



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA (PPGQ)

INSTITUTO DE QUÍMICA

Thyago Silva Rodrigues

**Estudos sobre Carbenos *N*-Heterocíclicos e Reações
de Polimerizações com Derivados Imidazólios**

Orientador: Prof. Dr. Brenno Amaro da Silveira Neto

Coorientador: Prof. Dr. Fabricio Machado Silva

Brasília – DF

2013

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA (PPGQ)
INSTITUTO DE QUÍMICA

Thyago Silva Rodrigues

**Estudos sobre Carbenos *N*-Heterocíclicos e Reações
de Polimerizações com Derivados Imidazólios**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientador: Prof. Dr. Brenno Amaro da Silveira Neto

Coorientador: Prof. Dr. Fabricio Machado Silva

Brasília – DF

2013



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do(a) aluno(a) **Thyago Silva Rodrigues**, intitulada “**Estudo Sobre Carbenos N-Heterocíclicos e Reações de Polimerizações com Derivados Imidazólios**”, apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 26 de julho de 2013.

Prof. Dr. Brenno Amaro da Silveira Neto
Presidente (IQ - UnB)

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
Membro Titular (IQ - UnB)

Prof. Dr. Fábio Cesar Gozzo
Membro Titular (UNICAMP)

Brasília, 26 de julho de 2013.



Caixa Postal 4478 - CEP: 70904-970 - Brasília - DF - BRASIL



(061) 3799-4505

Fax: (061) 3273-4149



www.unb.br/iq/pg

posgiq@unb.br

À minha vó, Maria do Sacramento Silva,
dedico cada palavra dessa dissertação, pois
onde quer que esteja, sei que esta
orando pelo seu filho.

TE AMO

“É necessário sempre acreditar que o sonho é possível,
Que o céu é o limite e você truta é imbatível.
Que o tempo ruim vai passar é só uma fase,
E o sofrimento alimenta mais a sua coragem.
Que a sua família precisa de você.
Lado a lado se ganhar pra te apoiar se perder.
Falo do amor entre homem, filho e mulher.
A única verdade universal que mantém a fé.”

Racionais MC's

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus.

Agradeço à minha mãe, Suely, que sempre me apoiou em todos os momentos difíceis. Obrigado.

Aos meus irmãos, Thays e Thalyson, que, mesmo sendo chatos, sempre me incentivaram. Obrigado, Tripas.

Aos meus tios, Lucas e Hellen, pelo apoio incondicional e pelas belas palavras ditas em momentos únicos. E também aos meus primos. Ao meu padrinho Antônio (tio Toin), que sempre soube me incentivar a continuar nessa carreira acadêmica. À minha família, sempre me apoiando.

Ao professor e amigo Brenno, que, mesmo fazendo suas brincadeiras e piadas ruins, apoiou-me e aconselhou-me ao longo desses 4 anos (Mestrado e IC) a me tornar um pesquisador e ser humano melhor. Obrigado, guri.

Ao professor Fabricio, que me ensinou um pouco de polímeros.

Aos amigos do laboratório de pesquisa LaQuiMeT Raquel, Gisele, Pedro, Marcelo, Haline, Baby (Renata), Rômulo, Diego e Júlia. Obrigado por me aguentarem tanto tempo e espero que nosso convívio dure mais alguns anos. Cada momento único será lembrado com muito carinho. Obrigado a todos.

Aos meus amigos presentes e ausentes Bitoka (Vitor), Kika, Colega, (Rodrigo), Medicu, Oz (Gabriel), Felipe (mata cunhado) e Flor. Obrigado por fazerem parte desta minha conquista.

Aos colegas do LDPQ Gabriella, Allan e Juliete.

Aos funcionários do IQ, principalmente a Inó, que me ajudaram durante a Graduação e Pós-Graduação.

Agradeço profundamente à minha linda namorada Raquel (mobem), que sempre esteve presente nos momentos de alegria e tristeza. E por contagiar meus dias com sua alegria indispensável. Obrigado, linda.

Resumo

O presente trabalho desenvolvido reporta algumas aplicações tecnológicas dos líquidos iônicos (LIs). Analisando-se as estruturas dos LIs imidazólios, os mesmos podem sofrer desprotonações, removendo o hidrogênio localizado no C2 do anel imidazólio. Dessa forma, é possível identificar estruturas de carbenos *N*-heterocíclicos (NHCs). Este trabalho relata a formação e caracterização por ESI-MS(/MS) de NHCs formados a partir de soluções de LIs imidazólios em meios próticos. Realizando uma dupla desprotonação dos LIs funcionalizados, denominados **MAI.Cl** e **MSI.Cl**, identificam-se NHCs de carga negativa, os quais podem ser detectados via ESI na forma negativa. Os NHCs foram detectados na fase gasosa e com caracterização via ESI(-)-MS/MS onde foram identificadas fragmentos coerentes com as estruturas propostas. Outras aplicações tecnológicas dos LIs são desenvolvidas ao se testar suas atividades catalíticas. Os LIs **BMI.FeCl₄** e **BMI.Fe₂Cl₇** foram testados como catalisadores nas reações de polimerizações do estireno, mostrando bons rendimentos, com cerca de 90% para a formação do poliestireno, obtendo-se polímeros com propriedades distintas, quando conduzidas em reações de polimerizações em massa ou com suporte reacional.

Abstract

This work describes some technologic applications of Ionic Liquids (IL), the formation and characterization of *N*-heterocyclic carbenes (NHC) by ESI-MS(/MS). Imidazolium ionic liquids can be deprotonated by removal of the hydrogen of C2, leading to the formation of NHC. By double deprotonation of the functionalized IL **MAI.Cl** and **MSI.Cl**, NHC with ionic-tags could be detected via ESI in the negative form. The structures of the detected NHC in the gas phase were in accordance with the proposed ones. IL can also be used in catalytic systems. **BMI.FeCl₄** and **BMI.Fe₂Cl₇** were tested as catalysts in the polymerization of styrene, presenting excellent yields and leading to the formation of polymers with distinct properties from those obtained via mass polymerization or reactional support.

Sumário

<i>Agradecimentos</i>	v
<i>Resumo</i>	vi
<i>Abstract</i>	vii
<i>Lista de Abreviaturas e Acrônimos</i>	x
<i>Lista de Figuras</i>	xii
<i>Lista de Tabelas</i>	xiv
<i>Lista de Esquemas</i>	xv
<i>Introdução</i>	1
<i>1. Líquidos Iônicos</i>	2
<i>1.1 Início dos Líquidos iônicos</i>	2
<i>1.2 Propriedades dos Líquidos iônicos</i>	4
<i>1.3 Líquidos iônicos funcionalizados</i>	10
<i>1.4 Síntese de novos ligantes</i>	11
<i>2. Carbenos N-Heterocíclicos</i>	14
<i>2.1 Carbenos</i>	15
<i>2.2 Carbenos: aspectos gerais e fatos históricos</i>	15
<i>2.3 Aplicações dos Carbenos na Química</i>	20
<i>2.4 Identificação de carbeno NHC via espectrometria de massa</i>	22
<i>2.5 Parte experimental</i>	25
<i>2.6 Resultados e discussão</i>	29

3. Aplicação tecnológica dos líquidos iônicos em reações de polimerizações .	33
3.1 Reações de polimerização utilizando LIs.....	34
3.2 Parte experimental	35
I) Síntese dos LIs	35
II) Síntese dos Poliestirenos.....	36
3.3 Resultados e Discussão	37
4. Conclusão	54
Referências bibliográficas	56

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

Líquidos Iônicos – LIs

Compostos Orgânicos Voláteis – VOCs

Carbenos *N*-Heterocíclicos – NHCs

Espectrometria de Massas – MS

Cloreto de 1-*N*-metil-3-*N*-carboximetilimidazólio – MAI.Cl

Cloreto de 1-*N*-metil-3-*N*-propanosulfônicoimidazólio – MSI.Cl

Hidrogênio localizado no segundo carbono – H-C2

Espectrometria de Massas de ionização por *electrospray* – ESI-MS

Espectrometria de Massas de ionização por *electrospray* na forma negativa – ESI(-)-MS

Tetracloroferrato de 1-*N*-butil-3-*N*-metilimidazólio – BMI.FeCl₄

Heptacloro-bis-ferrato de 1-*N*-butil-3-*N*-metilimidazólio – BMI.Fe₂Cl₇

Cloreto de 1-*N*-butil-3-*N*-metilimidazólio – BMI.Cl

Bis-trifluorometanosulfonimidato de 1-*N*-butil-3-*N*-metilimidazólio – BMI.NTf₂

Hexafluorofosfato de 1-*N*-butil-3-*N*-metilimidazólio – BMI.PF₆

Cromatografia de permeação em gel – GPC

Dispersão de massa molar - DMM

Tetraidrofurano – THF

Dimetilsulfóxido – DMSO

Terc-butóxido de potássio – KO^tBu

Razão massa/carga – m/z

Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Temperatura ambiente – t.a.

Micromolar – μM

Laboratório de Química Medicinal e Tecnológica – LaQuiMeT

Lista de Figuras

Figura 1. Número de publicações no <i>Web of Science</i> contendo a palavra “ <i>ionic liquid*</i> ” no título.....	3
Figura 2. Exemplos de aplicação e características de líquidos iônicos imidazólios em diversas áreas. Figura adaptada da referência 4.....	4
Figura 3. Composição dos pares iônicos típicos presentes nos LIs.	5
Figura 4. Exemplos de cátions derivados do 1,3-dialquilimidazol.....	8
Figura 5. Forma organizacional dos líquidos iônicos imidazólios em canais iônicos. Figura reproduzida com permissão da referência 13.	8
Figura 6. Representação estrutura de LI imidazólios. (Figura adaptada da referência 13).....	9
Figura 7. Exemplos de líquidos iônicos funcionalizados. (Figura adaptada referência 18).....	10
Figura 8. Interação do cátion e ânion, mostrando a acidez do hidrogênio localizado no C2.....	11
Figura 9. Estado Singleto (esquerda) e tripleto (direita) dos carbenos. Figura reproduzida da referência 23.....	15
Figura 10. Composto de carbeno sintetizado por Öfele e colaboradores.....	16
Figura 11. Estabilização por ressonância dos pares de elétrons do átomo de nitrogênio e pelos grupos volumosos presente na estrutura do NHC. Figura reproduzida com permissão da referência 24.	20
Figura 12. Carbenos de Fischer (esquerda) e Schrock (direita).....	21
Figura 13. Espectro de ¹ H RMN (acima) e ¹³ C RMN (abaixo) do líquido iônico MAI.Cl em solução aquosa, referenciado externamente com TMSP.....	27

Figura 14. Espectro de ^1H RMN (acima) e ^{13}C RMN (abaixo) do líquido iônico MSI.Cl em solução aquosa, referenciado externamente com TMSP.....	28
Figura 15. ESI(-)-MS das soluções metanólicas derivadas dos líquidos iônicos funcionalizados MAI.Cl (acima) e MSI.Cl (abaixo) após a adição de base. Nota-se que a detecção foi possível devido à presença de uma etiqueta de carga negativa.....	30
Figura 16. ESI(-)-MS/MS dos carbenos NHCs carregados 1b (acima) e 2b (abaixo).	31
Figura 17. ESI(-)-MS/MS para a reação íon-molécula em fase gasosa dos NHCs 1b (acima) e 2b (abaixo) com CO_2 . Os sinais de m/z 183 e m/z 247 aparecem durante o experimento.....	32
Figura 18. Atividade catalítica de acordo com a concentração molar do líquido iônico catalisador BMI.Fe₂Cl₇	42
Figura 19. Efeito do líquido iônico nas reações de polimerização do estireno.	46
Figura 20. Distribuição dos pesos moleculares dos poliestirenos sintetizados. Condições reacionais da amostra 01: razão molar 2000:1 (mon:cat), 70 °C; amostra 03: razão molar 7000:1 (mon:cat), 70 °C; amostra 04: razão molar 10000:1 (mon:cat), 70 °C e amostra 07: razão molar 1000:1 (mon:cat), 70 °C.	50
Figura 21. Morfologias do poliestireno. Condições reacionais: razão molar de 1000:1 (mon:cat) e 70°C.	52
Figura 22. Morfologia do poliestireno. Condições reacionais: razão molar de 1000:1 (mon:cat), 2 mL de BMI.NTf ₂ e 70°C.	53

Lista de Tabelas

Tabela 1. Comparação das propriedades físico-químicas dos LI com os solventes orgânicos. (Tabela adaptada da referência 10).....	7
Tabela 2. Valores dos pKa's do H-C2 de diferentes líquidos iônicos.....	12
Tabela 3. Ação catalítica do BMI.Fe₂Cl₇ em diferentes razões molares.....	41
Tabela 4. Influência da temperatura na polimerização do estireno promovidas pelo BMI.Fe₂Cl₇	43
Tabela 5. Influência da temperatura na polimerização do estireno utilizando-se BMI.NTf ₂ como suporte reacional com o líquido iônico catalisador BMI.Fe₂Cl₇	44
Tabela 6. Influência da temperatura na polimerização do estireno utilizando-se BMI.PF ₆ como suporte reacional com o líquido iônico catalisador BMI.Fe₂Cl₇ .45	
Tabela 7. Valores dos Mw e Mn dos poliestirenos sintetizados utilizando-se o líquido iônico BMI.Fe₂Cl₇ como catalisador.	47
Tabela 8. Valores das frações molares dos sistemas catalíticos utilizando-se o líquidos iônico BMI.NTf ₂	51

Lista de Esquemas

Esquema 1. Desprotonação do líquido iônico pode gerar um carbenos NHCs ou olefinas. Figura reproduzida com permissão da referência 21.....	13
Esquema 2. Síntese do primeiro complexo contendo como ligante carbenos NHCs.....	17
Esquema 3. Representação das estruturas de ressonância existentes nos carbenos NHCs. (Figura adaptada da referência 37).....	17
Esquema 4. Energia envolvida para a estabilização de diferentes carbenos. Figura reproduzida com permissão da referência 25.	18
Esquema 5. Síntese do primeiro carbeno NHC isolado e caracterizado por Arduengo. Figura reproduzida com permissão da referência 10.....	19
Esquema 6. Síntese de catalisadores organometálicos utilizando carbenos como ligante e gerados <i>in situ</i> . (Adaptado da referência 23)	20
Esquema 7. Sistema em equilíbrio com a desprotonação do líquido iônico e protonação do carbeno.	24
Esquema 8. Carbenos NHC carregados positivamente. Figura reproduzida com permissão da referência 46.	24
Esquema 9. Síntese do líquido iônico funcionalizado MAI.Cl	25
Esquema 10. Síntese do líquido iônico funcionalizado MSI.Cl	26
Esquema 11. Formação das espécies de carbenos NHCs (1b e 2b) derivados dos líquidos iônicos funcionalizados MAI.Cl e MSI.Cl	29
Esquema 12. Proposta de fragmentação do carbeno derivado do MAI.Cl	31
Esquema 13. Proposta de fragmentação do carbeno derivado do MSI.Cl	31
Esquema 14. Síntese do líquido iônico BMI.Cl	35

Esquema 15. Síntese dos líquidos iônicos BMI.Fe _x Cl _{3x+1} (X= 1 ou 2).....	36
Esquema 16. Reações de polimerizações, utilizando-se os líquidos iônicos BMI.FeCl ₄ e BMI.Fe ₂ Cl ₇	37
Esquema 17. Proposta mecanística para formação da espécie ativa na etapa de propagação da reação de polimerização, catalisada pelo catalisador de ferro imidazólio BMI.Fe ₂ Cl ₇	39

Introdução

1. Líquidos iônicos

1.1 Início dos líquidos iônicos

O primeiro líquido iônico (LI) descrito na literatura foi reportado por Paul Walden em 1914, o qual descreveu as propriedades físico-químicas do nitrato de etilamônio ($\text{EtNH}_3\cdot\text{NO}_3$), que possuía ponto de fusão de 13-14 °C.¹ Walden isolou e caracterizou esse composto a partir da reação de neutralização entre a base etilamina e o ácido nítrico. O baixo ponto de fusão foi surpreendente, uma vez que os sais de amônio conhecidos possuíam elevados valores de pontos de fusão.

Durante muito tempo, os LIs ficaram esquecidos, existindo poucos relatos sobre eles, porém Walden não imaginava que esses novos compostos poderiam ser aplicados em tantas áreas. Na década de 1950, surgiram os LIs derivados de cloroaluminados.² Ampliando-se, assim, as aplicações dos LIs e contribuindo-se, para que essa classe de compostos se tornasse mais atrativa para determinados processos químicos.

A partir do ano de 1990, a Química envolvida nos LIs teve um grande salto, com diversos novos artigos sendo publicados (**Figura 1**). Atualmente é encontrado um grande número de revisões específicas da área de LIs, descrevendo aplicações,¹ propriedades³ e outras características.

