

LÍQUIDOS IÔNICOS CONTENDO O CÁTION DIALQUILIMIDAZÓLIO: ESTRUTURA, PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E COMPORTAMENTO EM SOLUÇÃO

Crestina S. Consorti, Roberto F. de Souza*, Jairton Dupont

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CP 15003, 91501-970 Porto Alegre - RS

Paulo A. Z. Suarez*

Faculdade de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, CP 1429, 90619-900 Porto Alegre - RS

Recebido em 13/9/00; aceito em 28/3/01

DIALKYLIMIDAZOLIUM CATION BASED IONIC LIQUIDS: STRUCTURE, PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND SOLUTION BEHAVIOUR. Ionic liquids, in specially those based on the 1,3-dialkylimidazolium cation, have been receiving special attention in different areas due to their interesting physical-chemical properties. In this work, some aspects of their structure (in both solid and liquid state) and its relationships with their properties are reviewed.

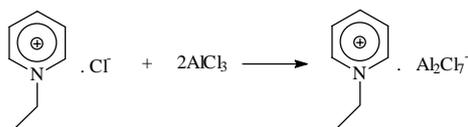
Keywords: ionic liquids; imidazolium cation; physical-chemical properties.

INTRODUÇÃO

Uma substância se encontra no estado líquido quando as interações entre as espécies constituintes são mais fortes do que aquelas existentes no estado gasoso mas mais fracas que aquelas que conduzem ao estado sólido. Devido a esta situação de balanço energético, a maior parte dos líquidos é constituída por moléculas neutras já que a presença de espécies carregadas determina a existência de interações iônicas, normalmente suficientemente fortes para conduzir a substância ao estado de agregação sólido.

Uma análise mais detalhada da natureza das interações em substâncias iônicas mostra que estas têm uma ampla gama de variação, possibilitando, no limite inferior destas, a obtenção de líquidos com caráter iônico.

Substâncias iônicas líquidas podem ser utilizadas em diferentes campos do conhecimento. Faraday foi um dos pioneiros no uso de sais em estado líquido no domínio da eletroquímica¹. No entanto o uso prático destes materiais esteve restrito devido a suas altas temperaturas de fusão. No final da década de quarenta, foi descoberto que, quando misturados cloreto de alquilpiridínio e tricloreto de alumínio, como mostrado no Esquema 1, forma-se um sistema iônico com baixa temperatura de fusão². Este sistema apresenta uma fraca interação interiônica e, por conseqüência, uma baixa energia de retículo cristalino e baixa temperatura de fusão. Por exemplo, a mistura de cloreto de etilpiridínio e cloreto de alumínio com 67 mol-% em alumínio apresenta ponto de fusão de -40°C.



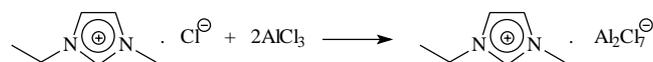
Esquema 1

Estes compostos foram chamados de *sais fundidos à temperatura ambiente* ou, como são mais conhecidos atualmente, *líquidos iônicos* e foram empregados na área de baterias e em eletroquímica.

A partir da década de setenta, estes líquidos iônicos passaram a ser utilizados como catalisadores em reações orgânicas de alquilação e acilação de olefinas e como solventes para diferentes reações. Exemplos notáveis destes usos são as reações de oligomerização de etileno e propileno, levando a olefinas de maior peso molecular³, e reações de alquilação do hexametilbenzeno iniciadas eletroquimicamente⁴.

Ainda na década de setenta, foram largamente estudados os sais com cátions do tipo tetralquilamônio⁵, os quais foram utilizados em eletroquímica e como solventes em catálise bifásica, na hidroformilação catalítica do eteno a etilenoglicol⁶ e na hidrogenação catalítica de olefinas⁷. Porém, o alto ponto de fusão destes compostos, geralmente acima de 100°C, limitou o seu uso prático.

No início da década de oitenta foram introduzidos os sais obtidos pela reação do cloreto de 1,3-dialquilimidazólio com tricloreto de alumínio⁸, como mostrado no Esquema 2, com temperaturas de fusão inferiores aos seus análogos contendo o cátion alquilpiridínio. Por exemplo, a mistura formada com cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.Cl) e AlCl₃ com composição 67 mol-% em alumínio apresenta ponto de fusão de -80°C.



Esquema 2

Estes compostos despertaram grande interesse em domínios como a eletroquímica⁹, baterias, solventes para análise espectroscópica de compostos metálicos¹⁰ e como solventes e catalisadores ácidos para reações orgânicas^{4,11-13}.

No início da década de noventa, misturas ternárias contendo cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl)¹⁴, tricloreto de alumínio e um halogeneto de alquilalumínio (AlR_xCl_{3-x}) foram introduzidas como solventes para a dimerização catalítica de olefinas em meio bifásico, utilizando catalisadores de níquel. Nestes trabalhos foram verificados excelentes resultados quanto às atividades e seletividades dos sistemas e fácil separação entre a fase orgânica, na qual encontram-se os produtos, e a fase iônica, a qual retém os catalisadores quase quantitativamente (>98%). Estes meios se mostraram particularmente atrativos em sistemas que atuam pela associação de um metal de transição a um agente alquilante do tipo alquilalumínio, mas também apresentaram a limitação da reatividade intrínseca

*e-mail: rfds@if.ufrgs.br

destes líquidos iônicos, extremamente sensíveis à presença de impurezas polares.

Mais recentemente o nosso grupo de pesquisas introduziu novos líquidos iônicos como o tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e o hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆)¹⁵. Estes novos compostos apresentaram baixas temperaturas de transição para fase líquida (abaixo da temperatura ambiente), grande intervalo de temperatura em estado líquido (superior a 250°C) e baixas viscosidades¹⁶. Estes líquidos iônicos vêm sendo cada vez mais utilizados em diversos campos do conhecimento. Por exemplo, pode-se citar o seu uso como solventes em catálise bifásica^{15,17-23}, em eletroquímica^{24,25}, como solventes para extração líquido-líquido²⁶, como solventes para reações orgânicas¹¹, como fase estacionária para cromatografia gasosa²⁷, entre outros.

