



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Alberto de Andrade Reis Mota**

**Interações supramoleculares no líquido iônico cloreto de 1-  
metil-3-carboximetilimidazol: um estudo nos estados sólido,  
líquido (solução) e gasoso**

**Orientador: Prof. Dr. Brenno Amaro da Silveira Neto**

**Brasília – DF**

**1º/2012**

**Universidade de Brasília**

**Programa de pós-graduação em Química**

**Laboratório de Química Medicinal e Tecnológica**

**Interações supramoleculares em líquidos iônicos Imidazólios  
funcionalizados: um estudo nos estados sólido, líquido  
(solução) e gasoso**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como  
pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Química

**Aluno: Alberto de Andrade Reis Mota**

**Orientador: Prof. Dr. Brenno Amaro da Silveira Neto**

**Brasília**

**2012**

Para minha Mãe e meu Pai, que trocaram suas  
vidas pacatas no interior de Minas Gerais para  
garantir um futuro melhor para seus filhos.

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter sempre me concedido saúde, consciência, paciência e alegria em todos os momentos da construção deste trabalho.

A toda minha Família, por me apoiarem sempre nas escolhas feitas por mim em toda minha vida, tanto pessoal quanto profissional, além de sempre estarem presentes. Meu porto seguro.

A todos meus amigos, Lore, Felipe (Da Lua), Ricardo, Dinho, Rick, Val, Clarinha, Victor, Paulinha, Rejane e Tiras, Tati e Matheus, Jéssica. Aos meus amigos de infância (SPNs) e todos os que o nome não foram citados, por me tranquilizarem quando estive perto do stress e também por me ajudarem sempre em qualquer problema pessoal que poderia interferir na execução deste trabalho, além claro de milhares de momentos de risos causados por estas figuras. Assim como meus amigos também não poderia deixar de citar à pessoa que esteve presente comigo em quase todo os dias do meu Mestrado, e que apesar de não estarmos juntos, ainda guardo muito carinho e respeito- Carina (Passarinha)

Ao LQAA, especialmente para a Ângela, Fabíula, Joelma, Naamã, Júlia, Rai e Tiago pela companhia enquanto eu realizava os experimentos de UV-Vis e Condutividade, além lógico do Prof.Dr. Jurandir, que sempre confiou em me deixar algumas vezes utilizando sozinho os instrumentos de seu laboratório.

Aos meus amigos Eduardo (Dudu), Verônica (Veca) e Rafael Rocha (Rafa), por me incentivarem sempre a seguir a carreira acadêmica e também pelas várias vezes que me salvaram com um café ou uma palavra amiga, além da ajuda na Química.

A todos do LaQuiMet: Gi, Marcelão, Thyago, Rachel, Baby, Pedrão, Felipe, Julinha, Haline, Lu Santinha, Rômulo, Adrian, Carol, Victoria, Diego Por todos os momentos de descontração, conversas e confissões e também por me ajudarem a encontrar, limpar ou sintetizar reagentes necessários neste trabalho.

Ao meu Orientador Brenno, poxa, sem palavras pela paciência com minha escrita, com meu jeito (que acredito ele já ter aprendido a lidar) e por me aceitar de

braços abertos em seu laboratório, do qual agora já faço parte. Agradeço a ele também por todas as críticas, pressões e puxões de orelha que me fizeram crescer em vários pontos de vista, tanto pessoal quanto profissional. “BAH GURII!!”

Ao Prof. Heibbe que gentilmente aceitou ser meu co-orientador para o Doutorado. E ao Prof. Wender por todo apoio e conselhos produtivos. Em especial aos Profs. Paulo Suarez e Claudia Gatto por terem sempre me apoiado e serem “co-orientadores” em todos os momentos

Aos todos os funcionários do IQ e professores de disciplinas por mim cursadas durante a pós, muito obrigado. Ao Prof. Peter que gentilmente corrigiu o *abstract* deste trabalho

Ao meu professor de capoeira, Mestrando Mancha e toda a família Sol Nascente, por me mostrarem que a humildade é uma virtude que nunca devemos perder além de mostrar através de seu trabalho que o caminho do “certo” é sempre a melhor escolha.

Enfim, obrigado a todas as pessoas que me rodeiam e tornam minha vida mais positiva de qualquer maneira.

## Resumo

Este trabalho trata sobre os estudos comportamentais do líquido iônico (LI) funcionalizado cloreto de 1-metil-3-carboximetilimidazol (**MAI.Cl**) acerca de suas interações intermoleculares e formação de agregados iônicos supramoleculares em solução. A análise destes comportamentos foi realizada utilizando-se as técnicas de RMN, UV-Vis, Condutividade, Raios-X e ESI-MS que se mostraram bastante eficientes para a observação acerca da formação de agregados supramoleculares. O LI foi analisado no estado sólido, líquido (solução) e gasoso, sendo muitas vezes as observações feitas através de diferentes técnicas complementares entre si. O estudo em solução permitiu a compreensão sobre a influência do solvente nas interações intermoleculares desta substância, contudo, a formação de agregados iônicos quando utilizado metanol no meio foi grandemente dificultada devido a competição do metanol com o ânion cloreto da estrutura do LI. A formação de agregados foi confirmada também estado gasoso, através dos experimentos de ESI-MS. O número de pesquisas comportamentais de LIs funcionalizados é ínfimo, o que torna esta vertente de pesquisa de extrema importância para otimização de aplicações envolvendo estas substâncias.

## Abstract

This work is based on study of the functionalized ionic liquid (IL) cloreto de 1-metil-3-carboximetilimidazol (**MAICl**), and its intermolecular interactions and the formation of supramolecular ionic aggregates in solution. The use of techniques like NMR, UV-Vis, conductivity, X-rays and ESI-MS were applied to this study, which permitted the observation of the formation of supramolecular aggregates through behavioral changes that occur upon their formation. Analysis of this substance were made in solid, liquid (solution) and gaseous states. The analytical techniques utilized were often complementary. The studies realized in solutions measured the influence that the change of solvent causes in the intermolecular interactions of the IL. Difficulties in forming aggregates were noted when the solvent was methanol was added to the solution. This effect was due to the competition of solvent molecules with the chloride ânion of the LI. The formation of aggregates in the gaseous state was shown by ESI-MS experiments. Very few studies of the behavior of functionalized ionic liquids have been published, making this area of research extremely important for the optimizing of applications involving these substances, especially regarding catalytic applications.

# Índice

Agradecimentos.....	iv
Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	x
Lista de Tabelas.....	xii
Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Esquemas.....	xvii
1. Introdução.....	1
1.1. Surgimento e importância dos líquidos iônicos.....	2
1.2 Organização estrutural supramolecular tridimensional dos líquidos iônicos.....	6
1.2.1. Organização estrutural dos LIs no estado sólido observada por Raio-X.....	7
1.2.2.Organização estrutural dos LIs nos estados líquidos (em solução) e gasoso.....	9
1.3 A Ressonância Magnética Nuclear e as organizações estruturais dos LI.....	13
2. Objetivos.....	18
3. Resultados e discussões.....	20
3.1 Estudos dos tempos de relaxação longitudinal dos spins nucleares (T1) através da RMN.....	24
3.1.1. Em solução de água deuterada.....	25
3.1.2. Em solução 50% água deuterada e 50% metanol deuterado.....	33
3.1.3 Em solução 50% água deuterada e 50% acetonitrila deuterada.....	41
3.1.4 Comparativo final dos tempos de relaxação em diferentes condições de solvente.....	49

3.1.5	Comparativo dos deslocamentos químicos dos hidrogênios da molécula quando referenciados internamente.....	51
3.2	Observações de agregados iônicos através de estudos fotométricos de UV-Vis .....	53
3.2.1.	UV-Vis do LI-MAI.Cl em água-acetonitrila.....	54
3.2.2.	UV-vis do LI-MAI.Cl em água-metanol.....	63
3.3	Condutividade.....	72
3.3.1	Condutividade molar do MAI.Cl em água/acetonitrila.....	75
3.3.2	Condutividade molar do MAI.Cl em água/metanol.....	78
3.4	Estudo do líquido iônico MAI.Cl no estado sólido: Difração de raios X em monocristal.....	82
3.5	Estudo do líquido iônico MAI.Cl no estado gasoso: Ionização por electrospray por espectroscopia de massa-ESI-MS.....	87
4.	Parte experimental.....	92
4.1	Materiais, Métodos e Equipamentos.....	93
5.	Conclusão.....	96
6.	Referências Bibliográficas.....	100

## Lista de Abreviaturas e Acrônimos

LIs — Líquidos iônicos

TON — Quantidade de vezes que um catalisador atua em uma reação catalítica

TOF — Frequência com que o catalisador atua em uma reação catalítica

PF<sub>6</sub><sup>-</sup> — Hexafluorofosfato.

RMN — Ressonância Magnética Nuclear

UV-Vis. — Espectroscopia de Ultravioleta-Visível

CDCl<sub>3</sub> — Clorofórmio deuterado

[d<sub>6</sub>]DMSO — Dimetilsulfoxido deuterado

ESI-MS — Espectroscopia de massas com ionização por electrospray

NOESY — Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy

T<sub>1</sub> — tempo de relaxação spin-nuclear longitudinal

MAI.Cl — Cloreto de 1-metil-3-carboximetilimidazol

LaQuiMeT — Laboratorio de Química Medicinal e Tecnológica

D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>CN — Mistura dos solventes água e acetonitrila, ambos deuterados

D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>OD — Mistura dos solventes água e metanol, ambos deuterados

CSA — *Chemical shift anisotropy* (deslocamento químico anisotrópico)

NOE — *Nuclear Overhauser Effect* (Efeito Nuclear Overhauser)

B<sub>0</sub> — Campo magnético criado pelo magneto de um espectrômetro

BMI — 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

FHBN — *Floated hydrogen bonding network* (rede de ligações de hidrogênio flutuantes)

DSS — Ácido 4,4-dimetil-4-silapentano sulfônico

TMS — Tetrametilsilano

$\lambda$  Max — Comprimento de onda onde ocorre maior absorção atômica

$\Lambda_m$  — Condutância Molar

C — Concentração molar

FIDs — *Fourier induction decay*

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Assinalamento dos sinais dos hidrogênios do LI MAI.Cl.....	22
<b>Tabela 2</b> Assinalamento dos sinais de $^{13}\text{C}$ RMN do LI MAI.Cl em $\text{D}_2\text{O}$ .....	23
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros preliminares de ajuste de máquina para estudo de T1.....	25
<b>Tabela 4.</b> Tempos de relaxação longitudinal para a molécula MAI.Cl obtidos em estudo preliminar.....	26
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros refinados para estudo de T1.....	26
<b>Tabela 6.</b> Tempo de relaxação longitudinal para a molécula MAI.Cl após ajuste de parâmetros.....	26
<b>Tabela 07.</b> Comparativo de deslocamentos do MAI.Cl em $\text{D}_2\text{O}$ e em solução $\text{D}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ na proporção de 1:1 (v/v). ....	35
<b>Tabela 8.</b> Resultados do tempo de relaxação do MAI.Cl em $\text{D}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ 1:1 (v/v).....	35
<b>Tabela 9.</b> Resultados do tempo de relaxação do MAI.Cl em $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{CN}$ .....	44
<b>Tabela 10.</b> Faixas de mudanças de comportamento da condutância do LI MAI.Cl em solução $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ .....	77
<b>Tabela 11.</b> Faixas de mudanças de comportamento da condutância do LI MAI.Cl em solução $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ .....	80

## Lista de Figuras

- Figura 1.** Cátions (à esquerda) e ânions (à direita) comumente utilizados em líquidos iônicos.....3
- Figura 2.** Publicações com as palavras chaves “*ionic liquid\**” entre os anos 1980-2011. Valores extraídos do *ISI Webofscience*, acessado em 08/06/2012.....4
- Figura 3.** Vista cristalográfica ao longo do eixo y. O ânion  $\text{PF}_6^-$  está indicado por um octaedro. Os hidrogênios foram omitidos por uma questão de clareza. Note a formação dos canais iônicos ao longo do eixo y. (Figura adaptada da referência 23) .....7
- Figura 4.** Anel imidazólio com respectiva numeração de seus átomos.....10
- Figura 5.** Sequência de pulso de inversão recuperação. (Adaptada da referência 45)...14
- Figura 6.** Espectro gerado através de uma varredura de tempo  $\tau$  na sequência de inversão recuperação. (Figura adaptada da referência 46).....15
- Figura 7.** Exemplo de gráfico semi-log da intensidade de um sinal (I) x tempo entre os pulsos ( $\tau$ ), onde através da inclinação da reta encontra-se o valor do tempo de relaxação longitudinal ( $T_1$ ) para o hidrogênio.....16
- Figura 8.** Estrutura química do LI MAI.Cl.....21
- Figura 9.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do LI MAI.Cl em solução aquosa, referenciado externamente com benzeno em 7.16 ppm.....22
- Figura 10.** Espectro de  $^1\text{H}$  do LI- MAI.Cl em solução aquosa, referenciado externamente com benzeno- $d_6$  em 129.4 ppm. ....23
- Figura 11.** Tempos de relaxação longitudinal do LI-MAI.Cl em  $\text{D}_2\text{O}$ .....28
- Figura 12.** Deslocamento químico do LI-MAI.Cl em solução de  $\text{D}_2\text{O}$  pura em diversas concentrações com escala referenciada externamente utilizando-se o singlete do Benzeno- $d_6$  em  $\delta=7,16$  ppm.....30
- Figura 13.** Espectro do MAI.Cl em solução de  $\text{D}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$  1:1 (v/v) com referência externa de benzeno- $d_6$  em 7,16 ppm.....33

<b>Figura 14.</b> Comparação dos espectros de $^1\text{H}$ RMN do <b>MAI.Cl</b> em solução de água:metanol deuterados 1:1 e em solução aquosa deuterada respectivamente.....	34
<b>Figura 15.</b> Tempo de relaxação longitudinal T1 do <b>MAI.Cl</b> em solução $\text{D}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ 1:1 (v/v).....	36
<b>Figura 16.</b> Comparação dos tempos de relaxação T1 de todos os prótons da molécula de <b>MAI.Cl</b> nas concentrações próximas a 0.50 mol/L em solução $\text{D}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ 1:1 (v/v) e $\text{D}_2\text{O}$ pura.....	38
<b>Figura 17.</b> Deslocamentos químicos dos hidrogênios do <b>MAI.Cl</b> em solução de $\text{D}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ 1:1 (v/v) em diversas concentrações com escala referenciada externamente utilizando-se o singlete do Benzeno-d6 em $\delta=7,16$ ppm.....	39
<b>Figura 18.</b> Espectro de $^1\text{H}$ RMN do <b>MAI.Cl</b> em solução de $\text{D}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{CN}$ 1:1 (v/v).....	42
<b>Figura 19.</b> Comparativo dos deslocamentos de $^1\text{H}$ RMN para o <b>MAI.Cl</b> nas três condições de análise - $\text{D}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ (1:1 v/v), $\text{D}_2\text{O}$ e $\text{D}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1 v/v).....	43
<b>Figura 20.</b> Tempo de relaxação longitudinal T1 do <b>MAI.Cl</b> em solução $\text{D}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1 v/v).....	45
<b>Figura 21.</b> Comparação dos tempos de relaxação T1 dos hidrogênios do <b>MAI.Cl</b> nas concentrações próximas a 0.50 mol/L em solução $\text{D}_2\text{O}$ pura e $\text{D}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1 v/v).....	47
<b>Figura 22.</b> Deslocamentos químicos de $^1\text{H}$ RMN para o <b>MAI.Cl</b> em solução de $\text{D}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1 v/v) em diversas concentrações. com escala referenciada externamente utilizando-se o singlete do Benzeno-d6 em $\delta=7,16$ ppm.....	46
<b>Figura 23.</b> Tempo de relaxação T1 para cada hidrogênio do <b>MAI.Cl</b> em diferentes gradientes de solventes e concentrações. ....	49
<b>Figura 24.</b> Deslocamentos químicos dos hidrogênios da molécula de <b>MAI.Cl</b> com a variação da concentração referenciados internamente com o solvente $\text{D}_2\text{O}$ em $\delta = 4,80$ ppm. Na coluna da esquerda observa-se os deslocamentos químicos para experimentos realizados em $\text{D}_2\text{O}$ pura. Para a coluna central os experimentos em misturas de $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OD}$ (1:1 v/v), ao passo que na coluna da direita tem-se os experimentos com $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1 v/v).....	51
<b>Figura 25.</b> Espectros de UV-Vis para vários gradientes da mistura $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ em várias concentrações do LI <b>MAI.Cl</b> .....	55

