

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

**LÍQUIDOS IÔNICOS FUNCIONALIZADOS COM
ÂNIONS CARBOXILATOS: MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA
ABSORÇÃO DE CO₂ E CATÁLISE DE REAÇÕES DE CICLOADIÇÃO**

Nathália Marcolin Simon

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, julho de 2013.

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

NATHÁLIA MARCOLIN SIMON

**LÍQUIDOS IÔNICOS FUNCIONALIZADOS COM
ÂNIONS CARBOXILATOS: MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA
ABSORÇÃO DE CO₂ E CATÁLISE DE REAÇÕES DE CICLOADIÇÃO**

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

Prof. Dr. Jairton Dupont
Orientador

Porto Alegre, julho de 2013.

ÍNDICE GERAL

LISTA DE ABREVIATURAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABELAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1 INTRODUÇÃO	01
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS	03
2.1.1 Líquidos iônicos funcionalizados com ânions carboxilatos	03
2.2 ABSORÇÃO DE CO₂ COM LÍQUIDOS IÔNICOS	05
2.2.1 Absorção de CO₂ com líquidos iônicos 1,3-dialquilimidazólios com ânions carboxilatos	07
2.3 REAÇÕES DE CICLOADIÇÃO DE CO₂ A EPÓXIDOS CATALISADAS POR LÍQUIDOS IÔNICOS	08
3 OBJETIVOS	12
4 PARTE EXPERIMENTAL	13
4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	13
4.2 SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÔNICOS COM ÂNIONS I⁻, Br⁻, Cl⁻ e CH₃SO₃⁻	13
4.3 SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÔNICOS FUNCIONALIZADOS COM ÂNIONS CARBOXILATOS	13

4.4 CÉLULA DE EQUILÍBRIO	20
4.4.1 Cálculos para determinação da fração molar de CO₂ absorvida	21
4.5 REAÇÕES DE CICLOADIÇÃO	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1 ABSORÇÃO DE CO₂	23
5.1.1 Influência da cadeia aniônica do líquido iônico na absorção	23
5.1.2 Influência da cadeia catiônica do líquido iônico na absorção	26
5.1.3 Mecanismo de absorção	28
5.2 REAÇÕES DE CICLOADIÇÃO	32
5.2.1 Efeito das condições de reação na atividade catalítica	32
5.2.2 Efeito da utilização de diferentes catalisadores	33
5.2.3 Efeito da metodologia empregada	37
6 CONCLUSÕES	39
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40
8 ANEXOS	45

LISTA DE ABREVIATURAS

[benzoatoCF₃]: *o*-trifluormetilbenzoato

[bmim]: 1-butil-3-metilimidazólio

[bmmim]: 1-butil-2,3-dimetilimidazólio

COSY: *correlation spectroscopy*

[33dimetilbutirato]: 3,3-dimetilbutirato

[emim]: 1-etil-3-metilimidazólio

[H-malonato]: hidrogeno malonato

HMBC: *heteronuclear multiple bond correlation*

[hmim]: 1-hexil-3-metilimidazólio

HMQC: *heteronuclear multiple quantum correlation*

[ipmim]: 1-isopentil-3-metilimidazólio

LIs: líquidos iônicos

[2metilbutirato]: 2-metilbutirato

[3metilbutirato]: 3-metilbutirato

[npmim]: 3-metil-1-neopentilimidazólio

[NTf₂]: bis(trifluorometilsulfonil)imidato

[omim]: 1-octil-3-metilimidazólio

[prolina]: prolinato

RMN: ressonância magnética nuclear

TGA: análise termogravimétrica

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: (a) Gases do efeito estufa emitidos em 2004 e (b) emissão de CO ₂ por setor em 2010.	01
Figura 2: Mecanismo de absorção de CO ₂ com acetato de 1,3-dialquilimidazólio.	07
Figura 3: Reação de cicloadição de CO ₂ a epóxidos.	08
Figura 4: Mecanismos genéricos propostos para a reação de carbonatação de epóxidos.	10
Figura 5: Mecanismo proposto para reação de carbonatação de epóxidos catalisada por compostos do tipo 1,3-dissubstituídos imidazólios-2-carboxilatos.	11
Figura 6: Esquema de síntese dos líquidos iônicos.	14
Figura 7: Célula de equilíbrio.	21
Figura 8: Resultados de absorção de CO ₂ a 25 °C e 10 bar para líquidos iônicos do tipo 1-butil-3-metilimidazólios funcionalizados com ânions derivados de ácidos monocarboxílicos.	23
Figura 9: Equilíbrios de absorção para líquidos iônicos com ânions carboxilatos de cadeia aberta.	24
Figura 10: Resultados de absorção de CO ₂ a 25 °C e 10 bar para líquidos iônicos do tipo 1-butil-3-metilimidazólios funcionalizados com ânions derivados de ácidos dicarboxílicos.	26
Figura 11: Resultados de absorção de CO ₂ a 25 °C e 10 bar para líquidos iônicos do tipo 1,3-dialquilimidazólios com ânions [trimetilacetato] e [33dimetilbutirato].	27
Figura 12: Equilíbrios de absorção para líquidos iônicos do tipo 1,3-dialquilimidazólios com ânions [trimetilacetato] e [33dimetilbutirato].	28
Figura 13: Gráfico para determinação da entalpia de absorção para [npmim][trimetilacetato].	29
Figura 14: Isoterma de absorção para [npmim][trimetilacetato] a 25 °C.	30

- Figura 15:** Espectro de ^{13}C RMN obtido a partir do estudo *in situ* da absorção de CO_2 em [bmim][acetato], a 25°C e 10 bar. 31
- Figura 16:** Espectro de ^{13}C RMN obtido a partir do estudo *in situ* da absorção de CO_2 em [bmim][3,3-dimetilbutirato], a 25°C e 10 bar. 31
- Figura 17:** Possíveis subprodutos da reação de carbonatação do óxido de estireno. 35

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Viscosidade, temperatura de decomposição (Td) e densidade para líquidos iônicos do tipo 1,3-dialquilimidazólios convencionais e funcionalizados com ânions carboxilatos.	04
Tabela 2: Resultados da literatura para cicloadição de CO ₂ a epóxidos.	09
Tabela 3: Constante de dissociação ácida em água para ânions que compõem os líquidos iônicos carboxilatos.	25
Tabela 4: Efeito das condições de reação na cicloadição de CO ₂ em óxido de estireno catalisada por [bmim][Br].	33
Tabela 5: Resultados da reação de carbonatação do óxido de estireno com diversos catalisadores 1,3-dialquilimidazólios.	34
Tabela 6: Resultados da reação de carbonatação do óxido de estireno utilizando diferentes metodologias.	37

RESUMO

Esta dissertação propõe a aplicação de líquidos iônicos imidazólios funcionalizados com ânions carboxilatos como absorvedores de CO₂ e também como catalisadores em reações de cicloadição deste mesmo gás a epóxidos.

Os testes de absorção foram realizados em uma célula de equilíbrio a 25 °C e 10 bar. Os resultados indicaram que os líquidos iônicos com ânions carboxilatos têm elevada afinidade por CO₂, atingindo frações molares superiores aquelas obtidas por outros não funcionalizados. Estudos de ¹³C RMN e ensaios isotérmicos sugeriram que os altos valores alcançados são consequência de um processo de quimissorção. Além disso, verificou-se que a absorção foi favorecida pelo uso de líquidos iônicos formados por cátions e ânions de cadeias extensas e volumosas.

A reação de cicloadição de CO₂ em óxido de estireno teve os parâmetros temperatura, tempo e quantidade de catalisador inicialmente investigados. Foram avaliados também os efeitos da utilização de catalisadores estruturalmente distintos. Quando líquidos iônicos com ânions halogenados foram empregados, mesmo a baixas pressões, quando comparadas às condições encontradas na literatura, obteve-se elevados valores de conversão e seletividade. Entretanto, os líquidos iônicos com ânions carboxilatos levaram a conversões menores, além de favorecerem a formação de subprodutos.

ABSTRACT

This work proposes the application of ionic liquids with imidazolium functionalized carboxylate anions as absorbents of CO₂ and as catalysts in cycloaddition reactions of the same gas with epoxides.

The absorption tests were performed using a static pressure apparatus at 25 °C under 10 bar. The results indicated that the ionic liquids with carboxylate anions have high affinity for CO₂, reaching higher molar fractions than those obtained with other non-functionalized. ¹³C NMR studies and isothermal tests suggested that the high values achieved are a consequence of a chemisorption process. Furthermore, it was found that absorption was favored by the use of both cations and anions with extended and bulky chain.

The reaction condition parameters as temperature, time and amount of catalyst for the cycloaddition of CO₂ with styrene oxide has been initially investigated. We also evaluated the effects of using catalysts structurally distinct. When ionic liquids with halogenated anions were employed, even at low pressures, we obtained high values of conversion and selectivity compared to the conditions found in the literature. However, ionic liquids with carboxylate anions led to lower conversions and favored the formation of by-products.

1 INTRODUÇÃO

Mudanças climáticas são alterações na média e/ou variabilidade nas propriedades do clima e que persistem por um longo período. Nesse sentido, tem se destacado nos últimos anos a elevação da temperatura do ar, com consequente diminuição da extensão das geleiras e aumento no nível e na temperatura das águas oceânicas. Esses fenômenos vêm sendo associados à presença excessiva de gases do efeito estufa na atmosfera, em especial o dióxido de carbono (Figura 1a).¹ A Agência Internacional de Energia aponta que em 2010 foram lançadas 31 Gt deste gás, um crescimento de 44% em 20 anos. A geração de eletricidade e calor, através da queima de combustíveis fósseis como carvão e gás natural, é o setor responsável pelas maiores emissões (Figura 1b).^{2,3}

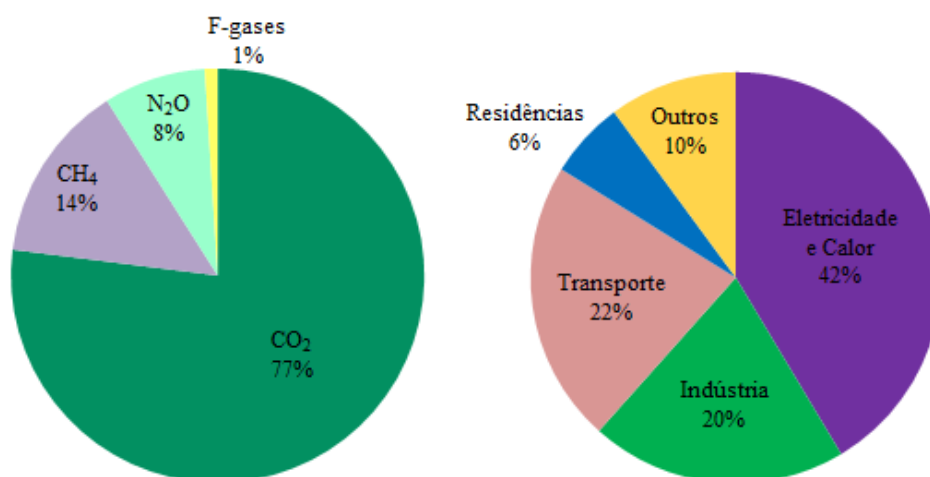


Figura 1: (a) Gases do efeito estufa emitidos em 2004¹ e (b) emissão de CO₂ por setor em 2010².

A utilização de fontes renováveis de energia é um importante meio de redução dessas emissões, entretanto as possibilidades existentes atualmente não são capazes de substituir completamente os combustíveis fósseis. Assim, ganham espaços as tecnologias relacionadas à captura e fixação química e física do CO₂.^{4,5}

Os métodos de captura são aqueles que antecedem o armazenamento geológico e/ou oceânico do gás. O mais utilizado atualmente envolve o uso de soluções aquosas de aminas, que apesar de eficiente apresenta desvantagens que elevam os custos de produção, como perdas de solvente por volatilidade e alta temperatura necessária para

sua regeneração.⁶ Em relação à fixação química, que busca agregar valor comercial ao gás, destacam-se a síntese da ureia, responsável pela reutilização de gigatoneladas anuais de CO₂,⁴ e em menor escala a formação de carbonatos cíclicos, através da cicloadição deste gás a epóxidos, reação que exige a presença de catalisadores e o uso de elevadas pressões.⁷

Neste contexto, a participação dos líquidos iônicos (LIs) em ambas as tecnologias, objetivando a minimização dos problemas citados em cada uma delas, tem sido investigada com regularidade nos últimos anos.

No presente trabalho, foram sintetizados LIs imidazólios funcionalizados com ânions derivados de ácidos carboxílicos para aplicação na absorção de CO₂ e na catálise de reações de carbonatação de óxido de estireno. No primeiro caso, os diferentes absorvedores foram comparados a fim de verificar a influência da estrutura desses LIs nas frações molares de CO₂ absorvidas. No segundo, depois de estabelecidas as condições ideais de reação, foram estudados os efeitos da cadeia do ânion carboxilato e da metodologia empregada na atividade catalítica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos iônicos (LIs) podem ser definidos como eletrólitos líquidos em temperaturas inferiores a 100 °C compostos inteiramente por íons.^{8,9} Entre os cátions que podem formar um LI, o mais utilizado é do tipo imidazólio.^{10,11} Para os ânions, os mais comuns são os fluorados como bis(trifluorometilsulfonil)imidato [NTf₂], hexafluorofosfato [PF₆] e tetrafluorborato [BF₄].^{12,13}

Algumas propriedades podem ser atribuídas a maior parte dos LIs, como pressão de vapor negligenciável e alta estabilidade térmica e química.^{8,9} Entretanto, as inúmeras combinações possíveis entre cátions e ânions lhes conferem uma vasta gama de características. Nesse sentido, a síntese direcionada de LI para fins de aplicação em áreas específicas como catálise, síntese orgânica e desenvolvimento de novos materiais é uma tendência atual. A presença de grupos funcionais ligados às cadeias carbônicas de seus íons, por exemplo, tem sido vista como uma opção para incorporação de determinadas propriedades ao LI.¹⁴ A funcionalização do cátion é mais comum e a adição de grupos aminas, álcoois e tióis, entre outros, já foram estudadas,^{14,15} porém LIs funcionalizados através de seus ânions são menos frequentes.¹⁶

2.1.1 Líquidos iônicos funcionalizados com ânions carboxilatos

Os ânions carboxilatos são bases conjugadas dos ácidos carboxílicos que possuem carga negativa deslocalizada através do grupo CO₂⁻.¹² Os primeiros registros da utilização como ânion de um LI datam de 1960, na síntese do salicilato de colina como analgésico e anti-inflamatório.¹⁷ Mais recentemente, nos anos 90, Carlin *et al.* estudaram as propriedades eletroquímicas do benzoato de 1-etil-3-metilimidazólio¹⁸, enquanto Quinn e *et al.* patentearam um método de absorção de CO₂ com um acetato de alquilimidazólio.¹⁹ Desde então, novos LIs têm sido sintetizados com os mais variados carboxilatos mono e dipróticos.

As propriedades desses LIs ainda não foram suficientemente exploradas e os poucos estudos encontrados estão voltados, principalmente, para o entendimento da influência da extensão da cadeia do ânion nas suas características. Dados relativos à

viscosidade, temperatura de decomposição e densidade para diferentes LIs carboxilatos e, para fins de comparação, LIs convencionais (não funcionalizados), são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Viscosidade, temperatura de decomposição (Td) e densidade para líquidos iônicos do tipo 1,3-dialquilimidazólios convencionais e funcionalizados com ânions carboxilatos.

Líquido Iônico	Viscosidade (mPa.s)	Td ^b (°C)	Densidade (g.mL ⁻¹)	Ref.
[bmim][formiato]	139 ^a	-	1,07	20,21
[bmim][acetato]	289 ^a (393)	-	1,05	20,21,22
[bmim][propionato]	326 ^a	-	1,03	20,21
[bmim][butirato]	364 ^a	-	1,03	20,21
[emim][acetato]	-	492	-	23
[emim][butirato]	-	511	-	23
[bmim][NTf ₂]	69	439	1,44	24
[bmim][BF ₄]	219	349	1,20	24
[bmim][PF ₆]	450	403	1,37	24

Dados de viscosidade e densidade a 25 °C. ^aDados de viscosidade a 30°C. ^bTemperatura de decomposição *onset*.

A comparação entre os diferentes LIs do tipo [bmim] mostra que a estrutura do ânion tem grande influência sobre a viscosidade. Observa-se também que essa propriedade apresenta maiores valores quando associada a ânions carboxilatos de maior cadeia carbônica. Esse comportamento pode ser associado a um aumento nas forças de van der Waals, que crescem com adição de mais carbonos à cadeia.²⁵ Além disso, vale lembrar que a viscosidade é um dos principais obstáculos para o uso dos LIs em diversas aplicações, e para os funcionalizados não é diferente. O [bmim][acetato] a 25 °C, por exemplo, pode ser até 2000 vezes mais viscoso do que um solvente orgânico comum.^{26,27} Assim, para uso industrial, alguns autores sugerem a mistura de água e/ou outros solventes.^{28,29}

Os LIs carboxilatos também exibem elevadas temperaturas de decomposição, em geral acima de 450 °C, mais estáveis termicamente do que os LIs convencionais [bmim][NTf₂], [bmim][BF₄] e [bmim][PF₆].^{23,24}

Um aumento da densidade é verificado quando há crescimento da massa molar da cadeia aniônica, para LIs convencionais de mesmo cátion.^{24,30} Entretanto, a adição de grupos CH₂ na cadeia alquílica de LIs, tanto de cátions quanto de ânions, leva a um aumento no volume molar e queda na densidade. O mesmo comportamento é observado para LIs carboxilatos, já que essa propriedade decresce de forma que [bmim][formiato] > [bmim][acetato] > [bmim][propionato].²⁰

LIs do tipo alquilimidazólios com ânions carboxilatos apresentam ainda basicidade classificada como moderada quando comparada a outros LIs com mesmo cátion e ânions bissulfato e hidróxido, por exemplo.³¹ Essa propriedade também varia com a constituição da cadeia carbônica. Wu *et al.* estudaram a basicidade de alguns LIs através do parâmetro β da equação de Kamlet-Taft³² e verificaram que ela diminui de [bmim][butirato] > [bmim][propionato] > [bmim][acetato]. Tal comportamento é devido ao efeito indutivo elétron-doador provocado pela adição de metilas. Já a presença de grupos elétron-retiradores como carboxilas diminui a basicidade do LI, o que explica os menores valores de β para [bmim][H-succinato] e [bmim][H-malonato], por exemplo, em comparação com os demais citados.³³

As características acima descritas permitem que esses LIs sejam aplicados principalmente como solventes de gases³⁴ e de carboidratos como lignoceluloses,^{23,35} e catalisadores básicos.³⁶

2.2 ABSORÇÃO DE CO₂ COM LÍQUIDOS IÔNICOS

As causas e consequências do excesso de CO₂ na atmosfera são temas amplamente discutidos no meio acadêmico. Uma das maneiras encontradas para minimizar esse problema é a captura do gás diretamente na fonte emissora para posterior armazenamento em formações geológicas e/ou oceânicas. Entre as tecnologias industrialmente utilizadas na atualidade para captura de CO₂, é possível citar o uso de

ⁱ A equação de Kamlet-Taft foi desenvolvida para estabelecer uma escala para os mais variados solventes, a partir de parâmetros como habilidade doadora de hidrogênio α , habilidade aceptora de hidrogênio β , dipolaridade-polarizabilidade π^* , e o fator de correção δ .

membranas poliméricas, carvão ativo, zeólitas e principalmente soluções aquosas de aminas.¹

O emprego de misturas de aminas para captura do gás, que ocorre através de uma quimissorção envolvendo a formação de carbamatos, apresenta algumas desvantagens como a alta energia requerida para dessorção, formação de subprodutos corrosivos, elevada taxa de evaporação e insuficiente capacidade de absorção.⁶ Os inconvenientes citados elevam os custos de produção, em vista disso alternativas ao uso de aminas tem sido investigadas.

A partir dos anos 90 observou-se um acentuado crescimento nas pesquisas para o uso de LIs na captura de CO₂.^{28,37,38} A alta estabilidade, não volatilidade e elevada capacidade de absorção são características vantajosas frente às aminas.²⁸

O mecanismo proposto para explicar a absorção física em LIs convencionais sugere que as moléculas de gás se difundem em espaços livres da estrutura desses compostos, formados a partir das diferentes interações Coulombianas entre seus íons.³⁸ Acredita-se também que tanto cátions quanto ânions exercem influência sobre a fisissorção, porém em diferentes magnitudes.

O cátion deve desempenhar um papel secundário e longas cadeias laterais podem contribuir apenas para um pequeno crescimento na solubilidade, a partir do aumento do “volume livre” no interior do LI. Tal comportamento foi observado por Blanchard *et al.*, mesmo a altas pressões, e por Aki *et al.*, quando utilizaram imidazólios com diferentes cadeias alquílicas e encontraram solubilidades na ordem [omin] > [hmim] > [bmim].^{39,40} Outros resultados sugerem que modificar a natureza do cátion entre imidazólio e piridínio também não gera alterações relevantes nos valores de absorção.⁴¹

Entretanto, variar o ânion pode mudar significativamente os resultados, por isso ele é visto como um fator dominante para a dissolução de CO₂. Alguns autores acreditam em uma interação ácido-base de Lewis entre o íon negativo e o CO₂, onde o primeiro age como base e o segundo como ácido.^{40,42} Entre os LIs convencionais, sabe-se que a solubilidade do CO₂ cresce de forma que [NO₃] < [BF₄] ≈ [PF₆] < [NTf₂]. Verificou-se também que ânions fluorados são mais eficientes que os demais devido às mesmas interações ácido-base de Lewis, entre o flúor e o elétron-deficiente átomo de carbono do CO₂, e entre os oxigênios do CO₂ e prótons ácidos do LI.^{37,40}

Apesar de LIs convencionais apresentarem capacidade de absorção comparável a outros absorvedores, é possível aumentar essa habilidade em até três vezes pela introdução de caráter básico na sua estrutura.²⁸ Sendo assim, e conhecendo a forte

influência dos ânions na absorção de CO₂, a funcionalização desses íons negativos é um meio interessante de potencializar a ação dos LIs.