Uma característica peculiar destes líquidos iônicos é a grande variação de suas propriedades físico-químicas tanto em função da natureza do ânion presente como dos substituintes alquila do anel imidazólio. Desta forma, as suas propriedades físico-químicas podem ser moduladas com a combinação adequada do ânion e dos substituintes alquila sobre o cátion.

Neste trabalho é apresentada uma visão geral sobre líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio, incluindo estrutura, forças de interação fracas e a influência destas nas propriedades físico-químicas e o comportamento em solução. Não são aqui abordados os diferentes usos destes compostos, os quais encontram-se descritos em diversas revisões na literatura^{10,28,29}.

ESTRUTURA DE LÍQUIDOS IÔNICOS PUROS

A natureza dos líquidos iônicos começou a ser estudada no início da década de oitenta usando como modelo o sistema AlCl₃/cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.Cl). A Figura 1 mostra o diagrama de fase sólido-líquido do sistema AlCl₃/EMI.Cl³⁰. Observa-se no diagrama a formação de dois mínimos, nos quais a mistura apresenta-se líquida a temperaturas bem inferiores à temperatura ambiente (aproximadamente -60°C e -80°C).

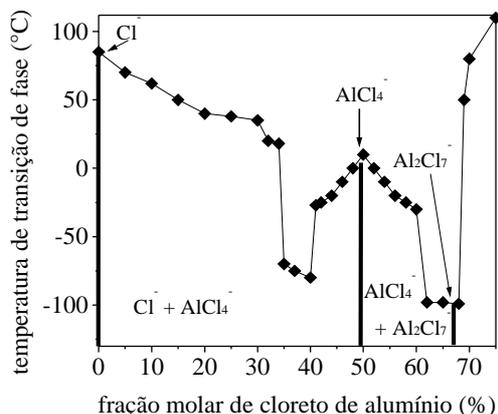


Figura 1. Diagrama de fase sólido-líquido do sistema AlCl₃/EMI.Cl (adaptado da referência 30).

Os sais do tipo halogeno-aluminatos apresentam características de doadores ou receptores de pares de elétrons dependendo da composição da mistura. Esta acidez de Lewis pode ser expressa pela fração molar em alumínio, dada pela equação 1:

$$X = [AlY_3] / ([AlY_3] + [RRI.Y]) \quad (1)$$

onde AlY₃ é um tri-halogeneto de alumínio e RRI.Y representa um halogeneto de 1,3-dialquilimidazólio.

Convencionou-se chamar de mistura neutra aquela que tem X igual a 0,5. Valores acima deste caracterizam um excesso de ácido de Lewis no sistema, chamando-se portanto de sal ácido. Para

valores de X inferiores a 0,5, por analogia, o sal é dito básico³¹.

Osteryoung e colaboradores³², com base nos dados obtidos por espectroscopia Raman em sais halogeno-aluminatos que utilizam o cátion butil-piridínio, verificaram uma dependência entre a natureza das espécies aniônicas presentes e a fração molar em alumínio do sal. Enquanto que a espécie AlCl₄⁻ apareceu em sais básicos, neutros e pouco ácidos, o ânion Al₂Cl₇⁻ apareceu unicamente em sais ácidos.

Estes resultados levaram a propor, para sais básicos, essencialmente o equilíbrio mostrado na equação 2:



Enquanto que para sais ácidos, ocorre o equilíbrio na equação 3:



Para sais com o cátion EMI, Wilkes e colaboradores³³, usando técnicas eletroquímicas, determinaram as constantes destes equilíbrios como sendo K₍₂₎ = 1,6.10¹⁹ L mol⁻¹ e K₍₃₎ = 1,6.10³ L mol⁻¹ para as equações 2 e 3, respectivamente. Com estes resultados, foi confeccionado um diagrama onde pode-se visualizar a variação na concentração das espécies iônicas presentes conforme a acidez do sal fundido. Este diagrama é apresentado na Figura 2.

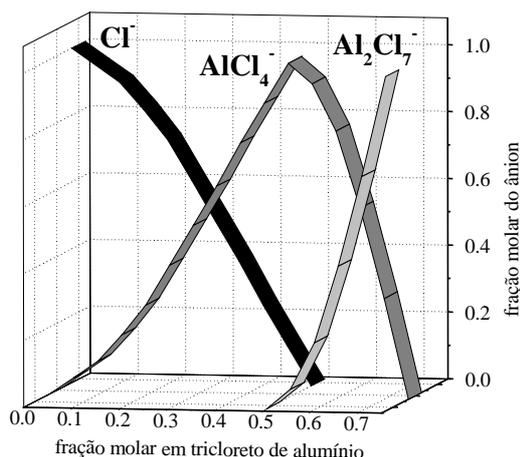


Figura 2. Distribuição das espécies aniônicas presentes no sistema AlCl₃/EMI.Cl com a variação da composição (adaptado da referência 33).

Com estudos de RMN de ¹H e ¹³C em sais fundidos AlCl₃/EMI.Cl, Wilkes e colaboradores verificaram uma dependência entre o deslocamento químico dos hidrogênios H², H⁴ e H⁵ e a acidez do sal^{34,35}, conforme mostrado na Figura 3. Os autores sugeriram o modelo apresentado na Figura 4, para descrever o sistema e suas interações iônicas. O sal é descrito como uma cadeia oligomérica, onde cátions e ânions estão arranjados alternadamente *via* ligações de hidrogênio. As séries 1, 2 e 3 da Figura 4 representam as seqüências possíveis de serem encontradas em sais básicos. Já as séries 3, 4 e 5 representam as possibilidades em meio ácido.