<b>Figura 26.</b> Gráfico da segunda derivada e do espectro de UV-Vis do LI MAI.Cl em solução H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> CN 1:0 e 3:1.....	57
<b>Figura 27.</b> Gráficos da segunda derivada e do espectro de UV-Vis do LI MAI.Cl em solução H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> CN 1:1 e 1:3.....	58
<b>Figura 28.</b> Gráfico da segunda derivada e do espectro de UV-Vis do LI MAI.Cl em solução H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> CN 0:1.....	59
<b>Figura 29.</b> Gráficos de Absorbância x Aoncentração e $\lambda$ max x Concentração do LI MAI.Cl nas proporções de H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> CN 1:0, 3:1 e 1:1.....	60
<b>Figura 30.</b> Gráficos de Absorbância x Concentração e $\lambda$ max x Concentração do LI MAI.Cl nas proporções de H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> CN 1:3 e 0:1.....	61
<b>Figura 31.</b> Comparativo de absorção do LI MAI.Cl em duas diferentes concentrações nas diferentes proporções de H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> CN.....	62
<b>Figura 32.</b> Espectros de UV-Vis para vários gradientes da mistura H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH em várias concentrações do LI MAI.Cl.....	64
<b>Figura 33.</b> Gráficos da segunda derivada e do espectro de UV-Vis do LI MAI.Cl em solução H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH 1:0 e 3:1.....	66
<b>Figura 34.</b> Gráficos da segunda derivada e do espectro de UV-Vis do LI MAI.Cl em solução H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH 1:1 e 1:3.....	67
<b>Figura 35.</b> Gráfico da segunda derivada e do espectro de UV-Vis do LI MAI.Cl em solução H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH 0:1.....	68
<b>Figura 36.</b> Gráficos de Absorbância x Concentração e $\lambda$ max x Concentração do LI MAI.Cl nas proporções de H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> CN 1:0, 3:1 e 1:1.....	69
<b>Figura 37</b> Gráficos de Absorbância x Concentração e $\lambda$ max x Concentração do LI MAI.Cl nas proporções de H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> CN 1:3 e 0:1.....	70
<b>Figura 38.</b> Comparativo de absorção do LI MAI.Cl em duas diferentes concentrações nas diferentes proporções de H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> CN.....	71
<b>Figura 39.</b> Gráficos da condutância molar x raiz da concentração do LI MAI.Cl em diversas concentrações nos gradientes H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> CN de proporções 1:1, 3:1, 1:1, 1:3 e 0:1.....	76

<b>Figura 40.</b> Gráficos da condutância molar x raiz da concentração do LI <b>MAI.Cl</b> em diversas concentrações nos gradientes H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> CN de proporções 1:1, 3:1, 1:1, 1:3 e 0:1.....	79
<b>Figura 41.</b> Estrutura ao redor do cátion imidazólio do IL <b>MAI.Cl</b> . As linhas pontilhadas mostram as interações que o cátion realiza com diferentes átomos.....	82
<b>Figura 42.</b> Estrutura ao redor do íon cloreto do IL <b>MAI.Cl</b> . As linhas pontilhadas mostram as interações do ânion com os cátions em diferentes posições.....	84
<b>Figura 43.</b> Visão dos canais iônicos do LI <b>MAI.Cl</b> formados na estrutura cristalina ao longo do eixo cristalográfico b.....	85
<b>Figura 44.</b> Espectro de ESI-MS no modo iônico positivo do LI <b>MAI.Cl</b> em solução de aquosa 50µM. Note que as intensidades das regiões de <i>m/z</i> 281 e <i>m/z</i> 421 encontram-se expandidas.....	88
<b>Figura 45.</b> Espectro de ESI-MS/MS do sinal em <i>m/z</i> 421 do <b>MAI.Cl</b> em H <sub>2</sub> O 50µM..	89
<b>Figura 46.</b> Espectro de ESI-MS/MS do sinal em <i>m/z</i> 281 do <b>MAI.Cl</b> em H <sub>2</sub> O 50µM..	89
<b>Figura 47.</b> Espectro de ESI-MS no modo iônico positivo do LI <b>MAI.Cl</b> em solução de H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> OH 1:1 (v/v) em concentração de 50µM.....	90

## Lista de Esquemas

<b>Esquema 1.</b> Proposta de mecanismo de formação de agregados do cátion <b>MAI</b> com derivados zwitteriônicos em fase gasosa.....	91
<b>Esquema 2.</b> Síntese do LI <b>MAI.Cl</b> a partir do <i>n</i> -metilimidazol e ácido cloroacético.....	93

# 1. Introdução

## 1.1 Surgimento, importância e status dos líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (LIs) modernos surgiram apenas no início dos anos 90,<sup>1</sup> porém, estas substâncias iônicas vem sendo estudadas desde o início do século 20,<sup>2</sup> sendo conhecidas inicialmente como sais fundidos. De forma geral, esta classe de compostos possuía um alto ponto de fusão, o que dificultava a utilização destes compostos em muitas áreas da Química. Somente no início dos anos 80 as primeiras substâncias dessa classe com baixos pontos de fusão foram sintetizadas.<sup>3</sup> Estas substâncias foram então chamadas de LIs, que de acordo com a uma definição mais atual<sup>4</sup> são compostos líquidos formados inteiramente por íons contendo uma estrutura supramolecular auto-organizada tridimensionalmente, com pontos de fusão inferiores a 100 °C.

Somente nos anos 90 os LIs ganharam uma maior atenção devido a preocupação com a poluição causada por processos industriais. Vários acidentes químicos de grande impacto ocorreram durante os anos 80, como o de Seveso na Itália<sup>i</sup> e Bophal na Índia<sup>ii</sup>, aumentando consideravelmente esta preocupação. Deste modo foram criados nos anos 90 vários programas que estimularam a diminuição da poluição e o desenvolvimento da chamada Química Verde. Diversas premiações, Institutos e conferências foram criados e realizados.<sup>5</sup>

Os LIs utilizados nos anos 80 eram basicamente uma mistura de cátions orgânicos com ânions cloroaluminatos, o que tornavam estas substâncias extremamente higroscópicas e pirofóricas, dificultando o seu manuseio, já que estas não podiam ser expostas ao ar e umidade. O grande diferencial dos chamados LIs modernos é não ser tão sensíveis a estas condições, ampliando o escopo de possibilidades e aplicabilidade destes materiais.<sup>6</sup>

Além de uma maior estabilidade, os LIs modernos passaram então a despertar interesse em várias áreas da Química devido à propriedades únicas destas substâncias como:

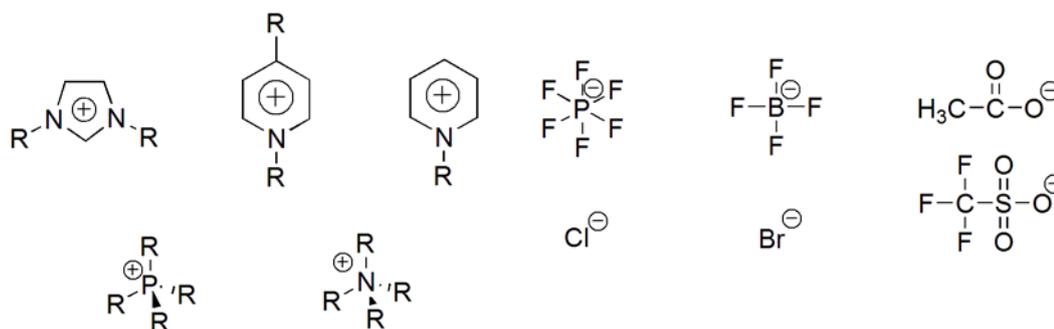
---

i-Seveso, Itália, 1976: Vazamento da dioxina TCDD, 3000 animais mortos e 70000 sacrificados, 193 pessoas afetadas.

ii - Bophal, Índia, 1984: 8 mil pessoas morreram em 3 dias e até hoje 150.000 sobreviventes ainda sofrem doenças crônicas com vazamento de 40 toneladas de gases letais.

- Pressão de vapor desprezível, sendo considerado um “solvente verde”<sup>7</sup> por não emitir compostos orgânicos voláteis para a atmosfera;
- A possibilidade de reciclagem destes compostos;<sup>8-9</sup>
- Capacidade de solubilizar vários tipos de substâncias orgânicas e inorgânicas;<sup>10</sup>
- Boa condutividade elétrica e estabilidade a altas temperaturas;
- Baixa viscosidade.<sup>4</sup>

Os LIs podem ter as suas propriedades moduladas de acordo com o propósito de utilização, podendo ser utilizados uma infinidade de combinações entre cátions com diferentes grupos funcionais e ânions de diferentes naturezas (Figura 1).<sup>11</sup> Os cátions comumente observados em LIs são os imidazólios, amônios, piridínios e fosfônios. Já os ânions podem também ser de natureza orgânica (mais raros) ou inorgânica, sendo estes últimos os mais usuais.



**Figura 1.** Cátions (à esquerda) e ânions (à direita) comumente utilizados em líquidos iônicos.

Devido à grande variedade de LIs existentes e possibilidades de surgimento de novos (estima-se em torno de  $10^6$  combinações viáveis,<sup>12</sup> as suas propriedades atrativas e a preocupação ambiental crescente, observou-se um grande aumento do número de estudos e aplicações acerca destes compostos, como pode ser observado no número de publicações envolvendo LIs no final dos anos 80 até o ano de 2012 (Figura 2).



**Figura 2.** Publicações com as palavras chaves “*ionic liquid\**” entre os anos 1980-2011. Valores extraídos do *ISI Webofscience*, acessado em 08/06/2012.

No final da década de 90 começam a surgir os “LIs funcionalizados”, também chamados de LIs de funções específicas. Estas substâncias surgiram com a idéia de utilizar os cátions mais comuns dos LIs, por exemplo, o imidazol, porém incorporando grupos funcionais específicos. Isto fazia com estas nova classe de substâncias passassem a apresentar uma alta especificidade para uma determinada aplicação. Segundo Davis<sup>11</sup> a lógica para a criação destas substâncias é a de que ao ser inserido um grupo funcional, há uma drástica alteração dos parâmetros físico-químicos destas, podendo assim os LIs específicos serem adequados de acordo com seu propósito de utilização.

Atualmente, se observa na literatura estratégias de melhoramento de atividade de catalisadores (aumento de TON e TOF) através de marcações iônicas de ligantes. Neste sentido, a idéia de se suportar catalisadores ionicamente marcados em LIs torna-se bastante atrativa, uma vez que a afinidade iônica entre o catalisador e o LI são do tipo eletrostáticas causando um efeito positivo para as reações. Costumam-se observar os seguintes fatores:

- i- Diminuição significativa no tempo de reação;
- ii- Melhoras nas seletividades;
- iii- Eficiência em reações de reciclo relacionada diretamente com a possibilidade de se evitar lixiviação destes catalisares ionicamente marcados na separação dos produtos do meio reacional.<sup>13</sup>

A combinação destas vantagens tornam os LIs substâncias com um grande potencial ambiental e atrativos do ponto de vista científico, uma vez que ainda são necessários muitos estudos para se prever propriedades físico-químicas e melhoras de novos sistemas catalíticos. Neste sentido, a compreensão de como são formados agregados iônicos (e pares iônicos – interações cátion-ânion) destas substâncias é importante para que sejam desenvolvidos novos catalisadores com maiores eficiências e atividades.

Os LIs funcionalizados se diferenciam também por poderem criar sítios de ligações covalentes específicas, podendo ser utilizados como complexantes de catalisadores em várias sínteses orgânicas. Atualmente os LIs funcionalizados são encontrados em várias áreas da literatura, como Síntese Orgânica,<sup>14-15</sup> na Química Ambiental,<sup>16</sup> na Catálise,<sup>17</sup> em processos analíticos,<sup>18</sup> em baterias<sup>19</sup> e em diversos ramos industriais.<sup>20</sup>

Dentre os estudos realizados com os LIs, os relacionados a compreensão da organização estrutural destas substâncias também vem recebendo uma grande e destacada atenção com o passar dos anos. Porém, tais estudos, quando relacionados às propriedades físico-químicas destas substâncias, não vem acompanhando o número de publicações acerca da utilização dos LIs em processos e reações químicas. Pesquisadores como Wu<sup>9</sup> e outros ressaltam a importância da realização destes estudos físico-químicos para melhor compreensão, por exemplo, visando processos de reciclagens mais eficazes para LIs.

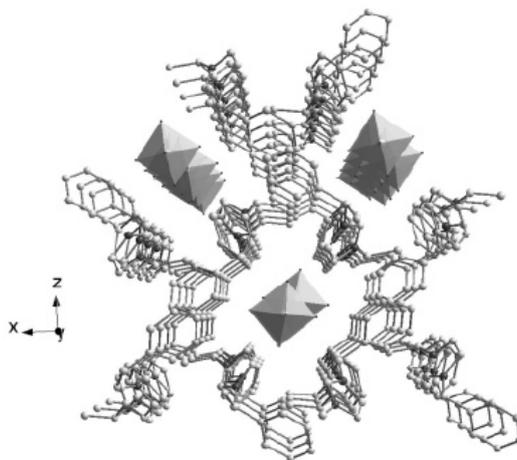
De forma surpreendente, estudos organizacionais e estruturais de LIs funcionalizados, como realizados para os LIs comuns, não são encontrados na literatura, deixam assim, uma avenida aberta para novos estudos de compreensão e aplicação desta classe tão especial de LIs.

## **1.2 Organização estrutural supramolecular tridimensional dos líquidos iônicos**

Muitos estudos são realizados para entender a organização supramolecular tridimensional dos LIs, em especial utilizando-se derivados imidazólios, considerados os mais importantes na atualidade. LIs imidazólios não possuem uma organização comumente vista em compostos iônicos, uma vez que não possuem uma alta simetria de cristalização esperada devido às fortes interações iônicas entre os cátions e os ânions componentes de suas estruturas.<sup>21</sup> A existência de pares e agregados iônicos (cátions e ânions associados), tanto em solução quanto em fase gasosa, ainda é bastante controversa, sendo que para alguns não há provas concretas da existência destes pares em solução.<sup>22</sup> A partir deste momento, LIs irá se referir exclusivamente aos derivados imidazólios.

### 1.2.1 Organização estrutural dos LIs no estado sólido observada por Raios-X

Estudos realizados com LIs em estados sólidos, como em Difração de Raios-X em monocristais, mostraram que a organização tridimensional destes compostos formam canais polares (os chamados canais iônicos) ao longo de toda a sua estrutura cristalina. Acredita-se que isto se deve ao fato da existência de interações supramoleculares diferenciadas destas substâncias.<sup>4,21</sup> A Figura 3 mostra um exemplo de canais iônicos obtido por difração de raios-X de monocristal.



**Figura 3.** Vista cristalográfica ao longo do eixo y. O ânion  $\text{PF}_6^-$  está indicado por um octaedro. Os hidrogênios foram omitidos por uma questão de clareza. Note a formação dos canais iônicos ao longo do eixo y. (Figura adaptada da referência 23)

Estes arranjos estruturais altamente organizados não são comumente observados em outros compostos iônicos comuns, que também possuem alta organização, porém sem a formação destes canais. Esta diferença de padrão de cristalização dos LIs deve-se principalmente a existência de interações do tipo ligações de hidrogênio e forças fracas, que orientam espacialmente a molécula. O grande diferencial dos LIs imidazólios e as demais classes é que aqueles possuem direcionalidade estrutural, enquanto os demais compostos iônicos apresentam estruturas com ordenamento de cargas.<sup>23</sup>

Outra importante contribuição da técnica de Difração de Raios-X é, juntamente com as ferramentas de cálculos teóricos, elucidarem a localização dos ânions destas substâncias quando estas não se encontram em solução. Sendo estas importantes para a

compreensão de como a polaridade e o tamanho dos ânions influenciam na posição e associação destes em relação ao anel imidazólio.<sup>24-25</sup>

Estudos de LIs em estados sólido mostram a organização destas substâncias em toda a sua extensão, porém há uma dificuldade em se relacionar estes comportamentos com os esperados para os LIs em estados líquido ou gasoso, onde as interações de grande extensão deixam de existir, havendo apenas interações locais e mais próximas entre as moléculas da substância.

