



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E GEOCIÊNCIAS  
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**LÍQUIDOS IÔNICOS - ALGUNS ASPECTOS SOBRE AS  
PROPRIEDADES, PREPARAÇÃO E APLICAÇÕES**

**THIAGO BARCELLOS DA SILVA**

**MONOGRAFIA DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PELOTAS, 2004**



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E GEOCIÊNCIAS  
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**LÍQUIDOS IÔNICOS - ALGUNS ASPECTOS SOBRE AS  
PROPRIEDADES, PREPARAÇÃO E APLICAÇÕES**

**THIAGO BARCELLOS DA SILVA**

**MONOGRAFIA APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS,  
SOB A ORIENTAÇÃO DO PROF. DR. EDER JOÃO LENARDÃO, COMO PRÉ-  
REQUISITO PARA CONCLUSÃO DE CURSO.**

**PELOTAS, 2004**

## RESUMO

---

Nesta monografia é apresentada uma revisão bibliográfica sobre alguns aspectos sobre as propriedades, preparação e aplicações dos líquidos iônicos. Os líquidos iônicos são sais formados por cátions orgânicos volumosos e ânions de diferentes tamanhos, que são líquidos à temperatura ambiente, e que representam uma nova classe de solventes.

Neste trabalho são abordadas algumas das principais propriedades físicas dos líquidos iônicos, como, ponto de fusão, densidade, viscosidade, solvatação e solubilidade e a acidez e basicidade, e como os diferentes cátion e ânions influenciam nessas propriedades.

A principal metodologia para a obtenção dos líquidos iônicos praticamente se mantêm a mesma desde a preparação do primeiro líquido iônico à temperatura ambiente, em 1914. Ela consiste praticamente de dois passos onde o primeiro é a formação do cátion e o segundo, se necessário, a troca do ânion.

Embora os líquidos iônicos tenham sido primeiramente desenvolvidos como eletrólitos de baterias, atualmente esses possuem várias aplicações, e apresentam interessantes propriedades como solventes e/ou catalisadores, tornando-os potencialmente favoráveis para aplicações industriais, substituindo os solventes orgânicos convencionais e tornando os processos mais “verdes”.

Neste trabalho são mostrados alguns exemplos da utilização desses sais líquidos em síntese orgânica, como reações de hidrogenação, Dies-Alder, Friedel-Crafts, reações de acoplamento e até mesmo em reações de biocatálise, e como os líquidos iônicos podem influenciar na reação, aumentando rendimentos e seletividade.

## ÍNDICE

---

<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b>	<b>1</b>
<b>2. LÍQUIDOS IÔNICOS: UM BREVE HISTÓRICO</b>	<b>3</b>
<b>3. PROPRIEDADES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS</b>	<b>6</b>
<b>3.1. Introdução</b>	<b>6</b>
<b>3.2. Ponto de fusão</b>	<b>8</b>
3.2.1. <i>Influência do cátion no ponto de fusão</i>	8
3.2.2. <i>Influência do ânion no ponto de fusão</i>	10
3.2.3. <i>Mistura de ânions</i>	11
<b>3.3. Densidade</b>	<b>12</b>
<b>3.4. Viscosidade</b>	<b>13</b>
<b>3.5. Solvatação e solubilidade</b>	<b>14</b>
<b>3.6. Acidez e basicidade</b>	<b>16</b>
<b>4. PREPARAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS</b>	<b>18</b>
<b>4.1. Introdução</b>	<b>18</b>
<b>4.2. Formação do cátion (quaternização)</b>	<b>19</b>
<b>4.3. Reações de troca do ânion</b>	<b>23</b>
4.3.1. <i>Tratamento com ácido de Lewis</i>	24
4.3.2. <i>Metátese do ânion</i>	25
<b>5. APLICAÇÕES</b>	<b>27</b>
<b>5.1. Introdução</b>	<b>27</b>
<b>5.2. Reações de hidrogenação</b>	<b>28</b>
<b>5.3. Reações de Diels-Alder</b>	<b>30</b>
<b>5.4. Reações de Friedel-Crafts</b>	<b>31</b>
<b>5.5. Reações de acoplamento</b>	<b>34</b>
5.5.1. <i>Acoplamento de Heck</i>	34
5.5.2. <i>Acoplamento de Suzuki</i>	36
<b>5.6. Biocatálise em líquidos iônicos</b>	<b>37</b>
<b>6. CONCLUSÃO</b>	<b>39</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>40</b>

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 1.</b> Mudanças no ponto de fusão de uma série de brometos de tetraalquilamônio com o aumento da cadeia alquílica _____	8
<b>Tabela 2.</b> Pontos de fusão (°C) de sais baseados no 1-alkil-3-metilimidazólio <sup>12</sup> __	9
<b>Tabela 3.</b> Ponto de fusão de alguns cloretos e sua relação com a simetria do cátion	9
<b>Tabela 4.</b> Influência de diferentes ânions no ponto de fusão _____	10
<b>Tabela 5.</b> Influência do peso molecular do ânion na densidade de sais baseados no cátion [BMIM] <sup>+</sup> a 30°C .....	12
<b>Tabela 6.</b> Influência da concentração molar do cátion [EMIM] <sup>+</sup> sobre a densidade a 25°C _____	13
<b>Tabela 7.</b> Viscosidades do [EMIM]Cl/AlCl <sub>3</sub> em diferentes frações molares a 25°C	13
<b>Tabela 8.</b> Viscosidades $\eta$ de diferentes sais de 1-butil-3-metilimidazólio a 20°C __	14
<b>Tabela 9.</b> Características da acidez de alguns ânions _____	16
<b>Tabela 10.</b> Exemplos de líquidos iônicos preparados por quaternização direta <sup>10</sup> _	19
<b>Tabela 11.</b> Preparação de alguns líquidos iônicos _____	23
<b>Tabela 12.</b> Exemplos de líquidos iônicos formados pela reação de um haleto com um ácido de Lewis <sup>10</sup> _____	24
<b>Tabela 13.</b> Exemplos de líquidos iônicos preparados por metátese do ânion ____	25
<b>Tabela 14.</b> Exemplos de reações de hidrogenação com catalisadores de metais de transição em líquidos iônicos _____	30
<b>Tabela 15.</b> Reação do acrilato de etila com pentadieno em diferentes solventes _	31
<b>Tabela 16.</b> Acilação Friedel-Crafts de compostos aromáticos _____	32
<b>Tabela 17.</b> Acoplamento regioseletivo entre 1-bromonaftaleno e butilvinil éter em diferentes solventes _____	35
<b>Tabela 18.</b> Aceleração da reação de Susuki em suporte sólido pelo [BMIM]BF <sub>4</sub> __	36

## LISTA DE FIGURAS

---

- Figura 1.** Publicações contendo os termos “*ionic liquids*” e “*ionic liquid*” em títulos, resumos e palavras-chave, obtido a partir do *ISI Web of Science* nos últimos 10 anos \_\_\_\_\_ 2
- Figura 2.** Exemplos dos cátions e ânions comumente usados na formação dos líquidos iônicos \_\_\_\_\_ 6
- Figura 3.** Superfície de carga dos cátions e ânions normalmente utilizados. \_\_\_\_\_ 7
- Figura 4.** Ligações de hidrogênio entre o cátion imidazólio e o ânion (A) no estado sólido \_\_\_\_\_ 11
- Figura 5.** Diagrama de fase sólido-líquido do sistema [EMIM]Cl/AlCl<sub>3</sub> \_\_\_\_\_ 11
- Figura 6.** Solubilidade do 1-octeno em diferentes tosilatos de tris-*n*-alquilmetilamônio a 80°C \_\_\_\_\_ 15
- Figura 7.** Líquidos iônicos quirais derivados de aminoácidos \_\_\_\_\_ 22

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

---

Ac = acila

BINAP = 2,2-bis(difenilfosfino)-1,1-binaftil

BMIM = 1-butil-3-metilimidazólio

Bu = butila

BuPy = butilpiridínio

DMF = dimetilformamida

DMSO = dimetilsulfóxido

ee = excesso enantiomérico

EMIM = 1-etil-3-metilimidazólio

Et = etila

Hex = hexila

Me = metila

Oct = octila

OTf = ânion triflato ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )

OTs = ânion tosilato ( $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ).

p.f. = ponto de fusão

Ph = fenila

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

---

A busca por tecnologias mais limpas nas atividades industriais e até mesmo acadêmicas, tem recebido merecido destaque nos últimos anos. O desenvolvimento de tecnologias benígnas ao ambiente e processos alternativos que minimizem a quantidade de resíduos no final do processo tem sido exaustivamente estudado por pesquisadores e essa nova abordagem tem recebido o nome de “*green chemistry*”, ou química verde ou, ainda, química limpa.<sup>1</sup>

Dentre os inúmeros problemas relacionados à atividade química, podemos destacar o impacto causado pelos resíduos de solventes orgânicos voláteis, conhecidos pela sigla VOCs (do inglês, *Volatily Organic Compounds*). A toxicidade e a periculosidade desses solventes, principalmente os hidrocarbonetos clorados, é responsável não somente por acidentes, mas também são prejudiciais à saúde humana.<sup>2</sup>

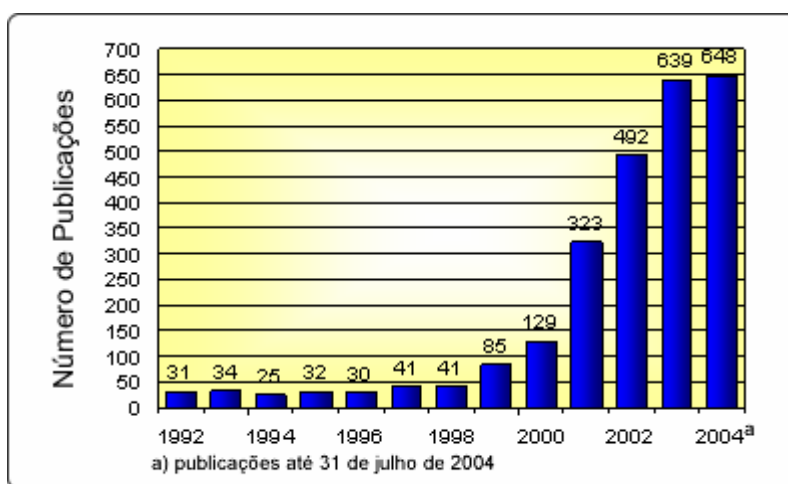
Para contornar esta questão, pesquisadores têm se dedicado à busca de solventes alternativos (solventes verdes), para substituir os convencionais, reduzindo assim a quantidade de resíduos orgânicos e diminuindo o impacto ambiental. Os novos meios reacionais desenvolvidos recentemente incluem o uso de água, fluidos supercríticos (água e CO<sub>2</sub>), hidrocarbonetos perfluorados e líquidos iônicos à temperatura ambiente e, até mesmo, a ausência de qualquer solvente.<sup>1,3</sup>

Mudar o solvente tradicional por um solvente verde não significa somente tornar um processo verde; pode acarretar também mudanças na reação, afetando rendimento, régio-, químio- e estereosseletividade, e em muitos casos é possível manipular o sistema, direcionando assim a reação para obtenção de apenas um entre os possíveis produtos, aumentando a pureza, tornando o processo economicamente viável e reduzindo a quantidade de resíduos.<sup>3</sup>

- 
1. Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C. *Química Nova* **2003**, 26, 123 e referências citadas.
  2. Niosh Pocket Guide to Chemical Hazards – U.S. Department of Health and Human Services, Washington, 1997.
  3. Rayner, C.; Clarke, D. "Greener Chemistry: Alternative solvent systems for the future, A comparative study funded by the Green Chemistry Research Network," Dezembro de 2002. Disponível: <http://www.chemsoc.org/networks/gcn>, acessado em agosto/2004.



Dentre os novos solventes, podemos destacar os líquidos iônicos à temperatura ambiente, não somente pelo potencial como um solvente verde, por não ser inflamável, praticamente não ter pressão de vapor, ser facilmente reciclado e solubilizar tanto compostos orgânicos, inorgânicos e polímeros, mas também pela possibilidade de ser “criado e/ou modulado” para desempenhar o papel desejado no processo.<sup>4</sup> Outro fator que demonstra a importância dos líquidos iônicos nos últimos anos é o número crescente de publicações (Figura ).<sup>5</sup>



**Figura 1.** Publicações contendo os termos “*ionic liquids*” e “*ionic liquid*” em títulos, resumos e palavras-chave, obtido a partir do *ISI Web of Science* nos últimos 10 anos

Este trabalho de revisão tem como objetivo explorar alguns aspectos sobre as propriedades, preparação e aplicação dessa nova e extraordinária classe de compostos que tem inovado os processos químicos. Embora a idéia inicial de aplicação dos líquidos iônicos era como possíveis eletrólitos para baterias e células solares, atualmente é possível encontrar relatos de aplicação em praticamente todas as áreas da química, como síntese, catálise química, biocatálise, reações de polimerização, extração e até mesmo como lubrificantes e cristais líquidos.<sup>4,6,7</sup> Todavia, nesta monografia, nos limitaremos a explorar a aplicação dos líquidos iônicos em síntese orgânica.

4. a) Freemantle, M. *Chem. Eng. News*, 2000; Vol. 78, p 37. b) Freemantle, M. *Chem. Eng. News*, 2001; Vol. 79, p 21.