2.2.1 Absorção de CO₂ com líquidos iônicos 1,3-dialquilimidazólios funcionalizados com ânions carboxilatos

Um dos primeiros tipos de LIs funcionalizados testados para absorção de CO₂ foi um acetato de alquilimidazólio, na patente de Quinn *et al.* anteriormente citada.¹⁹

Mais recentemente, com mesma finalidade e mesmos íons envolvidos, pode-se citar os trabalhos de Yokozeki *et al.*⁴³ e Blath *et al.*⁴⁴ Ambos verificaram que LIs 1,3-dialquilimidazólios com ânions carboxilatos, em geral, apresentam resultados de absorção superiores quando comparados aos LIs convencionais. No primeiro caso, quando doze LIs do tipo 1-butil-3-metilimidazólio fizeram parte de um estudo com ânions variados, entre eles nove carboxilatos, sete apresentaram os melhores valores de solubilidade.⁴³ O mesmo comportamento foi observado pelo segundo grupo de pesquisadores citados. As constantes de Henry dos LIs com ânions [BF₄], [NTf₂], [B(CN)₄] e [CF₃SO₃] investigados por eles apresentaram solubilidade de até uma ordem de magnitude maior quando comparados aos carboxilatos.⁴⁴

Tais resultados podem ser explicados através do mecanismo das reações entre CO₂ e um LI com ânion carboxilato. É unânime entre os pesquisadores que a absorção nestes casos se dá através de quimissorção, com a formação da espécie 1,3-dialquilimidazólio-2-carboxilato.⁴⁴⁻⁴⁷ Maginn foi o primeiro a sugerir a ideia da formação de um carbeno pela desprotonação do C2 do imidazólio,⁴⁵ e mais recentemente Holloczki *et al.* isolaram o imidazólio-2-ilideno em presença de ácido acético a 423 K e 1 MPa (Figura 2).⁴⁸ Já Besnard *et al.* propuseram um mecanismo concertado em duas etapas com a presença de uma espécie transiente CO₂-carbeno, a partir de resultados obtidos por RMN.⁴⁷

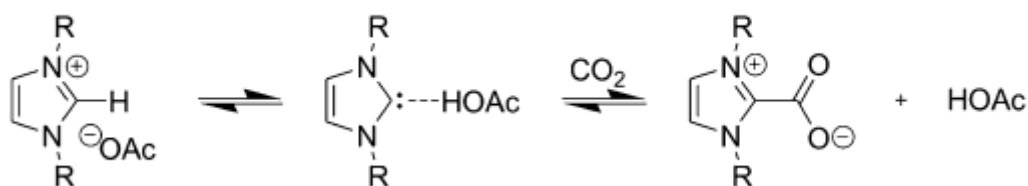


Figura 2: Mecanismo de absorção de CO₂ com acetato de 1,3-dialquilimidazólio.⁴⁸

Conhecendo o mecanismo, foi constatada a importância da basicidade do ânion que compõe o LI para a desprotonação do C2 do anel imidazólio. Assim, alguns pesquisadores passaram a investigar a relação entre a basicidade dos carboxilatos e os resultados de absorção do CO₂. Blath *et al.*, por exemplo, realizaram dois ciclos de absorção/dessorção com os LIs [emim][acetato], [emim][trimetilacetato], [emim][lactato] e [emim][benzoato]. Os pK_B desses ânions em meio aquoso seguiram a ordem [lactato] > [benzoato] > [acetato] > [trimetilacetato]. As frações molares de CO₂ dissolvido no segundo ciclo cresceram nessa mesma ordem, conforme era esperado. Já na primeira absorção, [emim][acetato] apresentou melhor resultado que [emim][trimetilacetato], o que pode ser explicado por um possível impedimento estérico provocado pelas metilas do segundo ânion. Os autores destacaram também a necessidade de uma etapa a mais de aquecimento para dessorção total do [emim][acetato], o que pode indicar uma ligação mais forte entre este e o CO₂.⁴⁴ Os resultados de Shiflett *et al.*, ao comparar as absorções de [emim][acetato] (pK_B do ânion = 9,24) e [emim][trifluoroacetato] (pK_B do ânion = 13,77) encontrando um valor 15 vezes menor para o segundo LI, reafirmam a relevância da característica básica do íon negativo para absorção.⁴⁹

2.3 REAÇÕES DE CICLOADIÇÃO DE CO₂ A EPÓXIDOS CATALISADAS POR LÍQUIDOS IÔNICOS

Uma das tecnologias disponíveis para fixação química do abundante dióxido de carbono é a sua cicloadição a epóxidos para a formação de carbonatos cíclicos (Figura 3). Essa reação agrega valor comercial ao gás já que os carbonatos formados têm ampla aplicabilidade, podendo ser usados como precursores de policarbonatos e poliuretanos, solvente eletrólitos em baterias de lítio, solvente orgânico, aditivo em combustíveis, reagente na indústria farmacêutica, entre outros.⁵⁰

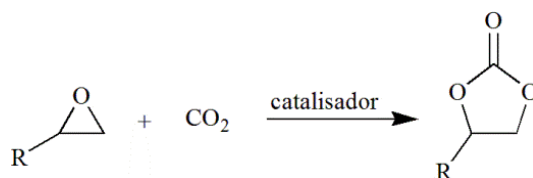


Figura 3: Reação de cicloadição de CO₂ a epóxidos.

Os substratos mais utilizados nesta reação são os óxidos de etileno e de propileno, muito mais reativos que outros como óxido de estireno e de ciclohexeno quando testados nas mesmas condições.⁵¹

Muitos tipos de catalisadores têm sido investigados para uso nessas reações, entre eles óxidos e sais metálicos,^{52,53} complexos de metais de transição,⁵⁴ polímeros funcionais,⁵⁵ sais de amônio quaternários⁵⁶ e líquidos iônicos.^{56,57}

Os primeiros estudos envolvendo LIs como catalisadores para a cicloadição de CO₂ a epóxidos são de Peng e Deng. Os pesquisadores encontraram maiores valores de atividade para o cátion imidazólio do que para o piridínio. Quanto aos ânions, a atividade decresceu de forma que [BF₄] > [Cl] > [PF₆] (Tabela 2, entradas 1-3).⁵⁷

Tabela 2: Resultados da literatura para cicloadição de CO₂ a epóxidos.

Entrada	Substrato/ Catalisador	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Rendimento	Ref.
1	Óxido de propileno/ [bmim][Cl] ^a	6	110	20	64	57
2	Óxido de propileno/ [bmim][PF ₆] ^b	6	110	20	11	57
3	Óxido de propileno/ [bmim][BF ₄] ^b	6	110	25	80	57
4	Óxido de estireno/ [bmim][Cl] ^c	2	80	140	100	7
5	Óxido de estireno/ [bmim][Cl] ^d	1	80	140	6	7

^a1 mol % de catalisador. ^b1,5 mol% de catalisador. ^c2,3 mol% de LI e 1,15 mol% cocatalisador ZnBr₂. ^d2,3 mol% de catalisador.

Alguns grupos optaram pela adição de um cocatalisador, em geral um ácido de Lewis, para a formação do carbonato cíclico desejado. Kim *et al.* mostraram que ZnBr₂ pode aumentar a atividade de catalisadores [bmim][Br] e [bmim][Cl] na reação com óxido de propileno e de etileno.⁵⁸ O cocatalisador também pode favorecer a reação com substratos menos reativos como o óxido de estireno, que em geral necessita de maior pressão de CO₂, tempo de reação e temperatura, como mostraram Arai *et al.* (Tabela 2, entrada 4 e 5).^{59,7}

Outra metodologia recorrente é o uso de CO₂ supercrítico. Kawanami *et al.* utilizaram esse recurso com catalisadores do tipo tetrafluorborato de

1,3-dialquilimidazólio, observando que o gás nessas condições favorece a reação de carbonatação.⁶⁰

LIs do tipo imidazólio funcionalizado também se mostraram eficientes catalisadores para essas reações. Sun *et al.* utilizaram o brometo de 1-(2-hidroxi-etil)-3-metilimidazólio para carbonatação de óxido de propileno. Os bons resultados obtidos em condições brandas podem ser explicados pela coordenação do hidrogênio da hidroxila ao oxigênio do epóxido, permitindo a polarização da ligação C-O e favorecendo a abertura do anel.⁶¹ A presença de carboxila no substituinte do imidazólio parece ter o mesmo efeito sobre a reação.⁶² Não foram encontrados na literatura trabalhos que fizessem uso de LIs funcionalizados com ânions carboxilatos para essas reações.

Dois mecanismos genéricos são sugeridos para explicar a reação de cicloadição de CO₂ a epóxidos com o uso de catalisadores não metálicos (Figura 3) e ambos são dependentes da natureza dos íons que compõem o catalisador. O primeiro envolve o ataque nucleofílico do epóxido pelo ânion, seguido da adição de dióxido de carbono e fechamento do anel do carbonato (Figura 4a). No segundo, recomendado para ânions mais volumosos, a interação entre o epóxido e o ânion é mais fraca; assim, o íon negativo interage inicialmente com o CO₂ para a formação um carboxilato, e esta espécie abrirá o epóxido; a seguir ocorre a ciclização do intermediário e formação do produto final (Figura 4b).⁶³

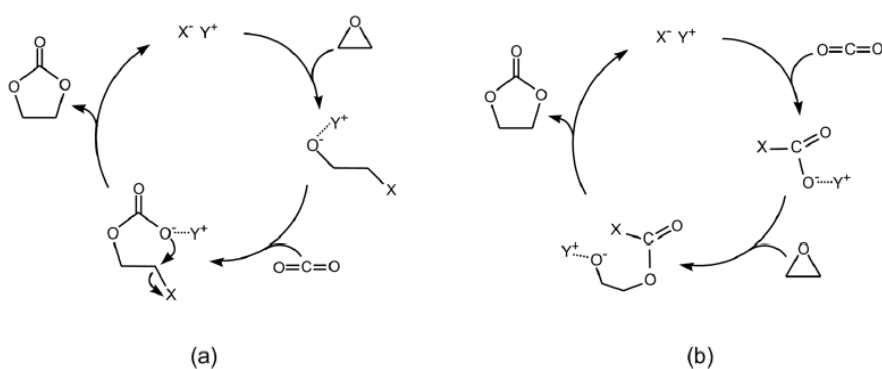


Figura 4: Mecanismos genéricos propostos para a reação de carbonatação de epóxidos.⁶³

Um mecanismo específico para reações catalisadas por 1,3-dissubstituídos imidazólios-2-carboxilatos foi proposto por Zhou *et al.* (Figura 5).⁶⁴ Esses compostos

foram previamente sintetizados para então comporem a reação com óxido de propileno e por isso a presença de um ânion suficientemente básico para desprotonar o C2 do imidazólio não foi necessária. No entanto, acredita-se que as mesmas espécies são formadas durante a absorção de CO₂ por LIs com ânions carboxilatos (Figura 2), assim o esquema sugerido na Figura 5 também poderia explicar a cicloadição catalisada por esses LIs.

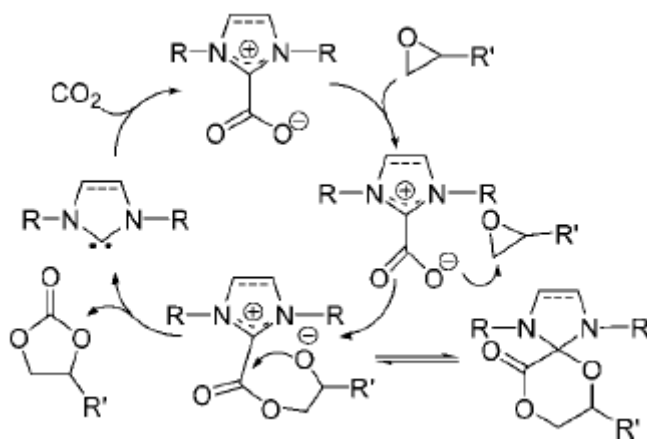


Figura 5: Mecanismo proposto para reação de carbonatação de epóxidos catalisada por compostos do tipo 1,3-dissubstituídos imidazólios-2-carboxilatos.⁶⁴

3 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é investigar a participação de líquidos iônicos funcionalizados com ânions carboxilatos em processos de captura de CO₂ e também em reações de carbonatação de óxido de estireno.

Para isso, foram sintetizados líquidos iônicos constituídos por cátions imidazólios e ânions derivados de ácidos mono e dicarboxílicos. Na primeira parte da dissertação, eles foram comparados entre si a fim de verificar a influência da estrutura de seus íons nas frações molares de CO₂ absorvidas. Na segunda parte, suas propriedades catalíticas foram testadas nas reações de carbonatação e avaliadas com base na constituição da cadeia carbônica dos ânions carboxilatos, sob condições previamente estudadas.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

As análises de RMN foram realizadas nos espectrômetros Varian Inova 300 MHz, Varian 400 MHz e Agilent 500 MHz, utilizando CDCl_3 ou D_2O como solvente. A resina empregada para troca aniônica foi a Amberlite IRA-400 (OH). Para a determinação da densidade, foram utilizados uma camisa termostaticada e um balão volumétrico de 1 mL. O 1-metilimidazol utilizado foi previamente destilado e os demais reagentes não sofreram processos de purificação.

4.2 SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÔNICOS COM ÂNIONS I^- , Br^- , Cl^- e CH_3SO_3^-

Os LIs iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio $[\text{bmim}][\text{I}]$,⁶⁵ brometo de 1-butil-3-metilimidazólio $[\text{bmim}][\text{Br}]$,⁶⁵ brometo de 1,2-dimetilbutilimidazólio $[\text{bmmim}][\text{Br}]$,⁶⁶ cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio $[\text{bmim}][\text{Cl}]$,⁶⁵ cloreto de 1,2-dimetilbutilimidazólio $[\text{bmmim}][\text{Cl}]$,⁶⁶ metanossulfonato de 1-isopentil-3-metilimidazólio $[\text{ipmim}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ ⁶⁷ e metanossulfonato de 1-metil-3-neopentilimidazólio $[\text{npmim}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ ⁶⁷ foram sintetizados conforme descrição da literatura. Estes LIs foram caracterizados por ^1H RMN. Os quatro últimos citados são precursores dos LIs com ânions carboxilatos e foram utilizados em suas sínteses.

4.3 SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÔNICOS FUNCIONALIZADOS COM ÂNIONS CARBOXILATOS

Os LIs com ânions carboxilados foram obtidos de acordo com procedimentos encontrados na literatura (Figura 6).^{33,68} A resina de troca aniônica foi previamente preparada com uma solução de NaOH 1 mol.L^{-1} e o processo monitorado com uma solução aquosa de AgNO_3 . Quando a troca de ânions cloreto por hidróxido estava completa, o precipitado de AgCl não foi mais observado. Soluções aquosas a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dos LIs precursores foram preparadas e passadas através de uma coluna contendo a resina, efetuando-se assim a troca dos ânions cloreto e metanossulfonato por ânions hidroxila. Às soluções aquosas obtidas foram adicionados os ácidos carboxílicos

previamente selecionados. Após agitação, as soluções aquosas foram concentradas no evaporador rotatório e os produtos secos no vácuo com agitação vigorosa e aquecimento a 80 °C por dois dias. Os LIs foram obtidos com rendimentos acima de 90%.

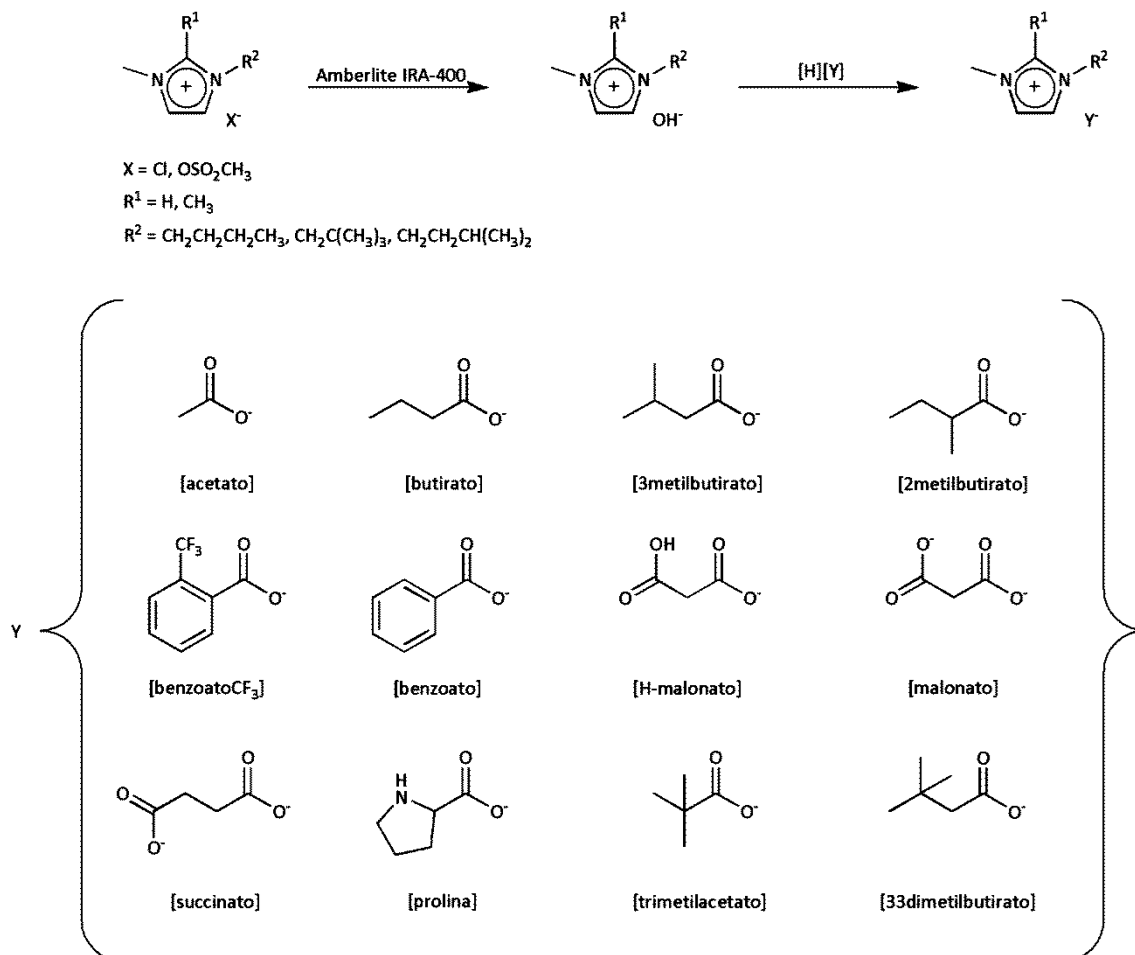
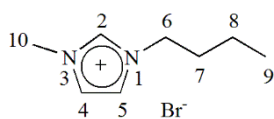


Figura 6: Esquema de síntese dos líquidos iônicos.

Os LIs sintetizados foram caracterizados por análises de ¹H RMN e ¹³C RMN, o último para compostos inéditos na literatura (Anexos 1 a 20). Análises complementares de COSY, HMQC e HMBC também foram realizadas.

[bmim][Br]

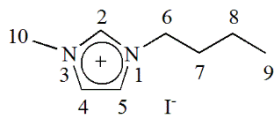


Brometo de 1-butil-3-metilimidazólio.

Massa molar: 219,12 g.mol⁻¹. Líquido viscoso incolor.

¹H RMN (400 MHz - CDCl₃) δ ppm 0,93-1,00 (m, 3H⁹); 1,35-1,46 (m, 2H⁸); 1,91-1,98 (m, 2H⁷); 4,16 (s, 3H¹⁰); 4,41 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H⁶); 7,79 (t, *J* = 1,7 Hz, 1H⁵); 7,86 (t, *J* = 1,7 Hz, 1H⁴); 10,19 (s, 1H²).

[bmim][I]

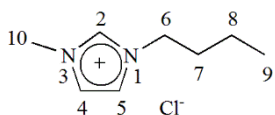


Iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio.

Massa molar: 266,12 g.mol⁻¹. Líquido viscoso amarelo.

¹H RMN (400 MHz - CDCl₃) δ ppm 0,96-0,99 (m, 3H⁹); 1,37-1,46 (m, 2H⁸); 1,92- 1,99 (m, 2H⁷); 4,16 (s, 3H¹⁰); 4,40 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H⁶); 7,73 (d, *J* = 1,5 Hz, 1H⁵); 7,77 (d, *J* = 1,5 Hz, 1H⁴); 9,81 (s, 1H²).

[bmim][Cl]

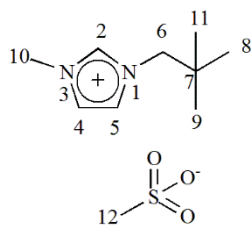


Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

Massa molar: 174,67 g.mol⁻¹. Sólido branco.

¹H RMN (300 MHz - D₂O) δ ppm 0,89 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H⁹); 1,22-1,35 (m, 2H⁸); 1,77-1,87 (m, 2H⁷); 3,86 (s, 3H¹⁰); 4,17 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H⁶); 7,40 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H⁵); 7,45 (d, *J* = 2,0 Hz, 1H⁴).

[npmim][CH₃SO₃]

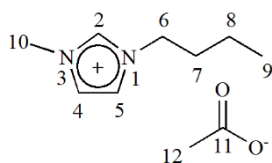


Metanossulfonato de 1-metil-3-neopentilimidazólio

Massa molar: 248,34 g.mol⁻¹. Sólido amarelo.

¹H RMN (400 MHz - CDCl₃) δ ppm 1,02 (s, 3H⁸, 3H⁹, 3H¹¹); 2,79 (s, 3H¹²); 4,07 (s, 2H⁶); 4,09 (s, 3H¹⁰); 7,16 (s, 1H⁵); 7,29 (s, 1H⁴); 9,95 (s, 1H²).

[bmim][acetato]

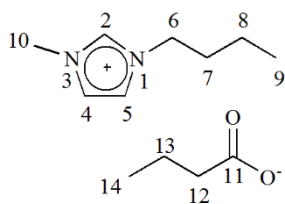


Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio

Massa molar: 198,26 g.mol⁻¹. Líquido viscoso incolor.

¹H RMN (500 MHz - CDCl₃) δ ppm 0,97 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H⁹); 1,33-1,41 (m, 2H⁸); 1,83-1,89 (m, 2H⁷); 1,97 (s, 3H¹²); 4,05 (s, 3H¹⁰); 4,29 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H⁶); 7,24 (s, 1H⁵); 7,30 (s, 1H⁴); 11,08 (s, 1H²). D₂₅ °C: 1,06 g.mL⁻¹.

[bmim][butirato]

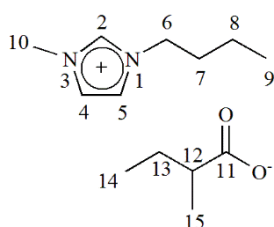


Butirato de 1-butil-3-metilimidazólio

Massa molar: 226,32 g.mol⁻¹. Líquido viscoso incolor.

¹H RMN (500 MHz - CDCl₃) δ ppm 0,91-0,97 (m, 3H⁹, 3H¹⁴); 1,34-1,41 (m, 2H⁸); 1,58-1,66 (m, 2H¹³); 1,82-1,91 (m, 2H⁷); 2,26 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H¹²); 4,08 (s, 3H¹⁰); 4,30 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H⁶); 7,40 (s, 1H⁵); 7,51 (s, 1H⁴); 10,18 (s, 1H²). D₂₅ °C: 1,05 g.mL⁻¹.

[bmim][2metilbutirato]

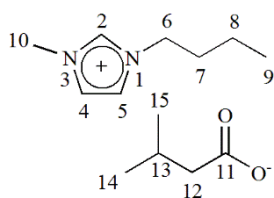


2-metilbutirato de 1-butil-3-metilimidazólio

Massa molar: 240,34 g.mol⁻¹. Líquido viscoso incolor.

¹H RMN (400 MHz - CDCl₃) δ ppm 0,88-0,97 (m, 3H⁹, 3H¹⁴); 1,07 (d, *J* = 7,0 Hz, 3H¹⁵); 1,30-1,40 (m, 2H⁸, 1H¹³); 1,61-1,72 (m, 1H¹³); 1,81-1,88 (m, 2H⁷); 2,12-2,21 (m, 1H¹²); 4,04 (s, 3H¹⁰); 4,28 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H⁶); 7,33 (s, 2H⁵); 7,45 (s, 2H⁴); 10,79 (s, 1H²). ¹³C RMN (101 MHz - CDCl₃) δ ppm 12,5(C^{14ou9}); 13,4 (C^{9ou14}); 18,3 (C¹⁵); 19,5 (C⁸); 28,1 (C¹³); 32,2 (C⁷); 36,3 (C¹⁰); 45,1 (C¹²); 49,6 (C⁶); 121,2 (C⁵); 122,9 (C⁴); 140,2 (C²); 183,5 (C¹¹). D₂₅ °C: 1,02 g.mL⁻¹.

[bmim][3metilbutirato]

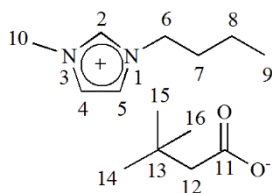


3-metilbutirato de 1-butil-3-metilimidazólio

Massa molar: 240,34 g.mol⁻¹. Líquido viscoso incolor.