### 1.2.2. Organização estrutural dos LIs nos estados líquidos (em solução) e gasoso

A existência de ligações de hidrogênio nos LIs em solução é um fato ainda bastante controverso. Dupont e colaboradores afirmam haver fortes interações a distâncias muito maiores que as interações existentes em compostos orgânicos comuns, atribuindo esta força a maior distância às ligações de hidrogênio existentes nos LIs. Os autores comprovaram este fato através da existência de bandas de absorção de infravermelho características de ligações de hidrogênio C-H...X, observadas tanto no estado sólido quanto em solução.<sup>26</sup> Por outro lado, alguns estudos computacionais realizados em LIs demonstraram que as posições entre cátions e ânions não são favoráveis para que existam estas ligações de hidrogênio, assim como a distância existente entre estes átomos são maiores que as distâncias relacionadas a este tipo de interação.<sup>27</sup>

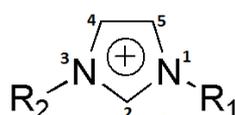
Quando os LIs são solubilizados, a inserção de moléculas de solventes causa uma dispersão no meio iônico, gerando assim, sítios com regiões polares e outras apolares. Estas regiões polares e apolares, também chamadas domínios,<sup>23</sup> são observados em substâncias puras de LIs. Estes sítios podem muitas vezes interagir entre si, criando nanoestruturas supramoleculares organizadas, como pares iônicos ou agregados supramoleculares maiores quando em solução. A formação destas estruturas pode ser observada através de técnicas espectroscópicas como RMN,<sup>28</sup> UV-Vis,<sup>29</sup> condutividade em solução<sup>30</sup> e outras.<sup>31-32</sup>

A existência de ligações de hidrogênio em LIs em solução pode explicar o fato de haver uma organização supramolecular maior nestas substâncias. Compostos iônicos comuns mantêm organização somente no estado sólido e até temperaturas próximas aos seus pontos de fusão.<sup>26</sup> LIs, entretanto são capazes de manter uma organização considerável tanto em solução quanto em fase gasosa, isto faz com que estes apresentem resultados em métodos de análise espectroscópicos e eletroquímicos diferentes dos observados em outras substâncias.<sup>29-30,33-34</sup> Existe também um auxílio significativo de diversos estudos teóricos que contribuem para uma melhor compreensão da organização supramolecular desta classe de compostos.<sup>21,22</sup> É pertinente se destacar que todas as técnicas citadas possuem limitações e vantagens, mas a soma de suas contribuições é que permite uma melhor compreensão da organização supramolecular dos LIs.

Os resultados encontrados através destes estudos comportamentais e também os obtidos em diferentes aplicações destas substâncias se deve ao fato da formação de

pares e agregados iônicos em estruturas supramolecularmente associadas.<sup>26,35-37</sup> São estes tipos de formações que levam os LIs a ganharem espaço em diferentes aplicações químicas, como por exemplo sua utilização como meios reacionais em reações catalíticas.<sup>38</sup> Por serem substâncias formadas inteiramente por íons, a utilização destas em meios reacionais faz com que haja comumente uma estabilização de estados de transição (ou intermediários) através da formação de pares e/ou agregados iônicos que podem ser formados durante o curso da reação – é o chamado “efeito de líquido iônico”.<sup>26</sup> Também se observa, não raramente, a formação de nanoestruturas supramoleculares de agregados iônicos, os quais normalmente têm um efeito direto na entropia do sistema e, por consequência, na sua energia. Razão pela qual, os LIs também podem atuar como “direcionadores entrópicos”,<sup>4 23</sup> causando um aumento da organização do sistema, mas diminuindo a sua energia global devido a estabilização dos intermediários (ou estados de transição) no meio reacional.

O tipo do solvente no qual os LIs são solubilizados e o tamanho das moléculas envolvidas em todo o sistema podem também interferir nas interações inter- e intramoleculares, o que leva a observação ou não de agregados supramoleculares. Como exemplo da importância do tipo do solvente pode-se citar o estudo conduzido por Dupont e colaboradores,<sup>35</sup> onde a mudança do solvente (CDCl<sub>3</sub> e [d<sub>6</sub>]DMSO) alteram os deslocamentos dos sinais nos espectros de RMN da molécula estudada, sendo proposta a formação de pares iônicos de contato e agregados supramoleculares com o aumento da concentração do analito (LI estudado). A diferença de tamanho nas moléculas de LI também afeta a formação de agregados, como concluído por Headley e colaboradores.<sup>28</sup> Neste caso foi observada a variação do tamanho das cadeias carbônicas saturadas ligadas nas posições 1- e 3- do anel imidazólio (Figura 4).



**Figura 4.** Anel imidazólio com respectiva numeração de seus átomos

Os autores concluíram que a interação entre o ânion do LI estudado com o hidrogênio mais ácido do anel imidazólio (H2) é influenciada diretamente pelos

tamanhos das cadeias laterais. Cadeias laterais maiores fazem com que a interação entre os ânions e o hidrogênio seja mais fraca, sendo em alguns casos, esta interação semelhante à interação destes ânions com os hidrogênios H4 e H5 da molécula. Também se observou que ânions mais básicos contribuem com uma maior interação quando comparados a ânions menos básicos devido à competitividade entre estes e o solvente do meio.

Como já citado, em todos os estados da matéria existem métodos de análises para as interações supramoleculares dos LIs. Dentre as técnicas utilizadas, algumas foram empregadas apenas recentemente, como a técnica de espectroscopia de massas de ionização por electrospray ESI-MS (*electrospray ionization*), que possibilitou estudos moleculares na fase gasosa.

A grande dificuldade em estudar estas substâncias no estado gasoso se dá devido à pressão de vapor desprezível que estes compostos possuem, dificultando assim, a passagem dos LIs para a fase gasosa e posterior análise de MS.

Técnicas de ionização como a por electrospray, permitiram que fossem possíveis os estudos dos LIs na forma gasosa. A ionização dos LIs em solução por ESI ocorre segundo os mecanismos clássicos observados para a técnica, ou seja, após a saturação da solução com íons de mesma carga (positiva ou negativa), ocorre a secagem do solvente da solução contendo estes íons até a formação de gotículas cada vez menores. Em determinado momento, o tamanho das gotículas se tornam tão pequeno, que a repulsão de Coulomb entre os íons de mesma carga faz com que estes sejam “ejetados” da gotícula, passando então, para a fase gasosa onde são analisados. Por ser uma técnica em que a evaporação da substância é feita de forma branda, foi possível através da ESI-MS a observação de agregados supramoleculares destas substâncias. É pertinente salientar que a técnica de ESI-MS permite estudos de diversas supramoléculas sendo, de certa forma, como uma “fotografia química” das espécies formadas em solução.<sup>39</sup>

Um dos primeiros artigos relacionados à observação de agregados de LIs em forma gasosa, utilizando a ESI-MS foi realizado por Eberlin e colaboradores.<sup>37</sup> E proposto pelos autores a existência de “números mágicos” para a formação de agregados supramoleculares mesmo no estado gasoso. Além desta proposta, os autores também conseguem, utilizando métodos computacionais e os resultados obtidos pela

ESI-MS, medir as forças relativas das ligações de hidrogênio entre os cátions dos LIs com diferentes ânions.

### 1.3 A Ressonância Magnética Nuclear e as organizações estruturais dos LIs

Recentemente, foi destacada a importância de se realizar diferentes técnicas de análises e do cuidado necessário para confrontação de resultados ambíguos obtidos por diferentes técnicas.<sup>14</sup> O principal motivo para tais preocupações se deve ao fato de haverem inúmeras questões controversas relacionadas com os LIs. Por exemplo, a polaridade é uma questão até hoje em aberto na questão de formação de pares iônicos e agregados supramoleculares maiores. Alguns estudiosos acreditam não ser possível a formação de agregados supramoleculares em meio aquoso, mas em solventes sem a capacidade de formação de ligações de hidrogênio, como diclorometano e acetonitrila anidros, os mesmos pesquisadores observaram a formação dos agregados.<sup>40</sup> Em outro estudo conduzido por Dupont e colaboradores,<sup>35</sup> em solventes não anidros, é observada a formação destes agregados, evidenciando o contraste entre os dois estudos. Fatos como estes reforçam a importância dos estudos dos LIs acerca de seus comportamentos. Não existindo até os dias de hoje uma clara compreensão de como estas substâncias se comportam.

Uma importante ferramenta para o estudo comportamental destas substâncias e que é utilizada de forma recorrente é a Ressonância Magnética Nuclear. Os estudos envolvendo esta ferramenta são vantajosos por se tratar de uma técnica não destrutiva. Além disso, a RMN possibilita estudos moleculares tanto em solução, que será um dos focos deste trabalho, quanto no estado sólido, podendo ainda serem executados uma série de diferentes experimentos com apenas a mesma amostra, mudando-se apenas a sequência de pulso utilizada.

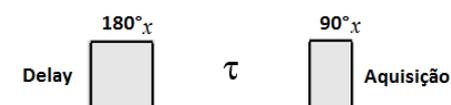
Diferentes sequências de pulsos já foram utilizadas para o estudo destas substâncias como NOESY, Spin-echo e tempos de relaxação, entre outras.<sup>41-42</sup> Destas sequências de pulso citadas, as que permitem um estudo acerca do tempo de relaxação longitudinal dos spins nucleares é bastante atrativa, apesar de, surpreendentemente, quase não ter sido explorada. O atrativo desta técnica de RMN reside no fato de que o tempo de relaxação T1 é intimamente ligado a dinâmica molecular e, portanto, diretamente associado como mudanças de ambientes químicos, movimentações moleculares e existência de interações inter- e intra- moleculares.

A relaxação nuclear na RMN é o tempo em que a magnetização dos spins nucleares de uma determinada molécula necessita para atingir o equilíbrio com o campo

externo criado pelo aparelho após a excitação por uma fonte de radiofrequência. Devido à ligação com as interações magnéticas, os tempos de relaxação T1 estudados através da RMN, são maiores que os tempos de relaxação de outros métodos espectroscópicos que se baseiam em relaxação vibracional, eletrônica ou rotacional. Em RMN, estes tempos se encontram em sua maioria na faixa de segundos, principalmente devido ao fato de que o mecanismo de relaxação dos spins nucleares não é influenciado por colisões moleculares.

Apesar de estudos de T1 serem conhecidos há bastante tempo, a aplicação da técnica para elucidação de propriedades de LIs permanece praticamente inexplorada até os dias de hoje. Como este tempo é sensível a movimentos rápidos e esta intimamente ligado aos campos magnéticos locais flutuantes produzidos por uma vizinhança de um núcleo atômico, a utilização desta técnica torna-se atrativa para o estudo da formação de agregados supramoleculares de derivados imidazólicos (pares iônicos e clusters maiores), pois se espera que qualquer perturbação no sistema, como a formação destes agregados, deverá causar alterações mensuráveis e significativas no tempo de relaxação dos spins nucleares.

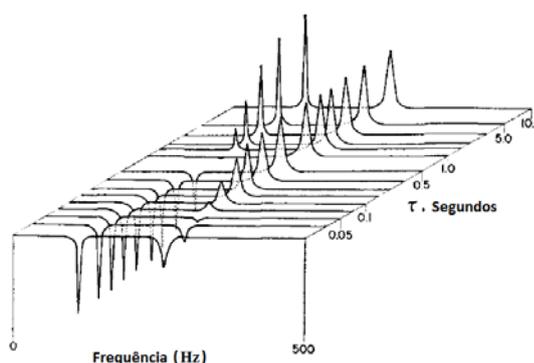
Existem hoje inúmeras seqüências de pulsos que possibilitam o estudo dos tempos de relaxação.<sup>43-44</sup> Uma seqüência comumente pelos pesquisadores é a chamada de inversão-recuperação, conforme mostrada na Figura 5.



**Figura 5.** Seqüência de pulso de inversão-recuperação. (Adaptada da referência 45)

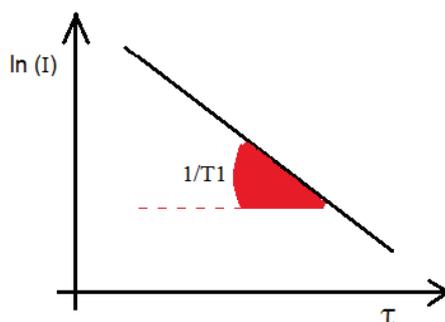
Publicada pela primeira vez no ano de 1968 por Vold e colaboradores,<sup>46</sup> esta seqüência possibilitou o estudo dos tempos de relaxação longitudinal em sistemas mais complexos, que até então era impossibilitada devido à falta de compreensão do processo de relaxação e devido ao fato dos pulsos das seqüências conhecidas influenciarem neste processo.

A sequência de pulsos para experimentos de inversão-recuperação é extremamente simples, fato que possibilita a sua utilização em espectrômetros de RMN de campos mais baixos. Esta sequência se utiliza de dois pulsos, um de 180° e outro de 90° intercalados por um intervalo de tempo  $\tau$ . Primeiramente é dado um pulso de radiofrequência de 180°, fazendo com que a magnetização seja totalmente invertida. Após este pulso é dado um intervalo de tempo  $\tau$  que irá variar de zero a x segundos, de acordo com o a janela de tempo em que se pretende fazer o estudo, é então é aplicado um pulso de 90° e adquirido o espectro. Dependendo do tempo entre os dois pulsos, a magnetização poderá apresentar-se negativa, nula ou positiva para o detector. É feita uma varredura deste tempo  $\tau$  (Figura 6), e os dados obtidos são tratados no próprio espectrômetro para o calculo dos valores de T1.



**Figura 6.** Espectro gerado através de uma varredura de tempo  $\tau$  na sequência de inversão recuperação. (Figura adaptada da referência 46)

O cálculo do tempo de relaxação normalmente é feito com base na intensidade dos picos com relação ao tempo  $\tau$ , através da equação  $I = -e^{(\tau/T1)}$ . Plotam-se os valores de intensidade (I) e  $\tau$  em um gráfico semi-log e se obtém o valor de  $1/T1$  através da inclinação da reta (Figura 7). É importante desta maneira que durante a sequência de pulso, seja dado um tempo de “*delay*” (atraso) suficiente para que todos os spins nucleares retornem a magnetização em equilíbrio com o campo magnético externo  $B_0$ . Somente quando isso acontece, a intensidade de todos os picos não sofrem distorções, o que pode fazer com que aconteça um erro das medidas destas e, conseqüentemente, na medida de T1.



**Figura 7.** Exemplo de gráfico semi-log da intensidade de um sinal ( $I$ ) x tempo entre os pulsos ( $\tau$ ), onde através da inclinação da reta encontra-se o valor do tempo de relaxação longitudinal ( $T_1$ ) para o hidrogênio.

O tempo de relaxação longitudinal está diretamente ligado a natureza da substância estudada e o ambiente químico em que esta molécula se encontra. O processo de relaxação dos spins nucleares pode acontecer por diversos mecanismos.<sup>47</sup> Os dois principais mecanismos de relaxação acontecem de formas distintas. Um pela transferência da energia absorvida por um núcleo para o ambiente químico situado ao redor deste, chamado “relaxação spin-rede” (*spin-lattice*) relacionada ao  $T_1$ , a qual é chamada de relaxação longitudinal. A outra, relacionada ao  $T_2$ , ocorre a troca de posição de dois spins nucleares idênticos, porém com orientação oposta ao campo magnético externo, recebendo o nome de “relaxação spin-spin”, ou seja a relaxação transversal. A energia do sistema neste tipo de relaxação permanece inalterada, porém este movimento de troca de posição dos spins chamado de “*flip-flop*” reduz o tempo de excitação dos spins.

