os resultados encontrados para a densidade, viscosidade, condutividade e temperatura de transição de fase foram comparados com os dados obtidos da literatura para o sal tetracloroaluminato de 1-butil-3-metil-imidazol, com normalidade 0,5, publicados por Wilkes e colaboradores [6]. Para tal, os dados experimentais foram ajustados utilizando-se o mesmo tratamento matemático introduzido por estes autores.

1.3.2.1- Solubilidade

Na tabela 1.7 são mostradas a solubilidade dos diversos sais fundidos sintetizados em alguns solventes, para misturas 50% em peso. Nota-se que os sais são solúveis nos solventes orgânicos polares testados e insolúveis nos apolares. Em água, o sal BMI.CF₃SO₃ é solúvel, o sal BMI.PF₆ é insolúvel e o sal BMI.BF₄ tem sua solubilidade dependente da temperatura. Em temperaturas superiores a 6°C este último é solúvel em água, mas ao atingir esta temperatura ele torna-se muito pouco solúvel, observando-se a formação de duas fases.

Uma possível explicação para esta diferença de solubilidade em água pode ser explicada pela força de interação tipo ponte de hidrogênio H₂⋯F, que mantém a região iônica no núcleo

da molécula recoberta por grupos hidrofóbicos. Para o ânion CF_3SO_3^- , a ponte de hidrogênio é mais fraca, sendo facilmente rompida pela água gerando espécies iônicas livres e portanto solúveis. Para o PF_6^- , esta interação é mais forte, sendo que a água não consegue romper as pontes de hidrogênio e o sal não solubiliza. Já para o BF_4^- , a energia necessária para romper a ligação é intermediária entre os outros dois ânions, sendo conseguida em temperaturas superiores a 6°C .

Tabela 1.7- Solubilidade dos sais sintetizados em alguns solventes, determinada para misturas 50% em peso.

Solvente	BMI. BF_4	BMI. PF_6	BMI. CF_3SO_3
Água ($T < 6^\circ\text{C}$)	Insolúvel	Insolúvel	Solúvel
Água ($T > 6^\circ\text{C}$)	Solúvel	Insolúvel	Solúvel
Hidrocarbonetos	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
Acetonitrila	Solúvel	Solúvel	Solúvel
Etanol	Solúvel	Solúvel	Solúvel
Metanol	Solúvel	Solúvel	Solúvel
Acetona	Solúvel	Solúvel	Solúvel

1.3.2.2- Densidade

Os pontos experimentais obtidos para a densidade dos sais tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazol e hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazol foram ajustados por retas do tipo:

$$\rho = a + b(t-60) \quad (1.6)$$

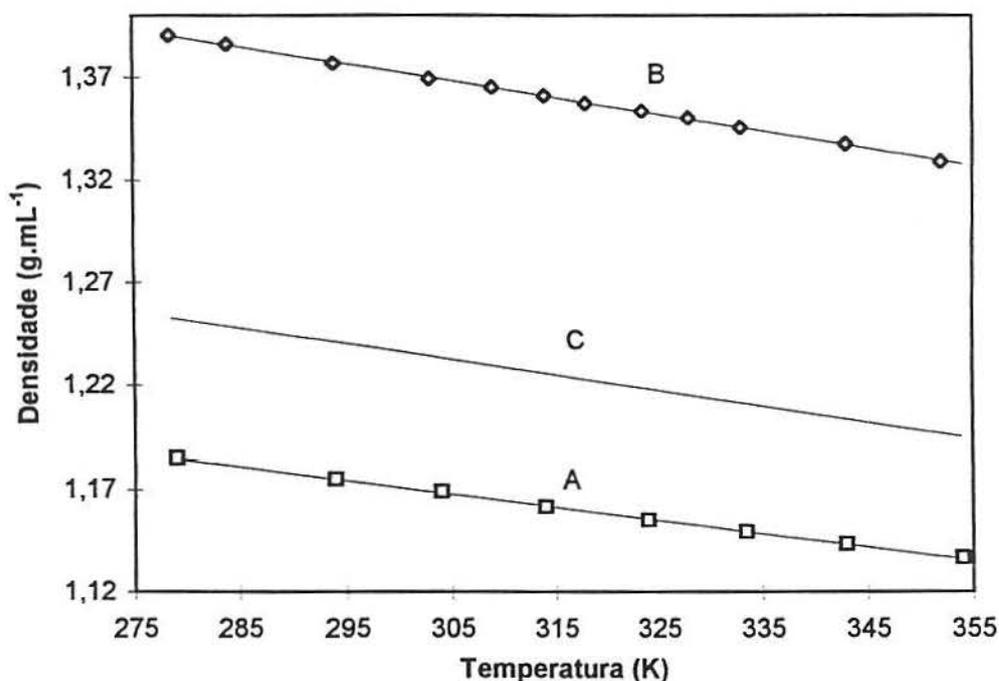
onde a e b são constantes e t é a temperatura em $^\circ\text{C}$.¹

Na tabela 1.8 estão listados os valores para a e b encontrados para os sais BMI. BF_4 e BMI. PF_6 e para o sal BMI. AlCl_4 . Na figura 1.15 pode observar-se os pontos experimentais obtidos e as retas ajustadas. A densidade do sal BMI. CF_3SO_3 foi determinada unicamente a 30°C , encontrando-se o valor $\rho = 1,22 \text{ g / mL}$.

¹ Equação proposta por Wilkes [6] e mantida na mesma forma somente para facilitar a comparação dos resultados, mas deve ser observado que a equação de caráter geral é $\rho = a' + bt$ e $a' = a - 60b$.

Tabela 1.8-Constantes das retas ajustadas para a densidade dos sais fundidos BMLX.

X	a (g.mL ⁻¹)	-b*10 ⁴ (g.mL ⁻¹ .°C ⁻¹)
PF ₆	1,35	8,24
BF ₄	1,15	6,51
AlCl ₄	1,21	7,62

Figura 1.15- Pontos experimentais e retas ajustadas para a densidade dos sais BMLBF₄ (A), BMLPF₆ (B) e BMLAlCl₄ (C).

Wilkes e colaboradores [6] observaram uma linearidade entre a variação das densidades com o aumento do número de carbonos no radical alquil da posição 1 do anel imidazol e com a fração molar em alumínio. Na figura 1.16 estão relacionadas as densidades, a 30°C, de sais formados com o cátion BMI e diversos ânions. Como pode ser visualizado, nos sais contendo os ânions BF₄⁻ ($d_{30} = 1,17 \text{ g.mL}^{-1}$), CF₃SO₃⁻ ($d_{30} = 1,22 \text{ g.mL}^{-1}$) e AlCl₄⁻ ($d_{30} = 1,23 \text{ g.mL}^{-1}$) também existe uma correlação entre a densidade do sal e o peso molecular do ânion. A exceção, o ânion PF₆⁻ ($d_{30} = 1,37 \text{ g.mL}^{-1}$) apresenta uma densidade bem acima da esperada, o que pode ser explicado pela maior força de ligação tipo ponte de hidrogênio, responsável pela diminuição do volume específico do sal.

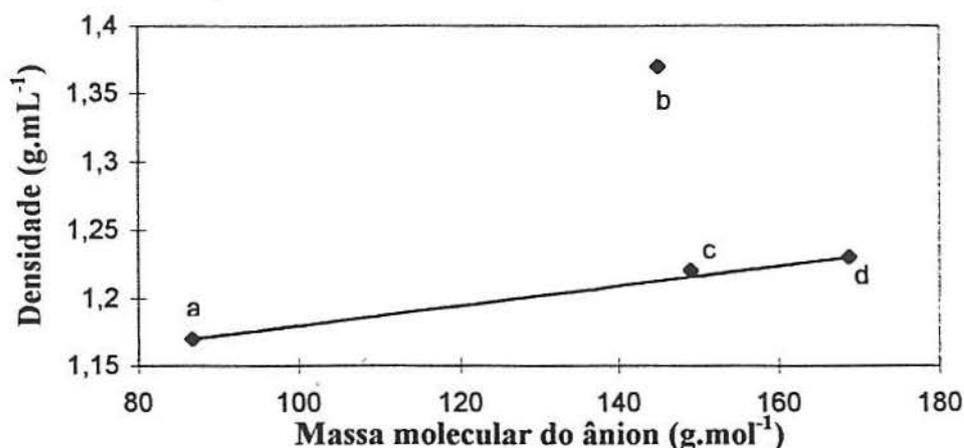


Figura 1.16- Correlação entre o peso molecular do ânion e a densidade do sal: a) BMLBF₄; b) BMLPF₆; c) BMLCF₃SO₃ e d) BMLAlCl₄. Valores para T = 30°C.

1.3.2.3- Condutividade Elétrica

Os pontos experimentais obtidos para a condutividade específica dos sais tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazol e hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazol foram ajustados por curvas do tipo:

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1(t-60) + \kappa_2(t-60)^2 \quad (1.7)$$

onde κ_0 , κ_1 e κ_2 são constantes e t é a temperatura em °C.²

A condutividade equivalente foi calculada pela equação (1.8), a partir dos valores de densidade e condutividade específica obtidos pelas equações 1.6 e 1.7, respectivamente.

$$\Lambda = \kappa \cdot M / \rho \quad (1.8)$$

onde Λ = condutividade específica e M = massa molecular. Após foram ajustados por curvas do tipo:

$$\Lambda = A_{\Lambda} T^{-1/2} \exp[-k_{\Lambda}/(T-T_0)] \quad (1.9)$$

onde A_{Λ} é um fator dependente da escala na qual a condutividade específica é expressa, T_0 é a temperatura de transição vítrea 'ideal' e k_{Λ} é uma constante característica do material [6].

² Esta equação foi proposta por Wilkes [6], porém pode-se fazer considerações para as constantes de ajustamento semelhantes às efetuadas para a equação que descreve as densidades dos sais (pag. 30).

As constantes de ajustamento das equações 1.7 e 1.9 encontram-se listadas na tabela 1.9. Observa-se que os sais à base de BF_4^- e PF_6^- possuem menor condutividade que o análogo formado com AlCl_4^- .

Quando comparadas as condutividades dos sais à base de BF_4^- e PF_6^- , nota-se que para altas temperaturas a condutividade apresentada pelo primeiro é significativamente superior a do segundo, porém para temperaturas inferiores a 279K as condutividades de ambos os sais assumem valores semelhantes. Este comportamento pode ser visualizado no gráfico apresentado na figura 1.17. O comportamento desta propriedade fisico-química, à semelhança do observado na solubilidade em água destes sais, também pode ser explicado pela diferença nas forças das pontes de hidrogênio existentes. Para temperaturas acima de 279K o sal BMI.BF_4 apresenta ligações mais fracas, o que aumenta a sua condutividade. Para temperaturas abaixo deste valor as ligações tornam-se mais fortes, semelhantes as do sal BMI.PF_6 .

Tabela 1.9-Constantes das curvas ajustadas para a condutividade dos sais fundidos BMLX.

X	$k_0 \cdot 10^2$ (S.cm ⁻¹)	$k_1 \cdot 10^4$ (S.cm ⁻¹ .°C ⁻¹)	$k_2 \cdot 10^6$ (S.cm ⁻¹ .°C ⁻²)	ln(A_Λ)	T ₀ (K)	k_Λ (K)	Intervalo de T (K)
BF ₄	0,864	2,866	2,504	10,76	142,45	1398,74	273- 353
PF ₆	0,656	2,096	1,789	11,22	120,50	1701,19	273 - 353
AlCl ₄	2,413	4,652	1,927	8,609	151,1	725	291 - 373

1.3.2.4- Viscosidade

A tabela 1.10 apresenta os valores das viscosidades dos sais BMI.BF_4 , BMI.PF_6 e $\text{BMI.CF}_3\text{SO}_3$, determinadas a 30°C. As viscosidades destes sais encontram paralelo nas conclusões obtidas com as demais propriedades fisico-químicas. Quanto maior a intensidade das interações tipo ponte de hidrogênio maior será a resistência ao escoamento do sal, fazendo com que a viscosidade do mesmo aumente.

Tabela 1.10- Valores encontrados para a viscosidade (η) dos sais fundidos BMLX, para T = 30°C.

X	η (Poises)
PF ₆	3,12
BF ₄	2,33
CF ₃ SO ₃	1,27
AlCl ₄	2,94

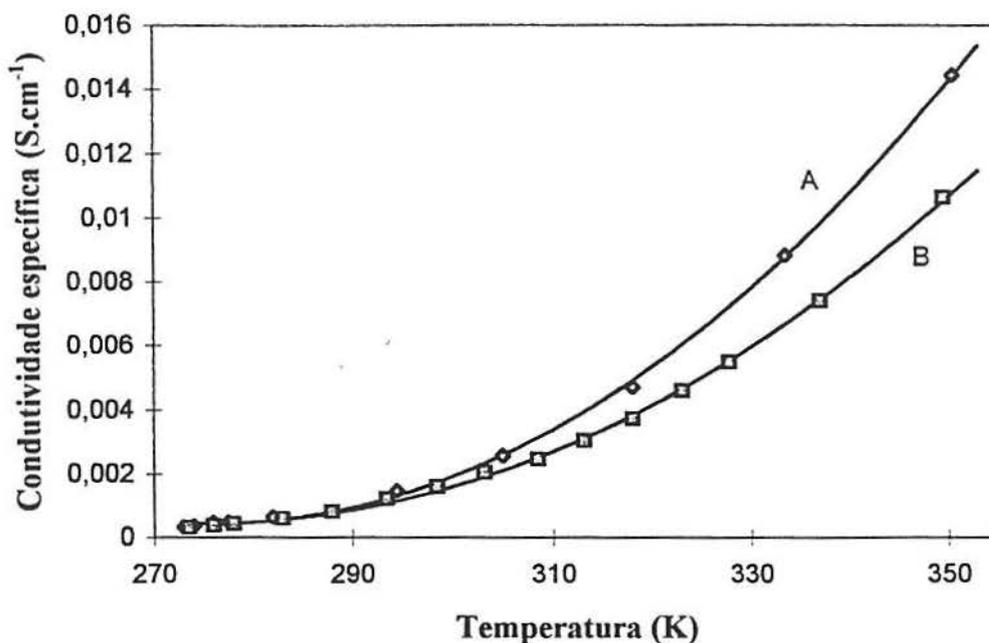


Figura 1.17- Dependência da condutividade específica dos sais BMI.BF₄ (A) e BMI.PF₆ (B) com a variação da temperatura.