A atribuição das bandas nos espectros de infravermelho (IV) do cátion EMI em sais halogeno-aluminatos foi descrita por Osteryoung e Tai³⁶. Neste trabalho, os autores verificaram uma variação dos espectros conforme a composição do sal fundido para misturas básicas. Para as misturas ácidas, verificaram uma total sobreposição dos espectros para uma ampla faixa de composições (X = 0,50 até 0,65). Para sais básicos (X = 0,23 até 0,47) verificaram a formação de um ponto isobéptico em 3103 cm⁻¹, conforme mostrado na Figura 5. Com o incremento na

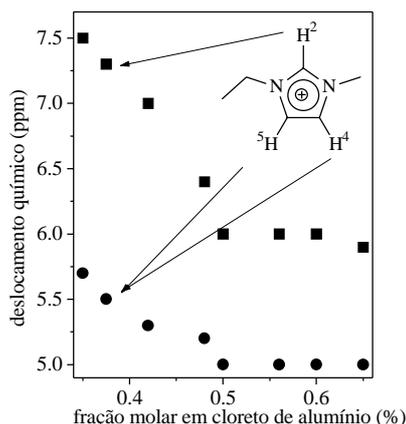


Figura 3. Variação do deslocamento químico com a acidez do meio em ^1H RMN (adaptado da referência 34).

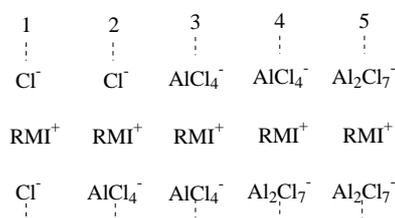


Figura 4. Modelo de Wilkes para a estrutura de sais fundidos (adaptado da referência 34).

basicidade verificou-se uma diminuição na intensidade da banda de estiramento C-H aromático (3167 cm^{-1}) e o surgimento de uma banda larga com picos em 3052 e 3017 cm^{-1} . Este segundo conjunto de picos foi associado aos estiramentos C-H de anéis aromáticos afetados por ligações de hidrogênio entre o cloreto e o hidrogênio ligado ao C2 do anel imidazólio (H^2).

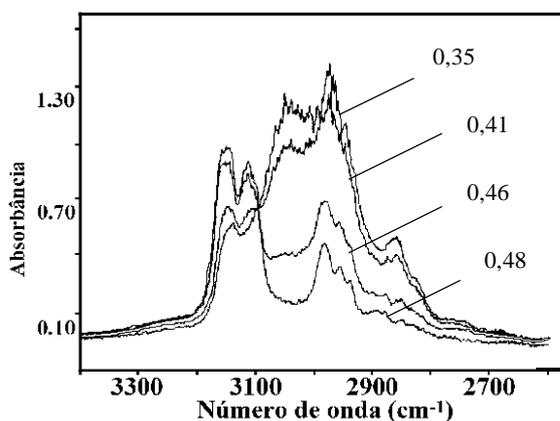


Figura 5. Ponto isobástico na região de estiramento C-H aromático encontrado por Osteryoung e colaboradores para misturas de $\text{AlCl}_3/\text{EMI.Cl}$, com fração molar em alumínio indicada para cada espectro (adaptado da referência 36).

Posteriormente, foram preparadas misturas similares onde o H^2 do cátion foi substituído por uma metila (cátion 1-etil-2,3-dimetilimidazólio)³⁷, sendo verificado o desaparecimento do pico situado em 3118 cm^{-1} , atribuído ao estiramento C-H². Variando a basicidade de X = 0,50 para 0,33, foi observada a mesma banda larga descrita anteriormente. Estes resultados permitiram afirmar que o cloreto realiza ligações de hidrogênio também com os outros hidrogênios do anel (H^4 e H^5).

Dymek e colaboradores³⁸ descreveram, por difração de raios-X, o EMI.Cl como sendo uma estrutura oligomérica, onde os íons estão arranjados alternadamente por ligações de hidrogênio (Figura 6). Nesta estrutura as cadeias estão, alternadamente, posicionadas perpendicularmente entre si e também interligadas por ligações de hidrogênio. Os autores estenderam esta estrutura para o estado líquido através de estudos de IV do EMI.Cl cristalino e fundido a 90°C . Foi verificado que, em ambos os casos, aparece a banda larga na região aromática encontrada para os sais halogeno-aluminatos em composições básicas.

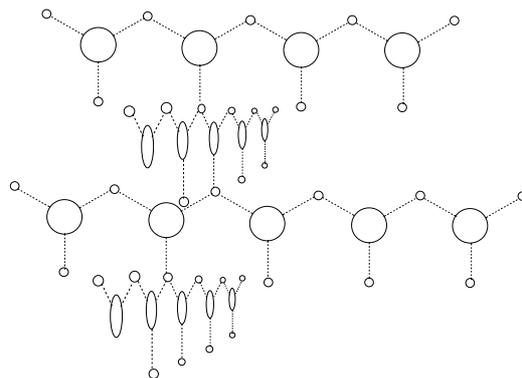


Figura 6. Modelo de Dymek para a estrutura do sal EMI.Cl ; círculos menores representam o ânion cloreto e maiores o cátion 1-etil-3-metilimidazólio (adaptado da referência 38).

Posteriormente, Welton e colaboradores³⁹ refinaram os dados de Dymek para o sal EMI.Cl e verificaram que existem quatro tipos diferentes de distribuição em torno dos cloretos na rede cristalina. Segundo estes autores, o cloreto pode estar interagindo das seguintes maneiras: (a) ligado a um H^4 de um cátion e ao H^2 de outros dois cátions; (b) ligado a um H^2 de um cátion e ao H^4 de outros dois cátions; (c) ligado a um H^4 de um cátion e ao H^5 de outros dois cátions; ou (d) ligado a um H^2 de um cátion e ao H^5 de outros dois cátions.

Estes autores também sintetizaram os derivados EMI.Br e EMI.I e verificaram, através da caracterização cristalográfica, que as estruturas cristalinas são similares a do EMI.Cl . Entretanto, neste caso, só existe um tipo de ânion, que está ligado a três diferentes cátions, sendo uma ligação com H^4 , uma ligação com H^5 e outra com H^2 . Este comportamento leva a uma estrutura que pode ser considerada mais organizada que a do composto análogo EMI.Cl ³⁹.