¹H RMN (400 MHz - CDCl₃) δ ppm 0,85-0,90 (m, 3H⁹, 3H¹⁴, 3H¹⁵); 1,25-1,34 (m, 2H⁸), 1,74-1,84 (m, 2H⁷), 1,96-2,05 (m, 2H¹², 1H¹³); 4,10 (s, 3H¹⁰), 4,23 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H⁶), 7,35 (s, 1H⁵), 7,46 (s, 1H⁴), 10,39 (s, 1H²). ¹³C RMN (101 MHz - CDCl₃) δ ppm 13,4 (C⁹), 19,5 (C⁸), 23,0 (C¹⁴, C¹⁵), 25,9 (C¹³), 32,2 (C⁷), 36,3 (C¹⁰), 45,8 (C¹²), 49,6 (C⁶), 121,3 (C⁵), 123,0 (C⁴), 138,4 (C²); 179,8 (C¹¹).

[bmim][33dimetilbutirato]

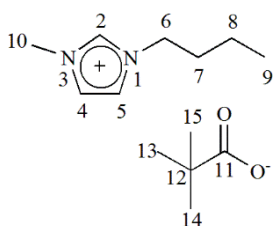


3,3-dimetilbutirato de 1-butil-3-metilimidazólio

Massa molar: 254,37 g.mol⁻¹. Líquido viscoso incolor.

¹H RMN (400 MHz - CDCl₃) δ ppm 0,95 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H⁹); 1,06 (s, 3H¹⁴, 3H¹⁵, 3H¹⁶); 1,32-1,43 (m, 2H⁸); 1,86 (qp, *J* = 7,4 Hz, 2H⁷); 2,14 (s, 2H¹²); 4,07 (s, 3H¹⁰); 4,30 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H⁶); 7,31 (s, 1H⁵); 7,42 (s, 1H⁴); 11,29 (s, 1H²). ¹³C RMN (101 MHz - CDCl₃) δ ppm 13,3 (C⁹); 19,3 (C⁸); 30,1 (C¹³); 30,2 (C¹⁴, C¹⁵, C¹⁶); 32,1 (C⁷); 36,1 (C¹⁰); 49,4 (C⁶); 53,4 (C¹²), 121,2 (C⁵); 122,9 (C⁴); 140,3 (C²) 178,9 (C¹¹).

[bmim][trimetilacetato]

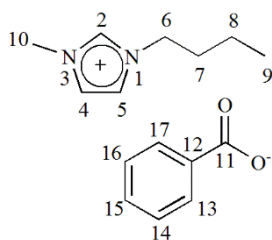


Trimetilacetato de 1-butil-3-metilimidazólio.

Massa molar: 240,34 g.mol⁻¹. Líquido viscoso incolor.

¹H RMN (300 MHz - CDCl₃) δ ppm 0,95 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H⁹); 1,19 (s, 3H¹³, 3H¹⁴, 3H¹⁵); 1,31-1,43 (m, 2H⁸); 1,80-1,90 (m, 2H⁷); 4,07 (s, 3H¹⁰); 4,30 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H⁶); 7,13 (d, *J* = 1,9 Hz, 1H⁵); 7,17 (d, *J* = 1,9 Hz, 1H⁴).

[bmim][benzoato]

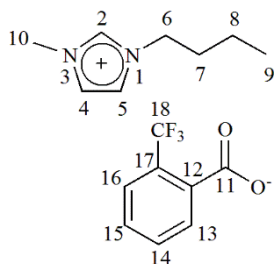


Benzoato de 1-butil-3-metilimidazólio

Massa molar: 260,33 g.mol⁻¹. Líquido viscoso incolor.

¹H RMN (400 MHz - CDCl₃) δ ppm 0,80 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H⁹); 1,13-1,22 (m, 2H⁸); 1,62-1,69 (m, 2H⁷); 3,91 (s, 3H¹⁰); 4,08 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H⁶); 7,16 (s, 1H⁵); 7,25-7,33 (m, 1H⁴, 1H¹⁴, 1H¹⁵, 1H¹⁶); 7,98 (d, *J* = 1,2 Hz, 1H^{13ou17}); 8,00 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H^{17ou13}); 10,17 (s, 1H²).
D₂₅ °C: 1,11 g.mL⁻¹.

[bmim][benzoatoCF₃]

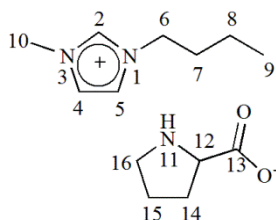


o-trifluormetilbenzoato de 1-butil-3-metilimidazólio.

Massa molar: 328,33 g.mol⁻¹. Líquido viscoso incolor.

¹H RMN (400 MHz - CDCl₃) δ ppm 0,92 (t, *J* = 7,3 Hz, 3H⁹); 1,27-1,39 (m, 2H⁸); 1,77-1,87 (m, 2H⁷); 4,03 (s, 3H¹⁰); 4,24 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H⁶); 7,19 (s, 1H⁵) 7,26-7,32 (m, 1H⁴, 1H¹⁴); 7,45 (t, *J* = 7,3 Hz, 1H¹⁵); 7,54 (d, *J* = 7,3 Hz, 1H¹⁶); 7,61 (d, *J* = 7,3 Hz, 1H¹³); 10,86 (s, 1H²). ¹³C RMN (101 MHz - CDCl₃) δ ppm 13,3 (C⁹); 19,3 (C⁸); 31,9 (C⁷); 36,0 (C¹⁰); 49,4 (C⁶); 120,5 (C¹⁸); 121,4 (C⁵); 123,1 (C¹⁸); 123,2 (C⁴); 124,8 (C¹⁷); 125,1 (C¹⁷); 125,3 (q, *J* = 4 Hz, C¹⁶); 125,4 (C¹⁷); 125,5 (C¹⁸); 125,7 (C¹⁷); 126,9 (C¹⁴); 128,0 (C¹³); 128,6 (C¹⁸); 131,4 (C¹⁵); 140,0 (C²); 142,3 (q, *J* = 4 Hz, C¹²); 173,1 (C¹¹). D₂₅ °C: 1,20 g.ml⁻¹.

[bmim][prolina]

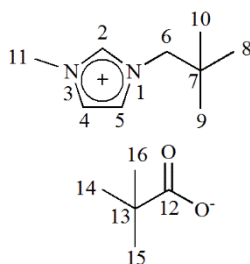


Prolinato de 1-butil-3-metilimidazólio.

Massa molar: 253,34 g.mol⁻¹. Líquido viscoso amarelo.

¹H RMN (400 MHz - CDCl₃) δ ppm 0,95 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H⁹); 1,28-1,43 (m, 2H⁸); 1,59-1,78 (m, 2H¹⁵); 1,78-1,93 (m, 2H⁷, 1H¹⁴); 2,10 (m, 1H¹⁴); 2,80 (s, 1H¹⁶); 3,10 (s, 1H¹⁶); 3,55 (s, 1H¹²); 4,05 (s, 3H¹⁰); 4,29 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H⁶); 7,35 (s, 1H⁵); 7,45 (s, 1H⁴); 10,80 (s, 1H²). D₂₅ °C: 1,10 g.ml⁻¹.

[nppmim][trimetilacetato]

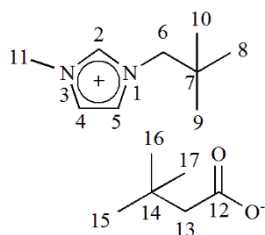


Trimetilacetato de 3-metil-1-neopentilimidazólio

Massa molar: 254,37 g.mol⁻¹. Sólido amarelo.

¹H RMN (500 MHz - CDCl₃) δ ppm 0,99 (s, 3H⁸, 3H⁹, 3H¹⁰); 1,18 (s, 3H¹⁴, 3H¹⁵, 3H¹⁶); 4,09 (d, *J* = 6,9 Hz, 2H⁶, 3H¹¹); 7,09 (s, 1H⁵); 7,23 (s, 1H⁴); 11,17 (s, 1H²). ¹³C RMN (125,7 MHz - CDCl₃) δ ppm 27,0 (C⁸, C⁹, C¹⁰); 28,6 (C¹⁴, C¹⁵, C¹⁶); 32,2 (C⁷); 36,4 (C¹¹); 39,6 (C¹³); 60,8 (C⁶); 122,6 (C⁵); 122,9 (C⁴); 139,9 (C²); 185,0 (C¹²).

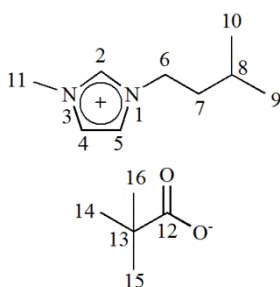
[npmim][33dimetilbutirato] 3,3-dimetilbutirato de 3-metil-1-neopentilimidazólio



Massa molar: 268,97 g.mol⁻¹. Sólido amarelo

¹H RMN (500 MHz - CDCl₃) δ ppm 1,00 (s, 3H⁸, 3H⁹, 3H¹⁰); 1,06 (s, 3H¹⁵, 3H¹⁶, 3H¹⁷); 2,14 (s, 2H¹³); 4,09 (d, *J* = 4,2 Hz, 2H⁶, 3H¹¹); 7,08 (s, 1H⁵); 7,19 (s, 1H⁴); 11,20 (s, 1H²). ¹³C RMN (125,7 MHz - CDCl₃) δ ppm 27,1 (C⁸,C⁹,C¹⁰); 30,2 (C¹⁵,C¹⁶, C¹⁷); 30,3 (C¹⁴); 32,3 (C⁷); 36,5 (C¹¹); 52,6 (C¹³); 61,0 (C⁶); 121,9 (C⁵); 122,6 (C⁴); 141,7 (C²); 178,9 (C¹²).

[ipmim][trimetilacetato]

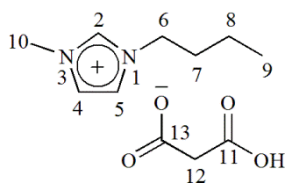


Trimetilacetato de 1-isopentil-3-metilimidazólio

Massa molar: 254,37 g.mol⁻¹. Sólido amarelo.

¹H RMN (500 MHz - CDCl₃) δ ppm 0,96 (d, *J* = 6,6 Hz, 3H⁹, 3H¹⁰); 1,18 (s, 3H¹⁴, 3H¹⁵, 3H¹⁶); 1,59-1,66 (m, 1H⁸); 1,74-1,79 (m, 2H⁷); 4,07 (s, 3H¹¹); 4,20 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H⁶); 7,17 (s, 1H⁵); 7,24 (s, 1H⁴); 11,41 (s, 1H²). ¹³C RMN (125,7 MHz - CDCl₃) δ ppm 22,2 (C⁹, C¹⁰); 25,5 (C⁸); 28,8 (C¹⁴, C¹⁵, C¹⁶); 36,3 (C¹¹); 38,9 (C⁷); 39,6 (C¹³); 48,2 (C⁶); 121,2 (C⁵); 123,2 (C⁴); 139,2 (C²); 184,9 (C¹²).

[bmim][H-malonato]

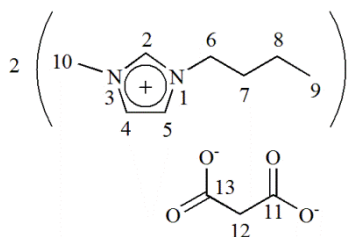


Hidrogeno malonato de 1-butyl-3-metilimidazólio.

Massa molar: 241,26 g.mol⁻¹. Líquido viscoso incolor.

¹H RMN (500 MHz - CDCl₃) δ ppm 0,97 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H⁹); 1,34-1,41 (m, 2H⁸); 1,85-1,91 (m, 2H⁷); 3,11 (s, 2H¹²); 4,03 (s, 3H¹⁰); 4,26 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H⁶), 7,34 (s, 1H⁵); 7,38 (s, 1H⁴); 9,96 (s, 1H²).

[bmim]₂[malonato]

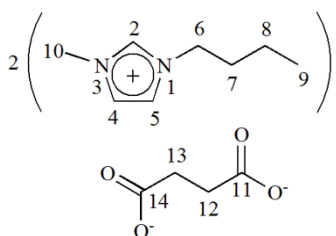


Malonato de di(1-butil-3-metilimidazólio).

Massa molar: 380,48 g.mol⁻¹. Líquido viscoso incolor.

¹H RMN (400 MHz - CDCl₃) δ ppm 0,93 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H⁹); 1,30-1,40 (m, 2H⁸); 1,81-1,89 (m, 2H⁷); 3,17 (s, 2H¹²); 4,07 (s, 3H¹⁰); 4,31 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H⁶), 7,34 (s, 1H⁵); 7,49 (s, 1H⁴); 10,95 (s, 1H²). ¹³C RMN (125,7 MHz - CDCl₃) δ ppm 13,2 (C⁹); 19,2 (C⁸); 31,9 (C⁷); 36,0 (C¹⁰); 49,3 (C⁶, C¹²); 121,2 (C⁵); 123,0 (C⁴); 139,8 (C²); 177,6 (C¹¹, C¹³).

[bmim]₂[succinato]

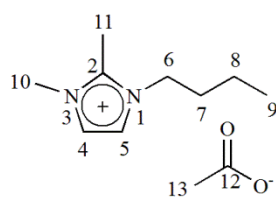


Succinato de di(1-butil-3-metilimidazólio).

Massa molar: 394,26 g.mol⁻¹. Líquido viscoso incolor.

¹H RMN (500 MHz - D₂O) δ ppm 0,94 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H⁹); 1,29-1,37 (m, 2H⁸); 1,84-1,89 (m, 2H⁷); 2,42 (s, 2H¹², 2H¹³); 3,91 (s, 3H¹⁰); 4,21 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H⁶), 7,44 (s, 1H⁵); 7,39 (s, 1H⁴); 8,72 (s, 1H²). ¹³C RMN (125,7 MHz - D₂O) δ ppm 12,5 (C⁹); 18,7 (C⁸); 31,2 (C⁷); 34,2 (C¹², C¹³); 35,4 (C¹⁰); 49,2 (C⁶); 122,1 (C⁵); 123,4 (C⁴); 135,8 (C²); 182,1 (C¹¹, C¹⁴).

[bmmim][acetato]



Acetato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio.

Massa molar: 212,29 g.mol⁻¹. Sólido amarelo.

¹H RMN (500 MHz - CDCl₃) δ ppm 0,96 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H⁹); 1,34-1,41 (m, 2H⁸); 1,75-1,81 (m, 2H⁷); 1,87 (s, 2H¹³); 2,73 (s, 3H¹¹); 3,97 (s, 3H¹⁰); 4,16 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H⁶), 7,50 (d, *J* = 1,9 Hz, 1H⁵); 7,79 (d, *J* = 1,9 Hz, 1H⁴).

4.4 CÉLULA DE EQUILÍBRIO

Uma célula de equilíbrio foi utilizada para determinação da fração molar de CO₂ absorvida pelos diferentes líquidos iônicos sintetizados. O aparato é constituído por um reservatório de gás, com capacidade para 78,72 mL, e um reator, com capacidade para

18,06 mL, ambos de aço, imersos em um banho de água termostaticado. As pressões de gás no reservatório e no reator foram medidas por transdutores (Figura 7). Uma massa de LI, tipicamente entre 0,3 e 0,5 g, foi pesada no reator contendo uma barra magnética para agitação. Este foi fechado e conectado ao restante do aparato, que foi evacuado por 4 horas. Em seguida, certa pressão de CO₂ foi introduzida no reservatório e então transferida para o reator. O experimento segue por aproximadamente 20 h. Este procedimento foi repetido para todos os LIs com ânions carboxilatos, em diversas pressões relativas e temperaturas.



Figura 7: Célula de equilíbrio.

4.4.1 Cálculos para determinação da fração molar de CO₂ absorvida

Para determinação da fração molar de CO₂ absorvida por cada LI deste trabalho, foi necessária a utilização de alguns procedimentos matemáticos, realizados através de um programa desenvolvido em projetos anteriores do Laboratório de Catálise Molecular da UFRGS (LAMOCA).

Inicialmente, os dados de pressão acumulados no *software* foram transformados em volume molar \bar{V} através da equação de Beattie e Bridgeman:^{69,70}

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

A , B e R' são funções do volume molar e da temperatura:

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

E A_0 , B_0 , a , b e c são constantes empíricas que dependem da natureza do gás.

O volume molar \bar{V} , quando relacionado ao volume do reator, gera o número de mols livres de CO_2 no decorrer do experimento. A diferença entre os valores de mols livres iniciais e mols livres no equilíbrio resultou no número de mols de gás absorvido $n\text{CO}_2$. Considerou-se ainda os mols de LI contidos no reator $n\text{LI}$. A partir desses valores, foi possível calcular a fração molar de CO_2 absorvida através da expressão:

$$x_{abs} = \frac{n\text{CO}_2}{n\text{CO}_2 + n\text{LI}} \quad (2)$$

4.5 REAÇÕES DE CICLOADIÇÃO

As reações de cicloadição foram feitas em um reator de aço contendo um copo de teflon, sob agitação com uma barra magnética e imersão em um banho de silicone termostaticado. Foram realizadas purgas de vácuo e argônio antes da adição de CO_2 ao reator. Para realização dessas reações, três métodos diferentes foram empregados:

- *Método A:*⁷¹ o epóxido e o LI foram introduzidos no reator e este foi pressurizado com CO_2 .

- *Método B:* em uma primeira etapa foi realizada uma pré-absorção de CO_2 no LI a temperatura constante por 20 horas; a segunda etapa consistiu na adição de substrato para dar continuidade à reação por mais 4 horas, com (*método B1*) ou sem (*método B2*) adição extra de 5 bar de CO_2 .

- *Método C:*⁷² o reator contendo o LI e o substrato foi alimentado com CO_2 a pressão constante, em um processo de semi-batelada.

No término de cada reação, o reator foi resfriado e o gás remanescente removido lentamente. As técnicas foram realizadas para diferentes LIs, e em pressões relativas, temperaturas, tempos e relação substrato/LI variados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ABSORÇÃO DE CO₂

Na primeira etapa deste trabalho foram selecionados alguns ânions carboxilatos que pudessem apresentar diferentes características básicas para compor os LIs do tipo [bmim]. Em seguida, outros dois cátions, [npmim] e [ipmim] foram escolhidos para síntese e utilização nesta investigação.

As condições de absorção (25 °C e 10 bar) foram estabelecidas em projetos anteriores em parceria com a Petrobrás, a Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul e a Universidade Nova de Lisboa.

5.1.1 Influência da cadeia aniônica do líquido iônico na absorção

Inicialmente foram testados nove LIs com cátion [bmim] e ânions derivados de ácidos monocarboxílicos. As frações molares encontradas estão ilustradas na Figura 8.

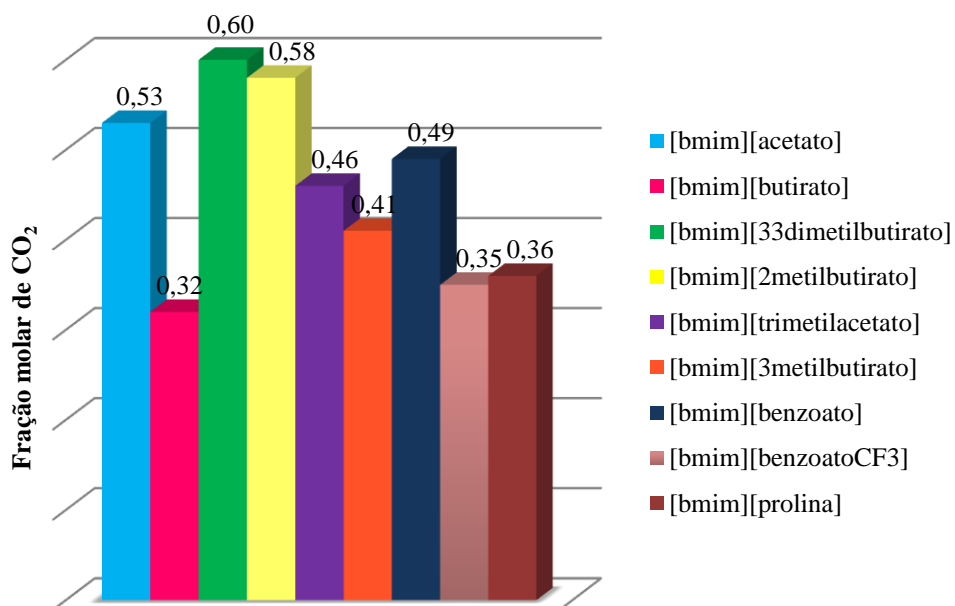


Figura 8: Resultados de absorção de CO₂ a 25 °C e 10 bar para líquidos iônicos do tipo 1-butil-3-metilimidazólios funcionalizados com ânions derivados de ácidos monocarboxílicos.

Neste grupo, os dois LIs com ânion de cadeia aberta e não ramificada [bmim][acetato] e [bmim][butirato], atingiram frações molares de 0,53 e 0,32, respectivamente. Observou-se, neste caso, que a cadeia menos extensa favoreceu a absorção, mesmo sendo ela menos básica (Tabela 3, entradas 1 e 2). Além disso, o expressivo valor encontrado para o [bmim][acetato] reafirmou a notoriedade que ele apresenta em diversos estudos sobre absorção de CO₂. Verificou-se também que a presença de ramificações na cadeia do ânion elevou a quantidade de gás absorvido pelos LIs. Assim, [bmim][33dimetilbutirato] alcançou a maior fração molar deste grupo, 0,60, seguido de 0,58 para [bmim][2metilbutirato], 0,46 para [bmim][trimetilacetato] e 0,41 para [bmim][3metilbutirato]. Tais resultados podem estar associados à presença de cavidades para acomodação das moléculas de CO₂, formadas entre os íons do LI e favorecidas por cadeias extensas e ramificadas.³⁸ Ainda sobre este grupo de LIs, observou-se que o [bmim][trimetilacetato], apesar de ter o ânion mais básico entre os demais acima citados (Tabela 3, entradas 3-6), não apresentou o desempenho mais significativo. Tal observação também foi feita por Blath *et al.*⁴⁴ e pode ser atribuída a um impedimento estérico causado pelo volume das três metilas.

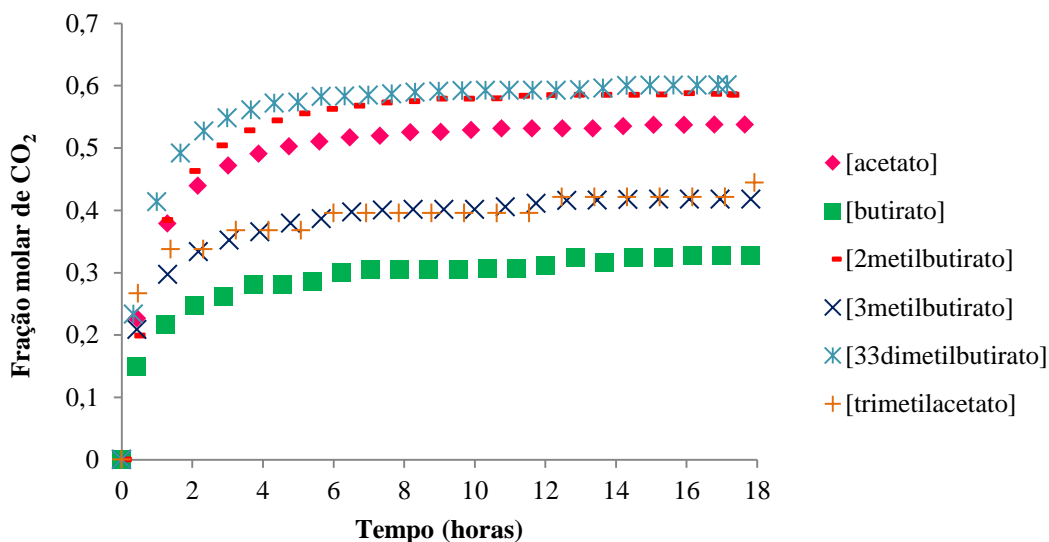


Figura 9: Equilíbrios de absorção para líquidos iônicos com ânions carboxilatos de cadeia aberta.