1.3.2.5- Transições de fase

Os valores obtidos para as transições de fase dos sais encontram-se listadas na tabela 1.11. Verifica-se, a exceção do sal BMI.BPh₄, um grande intervalo de temperatura para trabalhar com estes sais em estado líquido. Os sais BMI.BPh₄ e BMI.CF₃SO₃ apresentaram pontos de fusão, enquanto que os sais BMI.BF₄ e BMI.PF₆ apresentaram pontos de transições vítreas a temperaturas bastante baixas.

Tabela 1.11-Valores encontrados para a transição de fase dos sais fundidos BMLX.

Ânion	T (°C)
BPh ₄	134 ^b
PF ₆	-61 ^a
BF ₄	-81 ^a
CF ₃ SO ₃	-20 ^b
AlCl ₄	-88,5 ^{a,c}

a, transição vítrea; b, fusão; c, valor calculado.

A diminuição drástica nas temperaturas de transição de fase destes sais com seus correlatos sintetizados com o cátion 1-etil-3-metil-imidazol (ver tabela 1.1) podem ser explicados pelo acréscimo no tamanho do grupamento alquil. Pelo fato deste grupamento

possuir livre rotação, o aumento na cadeia carbonada (determinando um maior impedimento estérico) constitui uma barreira para a aproximação das moléculas necessárias à cristalização.

1.3.2.5- Caracterização Eletroquímica dos Sais.

Os potenciais limites de decomposição eletroquímica (ou janela eletroquímica) para os sais tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazol e hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazol foram determinadas sobre diferentes materiais. Para tal foram utilizados eletrodos de disco rotatório (RDE) de ouro, platina, carbono vítreo e tungstênio. A velocidade de rotação utilizada foi $\omega = 1000$ r.p.m., na qual os voltamogramas mostraram-se estabilizados na primeira varredura. Na tabela 1.12 são mostrados os limites catódicos e anódicos determinados para os dois sais nos diferentes eletrodos utilizados. Como pode ser visto, as maiores janelas eletroquímicas foram encontradas para tungstênio e carbono vítreo, 6,10 V e 5,45 V para BMI.BF₄ e > 7,10 V e 6,35 V para o sal BMI.PF₆, respectivamente.

Os valores encontrados para os limites anódicos de ambos os sais mostram que o ânion PF₆⁻ é mais estável eletroquimicamente que o BF₄⁻. Por outro lado, observa-se que o limite catódico apresentado pelo sal BMI.PF₆ alcança valores de potencial mais negativos para todos os eletrodos estudados. Este último resultado pode ser explicado também pela maior interação do ânion PF₆⁻, a qual deve conferir maior estabilidade eletroquímica ao cátion.

Tabela 1.12- Potenciais limites de decomposição eletroquímica dos sais BMI.BF₄ e BMI.PF₆ sobre os diferentes eletrodos estudados. Velocidade de varredura = 50 mV.s⁻¹, T = 30°C, $\omega = 1000$ r.p.m.

Eletrodo	Limite Anódico		Limite Catódico	
	BMI.BF ₄	BMI.PF ₆	BMI.BF ₄	BMI.PF ₆
Tungstênio	4,50	>5,00 ^a	-1,60	-2,10
Carbono vítreo	3,65	3,85	-1,80	-2,50
Ouro	2,35	3,45	-1,85	-2,50
Platina	3,00	3,40	-1,60	-2,30

^a Limite de potencial de operação do equipamento.

Na figura 1.18 são mostrados os voltamogramas obtidos para os sais estudados sobre tungstênio e carbono vítreo. Pequenas ondas catódicas aparecem nos voltamogramas para ambos os solventes quando o potencial varia no sentido catódico. Ondas similares são observadas em voltamogramas apresentados na literatura para os sais binários cloreto de 1-etil-3-metil-imidazol / tricloreto de alumínio [28].

A adsorção de cátions tetra-alkil-amônio e o ânion tetrafluoroborato em meios apróticos sobre platina [29] carbono vítreo [30,31,32] foi descrita na literatura. A reação de BF_4^- com carbono vítreo num subpotencial forma um filme superficial C-F [32], o que pode explicar os fenômenos de histerese observados para todos os eletrodos estudados. Por outro lado, na decomposição eletroquímica de um sal hexafluorofosfato de tetra-alkil-amônio sobre carbono vítreo, a formação de PF_5 e F^\bullet foi proposta [33]. Com base nestes estudos pode-se propor que a decomposição dos ânions BF_4^- e PF_6^- sobre carbono vítreo é acompanhada com a formação de F_2 e BF_3 ou F_2 e PF_5 , respectivamente. Devido à similaridade entre as curvas de corrente *versus* potencial para todos os eletrodos de trabalho estudados, provavelmente processos análogos envolvem os limites de decomposição dos dois solventes sobre os diversos materiais estudados.

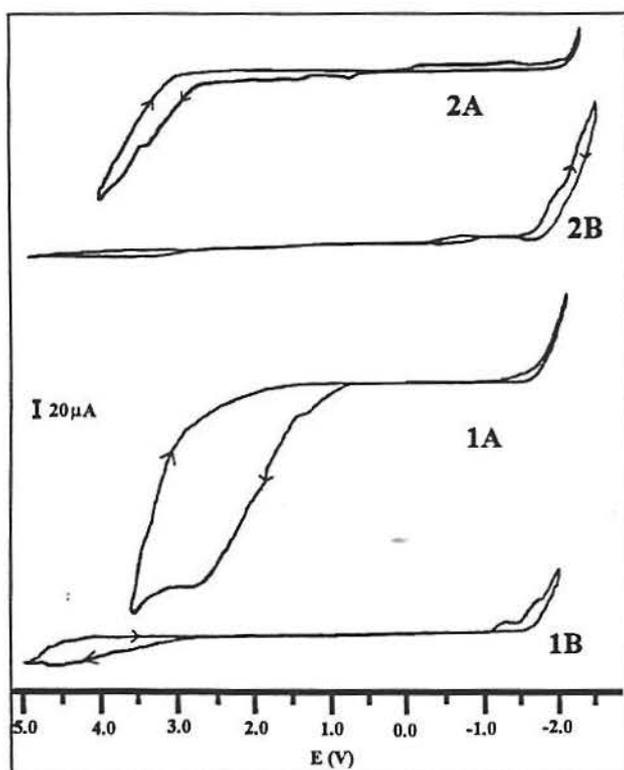


Figura 1.18- Voltamogramas obtidos dos sais BMLBF_4 (1) e BMLPF_6 (2) sobre os eletrodos de Carbono vítreo (A) e Tungstênio (B). Velocidade de varredura = $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\omega = 1000 \text{ r.p.m.}$

1.4- CONCLUSÃO

Foram sintetizados e caracterizados espectroscopicamente quatro novos sais e suas principais propriedades físico-químicas (densidade, solubilidade, viscosidade, condutividade e temperatura de transição de fase) foram determinadas. As diferenças nas propriedades físico-químicas destes compostos podem ser explicadas pela afinidade do ânion em formar ligações do tipo ponte de hidrogênio com o cátion. A maior afinidade foi apresentada pelo ânion PF_6^- , conferindo ao sal formado uma estrutura tipo pares iônicos. Já a menor afinidade foi observada para ânion CF_3SO_3^- , o qual apresenta-se possivelmente em estruturas oligoméricas unidas por pontes de hidrogênio fracas. Já o composto formado pelo ânion BF_4^- apresenta dualidade em seu comportamento: para baixas temperaturas apresenta-se em forma de pares iônicos e para altas temperaturas apresenta-se como estruturas oligoméricas. Este composto é o primeiro exemplo conhecido no domínio de líquidos iônicos a apresentar esta característica, e suas mudanças bruscas de comportamento, sobretudo sua solubilidade em água, lhe conferem significativa potencialidade tecnológica em diversos domínios da química.

Os sais BMI.BF_4 e BMI.PF_6 apresentaram amplas janelas eletroquímicas, sendo, ao nosso conhecimento, as maiores janelas descritas na literatura para este tipo de substância. A estabilidade química destes compostos associada às janelas eletroquímicas de até 7 V conferem a estes novos solventes alto potencial tecnológico no domínio da eletroquímica.

1.5- BIBLIOGRAFIA

- [1] Hussey, C. L. In *Advances in Molten Salts Chemistry*; Mamantov, G. e Mamantov, C. Eds.; Elsevier, New York, 1983; 5, p 185.
- [2] Koch, V. R.; Miller, L. L.; Osteryoung, R. A.; *J. Amer. Chem. Soc.* 1976, 98, 5277.
- [3] (a) Chauvin, Y.; Einloft, S.; Olivier, H.; Patente Francesa Nº 93/11381. (b) Chauvin, Y.; Einloft, S.; Olivier, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 1149.
- [4] Chauvin, Y.; Souza, R. de; Olivier, H.; Patente Francesa Nº 94/15294
- [5] Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L.; *Inorg. Chem.* 1982, 21, 1263.
- [6] Fannin Jr., A. A.; Floreani, D. A.; King, L. A.; Landers, J. S.; Piersma, B. J.; Stech, D. J.; Vaughn, R. L.; Wilkes, J. S.; Williams, J. L.; *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 2614.
- [7] Einloft, S. M.; Estudos de Processos de Dimerização de Propeno Catalisados por Complexos de Níquel em Meio Bifásico. Tese de Doutorado. Porto Alegre, UFRGS, 1993.
- [8] Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 965.
- [9] Fuller, J.; Carlin, R. T.; De Long, H. C.; Haworth, D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 299.
- [10] Cooper, E. I.; M. O'Sullivan, E. J.; In *Proceedings of the 7th International Symposium of Molten Salts, Physical electrochemistry and high temperature materials division Proceedings*; Hussey, C. L.; Wilkes, J. S.; Flengas, S. N. e Ito, Y. Eds.; 1990, 90-17, 386.
- [11] Gale, R. J.; Gilbert, B.; Osteryoung, R. A.; *Inorg. Chem.* 1978, 17, 2728.
- [12] Melton, T. J.; Joyce, J.; Maloy, J. T.; Boon, J. A.; Wilkes, J. S.; *J. Electrochem. Soc.* 1990, 137, 3865.
- [13] Fannin Jr., A. A.; King, L. A.; Levisky, J. A.; Wilkes, J. S.; *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 2609.
- [14] Wilkes, J. S.; Frye, J. S.; Reynolds, G. F.; *Inorg. Chem.* 1983, 22, 3870.
- [15] Tait, S.; Osteryoung, R. A.; *Inorg. Chem.* 1984, 23, 4352.
- [16] Dieter, M. K.; Dymek Jr., C. J.; Heimer, N. E.; Rovang, J. W.; Wilkes, J. S.; *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2722.
- [17] Dymek Jr., C. J.; Grossie, D. A.; Fratini, A. V.; Adams, W. W.; *J. Molec. Struct.* 1989, 213, 25.
- [18] Alves, O. L.; *Química Nova* 1989, 9, 276.
- [19] Castellan, G.S.; *Físico-Química*, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro; 3, 777(1975).
- [20] Segur, J. B.; Oberstar, H. E.; *Indust. & Eng. Chem.* 1951, 43, 2117.
- [21] Jones, G.; Bradshaw, B.C.; *J. Am. Chem. Soc.* 1933, 55, 1780.
- [22] Bard, A. J.; Faulkner, L.R.; *Electrochemical Methods*, John Willey and Sons, New York (1980).
- [23] Rolison, D. R.; *Ultramicroelectrodes*; Inc Science Publishers, 1987.
- [24] Laity, R. W.; *Reference Electrodes*; D. J. G. Ives e G. J. Janz Ed.; Academic Press; New York (1961).
- [25] SHELXTL/PC version 5.0, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Karlsruhe, Germany, 1995.

- [26] Elaiwi, A.; Hitchcock, P. B.; Seddon, K. R.; Srinivasan, N.; Tan, Y.; Welton, T.; Zora, J. A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2467.
- [27] Avent, A. G.; Chaloner, P. A.; Day, M. P.; Seddon, K. R.; Welton, T.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3405.
- [28] Lipsztajn, M.; Osteryoung, R. A.; *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 1968.
- [29] Pons, S.; Khoo, S. B.; *Electrochim. Acta* **1982**, *27*, 1161.
- [30] Noel, M.; *Analyst* **1985**, *110*, 1095.
- [31] Kita, Y.; Watanabe, N.; Fujii, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *101*, 3832.
- [32] Chandrasekaran, M.; Noel, M.; Krishnan, V.; *Talanta* **1990**, *37*, 695.
- [33] Koch, V. R.; Dominey, L. A.; Nanjundiah, C.; Ondrechen, M. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 798.