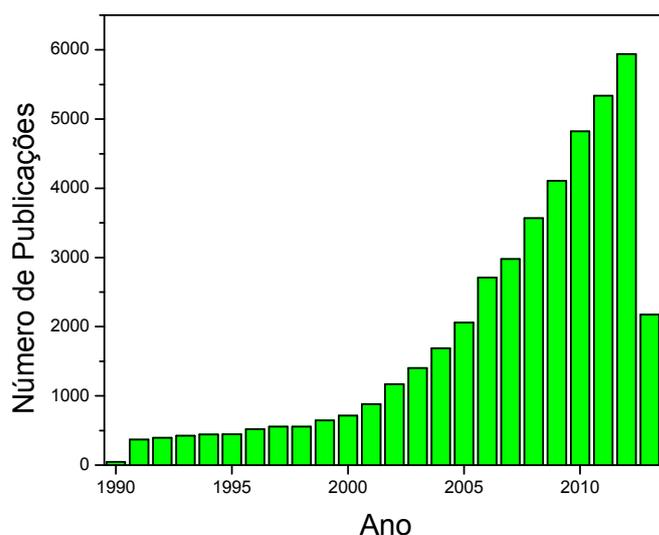


Figura 1. Número de publicações no *Web of Science* contendo a palavra “*ionic liquid*” no título.

A **Figura 1** mostra como, na década de 90, os LIs passaram a ter grande destaque nas diversas áreas da ciência. A partir do ano de 2000, observa-se um número muito expressivo de artigos publicados e um crescimento exponencial. Atualmente, no ano de 2013 (até o mês de maio), apresentam-se 2176 publicações contendo, no título do trabalho, o termo “*ionic liquid*”.

Os LIs possuem esse grande número de trabalho científicos devido à sua grande diversidade de aplicações e, principalmente, por causa de suas propriedades físico-químicas atrativas, as quais serão discutidas neste trabalho. A **Figura 2** já exemplifica algumas das possibilidades de utilização de LIs.

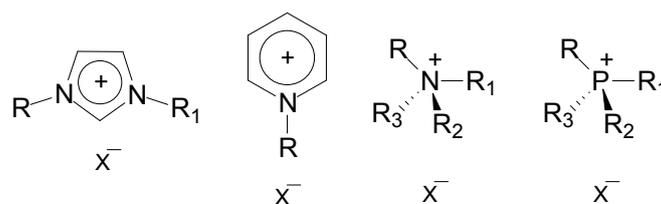


Figura 2. Exemplos de aplicação e características de líquidos iônicos imidazólios em diversas áreas. Figura adaptada da referência 4.

1.2 Propriedades dos líquidos iônicos

Observa-se, para os diferentes tipos de LIs, uma vasta aplicação nas diferentes áreas do conhecimento, em especial na Química e em Materiais. Suas propriedades únicas, que os diferem de muitas outras estruturas, fazem com que as possibilidades de aplicação serem muito vasta. LIs são compostos formados por um par iônico, em que os cátions são, normalmente, derivados de moléculas orgânicas e os ânions derivados de moléculas inorgânicas,^{4,5} como mostra a **Figura 3**.

Os principais cátions que compõem os LIs são os imidazólios, piridínios, amônios e os fosfônios. Os ânions que comumente compõem esses pares iônicos são os cloretos, brometos, tetracloretos de alumínio, dentre outros. Observam-se também ânions de alguns LIs de composição orgânica, como, por exemplo, íons carboxilatos e sulfônicos.



X = Cl, Br, I, NTf₂, PF₆, BF₄, RCOO, RSO₃

Figura 3. Composição dos pares iônicos típicos presentes nos LIs.

Os LIs possuem propriedades que os diferem de sais fundidos comuns, a exemplo do cloreto de sódio no estado líquido. Apesar de serem compostos por íons como os sais fundidos, os LIs possuem uma forma organizacional 3D distinta, apresentando, no caso dos imidazólios, direcionalidade.⁶⁻⁸

Essa característica organizacional pode explicar por que os LIs possuem ponto de fusão diferente dos sais fundidos. Os LIs possuem valores de ponto de fusão abaixo de 100 °C (valor arbitrário). Exemplo, o cloreto de potássio, possui ponto de fusão de 773 °C, enquanto que o LI cloreto de butilfosfônios possui o ponto de fusão de 80 °C. As formas como os pares iônicos interagem e se organizam refletem muito da razão para valores tão diferentes.⁸

A força de atração dos pares iônicos que compõe os sais fundidos são as de Coulomb, que se resume em atração de cargas. Nos LIs, além das forças de Coulomb, há interações intermoleculares, como as ligações de hidrogênio, que podem existir entre os cátions e ânions, por isso há tanta diferença nas propriedades físico-químicas entre essas duas espécies iônicas e o comportamento do seus pares iônicos.⁷

O elevado número de artigos que utilizam LIs em alguma reação é justificado devido às muitas características atrativas que estes possuem: a) são bons solventes para inúmeros materiais orgânicos e inorgânicos devido a sua polaridade^{9,10} que pode ser controlada de acordo com a composição do par iônico, tornando a mistura de ambos, no meio reacional, uma possibilidade viável; b) possuem uma baixa capacidade de coordenar, visto que, seus íons

são fracamente coordenantes;¹¹ c) são usados em catálise homogênea e heterogênea, dependendo da necessidade reacional e da solubilidade dos reagentes nos LIs; d) inúmeras reações orgânicas ocorrem com elevada seletividade e melhoria nos rendimentos quando são usados LIs no meio reacional; e) a substituição dos solventes orgânicos clássicos por LIs consegue promover reações que são difíceis de serem realizadas em solventes clássicos^{12,13}; f) possuem boa estabilidade térmica e química;¹⁴ g) possuem pressão de vapor desprezível,¹⁵ o que torna esses materiais muito atrativos e “ecologicamente” aceitáveis e amigáveis, comparados aos solventes orgânicos clássicos; h) os LIs podem ser desenvolvidos especificamente, funcionalizando-os ou não, para atuarem em reações específicas de interesse.¹⁶

Os LIs são utilizados como solvente reacional em diversas reações em substituição aos solventes orgânicos clássicos devido as propriedades que possuem, além das propriedades físico-químicas únicas citadas. A **Tabela 1** mostra uma comparação entre os solventes orgânicos clássicos e os LIs.

Tabela 1. Comparação das propriedades físico-químicas dos LI com os solventes orgânicos. (Tabela adaptada da referência 10).

Propriedades	Solventes orgânicos	Líquidos Iônicos
Número de solventes	>1.000	>1.000.000
Aplicação	Simples função	Multifuncional
Habilidade catalítica	Raro	Comum
Quiralidade	Raro	Comum
Pressão de Vapor	Obedece a equação de Clausius-Clapeyron	Desprezível
Flamabilidade	Usualmente inflamável	Usualmente não inflamável
Solvatação	Fraca solvatação	Forte solvatação
Polaridade	Aplicam os conceitos convencionais	Não se aplicam os conceitos convencionais
Custo	Normalmente Barato	2 à 100 vezes mais caro que os solventes orgânicos
Viscosidade/cP	0,2-100	22-40000
Densidade/g.cm ³	0,6-1,7	1,5-2,2

O número de LIs que podem ser sintetizados é extremamente grande, dada a elevada quantidade de combinação de cátions e ânions, além da modificação estrutural dos cátions em suas cadeias alquílicas.

A combinação de cátions e ânions, bem como a modificação estrutural dos LIs faz dessa classe de compostos possuírem propriedades distintas dos solventes orgânicos clássicos. Uma problemática atual na Química que deve ser resolvida, ou pelo menos minimizado, é a diminuição de emissões de compostos orgânicos voláteis (VOCs) na atmosfera, emitido principalmente pelos solventes orgânicos clássicos.

Em geral, os solventes orgânicos clássicos são muito voláteis e contribuem para a emissão de VOCs poluindo a atmosfera, além de serem inflamáveis e extremamente tóxicos. Por outro lado, os LIs possuem pressão de vapor

desprezível, tendem a possuir uma baixa inflamabilidade e toxicidade. Contudo, dependendo da composição do par iônico, é possível manipular essas propriedades intrínsecas dos LIs, podendo desenvolver-se especificamente para uma reação.

Em especial, os LIs imidazólios apresentam propriedades físico-químicas únicas, principalmente os derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio (**Figura 4**).

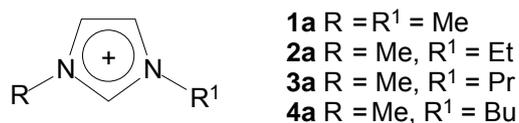


Figura 4. Exemplos de cátions derivados do 1,3-dialquilimidazol.

Os LIs imidazólios possuem um arranjo organizacional interessante. Seus pares iônicos se organizam tridimensionalmente em uma rede polimérica, formando estruturas cristalinas supramoleculares.⁷ De dessa forma podem gerar os canais iônicos, ou seja, os cátions se organizam em uma determinada direção, da mesma forma que acontece com os ânions,¹⁷ como mostra a **Figura 5**.

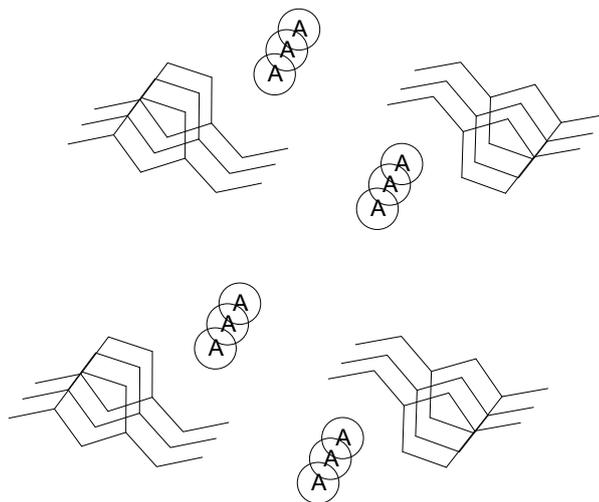


Figura 5. Forma organizacional dos líquidos iônicos imidazólios em canais iônicos. Figura reproduzida com permissão da referência 13.

No estado sólido, os LIs se organizam em redes poliméricas e, nesse sistema organizacional, existem forças Coulômbicas e outras, como, por exemplo, as ligações de hidrogênio nos cátions e ânions. As interações presentes entre os anéis imidazólios destacam as interações π - π presentes.

Análises de raios-X mostram que, nos LIs imidazólios, de forma geral, para cada cátion, há três ânions interagindo e, para cada ânion, há três cátions (Figura 6). Essas análises mostram essa proporção, que ocorre normalmente, em LIs com ânions esféricos e não volumosos, como os cloreto e brometos.¹⁷

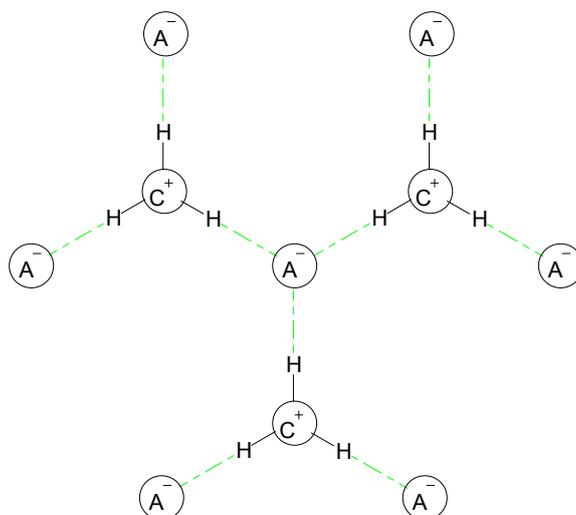


Figura 6. Representação estrutura de LI imidazólios. (Figura adaptada da referência 13)

O formato geométrico do ânion é fundamental, para determinar essa proporção. É possível encontrar LIs derivados do núcleo imidazólio que possuem uma proporção de quatro cátions para cada ânion e vice-versa.¹⁸

Analisando-se as propriedades físico-químicas dos LIs, nota-se que é possível aplicá-los em diversas reações.^{19,20} Os LIs derivados do cátion imidazólio apresentam comumente uma grande janela eletroquímica (± 7 eV), estado líquido numa ampla faixa de temperatura, elevada estabilidade térmica e química, elevados valores de densidade e baixos valores relativos de viscosidade. As inúmeras composições dos pares iônicos modulam essas propriedades causando alterações nessas características.

1.3 Líquidos iônicos funcionalizados

Atualmente se observa um grande interesse em LIs funcionalizados, ou seja, há uma incorporação de grupos funcionais na estrutura do LI (chamados de LIs de função específica), ocorrendo tanto no cátion como no ânion.

Os LIs funcionalizados têm atraído um grande interesse dos cientistas e da indústria, em especial como organocatalisadores, novos materiais e outros.^{21,22} A **Figura 7** mostra alguns exemplos de LIs funcionalizados. Incorporando grupos funcionais na estrutura dos LIs, eles podem atuar como novos ligantes na complexação com metais.²¹ Dessa forma, os complexos passam a possuir carga, ou seja, os imidazólios presentes podem ser chamados de estruturas com etiquetas de carga.

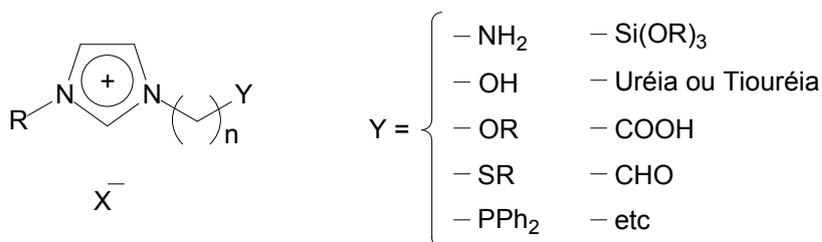


Figura 7. Exemplos de líquidos iônicos funcionalizados. (Figura adaptada referência 18)

Sendo assim, esses LIs funcionalizados são aplicados como ligantes com um elevado potencial catalítico,²³ além de poderem ser recuperados do meio reacional para posterior reutilização, evitando-se, assim, a sua lixiviação. Dessa forma, esses catalisadores ionicamente marcados contribuem com algumas características da Química Verde.

A reutilização de catalisadores tem sido vista como uma forma de contribuir para diminuição de futuros rejeitos, gerados na síntese dos novos catalisadores. Catalisadores com etiqueta de carga, quando submetidos a reações que usam LIs como suportes reacionais, são comumente separados e recuperados, o que aumenta a capacidade de reuso, devido à interação entre a estrutura ionicamente marcada do catalisador e do meio reacional (os LIs).

Atualmente inúmeras reações são utilizadas com moléculas que possuem etiquetas de carga. Por exemplo, o primeiro LI funcionalizado com uma amina foi aplicado para remoção de CO₂ em um fluxo de gases, com elevada eficiência para esse processo.²⁴

Além de incorporar cargas em sua estrutura molecular, os Lis funcionalizados podem ser aplicados para estudos de espectrometria de massas.²⁵ Assim, é possível estudar os mecanismos das reações orgânicas na fase gasosa via determinação das razões massa/carga (m/z) nos experimentos de espectros de massas.

1.4 Síntese de novos ligantes

A estrutura tridimensional dos Lis imidazólios mostra que as interações entre os cátions e os ânions permitem tornar o hidrogênio localizado no C2 do anel imidazólio relativamente ácido. Dependendo da interação dos ânions que compõem o par do LI e o solvente do meio, os valores de pKa variam comumente entre 16 e 24,^{14,26,27} tornando mais ou menos ácido a remoção desse hidrogênio. Ânions halogenados normalmente tornam esses hidrogênios mais ácidos,⁷ por ter maior interação com H-C2 (**Figura 8**).

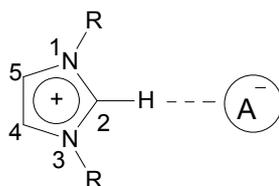
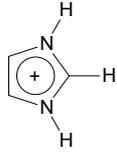
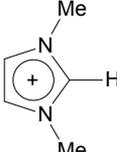
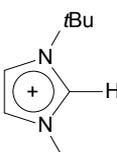
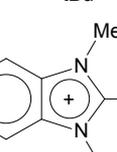
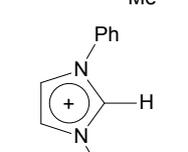
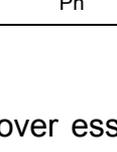


Figura 8. Interação do cátion e ânion, mostrando a acidez do hidrogênio localizado no C2.

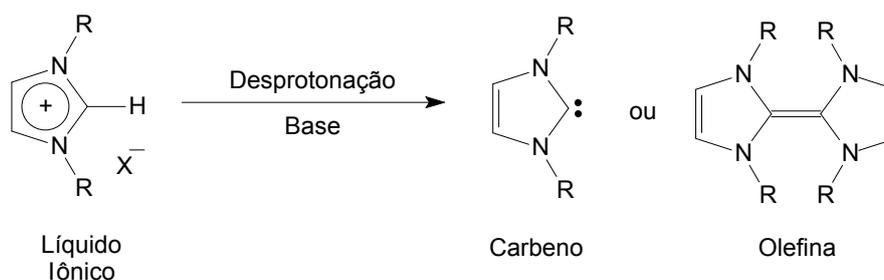
A **Tabela 2** mostra valores de pKa dos Lis em diferentes solventes. Observe-se que, além dos ânions, os grupos substituintes ligados aos átomos de nitrogênio também influenciam a acidez do H-C2.

Tabela 2. Valores dos pKa's do H-C2 de diferentes líquidos iônicos.