Na relaxação spin-rede, para que ocorra a transferência de magnetização do spin para o meio é necessário que exista um campo magnético com energia próxima a frequência de Larmor do núcleo em questão. Estes campos flutuantes são criados pela própria movimentação da molécula (movimentações nucleares com frequências próximas as de Larmor do núcleo estudado tornam o processo de relaxação mais eficiente). Igualmente a transferência de magnetização acontece através de interações dipolo-dipolo (homo- e hetero- nuclear), interações quadrupolares e deslocamento químico anisotrópico (causado pela interação dos elétrons ao redor do núcleo).

Com relação à movimentação molecular em soluções, os tempos de relaxação são influenciados por movimentações moleculares rotacionais, translacionais e movimentações intramoleculares. Isto faz com que estes tempos de relaxação sejam diminuídos quanto maior a liberdade da molécula se movimentar no meio. Deste modo, características como: sistema molecular estudado, tamanho da molécula, temperatura do meio, viscosidade do solvente, entre outros, influenciam diretamente os tempos de relaxação dos sistemas.<sup>47</sup>

Normalmente, em soluções onde a concentração molecular é maior, existe a taxa de relaxação do tipo “intermolecular dipolo-dipolo” que é caracterizada por existir em ambientes de rápida movimentação molecular ou devido a interações intermoleculares. Para estudos estruturais de uma molécula, não é desejável este tipo de relaxação e por isso estes são realizados em concentrações mais baixas. Para os estudos acerca da formação de agregados moleculares, as concentrações mais altas, em que possivelmente existe a ocorrência da formação destes agregados são desejáveis. Isto faz com que o mecanismo de relaxação dipolo-dipolo seja dominante e que o tempo de relaxação longitudinal seja diminuído com o aumento da concentração. Isso ocorre devido a maior possibilidade de existência de campos magnéticos flutuantes com frequências de Larmor que permitam a relaxação dos núcleos. Estendendo este pensamento para a formação de pares e agregados iônicos em LIs, a faixa de concentração de transição para formação destas supraestruturas deveria aumentar o tempo de relaxação, já que o grau de liberdade das moléculas seria diminuído e, conseqüentemente, a possibilidade da molécula encontrar campos flutuantes seria também afetada devido a menor movimentação molecular, tornando a taxa de relaxação por dipolo-dipolo internuclear menores e assim podendo a formação destes ser observadas através de T1.

## 2. Objetivos

## 2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivos o estudo das interações supramoleculares do LI funcionalizado cloreto de 1-metil-3-carboximetilimidazol (**MAI.Cl**) e a formação de agregados iônicos em solução (principalmente aquosa) e em fase gasosa. Este estudo será realizado através da utilização de várias técnicas instrumentais, tais como ESI/MS, condutividade, raios-X de monocristal, RMN e UV-Vis.

O estudo dos tempos de relaxação longitudinal por RMN permitem observar qualquer mudança de ambiente químico que ocorra em uma molécula. Assim, espera-se que a formação de agregados iônicos seja refletida na mudança destes tempos de relaxação.

A utilização de técnicas eletroquímicas e fotométricas, tais como a condutimetria e o ultravioleta-visível (UV-Vis), já são conhecidas na literatura a respeito da investigação de comportamentos dos LIs não funcionalizados em solução<sup>29-32,48</sup> e, por esta razão, também serão utilizadas neste trabalho. O comportamento desta substância no estado sólido será avaliado através de difração de raios-X de monocristal, ao passo que o estado gasoso será avaliado por espectrometria de massas utilizando-se do método de ionização por electrospray.

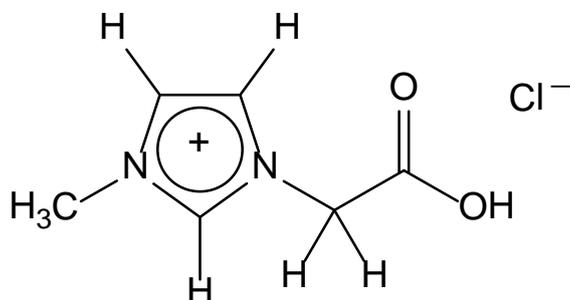
Como o principal objetivo do trabalho é o estudo acerca da formação de agregados iônicos e a mudança de solvente interfere diretamente nestas formações, serão descritos experimentos em que o composto encontra-se em solução, seja em água pura, seja em gradiente de solventes água/metanol e água/acetonitrila. Desta forma, espera-se observar principalmente o efeito que a inserção do metanol e da acetonitrila em solução aquosa causam nas medidas experimentais e o seu reflexo na rede tridimensional supramolecular.

Devido à proposta do trabalho, a variação da concentração nas técnicas em que se utilizará o LI em solução será imprescindível, sendo as concentrações pertinentes a utilização de cada técnica experimental.

## 3. Resultados e discussões

### 3. Resultados e discussões

O LI funcionalizado utilizado foi o cloreto de 1-metil-3-carboximetilimidazol (**MAI.Cl**).<sup>iii</sup> Sua estrutura pode ser observada na Figura 8. Esse LI funcionalizado foi sintetizado em nosso grupo de pesquisas (LaQuiMeT), esta substância possui estudos recentes na literatura, sendo o mesmo aplicado como ligante estabilizador de metais de transição (Cu, Ni e Pd) aplicados como catalisadores para reações de acoplamentos cruzados de Suzuki e Heck, como recentemente publicado por nosso grupo de pesquisa.<sup>49</sup> Entretanto, apesar da versatilidade e importância deste composto, existe ainda uma lacuna com relação a estudos de propriedades físico-químicas e organização supramolecular deste ligante.

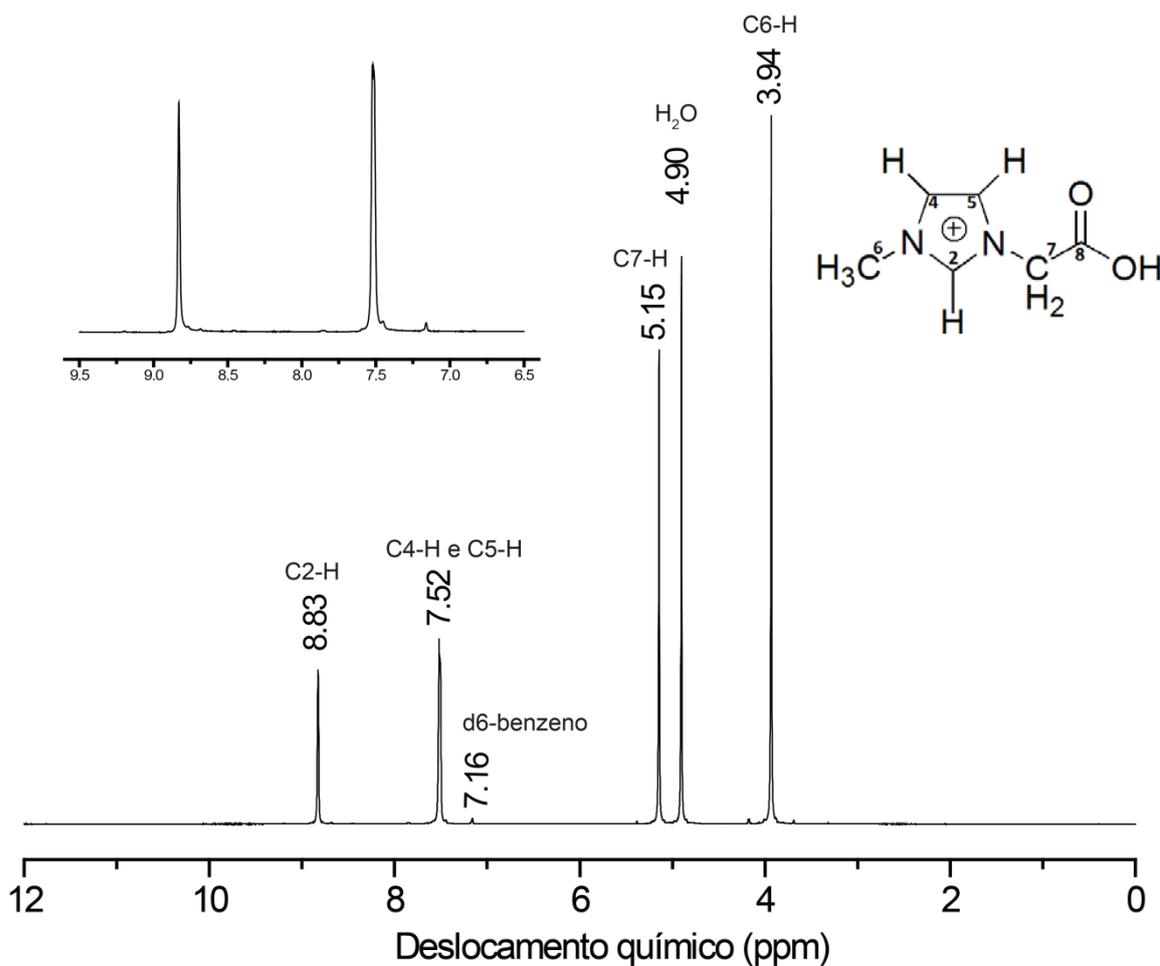


**Figura 8.** Estrutura química do líquido iônico LI **MAI.Cl**.

Em todas as técnicas foram utilizados  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  e  $\text{CH}_3\text{CN}$  bem como misturas dos mesmos. A frequência com que a mistura destes solventes são utilizadas em reações químicas, como métodos cromatográficos e em métodos de extrações analíticas também foi um fator importante para a escolha destes.

Inicialmente o LI foi caracterizado através de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN e ponto de fusão misto, onde se certificou também da pureza deste composto. O espectro do composto pode ser visto nas Figuras 9 e 10, bem como o assinalamento destes nas Tabelas 1 e 2.

<sup>iii</sup> A estrutura estudada (**MAI.Cl**) foi sintetizada e fornecida por diferentes colegas do Laboratório de Química Medicinal e Tecnológica, sob Coordenação do Prof. Dr. Brenno A. D. Neto. Na publicação original do grupo (referência 49), foi apresentado a análise elementar (CHN) do composto.

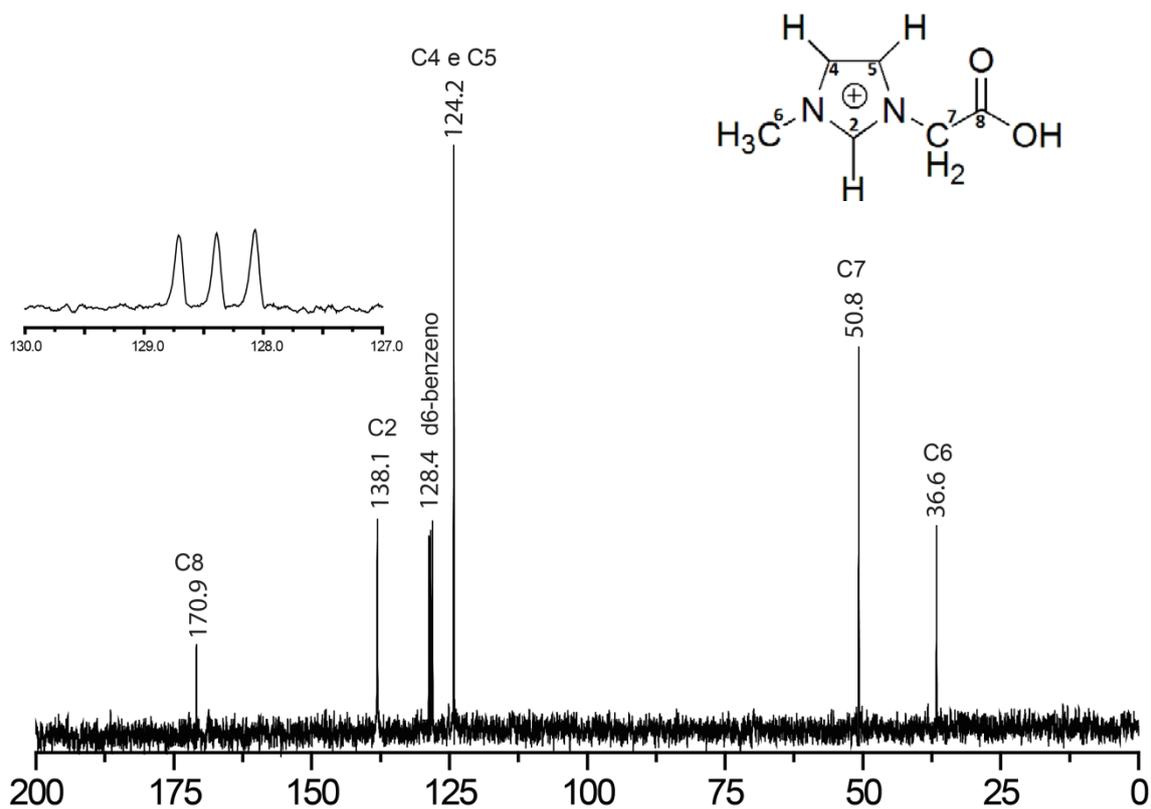


**Figura 9.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do LI MAI.Cl em solução aquosa, referenciado externamente com benzeno- $d_6$  em 7,16 ppm.

**Tabela 1.** Assinalamento dos sinais dos hidrogênios do LI MAI.Cl.

Hidrogênio	$\delta$ ppm (deslocamento químico)	Integral <sup>1</sup>
<b>C2-H</b>	8,83	0,93
<b>C4-H e C5-H</b> <sup>2</sup>	7,52	1,83
<b>C7-H</b>	5,15	2,23
<b>CH<sub>3</sub></b>	3,94	3,00
<b>-OH</b>	---	---

- 1- As integrações foram referenciadas baseadas nos hidrogênios do grupo metila ( $\delta$  3,94 ppm) definidos com área de 3,00 a.u..
- 2- Não é possível diferenciar os sinais dos hidrogênios 4 e 5 nesta molécula somente por  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN.



**Figura 10.** Espectro de  $^{13}\text{C}$  do LI- MAI.Cl em solução aquosa, referenciado externamente com benzeno- $d_6$  em 129.4 ppm.

**Tabela 2** Assinalamento dos sinais de  $^{13}\text{C}$  RMN do LI MAI.Cl em  $\text{D}_2\text{O}$ .

Carbonos	$\delta$ ppm (deslocamento químico)
<b>C2</b>	138.1
<b>C4 e C5</b>	124.2
<b>C6</b>	36.6
<b>C7</b>	50.8
<b>C8</b>	170.9

Com os sinais dos hidrogênios da molécula elucidados e a certificação da pureza deste composto, deu-se início aos estudos objetivados neste trabalho.

### 3.1 Estudos dos tempos de relaxação longitudinal dos spins nucleares (T1) por RMN.

A principal motivação para realização deste estudo foi observar como a formação de agregados iônicos ou clusters influenciam nos tempos de relaxação dos spins nucleares e verificar se, de fato, estes agregados se formam em soluções aquosas. Como dito anteriormente, para alguns autores LIs não associam em água,<sup>40</sup> ao passo que para outros, em soluções aquosas é quando de fato ocorre associações supramoleculares destas estruturas.<sup>50</sup>

Para os experimentos com o **MAI.CI** foi escolhida uma faixa de concentração que permitisse a observação de todos os sinais dos hidrogênios da molécula no espectro de forma clara e boa resolução, já que em concentrações muito baixas o sinal do solvente poderia suprimir os sinais do mesmo, ao passo que em concentrações muito altas o aumento da viscosidade da solução afetaria demasiadamente na resolução do espectro, além de influenciar diretamente nos tempos de relaxação.

A temperatura durante os experimentos também foi mantida constante a 20°C, pois a variação desta pode acarretar pequenas mudanças na calibração dos pulsos, gerando assim uma fonte adicional de erro. A variação da temperatura também é um fator que afeta diretamente na movimentação molecular do sistema, condição que pode colaborar para mudanças nos tempos de relaxação observados. O número de scans para o espectro de hidrogênio necessário antes da execução dos experimentos de T1 foi otimizado para 64 em todos os experimentos.