Apesar de mostrarem diferentes afinidades por CO₂, resultando em distintas frações molares, os LIs pertencentes a este grupo apresentaram semelhantes tempos de equilíbrio, como mostra a Figura 9. Este comportamento pode ser atribuído a

similaridades nas propriedades viscosidade e capacidades de difusão, conforme sugeriram Wang *et al.* e Randin *et al.*^{73,74} Da mesma forma, a comparação entre [bmim][acetato] (393 x 10⁻³ Pa.s; 10 h) e [bmim][NTf₂] (45 x 10⁻³ Pa.s; 2 h)ⁱⁱ indica que LIs mais viscosos necessitam de maior tempo para atingir o equilíbrio.⁷⁵

A seguir, foram testados LIs com ânions de cadeias cíclicas. [bmim][benzoato] e [bmim][benzoatoCF₃] atingiram frações molares de 0,49 e 0,35, respectivamente. A presença do grupo elétron-retirador trifluormetil pode ter diminuído a capacidade de absorção do [bmim][benzoatoCF₃] por deixar seu ânion menos básico do que o existente em [bmim][benzoato] (Tabela 3, entradas 7 e 8). O impedimento estérico causado pelo -CF₃ também pode ter influenciado negativamente a absorção. [bmim][prolina] também tem como ânion uma base fraca (Tabela 3, entrada 9), pela presença do grupo amino que estabiliza o carboxilato, o que pode ter levado ao baixo valor de absorção encontrado.

Tabela 3: Constante de dissociação ácida em água para ânions que compõem os líquidos iônicos carboxilatos.

Entrada	Líquido Iônico	pKa do ânion em água a 25 °C ⁷⁶
1	[bmim][acetato]	4,76
2	[bmim][butirato]	4,83
3	[bmim][3,3dimetilbutirato]	n.e. ^a
4	[bmim][2metilbutirato]	4,80
5	[bmim][trimetilacetato]	5,03
6	[bmim][3metilbutirato]	4,77
7	[bmim][benzoato]	4,19
8	[bmim][benzoatoCF ₃]	n.e. ^a
9	[bmim][prolina]	1,95/10,64

^aValores não encontrados.

Outros três LIs com cátion [bmim], porém com ânions derivados de ácidos dicarboxílicos foram avaliados (Figura 10). Dois dos três LIs que compuseram essa

ⁱⁱ Tempo de equilíbrio para [bmim][NTf₂] extraído de estudo anterior realizado no LAMOCA.

etapa do trabalho apresentaram resultados bastante significativos, novamente bem acima de outros LIs convencionais levados às mesmas condições de absorção. Os elevados valores de fração molar de CO₂ em [bmim]₂[malonato] e [bmim]₂[succinato] podem estar associados a estrutura “duplicada” dessas espécies. Em ambos os casos, há duas carboxilas desprotonadas capazes de capturar o H₂ de cada um dos dois imidazólios presentes, aumentando a quantidade de carbênio no meio e a possibilidade de absorção. Já [bmim][H-malonato], apesar de também ter um ânion derivado de ácido dicarboxílico, apresenta somente uma carboxila desprotonada para cada imidazólio, o que pode explicar o resultado inferior em comparação com [bmim]₂[malonato].

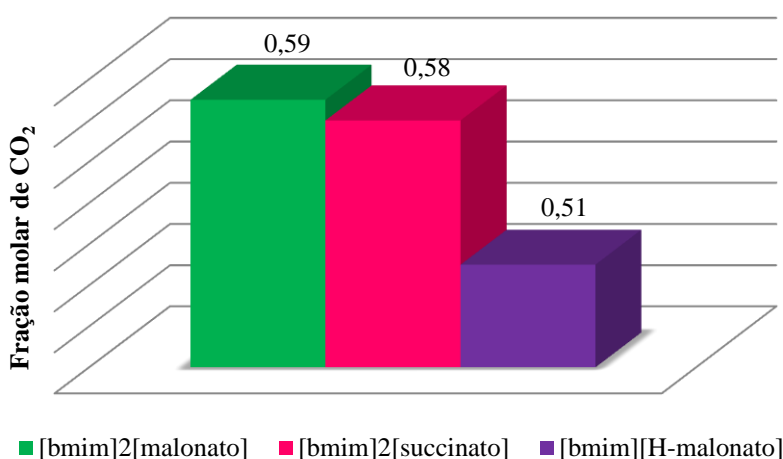


Figura 10: Resultados de absorção de CO₂ a 25 °C e 10 bar para líquidos iônicos do tipo 1-butil-3-metilimidazólios funcionalizados com ânions derivados de ácidos dicarboxílicos.

5.1.2 Influência da cadeia catiônica do líquido iônico na absorção

A partir dos resultados acima descritos, pensou-se em unir alguns dos ânions mencionados anteriormente com os cátions 3-metil-1-neopentilimidazólio e 1-isopentil-3-metilimidazólio, que vinham apresentando bons resultados em outra linha de pesquisa do mesmo laboratório. Assim, foram sintetizados e testados mais três LIs, [npmim][trimetilacetato], [ipmim][trimetilacetato] e [npmim][3,3-dimetilbutirato]. Todos apresentaram melhores valores de absorção quando comparados ao cátion [bmim] correspondente e bem acima dos obtidos por LIs convencionais (Figura 11).⁷⁴ A explicação para esses casos está na união de ânions básicos, favorecedores da retirada

do H2 do anel imidazólio, com cátions de cadeias volumosas, que propiciam espaços no interior do LI para acomodação do CO₂.

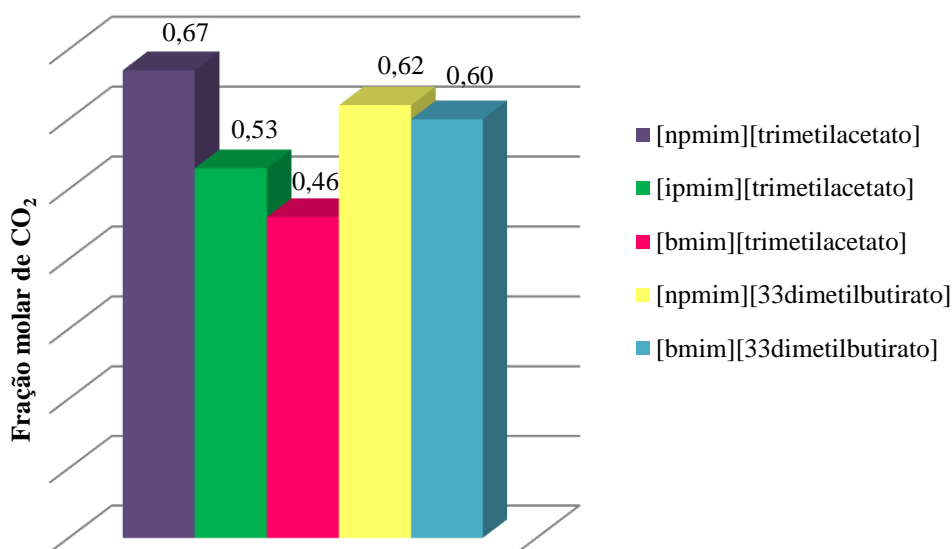


Figura 11: Resultados de absorção de CO₂ a 25 °C e 10 bar para líquidos iônicos do tipo 1,3-dialquilimidazólios com ânions [trimetilacetato] e [33dimetilbutirato].

Combinação ideal entre esses dois fatores foi obtida pelo [npmim][trimetilacetato], destacando-se com elevada fração molar de 0,67. O mesmo valor foi alcançado por [bmim][acetato] durante essa investigação, entretanto com pressão de 40 bar. Na literatura, frações molares semelhantes foram encontradas para [bmim][NTf₂], por exemplo, mas com pressões de cerca de 90 bar.⁷⁴ Além disso, observou-se que o equilíbrio de absorção com [npmim][trimetilacetato] ocorreu em apenas 2 h, tempo até três vezes menor do que o necessário para outros carboxilatos deste grupo (Figura 12).

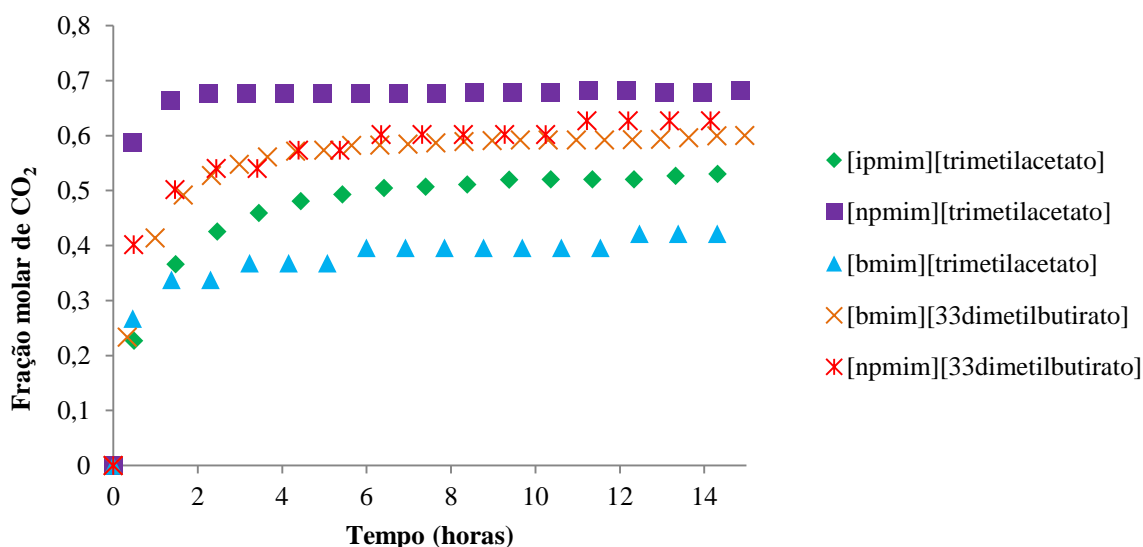


Figura 12: Equilíbrios de absorção para líquidos iônicos do tipo 1,3-dialquilimidazólios com ânions [trimetilacetato] e [33dimetilbutirato].

5.1.3 Mecanismo de Absorção

A absorção de CO_2 por LIs convencionais como aqueles com ânions $[\text{BF}_4]$; $[\text{PF}_6]$ e $[\text{Tf}_2\text{N}]$ tem sido explicada por fisissorção.^{39,43} Porém, quanto aos LIs com ânions carboxilatos, alguns autores como Maginn, Besnard *et al.* e Blath *et al.* sugerem que a absorção se dá através de ligação química entre as moléculas do gás e o C2 do imidazólio.^{44,45,47} Nesta investigação também foram encontradas evidências de quimissorção, a partir de três diferentes ensaios realizados com LIs sintetizados no LAMOCA.

O primeiro consistiu na determinação da entalpia e na entropia de absorção, encontradas a partir do estudo do efeito da temperatura na solubilidade do gás. Essas propriedades podem ser determinadas pelas equações de van't Hoff:⁷⁷

$$\Delta H = R \left(\frac{\partial \ln H'}{\partial (1/T)} \right)_p \quad (3)$$

$$\Delta S = -R \left(\frac{\partial \ln H'}{\partial \ln T} \right)_p \quad (4)$$

Para a constante de Henry, H' , empregou-se a expressão:

$$H' = \frac{p}{x} \quad (5)$$

Onde p é a pressão de equilíbrio e x fração molar de CO_2 absorvida nesta pressão. O gráfico $\ln H' \times 1/T$ permite a obtenção da entalpia pois possui coeficiente angular $\Delta H/R$ (Figura 13); já a entropia pode ser calculada através de $\ln H' \times \ln T$ e do seu coeficiente angular $-\Delta S/R$.

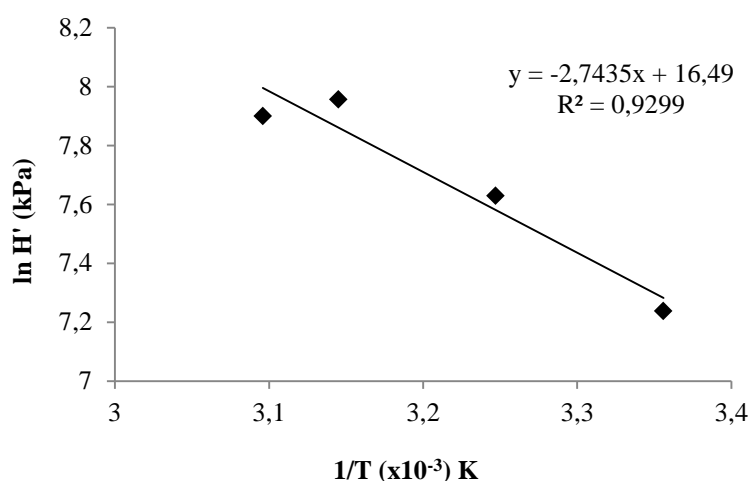


Figura 13: Gráfico para determinação da entalpia de absorção pelo [npmim][trimetilacetato].

Dois absorvedores participaram desse ensaio: [npmim][trimetilacetato], LI com ânion carboxilato e possibilidade de quimissorção; e [bmmim][Br], LI convencional com a posição C2 protegida, estrutura que sugere a fisissorção. Sabe-se que entalpia fornece informações sobre as interações soluto/solvente e que quanto mais negativa essa propriedade, mais forte é a interação. Assim, os respectivos valores calculados de $\Delta H = -22,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $-7,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ indicam uma ligação mais significativa para o primeiro caso do que para o segundo. Os resultados na faixa de -12 a -16 kJ.mol^{-1} mostrados na literatura para outros LIs convencionais corroboram com o experimento realizado.^{42,77,78} Da mesma forma, o ΔH encontrado nesta investigação para o LI com ânion carboxilato pode ser comparado com $-25,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ reportado por Yokozeki *et al.* para um LI semelhante, o [bmim][trimetilacetato],⁴³ já que o [npmim][trimetilacetato] é inédito.

A entropia dá indicações sobre o ordenamento estrutural das moléculas do solvente em torno do soluto, por isso pode ser relacionada ao volume livre do LI. O ΔS calculado de $-74,8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ encontra-se dentro da faixa de valores sugeridos na

literatura, entre -40 e $-80 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, e sugere que o [npmim][trimetilacetato] possui elevado volume livre.^{42,78,79}

A segunda sequência de ensaios consistiu na execução de uma isoterma de absorção para [npmim][trimetilacetato], de 2 bar a 30 bar, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O gráfico obtido reafirma a possibilidade de uma quimissorção do CO_2 no LI, já que a fisissorção geraria um aumento linear da fração molar com a pressão (Figura 14).^{43,80}

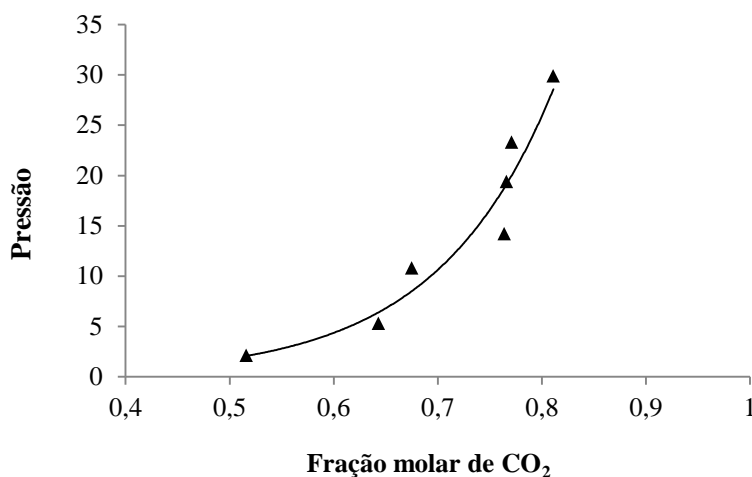


Figura 14: Isotherma de absorção para [npmim][trimetilacetato] a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Uma técnica alternativa ao uso da célula de equilíbrio para determinação de CO_2 absorvido por LIs é ressonância magnética nuclear (RMN).⁴⁷ A espectroscopia de RMN de ^{13}C dos LIs [bmim][acetato] e [bmim][33dimetilbutirato], realizada na Universidade Nova de Lisboa, foi mais um dos ensaios que possibilitou visualizar a ligação entre LI e CO_2 . A metodologia consistiu na aquisição pelo modo *inverse gated* com desacoplamento de próton, permitindo a quantificação através do sinal dos núcleos de ^{13}C pela utilização um *delay* de relaxação previamente selecionado.

Analisando os espectros (Figuras 15 e 16), observa-se a ausência do sinal de CO_2 livre, (tipicamente largo e em aproximadamente 125 ppm), sendo possível afirmar que todo o gás inserido no tubo foi absorvido pelo LI. Além disso, em ambos foram identificados sinais da espécie que contém CO_2 covalentemente ligado ao C2 do anel imidazólio, em 141,09 ppm e 154,82 ppm para [bmim][acetato] e 141,32 ppm e 155,45 ppm para [bmim][33dimetilbutirato]. Verifica-se também, somente no espectro deste segundo LI, a presença de um sinal em 160,45 ppm, identificado na literatura como um bicarbonato. A formação de tal espécie pode estar relacionada com o ácido carbônico obtido na reação entre CO_2 e a água presente no LI. É possível ainda justificar

a ausência do sinal do carbonato, resultante do equilíbrio $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$, uma vez que o meio ácido proporcionado pelo ácido 3,3-dimetilbutírico favorece o deslocamento do equilíbrio no sentido do bicarbonato.⁴⁷



Figura 15: Espectro de ^{13}C RMN obtido a partir do estudo *in situ* da absorção de CO_2 em [bmim][acetato], a 25°C e 10 bar.

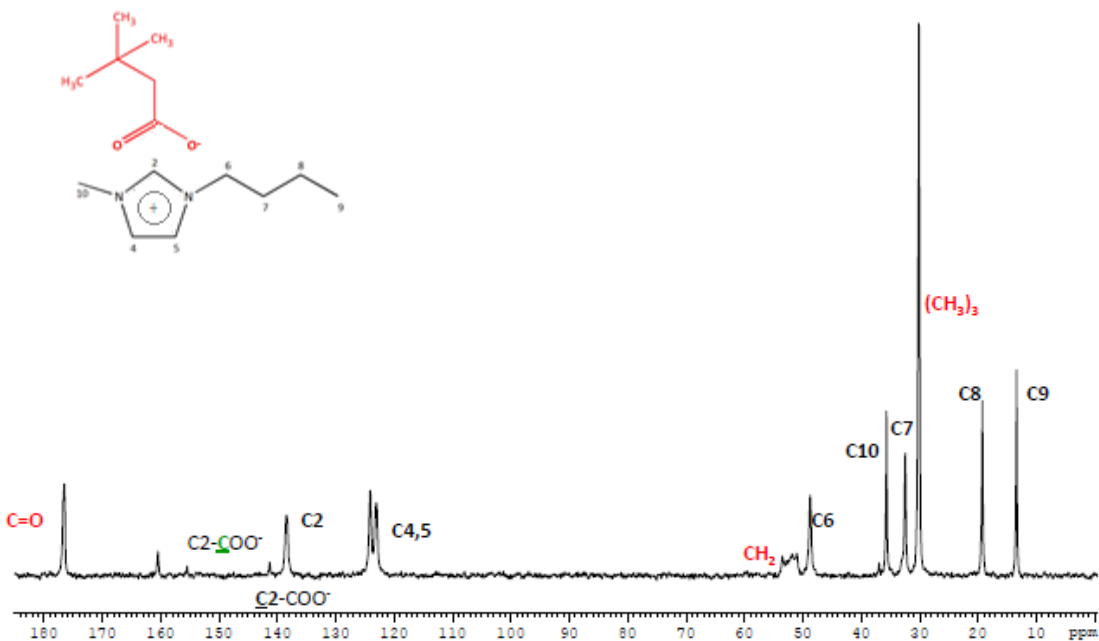


Figura 16: Espectro de ^{13}C RMN obtido a partir do estudo *in situ* da absorção de CO_2 em [bmim][3,3-dimetilbutirato], a 25°C e 10 bar.

Também é preciso considerar a possibilidade de reação do CO₂ nas posições 4 e 5 do anel imidazólio, conforme verificaram Tommasi e Sorrentino,⁸¹ mesmo que ela tenha sido detectada a temperaturas e pressões mais elevadas. A proteção da posição 2 foi testada nesta dissertação através de um experimento de absorção com o LI [bmmim][acetato] e uma fração molar de 0,32 foi alcançada. Entretanto, uma vez que a fisissorção também é provável, não se pode fazer afirmações sobre o mecanismo dessa absorção. Para maiores esclarecimentos, pretende-se analisar o processo *in situ* pelo método espectroscópico de RMN de ¹³C acima descrito.

As evidências para a quimissorção através da ligação C2-CO₂ são consistentes, porém os resultados discutidos nos itens 5.1.1 e 5.1.2, fortemente influenciados pela cadeia dos íons do LI, mostram que a fisissorção não pode ser desconsiderada. A ocorrência dos dois mecanismos durante o mesmo ensaio também foi identificada por Cabaço *et al.* via espectroscopia Raman e justificaria as elevadas frações molares alcançadas pelos carboxilatos.⁸²

5.2 REAÇÕES DE CICLOADIÇÃO

Óxido de estireno foi escolhido como substrato para esse estudo pois sua conversão em carbonato de estireno pode ser facilmente monitorada por ¹H RMN. As condições reacionais foram selecionadas visando principalmente reduzir a pressão de trabalho, em contraste com os altos valores encontrados na literatura.

5.2.1 Efeito das condições de reação na atividade catalítica

O catalisador [bmim][Br] foi escolhido para esta etapa através de um breve estudo realizado no início dessa investigação, resultando em bons valores de conversão e seletividade. A Tabela 4 mostra os efeitos das condições reacionais sobre a atividade catalítica do [bmim][Br].

Quanto ao tempo de reação, verificou-se que em 6 h o rendimento atingiu seu melhor valor entre aqueles obtidos a 100 °C (Tabela 4, entradas 1-3). Outros resultados indicam que não há diferenças significativas na redução de 4 h para 2 h de reação (Tabela 4, entrada 4). Estes estão em concordância com a literatura, que aponta o tempo de reação como um fator de pouco impacto, em comparação com os outros, nas cicloadições a epóxidos.⁵⁶ O parâmetro determinante para alcançar um rendimento de

100% foi o aumento da temperatura (Tabela 4, entradas 1 e 4), o que também já foi verificado em outros estudos.⁵⁶

A influência da porcentagem molar de catalisador no sistema foi o último efeito analisado. O rendimento e a seletividade continuaram em 100% após a redução de 10 mol% para 5 mol% de [bmim][Br] (Tabela 4, entradas 4 e 5). Quando 1 mol% foi utilizado (Tabela 4, entrada 6), a conversão caiu para 88% e houve formação de subproduto.

A condição ótima empregada a partir de então no restante do estudo foi de 4 h e 150 °C, com a utilização de 10% de catalisador.

Tabela 4: Efeito das condições de reação na cicloadição de CO₂ em óxido de estireno catalisada por [bmim][Br].

Entrada	Catalisador (mol%)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Rendimento (%) ^a	Seletividade (%) ^a	Conversão (%) ^a
1	10	4	100	70	100	70
2	10	6	100	91	100	91
3	10	20	100	89	100	89
4	10	4	150	100(96) ^b	100(100) ^b	100(96) ^b
5	5	4	150	100	100	100
6	1	4	150	76	87 ^c	88

Condições da reação: 3,34 mmol de óxido de estireno, 5 bar de CO₂ (Método A).^aDeterminados por ¹H-RMN. ^bTempo de reação de 2 h. ^csubproduto 1-feniletano-1,2-diol.