Estruturas cristalinas similares foram encontradas posteriormente para os sais EMI.X ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{NO}_2, \text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{PF}_6$)^{40,41}.

A estrutura em estado sólido para o sal tetrafenilborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio⁴², mostra que o cátion imidazólio forma arranjos oligoméricos via interações do tipo C-H--- π entre o hidrogênio da posição 2 do anel e o centróide das fenilas, com uma distância do centróide ao hidrogênio de $2,349\text{ \AA}$. Foi mostrado que o ânion forma colunas através de interações do tipo grafite entre as fenilas, sendo os cátions alinhados a estas estruturas, conforme pode ser visto na Figura 7.

PROPRIEDADES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS PUROS

Os líquidos iônicos derivados do 1,3-dialquilimidazólio apresentam uma grande variação nas suas propriedades físico-químicas em função do ânion e dos substituintes presentes no anel imidazólio. Devido a grande complexidade destes compostos torna-se difícil estabelecer correlações entre a estrutura e as propriedades. Porém, é possível tentar delimitar algumas

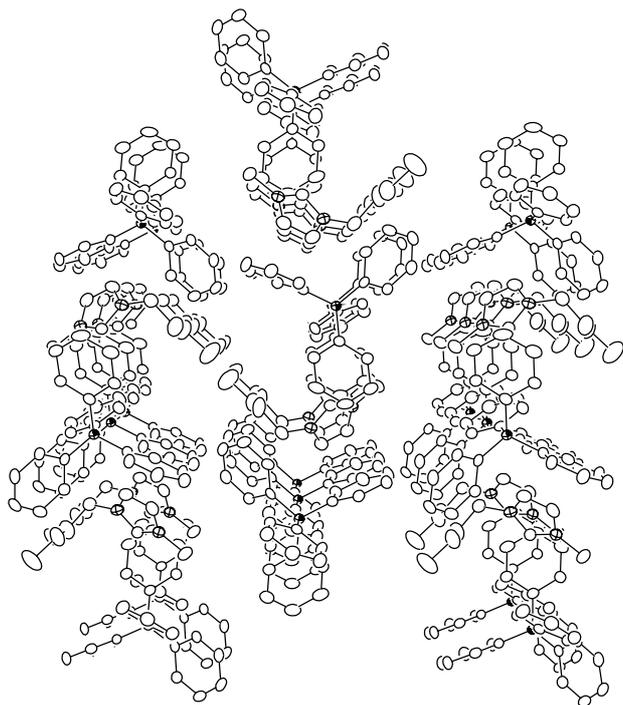


Figura 7. Estrutura cristalina e empacotamento das espécies iônicas no composto BMI.BPh₄ (adaptado da referência 42).

tendências, para o qual torna-se necessário entender a natureza das forças envolvidas.

Estudos realizados com estes compostos em estado sólido³⁸, líquido³⁵⁻³⁷ e em solução⁴³ mostraram que tais líquidos iônicos não podem ser vistos como formados por espécies iônicas isoladas. Sequências destas espécies organizadas por diferentes tipos de interações parecem melhor caracterizar estes sistemas, mesmo em estado líquido. Dentre estas forças podem ser citadas as seguintes: forças de interação Coulombianas, efeitos de correlação angular devido à existência de ligações de hidrogênio, interações do tipo empilhamento π (π -stacking) entre anéis aromáticos e interações do tipo van der Waals entre cadeias alifáticas.

Transição de Fase

De um modo geral, os líquidos iônicos apresentam grande dificuldade em cristalizar, permanecendo sob forma de líquidos meta-estáveis, fato que pode inclusive induzir a erros na determinação precisa dos pontos de fusão. Um caso típico é o do sal brometo de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, o qual é sólido cristalino que tem um ponto de fusão de 76°C⁴⁴ mas foi inicialmente descrito como sendo um líquido viscoso⁴⁵.

Na Tabela 1 estão relacionadas as temperaturas de transição de fase de diversos compostos à base do cátion 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio, onde o substituinte alquílica consiste num radical orgânico linear^{15,34,40,46-48}.

Analisando-se a série com contra-íon cloreto, coluna 2 da Tabela 1, nota-se que a temperatura de transição de fase depende do tamanho da cadeia alquílica. Num primeiro momento, verifica-se um decréscimo acentuado do ponto de fusão do sal com o aumento do número de carbonos. Porém, quando o número de carbonos torna-se muito elevado (acima de 12), nota-se uma leve tendência de aumento na temperatura de transição.

O decréscimo inicial no ponto de fusão com o aumento da cadeia pode ser explicado pelo aumento nos graus de liberdade do grupo alquílica, provocando distúrbios na cela cristalina e dificultando seu empacotamento. Porém, para cadeias laterais com mais de 12 carbonos, começa a aparecer o fenômeno de

Tabela 1. Temperaturas de transição de fase para compostos com cátions do tipo 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio e o ânion X.

Substituinte alquílica	Temperatura de transição de Fase (°C)				
	Cl	Br	Ânion I	BF ₄	PF ₆
Me	125 ³⁴	-	-	103,4 ⁴⁶	-
Et	84 ³⁹	81 ³⁹	81 ³⁹	15 ^{40,46}	65 ⁴⁷
<i>n</i> -Pr	66 ³⁴	-	-	-14 ⁴⁶	-
<i>n</i> -Bu	65 ³⁴	61 ⁴⁴	-	-71 ⁴⁶	10 ⁴⁴
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	50 ⁴⁸	-	-	30/39 ⁴⁶	60 ⁴⁷
<i>n</i> -C ₁₄ H ₂₉	57 ⁴⁸	-	-	42/130 ⁴⁶	74/77 ⁴⁷
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃	60 ⁴⁸	-	-	50/182 ⁴⁶	75/125 ⁴⁷
<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇	77 ⁴⁸	-	-	67/215 ⁴⁶	80/165 ⁴⁷

(-) valor não disponível na literatura.

formação de mesofases, sendo gerados cristais líquidos. Este fenômeno sugere que interações fracas do tipo dipolo induzido começam a orientar as cadeias levando a sistemas altamente organizados⁴⁸.