5. Dados obtidos no ISI Web of Science. Disponível: <http://isi3.isiknowledge.com>.

6. Dupont, J. *J. Braz. Chem. Soc* **2004**, 15, 341 e referências citadas.

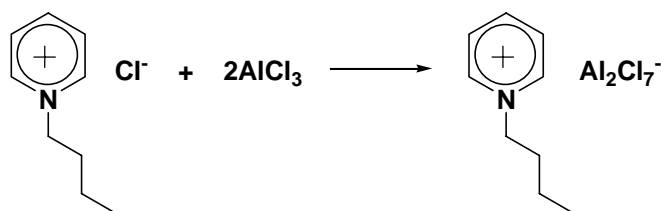
7. Ye, C.; Liu, W.; Chen, Y.; Yu, L. *Chem. Commun.* **2001**, 2244.

## 2. LÍQUIDOS IÔNICOS: UM BREVE HISTÓRICO

Qualquer composto que apresente uma estrutura cristalina iônica-covalente que esteja em um estado líquido (fundido) - como exemplo, podemos citar o cloreto de sódio (p.f. = 801°C), cloreto de tetrabutílfosfônio (p.f. = 80°C), misturas eutéticas como cloreto de lítio e cloreto de potássio 6:4 (p.f. = 352°C) ou combinações organo-minerais, como a mistura de cloreto de trietilamônio e cloreto de cobre 1:1 (p.f. = 25°C), a princípio pode ser considerado um líquido iônico ou sal fundido.<sup>8</sup>

Porém, há um consenso entre os pesquisadores que o termo “*líquidos iônicos*” deve ser usado apenas para designar compostos iônicos que apresentam ponto de fusão abaixo de 100°C. Este termo apresenta uma distinção para a definição clássica de sais fundidos, que se refere a compostos iônicos de alto ponto de fusão, alta viscosidade e que são um meio altamente corrosivo. Os líquidos iônicos à temperatura ambiente, por outro lado, apresentam baixa viscosidade e podem ser líquidos até mesmo a -96°C.<sup>9,10,11</sup>

O primeiro líquido iônico à temperatura ambiente conhecido foi descrito em 1914 por Walden, que sintetizou o nitrato de etilamônio, com ponto de fusão de 12°C.<sup>10</sup> Em 1951 foi publicado por Hurley e Wier a preparação do primeiro líquido iônico contendo íons cloroaluminatos para fins eletroquímicos, através da mistura de cloreto de um alquilpiridínio e tricloreto de alumínio (Esquema 1).



**Esquema 1.** Mistura de cloreto de butilpiridínio e AlCl<sub>3</sub> (67 mol% em Al), com p.f. = -40°C

8. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J. *J. Braz. Chem. Soc* **2000**, 11, 337.

9. Seddon, K. R. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, 68, 351.

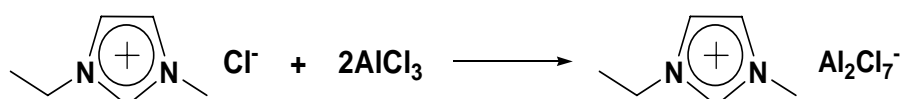
10. Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772.

11. Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.

Esses compostos, durante a década de 1970, foram utilizados como catalisadores em reações orgânicas e também como solvente.<sup>12</sup>

No final da década de 70, os grupos de Osteryoung e Wilkes retomaram o estudo sobre esses líquidos iônicos, e passaram a utilizá-los como catalisadores em reações orgânicas, como alquilação e acilação de olefinas. Ainda nesta década, foram estudados os sais de tetraalquilamônio, utilizados em eletroquímica e em catálise bifásica. Porém, por apresentarem alto ponto de fusão (geralmente acima de 100°C), seu uso ficou limitado.

Como o cátion alquilpiridínio – base dos primeiros líquidos iônicos, é facilmente reduzido, no início da década de 1980 o grupo de Wilkes, em busca de um cátion com um potencial de redução menor que o Al(III), empregou o 1,3-dialquilimidazólio para ser utilizado como eletrólito de baterias.<sup>13</sup> Os sais desse cátion apresentaram temperaturas de fusão abaixo daquelas dos sais de alquilpiridínio (Esquema 2). Assim, por exemplo, a mistura de cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio e AlCl<sub>3</sub> (67 mol% em alumínio) leva ao cloroaluminato correspondente, que possui ponto de fusão de -80°C. Além de serem usados como eletrólitos, também passaram a ser usados como solvente e catalisadores ácidos em reações orgânicas, como Friedel-Crafts.<sup>10-12</sup>



**Esquema 2.** Mistura de cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio e AlCl<sub>3</sub> (67 mol% em alumínio), com p.f. = -80°C

Os líquidos iônicos baseados nos íons cloroaluminatos apresentam a desvantagem de sofrerem hidrólise em contato com a água. No início da década de 1990, Wilkes e Zaworotko, descreveram a obtenção de sais líquidos à temperatura ambiente e estáveis na presença de água. Os novos sais contendo principalmente os ânions BF<sub>4</sub><sup>-</sup> e PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, além de mostrarem uma maior estabilidade, expandiram significativamente as possibilidades de aplicações, principalmente em catálise com metais de transição.<sup>10,11</sup>

12. Consorti, C. S.; Souza, R. F.; Dupont, J. *Química Nova* **2001**, *24*, 830 e referências citadas.

13. Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263.

Alguns anos depois, Souza, Dupont e colaboradores<sup>14</sup> descreveram a síntese do 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, contendo os ânions  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{PF}_6^-$ . Esses novos líquidos apresentaram ponto de fusão de  $-81^\circ\text{C}$  para o  $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$  e  $-61^\circ\text{C}$  para o  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ , possibilitando a aplicação dos líquidos iônicos em processos de catálise bifásica.

De acordo com alguns autores, estima-se a possibilidade de 1 trilhão de combinações entre cátions e ânions. Atualmente, o número de líquidos iônicos à temperatura ambiente sintetizados excede a marca de 500, expandindo-se rapidamente.<sup>10,15</sup> Porém, os líquidos iônicos de dialquilimidazólio são de longe os mais estudados.

---

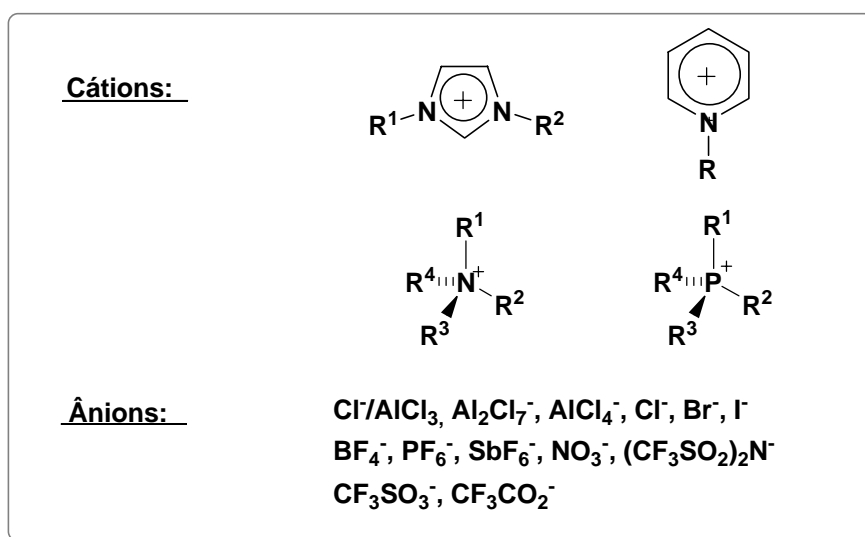
14. Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; Souza, R. F.; Dupont, J. *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.

15. Marsh, K. N.; Boxall, J. A.; Lichtenthaler, R. *Fluid Phase Equilibria* **2004**, *219*, 93.

### 3. PROPRIEDADES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

#### 3.1. Introdução

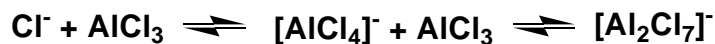
As propriedades físicas e químicas dos líquidos iônicos podem variar tanto quanto as possíveis combinações entre cátions e ânions (Figura 2). Devido a essa possibilidade de variação na estrutura iônica dos líquidos iônicos, propriedades como ponto de fusão, viscosidade, solubilidade e densidade, entre outras que serão descritas neste capítulo, podem ser otimizadas, ou seja, ajustadas de acordo com a necessidade a qual o líquido iônico será aplicado. Por essa razão, em muitas publicações encontra-se o termo “*designer solvents*”.<sup>10,11,16</sup>



**Figura 2.** Exemplos dos cátions e ânions comumente usados na formação dos líquidos iônicos

Os líquidos iônicos podem ser separados em duas categorias: primeiro os chamados simples, formados por apenas por um cátion e um ânion, como por exemplo, o [EtNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; e os chamados líquidos iônicos binários, onde um equilíbrio é envolvido (Esquema 3). Como exemplo para um líquido iônico binário, temos a mistura entre tricloreto de alumínio e cloreto de 1,3-dialquilimidazólio, onde suas propriedades dependem da fração molar dos constituintes presentes.<sup>11,16</sup>

16. Earle, M. J.; Seddon, K. R. *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1391.



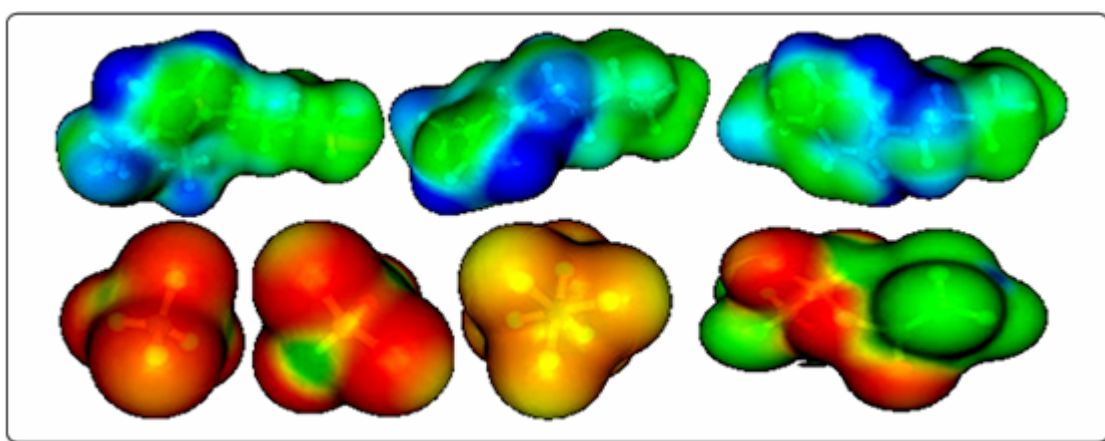
**Esquema 3.** Processo de equilíbrio entre o íon  $\text{Cl}^-$  e  $\text{AlCl}_3$

Os cátions comumente utilizados nos líquidos iônicos possuem anéis aromáticos que dispersam a carga positiva. Assim, o cátion apresenta uma baixa polarização em sua densidade de carga na superfície do cátion. A dispersão na polarização da carga, também é observada nos cátions quaternários de amônio e fosfônio, onde a carga positiva está fortemente localizada no átomo central (nitrogênio ou fósforo). Porém, esta carga não está acessível na superfície da molécula, e por essa razão a polarização da carga é dispersa sobre as cadeias alquílicas.

Os ânions empregados nos líquidos iônicos devem ter uma alta simetria e sua carga negativa é dispersa sobre os quatro ou seis átomos ligados ao átomo central, como no  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{PF}_6^-$ , ou essa carga é dispersa por conjugação como no ânion bis(trifluorosulfanil)amida.

Essas condições são necessárias para que, tanto o cátion como o ânion, não apresentem forte polarização da carga em sua superfície, não havendo assim a agregação dos íons e, conseqüentemente, a formação do cristal.

Na Figura 3 pode-se ver o gradiente de carga da superfície dos cátions e ânions tipicamente usados na formação dos líquidos iônicos.



**Figura 3.** Superfície de carga dos cátions e ânions normalmente utilizados. (da esquerda para a direita: 1-butil-2,3-metilimidazólio, 1-butil-3-metilimidazólio, 4-metil-*n*-butilpiridínio,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}^-$ )

Neste capítulo, serão descritas algumas propriedades físico-químicas importantes dos líquidos iônicos e sua relação com a estrutura. Grande parte dos dados que serão apresentados são referentes aos líquidos iônicos baseados no cátion 1,3-dialquilimidazólio, uma vez que estes são os mais estudados atualmente.

### 3.2. Ponto de fusão

Os fatores que influenciam o ponto de fusão de um composto são as distribuições de cargas nos íons, formação de ligações de hidrogênio, interações de van der Waals e a simetria dos íons. Nos líquidos iônicos, claramente a redução do ponto de fusão está relacionada à troca de um cátion inorgânico pequeno por um cátion orgânico volumoso (por exemplo, 803°C para o NaCl e 60°C para o cloreto de 1-propil-3-metilimidazólio).<sup>15</sup> Os líquidos iônicos tendem a apresentar um ponto de fusão decrescente quanto maior for o tamanho e a assimetria do cátion, resultando em uma melhor distribuição da carga, diminuindo a atração entre os íons e diminuindo a interação intermolecular do cristal.<sup>11</sup>

#### 3.2.1. Influência do cátion no ponto de fusão

Em geral, quanto maior o tamanho do cátion, menor será o ponto de fusão. Um exemplo desse fenômeno são os sais de tetraalquilamônio, mostrados na Tabela 1. Quanto maior o tamanho da cadeia alquílica, maior será o número de graus de liberdade desta, dificultando o empacotamento da rede cristalina.<sup>11</sup>

**Tabela 1.** Mudanças no ponto de fusão de uma série de brometos de tetraalquilamônio com o aumento da cadeia alquílica

Cátion	Ponto de fusão (°C)
[NMe <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	>300
[NEt <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	284
[NBu <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	124-128
[NHex <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	99-100
[NOct <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	95-98

Na Tabela 1 podemos observar uma variação no ponto de fusão onde há grupos alquílicos com 4 ou mais carbonos. Isto se deve à liberdade de rotação das

cadeias alquílicas, resultando em estruturas sólidas diferentes (polimorfismo) e, conseqüentemente, diferentes pontos de fusão.