Líquido Iônico	Solvente	pKa
	H ₂ O	23,8
	H ₂ O	23,0
	DMSO	21,3
	DMSO	22,7
	H ₂ O	21,0
	DMSO	16,1

Ao se remover esse hidrogênio, pode-se criar uma nova série de ligantes derivados dos LIs, os chamados carbenos NHCs, que atualmente têm atraído grande interesse para o desenvolvimento e síntese de novas espécies de catalisadores aplicadas em diversas reações.^{28,29} Os NHCs podem estabilizar os centro metálicos, dessa forma as estruturas dos novos catalisadores são estáveis.

Os valores de pKa dos respectivos LIs mostram que, para se remover esse hidrogênio é necessária uma base, como, por exemplo, *tert*-butóxi de potássio ou hidreto de sódio. Contudo, os carbenos gerados são espécies reativas e, dependendo da sua estrutura, eles podem reagir com outro carbeno formando uma olefina e inviabilizando a utilização do carbeno como ligante (**Esquema 1**).



Esquema 1. Desprotonação do líquido iônico pode gerar um carbenos NHCs ou olefinas. Figura reproduzida com permissão da referência 21.

Os carbenos são espécies com elevada reatividade devido à sua deficiência eletrônica. Apesar de serem espécies reativas, podem torna-se menos reativas adicionando grupos volumosos ligados aos átomos de nitrogênio, aumentando o tempo de vida da espécie de carbene. Dessa forma, o impedimento estérico observado nos grupos volumosos ajuda a diminuir a reatividade dessas espécies de carbene, e com isso, é possível isolar a estrutura de carbenos, característica observada principalmente nos carbenos cíclicos, por exemplo, os NHC.

2. Carbenos N-Heterocíclicos

2.1 Carbenos

São considerados carbenos as espécies neutras divalentes com deficiência eletrônica, pois possuem apenas seis elétrons de valência. Esses elétrons de valência são distribuídos em duas ligações sigmas e dois elétrons não ligantes.³⁰

2.2 Carbenos: aspectos gerais e fatos históricos

A existência de um par de elétrons não ligante permite assumir duas configurações diferentes, gerando-se espécies com diferentes características e reatividades.

A posição do par de elétrons não ligante presente nos carbenos determina o tipo destes (singleto ou tripleto), com consequências para a sua reatividade. Quando o par de elétrons se encontra no mesmo orbital, os carbenos são classificados como singletos; enquanto os carbenos que possuem um elétron em cada orbital são classificados como tripletos, representados na **Figura 9**.

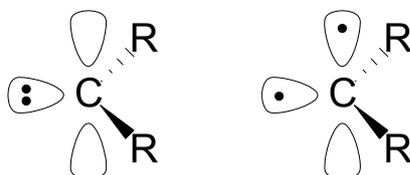


Figura 9. Estado Singleto (esquerda) e tripleto (direita) dos carbenos. Figura reproduzida da referência 23.

Os carbenos singletos tendem a assumir uma configuração espacial semelhante aos carbonos de hibridação sp^2 , visto o ângulo formado entre os grupos substituintes do centro carbênico assumem valores de $110-120^\circ$. Já os carbenos tripletos tendem a formar carbonos com hibridação sp^2 ou sp , com ângulos que variam de $130-150^\circ$, dependendo dos grupos substituintes.

As diferentes reatividades são perceptíveis.³¹ Os carbenos no estado singleto podem atuar como eletrófilos ou nucleófilos, ou seja, são amfifílicos, enquanto que os carbenos no estado tripleto tendem a seguir uma reação radicalar. Contudo, vale ressaltar que os grupos substituintes influenciam a reatividade dos carbenos, principalmente, dos carbenos singleto. A característica de nucleófilo é observada, quando os pares de elétrons, que se encontram no mesmo orbital, podem atacar de forma semelhante às bases de Lewis. A presença de um orbital vazio fornece uma característica eletrofílica, podendo este ser atacado, como ocorre com os ácidos de Lewis. Entretanto, os NHCs costumam se comportar com nucleófilos nas maiorias das reações químicas, sendo uma característica mais evidente de seu comportamento.

Os possíveis estados de multiplicidade que os carbonos carbênicos podem assumir são determinados pela diferença de energia entre os orbitais σ e π , sendo favorecido o estado singleto pela grande diferença de energia encontrada entre esses dois orbitais. Em 1968, Hoffmann conseguiu determinar a energia necessária para indicar o estado singleto ou tripleto. O estado singleto assume valores acima de 2 eV, e o estado tripleto, valores abaixo de 1,5 eV. Esse valor é determinado de acordo com a energia envolvida na repulsão dos elétrons emparelhados no orbital.³²

O primeiro composto contendo carbeno como ligante encontrado na literatura foi postulado por Öfele e colaboradores,³³ trabalho no qual se sintetizou um complexo metálico de tungstênio possuindo um ligante derivado da estrutura de carbeno (**Figura 10**).

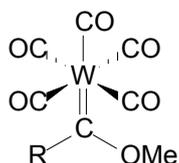
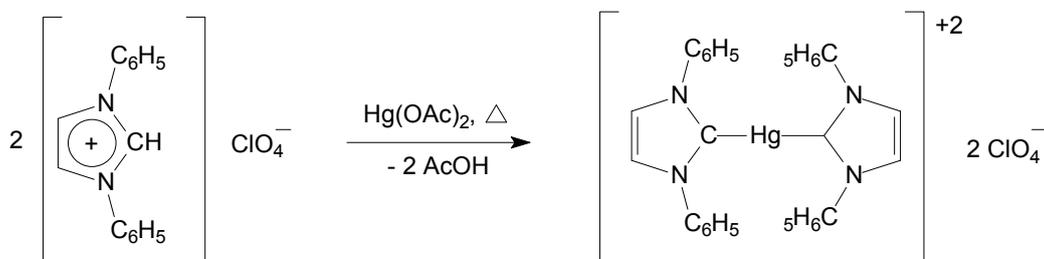


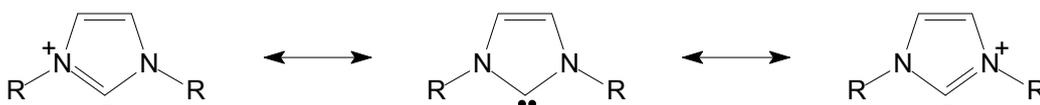
Figura 10. Composto de carbeno sintetizado por Öfele e colaboradores.

Na década de 1960, Wanzlick foi o primeiro a relatar uma espécie de carbeno mais estável, os chamados carbenos *N*-Heterocíclicos (NHCs).³³ Em seu trabalho, ele conseguiu isolar e caracterizar um complexo de mercúrio (Hg^{+2}) contendo ligantes NHCs. Esse ligante é derivado de uma espécie de LI imidazólio, que sofreu uma reação de desprotonação. (**Esquema 2**).



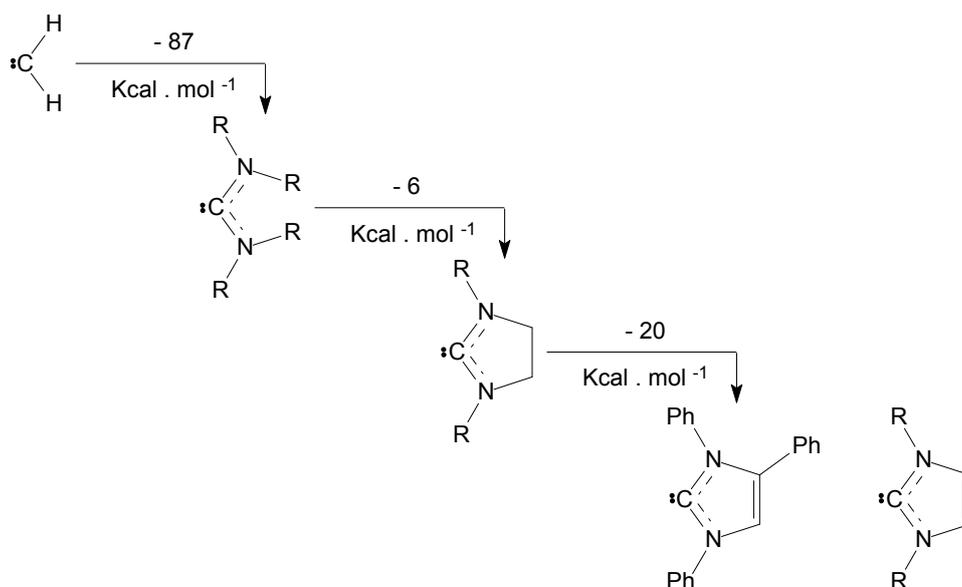
Esquema 2. Síntese do primeiro complexo contendo como ligante carbenos NHCs.

Os NHCs são carbenos mais estáveis que os carbenos metílenos, pois os pares de elétrons dos átomos de nitrogênios adjacentes ao centro carbênico entram em ressonância com o orbital vazio (**Esquema 3**). Dessa forma, esses carbenos assumem um estado energético mais estável. Contudo, essa não é a única característica que contribui para se estabilizarem os carbenos.



Esquema 3. Representação das estruturas de ressonância existentes nos carbenos NHCs. (Figura adaptada da referência 37).

A formação de carbenos cíclicos (**Esquema 4**) mostra que os NHCs possuem maior estabilidade que os carbenos não cíclicos. E a formação de carbenos cíclicos NHCs insaturados é menos reativa que a dos saturados.



Esquema 4. Energia envolvida para a estabilização de diferentes carbenos. Figura reproduzida com permissão da referência 25.

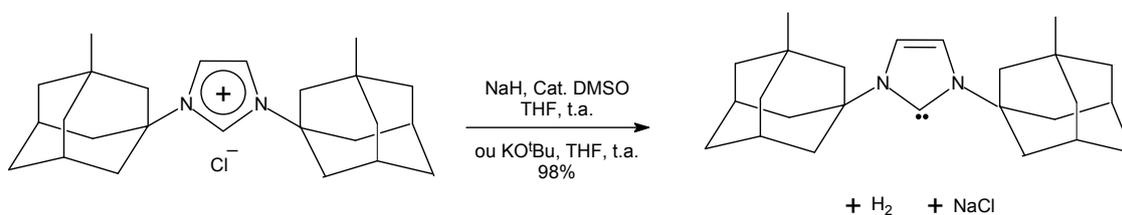
Outro fator que ajuda na estabilização dos carbenos são os grupos substituintes ligados aos átomos de nitrogênio. Os grupos volumosos ajudam a diminuir a reatividade, criando um impedimento estérico. Dessa forma, diminui-se a ação nucleofílica dos NHCs e impossibilita-se consequentemente a formação da espécie olefínica derivada de NHCs.

Em carbenos não cíclicos, por exemplo, os metilenos, há uma menor estabilidade e consequentemente uma maior reatividade, pela inexistência de ressonância existente entre pares de elétrons dos átomos adjacentes e o orbital vazio do carbenos. Os carbenos cíclicos, principalmente os derivados dos NHCs, são menos reativos, devido a uma estabilização extra, que seriam os grupos substituintes ligados aos átomos de nitrogênio. Por esse motivo, Wanzlick não conseguiu isolar o ligante NHC de seu complexo de mercúrio, devido à falta de grupos volumosos no ligante NHC usado no complexo de mercúrio.

Com o passar dos anos, os carbenos foram desenvolvidos para diversas aplicações,³⁴ principalmente como ligantes na síntese de novos complexos

metálicos. Os NHCs são uma classe de excelentes ligantes, porém, devido ao curto tempo de meia vida dos mesmos, não conseguiram se isolar uma estrutura de carbeno.

Em 1991, Arduengo e colaboradores realizaram a desprotonação removendo o hidrogênio ácido localizado no C2 do anel imidazólio do LI cloreto de bis(1-adamantil)imidazólio em solvente apolar e aprótico (**Esquema 5**). Após a reação, eles conseguiram isolar e caracterizar o primeiro carbeno NHC por experimentos de RMN de ^1H e ^{13}C , MS, IV e difração de raios-X. Esse estudo mostrou que é possível isolar e caracterizar espécies que possuem baixo tempo de meia vida, como os NHC, além de se compreender melhor a química envolvida nessas espécies.



Esquema 5. Síntese do primeiro carbeno NHC isolado e caracterizado por Arduengo. Figura reproduzida com permissão da referência 10.

O carbeno isolado é derivado de LI imidazólio. Dessa forma, esse carbeno é cíclico e possui ressonância dos pares de elétrons dos átomos de nitrogênios, além da insaturação presente no anel. Esses fatores já os tornam mais estáveis. Observam-se também os grupos volumosos, como o adamantil, presente nesse composto, que ajuda na estabilização adicional para dos carbenos, além de conferir um papel de proteção do centro carbênico. Por causa dessas características, foi possível isolar e caracterizar, pela primeira vez, um NHC. Devido à ressonância entre os átomos N-C-N e grupos volumosos que auxiliam a estabilização estérea, é possível isolar um NHC, como mostra a **Figura 11**.

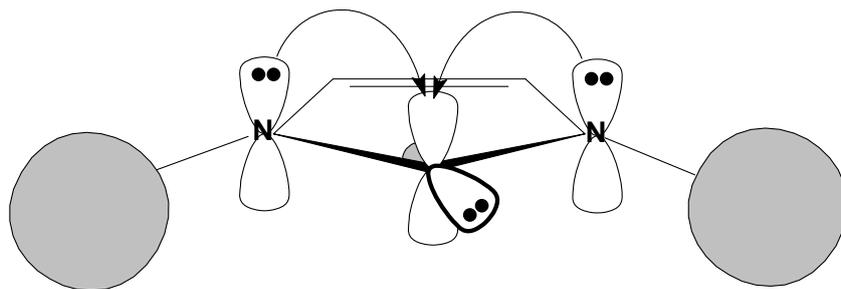
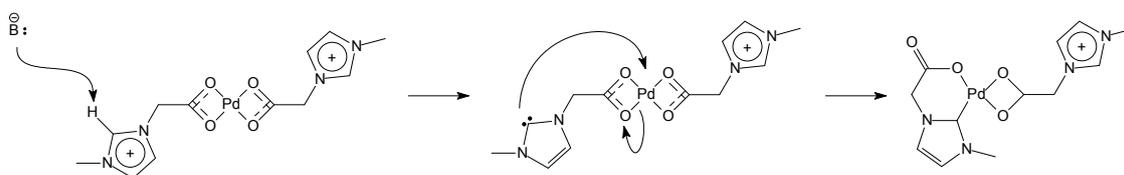


Figura 11. Estabilização por ressonância dos pares de elétrons do átomo de nitrogênio e pelos grupos volumosos presente na estrutura do NHC. Figura reproduzida com permissão da referência 24.

2.3 Aplicações dos Carbenos na Química

Os carbenos NHCs têm sido aplicados principalmente como ligantes em diversos centros metálicos (**Esquema 6**),²³ tais como rutênio,³⁵ cobalto,³⁶ níquel,³⁷ ferro,³⁸ prata,³⁹ ouro,⁴⁰ paládio,²⁸ entre outros metais.



Esquema 6. Síntese de catalisadores organometálicos utilizando carbenos como ligante e gerados *in situ*. (Adaptado da referência 23)

A ligação dupla existente em complexos metálicos e ligantes carbênicos (do tipo $L_nM=CR_2$) pode ser representada de duas maneiras diferentes. Dessa forma, surgem dois tipos de carbenos diferentes. Os carbenos de Fischer e Schorck. Os primeiros se assemelham aos carbenos que possuem um estado singleto, enquanto os carbenos de Schorrock se assemelham com as características dos carbenos no estado de tripleto.

Os átomos ligados ao carbono do centro carbênico contribuem para assumir determinado estado, singleto ou tripleto. Os carbenos de Fischer, normalmente, possuem átomos com elevada eletronegatividade, tais como

átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, enquanto os carbenos de Schrock possuem átomos com baixa eletronegatividade a exemplo dos átomos de hidrogênio e carbono.

A **Figura 12** representa carbenos de Fischer e Schrock na forma $L_nM=CR_2$. O primeiro é caracterizado por realizar ligações com metais de baixo estado de oxidação, contendo π -aceptores nos ligantes e π -doadores dos grupos substituintes ligados ao carbono carbênico. O segundo é caracterizado por conter ligações com metais de elevado estado de oxidação e não ter π -aceptores nos ligantes, nem grupos π -doadores dos grupos substituintes.⁴¹

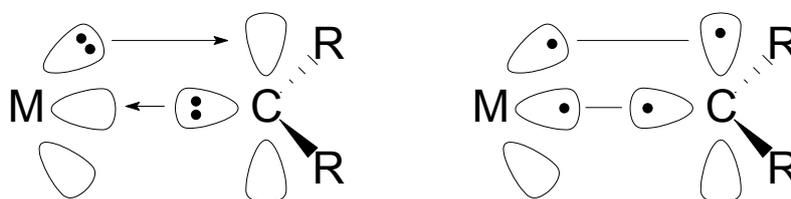


Figura 12. Carbenos de Fischer (esquerda) e Schrock (direita).

Os NHCs tendem a assumir uma configuração de singleto, pois, analisando-se a estrutura desses carbenos, nota-se a presença de átomos de nitrogênio que ajudam na estabilização do centro carbênico por ressonância, onde são encontradas características semelhantes às dos carbenos singletos. Os NHCs se assemelham aos carbenos de Fischer, pois a presença dos átomos de nitrogênio que são grupos π -doadores consegue estabilizar o centro carbênico, como representado na **Figura 11**, e disponibiliza, com maior ênfase, um orbital acceptor de ligações π .