Capítulo 2- Hidrogenação
Catalítica Bifásica em Meio
Sal Fundido

2.1- INTRODUÇÃO: HIDROGENAÇÃO DE OLEFINAS EM SISTEMA HOMOGÊNEO

A primeira utilização de complexos organometálicos como catalisador de redução de substratos orgânicos em sistemas homogêneos utilizando hidrogênio molecular como agente redutor data de 1939. Nesta data, Iguchi publica seus estudos pioneiros de hidrogenação usando como substrato o ácido fumárico e como catalisador complexos de Ródio (III) [1]. Desde então, compostos de metais dos grupos 8, 9 e 10 têm sido largamente estudados, obtendo-se excelentes resultados tanto em atividade como em seletividade na hidrogenação. A alta seletividade destes sistemas tem encontrado inúmeras aplicações em síntese orgânica, onde são usados para hidrogenar seletivamente substratos que contém mais de um centro insaturado e/ou para obtenção de produtos opticamente ativos a partir de olefinas pró-quirais.

Nestes processos, a formação do complexo ativado envolve coordenação do centro insaturado do substrato ao metal e adição do hidrogênio molecular. A ativação do hidrogênio pode ser efetuada através de três mecanismos diferentes: adição oxidativa, cisão homolítica ou cisão heterolítica [1]. Estes três mecanismos serão discutidos a seguir.

2.1.1- Ativação do Hidrogênio por Adição Oxidativa

Um dos compostos mais conhecidos na hidrogenação homogênea de alcenos e alcinos é o complexo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (I), apresentado em 1965 por Wilkinson e colaboradores [2]. O sistema é ativo em condições reacionais extremamente brandas (298K e 1 atm de H_2).

O mecanismo mais aceito para a reação de hidrogenação envolvendo complexos de Ródio é mostrado na figura 2.1 [1]. O complexo I, quando em solução, perde um ligante fosfina e coordena uma molécula de solvente levando ao composto II, a dezesseis elétrons [1]. A formação do complexo ativado inicia com a adição oxidativa de H_2 , formando o di-hidreto cis [1]. A espécie III formada $[\text{Rh}(\text{III})]$, libera a molécula de solvente e coordena a olefina, formando o complexo IV. O deslocamento-1,2 entre o hidreto e a olefina forma o complexo hidreto-alkil-ródio V. Este passo ocorre quando a olefina está em posição cis e coplanar ao hidreto. O complexo V, que possui uma posição de coordenação livre, é solvatado e forma a espécie VI. Neste momento os grupamentos alkil e hidreto estão em posição trans, o que impede a eliminação redutiva do alceno. O complexo VI sofre um rearranjo, deixando estes últimos em posição cis, composto VII, possibilitando então a eliminação redutiva irreversível do

alcano e regenerando a espécie II original. Uma rota alternativa é a adição oxidativa do hidrogênio diretamente sobre o complexo I, formando a espécie VIII. Esta espécie pode trocar uma fosfina por uma molécula de solvente, formando o complexo III, ou por uma olefina, formando a espécie IV, retornando ao ciclo principal [1].

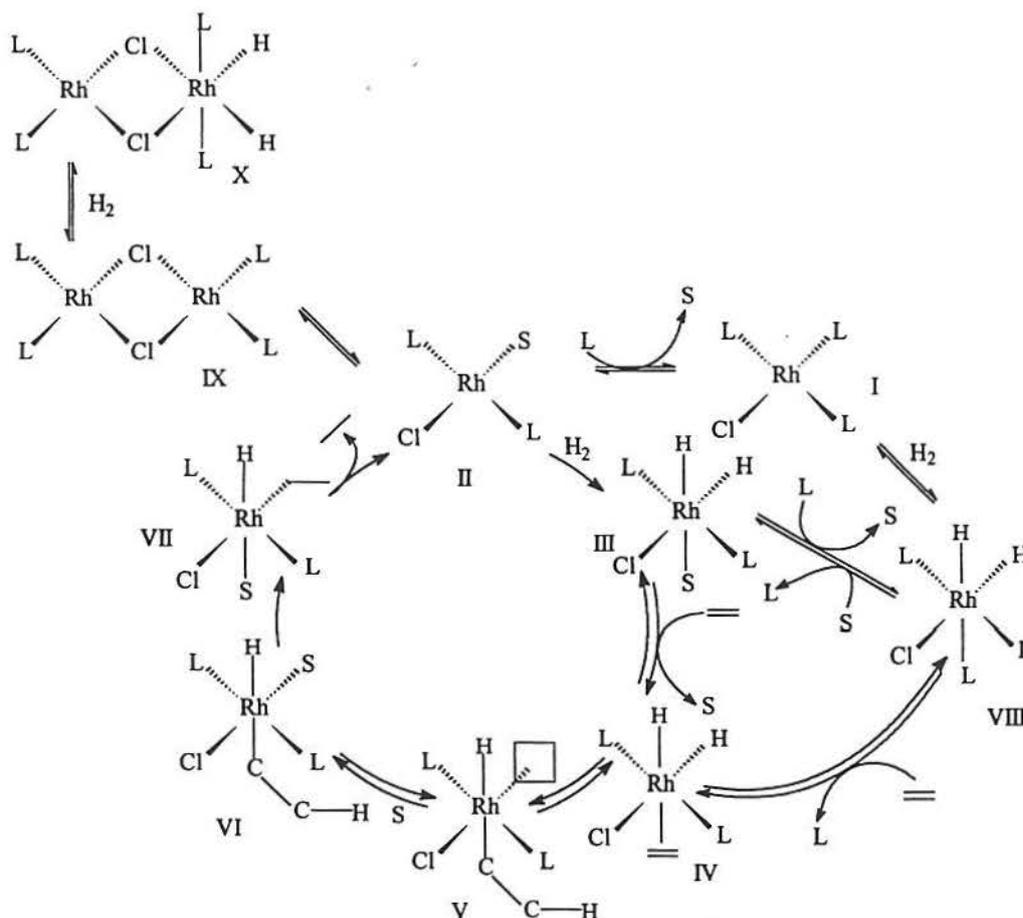


Figura 2.1- Ciclo catalítico para a hidrogenação de alcenos e alcinos, sem insaturações conjugadas, pelo catalisador de Wilkinson, onde S é o solvente e L a trifenilfosfina (figura reproduzida da referência [1]).

A natureza do solvente demonstrou ser extremamente importante nesta reação. Dissolvidos em solventes pouco coordenantes, os compostos de ródio dimerizam, levando ao composto IX que, ao sofrer adição de hidrogênio, forma a espécie X. Estes dímeros são estáveis, interrompendo a reação de hidrogenação [1]. A presença de solventes coordenantes desloca rapidamente este equilíbrio para a formação do composto II, reativando assim o ciclo catalítico. Com o aumento da capacidade de coordenação do solvente, a velocidade é substancialmente incrementada. É descrito que a hidrogenação de ciclohexeno com o complexo de Wilkinson (I) em tolueno ocorre a uma taxa duas vezes superior quando adicionado etanol ao meio (benzeno:etanol de 3:1) [3].

Por outro lado, estudos cinéticos revelaram que a basicidade da fosfina é um fator determinante na velocidade de hidrogenação. Quanto maior a basicidade da fosfina maior a velocidade da reação. Por exemplo, a substituição da trifenilfosfina por p-metoxi-fenilfosfina duplica a velocidade de hidrogenação do ciclohexeno, enquanto que substituindo pela tri(p-cloro-fenil) fosfina quintuplica a mesma velocidade. Por outro lado, no caso de fosfinas pouco lábeis, como a trietilfosfina, a adição de H₂ leva a formação de compostos estáveis e inativos como catalisadores [4].

Outro fator importante na velocidade de hidrogenação é a estrutura do hidrocarboneto. É descrito na literatura [3] que:

- olefinas terminais foram hidrogenadas mais rapidamente que olefinas internas;
- olefinas cis foram reduzidas mais facilmente que suas análogas trans;
- di-olefinas conjugadas só foram hidrogenadas a altas pressões (acima de 60 atm);
- di-olefinas não conjugadas quelantes, como o ciclooctadieno, foram reduzidas com baixas atividades a 1 atm.

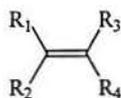
Wilkinson e colaboradores [3] mostraram que a cinética da reação de hidrogenação catalisada por complexos de ródio-fosfina é regida pela expressão:

$$-d[\text{Sub}]/dt = \{ k.P.[\text{Sub}].[\text{Cat}] \} / \{ 1+k_1.P+k_2.[\text{Sub}] \} \quad (2.1)$$

onde P é a concentração de hidrogênio em solução, [Sub] é a concentração de substrato e [Cat] é a concentração de catalisador.

2.1.2-Ativação de Hidrogênio por Cisão Homolítica

A ativação do hidrogênio molecular por ruptura homolítica da ligação H-H, leva à formação de dois complexos metal-radical hidrogênio e tem como exemplo clássico a ação do composto pentacianocobaltato, descrito inicialmente por Iguchi em 1942. Este composto, sob condições brandas e em soluções aquosas ou alcoólicas reage rapidamente com hidrogênio, sem envolver oxidação de cobalto. Este complexo apresentou elevada atividade na hidrogenação de substratos do tipo:



onde R₁ pode ser -CH=CH₂, -CO₂R, -(CO₂)⁻, -CN, -CONH₂, arilas e -COR e R, R₂, R₃ e R₄ grupamentos alquil ou hidrogênio [1].

O mecanismo desta reação [1] pode ser visto na figura 2.2. O ânion pentacianocobaltato (XI) reage com hidrogênio produzindo a espécie XII. Este complexo interage com a olefina formando a espécie alquil-cobalto XIII (ciclo interno) ou gerando radicais no meio reacional (ciclo externo). Em condições catalíticas, quando o substrato é uma diolefina conjugada, são isolados unicamente compostos alquil-cobalto no meio reacional, enquanto que para os demais substratos são identificados essencialmente radicais. Estes resultados indicam que o ciclo interno mostrado na figura 2.2 é basicamente a rota de hidrogenação de diolefinas conjugadas e o externo a rota dos demais substratos. É importante salientar que, em condições estequiométricas, ou até com excesso de cobalto, compostos alquil-cobalto de diversos grupos de substratos podem ser isolados [5,6]. Isto sugere que os radicais gerados podem reagir com Co formando o composto XIII, porém o equilíbrio desta reação está deslocado para a formação do composto alquil-cobalto no caso das di-olefinas e para a decomposição deste no caso dos demais substratos. Tanto o complexo XIII como os radicais interagem com outra espécie XII gerando o produto hidrogenado e as duas unidades de complexo XI de partida.

Foi verificado que, o complexo XIII, no caso de di- ou poli-olefinas, está em equilíbrio σ - π [5,7]. Na figura 2.3 pode-se observar este equilíbrio, onde o complexo (σ ou η^1 -alílico) perde um ligante cianeto e o sítio livre é ocupado pela olefina, levando ao composto XIV (π ou η^3 -alílico). O ataque do composto XII ao sistema XIII-XIV ainda não foi devidamente elucidado. Sabe-se porém que, olefinas terminais são formadas quando o ataque se dá na espécie σ , enquanto que o ataque em compostos π pode levar a olefinas terminais ou internas. Em ambos os casos não é verificada a hidrogenação total, ou seja, não são formados alcanos.

A relação entre as concentrações de Co e CN no meio não altera a cinética da reação de hidrogenação de dienos conjugados, porém modifica sua seletividade. Quando existe um excesso de cianeto (CN/Co \geq 5) verifica-se a formação preferencial de olefinas terminais, enquanto que com excessos de Co (CN/Co \leq 5) o produto majoritário é a olefina interna. Este

fato é explicado pelo deslocamento do equilíbrio σ - π . O excesso de CN desloca o equilíbrio para o complexo σ [5,7].

A cinética da reação de hidrogenação catalisada pelo complexo XI em meio água/etanol (v/v), foi estudada por Halpern e Wong [8]. Estes autores descrevem a cinética como sendo de segunda ordem, obedecendo a equação 2.2. Os valores de k descritos por estes autores para diversos substratos encontram-se listados na tabela 2.1.

$$-d[\text{Sub}] / dt = k \cdot [\text{Cat}] \cdot [\text{Sub}] \quad (2.2)$$

onde [Cat] é a concentração de catalisador e [Sub] é a concentração de substrato.

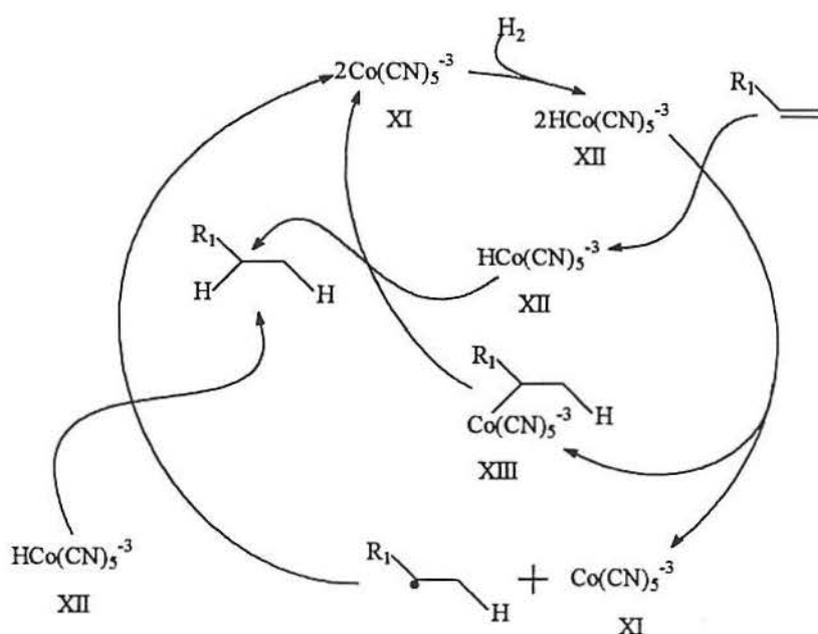


Fig. 2.2-Mecanismo de hidrogenação do complexo penta-ciano-cobaltato (figura reproduzida da referência [1]).