Quando o número de carbonos da cadeia alquílica se torna elevado, há uma inversão na tendência de queda do ponto de fusão. Isto ocorre devido às interações de dipolo induzido, orientando as cadeias a sistemas altamente organizados, levando à formação de cristais líquidos.<sup>12</sup>


Na Tabela 2 estão relacionados os pontos de fusão de diversos sais à base do 1-alkil-3-metilimidazólio, onde pode-se observar o aumento na temperatura de fusão quando a cadeia alquílica possui um número elevado de carbonos.

**Tabela 2.** Pontos de fusão (°C) de sais baseados no 1-alkil-3-metilimidazólio<sup>12</sup>

Grupo alquila	Ânion	
	Cl <sup>-</sup>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
metila	125	103
etila	84	15
<i>n</i> -propila	66	-14
<i>n</i> -butila	65	-81
<i>n</i> -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	50	30
<i>n</i> -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	57	42
<i>n</i> -C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	60	50
<i>n</i> -C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	77	67

A simetria do cátion também possui uma importante relação com o ponto de fusão. Diminuindo essa simetria, há um desvio do empacotamento ideal dos íons no estado sólido, diminuindo a energia de ligação e, assim, diminuindo o ponto de fusão. Na Tabela 3 podemos observar a relação entre a simetria do cátion e seu ponto de fusão.<sup>10</sup>

**Tabela 3.** Ponto de fusão de alguns cloretos e sua relação com a simetria do cátion

Sal	Ponto de fusão (°C)
NaCl	803
KCl	772
 Cl <sup>-</sup>	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = metila 125 R <sup>1</sup> = metila, R <sup>2</sup> = etila 87 R <sup>1</sup> = metila, R <sup>2</sup> = <i>n</i> -butila 65

Estudos envolvendo a relação quantitativa estrutura-propriedade, foram utilizados para prever o ponto de fusão de 126 estruturas de diferentes brometos de



alquilpirimidínio, mostrando que estatisticamente a habilidade de coordenação, a interação eletrostática e a entropia total relacionada aos graus de liberdade do cátion são as maiores responsáveis pelos fatores que definem o ponto de fusão.<sup>17</sup>

### 3.2.2. Influência do ânion no ponto de fusão

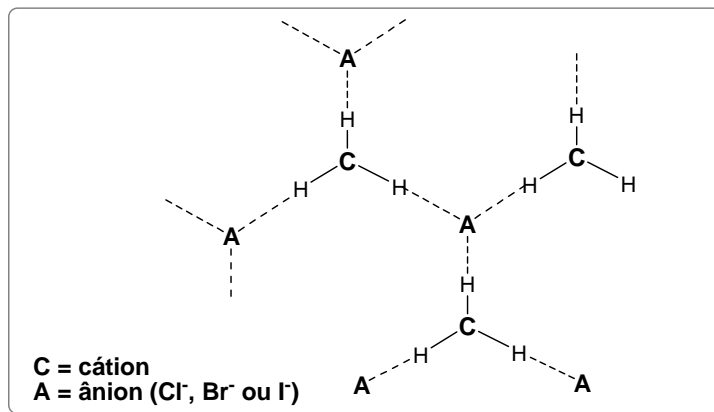
Assim como o cátion, o tamanho do ânion também influencia no ponto de fusão. Nos líquidos iônicos geralmente quanto maior o ânion, menor será o ponto de fusão, como pode ser visto na Tabela 4, com uma série de sais de 1-etil-3-metilimidazólio [EMIM][ânion].<sup>10</sup>

**Tabela 4.** Influência de diferentes ânions no ponto de fusão

Sais de [EMIM]	Ponto de fusão (°C)
[EMIM]Cl	87
[EMIM]NO <sub>2</sub>	55
[EMIM]NO <sub>3</sub>	38
[EMIM]BF <sub>4</sub>	15
[EMIM]AlCl <sub>4</sub>	7
[EMIM]OTf	-9
[EMIM]CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	-14

Dipolos induzidos podem aumentar o ponto de fusão através das interações com ligações de hidrogênio. O número de ânions que circulam o cátion dependerá do tamanho deste ânion e do tipo dos grupos alquílicos substituintes no cátion. Para o cristal de [EMIM][ânion] (ânion = Cl, Br, I), cada cátion é circundado por três ânions e cada ânion por três cátions, como pode ser visto de uma forma simplificada na Figura 4.<sup>6</sup>

17. Katritzky, A. R.; Lomaka, A.; Petrukhin, R.; Jain, R.; Karelson, M.; Visser, A. E.; Rogers, R. D. *J. Comp. Info. Comp. Sci* **2002**, *41*, 71.

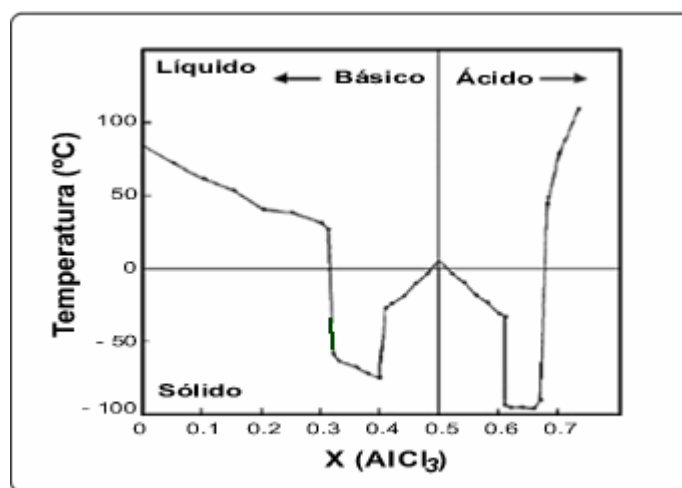


**Figura 4.** Ligações de hidrogênio entre o cátion imidazólio e o ânion (A) no estado sólido (*adaptado da referência 6*)

### 3.2.3. Mistura de ânions

Em líquidos iônicos binários, onde há uma reação entre um líquido iônico que contém um haleto como ânion e um ácido de Lewis (ex.  $\text{AlCl}_3$ ), o ponto de fusão é diminuído pela mistura eutética formada, e é influenciado pela fração molar dos dois reagentes através do equilíbrio criado, conforme mostrado no Esquema 3 (página 7).

As misturas eutéticas que correspondem a 1:2 e 2:1 são as que apresentam as menores temperaturas de solidificação. Para o  $[\text{EMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  (0,33:0,66), a temperatura de transição sólido-líquido é de  $-96^\circ\text{C}$  (Figura 5).<sup>18</sup>



**Figura 5.** Diagrama de fase sólido-líquido do sistema  $[\text{EMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ , onde X é a fração molar do cloreto de alumínio em % (*adaptado da referência 18*)

18. Holbrey, J. D.; Seddon, K. R. *Clean Products and Processes* **1999**, 1, 223.

### 3.3. Densidade

Em geral os líquidos iônicos possuem densidade maior que 1 e, assim como as demais propriedades, a densidade também é dependente do tipo de cátion e ânion, sendo a propriedade física menos influenciada pela variação de temperatura. Por exemplo, a variação de 5 graus (de 25 a 30°C) resulta apenas em uma diminuição de 0,3% na densidade para o [EMIM]Cl/AlCl<sub>3</sub> (50,0:50,0 mol %). Genericamente, pode se dizer que a densidade dos líquidos iônicos diminui quanto mais volumoso for o cátion.<sup>11</sup> Foi observado para o cátion imidazólio uma linearidade entre o aumento no número de carbonos da cadeia alquílica (aumento da massa) com o decréscimo da densidade.

Em uma série de líquidos iônicos com o mesmo cátion, o aumento na massa do ânion corresponde a um aumento da densidade, conforme mostrado na Tabela 5. Isto ocorre porque não há praticamente nenhuma influência do ânion nos graus de liberdade das cadeias alquílicas do cátion, apenas aumentando a massa e, conseqüentemente, a densidade.<sup>11, 12</sup> O ânion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> apresenta uma densidade acima da esperada devido ao maior empacotamento das espécies, diminuindo o volume específico do sal.

**Tabela 5.** Influência do peso molecular do ânion na densidade de sais baseados no cátion [BMIM]<sup>+</sup> a 30°C<sup>12</sup>

Ânion	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,17
CF <sub>3</sub> CO <sup>2-</sup>	1,20
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,22
AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,23
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	1,37
(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	1,43

Em líquidos iônicos binários contendo ânions halogenoaluminatos, o aumento na porcentagem molar do cátion diminui a densidade do líquido. Ao avaliarmos a Tabela 6, que mostra a densidade de diferentes sais de 1-etil-3-metilimidazólio, nota-se que líquidos iônicos bromoaluminatos são mais densos que os análogos cloroaluminatos.<sup>11</sup>

**Tabela 6.** Influência da concentração molar do cátion [EMIM]<sup>+</sup> sobre a densidade a 25°C<sup>11</sup>

Líquido iônico	Ânion	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )
34,0:66,0 mol% [EMIM]Cl/AlCl <sub>3</sub>	[Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ] <sup>-</sup>	1,389
50,0:50,0 mol% [EMIM]Cl/AlCl <sub>3</sub>	[AlCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	1,294
60,0:40,0 mol% [EMIM]Cl/AlCl <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup> , [AlCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	1,256
34,0:66,0 mol% [EMIM]Br/AlBr <sub>3</sub>	[Al <sub>2</sub> Br <sub>7</sub> ] <sup>-</sup>	2,219
60,0:40,0 mol% [EMIM]Br/AlBr <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup> , [AlBr <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	1,828

### 3.4. Viscosidade

A viscosidade dos líquidos iônicos é comparada mais aos óleos do que aos solventes orgânicos convencionais, e é determinada principalmente pela tendência de formação de ligações de hidrogênio e interações de van der Waals.<sup>15</sup>

A alta viscosidade dos líquidos iônicos é uma desvantagem na sua utilização, uma vez que atua negativamente na transferência de massa e na força necessária para misturar sistemas líquidos heterogêneos.<sup>15</sup>

A viscosidade é bastante influenciada pela estrutura do cátion. Verificou-se que o aumento das cadeias dos grupos alquílicos aumenta a viscosidade, e esse aumento está relacionado com as interações tipo van der Waals entre as cadeias alquílicas.<sup>12</sup> A menor viscosidade é encontrada nos sais que possuem o cátion [EMIM]<sup>+</sup> pela suficiente mobilidade da cadeia alquílica, aliada à sua baixa massa molar.<sup>10</sup>

Já os ânions influenciam na viscosidade interagindo com o cátion através de ligações de hidrogênio ou interações de van der Waals. Os efeitos das ligações de hidrogênio na viscosidade podem ser exemplificados nos líquidos iônicos cloroaluminatos em diferentes composições. As ligações de hidrogênio são formadas pelos hidrogênios do cátion e o íon cloreto básico. Quanto menor a quantidade de íons cloreto (misturas ácidas com a presença dos íons AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> e Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>), melhor estará distribuída a carga e, conseqüentemente, haverá a formação de ligações de hidrogênio fracas levando a uma menor viscosidade (Tabela 7).<sup>10-12</sup>

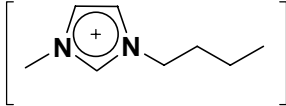
**Tabela 7.** Viscosidades do [EMIM]Cl/AlCl<sub>3</sub> em diferentes frações molares a 25°C

Líquido iônico	Viscosidade $\eta$ [cP] <sup>a</sup>
60,0:40,0 mol% [EMIM]Cl/AlCl <sub>3</sub>	47
50,0:50,0 mol% [EMIM]Cl/AlCl <sub>3</sub>	18
34,0:66,0 mol% [EMIM]Cl/AlCl <sub>3</sub>	14

a) cP = centipoise (10<sup>3</sup> kg cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> ou mPa s)

Líquidos iônicos que possuem ânions com cadeias alquílicas, como  $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$  e  $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ , tendem a formar fortes interações de van der Waals, aumentando a viscosidade, como pode ser visto na Tabela 8, que traz uma comparação entre diferentes líquidos iônicos baseados no cátion  $[\text{BMIM}]^+$ .<sup>10,11,15</sup>

**Tabela 8.** Viscosidades  $\eta$  de diferentes sais de 1-butil-3-metilimidazólio a 20°C

Líquido iônico	Ânion $[\text{A}]^-$	Viscosidade $\eta$ [cP] <sup>a</sup>
	$\text{PF}_6^-$	430
	$\text{BF}_4^-$	154
	$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	90
	$n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$	373
	$\text{CF}_3\text{COO}^-$	73
	$n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$	182
	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	52

a) cP = centipoise ( $10^3 \text{ kg cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ou mPa s)

Dentre os líquidos iônicos conhecidos, os menos viscosos são baseados no ânion bis(trifluorometilsulfanyl)amida ( $\text{Tf}_2\text{N}^-$ ) como, por exemplo, o  $[\text{EMIM}]\text{NTf}_2$  ( $\eta = 34\text{cP}$  a 20°C). Recentemente, foi descrita a preparação de sais baseados no ânion dicianamida ( $[\text{CN}]_2\text{N}^-$ ) com baixas viscosidades, como por exemplo o  $[\text{EMIM}](\text{CN})_2\text{N}$  com  $\eta = 21\text{cP}$  a 25°C.<sup>19</sup> Estas viscosidades podem ser comparadas à maioria dos solventes de uso corrente em laboratórios de síntese, como exemplo: água ( $\eta = 1\text{cP}$ ), tolueno ( $\eta = 0,59\text{cP}$ ) e etanol ( $\eta = 1,06\text{cP}$ ).