5.2.2 Efeito da utilização de diferentes catalisadores

Depois de otimizar as condições de reação para formação do carbonato de estireno, foi investigada a relação entre a estrutura de diversos catalisadores e a atividade catalítica desenvolvida por eles. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados da reação de carbonatação do óxido de estireno com diversos catalisadores 1,3-dialquilimidazólios.

Entrada	Catalisador	Tempo (h)	Conversão ^a (%)	Seletividade ^a (%)	Diol ^a (%)
1	nenhum	24	-	-	-
2	KI	24	3	100	-
3	[bmim][Br]	4	100	100	-
4	[bmim][I]	4	100	100	-
5	[bmim][Cl]	4	100	46	54
6	[bmim][acetato]	6	59	61 ^b	14
7	[bmim][acetato] ^c	6	97	23 ^b	63
8	[bmim][benzoato]	6	67	33 ^b	29
9	[bmim][acetato] + 1 ácido acético	6	98	42 ^b	36
10	[bmim][benzoato] + 1 ácido benzóico	6	89	36 ^b	32
11	[bmim][2metilbutirato]	6	87	44 ^b	35
12	[bmim][malonato]	6	87	74 ^b	16
13	[bmim][benzoatoCF ₃]	6	92	58 ^b	31
14	[bmim][prolina]	6	100	60	40

Condições da reação: 3,34 mmol de óxido de estireno, 5 bar de CO₂, 150 °C (Método A). ^aDeterminados por ¹H RMN. ^bPresença de subprodutos provenientes de adição nucleofílica. ^cAdição de 20 µL de água.

Inicialmente verificou-se que a reação não ocorre sem catalisador (Tabela 5, entrada 1). A seguir, um teste com o sal KI apresentou apenas traços do produto desejado (Tabela 5, entrada 2). Os demais catalisadores, todos LIs imidazólicos, se mostraram ativos em diferentes extensões. Tais resultados indicam forte influência do ânion tanto na conversão quanto na seletividade da reação, entretanto aqueles obtidos com iodeto (Tabela 5, entradas 2 e 4) revelam que o cátion também deve desempenhar um importante papel. Os mecanismos genericamente propostos na literatura concordam com essas observações e sugerem a participação de ambos os íons para a formação do carbonato (Figura 4).⁶³

Outras observações podem ser feitas a partir dos resultados obtidos com LIs contendo ânions [Br], [Cl] e [I]. Os três halogenetos são bons nucleófilos e por isso geraram 100% de conversão (Tabela 5, entradas 3-5). Porém a seletividade do [bmim][Cl] caiu para 46%, acompanhado de grande porcentagem de 1-feniletano-1,2-diol. O comportamento higroscópico do LI pode ter levado a essa formação.^{83,84}

Os LIs com ânions carboxilatos apresentaram baixa seletividade em comparação aos halogenados. Em todos os casos houve a formação do 1-feniletano-1,2-diol e de outros subprodutos provenientes da adição do carboxilato ao epóxido (Figura 17).

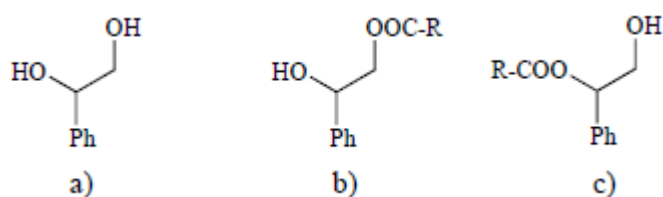


Figura 17: Possíveis subprodutos da reação de carbonatação do óxido de estireno.
R = cadeia alquílica

A presença do diol (Figura 17a) novamente pode ser explicada pela existência de água no meio reacional.^{83,84} Em um teste com adição de 20 μL de água na reação, a porcentagem deste subproduto chegou a 63%, a maior encontrada neste estudo, mostrando que nessas condições a conversão também foi favorecida (Tabela 5, entrada 7). Entretanto, a repetição deste ensaio sem LI apresentou 0% de conversão, indicando que ele é essencial para abrir o anel do substrato. Nas demais reações, a água deve ser proveniente do LI, uma vez que estes com ânions carboxilatos, além de higroscópicos,⁸⁵ são sintetizados em solução aquosa, e mesmo após tratamento com vácuo e aquecimento podem continuar hidratados.

Os demais subprodutos têm origem na abertura do substrato com ânion carboxilato, que deve ocorrer no carbono menos impedido (Figura 17b); ou na abertura com o respectivo ácido carboxílico, desta vez no carbono mais substituído e com mais carga positiva (semelhante a um carbocátion terciário) (Figura 17c). A presença desses subprodutos também está ligada a características intrínsecas de cada ânion como a força básica, nucleofílica e abandonadora, que se pronunciaram significativamente com LIs carboxilatos. Como o átomo nucleófilo é o mesmo para todos os carboxilatos,

considera-se que suas forças nucleofílicas assemelham-se às suas basicidades. Vale lembrar que as bases mais fracas são os melhores grupos abandonadores.⁸⁶

O [bmim][acetato] exibiu a menor capacidade de conversão entre os carboxilatos imidazólicos, seguida pelo [bmim][benzoato] (Tabela 5, entradas 6 e 8). Para estudar o possível deslocamento do equilíbrio imidazolideno \rightleftharpoons imidazólio (Figura 2) foram adicionados os respectivos ácidos carboxílicos em excesso (Tabela 5, entradas 9 e 10), resultando em um aumento expressivo na conversão. Como era esperado, a adição do ácido disponibilizou mais ânion carboxilato para realizar a abertura do anel, assim como aumentou a possibilidade de abertura via catálise ácida. Outro resultado que corrobora com os demais acima descritos foi obtido em um ensaio utilizando somente ácido acético, substrato e CO₂. O espectro de difícil interpretação não permitiu um cálculo preciso de conversão, entretanto o valor aproximado de 10% foi devido à presença de produtos de adição e de diol, já que nenhum sinal de carbonato de estireno foi encontrado. Assim, a ideia de que somente o LI permite a cicloadição do CO₂ no epóxido foi reforçada.

O ânion mais básico/nucleofílico entre os carboxilatos aqui utilizados foi o [bmim][2metilbutirato], por isso com ele esperava-se maior conversão do que os 87% encontrados (Tabela 5, entrada 11). A baixa seletividade para esse LI pode ser resultado da inabilidade do ânion como grupo abandonador, em adição à presença de água, catalisadora para formação de uma das maiores porcentagens de diol.

A fim de entender o efeito da adição de um grupo ácido na cadeia do ânion, [bmim][malonato] também foi testado como catalisador (Tabela 5, entrada 12). Talvez pelas características moderadas de nucleofilicidade e de grupo abandonador do ânion, esse LI tenha proporcionado à reação boas condições tanto de abertura quanto de fechamento do anel. Assim obteve-se conversão semelhante àquela com [bmim][2metilbutirato], entretanto com a maior seletividade entre os carboxilatos.

A presença da espécie elétron-retiradora trifluormetil fez do ânion do LI [bmim][benzoatoCF₃] um grupo de saída mais eficiente, elevando a seletividade de 33% para 58% quando comparado com [bmim][benzoato] (Tabela 5, entradas 8 e 13). Apesar de não ser um bom nucleófilo obteve 92% de conversão.

A conversão máxima ficou por conta do [bmim][prolina], a princípio formado pelo pior nucleófilo devido a elevada acidez da carboxila provocada pelo grupo amino (Tabela 5, entrada 14). Essa característica pode justificar a ausência de produtos de adição nucleofílica, já que o ânion prolinato deve ser um bom abandonador.

5.2.3 Efeito da metodologia empregada

As três metodologias utilizadas neste trabalho para a realização da reação de cicloadição apresentaram distintos resultados quando aplicadas com [bmim][Br] e sob as mesmas condições, segundo mostra a Tabela 6.

Tabela 6: Resultados da reação de carbonatação do óxido de estireno utilizando diferentes metodologias.

Entrada	Método	Líquido Iônico	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Conversão (%) ^a	Seletividade (%) ^a
1	A	[bmim][Br] ^d	5	150	88	87 ^c
2	C	[bmim][Br] ^d	5	150	100	100
3	A	[bmim][Br]	5	100	70	100
4	B1 ^b	[bmim][Br]	8/5	25/100	79	100
5	B2 ^b	[bmim][Br]	8/-	25/100	48	85 ^c
6	A	[bmim] [acetato]	8	150	88	41 ^e
7	B2 ^b	[bmim] [acetato]	8/-	25/150	88	53 ^e

Condições da reação: 3,34 mmol de óxido de estireno, 10 mol% de catalisador, 4 h de reação. ^aDeterminados por ¹H RMN. ^b20 h de absorção inicial. ^c1-feniletano-1,2-diol como subproduto. ^d1 mol% de catalisador. ^e1-feniletano-1,2-diol e produtos de adição nucleofílica.

Com o método C, de semi-batelada, 100% de conversão e seletividade foram alcançados mesmo com 1 mol% de catalisador, mais satisfatório do que foi observado com o método A (Tabela 6, entrada 1 e 2). Talvez a falta de LI em A tenha sido compensada pela adição extra de CO₂ a pressão constante em C.

Observou-se também que o método A apresentou conversão intermediária aos métodos B1 e B2, acompanhando a disponibilidade de CO₂ no meio reacional onde B1>A>B2 (Tabela 6, entradas 3-5). Da mesma forma, B1 gerou maior rendimento do que método B2, o que pode estar associado à incapacidade do [bmim][Br] em reter o CO₂ a partir da abertura do reator para inserção do substrato, mesmo após 20 h de contato com o gás (Tabela 6, entradas 4 e 5).

Comportamento oposto foi identificado para [bmim][acetato], já que este motivou a mesma conversão pelos métodos A e B2, além de gerar seletividades semelhantes (Tabela 6, entradas 6 e 7). Isso sugere que esse LI tem uma grande capacidade de absorção.

Os resultados acima descritos estão em concordância com os demais mostrados na seção 4.1.1 deste trabalho e com os mecanismos de absorção propostos na literatura. [bmim][acetato] é um dos exemplos de LI funcionalizados que realiza quimissorção de CO₂, enquanto [bmim][Br] deve apenas acomodar o gás em entre seus íons em uma fisissorção. Sendo assim, a abertura do reator para inserção do substrato, sem recarga do gás (método B2) deveria resultar em maior perda de conversão para o brometo do que para o carboxilato, exatamente como aconteceu (Tabela 6, entradas 4-7).

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, LIs funcionalizados com ânions carboxilatos foram testados como absorvedores de CO₂ e como catalisadores em reações de cicloadição deste mesmo gás a epóxidos. Para isso, 16 LIs, dos quais 9 inéditos na literatura, foram sintetizados a partir de um único e simples procedimento que levou a elevados rendimentos.

Quanto aos resultados obtidos nos testes de absorção, observou-se que a maioria supera aqueles alcançados por LIs convencionais nas mesmas condições. As elevadas frações molares foram atribuídas ao mecanismo químico da absorção, evidenciado nesta investigação através de técnicas de RMN e ensaios isotérmicos. Verificou-se também a importância da estrutura do LI no processo de captura, destacando-se positivamente cadeias mais extensas e volumosas. Quando um cátion com esta característica foi combinado com um ânion de basicidade elevada, obteve-se um LI que se sobressaiu perante outros pela grande afinidade por CO₂.

Nas reações de cicloadição, bons resultados foram alcançados por LIs com ânions halogenados em condições mais brandas do que as encontradas na literatura, destacando-se como ponto positivo a ausência de cocatalisadores e solventes, e as baixas pressões utilizadas. No entanto, os LIs funcionalizados com ânions carboxilatos não obtiveram a mesma resposta nessas condições, apresentando problemas de seletividade, principalmente devido à característica higroscópica, e menores conversões.

Como perspectiva para aplicação dos LIs funcionalizados com ânions carboxilatos, é possível destacar a atuação como catalisadores básicos em outras reações, como por exemplo, nas adições de Michael.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Solomon, S. Q., D.; Manning, M.; Chen, Z.; Marquis, M.; Averyt, K.B.; Tignor, M.; Miller, H.L. (eds.). *IPCC 2007. Climate Change 2007: Synthesis Report*. **2007**.
- (2) Agency, I. E. *CO2 emissions from fuel combustion - Highlights* **2012**.
- (3) Agency, I. E. *Key World Energy Statistics* **2012**.
- (4) Centi, G.; Iaquaniello, G.; Perathoner, S. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1265.
- (5) Yu, K. M. K.; Curcic, I.; Gabriel, J.; Tsang, S. C. E. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 893.
- (6) Dawodu, O. F.; Meisen, A. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1996**, *74*, 960.
- (7) Sun, J.; Fujita, S.-i.; Zhao, F.; Arai, M. *Green Chemistry* **2004**, *6*, 613.
- (8) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3667.
- (9) Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 3772.
- (10) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *373*, 1.
- (11) Handy, S. T. *Current Organic Chemistry* **2005**, *9*, 959.
- (12) Rees, R. J.; Lane, G. H.; Hollenkamp, A. F.; Best, A. S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 10729.
- (13) Bicak, N. *Journal of Molecular Liquids* **2005**, *116*, 15.
- (14) Lee, S.-g. *Chemical Communications* **2006**, *0*, 1049.
- (15) Bellina, F.; Bertoli, A.; Melai, B.; Scalesse, F.; Signori, F.; Chiappe, C. *Green Chemistry* **2009**, *11*, 622.
- (16) Wasserscheid, P. W., T. *Ionic Liquids in Synthesis*, 2007; Vol. 1.
- (17) Davis, G. M.; Moore, P. T.; Siemsen, J. K.; Sode, J.; Baker, W. J. *The American Journal of the Medical Sciences* **1960**, *239*, 273.
- (18) Carlin, R. T.; De Long, H. C.; Fuller, J.; Trulove, P. C. *Journal of The Electrochemical Society* **1994**, *141*, L73.
- (19) R. Quinn, G. P. P., J. B. Appleby *US Patent 5 338 521* **1994**.
- (20) Xu, A.; Wang, J.; Zhang, Y.; Chen, Q. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 3458.
- (21) Xu, A.; Zhang, Y.; Li, Z.; Wang, J. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2012**, *57*, 3102.

- (22) Bogolitsyn, K. G. S., T. E.; Makhova, T. A. *Russian Journal of General Chemistry* **2009**, *79*.
- (23) Zhao, B.; Greiner, L.; Leitner, W. *RSC Advances* **2012**, *2*, 2476.
- (24) Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D. *Green Chemistry* **2001**, *3*, 156.
- (25) Ghatee, M. H.; Zare, M.; Moosavi, F.; Zolghadr, A. R. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 3084.
- (26) Fendt, S.; Padmanabhan, S.; Blanch, H. W.; Prausnitz, J. M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *56*, 31.
- (27) Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 123.
- (28) Hasib-ur-Rahman, M.; Sijaj, M.; Larachi, F. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2010**, *49*, 313.
- (29) Kenneth R. Seddon, A. S., María-José Torres *Pure Appl. Chem* **2000**, *72*, 2275.
- (30) Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 16593.
- (31) López, I.; Bravo, J. L.; Caraballo, M.; Barneto, J. L.; Silvero, G. *Tetrahedron Letters* **2011**, *52*, 3339.
- (32) Kamlet, M. J.; Taft, R. W. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 377.
- (33) Wu, Y.; Sasaki, T.; Kazushi, K.; Seo, T.; Sakurai, K. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 7530.
- (34) Shiflett, M. B.; Drew, D. W.; Cantini, R. A.; Yokozeki, A. *Energy & Fuels* **2010**, *24*, 5781.
- (35) Zhao, H.; Baker, G. A.; Song, Z.; Olubajo, O.; Crittle, T.; Peters, D. *Green Chemistry* **2008**, *10*, 696.
- (36) Zhu, A.; Liu, R.; Li, L.; Li, L.; Wang, L.; Wang, J. *Catalysis Today* **2013**, *200*, 17.
- (37) Karadas, F.; Atilhan, M.; Aparicio, S. *Energy & Fuels* **2010**, *24*, 5817.
- (38) Huang, J.; Rütger, T. *Australian Journal of Chemistry* **2009**, *62*, 298.
- (39) Blanchard, L. A.; Gu, Z.; Brennecke, J. F. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 2437.
- (40) Aki, S. N. V. K.; Mellein, B. R.; Saurer, E. M.; Brennecke, J. F. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 20355.
- (41) Muldoon, M. J.; Aki, S. N. V. K.; Anderson, J. L.; Dixon, J. K.; Brennecke, J. F. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 9001.
- (42) Cadena, C.; Anthony, J. L.; Shah, J. K.; Morrow, T. I.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 5300.

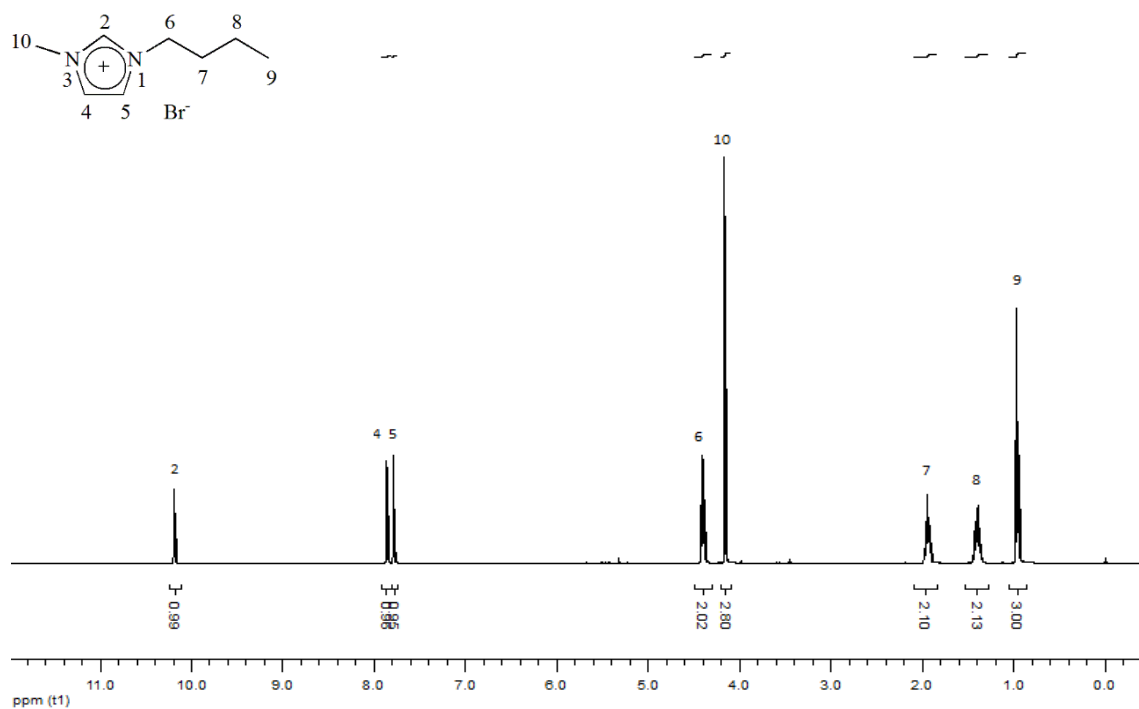
- (43) Yokozeki, A.; Shiflett, M. B.; Junk, C. P.; Grieco, L. M.; Foo, T. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 16654.
- (44) Blath, J.; Deubler, N.; Hirth, T.; Schiestel, T. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *181–182*, 152.
- (45) Maginn, E. J. *DOE Report (Award Number DE-FG26-04NT42122)* **2005**.
- (46) Gurau, G.; Rodríguez, H.; Kelley, S. P.; Janiczek, P.; Kalb, R. S.; Rogers, R. D. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 12024.
- (47) Besnard, M.; Cabaço, M. I.; Vaca Chávez, F.; Pinaud, N.; Sebastião, P. J.; Coutinho, J. A. P.; Mascetti, J.; Danten, Y. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116*, 4890.
- (48) Holloczki, O.; Gerhard, D.; Massone, K.; Szarvas, L.; Nemeth, B.; Veszpremi, T.; Nyulaszi, L. *New Journal of Chemistry* **2010**, *34*, 3004.
- (49) Shiflett, M. B.; Yokozeki, A. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, *54*, 108.
- (50) Sakakura, T.; Kohno, K. *Chemical Communications* **2009**, *0*, 1312.
- (51) Xiao, L.; Lv, D.; Wu, W. *Catalysis Letters* **2011**, *141*, 1838.
- (52) Yamaguchi, K.; Ebitani, K.; Yoshida, T.; Yoshida, H.; Kaneda, K. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 4526.
- (53) Guo, L.; Wang, C.; Luo, X.; Cui, G.; Li, H. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 5960.
- (54) Wang, Z., Zhanwei Bu , Tingting Cao, Tiegang Ren, Lirong Yang, Weijie Li *Polyhedron* **2012**, *32*, 86.
- (55) Xiong, Y.; Wang, H.; Wang, R.; Yan, Y.; Zheng, B.; Wang, Y. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 3399.
- (56) Jae-Jin Shim, D. K., and Choon Sup Ra *Bulletin of Korean Chemical Society* **2006**, *27*, 744.
- (57) Peng, J.; Deng, Y. *New Journal of Chemistry* **2001**, *25*, 639.
- (58) Kim, H. S.; Kim, J. J.; Kim, H.; Jang, H. G. *Journal of Catalysis* **2003**, *220*, 44.
- (59) Ma, J.; Sun, N.; Zhang, X.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y. *Catalysis Today* **2009**, *148*, 221.
- (60) Kawanami, H.; Sasaki, A.; Matsui, K.; Ikushima, Y. *Chemical Communications* **2003**, *0*, 896.
- (61) Sun, J.; Zhang, S.; Cheng, W.; Ren, J. *Tetrahedron Letters* **2008**, *49*, 3588.
- (62) Han, L.; Choi, H.-J.; Choi, S.-J.; Liu, B.; Park, D.-W. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 1023.
- (63) Pescarmona, P. P.; Taherimehr, M. *Catalysis Science & Technology* **2012**, *2*, 2169.

- (64) Zhou, H.; Zhang, W.-Z.; Liu, C.-H.; Qu, J.-P.; Lu, X.-B. *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 8039.
- (65) Dupont, J. C., S. C.; Suarez, P. A. Z.; Souza, R. F. *Organic Syntheses* **2002**, *79*, 236.
- (66) Itoh, T.; Matsushita, Y.; Abe, Y.; Han, S.-h.; Wada, S.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Takai, S.; Morimoto, M.; Hirose, Y. *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12*, 9228.
- (67) Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, *348*, 243.
- (68) Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 2398.
- (69) Pilla, L. *Físico-Química I: Termodinâmica química e Equilíbrio químico*; 2^a ed. Porto Alegre, 2006.
- (70) Bridgeman, B. A. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*. **1928**, *63*, 229.
- (71) Choon Sup Ra, J. H., Hong Bum Lee, Jae-Jin Shim *Bulletin of Korean Chemical Society* **2007**, *28*, 1060.
- (72) Yasuda, H.; He, L.-N.; Takahashi, T.; Sakakura, T. *Applied Catalysis A: General* **2006**, *298*, 177.
- (73) Wang, C.; Luo, X.; Luo, H.; Jiang, D.-e.; Li, H.; Dai, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 4918.
- (74) Ramdin, M.; de Loos, T. W.; Vlugt, T. J. H. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 8149.
- (75) Han, C.; Yu, G.; Wen, L.; Zhao, D.; Asumana, C.; Chen, X. *Fluid Phase Equilibria* **2011**, *300*, 95.
- (76) Lide, R. D. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 80th ed., 2000.
- (77) Anthony, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 10942.
- (78) Jacquemin, J.; Costa Gomes, M. F.; Husson, P.; Majer, V. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2006**, *38*, 490.
- (79) Ramdin, M.; Olasagasti, T. Z.; Vlugt, T. J. H.; de Loos, T. W. *The Journal of Supercritical Fluids* **2013**, *82*, 41.
- (80) Pérez-Salado Kamps, Á.; Tuma, D.; Xia, J.; Maurer, G. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2003**, *48*, 746.
- (81) Tommasi, I.; Sorrentino, F. *Tetrahedron Letters* **2006**, *47*, 6453.
- (82) Cabaço, M. I.; Besnard, M.; Danten, Y.; Coutinho, J. A. P. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116*, 1605.