Os NHCs, quando utilizados como ligantes, podem ser comparados analogamente aos ligantes fosfinados, que são, comumente, usados como ligantes em complexos, ajudando a estabilização do centro metálico. Os NHCs atuam de forma semelhante às fosfinas, pois ambos possuem um par de elétrons que pode se coordenar com o metal da mesma forma que os éteres e as aminas, sendo todos formadores de ligações sigmas.⁴²

À medida que a síntese de NHCs estáveis se tornou mais comum e simples, eles foram aplicados, com muito sucesso, em substituição as fosfinas, pois os complexos metálicos eram mais estáveis ao se utilizarem ligantes NHCs,⁴³ além de adquirirem características e propriedades com similaridades à dos LIs.

Atualmente, os NHCs são aplicados na Química com outras finalidades, não apenas como estabilizantes de centros metálicos, mas como catalisadores⁴⁴ e organocatalisadores,⁴⁵ pois possuem em sua estrutura, um par de elétrons, que pode participar de reações químicas que necessitam de nucleófilos. Algumas estruturas de NHCs podem ser bem interessantes e aplicadas nesse tipo de reação, pois os NHCs podem ser estáveis e seletivos⁴⁶ (**Esquema 6**).

2.4 Identificação de carbeno NHC via espectrometria de massa

A espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS) é uma excelente alternativa para determinação de estruturas e massas moleculares de intermediários gerados durante uma reação química,⁴⁸ incluindo intermediários transientes.⁴⁹ Entretanto, as espécies intermediárias devem estar carregadas, seja positiva ou negativamente. A espectrometria de massa tem sido muito utilizada para caracterizar LIs,^{50,51} pois analisando-se a composição estrutural dos LIs (pares iônicos), percebe-se que são carregadas naturalmente, o que elimina a etapa de ionização que comumente ocorrer em moléculas orgânicas.

Dependendo da estrutura das moléculas, existem técnicas específicas para analisá-las. A técnica de espectrometria de massa de ionização por *electrospray* - ESI-MS - permitiu um estudo mais detalhado de moléculas na fase gasosa. O avanço da tecnologia permitiu estudar LIs na fase gasosa, mesmo descrito que essa classe de compostos possui pressões de vapores desprezíveis. A técnica de ESI-MS ocorre segundo o modelo clássico de formação de íons, ou seja, há a formação de uma gota composta por cátions

ou ânions, sendo um deles majoritário e, com a secagem da gota pelo gás aquecido, ocorrem a ejeção para fase gasosa por repulsão Coulômbica. Durante a secagem, surgem gotas ainda menores, as gotículas, onde se encontram apenas os íons do LI. Em determinado momento, há grande repulsão das cargas o que provoca a ejeção total para a fase gasosa.⁵²

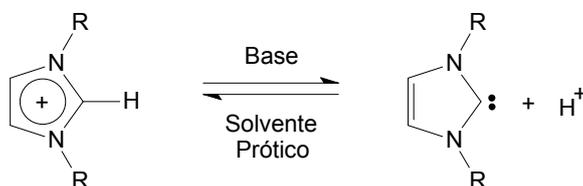
À medida que os íons são “pescados” podem formar agregados supramoleculares dos pares iônicos.⁵³ Por exemplo, se o aparelho ESI-MS estiver no módulo positivo, é possível encontrar apenas um cátion (C^+), ou dois cátions e um ânion ($[C_2A]^+$), ou três cátions e dois ânions ($[C_3A_2]^+$), etc. Acredita-se que essa técnica permite estudos de diversas formas de agregados e, de certa forma, é como uma “fotografia” das espécies formadas em solução. Eberlin e colaboradores foram pioneiros na observação da formação de agregados em LIs pela técnica de ESI-MS.⁵³

Uma evidência de que possam existir carbenos em LIs puros é a troca H/D com solventes deuterados, como D_2O e CD_3OD .⁵⁴ Os carbenos podem ser formados trocando-se o átomo de H-C2 por D-C2, nos quais podem haver indícios da formação de carbenos e, conseqüentemente, a sua coexistência em LIs puros. Porém, tais resultados são extremamente questionáveis e, por isto, muitos permanecem céticos quanto à existência de carbenos em LIs puros⁵⁵ ou em soluções próticas.⁵⁶

Atualmente os experimentos de RMN de ^{13}C podem contribuir para determinar a formação de carbenos, principalmente os NHCs.⁵⁷ Considerando-se que o carbono carbênico possui deslocamento químico ($\approx 200-225$ ppm) diferente dos carbonos C2 ($\approx 135-145$ ppm). Utilizando-se um LI e adicionando-se uma base ao meio reacional, os NHCs podem ser formados *in situ* e, em teoria, detectados por RMN. Contudo, já foi mostrado que existe a necessidade de uma estabilização adicional para a observação deste carbeno.⁵⁸

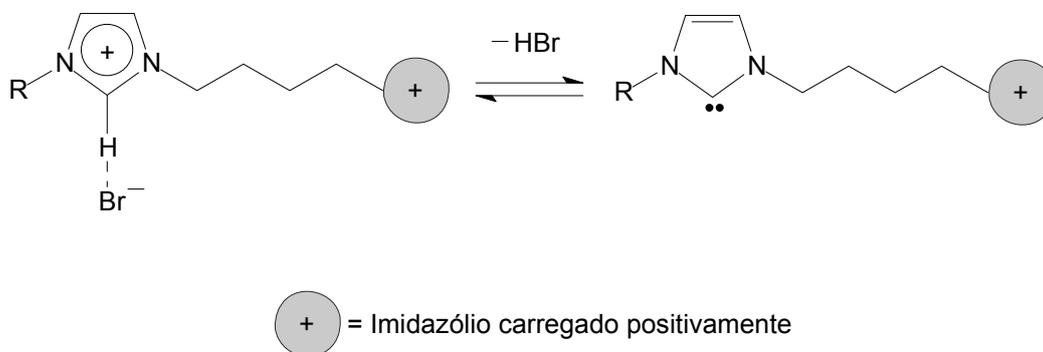
Há muita controvérsia, quando se trata do assunto de NHCs de LIs imidazólios no meio de solventes próticos, pois sua formação é dificultada devido à presença de hidrogênios ácidos provenientes dos solventes próticos

(**Esquema 7**). Evidências são encontradas em experimentos de RMN, onde ocorre a detecção da formação de moléculas de LI que sofreram substituição dos seus hidrogênios por deutérios do solvente do meio.



Esquema 7. Sistema em equilíbrio com a desprotonação do líquido iônico e protonação do carbono.

Recentemente carbenos foram detectados com a emprego de espectrometria de massas, utilizando-se etiquetas de carga carregas positivamente.⁵⁹ Dessa forma, a incorporação de um grupo carregado na estrutura do carbeno poderia permitir a detecção nesse experimento, como mostra a **Esquema 8**.



Esquema 8. Carbenos NHC carregados positivamente. Figura reproduzida com permissão da referência 46.

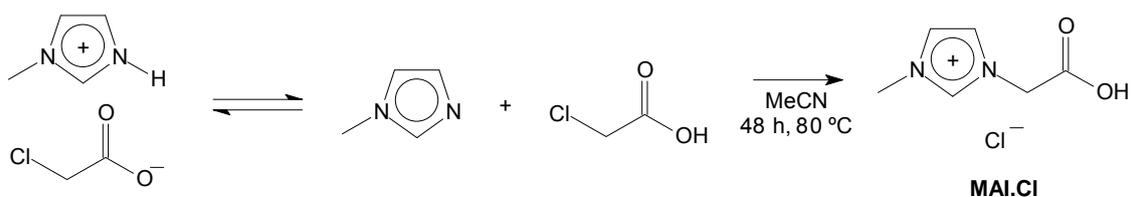
Assim, as duas espécies, o LI e o carbeno NHC, foram detectados no espectrômetro de massas e caracterizados estruturalmente via MS/MS. Entretanto, os experimentos, apesar de valiosos, não permitiram concluir-se

indubitavelmente que a formação do carbeno não era proveniente da ionização por fonte ESI.

2.5 Parte experimental

A desprotonação de LI, ou seja, removendo o hidrogênio localizado no C2, é uma das rotas sintéticas para identificação a formação de carbenos NHCs. Os LIs utilizados para a síntese dos NHCs foram o cloreto de 1-*N*-metil-3-*N*-carboximetilimidazólio (**MAI.Cl**) e o cloreto de 1-*N*-metil-3-*N*-propanosulfônicoimidazólio (**MSI.Cl**), os quais foram sintetizados de forma adaptada da literatura.^{23,47}

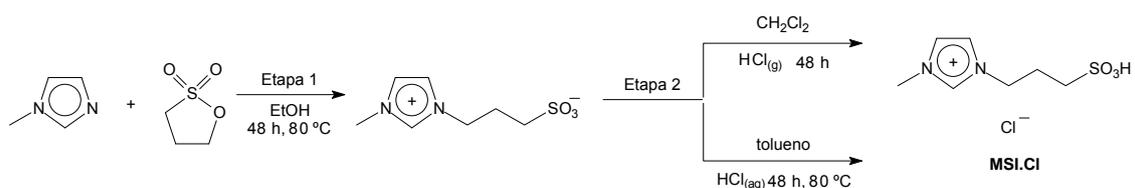
A síntese do **MAI.Cl** foi realizada reagindo-se o *N*-metilimidazol e o ácido cloroacético (**Esquema 9**). Em um balão de três bocas e atmosfera inerte, adicionam-se 28,19 g de ácido cloroacético (0,29 mol) solubilizado em 50 mL de acetonitrila. Lentamente se adicionam 24,01 g de *N*-metilimidazol (0,30 mol), que reage por 48 horas a uma temperatura de 80 °C. O produto formado é um sólido branco, que é lavado com acetato de etila, a fim de se remover o excesso de reagente. Por fim, o sólido é levado a uma bomba de vácuo para secagem.



Esquema 9. Síntese do líquido iônico funcionalizado **MAI.Cl**.

A síntese do **MSI.Cl** foi realizada reagindo-se o *N*-metilimidazol e o 1,3-propanosulfônico (**Esquema 10**, Etapa 1). Em um balão de três bocas e atmosfera inerte, adicionam-se 36,6 g de 1,3-propanosulfônico (0,30 mol) solubilizado em 50 mL de etanol. Lentamente se adicionam 24,01 g de *N*-metilimidazol (0,30 mol), que reage por 48 horas a uma temperatura de 80 °C.

O produto formado é um sólido branco e também uma espécie zwitteriônica. Esta é lavada com acetato de etila, afim de, remover algum reagente ainda presente e, por fim, levado a uma bomba de vácuo para secagem. A síntese final do LI funcionalizado **MSI.Cl** requer a reação da espécie zwitteriônica com ácido clorídrico gasoso (**Esquema 10**, Etapa 2). Alternativamente o sólido zwitteriônico é reagido com quantidade equimolar de uma solução aquosa de HCl e precipitado em tolueno. O sólido é lavado com acetato de etila e posteriormente seco.



Esquema 10. Síntese do líquido iônico funcionalizado **MSI.Cl**.

Os produtos **MAI.Cl** e **MSI.Cl** foram isolados e caracterizados por RMN de ¹H e ¹³C (**Figura 13** e **Figura 14**).

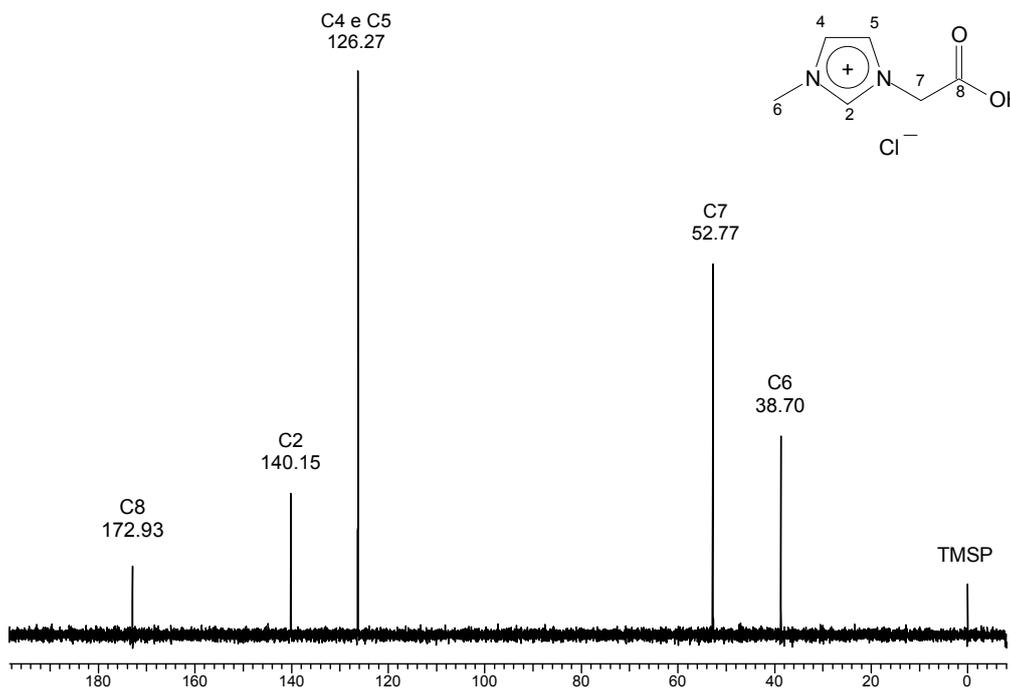
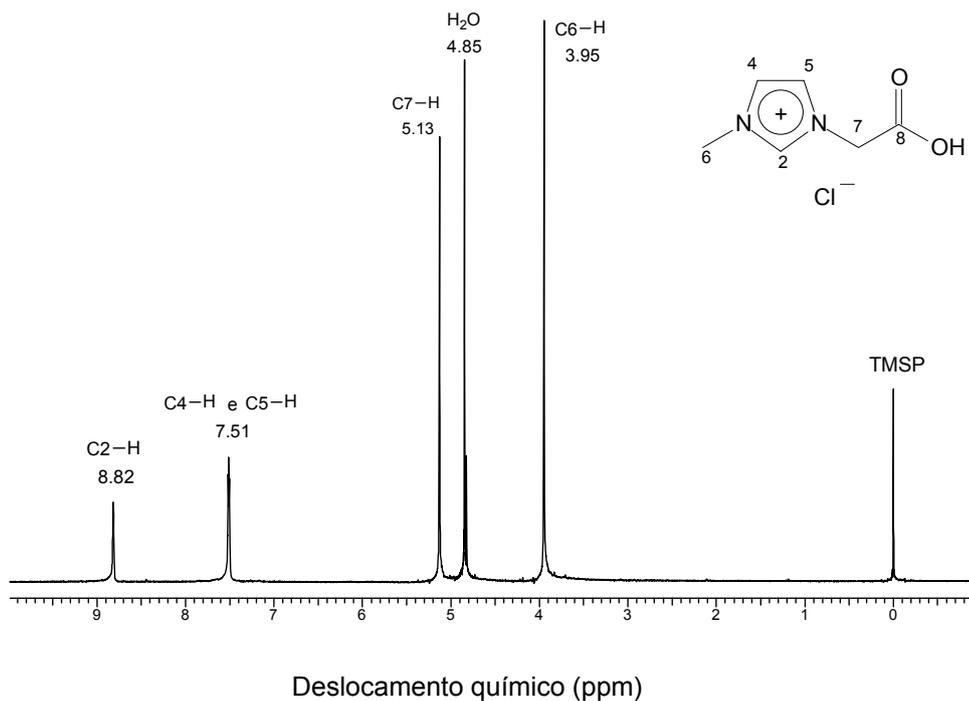


Figura 13. Espectro de ^1H RMN (acima) e ^{13}C RMN (abaixo) do líquido iônico **MAI.Cl** em solução aquosa, referenciado externamente com TMSP.