A fim de se estudar os efeitos da influência do solvente nas interações intermoleculares do LI, realizou-se também o estudo dos tempos de relaxação do **MAI.CI** nas misturas D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>CN e D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>OD na proporção de 1:1. Foram mantidos em todos os estudos, mesmo em diferentes solventes, os mesmos padrões de concentração e temperatura.

### 3.1.1 Estudos de T1 em solução de água deuterada

Em investigação para definição da concentração mínima para os experimentos identificou-se que um valor igual a 110 mmol/L gerou resultados satisfatórios para a observação de todos os sinais correspondentes aos hidrogênios da molécula.

Antes de iniciar os estudos das medidas dos tempos de relaxação propriamente ditos, foram necessários experimentos preliminares de ajuste dos parâmetros do espectrômetro de forma a diminuir os erros de medidas e minimizar o tempo de máquina necessário.

Utilizou-se a sequência de pulso de “inversão-recuperação” disponível no próprio aparelho, sendo necessário apenas inserir os seguintes parâmetros: (a) expectativa de tempo mínimo necessário (T1 min. expec.), (b) expectativa de tempo máximo necessário (T1 max. expec.) e (c) tempo de experimento (T exp). Ao serem inseridos estes dados, o próprio espectrômetro estipula a janela de variação de  $\tau$  e também o número de experimentos contendo diferentes valores deste tempo dentro do intervalo de tempo estipulado. No estudo preliminar foram plotados os valores observados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Parâmetros preliminares de ajuste de máquina para estudo de T1.

<b>Parâmetros</b>	<b>Tempos</b>
<b>T1 min. expec</b>	0,005 segundos
<b>T1max. expec</b>	45,000 segundos
<b>T exp</b>	0,5 horas

Com estes valores, a variação de  $\tau$  foi de 0,0005 até 184,320 segundos e foram retirados um total de 18 espectros dentro deste intervalo de tempo. Os tempos de relaxação adquiridos com este parâmetros, com suas respectivas faixas de erros em ambos os LIs podem ser observados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Tempos de relaxação longitudinal para a molécula MAI.Cl obtidos em estudo preliminar.

<b>Hidrogênios</b>	<b>Tempo de relaxação T1. (s)</b>	<b>Erro (s)</b>
<b>C2-H</b>	7,397	1,387
<b>C4-H e C5-H</b>	6,994	0,759
<b>CH<sub>3</sub></b>	1,536	0,236
<b>CH<sub>2</sub></b>	3,102	1,398

Por conseguinte, os experimentos que seguiram já utilizaram os valores otimizados. Pode-se observar na Tabela 4 que o menor valor de T1 adquirido foi de 1,536 segundos, enquanto o maior valor encontrado foi de 7,397 segundos. De acordo com a literatura, estudos envolvendo tempos de relaxação possuem um menor erro quando a variação de  $\tau$  está entre  $0,1T1$  e  $T1$ .<sup>47</sup> Desta maneira, os valores escolhidos para os parâmetros foram de aproximadamente  $0,1 \times$  menor T1 e T1 maior. Assim, todos os espectros adquiridos durante os estudos definitivos dos tempos de relaxação foram realizados com os mesmos ajustes de parâmetros, ajustados de acordo com os valores plotados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Parâmetros refinados para estudo de T1.

<b>Parâmetros</b>	<b>Tempos</b>
<b>T1 min. expec</b>	0,05 segundos
<b>T1max. expec</b>	10 segundos
<b>T exp.</b>	0,5 horas

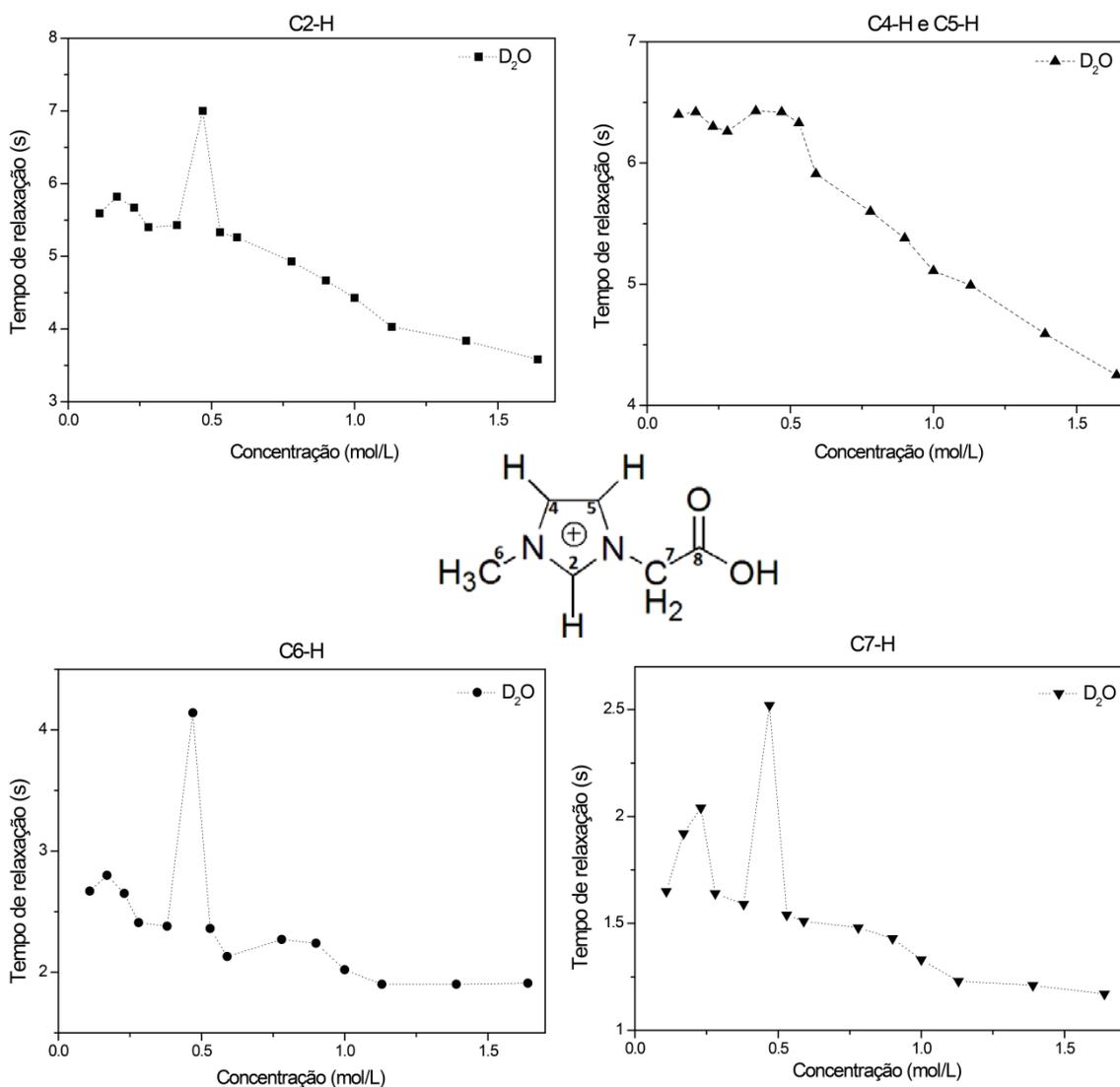
Nestes ajustes, o tempo mínimo do intervalo  $\tau$  na sequência de pulso foi de 0,006 segundos e o tempo máximo foi de 40,960 segundos. O número de espectros neste intervalo de tempo foi de 17 espectros (17 *arrays*). Após, mudados os ajustes, os novos tempos de relaxação da mesma solução podem ser observados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Tempo de relaxação longitudinal para a molécula MAI.Cl após ajuste de parâmetros.

<b>Hidrogênios</b>	<b>Tempo de relaxação T1. (s)</b>	<b>Erro (s)</b>
<b>C2-H</b>	5,843	0,271
<b>C4-H e C5-H</b>	6,254	0,224
<b>CH<sub>3</sub></b>	1,671	0,046
<b>CH<sub>2</sub></b>	2,699	0,105

Torna-se notório a importância de uma otimização adequada para se realizar experimentos de T1 que sejam confiáveis e que a mudança dos parâmetros no espectrômetro melhora significativamente a faixa de erros durante os experimentos, diminuindo-se assim, os erros de valores próximos a uma unidade de segundos para valores menores que meia unidade. Os valores dos tempos de relaxação também se alteraram com a diminuição do erro, fato já esperado.

Com os parâmetros bem definidos, realizou-se seguidas adições do **MAI.Cl** em um tubo e RMN contendo 0,5 mL de água deuterada (99.99% D). O procedimento foi repetido em todas as concentrações em que foram realizadas medidas de T1. Para uma melhor visualização, os resultados podem ser observados no gráfico a seguir. A concentração inicial utilizada foi a mesma usada durante o ajuste dos parâmetros. Os experimentos consecutivos tiveram adições de massas que resultaram nas concentrações indicadas nos gráficos da Figura 11.



**Figura 11.** Tempos de relaxação longitudinal do LI-MAI.Cl em D<sub>2</sub>O.

Observa-se para o MAI.Cl que na concentração de 0,47 mol/L há um aumento do tempo de relaxação em todos os hidrogênios, sendo este mais pronunciado nos hidrogênios ligados à metila (C6-H). Os hidrogênios do anel imidazólio são os que apresentam uma maior queda de tempo de relaxação, com uma variação maior do que 2 segundos enquanto os hidrogênios C6-H e C7-H apresentam uma queda de tempo de relaxação menor que 1 segundo. Outra observação é que, após esta concentração, ocorre uma diminuição mais acentuada destes tempos. Igualmente, é notório que para C6-H e C7-H há um primeiro aumento de T1 antes do aumento máximo, indicando que a associação inicia-se preferencialmente por interações nestes sítios. Também chama a atenção o fato de C4-H e C5-H possuírem um comportamento semelhante, porém com

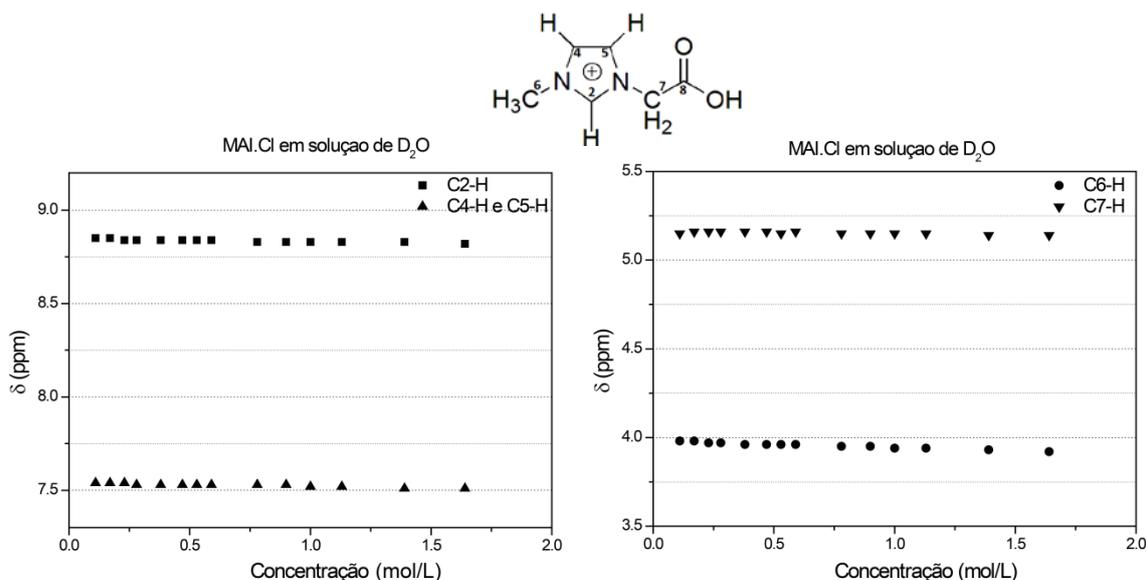
menor intensidade. Os experimentos também permitiram a inferência de uma concentração de agregação crítica ( $\approx 0,5$  mol/L) conforme explicado por Ananikov para sistemas aquosos de LIs.<sup>10</sup> Após essa concentração, há a alteração do meio de relaxação dos hidrogênios da molécula, e a relaxação nuclear passa então a acontecer de forma mais eficiente com o aumento do número de moléculas em solução, o que é observado como a diminuição dos tempos de relaxação, assim como esperado e discutido anteriormente.

Na literatura se observa que a organização molecular de certas substâncias em solução pode causar uma diminuição drástica nos tempos de relaxação.<sup>51-53</sup> Nestes estudos, pesquisadores utilizaram variações de temperatura e também substâncias surfactantes para aumentar as organizações moleculares, não sendo encontrados estudos relacionando a auto-organização estrutural dos LIs com tempos de relaxação longitudinais, fato observado neste trabalho. A proximidade dos átomos com o aumento da organização faz com que os campos magnéticos flutuantes criados pela movimentação destes fiquem próximos de átomos vizinhos, o que aumenta a eficiência na relaxação nuclear.

Dupont e colaboradores<sup>35</sup> puderam observar a formação de agregados iônicos nos LIs através de diferentes experimentos em RMN. A mudança de solventes causou uma blindagem de alguns picos das moléculas estudadas, principalmente nos hidrogênios do anel imidazólio, deslocando os sinais destes hidrogênios para regiões mais desblindadas em concentrações maiores. Os pesquisadores associaram o efeito a uma indicação acerca da formação de agregados. Este fato foi reforçado através de diferentes resultados utilizando experimentos de NOE e sendo confirmados com a realização de medidas de T1 de  $^{13}\text{C}$ . Nestes, os valores foram relacionados ao volume ocupado por cátions e ânions, e observado a ocorrência de um aumento do volume em solventes nos quais a formação dos agregados foi favorecida.

Com os resultados obtidos no presente trabalho, pôde-se investigar a mudança dos deslocamentos químicos com a variação da concentração, bem como a influência da variação de solventes e a formação de agregados com a mudança de polaridade destes.

Para melhor observar as variações dos deslocamentos foi plotado em um gráfico de concentração x deslocamento químico ( $\delta$ ) (Figura 12).



**Figura 12.** Deslocamento químico do LI-MAI.Cl em solução de D<sub>2</sub>O pura em diversas concentrações com escala referenciada externamente utilizando-se o singlete do Benzeno-d<sub>6</sub> em  $\delta=7,16$  ppm.

Os deslocamentos dos hidrogênios do MAI.Cl sofreram uma alteração mínima para campos mais altos com o aumento da concentração destes, mesmo nas concentrações próximas de onde se observa um aumento de T1 ( $\approx 0,50$  mol/L) e que houve a formação de agregados, tendo os hidrogênios de C6-H sofrido a maior variação de deslocamento ( $\Delta\delta$  0,06 ppm). Portanto, a variação de deslocamentos químicos para os objetivos deste trabalho foram insignificantes.

Em um estudo realizado por Singh *et. al.*,<sup>54</sup> os autores observaram mudanças de deslocamentos dos sinais dos hidrogênios do BMI em solução de água-etilenoglicol em diferentes proporções e notaram que após a concentração de formação de agregados, estes sinais apresentaram-se mais desblindados para todos os prótons do cátion com o aumento da concentração. Havendo um maior deslocamento de campo para os hidrogênios ligados ao anel imidazólio. Entretanto, como os autores utilizaram um ânion de cadeia longa (8 carbonos), houve uma natural tendência a uma formação micelar do sistema, inviabilizando uma comparação mais apropriada.