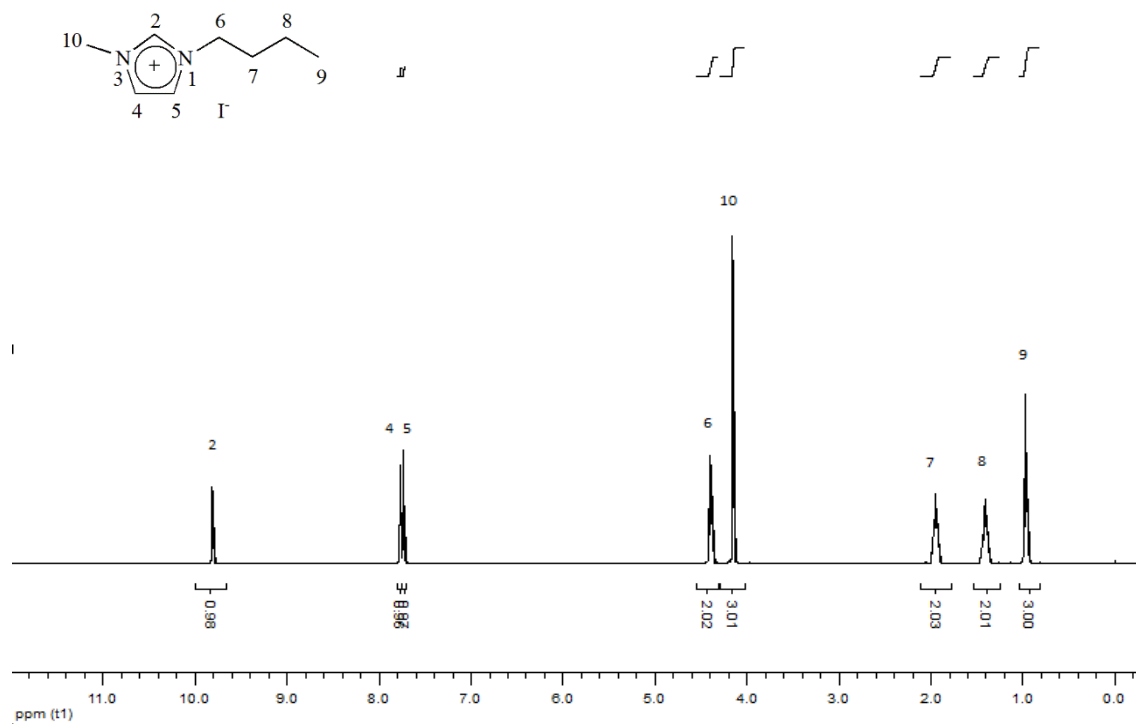
- (83) Wang, J.-Q.; Kong, D.-L.; Chen, J.-Y.; Cai, F.; He, L.-N. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *249*, 143.
- (84) Morimoto, Y.; Takeuchi, E.; Kambara, H.; Kodama, T.; Tachi, Y.; Nishikawa, K. *Organic Letters* **2013**.
- (85) Cao, Y.; Chen, Y.; Sun, X.; Zhang, Z.; Mu, T. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 12252.
- (86) Solomons, T. W. G., Fryhle, C.B. *Química Orgânica* **2009**, vol *1*, 9^a ed. Rio de Janeiro Ed. LTC.

8 ANEXOS

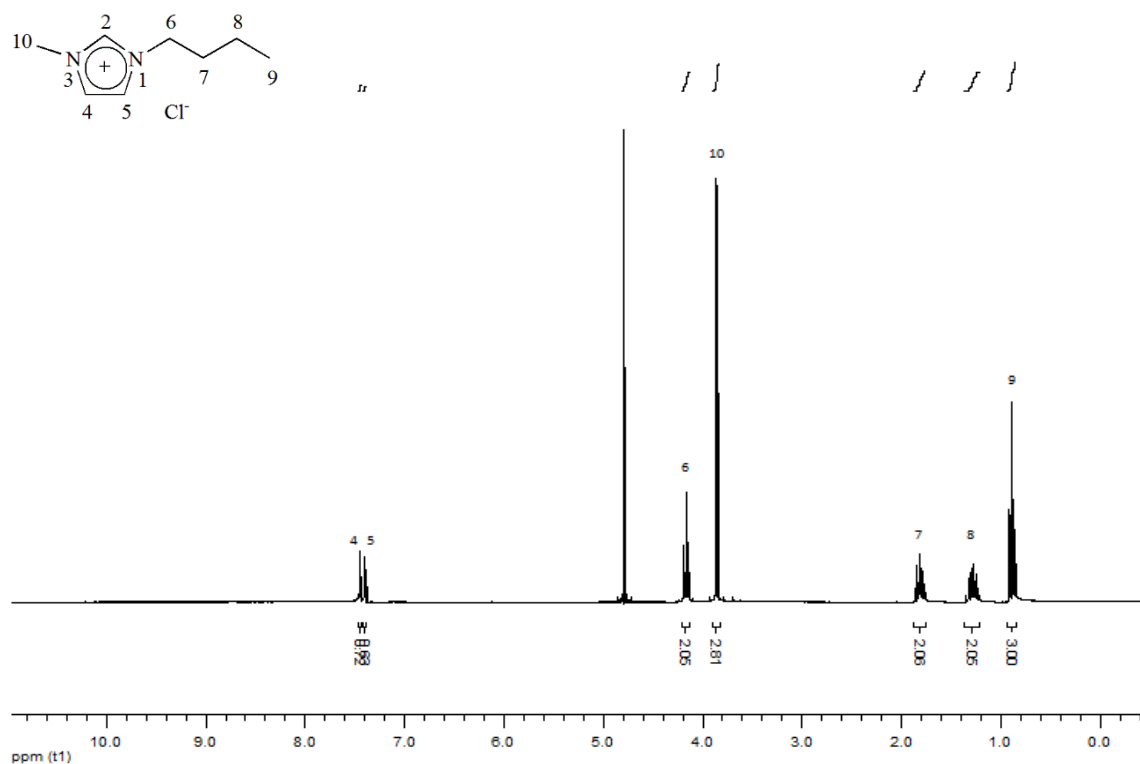
Anexo 1: Espectro de ^1H RMN para [bmim][Br]



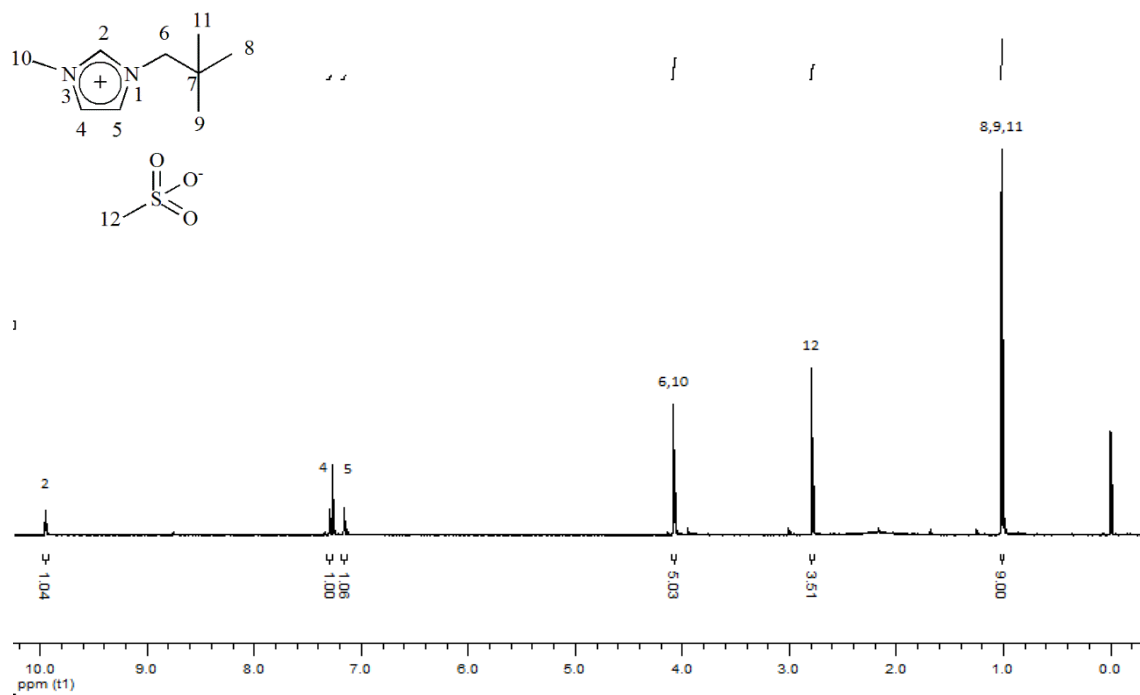
Anexo 2: Espectro de ^1H RMN para [bmim][I]



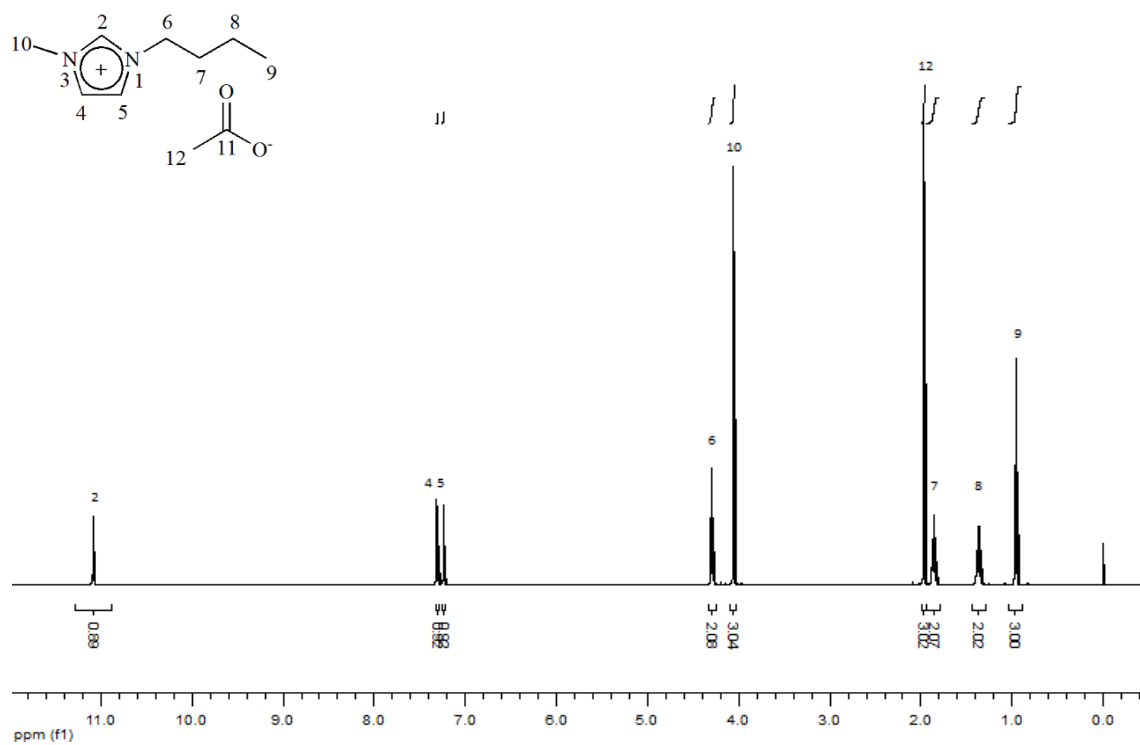
Anexo 3: Espectro de ^1H RMN para [bmim][Cl]



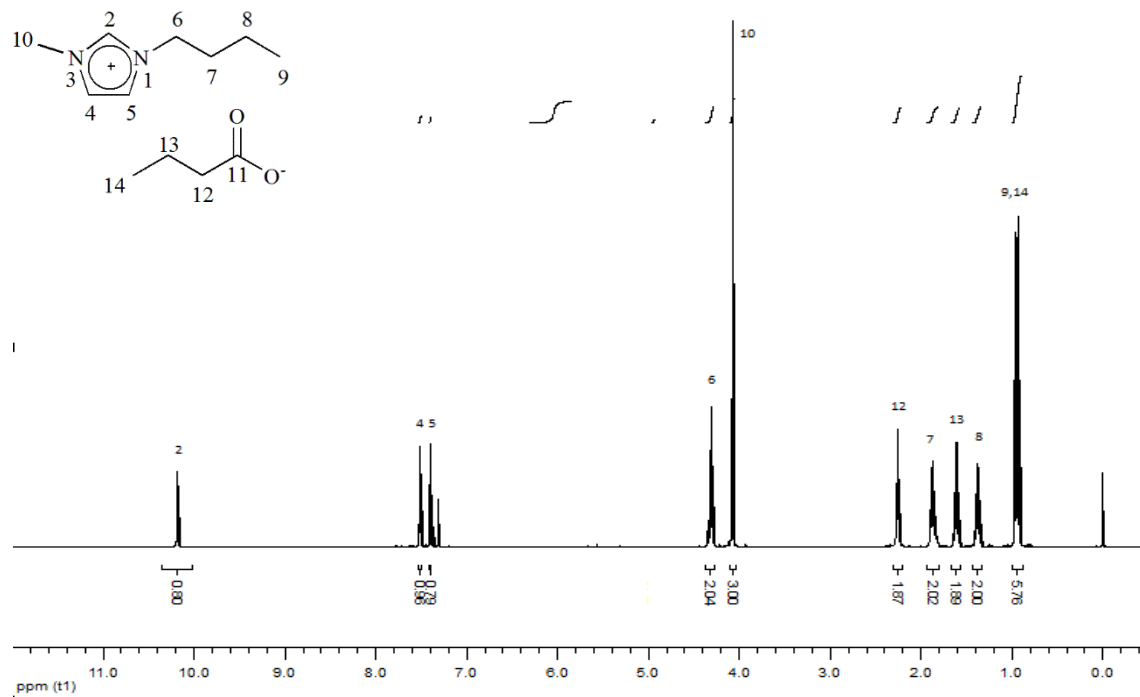
Anexo 4: Espectro de ^1H RMN para [npmim][CH₃SO₃]



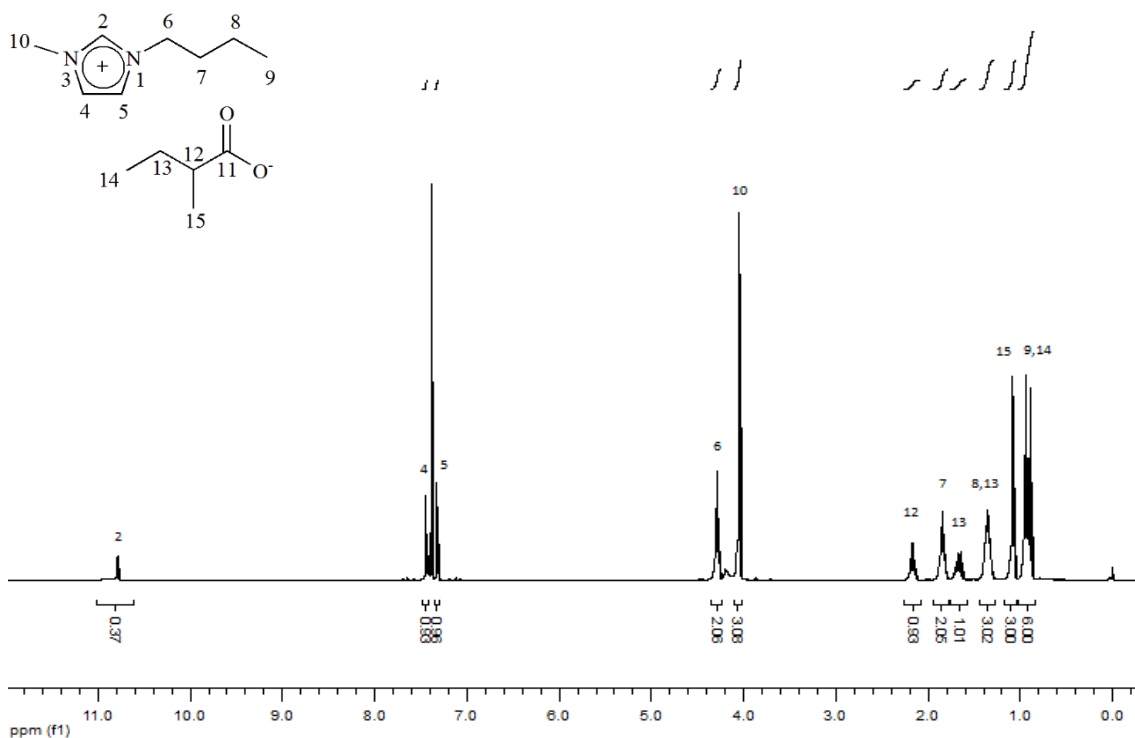
Anexo 5: Espectro de ^1H RMN para [bmim][acetato]



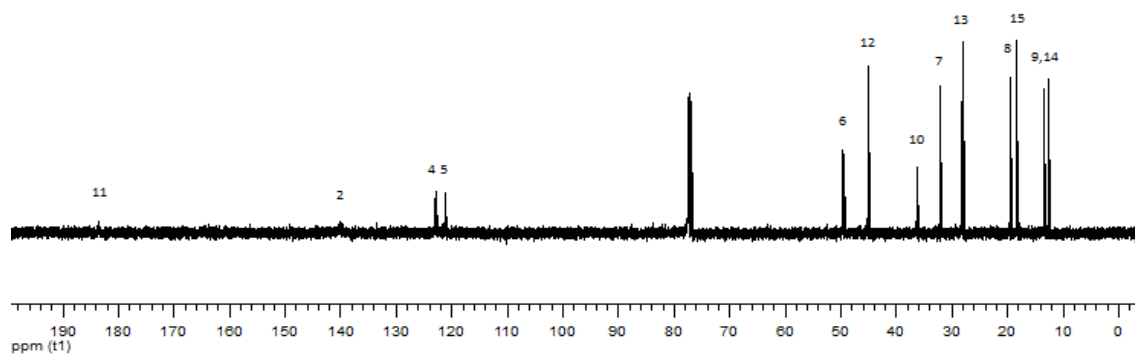
Anexo 6: Espectro de ^1H RMN para [bmim][butirato]



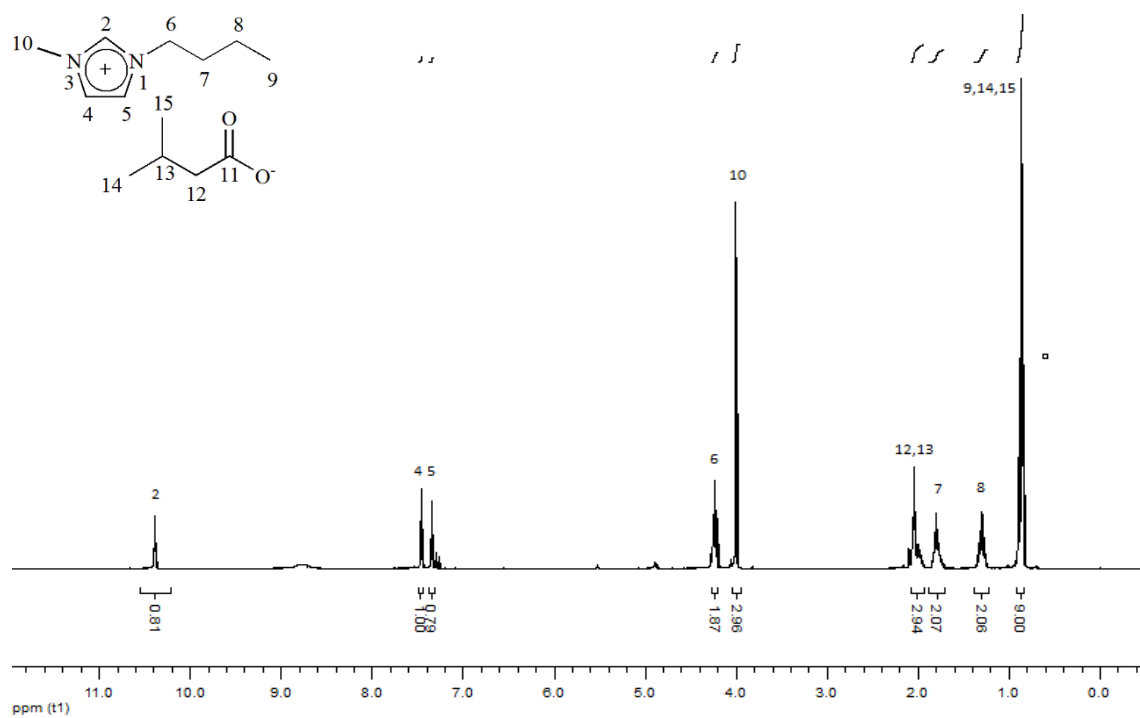
Anexo 7 (a): Espectro de ^1H RMN para [bmim][2metilbutirato]



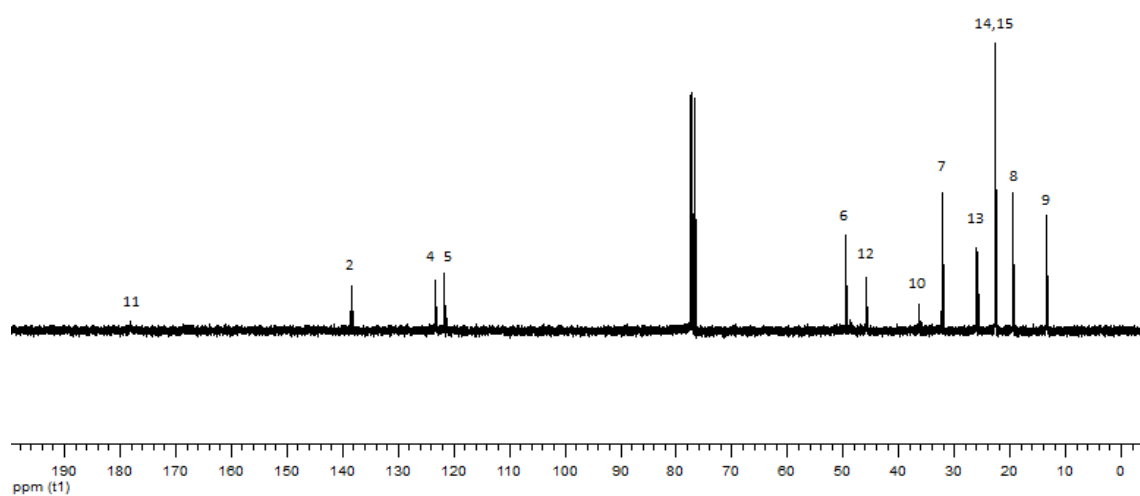
Anexo 7 (b): Espectro de ^{13}C RMN para [bmim][2metilbutirato]