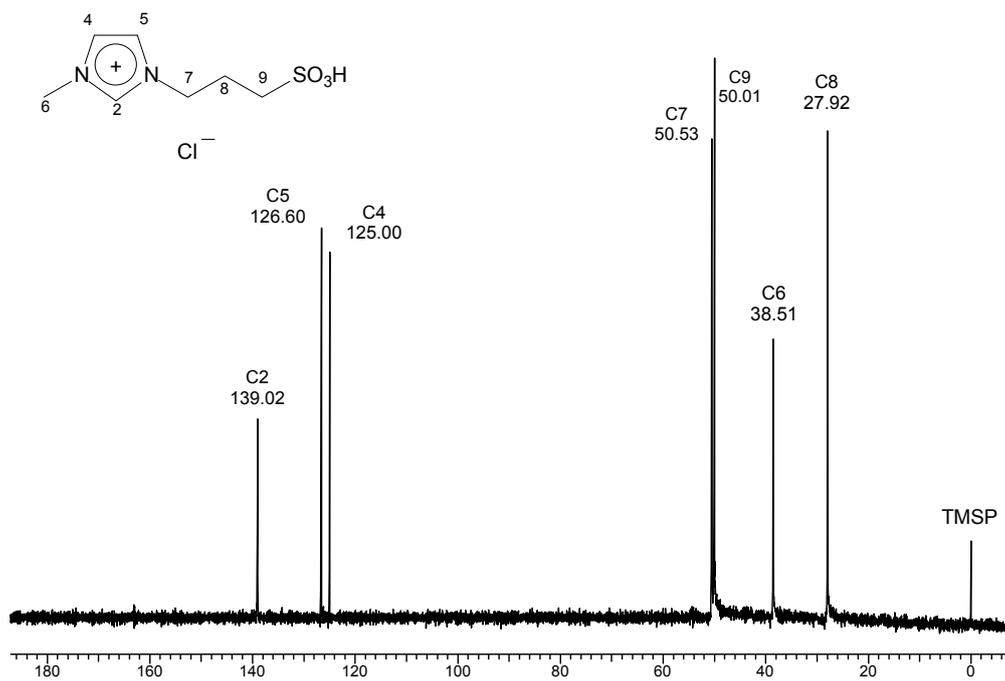
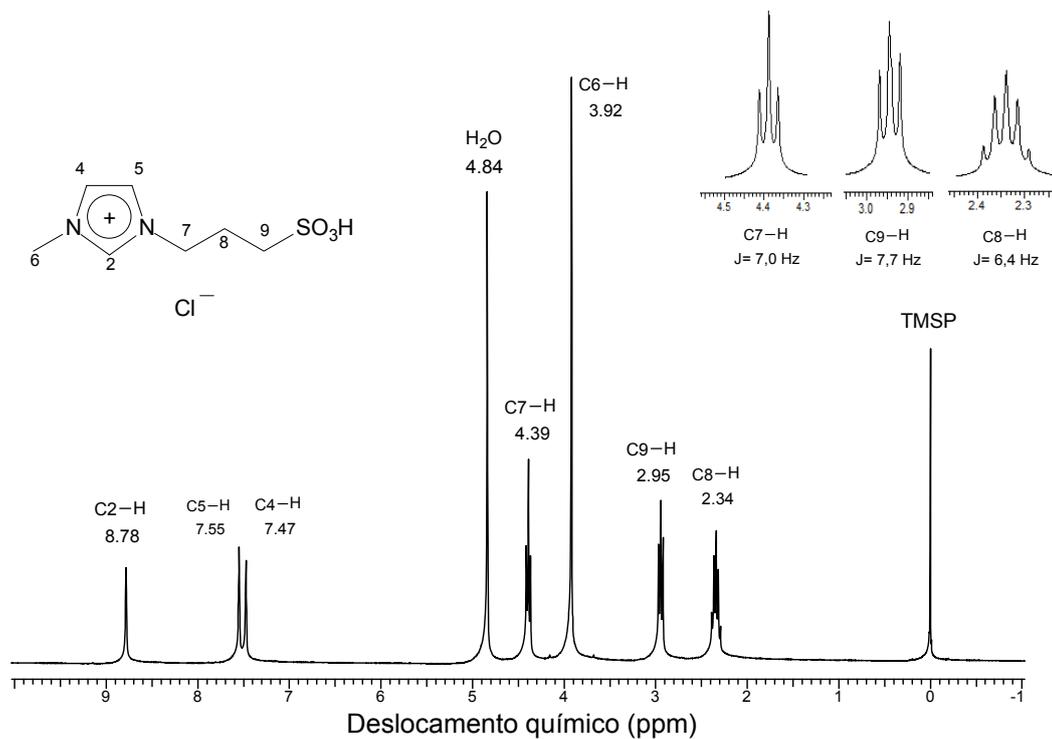
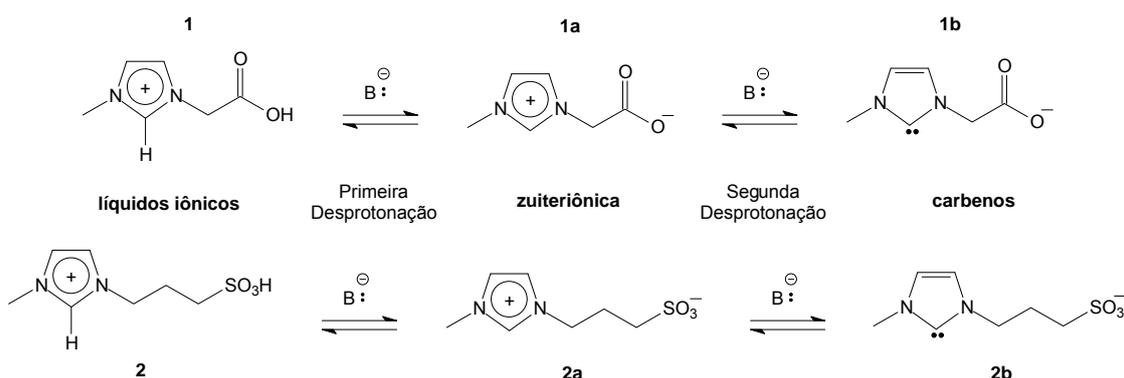


Figura 14. Espectro de ^1H RMN (acima) e ^{13}C RMN (abaixo) do líquido iônico **MSI.Cl** em solução aquosa, referenciado externamente com TMSP.

2.6 Resultados e discussão

Após a sua síntese, os LIs (**MAI.Cl** e **MSI.Cl**) foram dissolvidos em metanol e adicionou-se KO^tBu a solução metanólica. Analisando as estruturas dos LIs, ambos possuem hidrogênios mais ácidos (grupo carboxilato e sulfônico) que os localizados no C2 do anel imidazólio. Nesse contexto, é necessário que os LIs estudados reajam com pelo menos dois equivalentes de base para formação do NHC (**Esquema 11**).



Esquema 11. Formação das espécies de carbenos NHCs (**1b** e **2b**) derivados dos líquidos iônicos funcionalizados **MAI.Cl** e **MSI.Cl**.

Durante a primeira desprotonação para a formação dos carbenos NHCs derivados dos LIs supracitados (**1** e **2**), ocorre a formação de espécies neutras (**1a** e **2a**) que, por esse motivo, não podem ser detectadas no ESI-MS, mesmo apresentando com cargas.

A segunda desprotonação se refere à remoção do H-C2 e, dessa forma, surgem os NHCs com etiquetas de carga negativas (**1b** e **2b**). Como as estruturas **1b** e **2b** são carregadas, esses NHCs carregados negativamente podem ser detectados no ESI. Nota-se que a utilização de ESI(-) contorna o problema da formação do carbeno que pode acontecer durante a ionização em modo positivo devido à reação do ânion (base) com o hidrogênio ácido H-C2.

Os LIs **1** e **2** foram diluídos em metanol em recipientes diferentes, formando duas soluções de 100 μ M, que se submeteram às análises de ESI-

MS no modo negativo para detecção dos NHCs com adição de KO^tBu. Destaca-se, nesse experimento, a utilização de metanol, que é um solvente prótico, portanto há uma confrontação com a ideia de que carbenos não poderiam coexistir em LIs dissolvidos em meios próticos. Ainda é importante lembrar que, mesmo em meio básico, na presença de solventes próticos, muitos permanecem céticos quanto á possibilidade de formação de tais carbenos.⁴⁸

A **Figura 15** mostra as razões de m/z das espécies NHCs **1b** e **2b** com etiquetas de carga negativas, obtidas do experimento de ESI(-)-MS pela desprotonação do **MAI.Cl** e **MSI.Cl**. Os íons predominantes são os **1b** e **2b** com as respectivas m/z 139 e m/z de 203.

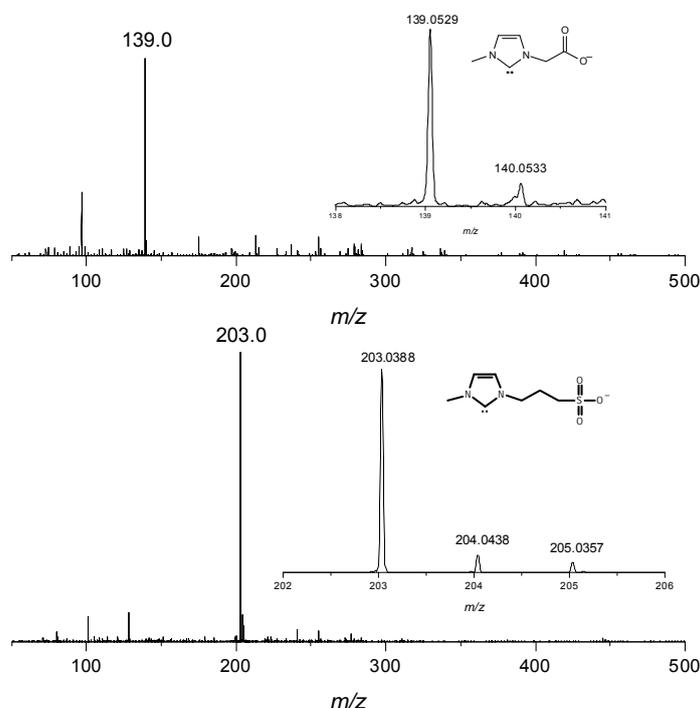


Figura 15. ESI(-)-MS das soluções metanólicas derivadas dos líquidos iônicos funcionalizados **MAI.Cl** (acima) e **MSI.Cl** (abaixo) após a adição de base. Nota-se que a detecção foi possível devido à presença de uma etiqueta de carga negativa.

A confirmação da formação das espécies ocorreu após a realização da caracterização estrutural por ESI(-)-MS/MS dos NHCs de m/z 139 e m/z de 203, como mostra a **Figura 16**.

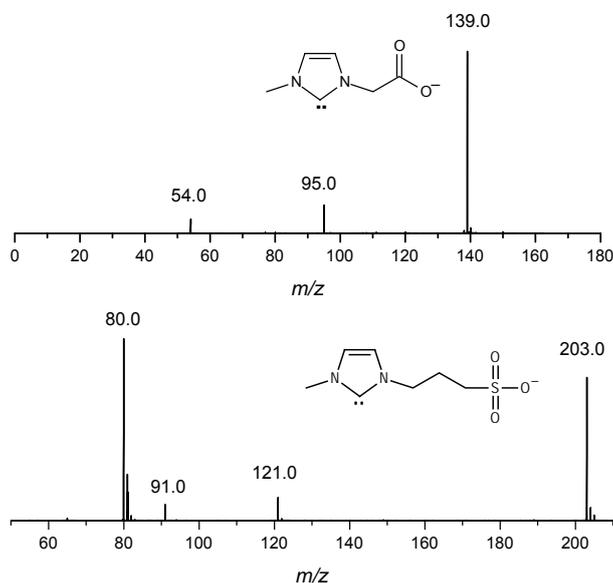
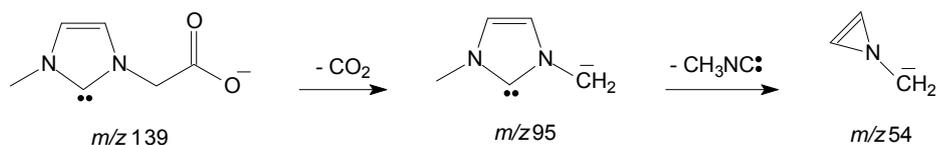
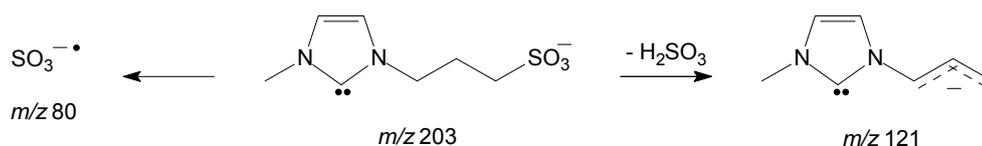


Figura 16. ESI(-)-MS/MS dos carbenos NHCs carregados **1b** (acima) e **2b** (abaixo).

Na dissociação, observam-se fragmentos de m/z 139, m/z 95 e m/z 54 para os derivados de **1b**, e m/z 203, m/z 80 e m/z 121 para os derivados de **2b**. Os **Esquema 12** e **Esquema 13** mostram as propostas de dissociação dos NHCs carregados negativamente.



Esquema 12. Proposta de fragmentação do carbeno derivado do **MAI.CI**.



Esquema 13. Proposta de fragmentação do carbeno derivado do **MSI.CI**.

Para se confirmar que as espécies geradas são NHCs derivados de LIs provenientes de soluções com a utilização de solventes próticos, eles foram, em fase gasosa, reagidos com CO₂. A **Figura 17** mostra o espectro de massa da adição de CO₂ na estrutura dos NHCs.

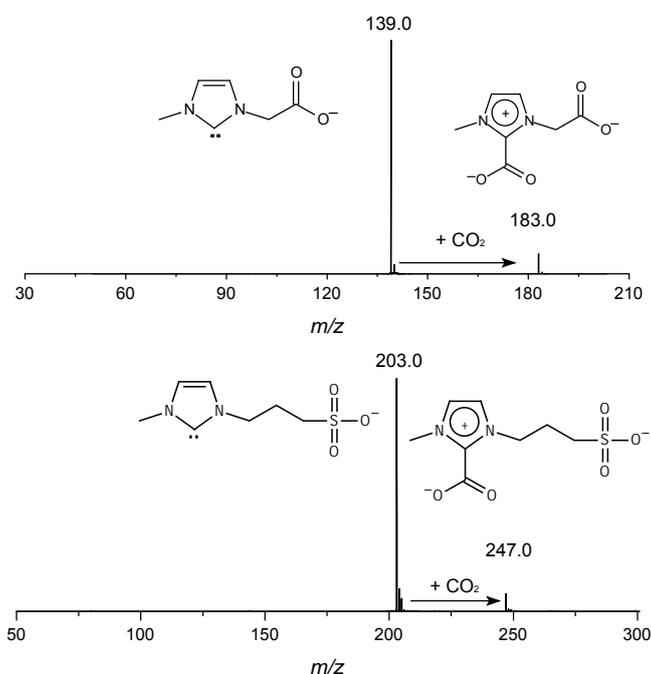


Figura 17. ESI(-)-MS/MS para a reação íon-molécula em fase gasosa dos NHCs **1b** (acima) e **2b** (abaixo) com CO₂. Os sinais de *m/z* 183 e *m/z* 247 aparecem durante o experimento.

A reação, em fase gasosa, mostrou um perfeito paralelo com a reação em solução de NHCs com CO₂ para a formação de novos LIs que possuem íons carboxilatos em sua estrutura.⁴⁹

A técnica de ESI permitiu que os NHCs carregados negativamente fossem transferidos para a fase gasosa e reagidos com CO₂, possibilitando-se, assim, uma nova oportunidade de estudos em fase gasosa dos NHCs carregados e indicando-se que NHCs podem coexistir mesmo em soluções próticas.

3. Aplicação tecnológica dos líquidos iônicos em reações de polimerizações

3.1 Reações de polimerização utilizando LIs

A grande popularidade dos LIs, como solventes úteis em muitos processos químicos, fez crescer também o interesse na aplicação desses fluídos iônicos em reações de polimerização.⁵⁰

Nos últimos anos, os LIs têm crescentemente encontrados inúmeras aplicações no campo dos materiais poliméricos, destacando-se o seu uso como meio reacional, estabilizantes, protetor coloidal, surfactante e em diversos processos de polimerização em fases homogêneas e heterogêneas.^{51,52} Além disso, é comum que sejam descritas na literatura aplicações em síntese de membranas, blendas e compósitos poliméricos, polieletrólitos, géis poliméricos, suporte catalíticos, polímeros condutores, plastificantes, lubrificantes, aceleradores de vulcanização e muitos outros.⁵³⁻⁵⁹

Existe uma busca crescente pelo desenvolvimento de novos processos de polimerização usando sistemas catalíticos mais eficientes e dos mais variados tipos. Nesse cenário, sistemas catalíticos baseados em LIs imidazólios, contendo metais de transição como espécies ativas do catalisador, merecem uma atenção especial. Soma-se a isso o fato de que ainda há muito a se explorar em relação à utilização de catalisadores à base LIs em reações de polimerização. Embora, na década de 1990, tenha havido alguns relatos sobre o uso de LIs (isto é, contendo o ânion $[AlCl_4]^-$ ou estruturas aniônicas relacionadas) como solventes e espécies ativas de polimerização catiônica de olefinas, como isobuteno, ainda há um número escasso de trabalhos publicados na literatura especializada em polímeros sobre a aplicação de sistemas catalíticos baseados em LIs.⁶⁰

Neste capítulo, apresenta-se uma proposta para a síntese de sistemas catalíticos à base de LIs imidazólios contendo átomos de ferros como catalisador na estrutura do ânion aplicados em reações de polimerização do estireno. Particularmente os LIs sintetizados possuem ácidos de Lewis incorporados em sua estrutura, contendo átomos de ferro, metal ecologicamente viável, sendo de baixo custo de produção e o segundo metal

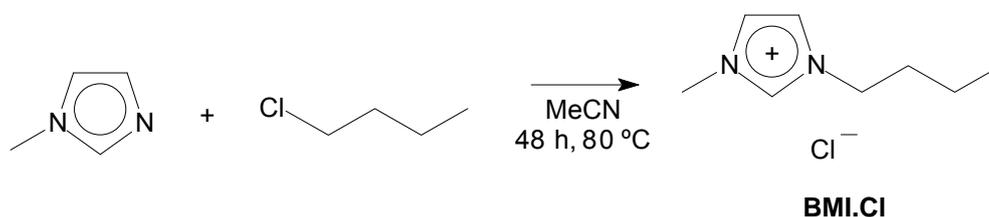
mais abundante (4,7% da crosta),⁶¹ características que o tornam um metal muito atrativo para a sua aplicação em diversas reações orgânicas.