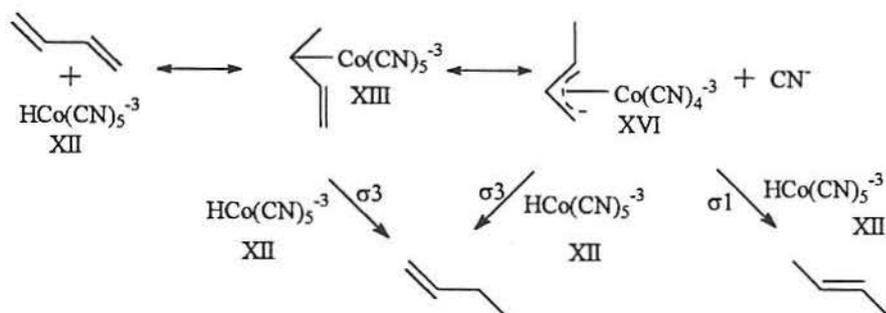


Fig. 2.3-Equilíbrio η^1 - η^3 -alila durante a hidrogenação de diolefinas ou poliolefinas com o catalisador penta-ciano-cobaltato (figura reproduzida da referência [1]).

Os mesmos autores verificaram que a atividade e seletividade do sistema não depende do pH na maioria dos substratos. Este comportamento não foi verificado para substratos do tipo acrilato ou vinil-piridinas, que sofrem facilmente deprotonações ou protonações, respectivamente. Nestes casos a constante k passa a ser dependente do pH, conforme as equações:

$$k' = k_A[\text{CH}_2=\text{CHCOO}^-] + k_{AH}[\text{CH}_2=\text{CHCOOH}] \quad (2.3)$$

$$k' = k_A[\text{CH}_2=\text{CHC}_5\text{H}_4\text{N}] + k_{AH}[\text{CH}_2=\text{CHC}_5\text{H}_4\text{NH}^+] \quad (2.4)$$

O ciclo catalítico externo mostrado na figura 2.2 parece ser a rota de hidrogenação de hidrocarbonetos poliaromáticos. Feder e Halpern [9] descrevem a hidrogenação destes substratos, catalisada por complexos do tipo $\text{Co}(\text{CO})_n$ (XV), como ocorrendo por este mesmo mecanismo. Esta reação, que pode ser vista na figura 2.4, é feita em condições OXO (CO e H_2 1:1, temperatura da ordem de 180°C e pressão superior a 200 atm).

Tabela 2.1-Valores da constante de reação de hidrogenação utilizando o catalisador penta-ciano-cobaltato para diferentes substratos (tabela reproduzida da referência [14]).

Substrato	[substrato](M)	pH	$k(\text{M}^{-1}.\text{sec}^{-1})$
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}^-$	0,1 - 0,7	8 - 12	$0,0015 \pm 0,0005$
$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	0,22	< 8	$0,02 \pm 0,005$
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	0,01 - 0,11	4 - 12	$0,18 \pm 0,02$
$\text{CH}_2=\text{CH}-2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	0,003 - 0,03	7,7 - 12	$1,0 \pm 0,1$
$\text{CH}_2=\text{CH C}_6\text{H}_5$	0,005 - 0,06	5 - 12	$1,1 \pm 0,5$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	0,01 - 0,5	6,8 - 10	$1,6 \pm 0,2$
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	0,001 - 0,03	3 - 12	$2,5 \pm 0,2$
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$	0,002 - 0,02	3 - 12	$4,0 \pm 1,0$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}^+$	0,0034	< 8	470 ± 50

Wender e colaboradores [10] apontam que este sistema apresenta também atividade na hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados não aromáticos mesmo se estes contêm grupos aldeído e cetona. Verificaram, porém, a competição entre a hidrogenação e a hidroformilação. Dependendo das condições de temperatura e pressão e da estrutura do substrato, podem ser formados, além de produtos hidrogenados, aldeídos. Estes últimos podem ainda sofrer hidrogenação formando álcoois. Para mono olefinas não foi verificada a hidrogenação, ocorrendo apenas hidroformilação. Diolefinas conjugadas apresentam hidrogenação em uma

dupla e hidroformilação na outra. Hidrocarbonetos poliaromáticos reagem exclusivamente por hidrogenação. Já o benzeno e seus derivados substituídos são inertes frente a este sistema. Cetonas e aldeídos reagem essencialmente por hidrogenação.

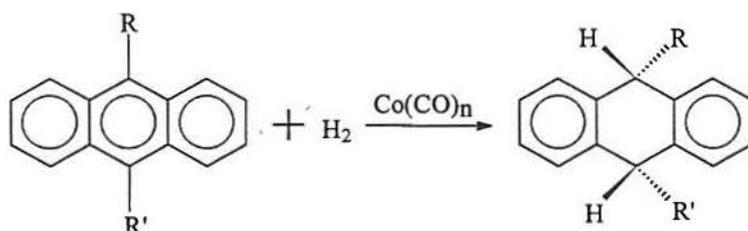


Fig. 2.4-Hidrogenação de hidrocarbonetos poliaromáticos utilizando o catalisador $\text{Co}(\text{CO})_n$ em condições OXO (figura reproduzida da referência [9]).

2.1.3- Hidrogenação por Ativação Heterolítica

Compostos de Rutênio (II) são conhecidos como catalisadores de hidrogenação de compostos insaturados desde a década de 60. Halpern e colaboradores [11] descreveram a hidrogenação de olefinas com grupos carboxílicos, aminas e amidas em posição α e β pelo sistema RuCl_2 (XVI) em solução aquosa de ácido clorídrico. Este sistema, no entanto, mostrou-se ineficaz para olefinas não substituídas.

O mecanismo proposto pelos autores pode ser visto na figura 2.5. O complexo XVI coordena a olefina formando a espécie XVII. Esta última reage com hidrogênio formando o intermediário XVIII e liberando HCl. O hidreto e a olefina reagem por deslocamento-1,2, formando o complexo alquil-rutênio XIX. Este complexo libera o alcano mediante ataque de um próton, regenerando a espécie inicial XVI.

A necessidade de existir grupos fortemente retiradores ligados a olefina, fato citado anteriormente, é explicada pela formação de complexos estáveis de rutênio com olefinas não substituídas [1]. Substituintes que retiram a densidade eletrônica da olefina facilitam o ataque nucleofílico do hidreto para a formação do intermediário XIX, deslocando assim o equilíbrio entre as espécies XVII e XVIII. Na ausência destes substituintes, o sistema permanece indefinidamente neste equilíbrio, não completando o ciclo catalítico.

Wilkinson e colaboradores [12] descrevem complexos do tipo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_n$ (XX), com n igual a 3 ou 4, os quais são estáveis em solução de benzeno e etanol e são ativos na redução de duplas ligações carbono-carbono. Na figura 2.6 é apresentado o mecanismo proposto para

este sistema [13]. À 298K e 1 atm, este complexo reage rapidamente com o hidrogênio liberando HCl e formando o composto $\text{RuH}(\text{PPh}_3)_n\text{Cl}$ (XXI). Esta reação ocorre por clivagem heterolítica da ligação H-H sem que ocorra oxidação do metal. A espécie XXI libera uma fosfina e coordena a olefina, formando o complexo XXII. Ocorre então um deslocamento-1,2 entre o hidreto e a olefina formando o complexo alquil-rutênio XXIII. Diferentemente do caso do cloreto de rutênio, a etapa final do ciclo envolve a adição oxidativa de hidrogênio ao composto XXIII formando o intermediário XXIV. Este último, por eliminação redutiva, libera o alcano formado e regenera a espécie XXI.

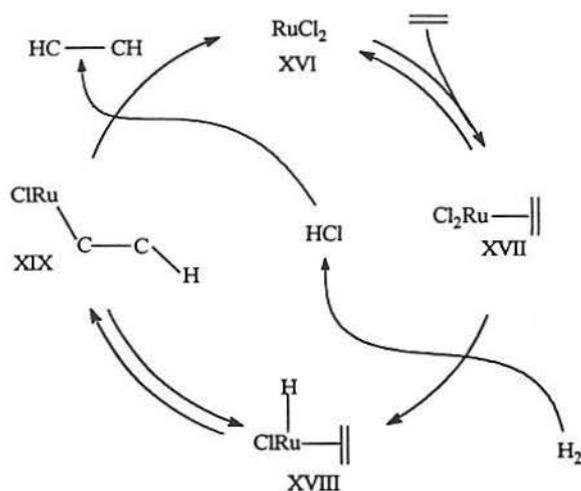


Figura 2.5-Mecanismo para hidrogenação por ativação heterolítica para o complexo RuCl_2 (figura reproduzida da referência [11]).

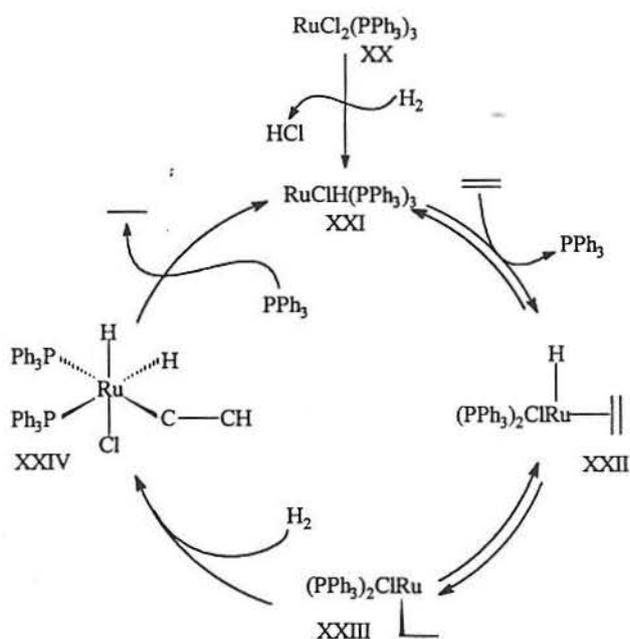


Figura 2.6-Mecanismo de hidrogenação para o precursor catalítico $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (figura reproduzida da referência [13]).

Este tipo de complexo é um dos mais ativos na hidrogenação de alcenos [14], mostrando-se ativo também para nitrocompostos, cetonas e aldeídos [15], assim como para polienos não conjugados, como o 1,5-ciclooctadieno [16].

James e colaboradores [17] substituíram as fosfinas do complexo XX por arsinas homólogas. Verificaram o mesmo comportamento, porém acompanhado de uma diminuição da eficiência do sistema.

2.2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todas as manipulações foram efetuadas empregando técnicas de tubos de Schlenk, sob atmosfera de argônio secado sobre peneira molecular (3Å) e desoxigenado sobre catalisador BASF R3-11 [18].

2.2.1- Síntese de Complexos

2.2.1.1- Síntese de $K_3Co(CN)_5$

O complexo $K_3Co(CN)_5$ foi sintetizado conforme método descrito na literatura [19]. Foram dissolvidos, separadamente e sob fluxo de argônio, 20,36 g (312 mmol) de cianeto de potássio e 11,70 g (49 mmol) de cloreto de cobalto hexa-hidratado em 50ml de água bidestilada e desgasificada. Juntaram-se as duas soluções, previamente resfriadas em banho de gelo, em um balão sob fluxo de argônio, banho de gelo e agitação magnética. Em seguida, foram adicionados 100 ml de solução de etanol / água (80 % v / v) resfriada, ocorrendo a formação de um precipitado roxo. O precipitado foi filtrado e lavado com a solução alcoólica (100 ml) e seco sob pressão reduzida.

Produto obtido:

Rendimento: 24,5 % (3,67 g; 12 mmol)

Aspecto: Sólido roxo finamente dividido.

Armazenagem: Atmosfera inerte, por ser instável ao ar.

Massa molecular: 306,32 g / mol.

IV: (KBr): 2078 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv N}$). Calculado para $CoC_5N_5K_3$: C, 19,61; N, 22,86; K, 38,29; Co, 19,24%. Encontrado: C, 18,42; N, 20,79%.

2.2.1.2- Síntese de $(BMI)_3CoCN_5$

Foram colocados em um tubo de Schlenk, sob atmosfera inerte, 0,53 g (1,7 mmol) de $K_3Co(CN)_5$, 0,9 g (5,1 mmol) de cloreto de 1-butil-3-metil-imidazol e acetonitrila (30 ml). A mistura permaneceu sob refluxo durante 24 horas e então foi filtrada em coluna de celite (3 cm), sob atmosfera inerte, obtendo-se uma solução translúcida e de cor verde esmeralda. A solução foi concentrada (até aproximadamente 5 ml) e então o complexo foi precipitado com acetona (20 ml). Após filtragem o complexo foi seco sob pressão reduzida.

Produto obtido:

Rendimento: 90% (0,93 g; 1,53 mmol)

Aspecto: Sólido verde-esmeralda.

Armazenagem: Atmosfera inerte, por ser higroscópico.

Massa molecular: 607,67 g/mol.

IV: (KBr): 3154 e 3113 cm^{-1} [$\nu\text{C-H}$ aromático], 2962, 2936 e 2875 cm^{-1} [$\nu\text{C-H}$ alifático], 2123,5 cm^{-1} ($\nu\text{C}\equiv\text{Ns}$), 1573 e 1466 cm^{-1} [$\nu\text{C}=\text{C}$].