Esta tendência a formar mesofases também foi verificada para outros compostos derivados do 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio utilizando os ânions hexafluorofosfato⁴⁷ e tetrafluoroborato⁴⁶. Na Figura 8 são apresentadas as estruturas dos sais hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio e 1-dodecil-3-metilimidazólio⁴⁷. Para ambos os compostos, a estrutura consiste em contatos interiônicos dominados por forças Coulombianas entre cátion e ânion, com ligações de hidrogênio fracas. É interessante salientar que a cadeia alquílica possui uma distorção próxima ao anel do cátion, adquirindo uma conformação curva. No caso do composto com substituinte dodecil, verifica-se um alinhamento dos cátions via interações do tipo van der Waals entre as cadeias alquílicas, conforme pode ser visto na Figura 8(c). Já no caso do composto com substituinte etila (Figura 8(a)), este alinhamento não foi verificado.

Na Tabela 2 encontram-se listadas as temperaturas de transição de fase para os poucos compostos com substituintes lineares iguais disponíveis na literatura. Fica difícil estabelecer alguma tendência dado ao baixo número de exemplos, porém pode-se dizer que os pontos de fusão dos sais 1,3-dialquilimidazólio são menores que os análogos 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio. Pode-se racionalizar este fato pelo ainda maior número de graus de liberdade das cadeias nestes compostos.

Tabela 2. Temperaturas de transição de fase para compostos com cátions do tipo 1,3-dialquilimidazólio e o ânion X.

Substituinte alquílica	Ponto de fusão (°C)		
	X=Cl	X=Br	X=PF ₆
Me	125 ³⁴ , 72 ⁴⁵	-	-
<i>n</i> -Bu	55 ³⁴ , 60 ⁴⁹	-	-
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃	31/151 ⁵⁰	46/143 ⁵⁰	62/103 ⁵⁰

(-) valor não disponível na literatura.

Por outro lado, a influência do ânion na temperatura de fusão destes compostos também pode ser percebida para os diferentes sais obtidos com os cátions 1-etil-3-metilimidazólio e 1-butil-3-metilimidazólio, como pode ser visualizado nas linhas 2 e 4 da Tabela 1. Este efeito pode ser atribuído à diferença nas estruturas dos ânions, as quais devem determinar diferentes estruturas de celas. Esta hipótese é bastante aceitável se levadas em conta as diferenças no número de posições disponíveis para formar interações do tipo ligações de hidrogênio nos diferentes ânions.

Variando-se os contra-íons haleto, deveríamos esperar um aumento no ponto de fusão com o aumento na eletronegatividade

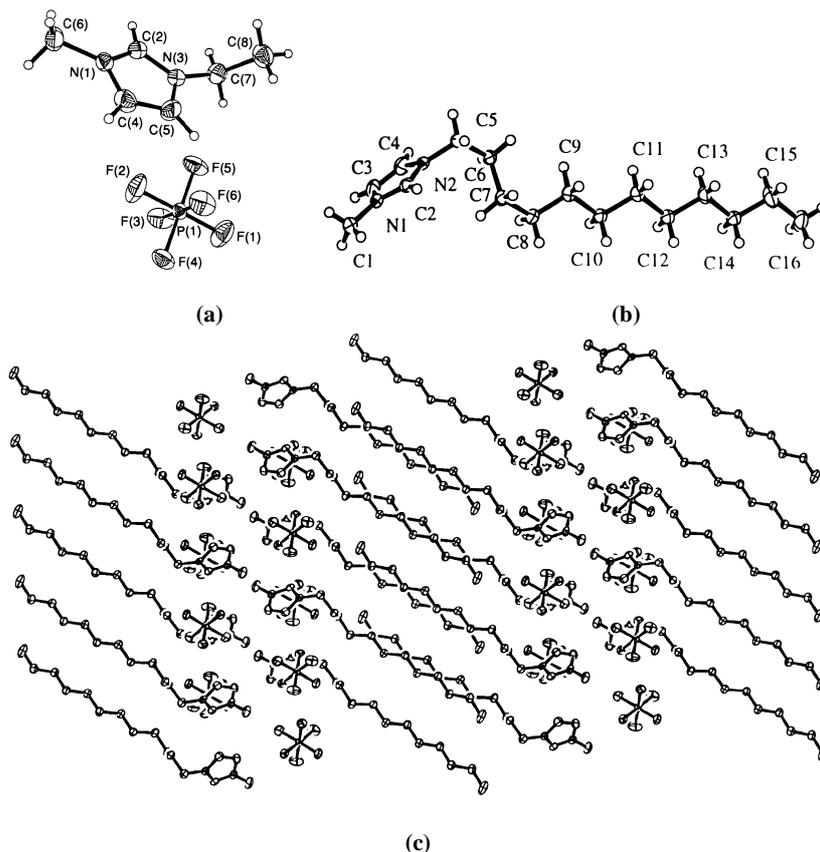


Figura 8. Diagramas Ortep para os compostos hexafluorofosfato de (a) 1-etil-3-metilimidazólio e (b) 1-dodecil-3-metilimidazólio. (c) Alinhamento de cadeias alquílicas no sal hexafluorofosfato de 1-dodecil-3-metilimidazólio (adaptado da referência 47).

do ânion (do iodo para o cloro, devido à formação de ligações de H e maior atração eletrostática) e com a massa do ânion (do cloro para iodo, devido às interações de van der Waals). Porém, observa-se que estes estão bastante próximos, o que pode estar indicando que os parâmetros anteriores estão sendo compensados. Por outro lado, a diferença na força de atração que deveria tornar o líquido iônico com o ânion cloreto com maior ponto de fusão pode estar sendo compensada por fatores de empacotamento da célula, impostos pelo tamanho dos íons haleto. Este fator fica claro ao analisar as estruturas adotadas pelos sais no estado sólido (ver discussão sobre a estrutura dos líquidos iônicos).