A viscosidade dos líquidos iônicos pode ser drasticamente diminuída pelo aumento de temperatura ou pela adição de pequenas quantidades de solvente.<sup>10</sup>

### 3.5. Solvatação e solubilidade

Os líquidos iônicos podem ser considerados solventes polares, podendo ser comparados a álcoois de cadeia curta ou a solventes apróticos (ex. DMSO, DMF), ficando entre a água e os solventes orgânicos clorados, dependendo da natureza de seus íons.<sup>11</sup> Estudos mostraram que líquidos iônicos baseados nos íons imidazólio e pirimidínio são mais polares que a acetonitrila e menos polares que o metanol.<sup>20</sup>

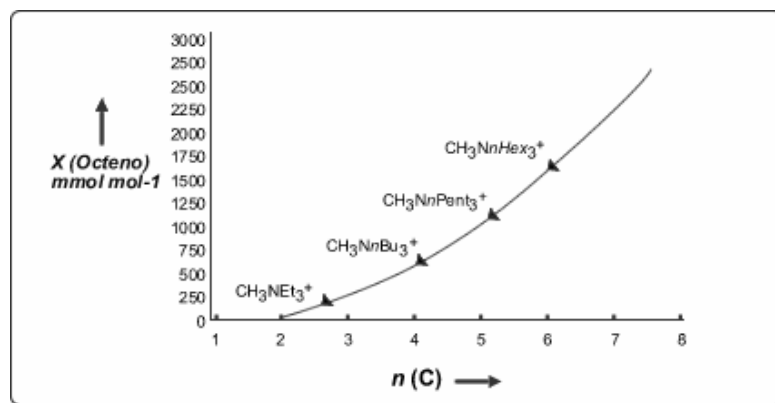
A influência do cátion na solubilidade em compostos com características polares pode ser exemplificada pelos sais de tetrafluoroborato de 1-alkil-3-

19. MacFarlane, D. R.; Golding, J.; Forsyth, S.; Forsyth, M.; Deacon, G. B. *Chem. Commun.* **2001**, 1430.

20. Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F.; Samanta, A. *Chem. Commun* **2001**, 413.

metilimidazólio. Quando a cadeia alquílica é menor que seis carbonos, este sal é miscível com a água, mas acima de seis carbonos, ele forma uma fase separada quando misturado à água, ou seja, com o aumento da cadeia apolar do cátion, a solubilidade em solventes polares diminui.<sup>16</sup>

Outro exemplo da influência do cátion na solubilidade é mostrado na Figura 6, que ilustra a influência da cadeia alquílica na solubilidade do 1-octeno em diferentes tosilatos de tris-*n*-alquilmetilamônio. Com o aumento da cadeia apolar do cátion, a solubilidade do 1-octeno no líquido iônico cresce exponencialmente.



**Figura 6.** Solubilidade do 1-octeno em diferentes tosilatos de tris-*n*-alquilmetilamônio a 80°C; n(C) = número de carbonos na cadeia alquílica (*adaptado da referência 10*)

Similarmente, a miscibilidade com a água pode variar de total miscibilidade para total imiscibilidade apenas trocando o ânion. Por exemplo, líquidos iônicos do cátion [BMIM] contendo o ânion Br<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> e CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> são altamente solúveis em água, enquanto os sais que contêm o ânion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> ou (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> são insolúveis.<sup>10</sup>

A capacidade ou não de solvatação está relacionada principalmente à formação de ligações de hidrogênio entre o cátion e o solvente polar ou apolar, a formação deste tipo de ligação com o ânion (o íon Cl<sup>-</sup> tem mais facilidade em formar pontes de hidrogênio do que o íon PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), e as interações tipo π-π e C-H...π, responsáveis pela solubilidade com compostos aromáticos.

A possibilidade de modular os líquidos iônicos apresenta grandes vantagens quando comparada a outros solventes, entre elas a possibilidade de formar sistemas bifásicos líquidos iônico/água nos processos de extração líquido-líquido (substituindo

os VOCs),<sup>11</sup> em reações de catálise bifásica e até podendo solubilizar o querogênio, C<sub>60</sub> e muitos polímeros.<sup>16</sup>

### 3.6. Acidez e basicidade

Nos líquidos iônicos a acidez é determinada apenas pela natureza do ânion e a faixa de acidez desejada (entre fortemente básico e fortemente ácido) pode ser obtida de acordo com a escolha do ânion. Alguns exemplos de ânions e sua acidez são mostrados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Características da acidez de alguns ânions<sup>10</sup>

Básico						Ácido
Cl <sup>-</sup>	Ac <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup>	Al <sub>3</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>-</sup>
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup>
					PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	

Os líquidos iônicos binários (como os cloroaluminatos) podem ser doadores ou receptores de pares de elétrons, dependendo do equilíbrio formado, atuando como base ou como um ácido de Lewis, respectivamente. Essa acidez é expressa em função da fração molar de alumínio na mistura, e pode ser calculada através da Equação 1.

$$X = \frac{[AlY_3]}{[AlY_3] + [RRLY]} \quad \text{Equação 1}$$

onde o AlY<sub>3</sub> é o tri-haleto de alumínio e RRLY representa um haleto de 1,3-dialquilimidazólio.<sup>12</sup>

Dessa forma, os líquidos iônicos podem ser considerados neutros quando X é igual a 0,5; básicos quando X é inferior a 0,5; e ácidos quando os valores estão acima de 0,5.

Por espectroscopia de Raman em sais cloroaluminatos de butilpiridínio verificou-se que a espécie AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> apareceu em sais básicos, neutros e pouco ácidos, enquanto a espécie Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> apareceu somente em sais ácidos.<sup>10,12</sup>

O Esquema 4 ilustra o equilíbrio aniônico presente no sistema [EMIM]Cl/AlCl<sub>3</sub> com a variação da composição.



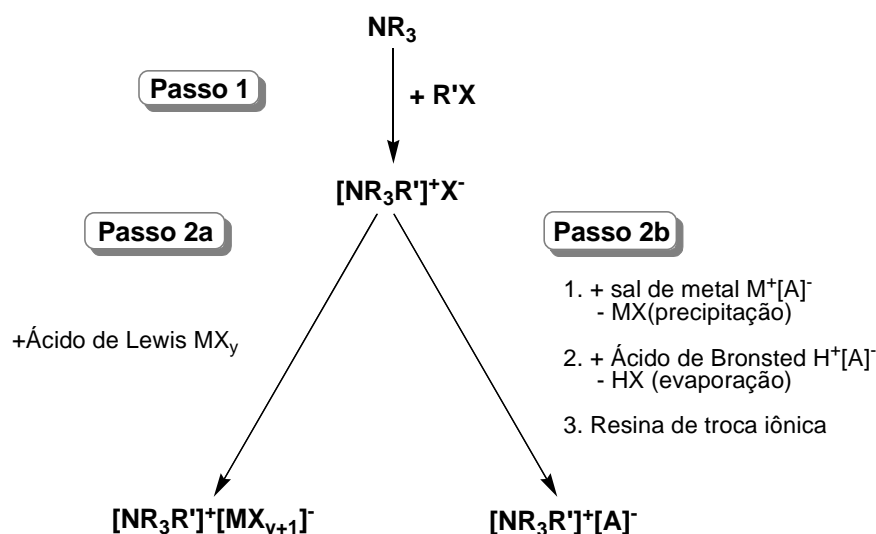


## 4. PREPARAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

### 4.1. Introdução

Desde a preparação do primeiro líquido iônico à temperatura ambiente por Walden em 1914, pela adição de ácido nítrico concentrado a etilamina, formando o nitrato de etilamônio (p.f. = 12°C), o primeiro passo na síntese dos líquidos iônicos praticamente tem se mantido o mesmo: protonação ou quaternização de uma amina ou fosfina para a formação do cátion.<sup>10,11</sup> Os cátions mais usualmente utilizados na formação dos líquidos iônicos são mostrados na Figura 2 (Página 6).

O segundo passo na preparação dos líquidos iônicos ocorre quando não há a formação do ânion desejado na reação de quaternização, ou quando este se torna instável. Este processo ocorre através da reação do haleto do cátion orgânico com um ácido de Lewis (Esquema 5, passo 2a), ou através da troca (metátese) de um ânion por outro (Esquema 5, passo 2b).<sup>10</sup>



**Esquema 5.** Passos para a preparação dos líquidos iônicos usando como exemplo um sal de amônio (adaptado da referência 10)

## 4.2. Formação do cátion (quaternização)

A formação do cátion pode ser obtida através da protonação com um ácido livre, como no caso do nitrato de etilamônio, porém esse método apresenta algumas desvantagens, como a necessidade de um grande excesso da amina; quando estas apresentam alto ponto de ebulição, pode haver a contaminação do produto pela amina residual. Este processo também é utilizado na obtenção de sais de nitrato, cloreto ou tetrafluorborato de 1-alkilimidazólio, utilizando um pequeno excesso de ácido e mantendo o sistema resfriado, devido à reação altamente exotérmica.<sup>21</sup>

A quaternização de uma amina ou fosfina por um agente alquilante é atualmente o método mais empregado para a formação do cátion (Tabela 10), principalmente com a utilização de haloalcano. Essa reação ocorre através de uma substituição nucleofílica, podendo ser empregados cloroalcanos, bromoalcanos e iodoalcanos.

**Tabela 10.** Exemplos de líquidos iônicos preparados por quaternização direta<sup>10</sup>

Líquido iônico	Agente alquilante	Ponto de fusão (°C)
[EMIM]OTf	Triflato de metila	-9
[BMIM]OTf	Triflato de metila	16
[Ph <sub>3</sub> POct]OTs	OctOTs	70-71
[Bu <sub>3</sub> NMe]OTs	MeOTs	62
[BMIM]Cl	Clorobutano	65-69

A alquilação por haloalcanos possui vantagens como: disponibilidade comercial de uma grande quantidade de haloalcanos de diferentes cadeias; a reação de substituição ocorre facilmente a baixas temperaturas; o sal do haleto formado pode ser facilmente convertido em um sal de outro ânion.<sup>10</sup>

Tradicionalmente, a reação de quaternização de uma amina ou fosfina é geralmente simples. A amina (ou fosfina) é misturada com o haloalcano desejado e agitada sob aquecimento. A temperatura e tempo de reação dependerão do haloalcano empregado, sendo o iodoalcano mais reativo que o cloroalcano; a reatividade do haloalcano tende a diminuir com o aumento da cadeia. É importante que essas reações ocorram em atmosfera inerte devido à alta sensibilidade dos reagentes. A reação ocorre geralmente sem o uso de solvente, uma vez que os

21. Lee, C. K.; Huang, H. W.; Lin, I. J. B. *Chem. Commun.* **2000**, 1911.

reagentes empregados são líquidos e mutuamente miscíveis. Os sais de haletos são geralmente sólidos e imiscíveis com os reagentes, formando uma fase distinta e mais densa. O excesso de reagentes pode ser então removido por decantação e após aquecimento do sal sob pressão reduzida. Deve-se ter cuidado nesta etapa para não haver aquecimento excessivo do sal, o que pode acarretar decomposição do líquido iônico (reação reversa de quaternização). A temperatura máxima deve ser em torno de 80°C.

A purificação dos sais sólidos pode ser efetuada através de recristalização, com uma mistura de acetonitrila seca e acetato de etila. Nos casos em que o sal se apresenta como um óleo (como por exemplo, cloreto de 1-metil-3-octilimidazólio), este pode ser lavado com um solvente imiscível, como acetato de etila ou tricloroetano.

Devido a esses sais serem altamente higroscópicos, o uso de uma “glovebox” (ou caixa com atmosfera anidra) pode ser extremamente útil para o manuseio do sólido.

Recentemente, foram publicadas novas metodologias para a preparação de líquidos iônicos baseados no cátion 1-alkil-3-metilimidazólio, utilizando fontes de energia alternativas, como microondas<sup>22</sup> e ultrassom,<sup>23</sup> substituindo o tradicional método de aquecimento sob refluxo e diminuindo consideravelmente o tempo de reação e o uso do excesso do agente alquilante. A preparação de líquidos iônicos utilizando fornos de microondas não modificados reduziu o tempo de reação de horas para minutos, porém apresentou algumas desvantagens, como a formação de subprodutos devido ao aquecimento excessivo das microondas e à volatilização dos haletos de alquila de baixo peso molecular, sendo necessário um grande excesso deste reagente. Este método, além de não permitir a produção em grande escala, por ser realizado em frascos abertos, oferece riscos porque os reagentes são irritantes e corrosivos. A utilização da irradiação de microondas em equipamentos adequados para reações em frascos fechados pode, entretanto, contornar estes problemas, otimizando a preparação dos líquidos iônicos.<sup>24</sup>

---

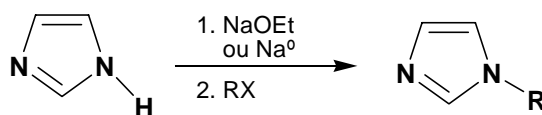
22. a)Varma, R. S.; Namboodiri, V. V. *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1309. b) Varma, R. S.; Namboodiri, V. V. *Chem. Commun.* **2001**, 643.

23. Namboodiri, V. V.; Varma, R. S. *Organic Letters* **2002**, 4, 3161.

24. Khadilkar, B. M.; Rebeiro, G. L. *Fifth International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*, 2001. Disponível: <http://www.mdpi.org/ecsoc-5.htm>.