3.2 Parte experimental

1) Síntese dos LIs

Os LIs utilizados como catalisadores na reação de polimerização do estireno, $\text{BMI.Fe}_x\text{Cl}_{3x+1}$, foram sintetizados partir da mistura de FeCl_3 e cloreto de 1-*N*-butil-3-*N*-metilimidazólio (**BMI.Cl**).

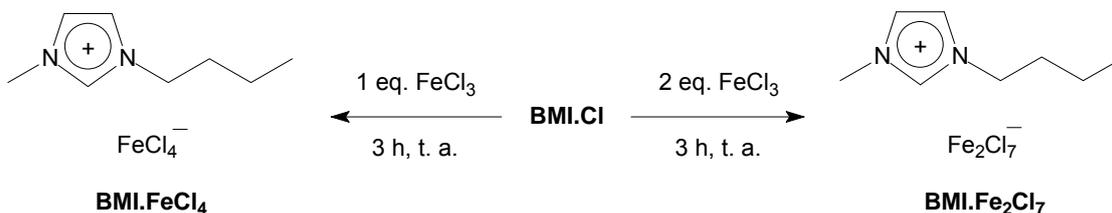
A síntese do **BMI.Cl** foi conduzida, reagindo-se o *N*-metilimidazol e o 1-cloro butano (**Esquema 14**). Em um balão de três bocas e atmosfera inerte, adicionaram-se 27,60 g de 1-cloro butano (0,30 mol) solubilizado em 50 mL de acetonitrila. Lentamente se adicionaram 24,615 g de *N*-metilimidazol (0,30 mol), sendo o sistema, então, reagido por 48 horas a uma temperatura de 80 °C. O sólido branco foi lavado com acetato de etila, a fim de se remover o excesso de reagente e, por fim, levado a uma bomba de vácuo para secagem.



Esquema 14. Síntese do líquido iônico **BMI.Cl**.

Após a reação de síntese do **BMI.Cl**, esse foi reagido com FeCl_3 para a formação das catalisadores **BMI.FeCl₄** e **BMI.Fe₂Cl₇** (**Esquema 15**). Em um balão simples, misturaram-se 3,24 g de FeCl_3 (1 equivalente, 20 mmol) e 3,49 g **BMI.Cl** (20 mmol), reagindo-se por 3 horas a temperatura ambiente (25 °C) para a formação do LI catalisador **BMI.FeCl₄**, em um rendimento quantitativo. Nas mesmas condições, porém se utilizando 6,48 g de FeCl_3 (2 equivalentes, 40 mmol), obtém-se o LI catalisador **BMI.Fe₂Cl₇** também em um rendimento

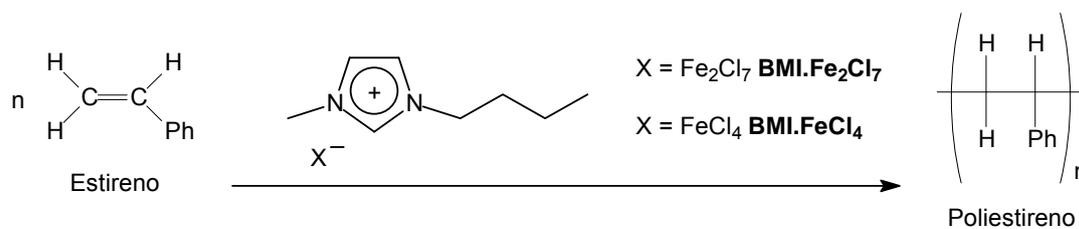
quantitativo. Os produtos formados em ambas as sínteses são líquidos escuros.



Esquema 15. Síntese dos líquidos iônicos BMI.Fe_xCl_{3x+1} (X= 1 ou 2).

II) Síntese dos Poliestirenos

As reações de polimerização ocorreram em tubos apropriados e selados (**Esquema 16**), e foram divididas em dois grupos principais. *i*) Reações conduzidas em fase homogênea, são caracterizadas por um processo de polimerização em massa, utilizou-se respectivamente 14 mg e 20 mg dos LIs catalisadores **BMI.FeCl₄** e **BMI.Fe₂Cl₇** (44 μmol) o que foi seguida pela adição de 5 mL de estireno destilado (44 mmol) como monômero. *ii*) As reações de polimerização são caracterizadas pela utilização de LIs (BMI.NTf₂ e BMI.PF₆) como suporte reacional, empregando-se respectivamente 14 mg e 20 mg de **BMI.FeCl₄** e **BMI.Fe₂Cl₇** (44 μmol) como catalisadores, seguidos da adição de 2 mL de BMI.NTf₂ e BMI.PF₆ usados como solventes e, por fim, adicionaram-se 5 mL de estireno destilado (44 mmol) como monômero. As reações ocorreram em atmosfera inerte, com agitação magnética a uma temperatura de 70 °C.



Esquema 16. Reações de polimerizações, utilizando-se os líquidos iônicos **BMI.FeCl₄** e **BMI.Fe₂Cl₇**.

Os LIs BMI.NTf₂ e BMI.PF₆ usados na reação de polimerização foram removidos, solubilizando-os em etanol, em que o poliestireno se precipita. Após o seu isolamento, o polímero foi solubilizado em THF e filtrado em celite e alumina básica, para se garantir total remoção do LI catalisador da estrutura do polímero, o que visou a uma análise apropriada e sem interferência. Após esse processo, os polímeros foram analisados por GPC e MEV.

3.3 Resultados e Discussão

Inicialmente foi testada a reatividade desses LIs catalisadores e ambos mostraram-se com elevada reatividade. Destaca-se o LI catalisador **BMI.Fe₂Cl₇**, pois conseguiu polimerizar o estireno em poucos minutos. Já o LI catalisador **BMI.FeCl₄** mostrou ser reativo, porém foram necessárias condições mais extremas e algumas horas, para se polimerizar o estireno.

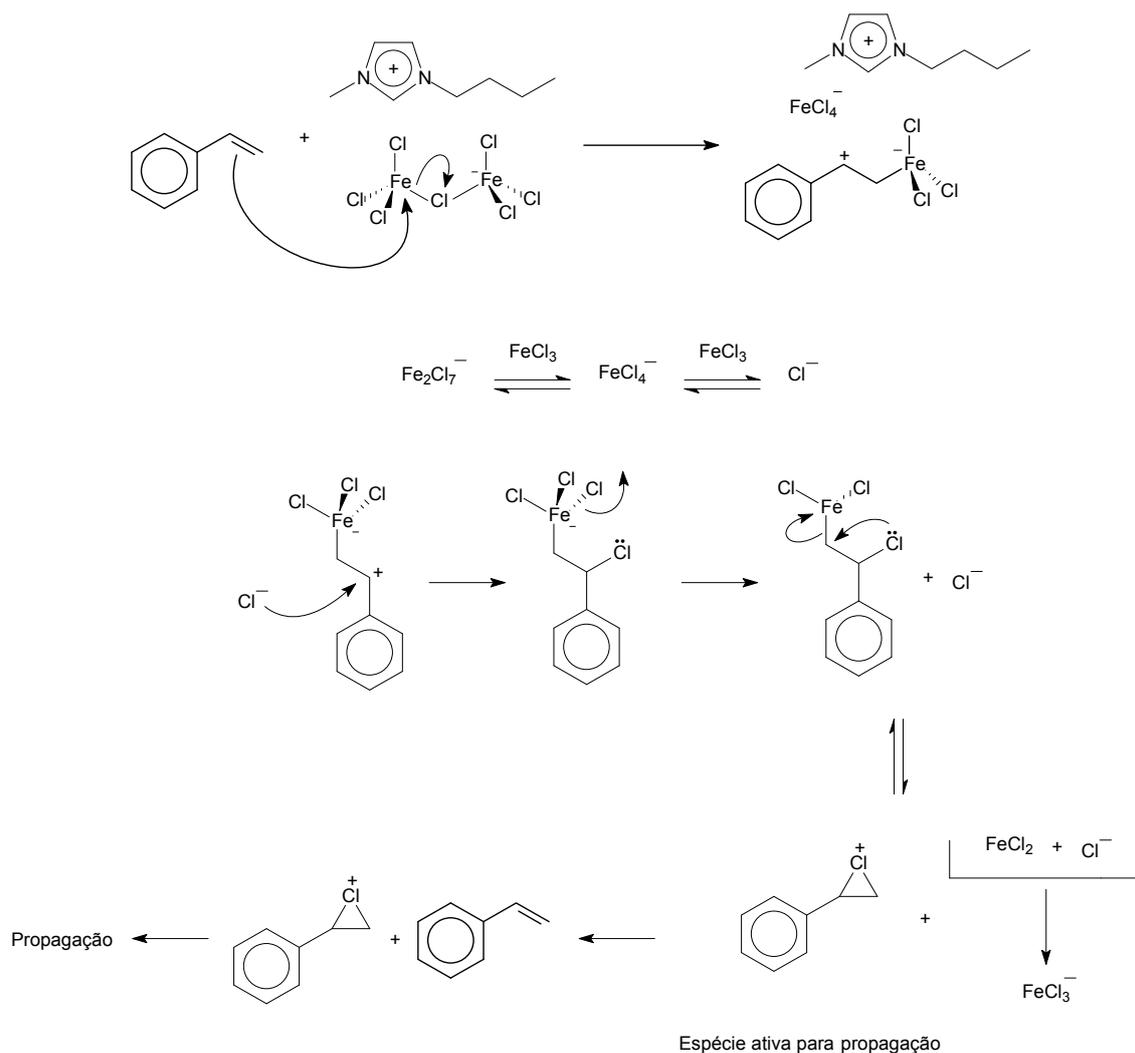
É comumente descrito na literatura que as razões molares entre o monômero e o catalisador aplicadas em reações de polimerização são de 10:1, ou seja, 10 moles de monômeros são catalisados por 1 mol de catalisador.⁶² Ainda, é comum se observar a utilização combinada de iniciadores radiculares (por exemplo, AIBN ou peróxido de benzoíla) no meio reacional, para se promover essa reação de forma mais efetiva.⁵²

Iniciadores são moléculas responsáveis por iniciar uma reação de polimerização, originando o primeiro radical polimérico. Exemplos de

iniciadores que seguem um mecanismo radicalar são os derivados de peróxidos orgânicos, como o peróxido de benzoíla. Contudo, existem outros iniciadores (espécies ativas) que seguem uma reação via intermediários carregados (derivados de cloretos de alquila ou arila ou até mesmo com a utilização conjunta de ácidos de Lewis), catiônicos ou aniônicos, aumentando assim, a eficiência da espécie ativa do catalisador. Esses ácidos, quando usados nessas reações, podem ser derivados de metais nobres, como o titânio, ou ácidos de Lewis mais simples, como o BCl_3 .^{52,63,64}

Os LIs catalisadores sintetizados **BMI.FeCl₄** e **BMI.Fe₂Cl₇** possuem, em sua estrutura aniônica, um ácido de Lewis. Reações de polimerização de monômeros vinílicos iniciados por ácidos de Lewis tendem a seguir um mecanismo catiônico de poliadição.

O **Esquema 17** descreve uma proposta mecanística de formação da espécie ativa para a etapa de propagação da reação de polimerização do estireno, catalisada pelo LI catalisador **BMI.Fe₂Cl₇**.



Esquema 17. Proposta mecânica para formação da espécie ativa na etapa de propagação da reação de polimerização, catalisada pelo catalisador de ferro imidazólio **BMI.Fe₂Cl₇**.

O carbocátion formado pode ser estabilizado pelo par iônico da estrutura do LI catalisador e pela conjugação das ligações π presentes no anel aromático. Após a formação da espécie catiônica ativa, observa-se a propagação e o crescimento da cadeia polimérica.

As reações de polimerização do estireno utilizando o LI catalisador **BMI.Fe₂Cl₇** mostraram-se ser muito eficientes. Comparada à literatura, a razão molar (monômero:catalisador) ótima para se polimerizar o estireno, foi de 1000:1, sendo pelo menos 100 vezes mais ativa quando comparada à razão

molar encontrada na literatura. Destaca-se que as reações de polimerização do estireno ocorreram na ausência de iniciadores radicalares, pois, na estrutura do LI catalisador, este possui um ácido de Lewis incorporado em sua estrutura aniônica. Esse ácido de Lewis incorporado é o responsável por iniciar a reação (**Esquema 17**).

A **Tabela 3** mostra os rendimentos dos poliestirenos obtidos nas reações de polimerização do estireno com a utilização dos LIs catalisadores com ferro. Entretanto, mesmo em concentrações extremamente baixas de LI catalisador, este consegue promover a síntese do poliestireno em bons rendimentos (**Tabela 3, Entrada 10**). Ainda que em concentrações baixas, esses sistemas tornam-se muito atrativos, pois, além da utilização de ácidos de Lewis contendo átomos de ferro incorporados na estrutura do LI catalisador, eles são economicamente mais viáveis, devido ao baixo custo para a produção de ferro, quando comparados com aos de metais nobres já relatados.

Tabela 3. Ação catalítica do **BMI.Fe₂Cl₇** em diferentes razões molares.

Entrada ^a	Razão Molar (Mon:Cat)	Massa de catalisador (g) e concentração molar (mmol)	Tempo (min)	Rendimento (%) ^b
1	1000:1	0,0218 (0,042)	15	71
2	2000:1	0,0109 (0,022)	30	68
3	3000:1	0,0073 (0,015)	45	67
4	4000:1	0,0055 (0,011)	60	65
5	5000:1	0,0044 (0,009)	100	64
6	6000:1	0,0036 (0,007)	120	58
7	7000:1	0,0031 (0,006)	120	56
8	8000:1	0,0027 (0,005)	120	54
9	9000:1	0,0024 (0,004)	120	52
10	10000:1	0,0022 (0,003)	120	40

^a Condições reacionais: 5 mL de estireno (44 mmol), razão molar de 1000:1 (mon:cat), 70 °C e atmosfera inerte. ^b Rendimento em massa.

É notório que, à medida que a concentração do catalisador diminui, o rendimento também diminui, como mostra a **Figura 18**, sendo essa uma característica esperada, pois há uma menor disponibilidade da espécie cataliticamente ativa.

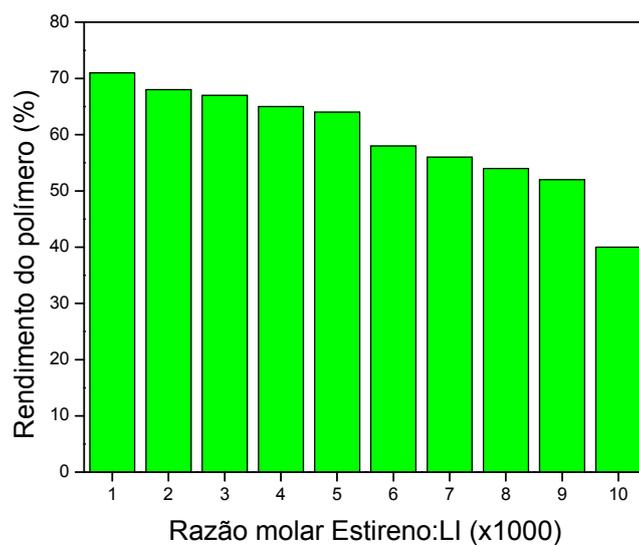


Figura 18. Atividade catalítica de acordo com a concentração molar do líquido iônico catalisador **BMI.Fe₂Cl₇**.

Após serem realizados os testes catalíticos relacionados a concentração do LI catalisador no meio reacional, foram conduzidos novos estudos para a determinação da melhor temperatura de trabalho do **BMI.Fe₂Cl₇**. A **Tabela 4** mostra a influência da temperatura no processo de polimerização em massa do estireno. Essas reações foram conduzidas em uma razão molar de 1000:1 entre o monômero e o catalisador **BMI.Fe₂Cl₇**. Em temperaturas mais elevadas (**Tabela 4, Entradas 6 e 7**), o sistema se torna mais reativo, obtendo-se uma maior produção do polímero, pois as espécies catalíticas responsáveis pelo processo tornam-se mais reativas, enquanto que, em sistemas mais brandos (**Tabela 4, Entradas 1 e 2**), ocorre uma menor reatividade dessas espécies e conseqüentemente uma menor conversão em poliestireno.

Tabela 4. Influência da temperatura na polimerização do estireno promovidas pelo **BMI.Fe₂Cl₇**.

Entrada ^a	Temperatura (°C)	Rendimento (%) ^b
1	30	1
2	40	4
3	50	16
4	60	50
5	70	71
6	80	78
7	85	83

^a Condições reacionais: 5 mL de estireno (44 mmol), razão molar de 1000:1 (mon:cat), 15 min de reação e atmosfera inerte. ^b Rendimento em massa.

Os LIs BMI.NTf₂ e BMI.PF₆ desempenham comumente uma função de solvente reacional para fins de remoção de calor, gerado pela reação de polimerização em substituição aos solventes orgânicos clássicos. Contudo, no presente trabalho, avaliou-se o desempenho de LIs como suporte reacional nas reações de polimerização do estireno na presença do LI catalisador **BMI.Fe₂Cl₇**.