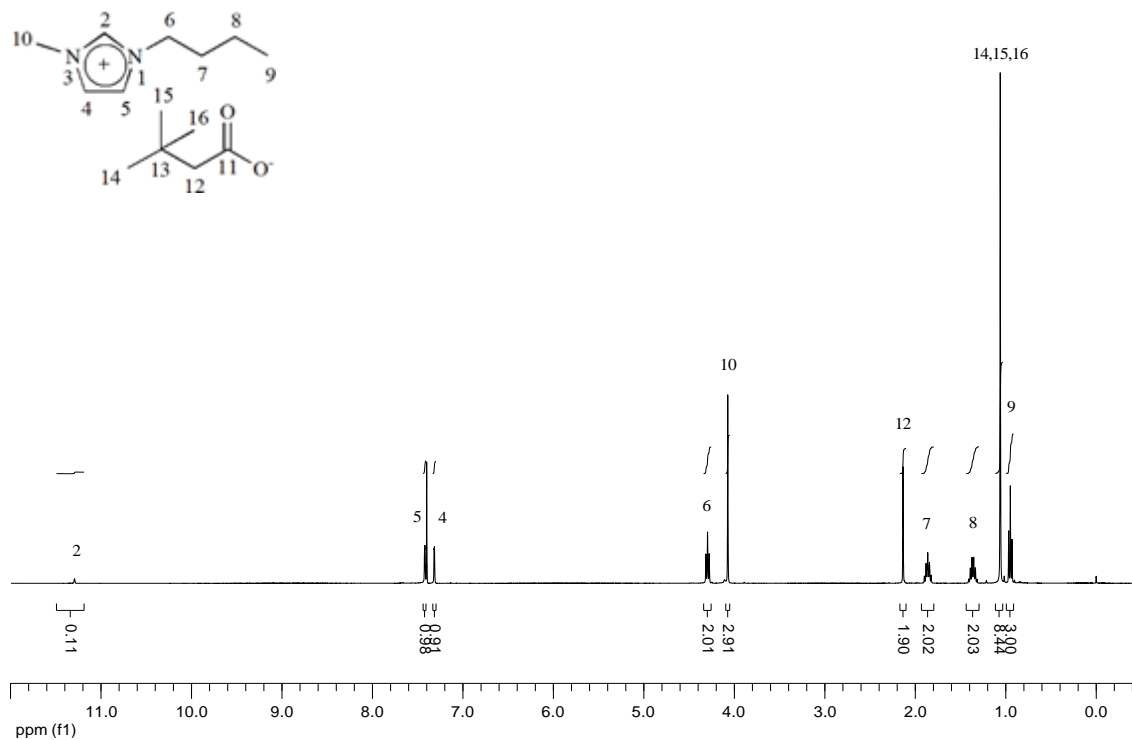
Anexo 8 (a): Espectro de ^1H RMN para [bmim][3metilbutirato]



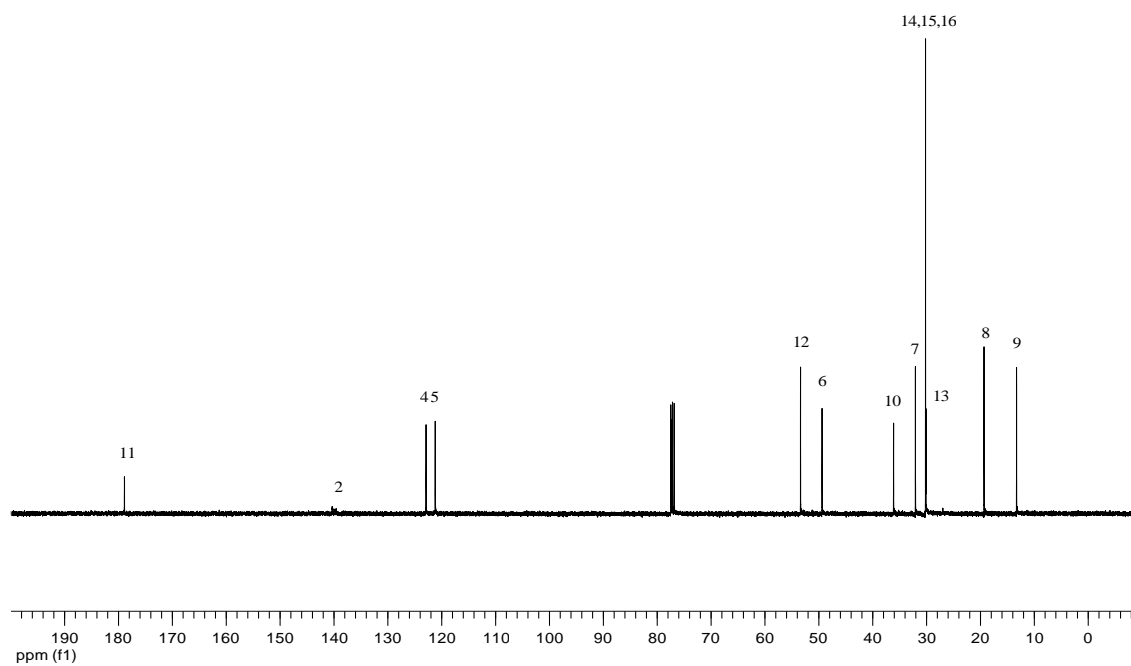
Anexo 8 (b): Espectro de ^{13}C RMN para [bmim][3metilbutirato]



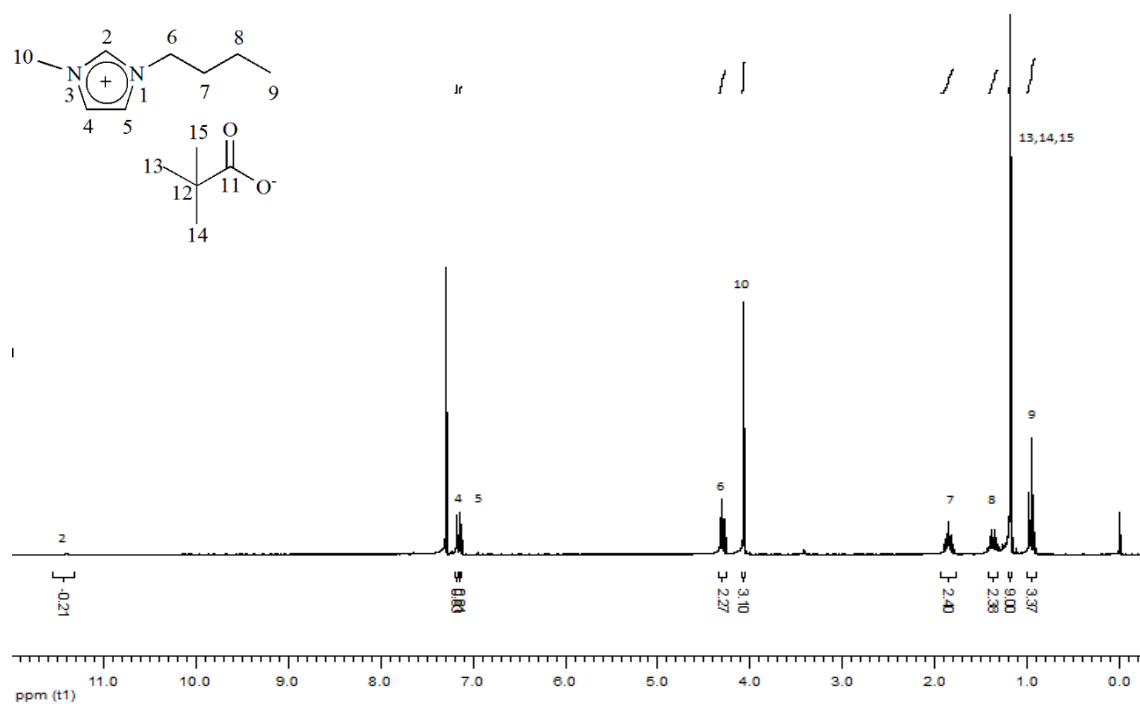
Anexo 9 (a): Espectro de ^1H RMN para [bmim][3,3-dimetilbutirato]



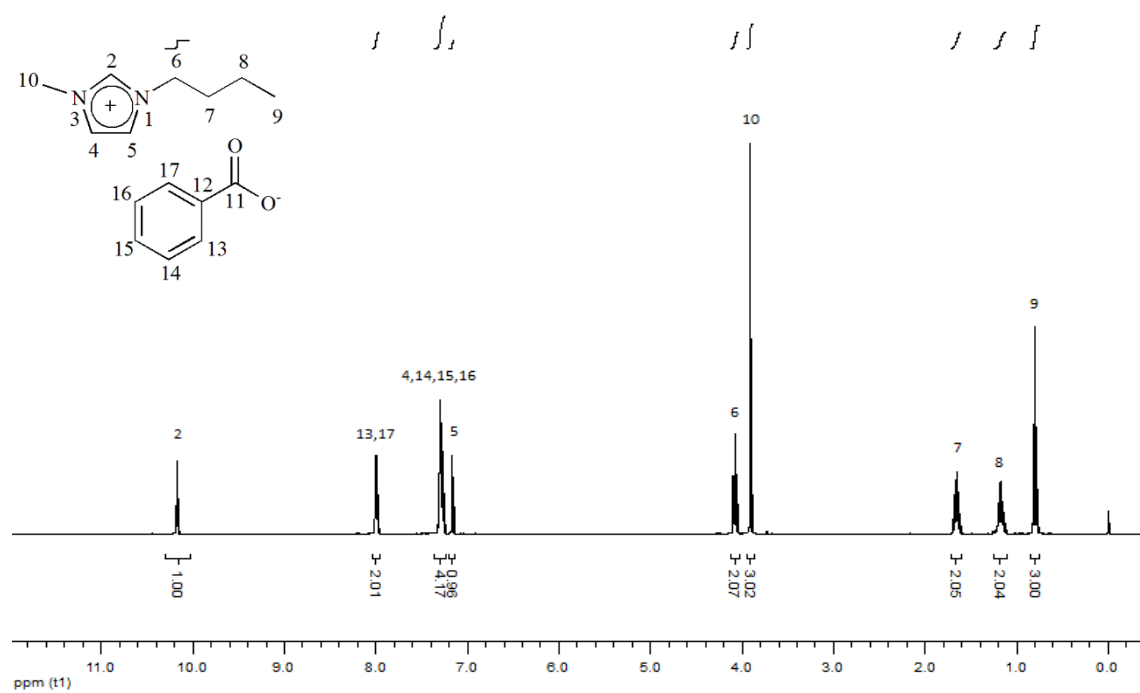
Anexo 9 (b): Espectro de ^{13}C RMN para [bmim][3,3-dimetilbutirato]



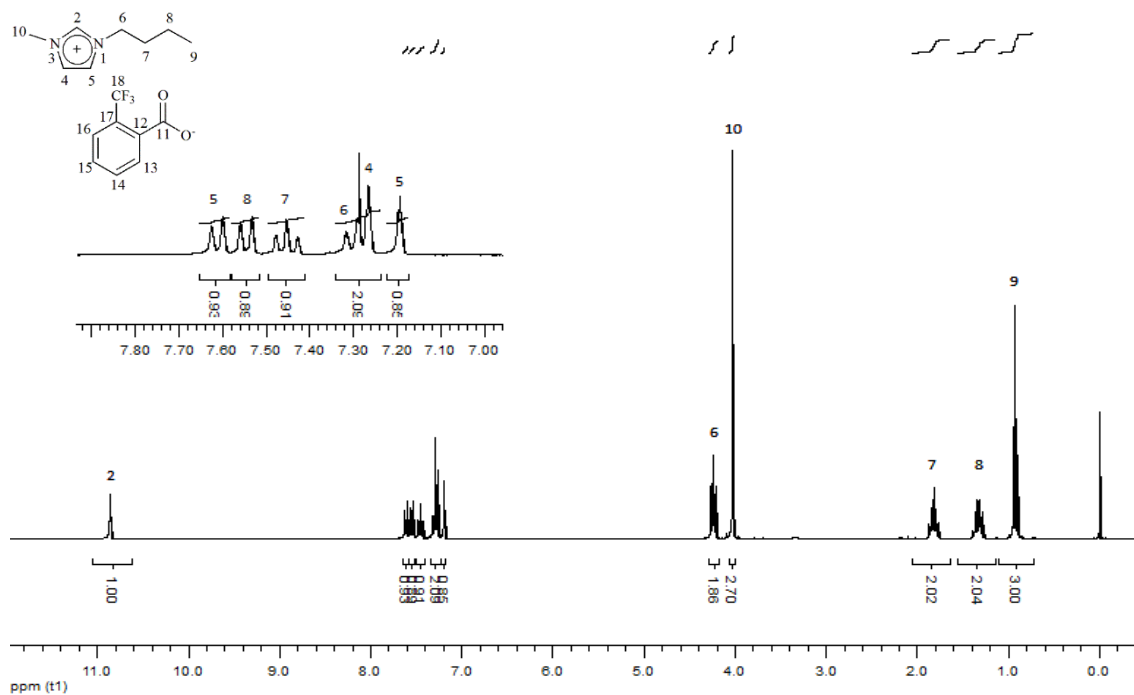
Anexo 10: Espectro de ^1H RMN para [bmim][trimetilacetato]



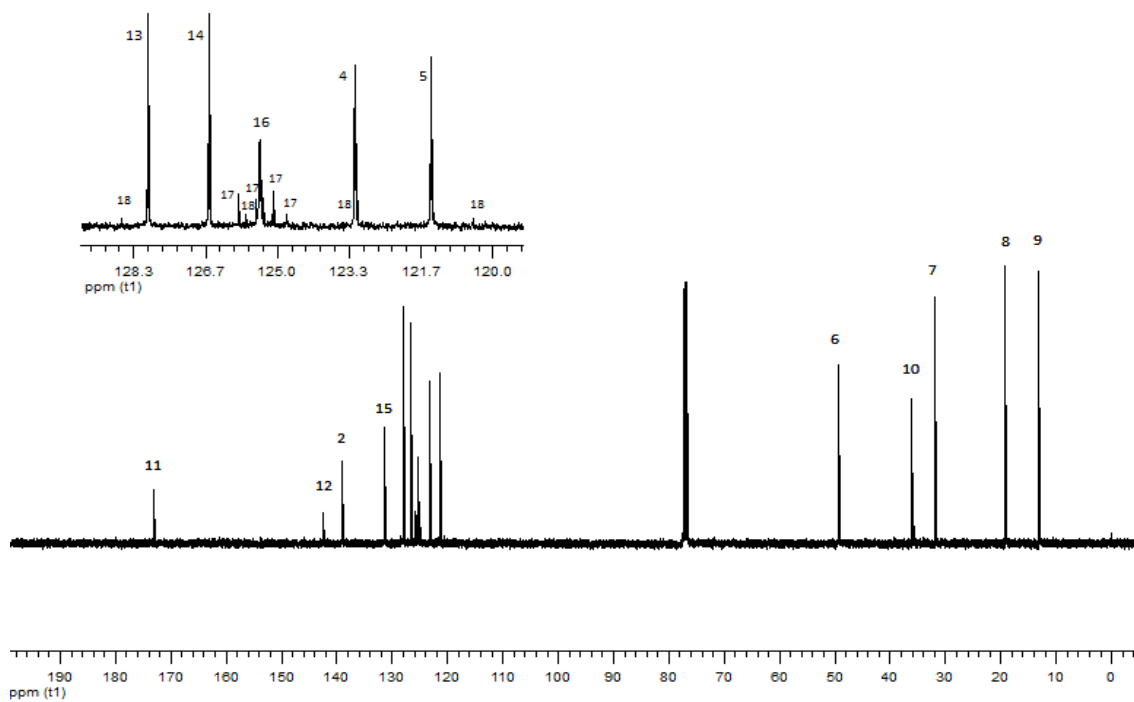
Anexo 11: Espectro de ^1H RMN para [bmim][benzoato]



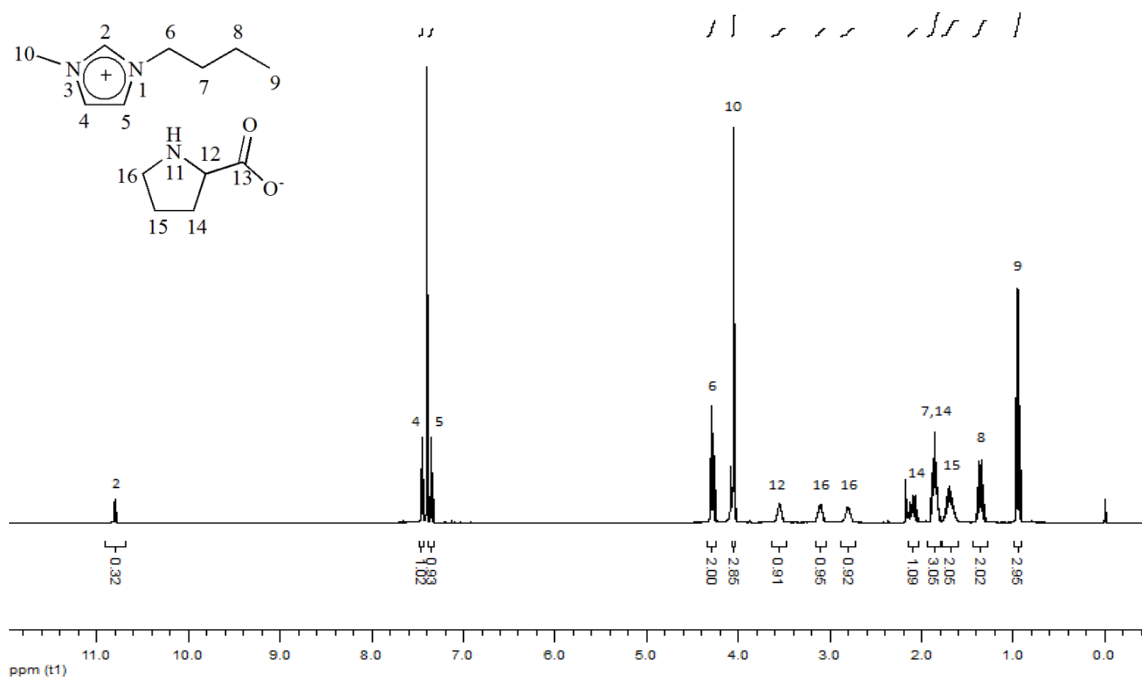
Anexo 12 (a): Espectro de ^1H RMN para [bmim][benzoatoCF₃]



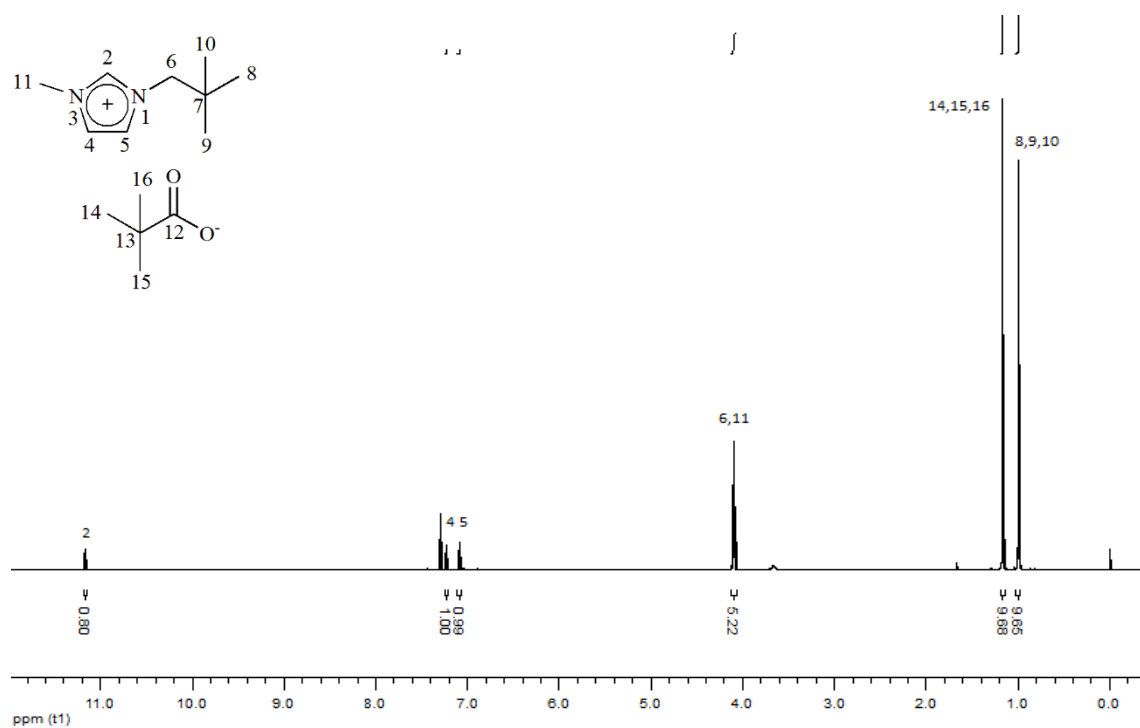
Anexo 12 (b): Espectro de ^{13}C RMN para [bmim][benzoatoCF₃]



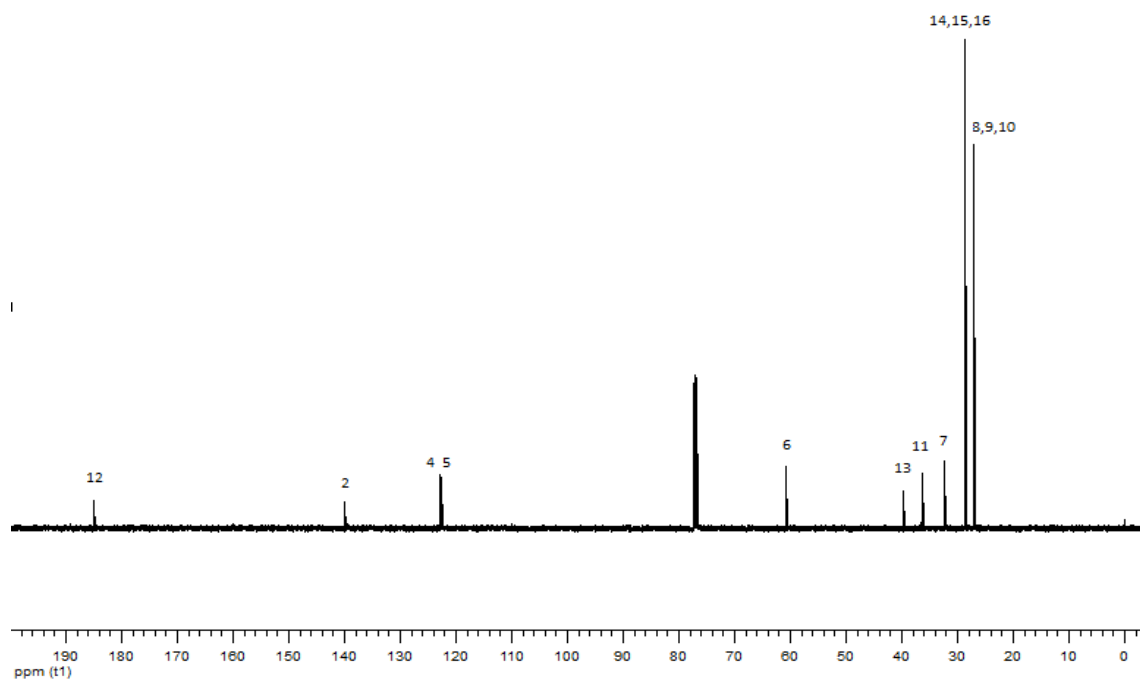
Anexo 13: Espectro de ^1H RMN para [bmim][prolina]