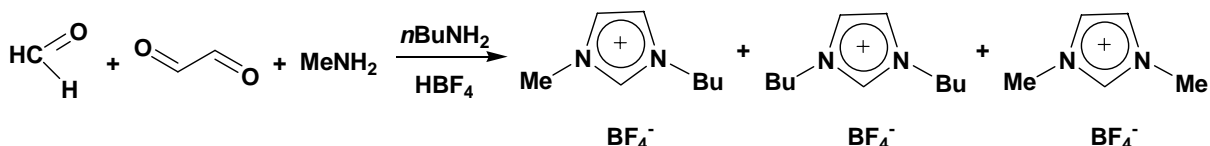
O 1-metilimidazol é, de longe, o material de partida mais utilizado na preparação dos líquidos iônicos, porém há um número limitado de imidazóis N-substituídos disponíveis comercialmente. Diferentes 1-alkilimidazóis podem ser obtidos pela desprotonação do imidazol por sódio ou etanoato de sódio, seguida pela alquilação em etanol ou acetonitrila (Esquema 6).<sup>25</sup>

Com uma variedade de imidazóis C-substituídos disponíveis comercialmente e a possibilidade da reação de alquilação, um número expressivo de diferentes compostos pode ser utilizado como material de partida na preparação de novos líquidos iônicos.



**Esquema 6.** Síntese dos *N*-alkilimidazóis

Métodos alternativos foram desenvolvidos para obtenção do cátion imidazólio, como a síntese “one-pote” (em um único frasco reacional) a partir do formaldeído, metilamina, oxaldeído, *n*-butilamina e ácido tetrafluoroborato, levando a uma mistura de líquidos iônicos, (50% de 1-butil-3-metilimidazólio, 41% de 1,3-dibutilimidazólio e 9% de 1,3-dimetilimidazólio), como mostrado no Esquema 7.<sup>26</sup>



**Esquema 7.** Síntese “one-pote” do cátion dialquilimidazólio

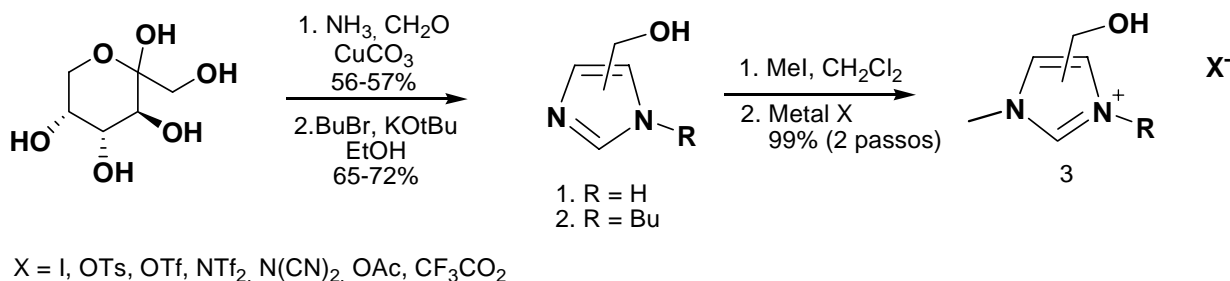
Podemos destacar a preparação de novos líquidos iônicos derivados de fontes renováveis, como os obtidos a partir da frutose, que possuem propriedades semelhantes aos convencionais líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio (Esquema 8),<sup>27</sup> e os líquidos iônicos quirais, obtidos a partir de aminoácidos

25. Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168 e referências citadas.

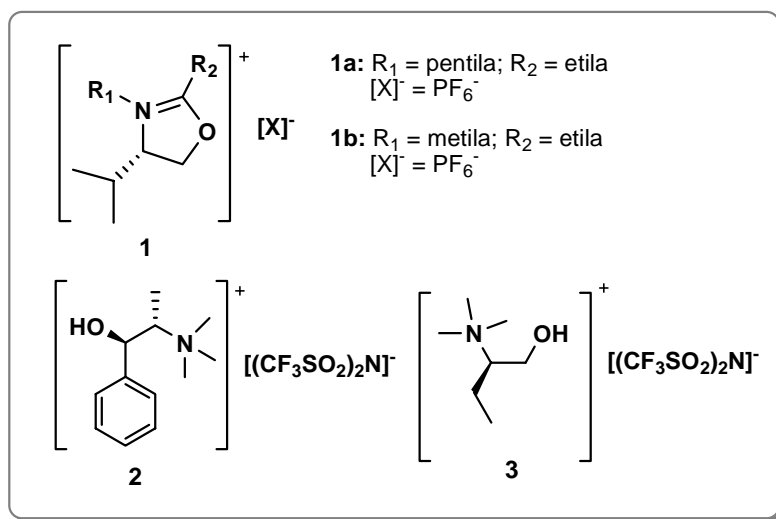
26. Dupont, J.; Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.

27. Handy, S. T.; Okello, M.; Dickenson, G. *Organic Letters* **2003**, *5*, 2513.

naturais, sendo utilizados como solventes em reações enantiosseletivas ou em técnicas de separação quiral.<sup>28</sup> Exemplos dessa classe de líquidos iônicos podem ser vistos na Figura 7.



**Esquema 8.** Síntese de novos líquidos iônicos derivados da frutose



**Figura 7.** Líquidos iônicos quirais derivados de aminoácidos

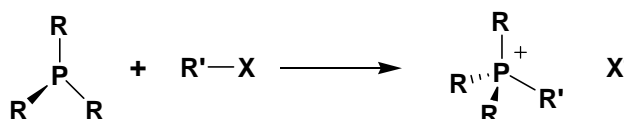
Diversos sais de amônio quaternário são disponíveis comercialmente a baixo custo, ou através de fácil síntese. Recentemente, foi descrita a preparação de uma nova classe de líquidos iônicos ácidos, estáveis à umidade. Estes líquidos consistem de sais de amônio quaternário de fórmula  $[\text{Me}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{Y}]\text{Cl}/\text{MCl}_2$  em diferentes proporções ( $\text{Y} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{OC}(\text{O})\text{Me}, \text{OC}(\text{O})\text{Ph}$  e  $\text{M} = \text{Zn}$  ou  $\text{Sn}$ ).<sup>29</sup> Embora estes novos líquidos iônicos apresentem alto ponto de fusão, quando comparado aos

28. Wasserscheid, P.; Bösmann, A.; Bolm, C. *Chem. Commun* **2002**, 200.

29. Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Munro, H. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V. *Chem. Commun.*, **2001**, 2010.

demais líquidos iônicos, apresentam a grande vantagem de serem estáveis à umidade, diferentemente dos cloroaluminatos baseados no cátion dialquilimidazólio.

Os líquidos iônicos baseados no cátion fosfônio geralmente possuem a estrutura  $[R'PR_3]^+$ , onde três dos grupos alquila são iguais. Os sais de fosfônio são disponíveis comercialmente e são preparados por adição nucleofílica ( $S_N2$ ) de fosfinas terciárias a haletos de alquila (Esquema 9).<sup>30</sup>



**Esquema 9.** Obtenção de sais de fosfônio

Devido aos sais de fosfônio possuírem ponto de fusão alto em relação aos demais líquidos iônicos, estes atualmente não são muito empregados, havendo poucos relatos na literatura.

Exemplos da preparação de alguns líquidos iônicos descritos na literatura podem ser vistos na Tabela 11.

**Tabela 11.** Preparação de alguns líquidos iônicos

Líquido iônico	Agente alquilante	Temperatura de Refluxo (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%)	Ref.
[EMIM]Cl	cloroetano	75	48	-	13
[BMIM]Cl	clorobutano	75-80	48	89	31
[BuPy]Cl	clorobutano	115	72	64	32
[Et <sub>3</sub> NHex]Br	bromoexano	77	86	92	33

(-) não disponível na literatura

### 4.3. Reações de troca do ânion

As reações de troca do ânion nos líquidos iônicos pode ser dividida em duas categorias: tratamento com um ácido de Lewis ou através da metátese do ânion, sendo cada método com procedimentos experimentais distintos.

30. Bradaric, C. J.; Downard, A.; Kennedy, C.; Robertson, A. J.; Zhou, Y. *The Strem Chemiker: Phosphonium Ionic Liquids*; Strem Chemicals, INC: Newburyport, 2003; Vol. XX.

31. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; Souza, R. F. *Organic Syntheses*, 79, 236.

32. Robinson, J.; Osteryoung, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 321.

33. Ford, W. T.; Kauri, R. J.; Hart, D. J. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3916.

#### 4.3.1. Tratamento com ácido de Lewis

O tratamento de um sal de haleto com um ácido de Lewis foi descrito primeiramente em 1951 por Hurley e Wier, com a formação de um líquido à temperatura ambiente através da mistura do cloreto de 1-butilpiridínio com  $\text{AlCl}_3$  na proporção molar de 1:2,<sup>11</sup> como mostrado no Esquema 1, página 3.

O resultado da reação entre o sal do haleto do cátion quaternário com um ácido de Lewis é a formação de mais de uma espécie aniônica, dependendo da proporção em que os reagentes são misturados. Esta proporção irá determinar as propriedades de acidez do líquido iônico, como já foi visto no Capítulo 3.

O  $\text{AlCl}_3$  é de longe o ácido de Lewis mais empregado, porém outros ácidos podem ser utilizados, e o método preparativo para esses ácidos é similar ao indicado quando de usa  $\text{AlCl}_3$ .

A Tabela 12 mostra alguns exemplos de líquidos iônicos gerados por diferentes ácidos de Lewis e os ânions estabelecidos nos diferentes equilíbrios.

**Tabela 12.** Exemplos de líquidos iônicos formados pela reação de um haleto com um ácido de Lewis<sup>10</sup>

Líquido iônico	Ânions estabelecidos
[cátion]Cl/ $\text{AlCl}_3$	$\text{Cl}^-$ , $\text{AlCl}_4^-$ , $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$
[cátion]Cl/ $\text{AlEtCl}_2$	$\text{AlEtCl}_3^-$ , $\text{Al}_2\text{Et}_2\text{Cl}_5^-$
[cátion]Cl/ $\text{BCl}_3$	$\text{Cl}^-$ , $\text{BCl}_4^-$
[cátion]Cl/ $\text{CuCl}$	$\text{CuCl}_2^-$ , $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$ , $\text{Cu}_3\text{Cl}_4^-$
[cátion]Cl/ $\text{SnCl}_2$	$\text{SnCl}_3^-$ , $\text{Sn}_2\text{Cl}_5^-$

Normalmente, o procedimento para a formação dos líquidos iônicos binários é simplesmente a mistura do ácido de Lewis com o sal original. A mistura dos dois sólidos resulta em um líquido em uma reação um pouco exotérmica, o que faz necessário um resfriamento externo para evitar a degradação do produto. Devido à sensibilidade dos reagentes (e do líquido iônico formado) à umidade, é necessário que o procedimento seja realizado em uma “*glove box*”, e guardado em um ambiente seco até seu uso. Caso uma “*glove box*” não esteja disponível, a reação pode ser realizada em um solvente inerte, como um alcano, para proteger da hidrólise. No final da reação o líquido iônico forma uma fase imiscível com o solvente, podendo ser removido por uma seringa, ou o solvente evaporado por destilação.<sup>11</sup>

#### 4.3.2. Metátese do ânion

As primeiras reações de troca de ânion para obtenção de sais de baixo ponto de fusão foram descritas há muitos anos, como por exemplo, a preparação do benzoato de tetraexilamônio em 1967, líquido a 25°C, obtido a partir da reação entre iodeto de tetraexilamônio, óxido de prata e ácido benzóico.<sup>34</sup> Porém, em 1992 foi obtido por Wilkes e Zaworotko o primeiro líquido iônico estável ao ar e à umidade, baseado no cátion 1-etil-3-metilimidazólio.<sup>11</sup> A obtenção desses novos sais, referidos como líquidos iônicos de segunda geração, envolveu a reação de metátese entre o [EMIM]<sup>+</sup> e uma variedade de sais de prata (AgNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>2</sub>, AgBF<sub>4</sub>, Ag[CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>] e Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em metanol. A baixa solubilidade dos sais de haletos de prata torna fácil a sua remoção por filtração, e o solvente pode ser facilmente evaporado. Entretanto, este procedimento experimentalmente fácil, é limitado pelo alto custo dos sais de prata. Dois anos depois foi descrita a preparação do [EMIM]PF<sub>6</sub>, primeiro líquido iônico insolúvel em água, através da reação entre [EMIM]Cl e HPF<sub>6</sub>. Os sais do cátion [EMIM]<sup>+</sup> são sólidos à temperatura ambiente, e sua purificação pode ser realizada por recristalização.<sup>11</sup>

Em 1996, foi publicada por Dupont e colaboradores a obtenção dos sais [BMIM]BF<sub>4</sub> e [BMIM]PF<sub>6</sub> utilizando na reação sais de sódio (mais baratos que os sais de prata), e acetona como solvente.<sup>14</sup>

Nos últimos anos, um grande número de líquidos iônicos foi preparado através da metátese do ânion e os métodos empregados nessas reações são geralmente similares (Tabela 13).

**Tabela 13.** Exemplos de líquidos iônicos preparados por metátese do ânion

Líquido iônico	Fonte do ânion	Referência
[cátion][PF <sub>6</sub> ]	HPF <sub>6</sub>	11
[cátion][BF <sub>4</sub> ]	HBF <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> , NaBF <sub>4</sub>	14
[cátion][N(CN) <sub>2</sub> ]	Ag[N(CN) <sub>2</sub> ]	19
[cátion][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]	Li[(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]	25
[cátion][(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )]	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> [(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )]	25
[cátion][CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	K[CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	25
[cátion][NO <sub>3</sub> ]	AgNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub>	25,35
[cátion][CB <sub>11</sub> H <sub>12</sub> ]	Ag[CB <sub>11</sub> H <sub>12</sub> ]	36

34. Swain, C. G.; Ohno, A.; Roe, D. K.; Brown, R.; Maugh, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2648.

35. Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. J. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275.