Densidade

A densidade dos sais 1,3-dialquilimidazólio em função da temperatura pode ser ajustada por retas como a equação 4:

$$\rho = a + b(t-60) \quad (4)$$

onde a e b são constantes e t é a temperatura em °C.

Wilkes e colaboradores³⁴ observaram uma linearidade entre a variação das densidades com o aumento do número de carbonos no radical alquila da posição 1 do anel imidazólio e com a fração molar em alumínio. Foi observado que com o aumento no comprimento da cadeia alquila, o que implica num aumento na massa do cátion, tem-se uma diminuição na densidade, Figura 9. Já aumentando-se a fração molar em alumínio, ou seja, aumentando o peso do ânion, tem-se um aumento na densidade. Isto pode ser explicado tendo em vista que, como discutido anteriormente, o aumento na cadeia alquila aumenta os graus internos de liberdade rotacional diminuindo o empacotamento entre as espécies iônicas. Já ao passar de cloreto a espécies AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , etc, não se alteram significativamente as forças de interação, tendo-se apenas um aumento na massa

molar e manutenção do empacotamento das espécies, e com isto um aumento esperado na densidade.

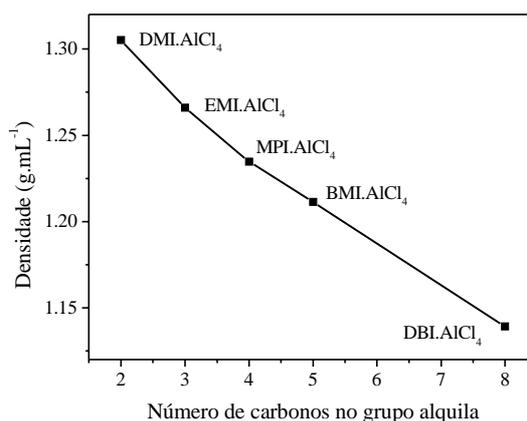


Figura 9. Dependência da densidade a 60°C com o aumento na cadeia dos substituintes presentes no anel imidazólio (adaptado da referência 34).

Na Figura 10 estão relacionadas as densidades, a 30°C, de sais formados com o cátion BMI e diversos ânions⁵¹. Como pode ser visualizado, nos sais contendo os ânions BF_4^- ($d_{30} = 1,17 \text{ g.mL}^{-1}$), CF_3SO_3^- ($d_{30} = 1,22 \text{ g.mL}^{-1}$) e AlCl_4^- ($d_{30} = 1,23 \text{ g.mL}^{-1}$) também existe uma correlação entre a densidade do sal e o peso molecular do ânion. A exceção, o ânion PF_6^- ($d_{30} = 1,37 \text{ g.mL}^{-1}$) apresenta uma densidade bem acima da esperada, o que pode ser explicado pelo maior empacotamento das espécies, responsável pela diminuição do volume específico do sal.

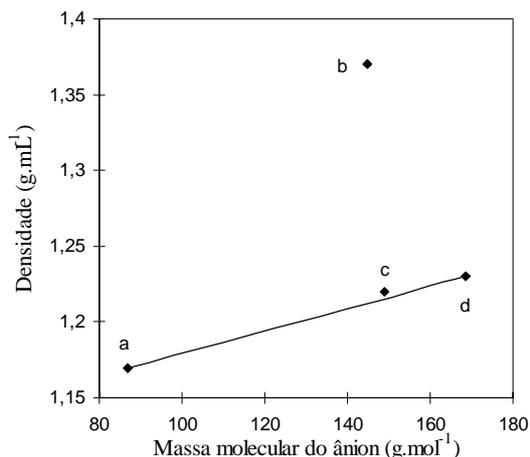


Figura 10. Correlação entre o peso molecular do ânion e a densidade do sal: a) BMI.BF₄; b) BMI.PF₆; c) BMI.CF₃SO₃ e d) BMI.AlCl₄. Valores para T = 30°C (adaptado da referência 51)

Viscosidade

A viscosidade absoluta (η) em sais derivados do cátion imidazólio pode ser ajustada por curvas como a equação 5:

$$\ln(\eta) = k_{\eta}/(T/T_0) + 0,5\ln(T) + \ln A_{\eta} \quad (5)$$

onde A_{η} é um fator dependente da escala na qual a viscosidade absoluta é expressa, T_0 é a temperatura de transição vítrea 'ideal' e k_{η} é uma constante característica do material³⁴.

A estrutura do cátion influencia bastante a viscosidade dos líquidos iônicos. Mantendo-se o mesmo ânion e variando o comprimento do substituinte alquila verificou-se um aumento na viscosidade. Este aumento foi relacionado com o aumento das interações do tipo van der Waals entre estas cadeias.

As viscosidades dos sais BMI.X⁵¹, para X = BF₄ (2,33 P), PF₆ (3,12 P) e CF₃SO₃ (1,27 P), medidas a 30°C, encontram paralelo nas conclusões obtidas para as temperaturas de transição de fase. Quanto maior a intensidade das interações tipo ligação de hidrogênio, as espécies estarão mais fortemente coordenadas as células cristalinas. Isto acarreta uma maior dificuldade de difusão das espécies ao longo da rede cristalina, fazendo com que a viscosidade do mesmo aumente.

Condutividade

Os pontos experimentais obtidos para a condutividade específica dos sais tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio e hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazólio podem ser ajustados por curvas como mostrado na equação 6:

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1(t-60) + \kappa_2(t-60)^2 \quad (6)$$

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

Já a condutividade equivalente pode ser ajustada por curvas como a equação 7:

$$\Lambda = A_{\Lambda}T^{-1/2}\exp[-k_{\Lambda}/(T-T_0)] \quad (7)$$

onde A_{Λ} é um fator dependente da escala na qual a condutividade específica é expressa, T_0 é a temperatura de transição vítrea 'ideal' e k_{Λ} é uma constante característica do material³⁴.