Outro fator importante é a característica do ânion presente na solução, no caso dos estudos de Singh<sup>54</sup> e Dupont<sup>35</sup> os ânions presentes eram o octilsulfato e o tetrafenilborato respectivamente. No caso destes dois trabalhos, a complexidade dos ânions levaram a características próprias destes sistemas com as características

intrínsecas dos respectivos ânions. No presente trabalho, o ânion utilizado foi somente o cloreto. A competitividade entre ânion e solvente na interação com os hidrogênios dos anéis imidazólio podem levar a uma maior ou menor blindagem destes, bem como a interação entre estes. Por exemplo, segundo Singh,<sup>55</sup> uma forte interação entre o ânion e a molécula de solvente causa um enfraquecimento da interação entre cátion-solvente, levando a um aumento da blindagem. O mesmo autor também propõe que o efeito de blindagem magnética também pode ser causada pela interação  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis imidazólios quando formados os agregados. Porém, em soluções aquosas, as ligações de hidrogênio entre água e os hidrogênios do anel imidazólio causam um maior efeito de blindagem quando comparadas a estas, levando a um deslocamento para campos ainda mais altos antes da formação dos agregados. No caso do trabalho de Dupont e colaboradores,<sup>35</sup> o ânion tetrafenilborato é capaz de interações do tipo C-H $\cdots$  $\pi$  como o cátion, o que claramente resulta em um efeito de blindagem magnética, o qual é observada através da variação dos deslocamentos químicos. Estes efeitos diretamente relacionados as características dos ânions utilizados nestes estudos, não são coerentemente relacionados com os efeitos de blindagem/desblindagem eventualmente observados neste trabalho, uma vez que somente um ânion hidrofílico, pequeno e de geometria esférica *i.e.* o cloreto foi estudado nesta Dissertação.

É esperado, portanto, que a utilização de misturas de solventes com diferentes características, permita uma comparação mais efetiva sobre o sistema em estudo, uma vez que é esperado um efeito direto na solvatação e na interação cátion-ânion do sistema MAI $\cdots$ Cl. Desta maneira, misturas de outros solventes à solução contendo o MAI.Cl deve provocar uma interferência direta nas interações destas espécies, alterando a maneira como as mesmas se organizam para que ocorra a formação ou não de agregados supramoleculares.

Segundo Zhang e colaboradores,<sup>29</sup> a formação dos agregados iônicos em solução aquosa é favorecida para cátions imidazólios devido a alta interação destes cátions pelo solvente, sendo no caso o **BMI.Br** um dos LIs estudados. A densidade de carga positiva no anel imidazólio leva a orientação da molécula de água com o oxigênio voltado para dentro da molécula. Este efeito causa uma maior organização destes cátions levando ao que os autores chamaram de *floated hydrogen bonded network* (FHBN), que nada mais é do que a formação de uma rede tridimensional pelos cátions imidazólios circundados

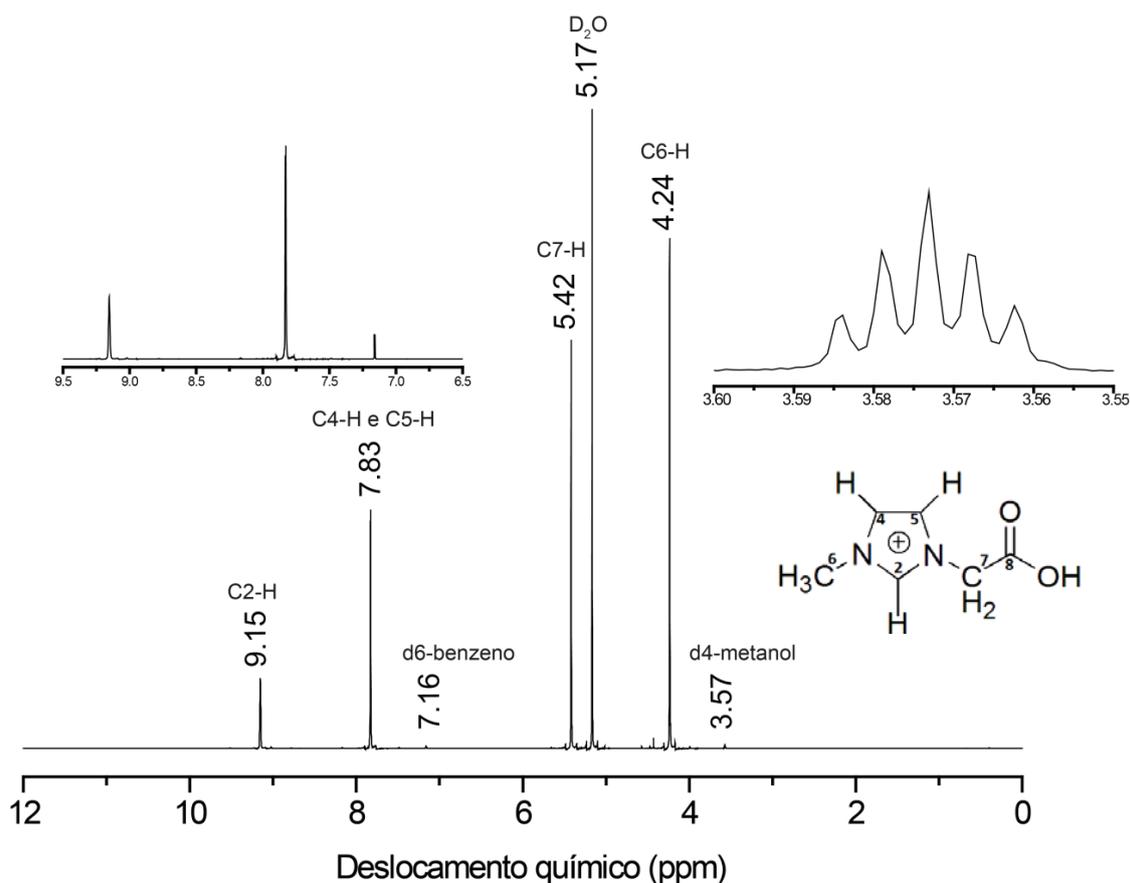
por moléculas de água. Com o aumento da concentração do LI em solução ocorre a inserção de um maior número de moléculas na FHBN diminuindo o caráter dinâmico desta até que ocorra a formação dos agregados iônicos propriamente ditos. A água seria desta maneira uma orientadora inicial à formação dos agregados e a inserção de outros solventes no meio aquoso levaria a uma diminuição da organização desta rede tridimensional. Consequentemente, esperaria-se uma dificuldade maior na formação dos agregados supramoleculares.

### 3.1.2 Estudos de T1 em solução 50% água deuterada e 50% metanol deuterado.

A idéia de se fazer um gradiente com estes dois solventes surgiu da intenção de estudar qual a diferença de comportamento na formação de agregados com relação a organização estrutural dos cátions imidazólios, que ocorre através da formação do chamado FHBN.<sup>29</sup>

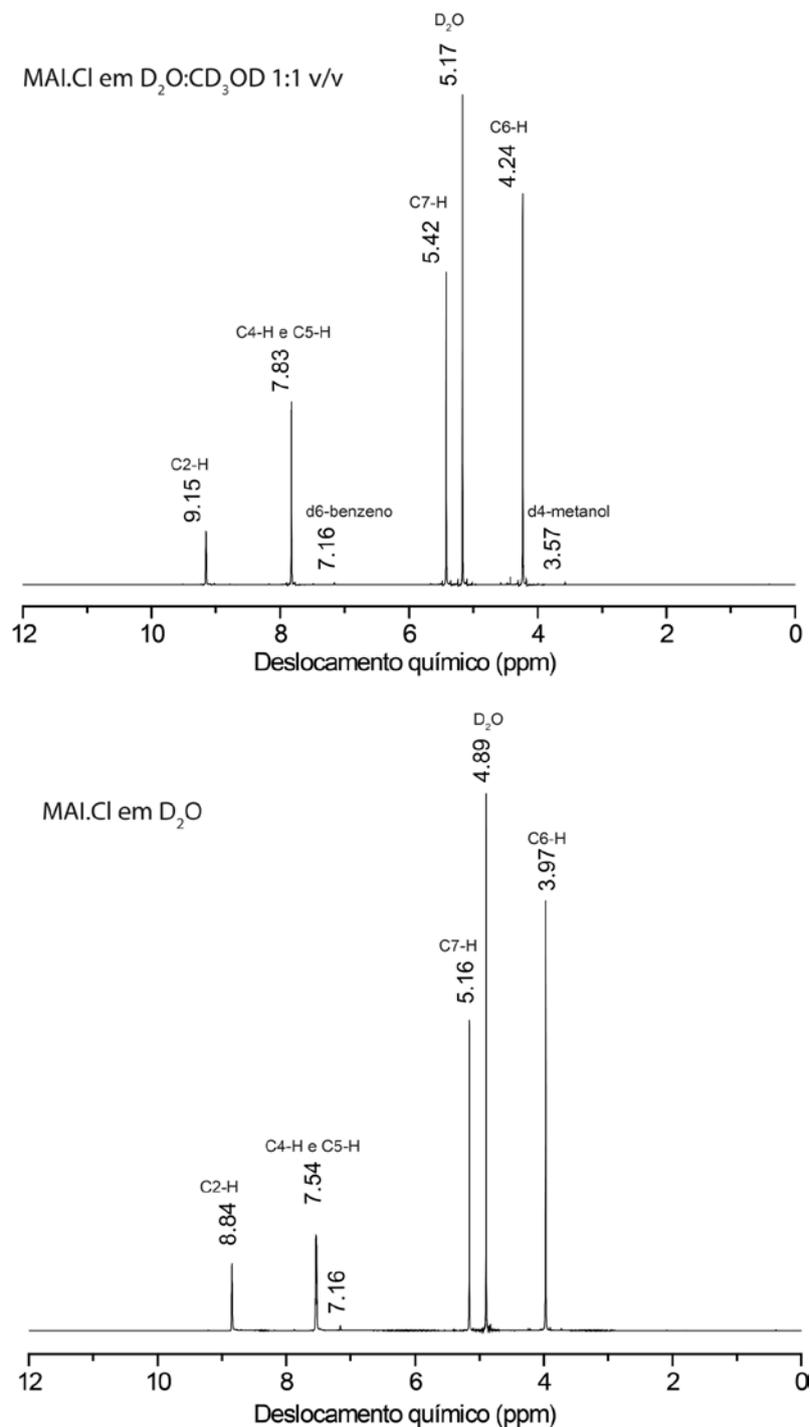
Para a realização dos experimentos foram mantidos os mesmos parâmetros que utilizados no estudo dos tempos de relaxação em água. As concentrações, a temperatura e os parâmetros inseridos no espectrômetro também foram reproduzidos, afim de se alterar o mínimo possível as diferenças entre estes experimentos e os realizados apenas com água deuterada.

O espectro do LI em uma solução contendo a mistura destes dois solventes em proporção de 1:1 (v/v) pode ser observado na Figura 13.



**Figura 13.** Espectro do MAI.Cl em solução de D<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD 1:1 (v/v) com referência externa de benzeno em 7,16 ppm.

Comparando-se os espectros de  $^1\text{H}$  RMN do experimento realizado em  $\text{D}_2\text{O}$  e na mistura de 1:1 de  $\text{D}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$  (Figura 14) observa-se que os sinais dos hidrogênios na mistura de solventes sofreu uma clara desblindagem magnética.



**Figura 14.** Comparação dos espectros de  $^1\text{H}$  RMN do MALCl em solução de água:metanol deuterados 1:1 e em solução aquosa deuterada respectivamente.

A mistura de ambos os solventes fez com que os sinais de todos os hidrogênios da molécula sofressem um deslocamento para campos mais baixos (Tabela 7). Esta mudança (desblindagem) é uma consequência de uma menor agregação do **MAI.Cl** na presença de metanol, conforme será discutido.

**Tabela 7.** Comparativo de deslocamentos do MAI.Cl em D<sub>2</sub>O e em solução D<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD na proporção de 1:1 (v/v).

Hidrogênios	Deslocamento químico $\delta$ (ppm)		
	D <sub>2</sub> O:CD <sub>3</sub> OD	D <sub>2</sub> O	$\Delta\delta$ (ppm)
<b>C2-H</b>	9,16	8,85	0,31
<b>C4-H e C5-H</b>	7,84	7,54	0,30
<b>CH<sub>2</sub></b>	5,42	5,15	0,27
<b>CH<sub>3</sub></b>	4,24	3,98	0,26

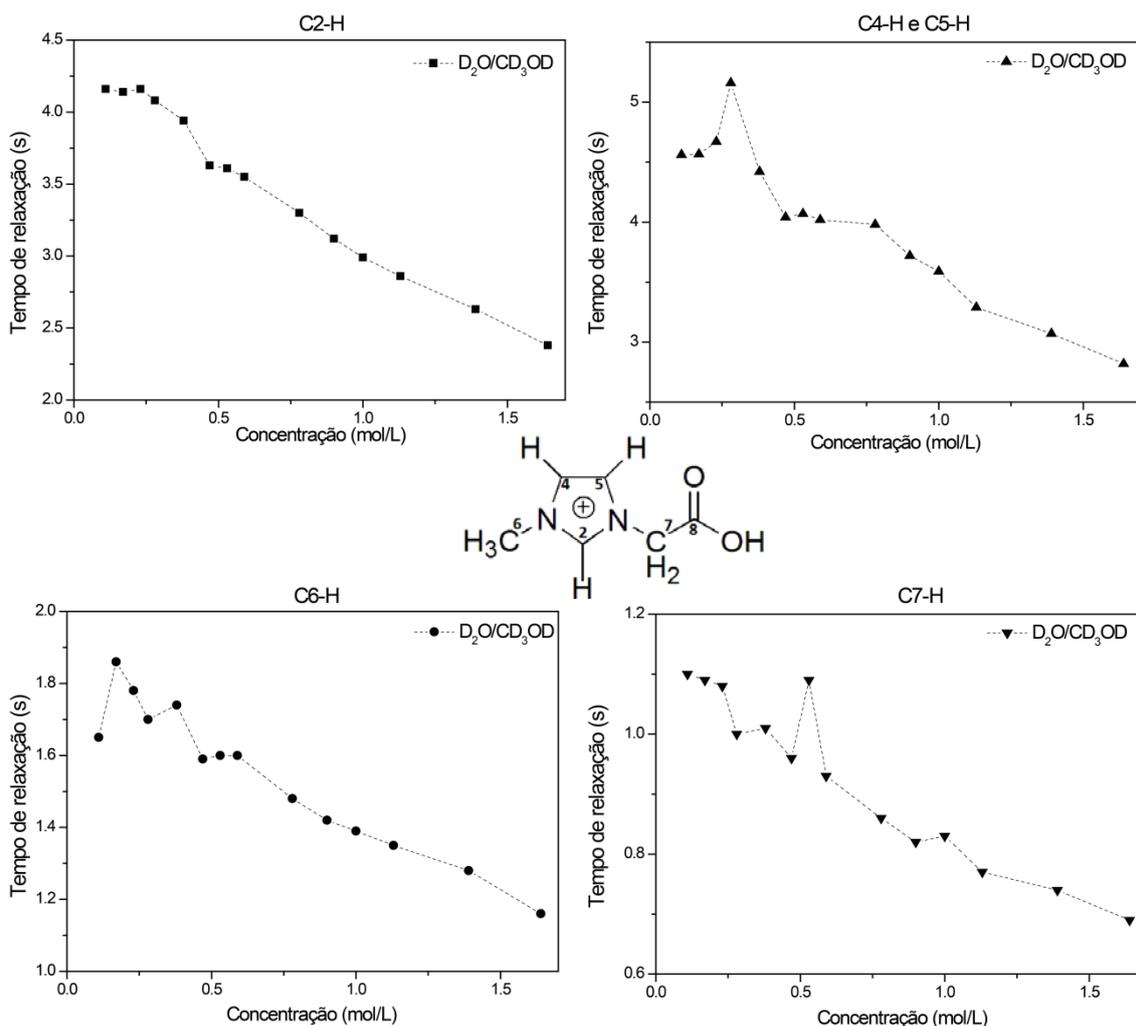
A diferença de variação de campo para os hidrogênios do anel imidazólio foi um pouco maior que os demais, porém todos sofreram um deslocamento para campos mais baixos.

Para a realização das medidas de T<sub>1</sub>, realizou-se um experimento prévio colocando-se uma massa de 15,0 mg e os mesmos valores de parâmetros para T<sub>1</sub>min expec., T<sub>1</sub>max expec. e Texp.. Os valores do tempo de relaxação encontrados estão sumarizados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Resultados do tempo de relaxação do MAI.Cl em D<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD 1:1 (v/v).