Os LIs imidazólios, como descritos anteriormente, podem atuar como suporte, sem mudarem de estado físico em uma grande faixa de temperatura. Além de sua contribuição para a estabilidade de intermediários carregados gerados durante a reação, adicionalmente, os LIs imidazólios apresentam um efeito benéfico para as reações, pois podem minimizar efeitos térmicos de elevação de temperatura do meio reacional, graças à liberação de energia pela reação de conversão de estireno em poliestireno.

É importante ressaltar outras características benéficas que o meio iônico BMI.NTf₂ fornece a esse sistema catalítico atuando como suporte reacional. A exemplo, há uma minimização da viscosidade do meio devido ao crescimento das cadeias poliméricas de poliestireno, visto que o LI BMI.NTf₂ fornece uma

maior estabilidade no meio reacional com o auxílio de seus pares iônicos. E, como vantagem adicional, o LI permite que o estireno tenha maior mobilidade no meio, conferindo-lhe uma maior conversão em poliestireno.

Do ponto de vista operacional, esses sistemas catalíticos são interessantes, pois o comportamento do catalisador pode ser manipulado de acordo com a temperatura, bem como o tempo de permanência no reator, não se apresentando efeitos negativos sobre a produtividade do processo de polimerização.

A **Tabela 5** mostra a influência da temperatura nas reações de polimerização do estireno conduzidas à razão molar de 1000:1 entre o monômero e o catalisador **BMI.Fe₂Cl₇**, contendo, no meio reacional, o BMI.NTf₂ como suporte. Observa-se que, à medida que há um aumento da temperatura, também há um aumento do rendimento do polímero.

Tabela 5. Influência da temperatura na polimerização do estireno utilizando-se BMI.NTf₂ como suporte reacional com o líquido iônico catalisador **BMI.Fe₂Cl₇**.

Entrada ^a	Temperatura (°C)	Rendimento (%) ^b
1	30	55
2	40	67
3	50	71
4	60	79
5	70	88
6	80	89
7	85	89

^a Condições reacionais: 5 mL de estireno (44 mmol), razão molar de 1000:1 (mon:cat), 2 mL de BMI.NTf₂, 90 min de reação e atmosfera inerte. ^b Rendimento em massa.

A **Tabela 6** mostra a influência da temperatura nas reações de polimerização do estireno conduzidas à razão molar de 1000:1 entre o

monômero e o catalisador **BMI.Fe₂Cl₇** contendo, no meio reacional, o BMI.PF₆ como suporte reacional. Embora tenham sido observadas menores conversões, quando comparadas ao LI BMI.NTf₂, o desempenho do LI BMI.PF₆ como suporte reacional pode ser considerado satisfatório, além do efeito benéfico na remoção de energia gerada pela incorporação de estireno às cadeias poliméricas em crescimento.

Tabela 6. Influência da temperatura na polimerização do estireno utilizando-se BMI.PF₆ como suporte reacional com o líquido iônico catalisador **BMI.Fe₂Cl₇**.

Entrada ^a	Temperatura (°C)	Rendimento (%) ^b
1	30	44
2	40	51
3	50	56
4	60	62
5	70	65
6	80	66
7	85	70

^a Condições reacionais: 5 mL de estireno (44 mmol), razão molar de 1000:1 (mon:cat), 2 mL de BMI.PF₆, 22 horas de reação e atmosfera inerte. ^b Rendimento em massa.

Nota-se claramente que o LI BMI.NTf₂ foi muito superior do que o BMI.PF₆ para as reações de polimerização do estireno. Uma razão possível para essa diferença de comportamento por efeito do ânion é que o ânion [NTf₂]⁻ é muito menos coordenante do que o [PF₆]⁻ e, portanto, mais disponível para estabilização de intermediários catiônicos, de acordo com resultados previamente publicados para diferentes reações.⁶⁵

Novas reações foram realizadas, substituindo o meio iônico por tolueno (meio de reação tradicional em polimerização de estireno em solução). Os testes mostraram um resultado de 96% de poliestireno, mas em 77 horas de reação, ou seja, um tempo muito maior do que as reações conduzidas nos LIs.

Fica evidente, portanto, o quão significativo é o efeito de LI na reação de polimerização do estireno.

A **Figura 19** mostra graficamente como os LIs apresentam um efeito benéfico no rendimento do polímero, principalmente para as reações que são conduzidas em temperaturas mais baixas. Também é importante destacar que foi possível se recuperar e se reutilizar os LIs suportes, ou seja, o BMI.NTf₂ e o BMI.PF₆.

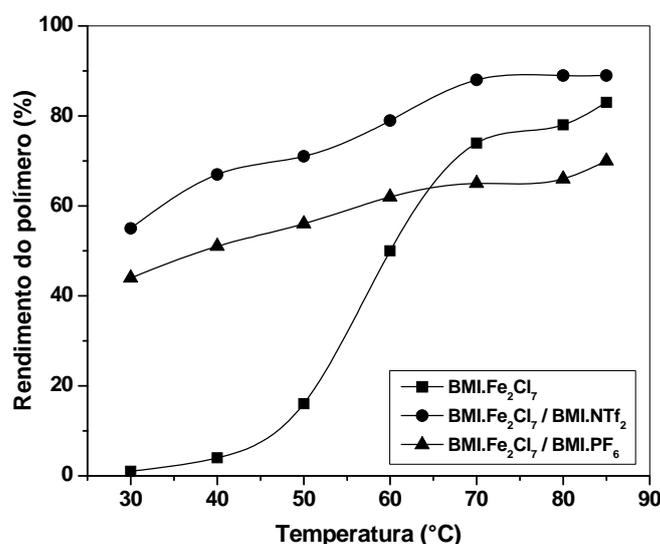


Figura 19. Efeito do líquido iônico nas reações de polimerização do estireno.

Uma das análises mais importantes para a caracterização de polímeros é a cromatografia de permeação em gel (GPC). Essa análise fornece informações sobre diversas propriedades macromoleculares dos polímeros, como, por exemplo, as massas molares médias e a dispersão de massa molar.

A **Tabela 7** mostra os valores de massa molar média em massa (Mw) e em número (Mn) e dispersão de massa molar (DMM), dada pela razão entre Mw e Mn obtidos via análises de GPC. Os dados de GPC mostram uma medida média do tamanho da cadeia polimérica, à medida que há incorporação de moléculas de estireno na cadeia do polímero. Todas as reações encontradas

na **Tabela 7** se encontram em condições reacionais diferentes, o que gera , dessa forma, polímeros com propriedades distintas.

Tabela 7. Valores dos Mw e Mn dos poliestirenos sintetizados utilizando-se o líquido iônico **BMI.Fe₂Cl₇** como catalisador.

Entrada ^a	Suporte reacional ^b	Razão Molar (mon:cat)	Temperatura (°C)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	DMM (Mw/Mn)
01	-	2000:1	70	17381	7130	2,438
02	-	5000:1	70	18343	8029	2,285
03	-	7000:1	70	219719	115438	1,903
04	-	10000:1	70	515702	182623	2,824
05	-	1000:1	30	40018	18036	2,219
06	-	1000:1	50	-	-	-
07	-	1000:1	70	8667	2146	4,037
08	BMI.NTf ₂	1000:1	30	-	-	-
09	BMI.NTf ₂	1000:1	50	-	-	-
10	BMI.NTf ₂	1000:1	70	6460	4038	1,600
11	BMI.PF ₆	1000:1	30	-	-	-
12	BMI.PF ₆	1000:1	50	3048	1714	1,778
13	BMI.PF ₆	1000:1	70	2512	1351	1,860
14	Tolueno	1000:1	70	8671	3164	2,741
15^c	-	-	-	37867	20878	1,8

^a Foram utilizados 5 mL de estireno (44 mmol). ^b 2 mL de suporte reacional. ^c reação de polimerização em suspensão via mecanismo radicalar do estireno.

Um dado importante, na análise da **Tabela 7**, é observado nas **Entradas 1, 2, 3 e 4**: que à medida que há uma diminuição da razão molar, ocorre uma menor disponibilidade de sítios ativos gerados no meio reacional, dessa forma fica evidente que o mesmo sítio ativo consegue incorporar um número maior de

moléculas de estireno, por isso, aumenta-se o valor de Mn e, conseqüentemente, o valor do Mw.

Os valores de DMM dos polímeros sintetizados, utilizando-se esse sistema catalítico, variaram de 1,600 a 4,037. Ressalta-se que esses valores de DMM obtidos são normalmente encontrados em polímeros que seguem um mecanismo radicalar, iônico ou a combinação deles.^{63,66} Além disto, em particular para polimerizações via radicais livres, requerem-se temperaturas elevadas, acima de 120 °C, e a utilização de solventes orgânicos, como o benzeno.⁶⁴ Porém os sistemas que foram desenvolvidos neste trabalho não necessitaram de condições mais drásticas como as citadas para a síntese de poliestirenos com essas características, formando materiais poliméricos com produtividade relativamente alta em temperatura próxima a ambiente, como mostrado na **Figura 19**.

As reações de polimerização do estireno, usando o **BMI.Fe₂Cl₇**, ocorrem com temperaturas próximas a 70 °C e, dessa forma, tornam o sistema catalítico mais atrativo e economicamente mais viável, pois os custos relacionados ao(s) dispositivo(s) de aquecimento usados em sistemas industriais, que são requeridos no princípio da polimerização, são (hipoteticamente) diminuídos. Como vantagem adicional, o sistema catalítico desenvolvido nesse trabalho produz poliestirenos com DMMs em torno de 2, valor dificilmente obtido com os sistemas catalíticos clássicos (polimerização radicalar) cujas reações de terminação por combinação predominantemente limitam a DMM em aproximadamente 1,5⁶⁷ e na faixa de temperatura avaliada.⁶⁶

É notório que o sistema catalítico e suas condições reacionais têm influência direta sobre as massas molares médias dos poliestirenos, podendo ser efetivamente utilizados para obtenção de materiais com pesos moleculares médios centrados em valores relativamente diferentes, além de afetarem, também, a dispersão de massa molar.

Os dados experimentais obtidos na **Tabela 7** mostram que esse sistema catalítico pode ser muito promissor, pois se percebe que a massa molar média

do poliestireno pode ser controlada apenas com as condições reacionais, controlando-se fatores como temperatura, concentração do catalisador e adição de suporte reacional. Dessa forma, é possível se obterem materiais poliméricos com propriedades macromoleculares similares às aquelas obtidas dos poliestirenos via reações radicalares convencionais (**Entrada 15**), ou ainda se originarem materiais com propriedades bastante distintas (**Entrada 7 e 10**).

As propriedades dos polímeros das **Entradas 6, 8, 9 e 11** da **Tabela 7** não puderam ser determinadas, pois, durante sua análise no GPC o polímero foi identificado na mesma região que o solvente THF usado para solubilizá-lo, o que inviabilizou a determinação das massas molares e DMMs.

Ao se analisarem os GPCs dos poliestirenos que possuem valores distintos de DMMs, estes podem ser descritos pela distribuição de Flory-Schulz,⁶⁸ em que são descritos números de sítios ativos na reação de polimerização, bem como a fração molar de cada sítio, descrevendo-se assim, a contribuição de cada sítio no meio reacional durante o processo de polimerização.

As **Entradas 1, 3, 4 e 7** da **Tabela 7** podem ser descritas pela distribuição de Flory-Schulz. É notada a influência de LI como suporte reacional nesses processos de polimerizações, pela modificação das propriedades finais dos polímeros sintetizados. As propriedades macromoleculares podem ser controladas de acordo com o sistema catalítico utilizado. Dessa forma, pode-se conseguir poliestireno com uma distribuição de peso molecular bem específica, como, por exemplo, estreitas ou largas, ou ainda, unimodais, bimodais ou multimodais.

Vale se enfatizar que, durante as análises de GPC, não foi possível se recuperar toda a distribuição de massa molar dos polímeros referentes às **Entradas 10, 12 e 13** da **Tabela 7**, de forma que os valores de DMMs apresentados podem não representar o valor real. Como a distribuição de Flory-Schulz não se aplica a materiais poliméricos com DMMs inferiores a 2, a inferência do número de sítios e quantidade de sítios ativos ficou prejudicada.

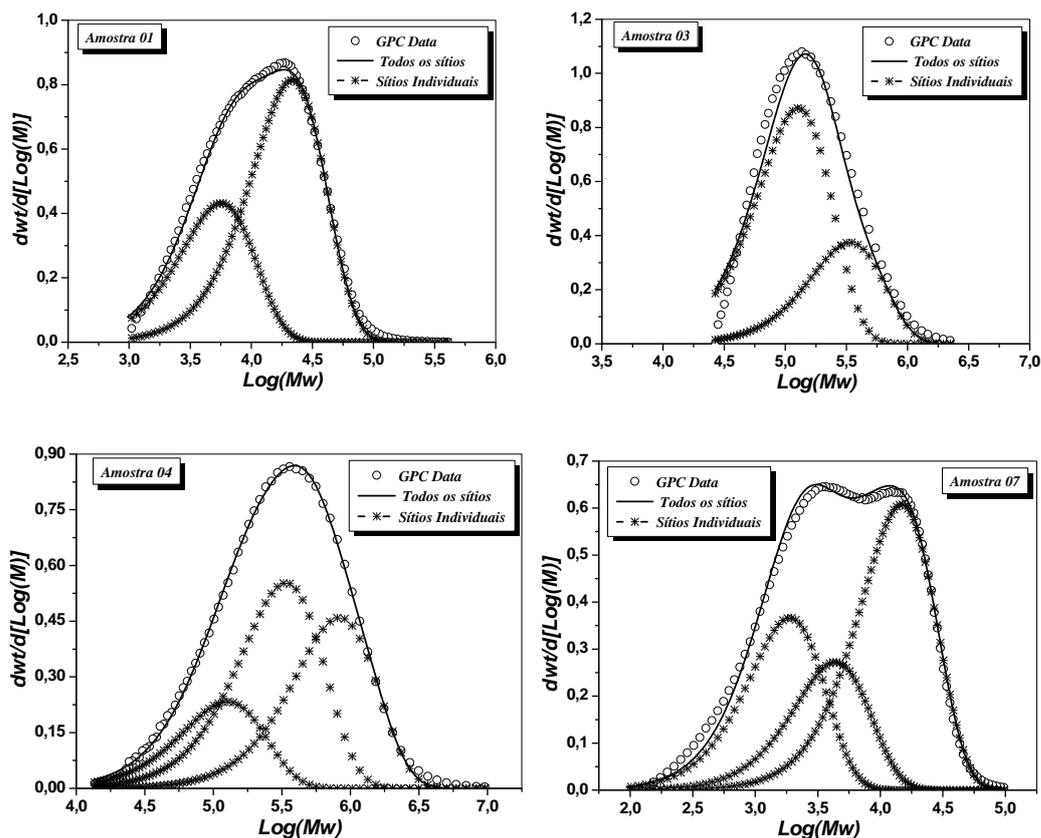


Figura 20. Distribuição dos pesos moleculares dos poliestirenos sintetizados. Condições reacionais da amostra 01: razão molar 2000:1 (mon:cat), 70 °C; amostra 03: razão molar 7000:1 (mon:cat), 70 °C; amostra 04: razão molar 10000:1 (mon:cat), 70 °C e amostra 07: razão molar 1000:1 (mon:cat), 70 °C.

A **Tabela 8** mostra os valores das frações molares de cada sítio ativo que compõe o sistema catalítico. Observa-se que os sistemas catalíticos que compõem as **amostras 1 e 3** possuem dois sítios ativos, ou seja, duas espécies diferentes que geram cadeias poliméricas distintas, enquanto as **amostras 4 e 7** possuem mais sítios catalíticos, mostrando um DMM largo, evidenciando um número maior de cadeias poliméricas diferentes.

Tabela 8. Valores das frações molares dos sistemas catalíticos utilizando-se o líquidos iônico BMI.NTf₂.

Amostra 01			Amostra 03			Amostra 04			Amostra 07		
Sítios	α	q									
1	0,654	0,9904	1	0,301	0,9994	1	0,369	0,9997	1	0,294	0,8959
2	0,346	0,9639	2	0,699	0,9984	2	0,444	0,9994	2	0,218	0,9535
3	-	-	3	-	-	3	0,187	0,9984	3	0,488	0,9860

Igualmente foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos poliestirenos sintetizados. Escolheu-se a **Entrada 5** das **Tabela 4** e **Tabela 5**, para se analisar a morfologia superficial de cada polímero (**Figura 21** e **Figura 22**).

Os poliestirenos sintetizados foram analisados por MEV após a remoção da espécie catalítica **BMI.Fe₂Cl₇** e do LI BMI.NTf₂, atuando como suporte reacional. Observa-se que, após a remoção do solvente (THF) utilizado para solubilizar os polímeros, o empacotamento das cadeias poliméricas ocorreu de forma distinta quando comparado às diferentes condições reacionais.

As reações de polimerizações conduzidas em massa mostraram um empacotamento, após a remoção do THF, em blocos, como mostra a **Figura 21**. Já as reações conduzidas utilizando LI suporte reacional mostrou um empacotamento em camadas como mostra a **Figura 22**.