A relação entre a condutividade e a estrutura dos líquidos iônicos demonstrou ser inversa à observada para a viscosidade. Ou seja, o aumento nas interações do tipo van der Waals entre as cadeias alquila ou ligações de hidrogênio entre as espécies iônicas leva a uma diminuição na sua condutividade. Estas observações tornam-se bastante evidentes se levado em

conta que o aumento dessas interações dificulta a mobilidade das espécies iônicas.

Outro fator determinante na condutividade dos líquidos iônicos é o tamanho das espécies iônicas. Foi verificado que sais com espécies iônicas pequenas tendem a ser mais condutivos que compostos com espécies maiores¹⁶.

Potenciais de oxirredução

Na Tabela 3 estão relacionados os potenciais redox encontrados para os sais com cátion 1-n-butil-3-metilimidazólio e ânions BF₄⁻ e PF₆⁻ sobre diferentes eletrodos²⁴. Os potenciais limites de decomposição anódico estão relacionados com a oxidação do ânion, enquanto que o limite catódico com o cátion. Os valores absolutos encontrados para os limites anódicos e catódicos destes líquidos iônicos são sempre maiores para o ânion PF₆⁻. Este resultado pode ser explicado pela maior interação do ânion PF₆⁻ com o cátion, a qual deve conferir maior estabilidade eletroquímica ao composto. O maior potencial limite anódico verificado para o PF₆⁻ também está relacionado com a maior estabilidade eletroquímica deste ânion quando comparado ao BF₄⁻.

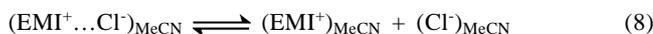
Tabela 3. Potenciais limites de decomposição eletroquímica dos sais BMI.BF₄ e BMI.PF₆ sobre os diferentes eletrodos estudados. Velocidade de varredura = 50 mV.s⁻¹, T = 30°C, ω = 1000 r.p.m.²⁴.

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

^aLimite de potencial de operação do equipamento.

SOLUÇÕES DE LÍQUIDOS IÔNICOS

Estudos de condutometria mostraram que o 1-etil-3-metilimidazólio forma ligações de hidrogênio fortes (através de H², H⁴ e H⁵) com íons halogenetos em solventes de polaridade moderada⁴³. Em acetonitrila, a solvatação do composto EMI.Cl pode ser descrita como um equilíbrio entre o par iônico de contato e o par iônico dissociado, conforme a equação 8. A baixas concentrações prevalece a forma dissociada e, a altas concentrações, prevalece a forma associada.



Por outro lado, resultados obtidos por ¹H RMN em acetonitrila deuterada (Figura 11) para haletos de 1-etil-3-metilimidazólio mostram que as interações cátion-ânion ocorrem para todos os hidrogênios do anel imidazólio⁴³, sendo mais pronunciados para o H². O efeito da variação do deslocamento químico decresce na ordem Cl>Br>I, estando de acordo com a habilidade do ânion em formar ligações de hidrogênio. A medida que a solução é concentrada, o equilíbrio está deslocado no sentido da formação do par iônico de contato, e, conseqüentemente, observa-se um deslocamento para mais alta frequência dos sinais de H² e H⁵.

O composto BMI.BPh₄ também foi estudado em solução pela técnica de ressonância magnética nuclear⁴². O espectro de ¹H RMN deste composto dissolvido em [D₆]DMSO ou CDCl₃ apresentou diferenças marcantes, sendo observado uma forte desblindagem dos hidrogênios do anel imidazólio quando dissolvido em CDCl₃ em relação a soluções de [D₆]DMSO. Este efeito é particularmente forte para o hidrogênio da posição 2, que mostra variações de até 5 ppm. Este resultado foi interpre-

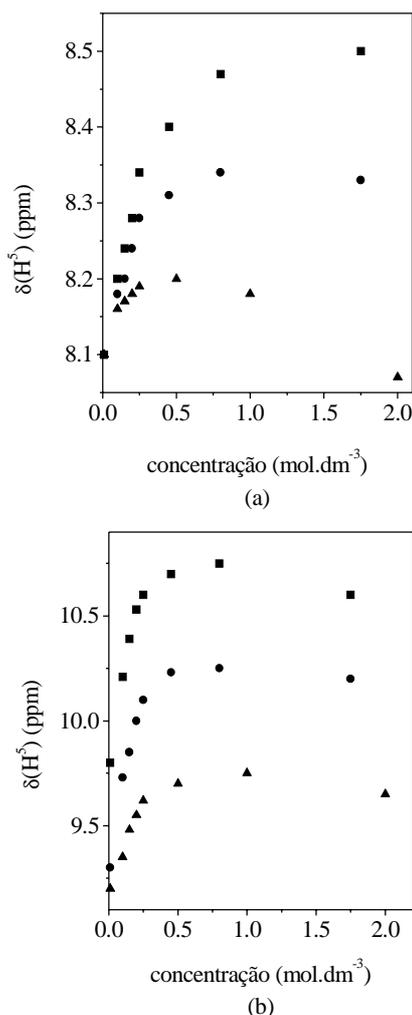


Figura 11. Efeito da concentração sobre o deslocamento químico dos hidrogênios H^2 (a) e H^3 (b) para o EMI.X em CD_3CN . $X=Cl$ (■), Br (●) e I (▲) (adaptado da referência 43).

tado como sendo a formação de pares de contato em $CDCl_3$ e pares dissociados em $[D_6]DMSO$, sendo confirmado por estudo de NOESY. Variando a concentração, este estudo mostrou que em soluções concentradas de $CDCl_3$ os pares de contato se associam levando a formação de espécies oligoméricas similares às observadas para o estado sólido. Este processo associativo pode ser confirmado em estudos de condutometria em soluções de $CHCl_3$, mostrando ainda que os agregados formados possuem carga não nula⁵².