Hidrogênios	Tempo de relaxação T <sub>1</sub> . (s)	Erro (s)
<b>C2-H</b>	4,145	0,1066
<b>C4-H e C5-H</b>	4,691	0,0998
<b>CH<sub>3</sub></b>	1,861	0,0653
<b>CH<sub>2</sub></b>	1,092	0,0219

Pode-se observar que aplicando os mesmos parâmetros utilizados para os estudos em água deuterada obteve-se bons resultados, com uma margem de erro similar ao estudo anterior e abaixo de uma unidade de segundos, permitindo assim, a manutenção dos parâmetros. Os resultados observados podem ser melhores visualizados na Figura 15.

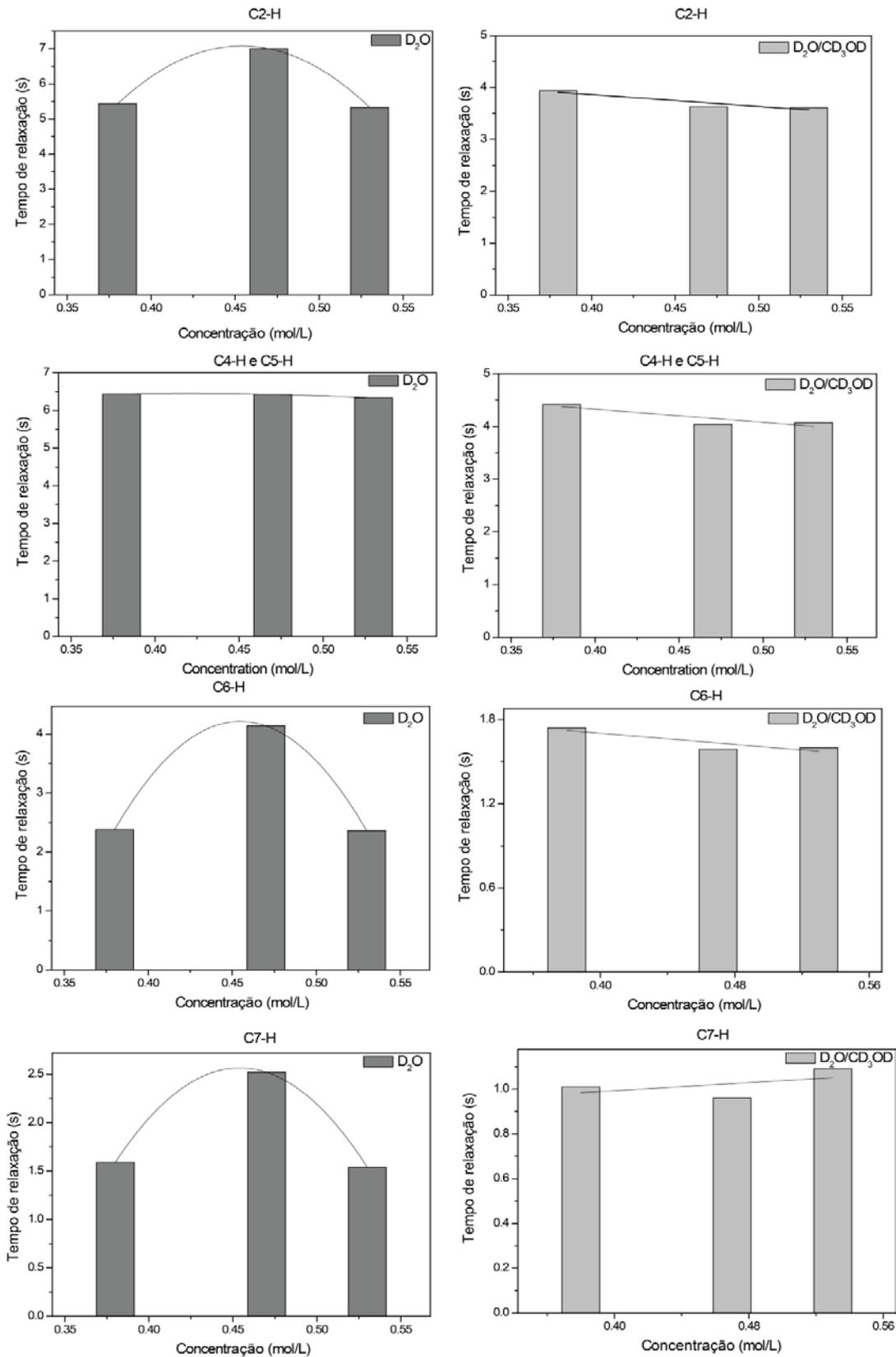


**Figura 15.** Tempo de relaxação longitudinal T1 do MAI.Cl em solução D<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD 1:1 (v/v).

Todos os tempos de relaxação longitudinal de todos os hidrogênios foram menores que os encontrados quando a molécula se encontrava em solução contendo apenas D<sub>2</sub>O. Os hidrogênios que apresentaram tempos mais altos foram os do anel imidazólio, assim como observado em solução aquosa. Este abaixamento de todos os tempos de relaxação pode ser atribuído à interferência causada pelo metanol nas ligações de hidrogênios flutuantes (FHBN) existentes na interação água-LI, isto pode levar um aumento da movimentação molecular no meio (tanto na movimentação intra- como inter- molecular) e assim diminuir os tempos de relaxação. Igualmente, a intensidade das transições em concentrações de agregação mínimas, diminuíram significativamente e, no caso de C2-H, a mesma não foi observada. Com isto, pode-se

sugerir que a presença do metanol está causando uma quebra das interações entre o cátion e o ânion na estrutura supramolecular do **MAI.Cl**.

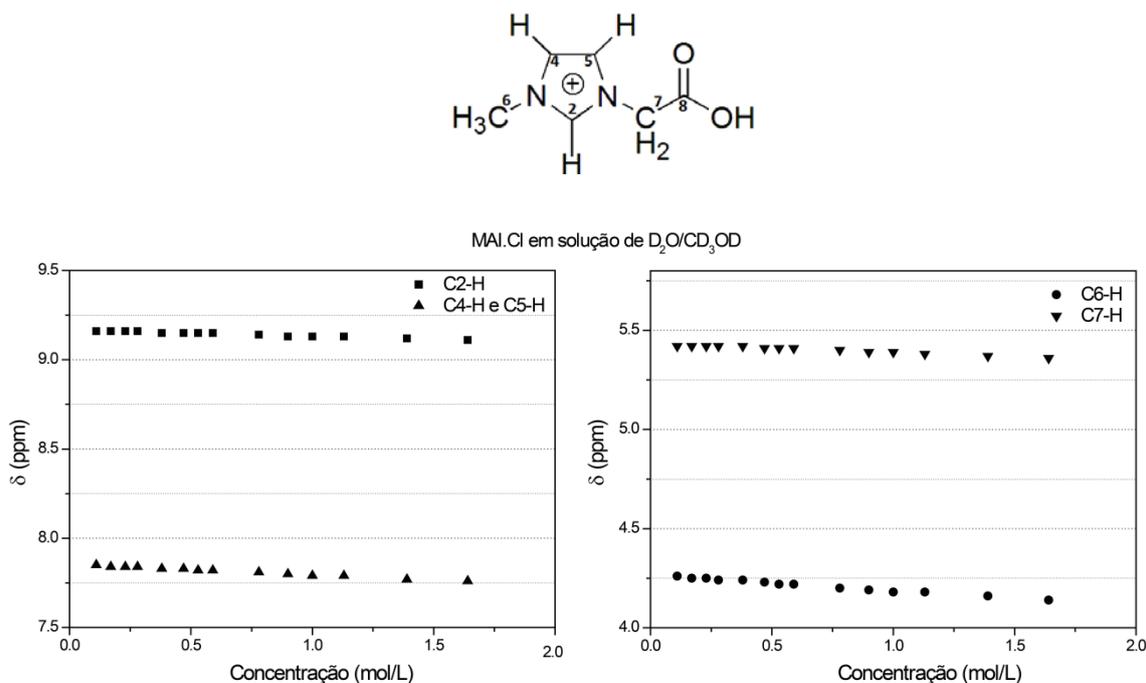
Uma mudança importante observada no comportamento dos tempos de relaxação dos hidrogênios é a não existência de um aumento de T1 na concentração em que este foi observado em solução aquosa, sendo estes em concentrações menores do que em solução aquosa, como pode ser visto na Figura 16.



**Figura 16.** Comparação dos tempos de relaxação T1 de todos os prótons da molécula de MAI.Cl nas concentrações próximas a 0.50 mol/L em solução D<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD 1:1 (v/v) e D<sub>2</sub>O pura.

Todos os hidrogênios em solução aquosa apresentaram o mesmo comportamento de T1, apenas os hidrogênios C4-H e C5-H apresentaram um aumento muito sutil na concentração próxima de 0,45 ppm, mas em termos percentuais, este aumento não é considerável. Quando foi misturado metanol à solução o comportamento de T1 mudou. Infere-se assim, portanto, que a presença de metanol, um solvente também capaz de realizar ligações de hidrogênio, resulta em uma maior desorganização estrutural. Desta forma, o metanol compete com o ânion cloreto pela interação com o anel do grupo imidazólio dificultando, portanto, a formação de pares iônicos e cluster maiores de agregados supramoleculares.

A variação dos deslocamentos dos hidrogênios com a mudança da concentração também não foi considerável, como pode ser observada na Figura 17.



**Figura 17.** Deslocamentos químicos dos hidrogênios do MAI.Cl em solução de  $D_2O:CD_3OD$  1:1 (v/v) em diversas concentrações com escala referenciada externamente utilizando-se o singlete do Benzeno-d6 em  $\delta=7,16$  ppm.

Todos os sinais de hidrogênios apresentaram variações de campo semelhantes, indo para campos mais altos com o aumento da concentração, porém não passando de 0.5 ppm de variação. Este comportamento foi semelhante ao encontrado em solução

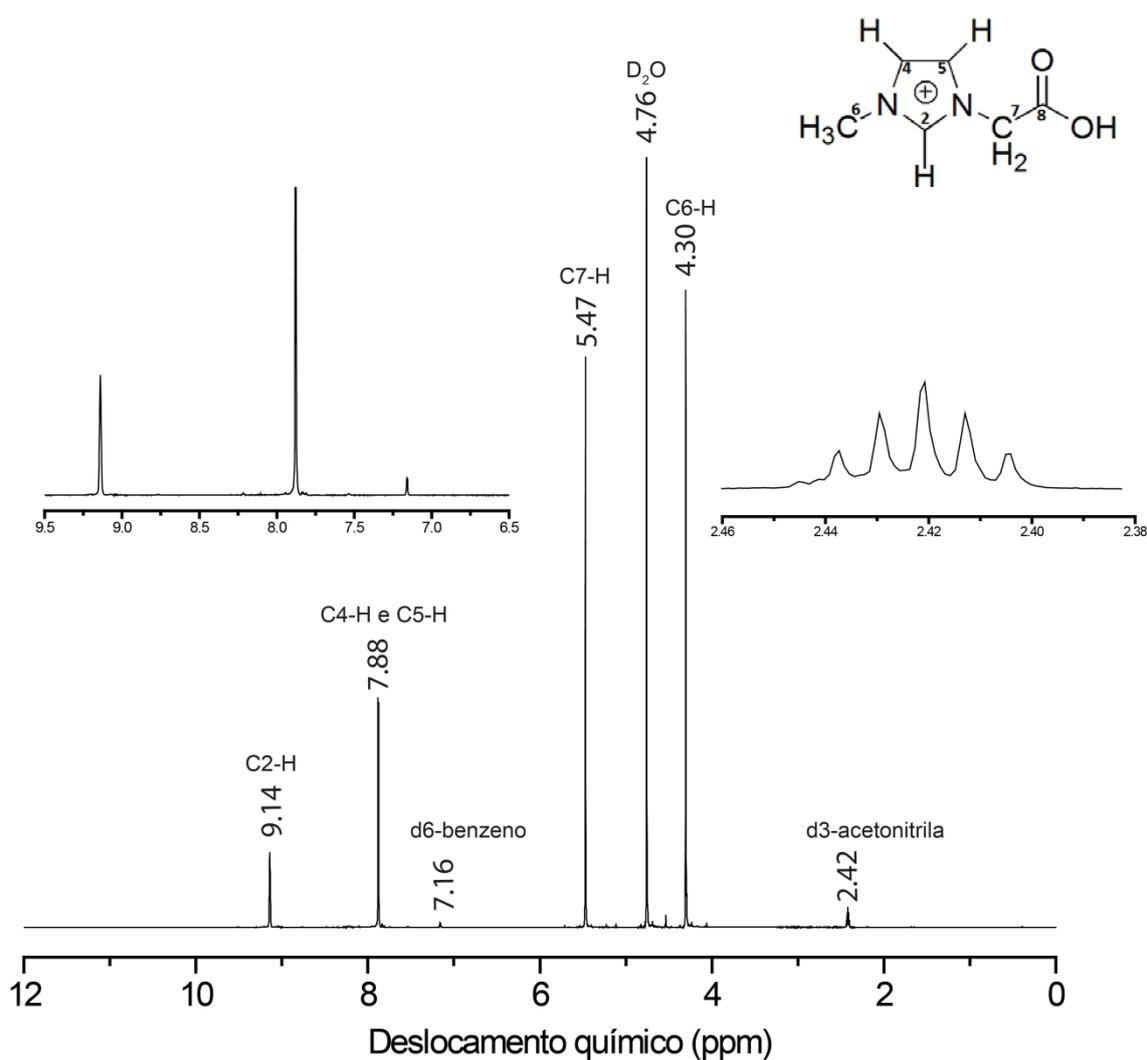
aquosa concluindo-se, desta maneira, que a formação dos agregados iônicos neste LI funcionalizado não altera os deslocamentos químicos dos hidrogênios, conforme discutido anteriormente.

A fim de se verificar a influência de um solvente que não tivesse um hidrogênio no nível de acidez da água e do metanol, a acetonitrila foi testada para verificar-se a sua influência na formação dos agregados iônicos supramoleculares.