2.2.1.3- Preparação do Complexo $\text{Ru Cl}_2(\text{PPh}_3)_3$

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

Produto obtido:

Rendimento: 75% (0,60 g; 0,63 mmóis)

Aspecto: cristais de cor castanho-avermelhada

Armazenagem: Atmosfera inerte, por ser higroscópico.

Massa molecular: 958,42 g/mol.

IV: (KBr): 3050 cm^{-1} [$\nu\text{C-H}$ aromático], 1480 cm^{-1} e 1433 cm^{-1} [$\nu\text{C-C}$ aromático], 1087 cm^{-1} ($\nu\text{P-C}$).

2.2.2- Preparação de Substratos

2.2.2.1- Preparação do Butadieno

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

Para a manipulação do substrato foi utilizada uma ampola de vidro reforçada com capacidade de 60 ml munida de visor com escala volumétrica e duas válvulas agulha: uma superior e outra inferior. Esta ampola foi carregada conectando-a à válvula do pescador do vaso de armazenagem de butadieno. Após abrir as duas válvulas da ampola, o substrato sobe em estado líquido pelo pescador carregando-a.

2.2.2.2- Preparação de Substratos Líquidos

Os substratos líquidos utilizados (ciclo-hexeno, 1-hexeno, 2-metil-1-penteno e isopreno) foram secos em um tubo tipo Schlenk, onde adicionou-se sódio metálico. Agitou-se por cinco minutos e deixou-se em repouso por vinte e quatro horas. A seguir a mistura foi destilada pelo procedimento de *trap-a-trap*. O substrato seco foi imediatamente utilizado.

2.2.3- Testes Catalíticos

Os testes de hidrogenação foram feitos em reator batelada, tipo autoclave com 100 ml de volume interno, no caso das reações com rutênio e cobalto, ou 180 ml, quando testado o ródio. O reator é munido de manômetro, poço para termopar e duas entradas: uma com válvula tipo esfera, para a adição de reagentes, e outra com válvula tipo agulha, para conectar o reator à linha de vácuo/argônio. A homogeneização no interior do reator foi feita por agitação magnética. O controle térmico foi realizado com banho de vaselina e placa aquecedora.

Para a adição de butadieno conectou-se a ampola descrita anteriormente através do conector inferior desta à válvula agulha do reator. O conector foi purgado com o próprio butadieno e a seguir aberta a válvula do reator e adicionado o volume desejado. Os demais substratos foram adicionados diretamente pela válvula esfera com o auxílio de uma seringa.

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

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

- Pesou-se o catalisador em balança analítica;

- Dissolveu-se o catalisador com o sal fundido em concentração conhecida;

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

- Adicionou-se o substrato.

- Introduziu-se a pressão desejada de hidrogênio;

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

- Resfriou-se o reator a -5°C e então liberou-se a pressão residual. Tratando-se de butadieno, adicionaram-se 20 ml de cicloexano mantendo-se o sistema resfriado (este procedimento é necessário para dissolver os produtos da reação, diminuindo as perdas destes por evaporação). Quando foi feita recarga de substrato, o reator foi aberto sob fluxo de argônio e a fase orgânica foi retirada com seringa. A seguir, fechou-se o reator e colocou-se nova carga de substrato, procedendo-se a pressurização com hidrogênio, deixando-se novamente sob agitação até verificar o consumo total de substrato.

2.2.4- Análise dos Produtos

Os produtos hidrogenados foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo modelo HP 5890, com detector tipo FID, equipado com colunas capilares operando entre 35°C e 90°C com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$. Nas reações com mono-olefinas a fase estacionária utilizada foi LM-1 (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e fase estacionária constituída por filme de polidimetilsiloxana com espessura de $0,2 \mu\text{m}$) enquanto que para di-olefinas foi utilizada a coluna LM-100 (50 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e fase estacionária constituída por filme de polietilenoglicol com espessura de $0,2 \mu\text{m}$). O rendimento foi calculado por comparação direta da área dos picos dos produtos e do substrato residual.

2.2.5- Quantificação da Velocidade de Hidrogenação

A velocidade da reação foi definida em frequência de rotação (TOF), conforme a equação 2.5.

$$\text{TOF} = [\text{Prod}].\{[\text{Prod}]+[\text{Subs}_f]\}^{-1}.\text{[Subs}_i\text{]}.[\text{Cat}]^{-1}.\text{[tempo]}^{-1} \quad (2.5)$$

Onde [Prod] e [Subs_f] são as quantidades de produto e substrato, respectivamente, obtido pela análise cromatográfica da fase orgânica no final da reação, [Subs_i] representa o número de moles iniciais de substrato, [Cat] é o número de moles iniciais de catalisador e [tempo] é o tempo no qual foi registrado consumo de hidrogênio no manômetro. Cabe ressaltar que $[\text{Prod}].\{[\text{Prod}]+[\text{Subs}_f]\}^{-1}$ é a taxa de conversão do substrato que, multiplicado por [Subs_i] fornece a quantidade de substrato convertida.

2.2.6-Análise da Distribuição de Metal nas Fases

A análise da distribuição do metal entre as fases iônica e orgânica foi feita por absorção atômica, empregando um equipamento Perkin Elmer 2380, HGA 400 (análises realizadas no Centro de Ecologia-UFRGS).

2.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1- Reações com o Catalisador $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$

Com o catalisador de Wilkinson foram testados os diferentes sais sintetizados como solventes na hidrogenação de ciclo-hexeno. Na tabela 2.2 são apresentados os sistemas reacionais e os resultados obtidos nestes testes. Em todos os casos foram utilizados 10 atm de pressão de hidrogênio e temperatura de 30°C. Foram utilizados 3 ml de uma solução 1.8×10^{-3} M de catalisador nos diversos sais fundidos. A relação molar entre o substrato e o metal foi de 15.0×10^3 .

Tabela 2.2-Resultados obtidos na hidrogenação de ciclo-hexeno com o catalisador $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ em meio bifásico a 30°C e 10 atm.

Teste	Solvente	Conversão (%)	TOF (min^{-1})
1	BMIC. AlCl_3 (X = 0.56) ^b	- ^a	-
2	BMIC. AlCl_3 (X = 0.45)	41	0,83
3	MBI. BF_4	46	0,93
4	MBI. BF_4 / Etanol (1/1 v/v)	41	0,83
5	MBI. PF_6	41	0,83

^a) Polimerização do substrato. ^b) X = fração molar de alumínio (ver equação 1.1, página 8).

Nota-se na tabela 2.2 que todos os sistemas, a exceção do teste 1 (sal ácido) que levou a polimerização do substrato, foram ativos para a hidrogenação do ciclo-hexeno. Os testes indicaram alto número de rotações (até 6000), porém as frequências de rotação são moderadas. Todos os testes, com exceção do 4, apresentaram uma imediata separação das fases ao cessar a agitação. A análise do conteúdo de metal nas fases decantadas mostrou que o metal é retido na fase iônica a mais de 98 %. O teste 4 mostrou que a adição de álcool não aumenta a frequência de rotação, como acontece na catálise homogênea [3] e bifásica com água [21], já que o resultado obtido é praticamente idêntico ao do teste 3. A adição de álcool também apresentou a desvantagem de formar uma suspensão entre as fases no final, requerendo várias horas para a total separação destas.

Com o complexo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, os sistemas com os diversos sais fundidos mostraram atividades semelhantes ($0,83 \text{ min}^{-1}$ a $0,93 \text{ min}^{-1}$), o que pode indicar que a natureza do ânion do sal tem pouco efeito sobre a atividade na hidrogenação do ciclo-hexeno ou que, nestas condições, o sistema está sob controle de difusão.

2.3.2-Estudo da Atividade do Complexo $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$

Para estudar a atividade do complexo $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ na hidrogenação de mono-olefinas foram utilizados como substratos o 1-hexeno, o ciclo-hexeno e o 2-metil-1-penteno. Este estudo foi realizado utilizando o sal tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazol como solvente e pressão inicial de hidrogênio fixada em 25 atm. Nestas condições foram variadas a temperatura, quantidade de catalisador e a olefina. Em todos os casos ocorreu, após a reação, separação total das fases, com retenção do catalisador na fase iônica. Os principais resultados obtidos encontram-se listados na tabela 2.3.

Tabela 2.3-Hidrogenação de mono-olefinas com o sal tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazol e o catalisador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

Teste	Substrato	[Ru] (mmóis)	Tempo ^a (min)	Temperatura (°C)	Conversão (%)	TOF (min ⁻¹)
6	1-hexeno	0,04	180 ^b	30	84	8,9
7	1-hexeno	0,04	360	30	100	5,50
8	c-hexeno ^c	0,04	240	30	30	2,83
9	1-hexeno	0,06	90	60	100	14,8
10	c-hexeno	0,06	1200	60	100	1,2
11	2-metil-1-penteno	0,06	2700	60	63	0,3
12	1-hexeno	0,1	250	15	100	3,2
13	1-hexeno	0,1	134	30	100	5,8
14	1-hexeno	0,1	100	45	100	8,0
15	1-hexeno	0,1	46	55	100	17,5
16	1-hexeno	0,1	21	60	100	38,0

^aTempo necessário para verificar-se pressão constante no manômetro.

^bTempo arbitrado para obter-se conversão parcial do substrato.

^cC-hexeno = ciclo-hexeno.

A 30°C e 0,04 mmóis de catalisador foi verificada conversão total de 1-hexeno (teste 7) e apenas 30% de conversão de ciclo-hexeno (teste 8). A conversão total de ciclo-hexeno (teste 10) só foi conseguida com condições mais drásticas (60°C e 0,06 mmóis de rutênio) com o TOF = 1,2 min⁻¹. Nestas mesmas condições, o 1-hexeno (teste 9) é hidrogenado com uma velocidade bem superior, TOF = 14,8 min⁻¹, enquanto que para o 2-metil-1-penteno foi verificada uma conversão de 63% em 45 horas (teste 11). Conforme estes resultados, pode-se observar a seguinte relação da atividade do sistema: 1-hexeno >> ciclo-hexeno > 2-metil-1-

penteno. Resultados semelhantes foram observados também para reações com este catalisador em meio homogêneo, utilizando benzeno como solvente [14].

É importante salientar que em nenhum caso foi observada a presença de produtos de isomerização, mesmo para o 1-hexeno a 84 % de conversão (teste 6) ou em conversão total (testes 7, 9, 12-16).

Após o término do teste 7 foram efetuadas mais 6 recargas de substrato utilizando-se a mesma fase iônica, verificando-se sempre uma conversão de 100 %, o que representa uma produtividade de 11655 g de hexano por 1 g de rutênio. A velocidade no consumo de hidrogênio permaneceu praticamente constante. Na figura 2.7 pode-se visualizar o consumo de hidrogênio nas duas primeiras cargas de substrato com o tempo.

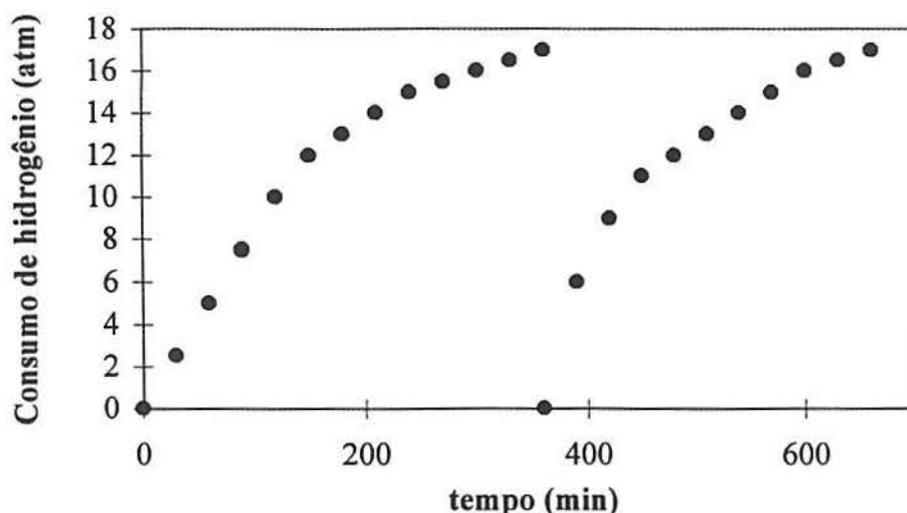


Figura 2.7-Consumo de hidrogênio nas duas primeiras cargas de substrato no teste 7 da tabela 2.3.

A influência da temperatura na hidrogenação do 1-hexeno pode ser analisada com os resultados dos testes 12, 13, 14, 15 e 16, onde a temperatura foi variada em 15, 30, 45, 55 e 60°C, respectivamente, e as demais condições foram mantidas constantes (0,1 mmóis de catalisador, 10 ml de 1-hexeno, 25 atm de hidrogênio e 3 ml de sal fundido). Os resultados obtidos podem ser visualizados no gráfico apresentado na figura 2.8, que mostra a variação do logaritmo natural da frequência de rotação com o inverso da temperatura. Pode-se ver nesta figura a existência de dois segmentos, um para baixas temperaturas e outro para altas. Este tipo de comportamento é característico de sistemas que possuem dois mecanismos diferentes, um a baixas temperaturas e outro a altas [22].