[cátion][SeO <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> )	KSeO <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> )	37
[cátion][AuCl <sub>4</sub> ]	HAuCl <sub>4</sub>	38

Alternativamente, pode-se efetuar a troca do ânion, utilizando-se resina de troca iônica. Entretanto, há na literatura poucos relatos do uso de resinas de troca iônica na preparação de líquidos iônicos.<sup>11</sup> Recentemente, foi utilizada resina de troca iônica para a preparação de uma nova categoria de líquidos iônicos baseados em sais de poliamônio, com a troca do ânion haleto por fosfato.<sup>39</sup>

- 
36. Larsen, A. S.; Holbrey, J. D.; Tham, F. S.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7264.  
 37. Kim, H. S.; Kim, Y. J.; Bae, J. Y.; Kim, S. J.; Lah, M. S.; Chin, C. S. *Organometallics* **2003**, *22*, 2498.  
 38. Hasan, M.; Kozhevnikov, I. V.; Siddiqui, M. R. H.; Steiner, A.; Winterton, N. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5637.  
 39. Lall, S. I.; Mancheno, D.; Castro, S.; Behaj, V.; Cohen, J. I.; Engel, R. *Chem. Commun.* **2000**, 2413.

## 5. APLICAÇÕES

---

### 5.1. Introdução

Desde a descoberta do cloroaluminato de alquilpiridínio em 1951, os líquidos iônicos à temperatura ambiente vêm encontrando inúmeras aplicações. Dentre as muitas utilidades que surgiram (e que posteriormente surgirão) pra os líquidos iônicos, uma das que mais se destacam é a sua utilização na síntese de compostos orgânicos.

Neste sentido, descreveremos neste capítulo alguns exemplos que ilustram a diversidade e a versatilidade dos líquidos iônicos como solventes alternativos e/ou catalisadores em síntese orgânica.

Inicialmente, a utilização em síntese estava confinada ao uso dos líquidos iônicos cloroaluminatos, como o [EMIM]Cl/AlCl<sub>3</sub> e [BuPy]Cl/AlCl<sub>3</sub>, utilizados em reações de catálise. Essas reações passaram a ser chamadas de “*green catalisys*” ou catálise verde, pela possibilidade dos líquidos iônicos substituírem não somente o solvente (VOCs), mas também os líquidos ácidos utilizados. Com a descoberta dos líquidos iônicos estáveis à umidade (neutros), o número de reações em que estes poderiam ser aplicados cresceu significativamente.<sup>40</sup>

Na literatura estão disponíveis uma série de artigos de revisão abordando a aplicação desses líquidos (tanto ácidos como neutros) em catálise, incluindo os de Wasserscheid<sup>10</sup>, Holbrey<sup>18</sup>, Dupont<sup>8, 26</sup>, Gordon<sup>40</sup>, Welton<sup>41</sup> e Sheldon<sup>42</sup>.

A aplicação dos líquidos iônicos em síntese orgânica pode ser dividida em duas categorias, dependendo da natureza do líquido iônico, mais especificamente, da natureza do ânion. A primeira categoria envolve o uso de líquidos iônicos haloaluminatos, que reagem como um ácido de Lewis, com a vantagem que essa acidez pode ser controlada pela quantidade de haleto de alumínio adicionada. Também possui a vantagem de ser um excelente solvente, em função de sua forte habilidade de solvatação.

---

40. Zhao, D.; Wu, M.; Kou, Y.; Min, E. *Catalysis Today* **2002**, 2654.

41. Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071.

42. Sheldon, R. *Chem. Commun.* **2001**, 2399.

A segunda categoria está relacionada ao uso dos líquidos iônicos “neutros”, principalmente como solvente, também facilitando os processos de extração e, em muitos casos, não sendo necessária a exclusão da água do sistema, ou a utilização de uma atmosfera inerte.<sup>8,16</sup>

## 5.2. Reações de hidrogenação

As reações de hidrogenação catalítica em líquidos iônicos foram provavelmente as mais estudadas até agora. Os líquidos iônicos neutros têm sido amplamente empregados como solvente nestas reações. A vantagem desse sistema é, provavelmente, o fato de poder ser utilizado em catálise homogênea com metais de transição. O produto da reação pode ser facilmente separado do catalisador e do solvente ao final da reação.<sup>16</sup> Um dos primeiros estudos dessas reações em líquidos iônicos foi realizado por Souza, Dupont e colaboradores,<sup>14</sup> que descreveram a hidrogenação bifásica do cicloexeno usando complexos de ródio como catalisadores e [BMIM]BF<sub>4</sub> e [BMIM]PF<sub>6</sub> como solvente, e por Chauvin e colaboradores,<sup>43</sup> com hidrogenação bifásica do 1-penteno também utilizando complexos de ródio e [BMIM]PF<sub>6</sub> e [BMIM]SbF<sub>6</sub> como solvente.

A atividade catalítica e a seletividade das reações utilizando líquidos iônicos é claramente superior àquelas dos solventes normalmente utilizados (como água e acetona), com a possibilidade de dissolver maiores concentrações de hidrogênio, o que aumenta a taxa de hidrogenação. Além disso, por ser inerte, o líquido iônico, aumenta o tempo de vida do catalisador.<sup>44</sup> Foi observado que o catalisador em solução no líquido iônico, pode ser reutilizado com perdas inferiores a 0,02%.<sup>42</sup> Os líquidos iônicos mais utilizados nessas reações são baseados no cátion 1,3-dialquilimidazólio. Exemplos de reações de hidrogenação envolvendo alquenos, arenos e alquinos como substratos são mostrados na Tabela 14 (página 30).

Dupont e colaboradores<sup>45</sup> descreveram a hidrogenação seletiva de dienos conjugados e não-conjugados, com alta seletividade para os respectivos monoenos, como por exemplo, a hidrogenação do sorbato de metila na presença de bis-

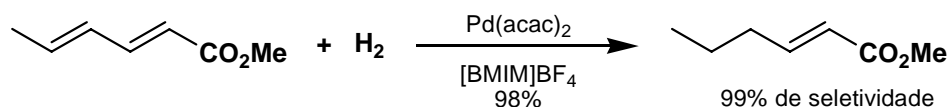
---

43. Chauvin, Y.; Mussman, L.; Olivier, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2698.

44. Dyson, P. J. *Appl. Organometal. Chem.* **2002**, *16*, 495.

45. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A. P.; Souza, R. F. d. *J. Braz. Chem. Soc* **2000**, *11*, 293.

acetilacetato de paládio ( $\text{Pd}[\text{acac}]_2$ ) dissolvido em  $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$  fornece, com 99% de seletividade, a respectiva mono-olefina. A alta seletividade é devida à possibilidade de extrair os produtos iniciais durante a reação, com base nas diferentes miscibilidades dos produtos formados. O produto formado primeiro (mono-hidrogenado) pode ser removido antes de haver uma segunda hidrogenação (Esquema 10).



**Esquema 10.** Hidrogenação seletiva do sorbato de metila

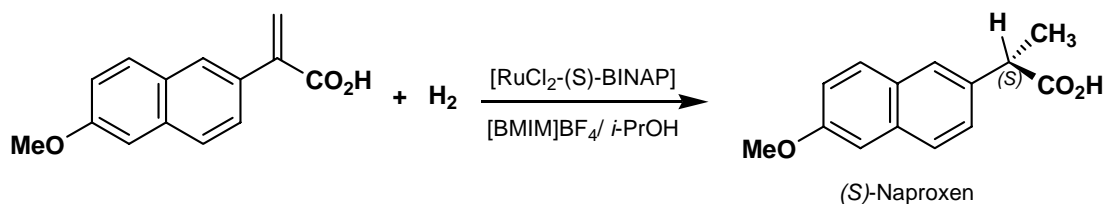
A estereo- e enantiosseletividade em líquidos iônicos também é possível. O ácido *cis*-3-hexanóico pode ser obtido pela hidrogenação do ácido sórbico catalisada por rutênio, com 85% de estereosseletividade, em um sistema bifásico  $[\text{BMIM}]\text{PF}_6/\text{MTBE}$ ; a seletividade é três vezes superior quando comparada ao uso de outros solventes polares (Esquema 11).<sup>10</sup>



**Esquema 11.** Hidrogenação estereosseletiva do ácido sorbico com 85% de seletividade

A obtenção de compostos de forma enantiosseletiva pode ser exemplificada pela síntese do fármaco antiinflamatório Naproxen (ácido 2-(6-metóxi-2-naftil)acrílico), obtida com alta enantiosseletividade (96% de ee). Na síntese o produto é deslocado para a fase contendo isopropanol, podendo ser separado por decantação. O líquido iônico contendo o catalisador pode ser utilizado inúmeras vezes, sem perder a atividade catalítica ou a enantiosseletividade (Esquema 12).<sup>46</sup>

46. Monteiro, A. L.; Zinn, F. K.; Souza, R. F.; Dupont, J. *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, 8, 177.



**Esquema 12.** Formação do (S)-Naproxen por hidrogenação enantiosseletiva com 96% de ee

**Tabela 14.** Exemplos de reações de hidrogenação com catalisadores de metais de transição em líquidos iônicos

Solvente	Reação de hidrogenação / catalisador	Vantagens Observadas	Ref.
[BMIM]BF <sub>4</sub> , [BMIM]PF <sub>6</sub> ou [BMIM]SbF <sub>6</sub>	[Rh(nbd)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sup>a</sup>	Alta taxa de conversão	10,11
[BMIM]BF <sub>4</sub>	(BMIM) <sub>3</sub> -Co(CN) <sub>5</sub>	100% de seletividade para a formação do 1-buteno	26,42
[BMIM]BF <sub>4</sub> ou [BMIM]PF <sub>6</sub>	RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ou [Rh(cod) <sub>2</sub> ][BF <sub>4</sub> ] <sup>b</sup>	Alta taxa de conversão	14
[BMIM]BF <sub>4</sub>	NBR <sup>c</sup> [RuHCl(CO)(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] → HNBR <sup>d</sup>	Realizado em condições brandas	26
[BMIM]PF <sub>6</sub>	[H <sub>4</sub> Ru <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> ][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	Excelente rendimento sob condições brandas	44
[BMIM]SbF <sub>6</sub>	[Rh(cod)(2)-(diop)]PF <sub>6</sub> <sup>e</sup>	Formação da (S)-fenilalanina com 64% de ee	43
[BMIM]BF <sub>4</sub>	[Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	Possibilidade de realizar a reação em sistema homogêneo	44

<sup>a</sup> nbd = norbornadieno; <sup>b</sup> cod = cicloocta-1-5-dieno; <sup>c</sup> NBR = borracha acrilonitrila-butadieno;

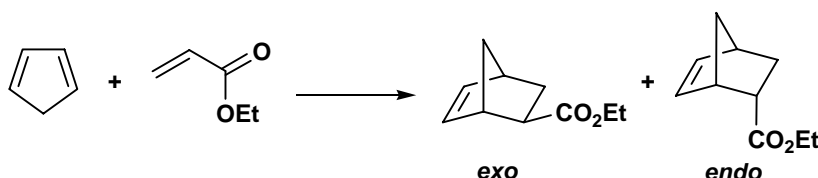
<sup>d</sup> HNBR = borracha acrilonitrila-butadieno hidrogenada; <sup>e</sup> diop = (4R,5R)-*trans*-4,5-bis[(difenilfosfino)metil]-2,2-dimetil-1,3-dioxalano

### 5.3. Reações de Diels-Alder

A reação de Diels-Alder é uma das reações mais importantes e freqüentemente utilizadas, tanto em síntese orgânica como em processos industriais. Essa reação leva a uma mistura de produtos *exo* e *endo*, e o rendimento e seletividade são governados pelo tipo de solvente utilizado. As melhores condições para esta reação envolvem o uso de uma mistura de perclorato de lítio e dietil éter (LPDE). A possibilidade de substituir o atual solvente por líquidos iônicos traz várias vantagens, como a diminuição dos resíduos de perclorato de lítio (forte oxidante e explosivo); a eliminação dos perigos da utilização do éter etílico, e a possibilidade de se trabalhar

a uma extensa faixa de temperatura (-40 até 200°C) e sob pressão. Além disso, o solvente pode ser facilmente reciclado, caracterizando-o como um “*processo verde*”.<sup>47</sup> A Tabela 15 apresenta uma comparação da seletividade para a reação entre o acrilato de etila e ciclopentadieno, utilizando-se diferentes solventes.

**Tabela 15.** Reação do acrilato de etila com pentadieno em diferentes solventes<sup>47</sup>



Solvente	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%)	endo : exo
Água	20	1	30	3,5 : 1
LPDE 5M	20	1	61	8,0 : 1
[BMIM]PF <sub>6</sub>	20	1	36	8,0 : 1
[BMIM]BF <sub>4</sub>	-15	24	99	5,0 : 1
[BMIM]lactato	20	24	99	3,7 : 1
[BMIM]OTf	20	18	96	6,0 : 1

Estudos utilizando líquidos iônicos mostraram que, além de aumentar o rendimento e a seletividade das reações, estas espécies possuem a vantagem de permitir o uso de reagentes sensíveis à umidade e também o emprego de ácidos de Lewis como catalisadores. Como exemplo, a seletividade da reação pode aumentar de uma relação *endo:exo* de 4:1 para 20:1, através da adição de iodeto de zinco.