A adição de LIs como suportes reacionais modifica as características dos polímeros, devido à estabilização que os LIs fazem nos intermediários carregados e, dessa forma, necessitam de um tempo reacional menor. Consequentemente, a adição do monômero à cadeia polimérica ocorre de forma diferente, levando a morfologias distintas (organização das cadeias poliméricas após eliminação do solvente THF).

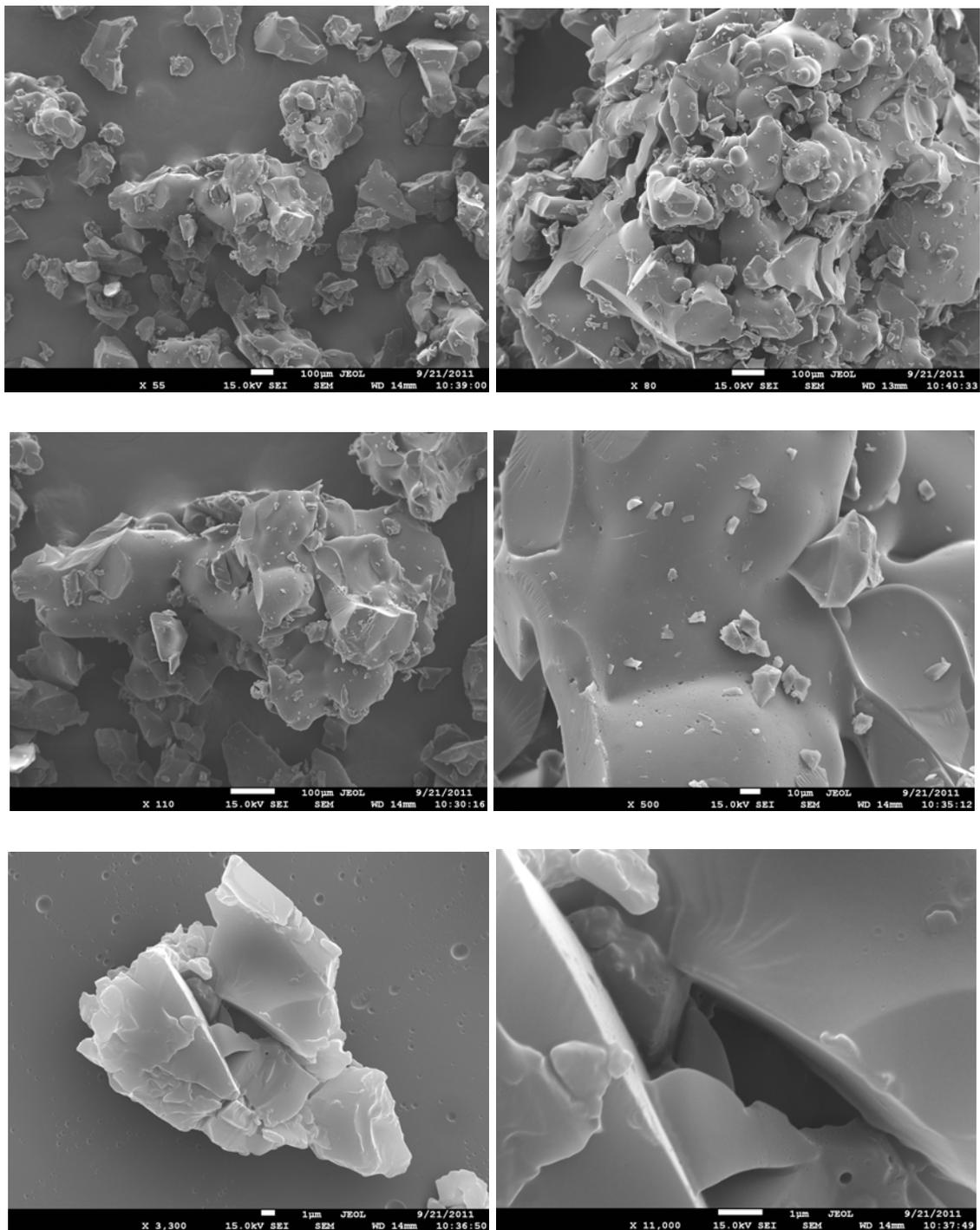


Figura 21. Morfologias do poliestireno. Condições reacionais: razão molar de 1000:1 (mon:cat) e 70°C.

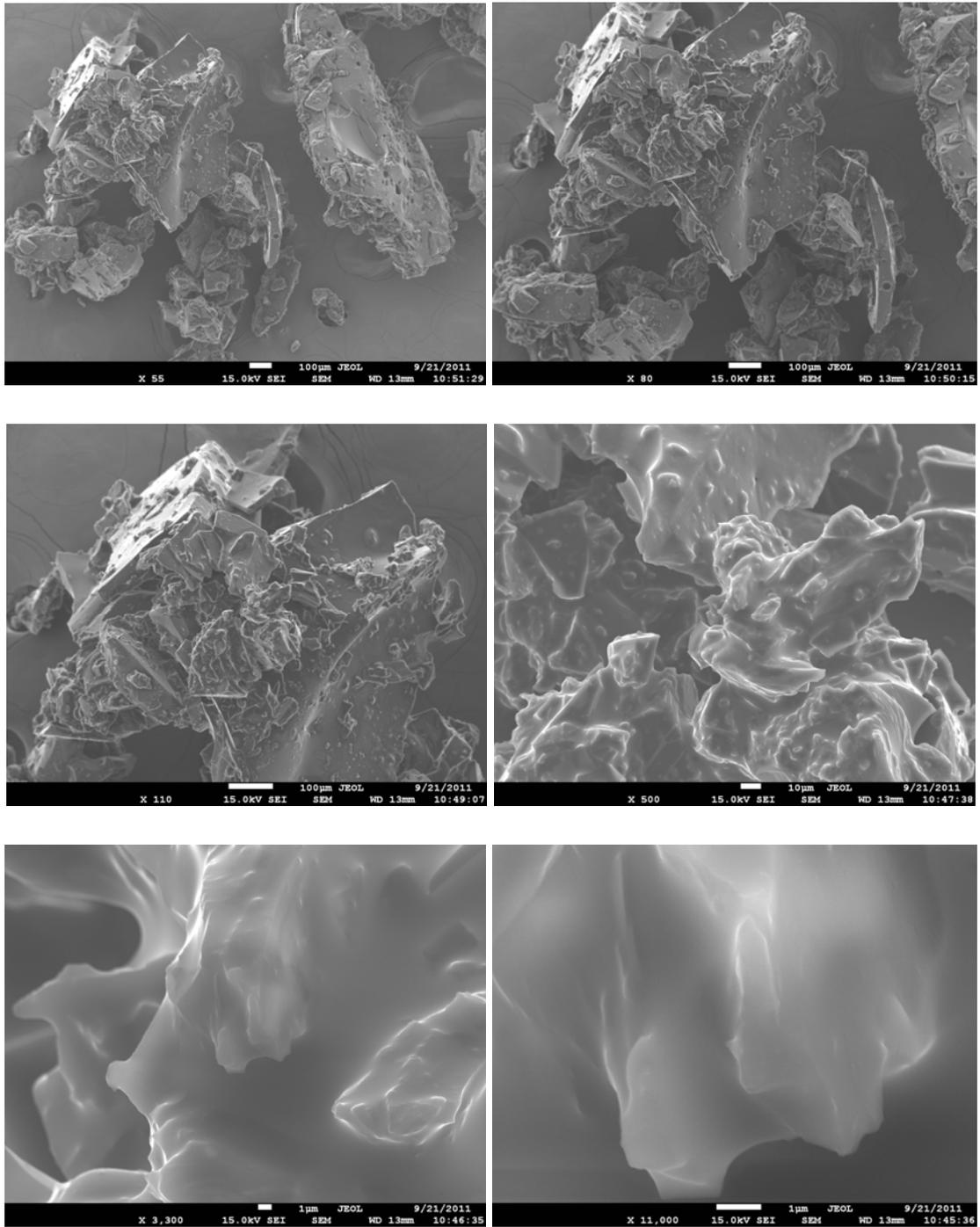


Figura 22. Morfologia do poliestireno. Condições reacionais: razão molar de 1000:1 (mon:cat), 2 mL de BMI.NTf₂ e 70°C.

4. Conclusão

A técnica de ESI-MS permitiu detectar e caracterizar estruturalmente, com muita eficiência, NHCs com etiquetas de cargas negativas. Como essa técnica permite comparar as espécies geradas em solução com essas na fase gasosa, representando-as como se fossem uma “fotografia” das soluções, é correto concluir que há formação de NHCs a partir de soluções próticas contendo LIs.

O LI catalisador **BMI.Fe₂Cl₇** mostrou ser muito eficiente na polimerização do estireno. Tal resultads é bastante promissor, pois mostra o elevado potencial catalítico para a síntese de materiais poliméricos, quando se utilizam novos monômeros vinílicos.

A adição de LIs imidazólios como suporte reacional mostrou um efeito benéfico a esses sistemas poliméricos, pois permitiu a estabilização de intermediários carregados gerados no meio reacional, o que resultou em modificações nas propriedades do polímeros, bem como nas estruturas da cadeia polimérica.

Novos LIs derivados do cátion imidazólio contendo outros metais de transição e novos derivados funcionalizados também deverão ser testados em um futuro próximo. A compreensão da transformação promovida pelo **BMI.Fe₂Cl₇** encontra-se sob investigação e novos dados de ESI-MS serão relatados brevemente.

Referências bibliográficas

- (1) Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123.
- (2) Hurley, F. H.; Wier, T. P. *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 207.
- (3) Niedermeyer, H.; Hallett, J. P.; Villar-Garcia, I. J.; Hunt, P. A.; Welton, T. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7780.
- (4) Liaw, H. J.; Chen, C. C.; Chen, Y. C.; Chen, J. R.; Huang, S. K.; Liu, S. N. *Green Chem.* **2012**, 14, 2001.
- (5) Hallett, J. P.; Welton, T. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3508.
- (6) Dupont, J.; Scholten, J. D. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1780.
- (7) Dupont, J. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 1223.
- (8) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667.
- (9) Ab Rani, M. A.; Brant, A.; Crowhurst, L.; Dolan, A.; Lui, M.; Hassan, N. H.; Hallett, J. P.; Hunt, P. A.; Niedermeyer, H.; Perez-Arlandis, J. M.; Schrems, M.; Welton, T.; Wilding, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 16831.
- (10) Parnham, E. R.; Morris, R. E. *Accounts Chem. Res.* **2007**, 40, 1005.
- (11) Carmichael, A. J.; Earle, M. J. H., J. D.; ; McCormac, P. B.; Seddon, K. R. *Org. Lett.* **1999**, 1, 997.
- (12) Neto, B. A. D.; Ebeling, G.; Goncalves, R. S.; Gozzo, F. C.; Eberlin, M. N.; Dupont, J. *Synthesis-Stuttgart* **2004**, 1155.
- (13) Pilli, R. A.; Robello, L. G.; Camilo, N. S.; Dupont, J.; Lapis, A. A. M.; Neto, B. A. D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 1669.
- (14) Sowmiah, S.; Srinivasadesikan, V.; Tseng, M. C.; Chu, Y. H. *Molecules* **2009**, 14, 3780.
- (15) Yoshizawa, M.; Xu, W.; Angell, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15411.
- (16) Lombardo, M.; Trombini, C. *ChemCatChem* **2010**, 2, 135.
- (17) Dupont, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15, 341.
- (18) Zhong, C.; Sasaki, T.; Jimbo-Kobayashi, A.; Fujiwara, E.; Kobayashi, A.; Tada, M.; Iwasawa, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, 80, 2365.
- (19) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D. *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 373, 1.
- (20) Calo, V.; Nacci, A.; Monopoli, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3791.
- (21) Sebesta, R.; Kmentova, I.; Toma, S. *Green Chemistry* **2008**, 10, 484.
- (22) Calo, V.; Nacci, A.; Monopoli, A. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, 690, 5458.
- (23) Oliveira, F. F. D.; dos Santos, M. R.; Lalli, P. M.; Schmidt, E. M.; Bakuzis, P.; Lapis, A. A. M.; Monteiro, A. L.; Eberlin, M. N.; Neto, B. A. D. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 10140.
- (24) Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Ntai, I.; Davis, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 926.
- (25) Chisholm, D. M.; McIndoe, J. S. *Dalton Trans.* **2008**, 3933.
- (26) Amyes, T. L.; Diver, S. T.; Richard, J. P.; Rivas, F. M.; Toth, K. J. *Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4366.

- (27) Magill, A. M.; Cavell, K. J.; Yates, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8717.
- (28) Vieille-Petit, L.; Luan, X. J.; Mariz, R.; Blumentritt, S.; Linden, A.; Dorta, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1861.
- (29) Sun, F. G.; Sun, L. H.; Ye, S. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 3134.
- (30) Dupont, J. *Química Organometálica: Elementos do Bloco d*; Bookman ed. Porto Alegre, 2005.
- (31) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.
- (32) Pastre, J. C.; Correia, C. R. D. *Quim. Nova* **2008**, 31, 872.
- (33) Herrmann, W. A.; Kocher, C. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1997**, 36, 2162.
- (34) Stang, P. J.; Fisk, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4772.
- (35) Lai, Y. B.; Lee, C. S.; Lin, W. J.; Naziruddin, A. R.; Hwang, W. S. *Polyhedron* **2013**, 53, 243.
- (36) Przyojski, J. A.; Arman, H. D.; Tonzetich, Z. J. *Organometallics* **2013**, 32, 723.
- (37) Clavier, H.; Nolan, S. P. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 841.
- (38) Bezier, D.; Sortais, J. B.; Darcel, C. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 19.
- (39) Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 642.
- (40) Cure, J.; Poteau, R.; Gerber, I. C.; Gornitzka, H.; Hemmert, C. *Organometallics* **2012**, 31, 619.
- (41) Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the transition Metals*; 5^o ed., 2009.
- (42) Herrmann, W. A. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2002**, 41, 1290.
- (43) Jacobsen, H.; Correa, A.; Poater, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 687.
- (44) Myles, L.; Gore, R.; Spulak, M.; Gathergood, N.; Connon, S. J. *Green Chemistry* **2010**, 12, 1157.
- (45) Tomazela, D. M.; Gozzo, F. C.; Ebeling, G.; Livotto, P. R.; Eberlin, M. N.; Dupont, J. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2349.
- (46) Kang, Q.; Zhang, Y. G. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 6715.
- (47) Wang, W. J.; Shao, L. L.; Cheng, W. P.; Yang, J. G.; He, M. Y. *Catal. Commun.* **2008**, 9, 337.
- (48) Mi, X. L.; Luo, S. Z.; Cheng, J. P. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2338.
- (49) Duong, H. A.; Tekavec, T. N.; Arif, A. M.; Louie, J. *Chem. Commun.* **2004**, 112.
- (50) Andrzejewska, E.; Podgorska-Golubska, M.; Stepniak, I.; Andrzejewski, M. *Polymer* **2009**, 50, 2040.
- (51) Lu, J. Y.; F.; Texter, 34, 431 *J. Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 431
- (52) Kubisa, P. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 1333.
- (53) Bondarev, D.; Zednik, J.; Sloufova, I.; Sharf, A.; Prochazka, M.; Pflieger, J.; Vohlidal, J. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2010**, 48, 3073.
- (54) Brown, R. H.; Duncan, A. J.; Choi, J. H.; Park, J. K.; Wu, T. Y.; Leo, D. J.; Winey, K. I.; Moore, R. B.; Long, T. E. *Macromolecules* **2010**, 43, 790.

- (55) Cai, T.; Zhang, H. H.; Guo, Q. H.; Shao, H. L.; Hu, X. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *115*, 1047.
- (56) Guerrero-Sanchez, C.; Erdmenger, T.; Sereda, P.; Wouters, D.; Schubert, U. S. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 9036.
- (57) Minami, H.; Yoshida, K.; Okubo, M. *Macromol. Symp.* **2009**, *281*, 54.
- (58) Park, K.; Ha, J. U.; Xanthos, M. *Polym. Eng. Sci.* **2010**, *50*, 1105.
- (59) Pernak, J.; Walkiewicz, F.; Maciejewska, M.; Zaborski, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 5012.
- (60) Wang, Y. Y.; Jiang, D.; Wang, R.; Dai, L. Y. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2007**, *90*, 69.
- (61) Driller, K. M.; Klein, H.; Jackstell, R.; Beller, M. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2009**, *48*, 6041.
- (62) Neves, J. S.; de Souza, F. G.; Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A. P.; Machado, F. *Macromol. Mater. Eng.* **2011**, *296*, 1107.
- (63) Kubisa, P. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2005**, *43*, 4675.
- (64) Minami, H.; Yoshida, K.; Okubo, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 567.
- (65) Pinto, A. C.; Lapis, A. A. M.; da Silva, B. V.; Bastos, R. S.; Dupont, J.; Neto, B. A. D. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5639.
- (66) Pantano, I. A. G.; Asteasuain, M.; Diaz, M. F.; Sarmoria, C.; Brandolin, A. *Macromol. React. Eng.* **2011**, *5*, 243.
- (67) GONÇALVES, O. H. Florianópolis, março de 2003.
- (68) Fortuny, M.; Nele, M.; Melo, P. A.; Pinto, J. C. *Macromol. Theory Simul.* **2004**, *13*, 355.