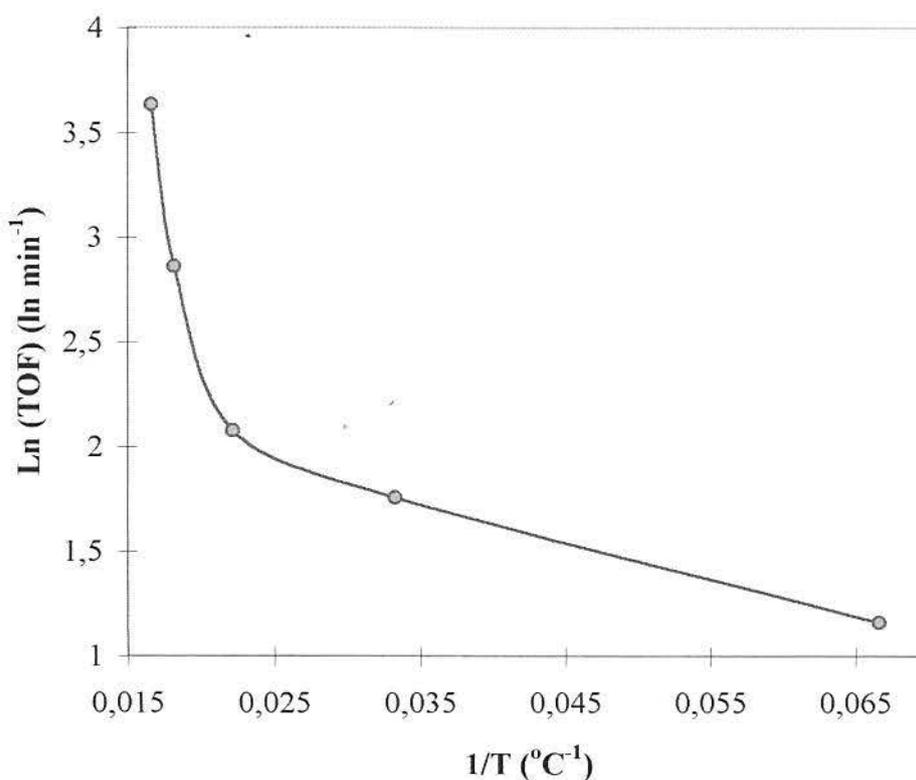


Figura 2.8- Variação do logaritmo da frequência de rotação na hidrogenação de 1-hexeno com o inverso da temperatura.

Outro fato interessante de ser notado é que a TOF varia com o aumento da concentração de catalisador a 30°C e 60°C (testes 7, 9, 13 e 16). Este comportamento do sistema também foi observado em sistemas homogêneo com este complexo [14].

O complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ também foi testado na hidrogenação de butadieno e isopreno. O sal utilizado foi o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazol. O volume deste foi 3 ml, onde foram dissolvidos 0,04 mmóis do catalisador, e o de substrato 10 ml. A pressão inicial de hidrogênio foi fixada em 25 atm e a temperatura em 30°C. Em todos os casos ocorreu, após a reação, separação total das fases, com retenção do catalisador na fase iônica. Os principais resultados obtidos encontram-se listados na tabela 2.4.

Os testes com butadieno mostram que o sistema também é ativo para a hidrogenação de diolefinas conjugadas. Os testes 17, 18, 19 e 20, indicam que, após a hidrogenação de uma dupla ligação carbono-carbono ocorrendo a formação de butenos, o buteno-1 passa a competir na hidrogenação com o butadieno. Como resultado destas reações consecutivas obteve-se sempre misturas dos diversos butenos e butano, o que pode ser melhor visualizado na figura

2.9, onde são relacionadas a taxa de transformação nos diversos produtos *versus* a taxa de transformação global do 1-3-butadieno (curva TTxTTG). A presença dos três isômeros do buteno indica que a reação passa por intermediários π -alila. Neste sistema também foram realizadas duas recargas do substrato, verificando-se em todos os casos atividades e seletividades semelhantes.

Quando foi utilizado como substrato o isopreno (teste 21), verificou-se uma alta atividade do sistema, o que indica que mesmo diolefinas conjugadas substituídas são facilmente hidrogenadas por este sistema. Foi verificada a formação de 2-metil-2-buteno e 2-metil-1-butano. Este resultado também pode ser explicado pela ocorrência de intermediários π -alila. A presença de 2-metil-butano indica que após a hidrogenação da primeira dupla ligação carbono-carbono, o 2-metil-buteno formado passa a ser hidrogenado.

Tabela 2.4-Resultados obtidos na hidrogenação de di-olefinas, utilizando-se 3 ml de solução $1,39 \times 10^{-2}$ molar do complexo em sal fundido a 30°C e 25 atm.

Teste	Substrato	Tempo (min)	Conversão ^a (%)	Rendimento (%)			TOF ^a (min ⁻¹)
				A	B	C	
17	butadieno	60	18	8	4	6	9,4
18	butadieno	255	68	20	19	29	8,4
19	butadieno	360	89	26	23	40	7,8
20	butadieno	1170	100	56	0	44	2,7
21	isopreno	480	100	40	10	50	5,2

a) Calculada para o substrato de partida.

A = alcano obtido por hidrogenação total do substrato (butadieno = butano; isopreno = 2-metil-butano); B = mono-hidrogenado (butadieno = 1-buteno; isopreno = 2-metil-1-buteno ou 3-metil-1-buteno); C = produto mono-hidrogenado e isomerizado (butadieno = 2-buteno-trans ou cis; isopreno = 2-metil-2-buteno). -

Para estudar a influência de contaminantes oriundos da síntese do sal fundido na reação de hidrogenação catalisada por $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ foram realizados testes com sais fundidos tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazol contendo excesso de cloreto de 1-butil-3-metil-imidazol ou tetrafluoroborato de sódio. Como substrato foi utilizado o 1-hexeno.

No caso do excesso de tetrafluoroborato de sódio não foram observadas alterações na atividade do sistema. É importante salientar que este reagente é pouco solúvel no sal, permanecendo suspenso no meio. Quando o contaminante adicionado foi o cloreto de de 1-butil-3-metil-imidazol, verificou-se a perda total de atividade do sistema. Este fenômeno foi acompanhado pelo desenvolvimento de uma coloração amarela do meio, o que difere da

coloração verde escura ou marron verificada quando o sistema apresenta atividade. Uma explicação possível é a provável formação do complexo $3(\text{BMI})\cdot(\text{Ru}_2\text{Cl}_9)$, proposto por similaridade com o complexo $3(\text{EMI})\cdot(\text{Ru}_2\text{Br}_9)$, descrito na literatura [23]. Este último complexo é estável em sais $\text{EMIBr}\cdot\text{AlBr}_3$ básicos (excesso de brometo no meio). Este resultado mostra a importância do controle da presença de cloretos no sal fundido antes de usá-lo como solvente nas reações de hidrogenação com rutênio. Para tal, foi adotado como norma o teste de cloreto com nitrato de prata após a síntese de sal fundido.

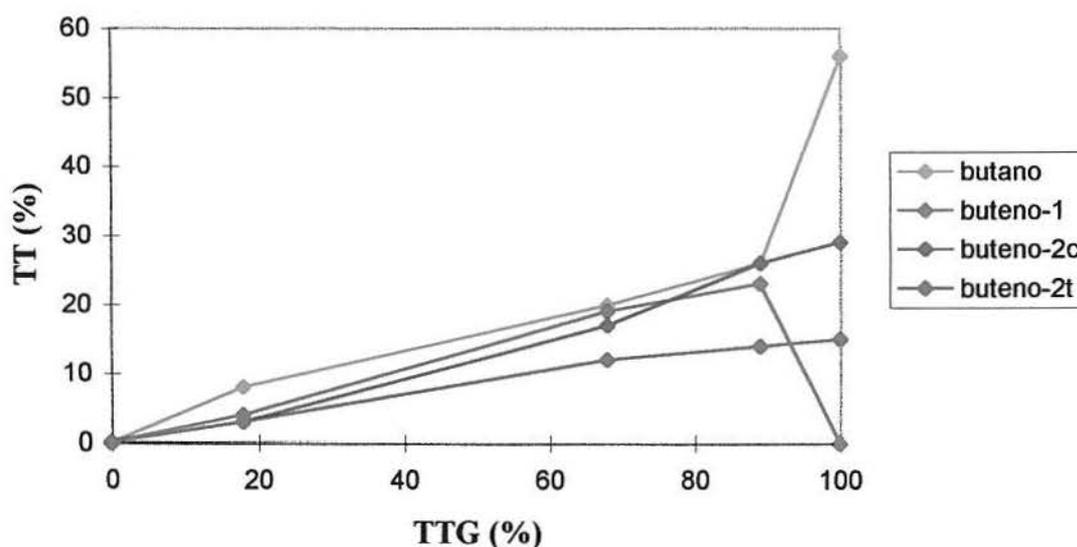


Figura 2.9-Curva TTxTTG. Detalhes das reações na tabela 2.4.

2.3.3 - Estudo da Atividade do Complexo $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_5$ em Sal Fundido

Com o sal tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazol testou-se o catalisador $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_5$ na hidrogenação de 1,3-butadieno. A pressão inicial de hidrogênio foi fixada em 20 atm.. Nestas condições variou-se a temperatura na faixa de 25°C a 85°C. Em todos os casos ocorreu, após a reação, separação total das fases, com a retenção total do catalisador na fase iônica. Os principais resultados obtidos encontram-se listados na tabela 2.5. A variação da temperatura de reação mostra a intervenção de diferentes fenômenos. A 25°C (teste 22) verifica-se a conversão total do butadieno a 1-buteno, evidenciando uma alta regioseletividade do sistema nesta condição reacional com uma moderada frequência de rotação. Em temperaturas crescentes (40°C, teste 23) começa a ocorrer a formação de 2-buteno, numa perda de regioseletividade que pode ser explicada pela estabilidade dos complexos alílicos de

cobalto (ver figura 2.3). A 60°C (teste 24) ocorreu uma diminuição drástica na conversão em produtos de hidrogenação. A 85°C (teste 25) ocorre a presença preponderante de reações paralelas de polimerização, que chegam a se constituir a principal via de consumo do butadieno presente. É conhecido o fato de que este substrato é suscetível de polimerização radicalar [24], altamente provável nestas condições, sobretudo quando se considera a presença de complexos de cobalto no meio reacional.

Em todos os testes realizados com o catalisador de cobalto foi observada a presença, ao abrir o reator, de um precipitado de cor branca e uma coloração, inicialmente lilás, verde-esmeralda na fase iônica. Outro fato que deve ser notado é que, quando tentou-se reutilizar a fase iônica, o sistema mostrou-se inativo. Foi então proposta a reação de simples troca iônica entre o pentacianocobaltato de potássio e o sal tetrafluorborato de 1-butil-3-metil-imidazol. Para confirmar esta hipótese, foi sintetizado o complexo $(\text{BMI})_3\text{Co}(\text{CN})_5$, conforme item 2.2.1.2, o qual apresentou a mesma coloração observada na fase iônica. O espectro de IV da fase iônica obtida nos testes 21 a 24 apresentou uma banda de estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ em 2118 cm^{-1} , a qual bastante próxima da apresentada por este complexo ($\nu\text{C}\equiv\text{N}$ $2123,5\text{ cm}^{-1}$). Quando testado em hidrogenação, o complexo $(\text{BMI})_3\text{Co}(\text{CN})_5$ mostrou-se inativo (teste 26) e foi verificada a ausência do precipitado branco observado quando utilizado o complexo $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_5$, comprovando que durante os testes o complexo sofre gradual troca de contraíon. A falta de atividade deste complexo pode ser atribuída ao impedimento estérico que o novo cátion, provavelmente ligado por pontes de hidrogênio, proporciona. Esta reação paralela é considerada como a principal responsável pela limitada atividade do sistema em hidrogenação do butadieno, principalmente a altas temperaturas, onde a velocidade da reação de formação do composto inativo é maior.

Tabela 2.5-Hidrogenação de butadieno, utilizando-se 3 ml de solução $7,62 \times 10^{-3}$ molar do complexo em sal fundido.

Teste	Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade (%)			TOF (min^{-1})
				a	b	d	
22	$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_5$	25	100	100	-	-	1,2
23	$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_5$	40	100	50	50	-	1,0
24	$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_5$	60	22	50	50	-	0,3
25	$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_5$	85	100	<5	<5	>90	-
26	$(\text{MBI})_3\text{Co}(\text{CN})_5$	60	0	-	-	-	-

a = 1-buteno; b = 2-buteno; c = polímero.

2.4- CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou que é possível hidrogenar olefinas e di-olefinas conjugadas utilizando como catalisadores os complexos $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ e $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_5$ e como solvente líquidos iônicos. No final da reação ocorreu separação total de duas fases: uma iônica e outra orgânica, com retenção do metal na primeira e dos compostos orgânicos na segunda, constituindo-se assim sistemas bifásicos característicos.

Os sistemas formado com o complexo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ e os diversos sais mostraram atividades semelhantes, indicando que a natureza dos ânions do sal testado possui pouco efeito nos resultados de hidrogenação com este catalisador. Estes sistemas apresentaram um elevado número de rotações porém acompanhado de uma frequência de rotação baixa.

O complexo $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ dissolvido no sal fundido tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazol mostrou-se extremamente ativo na hidrogenação de mono e di-olefinas, apresentando altos valores da frequência de rotação para ambos os casos. A velocidade de hidrogenação de olefinas neste sistema possui uma acentuada dependência com a temperatura e evidencia a presença de dois mecanismos: um a altas temperaturas e outro para baixas. A velocidade comparativa do sistema para algumas olefinas da fração C6 é a seguinte: 1-hexeno >> ciclohexeno > 2-metil-1-penteno. Os testes realizados com recarga do substrato indicam um alto potencial tecnológico do sistema, tendo-se alcançado uma produtividade de 11655 g de hexano por 1 g de rutênio. A presença de cloretos no meio inibe a atividade do sistema, possivelmente pela formação do complexo $3(\text{BMI})\cdot(\text{Ru}_2\text{Cl}_9)$, enquanto a presença de NaBF_4 não afeta a atividade.