Essas reações também podem ser realizadas utilizando-se líquidos iônicos cloroaluminatos. Porém, há a desvantagem destes serem sensíveis à umidade.<sup>16</sup>

#### 5.4. Reações de Friedel-Crafts

A clássica reação de Friedel-Crafts, promovida por um ácido de Lewis, provavelmente é uma das mais importantes industrialmente. Esta reação é responsável, por exemplo, pela preparação de mais de 2 mil toneladas ao ano de alquilbenzenos lineares, precursores dos alquilbenzeno sulfonatos, utilizados como detergentes e emulsificantes e, também, de diversas fragrâncias.<sup>18,42</sup>

47. Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R. *Green Chem.* **1999**, *1*, 23.

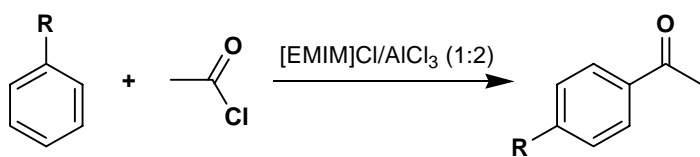
As reações de acilação e alquilação de Friedel-Crafts em líquidos iônicos foram algumas das primeiras a serem estudadas empregando esta nova classe de solventes. Em 1986, o grupo de Wilkes investigou essas reações em substratos aromáticos, utilizando diferentes misturas de [EMIM]Cl/ $\text{AlCl}_3$ , mostrando que a acidez de Lewis dependia da concentração molar desses compostos ([EMIM]Cl e  $\text{AlCl}_3$ ).<sup>48</sup>

A substituição do catalisador sólido ( $\text{AlCl}_3$ ) por líquidos iônicos cloroaluminatos traz diversos benefícios, além de combinar as funções de solvente e catalisador: diminui o consumo e os resíduos de  $\text{AlCl}_3$  sólido, eliminando problemas com corrosão; o produto formado é facilmente separado e, principalmente, há um aumento na taxa de conversão e seletividade.<sup>18,40</sup>

Wilkes e colaboradores<sup>48</sup> obtiveram a conversão total do benzeno em acetofenona em menos de 5 minutos, utilizando benzeno, cloreto de acetila e [EMIM] $\text{Al}_2\text{Cl}_7$  nas frações molares de 1.1:1.0:0.5, respectivamente.

Seddon e colaboradores<sup>49</sup> obtiveram excelentes rendimentos e regioseletividade para o isômero *para*, nas reações de acilação do clorobenzeno, tolueno e anizol (Tabela 16).

**Tabela 16.** Acilação Friedel-Crafts de compostos aromáticos

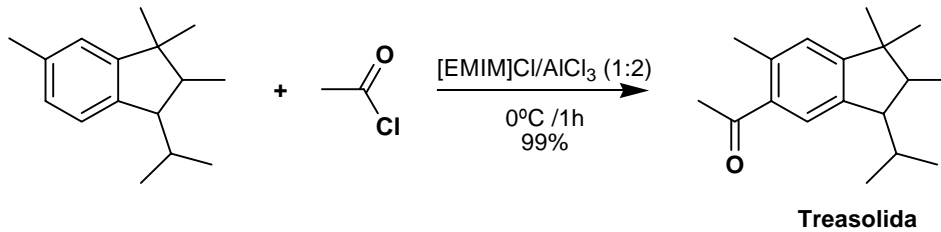


Grupo R	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%)
Me	20	1	98
Cl	20	24	97
OMe	-10	0.25	99

Neste estudo, também foi obtida a fragrância traseolida com 99% de rendimento e como um único isômero, sem afetar o arranjo estereoquímico do anel indano (Esquema 13). Este é um composto de interesse para a indústria de cosméticos, com aroma almiscarado.

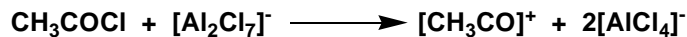
48. Boon, J. A.; Levisky, J. A.; Pflug, J. L.; Wilkes, J. S. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480.

49. Adams, C. J.; Earle, M. J.; Roberts, G.; Seddon, K. R. *Chem. Commun.* **1998**, 2097.



**Esquema 13.** Preparação da fragrância treasolida por acilação em [EMIM]Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>

Para ocorrer as reações de Friedel-Crafts é necessária a formação de um eletrófilo no líquido iônico. Wilkes e colaboradores<sup>48</sup> demonstraram, através de análise de RMN de <sup>1</sup>H, a formação do íon acílio (Esquema 14). Esta espécie é menor que o aduto formado na reação convencional (cloreto de acetila – AlCl<sub>3</sub>), levando facilmente à formação do produto estereoeletronicamente mais favorável. O íon acílio é estável no líquido iônico e pode ser isolado como um sal.



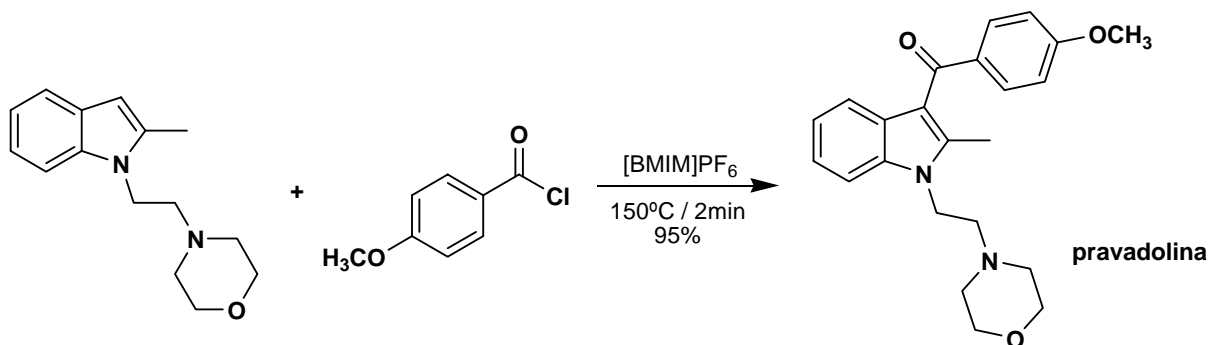
**Esquema 14.** Formação do íon acílio

Líquidos iônicos imobilizados em suportes inorgânicos também foram estudados em reações de alquilação de anéis aromáticos, apresentando atividade catalítica superior à catalise por zeólitos.<sup>42</sup>

Recentemente, foi descrita a primeira rota sintética de um fármaco utilizando líquido iônico. No segundo e último passo na obtenção do fármaco antiinflamatório pravadolina, é realizada uma reação de acilação em [BMIM]PF<sub>6</sub> com rendimento superior ao observado quando a reação foi realizada em [EMIM]Cl/AlCl<sub>3</sub> (Esquema 15). A utilização de [BMIM]PF<sub>6</sub> não requer um ácido de Lewis como catalisador, diminuindo a quantidade de resíduos formados, e com a vantagem que o processo não necessita de uma atmosfera completamente anidra ou inerte.<sup>50</sup>

50. Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R. *Green Chem.* **2000**, 2, 261.





**Esquema 15.** Síntese do fármaco pravadolina em [BMIM]PF<sub>6</sub>

## 5.5. Reações de acoplamento

### 5.5.1. Acoplamento de Heck

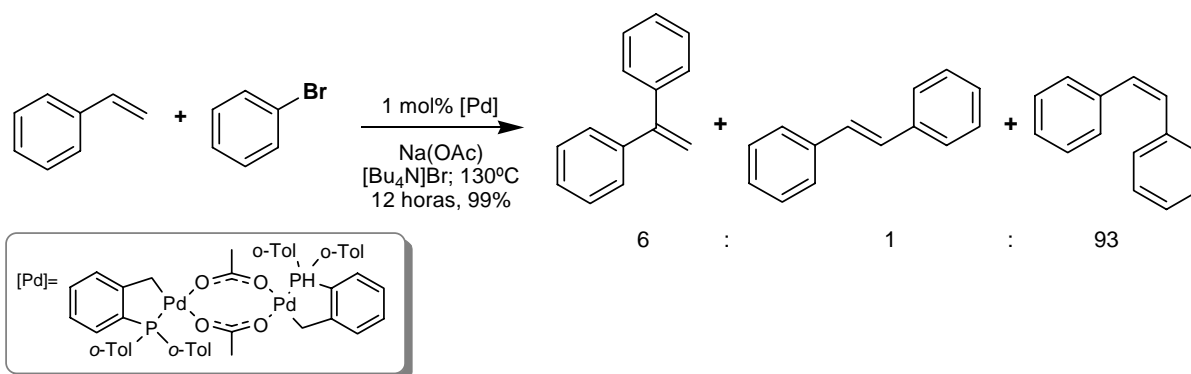
A formação de ligações carbono-carbono possui grande importância na síntese orgânica. Reações de acoplamento catalisadas por complexos de paládio têm recebido grande interesse, devido ao potencial sintético para a formação deste tipo de ligação, podendo-se utilizar uma grande variedade de grupos funcionais. Porém, o grande consumo de paládio torna esses processos inviáveis em escala industrial. Reações de acoplamento utilizando líquidos iônicos foram descritas recentemente. Muitos complexos de paládio são solúveis em líquidos iônicos, os produtos podem ser facilmente separados, e o catalisador e o solvente podem ser reciclados.<sup>26</sup>

O primeiro exemplo envolvendo reações de Heck – acoplamento entre um haleto de arila e um alqueno, em líquido iônico, foi a reação entre bromobenzeno e acrilato de butila, utilizando brometos de tetraalquilamônio e tetraalquilfosfônio como solvente. O *trans*-cinamato de butila foi obtido em alto rendimento, e não foi observada a formação de paládio metálico.<sup>42</sup>

Böhm e Herrmann<sup>51</sup> demonstraram que o rendimento da reação entre bromobenzeno e estireno aumentou de 20% - quando usado DMF como solvente, para 99% - quando utilizado [Bu<sub>4</sub>N]Br, nas mesmas condições, utilizando diiodo-bis(1,3-dimetilimidazolin-2-ilidina)paládio(II) (Esquema 16). O produto foi separado

51. a) Böhm, V. P. W.; Herrmann, W. A. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1017. b) Herrmann, W. A.; Böhm, V. P. W. *J. Organometal. Chem.* **1999**, *572*, 141.

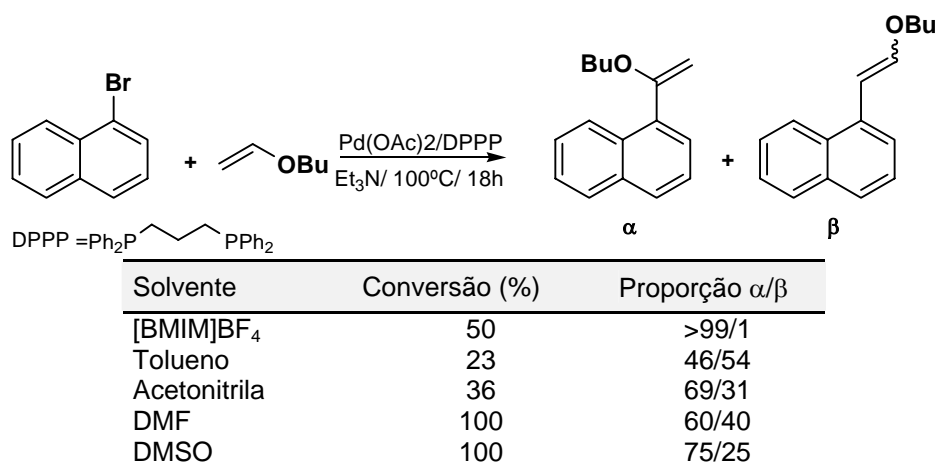
por destilação, e o líquido iônico contendo o catalisador pode ser reciclado mais de 13 vezes, sem perda na atividade.



**Esquema 16.** Reação de Heck catalisada por complexo de paládio em  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$

Reações tipo Heck envolvendo o acoplamento entre um composto aromático e um enol éter, geralmente resulta em uma mistura de regioisômeros, dependendo do caminho da reação, se iônico ou neutro, obtendo-se a arilação  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente. O caminho iônico é favorecido quando a reação é conduzida em líquido iônico. Xu e colaboradores<sup>52</sup> obtiveram mais de 99% de seletividade para o produto  $\alpha$ -arilado no acoplamento entre 1-bromonaftaleno e butilvinil éter em  $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ . A mesma reação, quando conduzida em solventes como acetona, acetonitrila, DMF e DMSO, leva a uma mistura de isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ , como mostrado na Tabela 17.

**Tabela 17.** Acoplamento regioseletivo entre 1-bromonaftaleno e butilvinil éter em diferentes solventes<sup>52</sup>



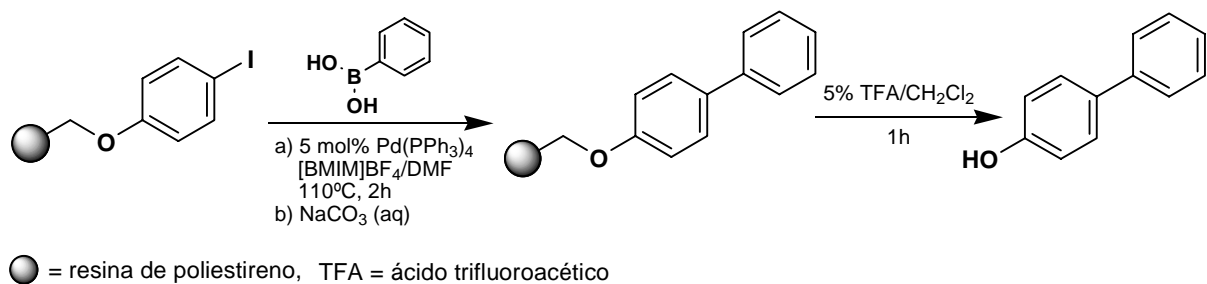
52. Xu, L.; Chen, W.; Ross, J.; Xiao, J. *Org. Lett.* **2001**, 3, 295.