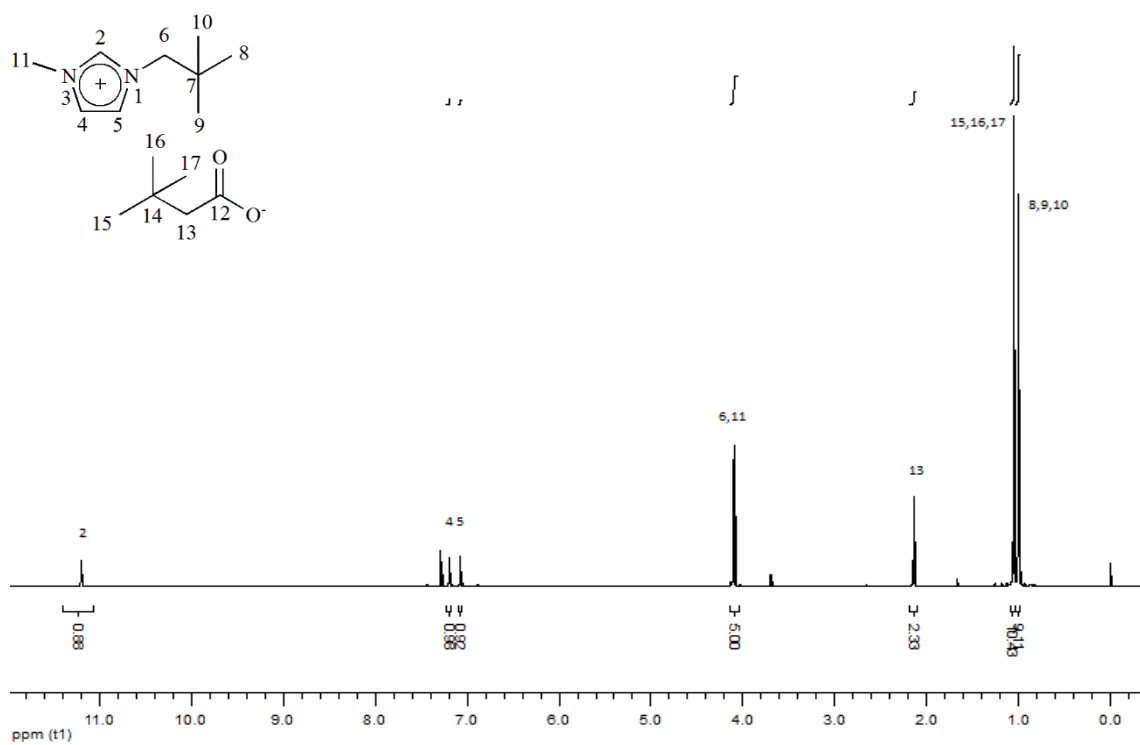
Anexo 14 (a): Espectro de ^1H RMN para [npmim][trimetilacetato]



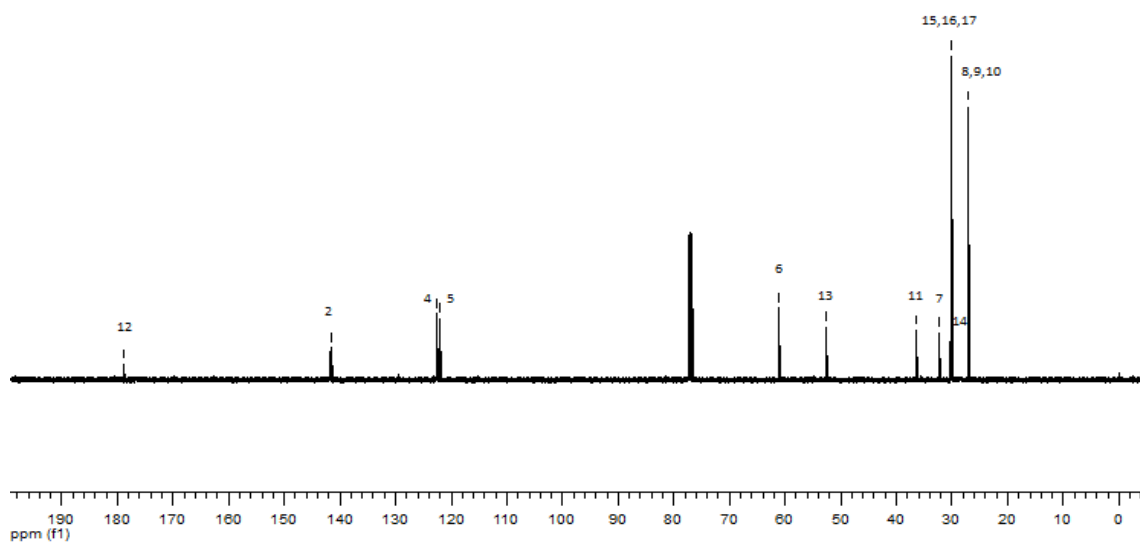
Anexo 14 (b): Espectro de ^{13}C RMN para [npmim][trimetilacetato]



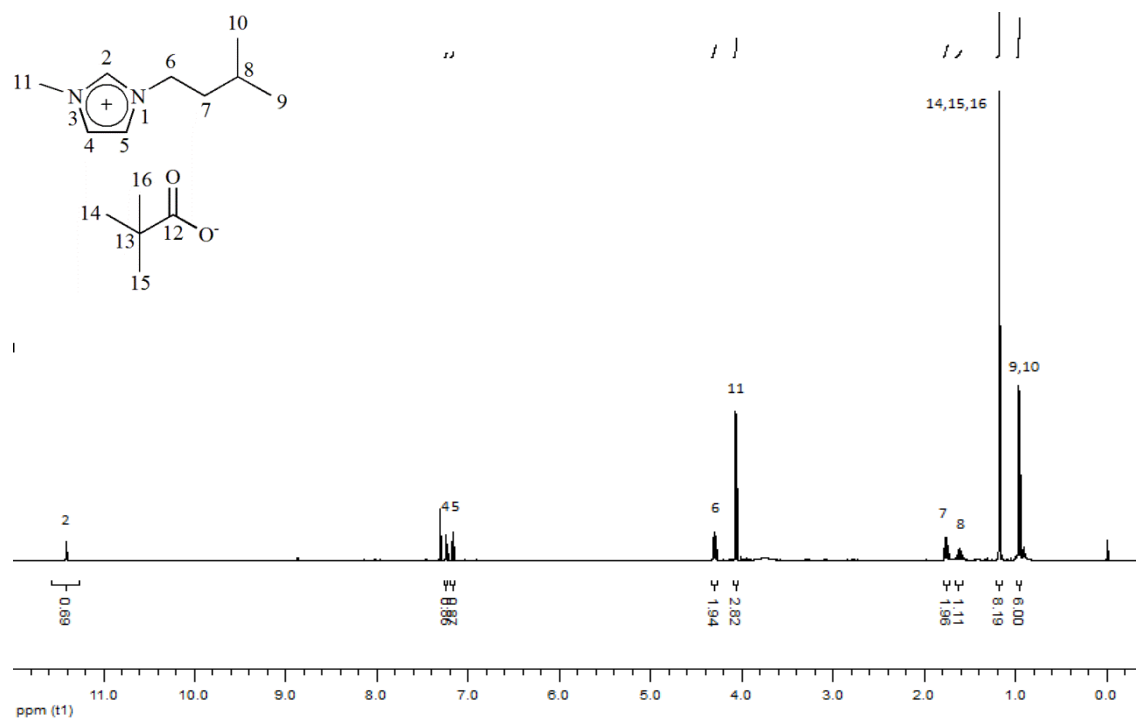
Anexo 15 (a): Espectro de ^1H RMN para [npmim][33dimetilbutirato]



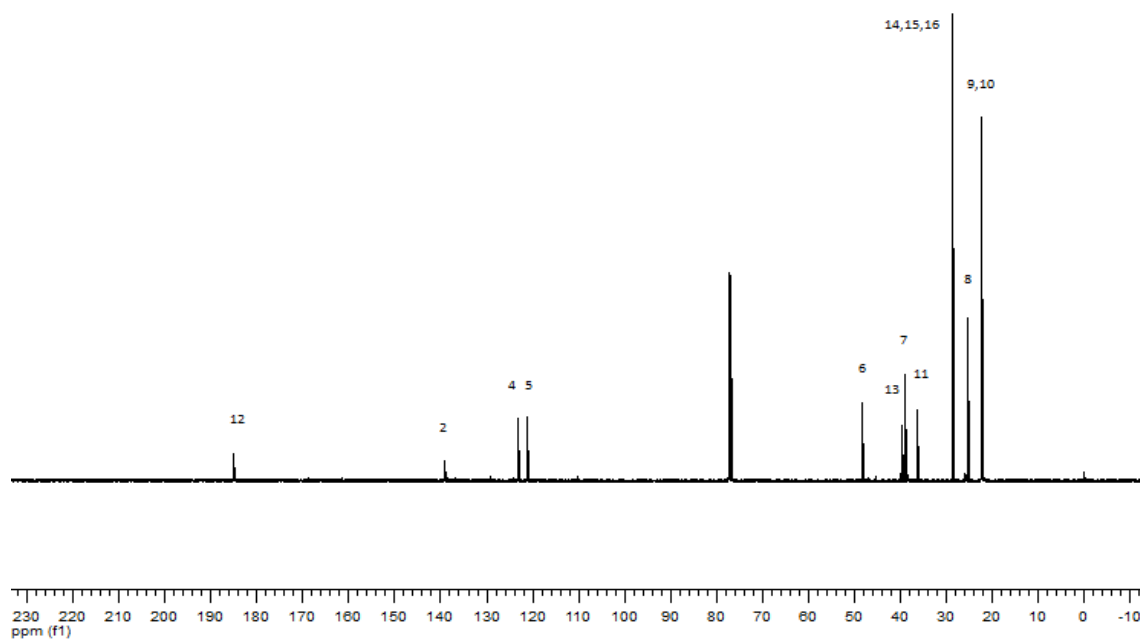
Anexo 15 (b): Espectro de ^{13}C RMN para [npmim][33dimetilbutirato]



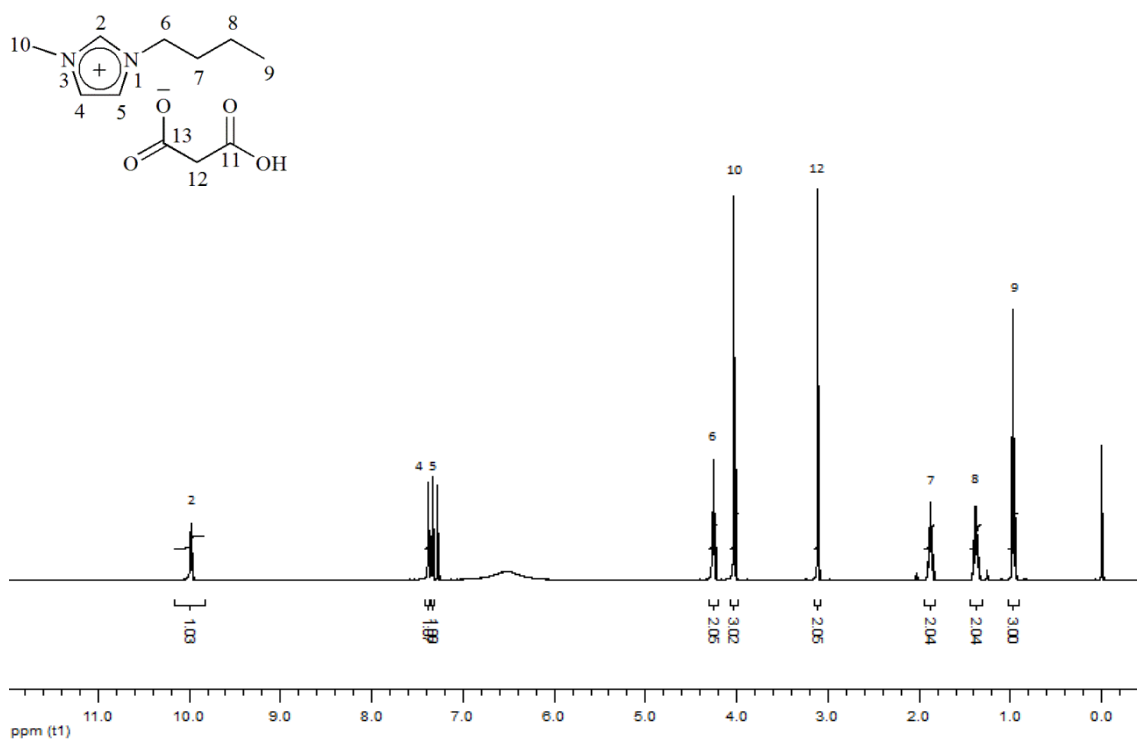
Anexo 16 (a): Espectro de ^1H RMN para [ipmim][trimetilacetato]



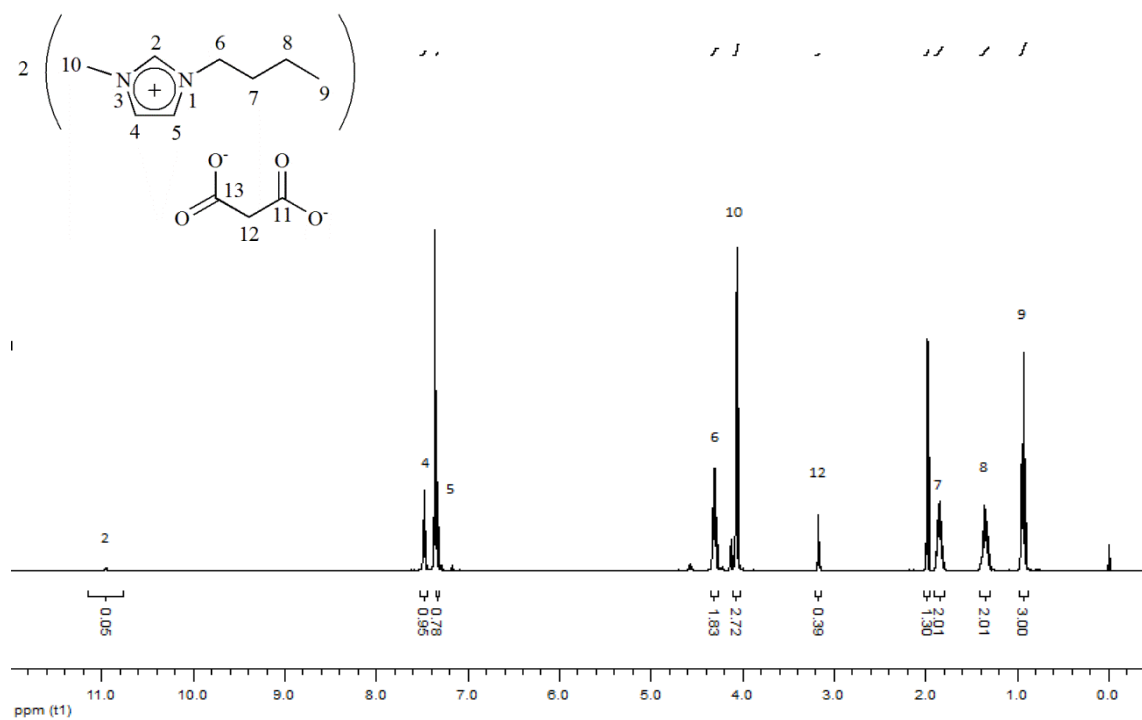
Anexo 16 (b): Espectro de ^{13}C RMN para [ipmim][trimetilacetato]



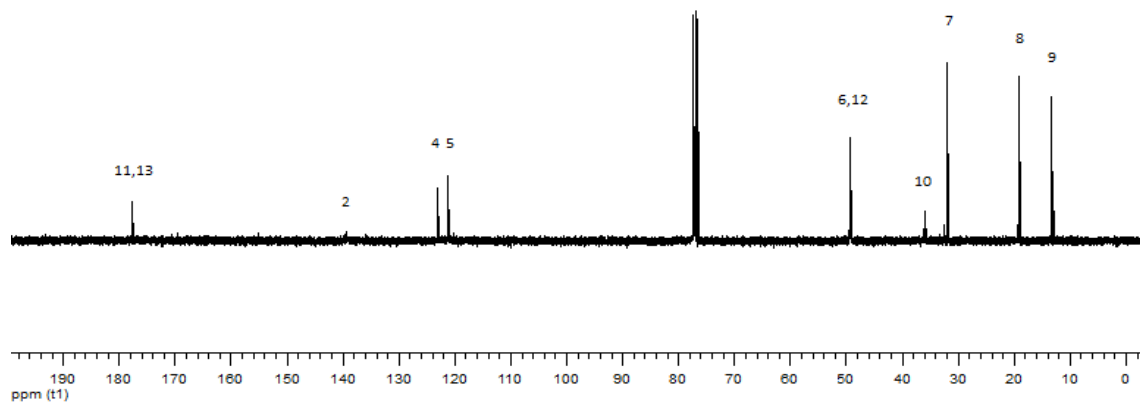
Anexo 17: Espectro de ^1H RMN para [bmim][H-malonato]



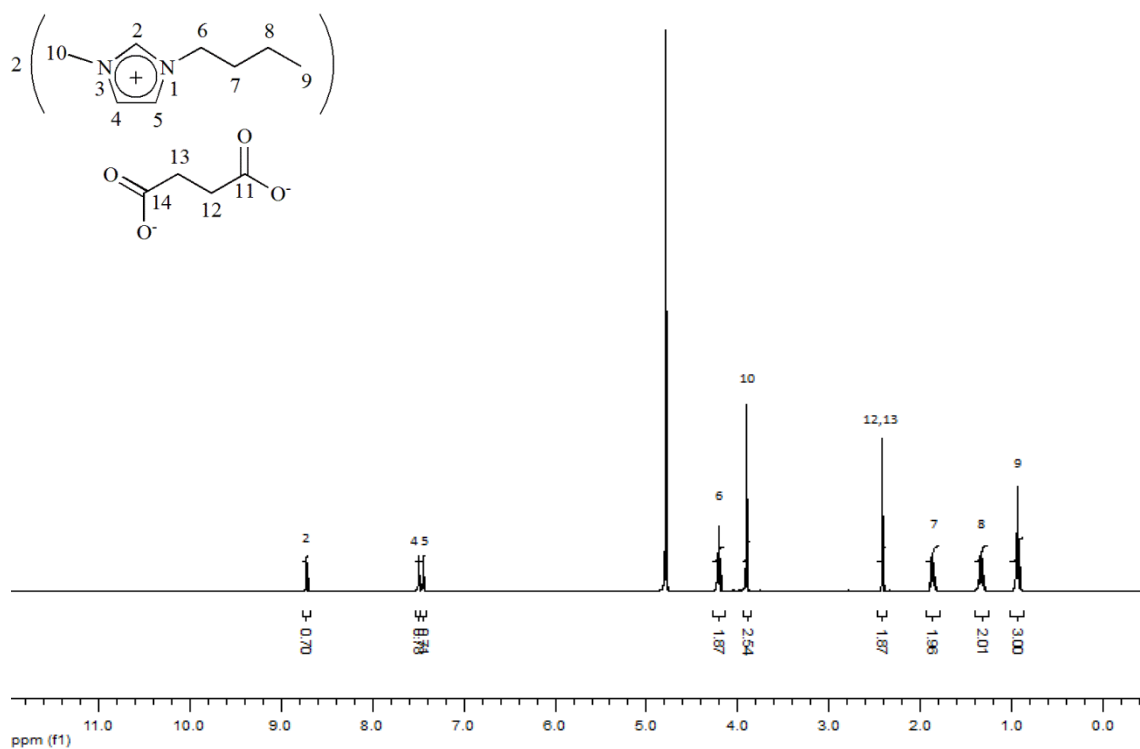
Anexo 18 (a): Espectro de ^1H RMN para $[\text{bmim}]_2[\text{malonato}]$



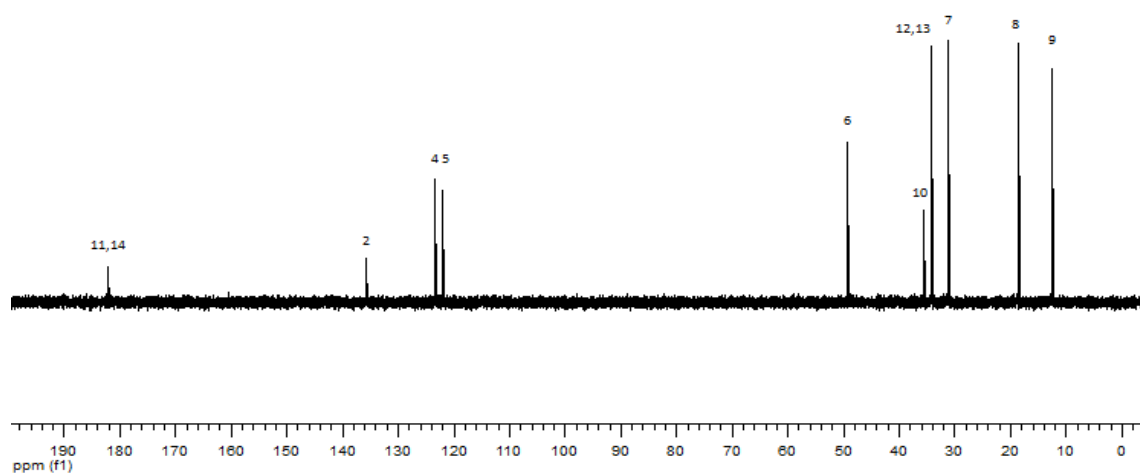
Anexo 18 (b): Espectro de ^{13}C RMN para $[\text{bmim}]_2[\text{malonato}]$



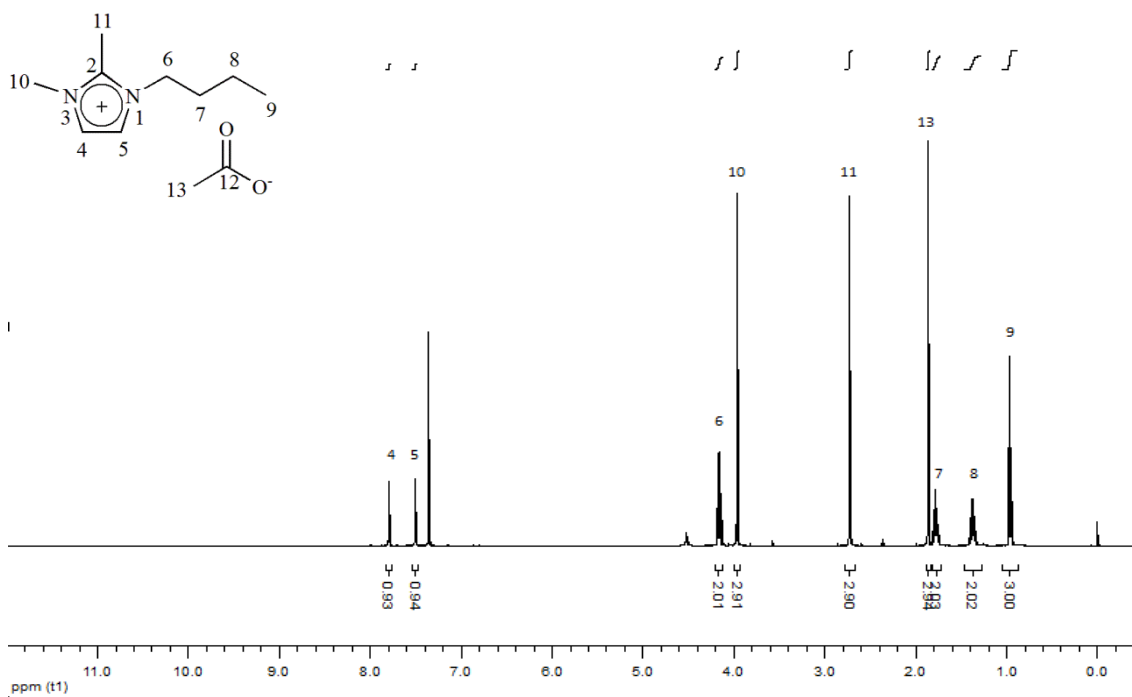
Anexo 19 (a): Espectro de ^1H RMN para $[\text{bmim}]_2[\text{succinato}]$



Anexo 19 (b): Espectro de ^{13}C RMN para $[\text{bmim}]_2[\text{succinato}]$



Anexo 20: Espectro de ^1H RMN para [bmmim][acetato]



Anexo 21: Espectro de ^1H RMN obtido após a reação de carbonatação com LI [bmim][acetato], onde P é o produto carbonato de estireno, S é o substrato óxido de estireno e D é o subproduto 1-feniletano-1,2-diol.