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi apresentada uma visão geral sobre líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio. Estes compostos podem ser descritos como redes tridimensionais organizadas de espécies iônicas, nos estados sólido e líquido, como resultado de diferentes forças fracas de interação. Estas estruturas também são mantidas quando estes compostos são dissolvidos em solventes com moderada ou baixa polaridade. Este comportamento caracteriza estes sais como estruturas supramoleculares⁵³.

As diferenças nas propriedades destes materiais parecem ser o resultado do conjunto das interações fracas presentes. Tentar entender este balanço de forças não é algo trivial, porém pode nos levar a um entendimento da natureza destes materiais e facilitar futuramente o planejamento e projeto de novos compostos com propriedades específicas para o uso desejado.

AGRADECIMENTOS

PADCT/CNPq e FAPERGS.

REFERÊNCIAS

- Blomgren, G. E.; Jones, S. D.; In *Proceedings of the 7th International Symposium on Molten Salts, Physical electrochemistry and high temperature materials division*; Hussey, C. L.; Wilkes, J. S.; Flengas, S. N.; Ito, Y. Eds.; 1990, v 90, p 379.
- Hurley, F. H.; Wier, T. P.; *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 203.
- Goledzinowski, M.; Birss, V. I.; Galuszka, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 1795.
- Koch, V. R.; Miller, L. L.; Osteryoung, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5277.
- Ford, W. T.; Hauri, R. J.; Hart, D. J.; *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3916.
- Parshall, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8716.
- Knifton, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3959.
- Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L.; *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263.
- Lipsztajn, M.; Osteryoung, R. A.; *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 1968.
- Hussey, C. L.; *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1763.
- Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R.; *Chem. Commun.* **1998**, 2245.
- Chauvin, Y.; Hirschauer, A.; Olivier, H.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1994**, *92*, 155.
- Howarth, J.; Hanlon, K.; Fayne, D.; McCormac, P.; *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3097.
- Chauvin, Y.; Einloft, S.; Olivier, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1149.
- Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.
- Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 1626.
- Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Inorg. Chim. Acta.* **1997**, *255*, 207.
- Müller, L. A.; Dupont, J.; de Souza, R. F.; *Macromol. Rap. Commun.* **1998**, *19*, 409.
- Dyson, P. J.; Ellis, D. J.; Parker, D. G.; Welton, T.; *Chem. Commun.* **1999**, 25.
- Monteiro, A. L.; Zinn, F. K.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 177.
- Silva, S. M.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polymer Bull.* **1998**, *40*, 401.
- Dullius, J. E. L.; Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Fischer, J.; de Cian, A.; *Organometallics* **1998**, *17*, 815.
- Zim, D.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Monteiro, A. L.; *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7071.
- Suarez, P. A. Z.; Selbach, V. M.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; Piatnicki, C. M.; Azambuja, S. D. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2533.
- McEwen, A. B.; Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Goldman, J. L.; *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1687.
- Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Swatloski, R. P.; Visser, A. E.; Rogers, R. D.; *Chem. Commun.* **1998**, 1765.
- Armstrong, D. W.; He, L. F.; Liu, Y. S.; *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3873.
- Welton, T.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 337.
- Hussey, C. L.; In *Advances in Molten Salts Chemistry*; Mamantov, G.; Mamantov, C. Eds.; Elsevier; Nova Iorque, 1983; v 5, p 185.
- Einloft, S. M.; *Tese de Doutorado*; UFRGS, Porto Alegre, RS, 1993.

32. Gale, R. J.; Gilbert, B.; Osteryoung, R. A.; *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2728.
33. Melton, T. J.; Joyce, J.; Maloy, J. T.; Boon, J. A.; Wilkes, J. S.; *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3865.
34. Fannin Jr., A. A.; Floreani, D. A.; King, L. A.; Landers, J. S.; Piersma, B. J.; Stech, D. J.; Vaughn, R. L.; Wilkes, J. S.; Williams, J. L.; *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2614.
35. Wilkes, J. S.; Frye, J. S.; Reynolds, G. F.; *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3870.
36. Tait, S.; Osteryoung, R. A.; *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4352.
37. Dieter, M. K.; Dymek Jr., C. J.; Heimer, N. E.; Rovang, J. W.; Wilkes, J. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2722.
38. Dymek Jr., C. J.; Grossie, D. A.; Fratini, A. V.; Adams, W. W.; *J. Molec. Struct.* **1989**, *213*, 25.
39. Elaiwi, A.; Hitchcock, P. B.; Seddon, K. R.; Srinivasan, N.; Tan, Y.; Welton, T.; Zora, J. A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3467.
40. Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965.
41. Fuller, J.; Carlin, R. T.; De Long, H. C.; Haworth, D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 299.
42. Suarez, P. A. Z.; Dupont, J.; Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Kintzinger, J. -P.; *Chem. Eur. J.* **2000**, *13*, 2377.
43. Avent, A. G.; Chaloner, P. A.; Day, M. P.; Seddon, K. R.; Welton, T.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3405.
44. a) Dupont, J.; Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Fulmer, S. L.; Richardson, D. P.; Smith, T. E.; Wolff, S.; In *Organic Synthesis*; John Willey & Sons; Nova Iorque, **2001**; no prelo. b) Suarez, P. A. Z.; *Tese de Doutorado*; UFRGS, Porto Alegre, RS, 2000.
45. Bonhote, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M.; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.
46. Helbrey, J. D.; Seddon, K. R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2133.
47. Gordon, G. M.; Holbrey, J. D.; Kennedy, A. R.; Seddon, K. R.; *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2627.
48. Bowlas, C. J.; Bruce, D. W.; Seddon, K. R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1625.
49. Harlow, K. J.; Hill, A. F.; Welton, T.; *Synthesis* **1996**, 697.
50. Lee, K. M.; Lee, C. K.; Lin, I. J. B.; *Chem. Commun.* **1997**, 899.
51. Suarez, P. A. Z.; *Dissertação de Mestrado*; UFRGS, Porto Alegre, RS, 1996.
52. Consorti, C. S.; *Dissertação de Mestrado*; UNESP, Araraquara, SP, 2000.
53. Lehn, J., -M.; *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*; VCH, Weinheim, 1995.