O complexo $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_5$ dissolvido no sal fundido tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazol apresentou atividade na hidrogenação de butadieno. Neste sistema a temperatura mostrou-se um importante modulador de regioseletividade. Particularmente importante, do ponto de vista tecnológico é que, com a escolha adequada das condições reacionais, pode-se obter seletivamente buteno-1, produto de alto valor agregado para o qual existe significativo mercado. A atividade do sistema (frequência de rotação) é moderada e a produtividade é comprometida pela reação de troca iônica apresenta por este complexo e o solvente, a qual desativa o catalisador.

2.5- BIBLIOGRAFIA

- [1] Master, C.; *Homogeneous Transition-Metal Catalysis-A Gentle Art*, Science Paperbacks, New York, 1985; p 40.
- [2] Young, J.F.; Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1965**, 131.
- [3] Osborn, J.A.; Jardine, F. H.; Young, J.F.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 1711.
- [4] Montelatici, S.; Ent, A. van der; Osborn, J.A.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 1054.
- [5] Kwiatek, J.; Seyler, J. K.; *Advances in Chem. Series* **1968**, 70, 207.
- [6] Kwiatek, J.; *Catalysis Reviews* **1967**, 1, 37.
- [7] Burnett, M. G.; Connolly, P. J.; Kemball, C.; *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 991.
- [8] Halpern, J.; Wong, L.Y.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6665.
- [9] Feder, H.M.; Halpern, J.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1975**, 97, 7186.
- [10] Wender, I.; Levine, R. Orchin, M.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4378.
- [11] Halpern, J.; Harrod, J. F.; James, B. R.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5150.
- [12] Evans, D.; Osborn, J.A.; Jardine, F. H.; Wilkinson, G.; *Nature* **1965**, 208, 1203.
- [13] Bennett, M. A.; Matheson, T. W.; In *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G.; Stone, F. G. A. e Abel, E. W. Eds.; Pergamon Press; Oxford, 1982; 4, p 931.
- [14] Hallman, P. S.; McGarvey, B. R.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 3143.
- [15] Tsuji, J.; Suzuki, H.; *Chem. Lett.* **1977**, 1085.
- [16] Tsuji, J.; Suzuki, H.; *Chem. Lett.*, **1977**, 1083.
- [17] James, B.R.; Rattray, A. D.; Wang, D. K. W.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 792.
- [18] Alves, O. L.; *Química Nova* **1989**, 9, 276.
- [19] Adamson, W. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 5710.
- [20] Stephenson, T. A.; Wilkinson, G.; *J. Inorg. Nuclear Chem.* **1966**, 28, 945.
- [21] Darensbourg, D.J.; Stafford, N. W.; Joó, F.; Reibenspies, J. H.; *J. Organomet. Chem.* **1995**, 488, 99.
- [22] Frémaux, B.; *Éléments de Cinétique et de Catalyse*; Technique et Documentation - Lavoisier; Paris, 1989; p 53.
- [23] Hussey, C. L.; *Pure & Appl. Chem.* **1988**, 60, 1772.
- [24] Gordon, B.; Loftus, J.E.; *Encycl. Polym. Sci. Eng.*; Wiley, New York, 1989, 16, p 533.

Conclusão Geral

Neste trabalho foram sintetizados novos sais fundidos a base do cátion 1-butil-3-metilimidazol contendo diferentes contra-ânions:



Os novos líquidos iônicos sintetizados apresentam propriedades físico-químicas diferenciadas em função do ânion utilizado e da temperatura. Este comportamento diferenciado está relacionado ao tipo de interação existente entre o ânion e o cátion.

Para os sais BMI.BF₄, BMI.PF₆ e BMI.CF₃SO₄ verificou-se a formação de pontes de hidrogênio entre o H2 e o ânion, observadas por IV, RMN ¹H e ¹³C. A intensidade da interação tipo ponte de hidrogênio existente determina as propriedades dos sais, dentre as quais destacam-se:

- a existência de estruturas tipo pares iônicos para o sal BMI.PF₆, responsáveis pela baixa condutividade, alta densidade e insolubilidade em água;
- a transição entre pares iônicos e sistema ionizado existente para o sal BMI.BF₄ que ocorre em temperaturas em torno de 6°C, responsável pela abrupta mudança de solubilidade em água que ocorre nestas temperaturas;
- sistema ionizado para o sal BMI.CF₃SO₄ em todo o intervalo de temperatura estudado.

Para o sal BMI.BPh₄ verificou-se a formação de interações do tipo grafite, determinada por difração de raios-X de monocristal.

A obtenção de janelas eletroquímicas extremamente largas para os sais BMI.BF₄ e BMI.PF₆ caracteriza estes líquidos iônicos como excelentes solventes para aplicações como a eletroanalítica e eletroquímica.

O desempenho destes líquidos iônicos como solventes para hidrogenação catalítica bifásica pode ser verificada comparando-se, por exemplo, o desempenho de sistemas formados com complexos de rutênio para a redução de 1-hexeno em água e no sal fundido BMI.BF₄, os quais são apresentados na tabela C1. Como mostrado, o sistema que utiliza sal fundido apresenta maior conversão, maior taxa de conversão e quimiosseletividade bem superior ao

descrito para o que utiliza água como solvente. Esta comparação coloca os líquidos iônicos como potenciais substitutos da água como solventes na hidrogenação bifásica de olefinas.

Tabela C1-Principais resultados obtidos na hidrogenação de 1-hexeno em diversos meios e como catalisador complexos de Ru.

Complexo	Solvente	Temperatura (°C)	Conversão (%)	TOF (min ⁻¹)
Ru(PPh ₃) ₃ Cl ₂	BMI.BF ₄	30	100	5,5
Ru(dpm) ₃ ClH ^a	Água	80	55 ^b	0,3 ^c

^a dpm = trifenilfosfina mono sulfonada; ^b conversão > 13% em produtos de isomerização; ^c calculado a partir de dados da literatura.¹

É também necessário considerar a alta retenção do metal nestes solventes que possibilita o seu reaproveitamento levando a altas taxas de produtividade dos catalisadores. Neste trabalho foram efetuados testes de hidrogenação com até sete cargas de substrato com a mesma solução iônica sem observar-se perda de atividade ou seletividade do sistema.

Os resultados obtidos ainda não são suficientes para serem discutidos os mecanismos envolvidos na hidrogenação de mono e di-olefinas com os complexos testados. A elucidação destes mecanismos é uma sugestão para futuros trabalhos.

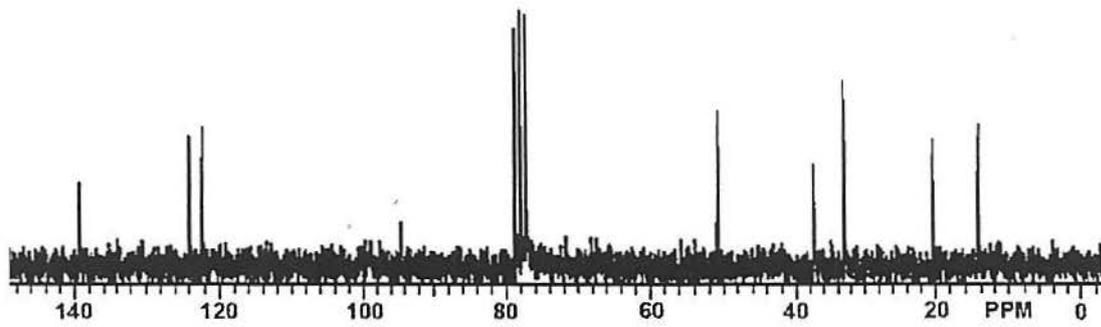
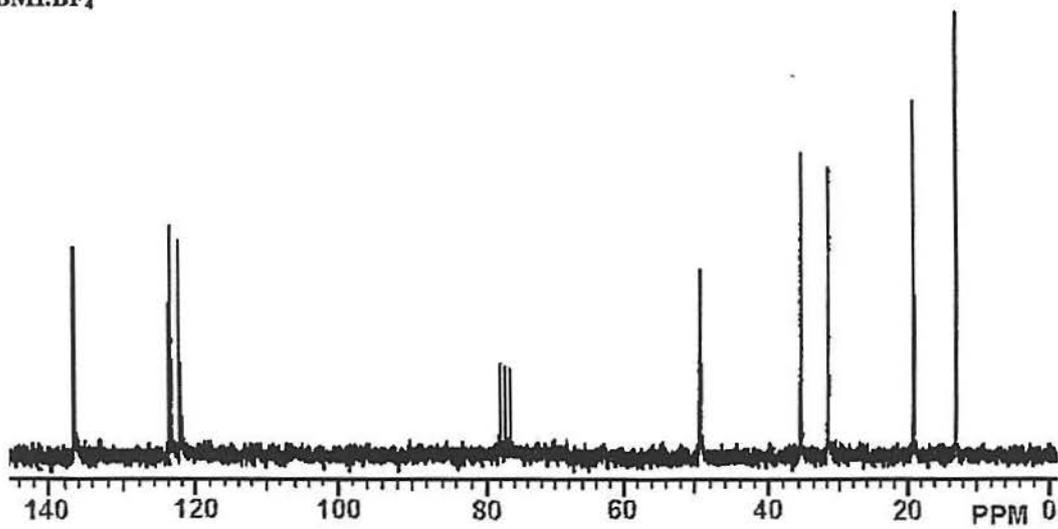
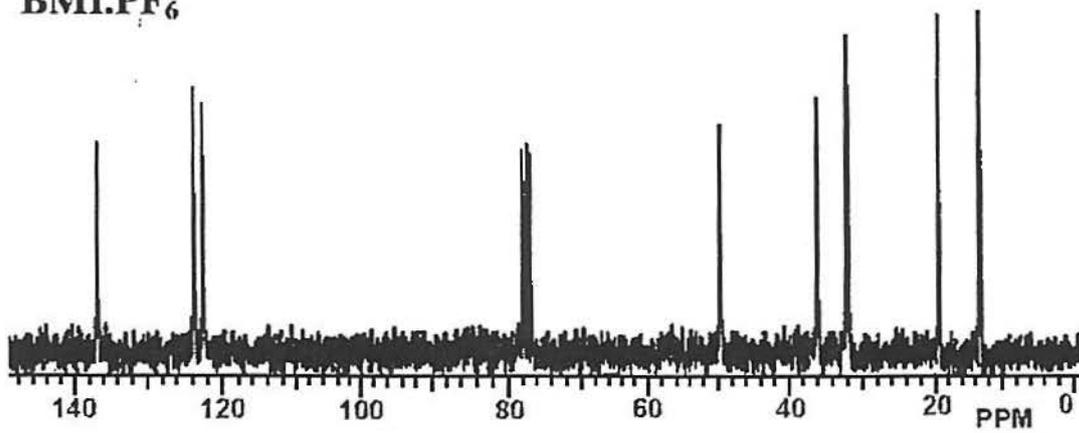
¹ Borowski, A. F.; Cole-Hamilton, D. J.; Wilkinson, G.; *Nouv. J. Chim.* **1978**, *2*, 137.