### 5.5.2. Acoplamento de Suzuki

Acoplamentos cruzados de Suzuki catalisados por complexos de paládio, realizados em líquidos iônicos, também foram descritos. As reações de haletos de arila com arilboranas em líquidos iônicos apresentam vantagens, como o aumento da reatividade e redução da concentração de catalisador. Além disso, produtos homo-acoplados (dímeros) não são formados e a reação pode ocorrer em condições aeróbicas, sem perda ou decomposição do catalisador, que pode ser utilizado várias vezes.<sup>53</sup>

Recentemente, foi descrita a utilização de [BMIM]BF<sub>4</sub> para acelerar a reação de acoplamento em suporte sólido, mais precisamente a reação entre iodofenol imobilizado em resina de poliestireno com ácido arilbórico (Tabela 18).<sup>54</sup>

**Tabela 18.** Aceleração da reação de Suzuki em suporte sólido pelo [BMIM]BF<sub>4</sub>



Tempo de reação	Rendimento (%)	
	DMF	1:1 [BMIM]BF <sub>4</sub> /DMF
30 min	19	48
60 min	31	59
90 min	38	67
120 min	46	74
48 h	80	84

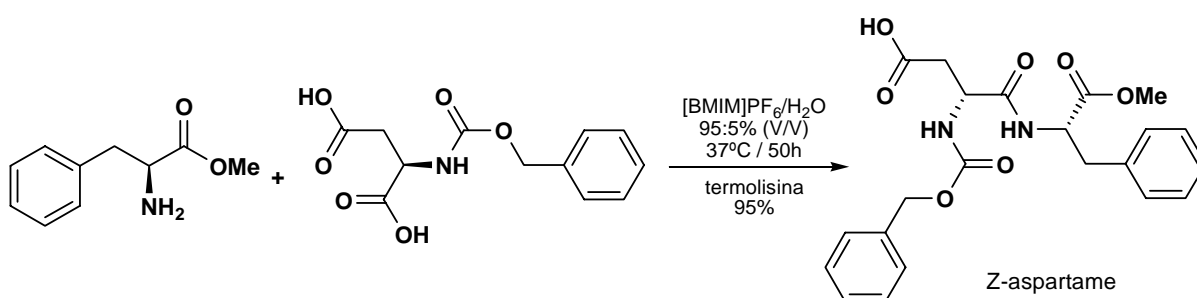
53. Mathews, C. J.; Smith, P. J.; Welton, T. *Chem. Commun.* **2000**, 1249.

54. Revell, J. D.; Ganesan, A. *Org. Lett.* **2002**, 4, 3071.

## 5.6. Biocatálise em líquidos iônicos

Atualmente, um grande número de reações de biotransformação são realizadas em escala industrial, seja utilizando células íntegras ou enzimas isoladas. As dificuldades desses processos são a solubilidade do substrato, rendimento e enantiosseletividade.<sup>40</sup>

O primeiro exemplo de síntese enzimática em líquidos iônicos foi a obtenção do Z-aspartame (precursor do edulcorante aspartame) pela reação entre carbobenzoil-L-aspartato e o éster metílico da L-fenilalanina, catalisada por termolisina, uma enzima proteolítica (Esquema 17). A reação ocorreu na presença de [BMIM]PF<sub>6</sub> e 5% de água, com 95% de rendimento. Este rendimento foi similar quando se utilizou acetato de etila como solventes; entretanto, não foi necessária a imobilização da enzima, a qual apresentou excelente estabilidade no líquido iônico.<sup>55</sup>



**Esquema 17.** Síntese por catálise enzimática do precursor do aspartame em líquido iônico

Lipases mostraram boa atividade, e em alguns casos aumento de enantiosseletividade em líquidos iônicos. Kragl e colaboradores<sup>56</sup> investigaram a resolução cinética do 1-feniletanol em nove diferentes lipases e 10 diferentes líquidos iônicos. Os resultados foram iguais quando comparados à biotransformação utilizando MTBE (metil *terc*-butil éter) como solvente; entretanto, a enzima suspensa no líquido iônico poder ser reutilizada três vezes com menos de 10% de perda na atividade por ciclo, e sem perda de enantiosseletividade.

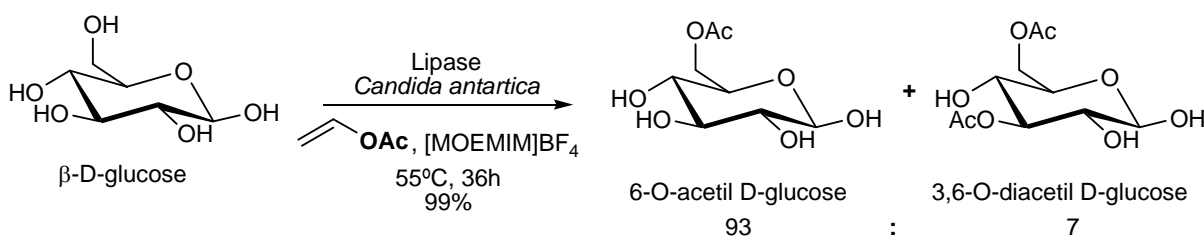
Outro exemplo de biotransformação catalisada por lipase é a transesterificação de álcoois com acetato de vinila na presença de [EMIM]BF<sub>4</sub> e [EMIM]PF<sub>6</sub>. foi observado que as lipases são 25 vezes mais enantiosseletivas nos líquidos iônicos do que nos solventes orgânicos convencionais.<sup>57</sup>

55. Erbedinger, M.; Mesiano, A. J.; Russell, A. J. *Biotechnol. Prog.* **2000**, *16*, 1129.

56. Schofer, S. H.; Kaftzik, N.; Wasserscheid, P.; Kragl, U. *Chem. Commun.* **2001**, 425.

57. Kim, K. W.; Song, B.; Choi, M. Y.; Kim, M. J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1507.

Os líquidos iônicos também possuem a habilidade de solubilizar substâncias hidrofílicas, como os carboidratos. Park e Kazlauskas<sup>58</sup> publicaram a acilação regioseletiva da  $\beta$ -D-glucose catalisada por lipase, em [MOEMIM]BF<sub>4</sub> (MOEMIM = 1-metoxietil-3-metilimidazólio), com 99% de rendimento e 93% de seletividade. Valores muito superiores àqueles obtidos com o emprego de solventes convencionais (Esquema 18).



**Esquema 18.** Acilação regioseletiva da  $\beta$ -D-glucose em [MOEMIM]BF<sub>4</sub>

58. Park, S.; Kazlauskas, R. J. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8395.

## 6. CONCLUSÃO

---

A partir deste trabalho de revisão pode-se verificar a importância dos líquidos iônicos, visto o grande número de exemplos de aplicações descritas, especialmente nos últimos 10 anos. De especial interesse é o uso destas novas espécies em síntese orgânica, as quais podem atuar tanto como solvente, como catalisador, ou ambos, possibilitando a otimização dos procedimentos clássicos de síntese orgânica, tornando-os mais simples e rápidos, com ganhos de rendimento e/ ou seletividade.

A grande vantagem dos líquidos iônicos sobre os solventes normalmente utilizados é a possibilidade de ser modulado, ou seja, pela primeira vez é possível alterar as propriedades físicas e químicas de um solvente, para uma aplicação específica.

A possibilidade de dissolver uma grande quantidade de materiais, praticamente não possuem pressão de vapor (não são voláteis), e serem recicláveis são atributos que os tornam atrativos solventes alternativos, tornando os processos químicos “verdes”.

Devido ao grande número de combinações possíveis entre diferentes cátions e ânions, podemos com certeza esperar um número cada vez maior de diferentes líquidos iônicos, cujas propriedades e aplicações estão por ser exploradas.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C. *Química Nova* **2003**, *26*, 123 e referências citadas.
2. Niosh Pocket Guide to Chemical Hazards – U.S. Department of Health and Human Services, Washington, 1997.
3. Rayner, C.; Clarke, D. "Greener Chemistry: Alternative solvent systems for the future, A comparative study funded by the Green Chemistry Research Network," Dezembro de 2002. Disponível: <http://www.chemsoc.org/networks/gcn>.
4. a) Freemantle, M. *Chem. Eng. News*, 2000; Vol. 78, p 37. b) Freemantle, M. *Chem. Eng. News*, 2001; Vol. 79, p 21.
5. Dados obtidos no ISI Web of Science. Disponível: <http://isi3.isiknowledge.com>.
6. Dupont, J. *J. Braz. Chem. Soc* **2004**, *15*, 341 e referências citadas.
7. Ye, C.; Liu, W.; Chen, Y.; Yu, L. *Chem. Commun.* **2001**, 2244.
8. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J. *J. Braz. Chem. Soc* **2000**, *11*, 337.
9. Seddon, K. R. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351.
10. Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772.
11. Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
12. Consorti, C. S.; Souza, R. F.; Dupont, J. *Química Nova* **2001**, *24*, 830 e referências citadas.
13. Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263.
14. Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; Souza, R. F.; Dupont, J. *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.
15. Marsh, K. N.; Boxall, J. A.; Lichtenthaler, R. *Fluid Phase Equilibria* **2004**, *219*, 93.
16. Earle, M. J.; Seddon, K. R. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391.
17. Katritzky, A. R.; Lomaka, A.; Petrukhin, R.; Jain, R.; Karelson, M.; Visser, A. E.; Rogers, R. D. *J. Comp. Info. Comp. Sci* **2002**, *41*, 71.
18. Holbrey, J. D.; Seddon, K. R. *Clean Products and Processes* **1999**, *1*, 223.

19. MacFarlane, D. R.; Golding, J.; Forsyth, S.; Forsyth, M.; Deacon, G. B. *Chem. Commun.* **2001**, 1430.
20. Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F.; Samanta, A. *Chem. Commun.* **2001**, 413.
21. Lee, C. K.; Huang, H. W.; Lin, I. J. B. *Chem. Commun.* **2000**, 1911.
22. a)Varma, R. S.; Namboodiri, V. V. *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1309. b) Varma, R. S.; Namboodiri, V. V. *Chem. Commun.* **2001**, 643.
23. Namboodiri, V. V.; Varma, R. S. *Organic Letters* **2002**, 4, 3161.
24. Khadilkar, B. M.; Rebeiro, G. L. *Fifth International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*, 2001. Disponível: <http://www.mdpi.org/ecsoc-5.htm>.
25. Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1168 e referências citadas.
26. Dupont, J.; Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667.
27. Handy, S. T.; Okello, M.; Dickenson, G. *Organic Letters* **2003**, 5, 2513.
28. Wasserscheid, P.; Bösmann, A.; Bolm, C. *Chem. Commun* **2002**, 200.
29. Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Munro, H. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V. *Chem. Commun.*, **2001**, 2010.
30. Bradaric, C. J.; Downard, A.; Kennedy, C.; Robertson, A. J.; Zhou, Y. *The Strem Chemiker: Phosphonium Ionic Liquids*; Strem Chemicals, INC: Newburyport, 2003; Vol. XX.
31. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; Souza, R. F. *Organic Syntheses*, 79, 236.
32. Robinson, J.; Osteryoung, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 321.
33. Ford, W. T.; Kauri, R. J.; Hart, D. J. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3916.
34. Swain, C. G.; Ohno, A.; Roe, D. K.; Brown, R.; Maugh, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2648.
35. Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. J. *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 2275.
36. Larsen, A. S.; Holbrey, J. D.; Tham, F. S.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7264.
37. Kim, H. S.; Kim, Y. J.; Bae, J. Y.; Kim, S. J.; Lah, M. S.; Chin, C. S. *Organometallics* **2003**, 22, 2498.



38. Hasan, M.; Kozhevnikov, I. V.; Siddiqui, M. R. H.; Steiner, A.; Winterton, N. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5637.
39. Lall, S. I.; Mancheno, D.; Castro, S.; Behaj, V.; Cohen, J. I.; Engel, R. *Chem. Commun.* **2000**, 2413.
40. Zhao, D.; Wu, M.; Kou, Y.; Min, E. *Catalysis Today* **2002**, 2654.
41. Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
42. Sheldon, R. *Chem. Commun.* **2001**, 2399.
43. Chauvin, Y.; Mussman, L.; Olivier, H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2698.
44. Dyson, P. J. *Appl. Organometal. Chem.* **2002**, *16*, 495.
45. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A. P.; Souza, R. F. d. *J. Braz. Chem. Soc* **2000**, *11*, 293.
46. Monteiro, A. L.; Zinn, F. K.; Souza, R. F.; Dupont, J. *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, *8*, 177.
47. Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R. *Green Chem.* **1999**, *1*, 23.
48. Boon, J. A.; Levisky, J. A.; Pflug, J. L.; Wilkes, J. S. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480.
49. Adams, C. J.; Earle, M. J.; Roberts, G.; Seddon, K. R. *Chem. Commun.* **1998**, 2097.
50. Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R. *Green Chem.* **2000**, *2*, 261.
51. a) Böhm, V. P. W.; Herrmann, W. A. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1017. b) Herrmann, W. A.; Böhm, V. P. W. *J. Organometal. Chem.* **1999**, *572*, 141.
52. Xu, L.; Chen, W.; Ross, J.; Xiao, J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 295.
53. Mathews, C. J.; Smith, P. J.; T. Welton *Chem. Commun.* **2000**, 1249.
54. Revell, J. D.; Ganesan, A. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3071.
55. Erbedinger, M.; Mesiano, A. J.; Russell, A. J. *Biotechnol. Prog.* **2000**, *16*, 1129.
56. Schofer, S. H.; Kaftzik, N.; Wasserscheid, P.; Kragl, U. *Chem. Commun.* **2001**, 425.
57. Kim, K. W.; Song, B.; Choi, M. Y.; Kim, M. J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1507.
58. Park, S.; Kazlauskas, R. J. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8395.