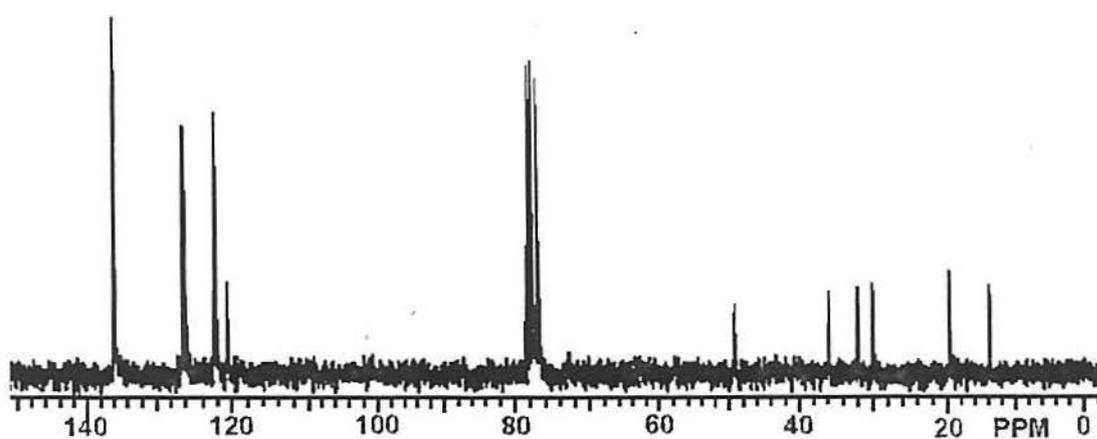
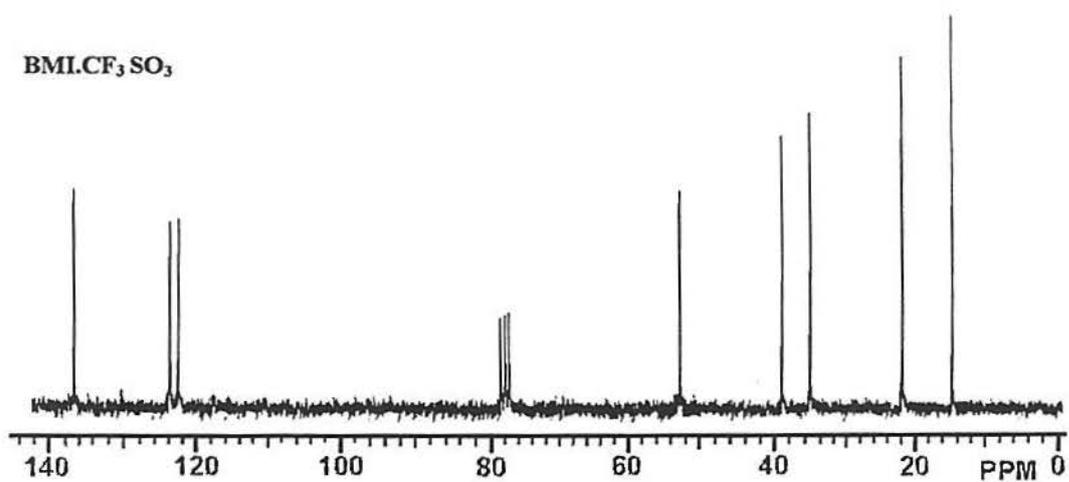
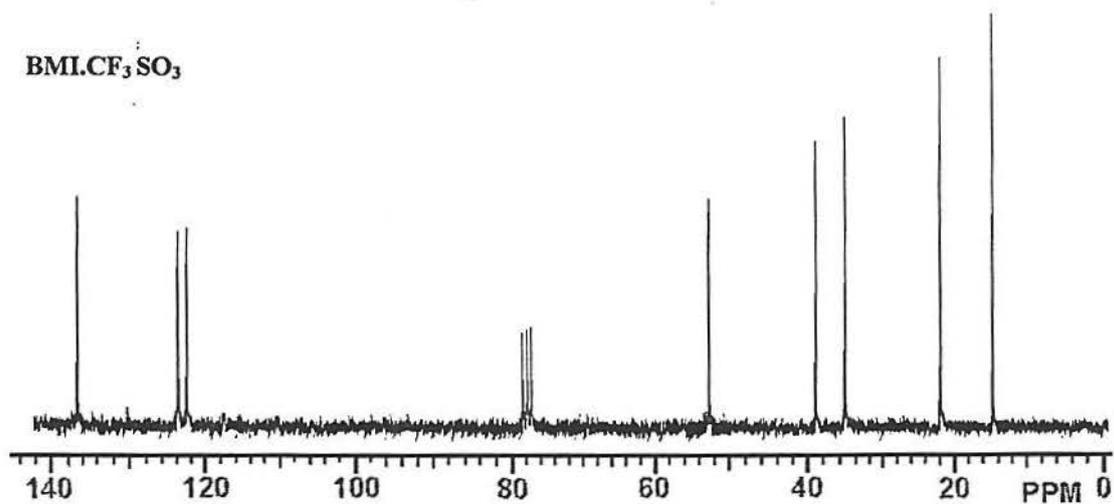
Anexo I-Espectros de Ressonância

Magnética Nuclear

ESPECTROS DE ^{13}C RMN:

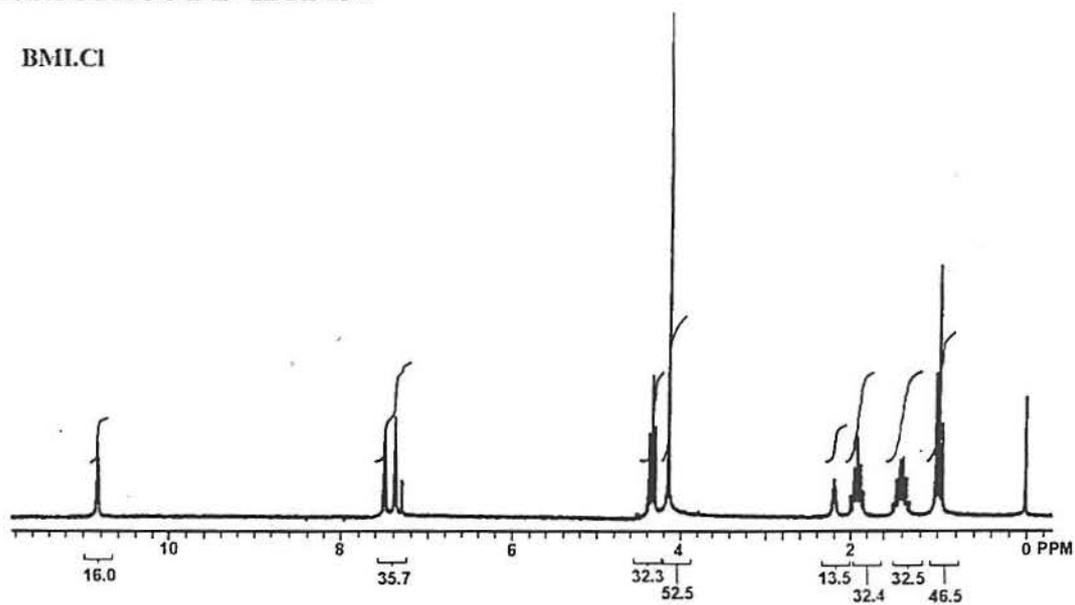
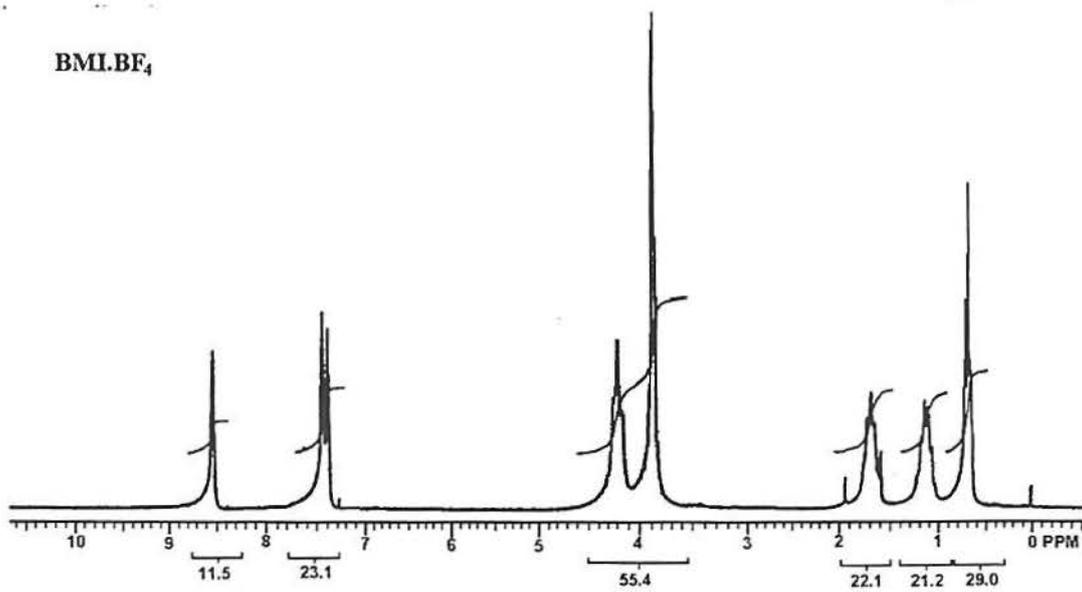
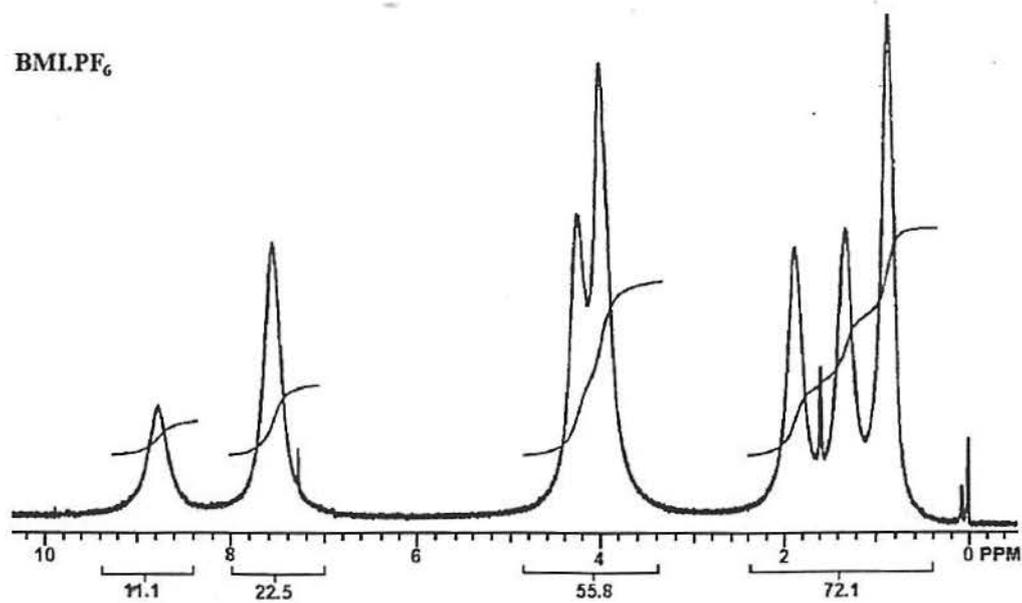
BMLCl

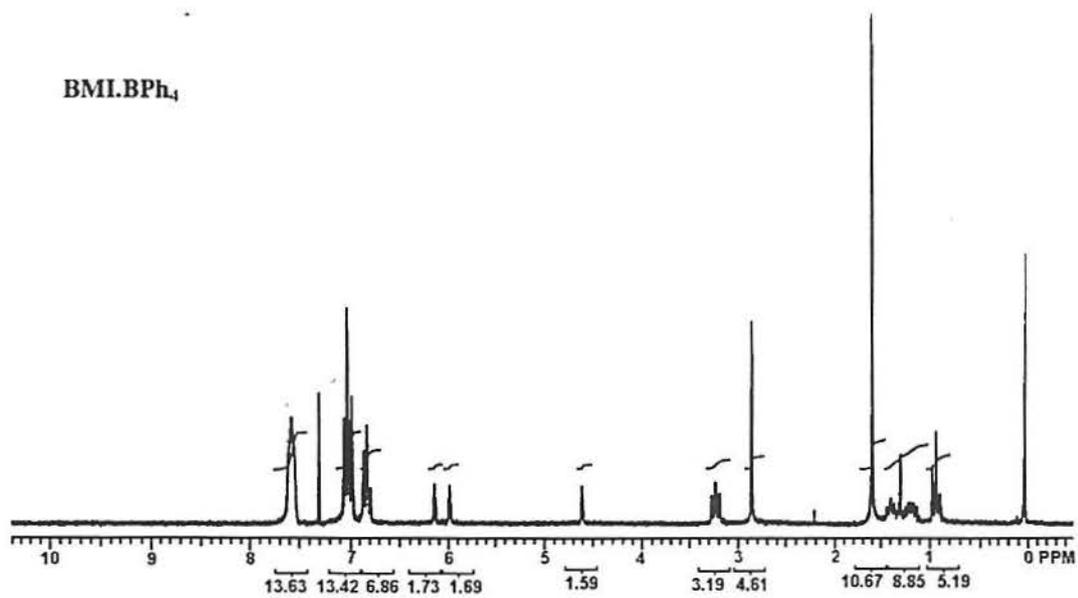
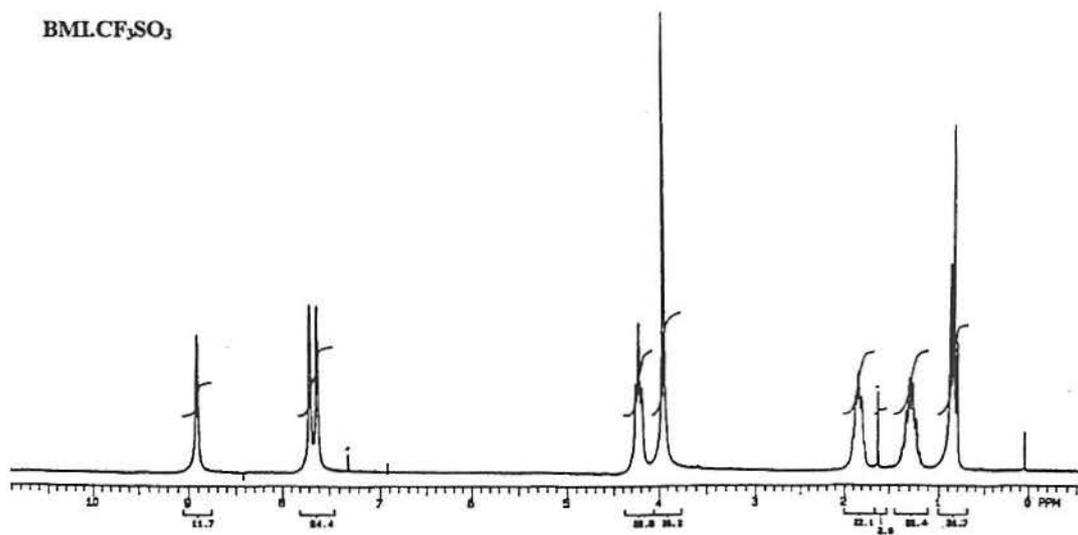
BMLBF₄BML.PF₆

BMLBPh₄BMLCF₃SO₃BMLCF₃SO₃

ESPECTROS DE ^1H RMN:

BMLCl

BMLBF₄BMLPF₆

BMLBPh₄BMLCF₃SO₃

Anexo II-Espectros de Infra-

Vermelho