### **3.1.3 Em solução 50% água deuterada e 50% acetonitrila deuterada**

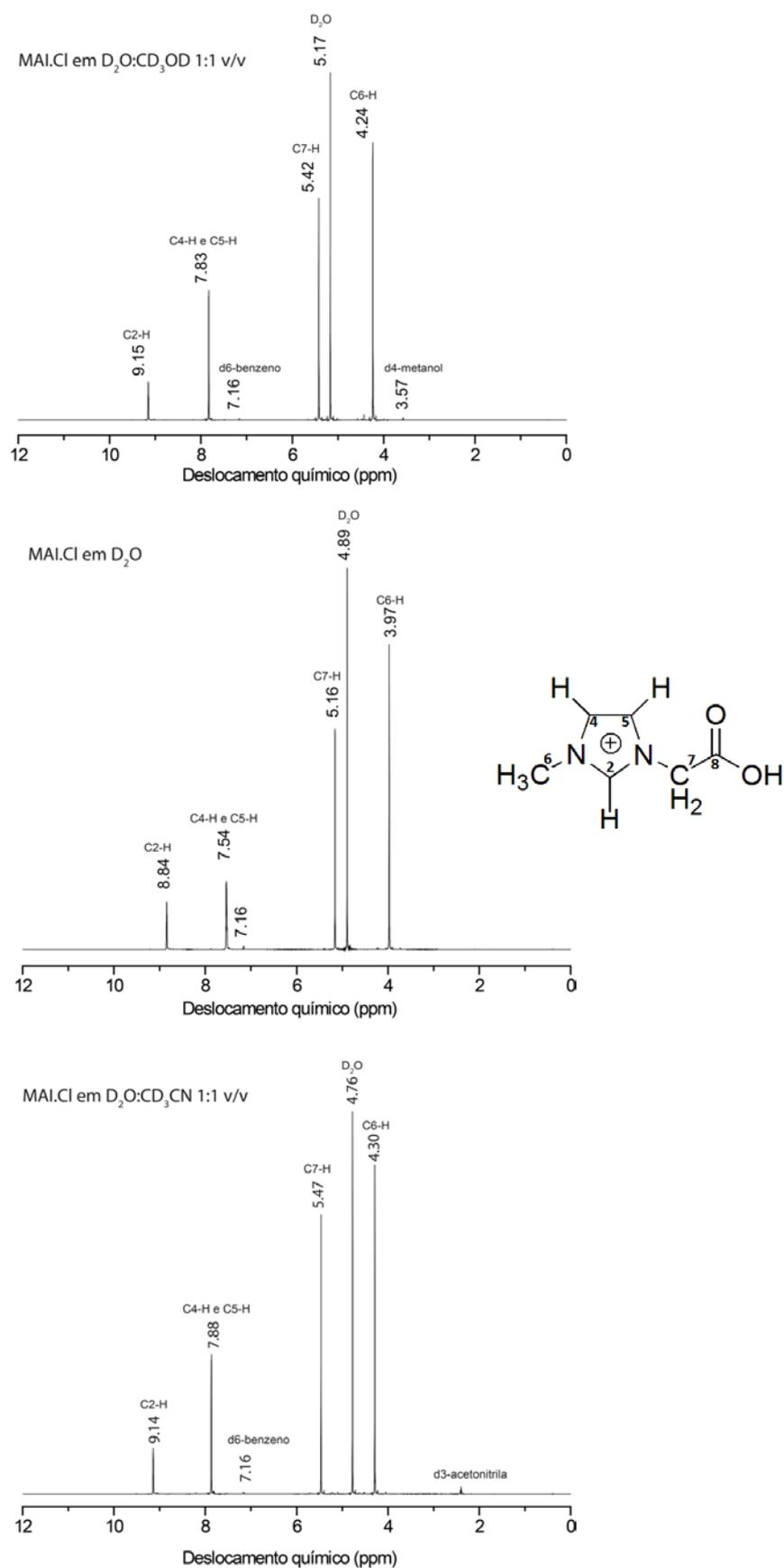
A acetonitrila também é um solvente capaz de realizar ligações de hidrogênio. Sua principal diferença com o metanol é a não existência de um hidrogênio com a mesma elevada acidez, por isto é dita um solvente aprótico. É esperado desta maneira que, assim como o metanol, este solvente também interfira nas interações do LI, resultando em comportamento distinto na formação dos agregados supramoleculares dos observados para água pura e na mistura de água:metanol.

Novamente os mesmos parâmetros experimentais foram mantidos durante a execução dos experimentos. Utilizou-se como referência externa o mesmo capilar de benzeno em 7.16 ppm e a temperatura foi mantida a 20°C. O espectro da molécula de **MAI.Cl** em uma mistura de CD<sub>3</sub>CN-D<sub>2</sub>O 1:1 pode ser visualizado na Figura 18.



**Figura 18.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do MAI.Cl em solução de  $\text{D}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{CN}$  1:1 (v/v).

Uma primeira observação pertinente é o fato de os deslocamentos dos hidrogênios para a solução com  $\text{D}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{CN}$  (1:1 v/v) se assemelha muito com a solução de  $\text{D}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$  (1:1 v/v). Na Figura 19 pode-se observar um comparativo dos deslocamentos químicos da molécula nas três condições de solventes em uma concentração de 0.50 mol/L.



**Figura 19.** Comparativo dos deslocamentos de <sup>1</sup>H RMN para o MAI.Cl nas três condições de análise - D<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>OD (1:1 v/v), D<sub>2</sub>O e D<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>CN (1:1 v/v).

Nas condições em que foram misturados os solventes em água todos os sinais de hidrogênio da molécula apresentaram-se mais desblindados. Isso mostra que em solução aquosa, as moléculas do LI funcionalizado apresentam interações diferentes de quando outro solvente é inserido no meio, como observado anteriormente para o metanol e, agora, para a acetonitrila. Já foi observado através dos estudos de T1 que em solução de metanol-água a formação de agregados iônicos é muito dificultada. Foi realizado, desta maneira, o mesmo estudo de T1 com o **MAI.Cl** em uma solução de D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>CN (1:1 v/v).

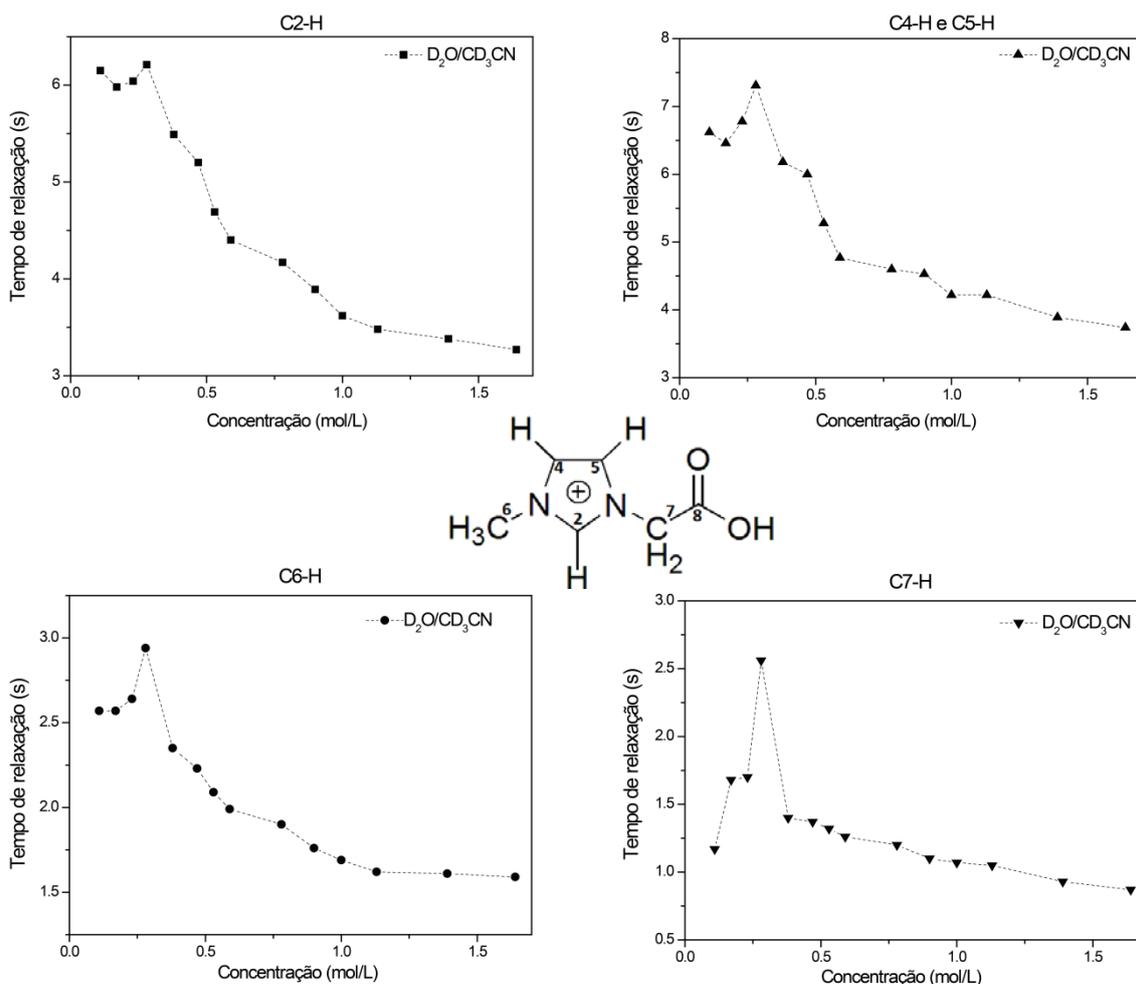
Primeiramente, foi realizado um estudo prévio de T1, sendo inserido no espectrômetro os mesmos parâmetros experimentais dos experimentos anteriores. Os valores de erro na medida de T1 para estes parâmetros podem ser observados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Resultados do tempo de relaxação do **MAI.Cl** em D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>CN.

<b>Hidrogênios</b>	<b>Tempo de relaxação T1. (s)</b>	<b>Erro (s)</b>
<b>C2-H</b>	5.981	0,116
<b>C4-H e C5-H</b>	6.457	0.205
<b>CH<sub>3</sub></b>	1,681	0,030
<b>CH<sub>2</sub></b>	2.571	0.037

Igualmente, os parâmetros utilizados para a água no espectrômetro também geraram bons resultados nos quais os erros foram mínimos na mistura proposta, permitindo assim, a continuidade de utilização dos mesmos.

Os valores dos tempos de relaxação longitudinal em relação à variação de concentração para os hidrogênios da molécula podem ser observados na Figura 20.



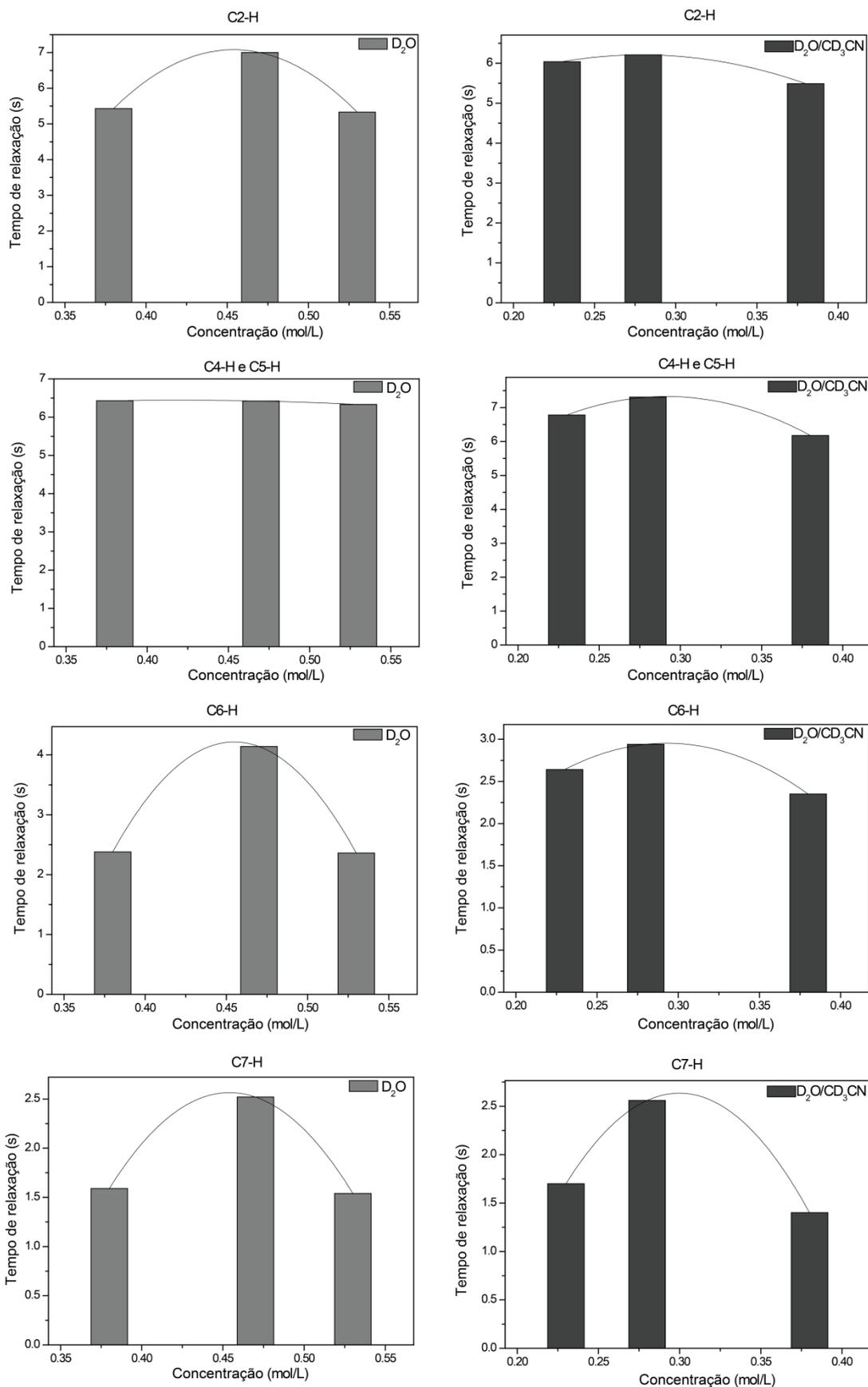
**Figura 20.** Tempo de relaxação longitudinal T1 do MAI.Cl em solução D<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>CN (1:1 v/v).

Os tempos de relaxação nestas condições experimentais foram bastante próximos daqueles encontrados em solução aquosa, sendo os maiores tempos de relaxação respectivos aos hidrogênios ligados ao anel imidazólio. Com o aumento da concentração houve uma maior queda de T1 para a maioria dos hidrogênios quando comparados aos tempos para solução apenas contendo D<sub>2</sub>O, com exceção ao hidrogênio C7-H que apresentou tempos de relaxação próximos aos encontrados em solução aquosa e apenas pequena variação com o aumento da concentração.

Em solução aquosa, na concentração onde é observado este aumento de tempo de relaxação, há uma variação de 2,0 a 1,5 segundos, ao passo que na solução com acetonitrila esta variação é de 0,7 a 0,3 segundos. Entretanto, observa-se que para o C7-

H a variação é quase a mesma que a da solução em água pura, indicando a grande facilidade de interação do ânion com a posição metilênica da estrutura do **MAI**.

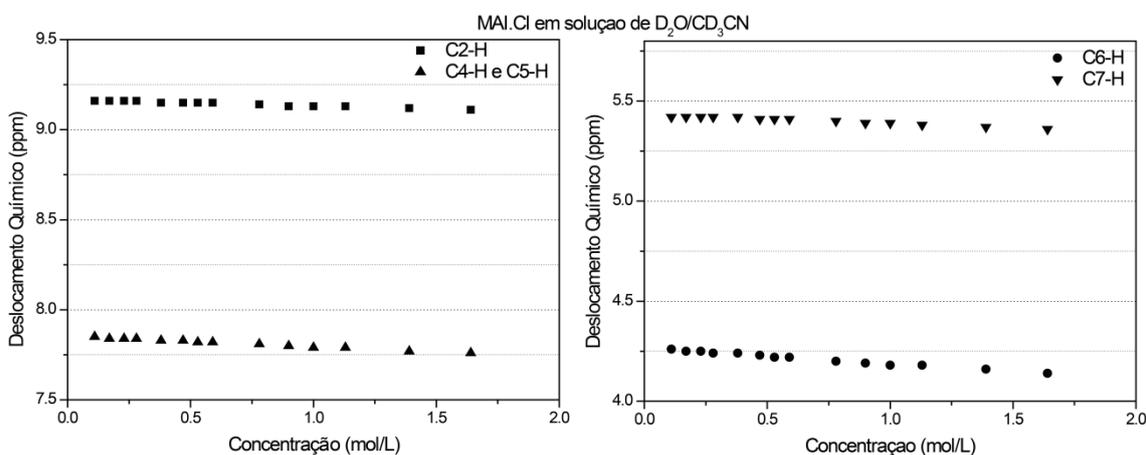
A concentração onde há um aumento dos tempos de relaxação em solução aquosa é distinta da observada no sistema analisado na mistura de  $D_2O/CD_3CN$  (1:1 v/v), sendo esta menor do que a primeira, conforme visualizado na Figura 21.



**Figura 21.** Comparação dos tempos de relaxação T1 dos hidrogênios do MAICI nas concentrações próximas a 0.50 mol/L em solução D<sub>2</sub>O pura e D<sub>2</sub>O:CD<sub>3</sub>CN (1:1 v/v).

Os tempos de relaxação do **MAI.CI** na solução  $D_2O:CD_3CN$  (1:1 v/v) indica que ainda existem formações de agregados supramoleculares ainda que em concentrações distintas do sistema aquoso puro. Este comportamento foi distinto do observado para mistura de solvente  $D_2O:CD_3OD$  (1:1 v/v) onde a formação de agregados supramoleculares foi muito dificultada.

Com relação aos deslocamentos químicos dos sinais de hidrogênio o mesmo comportamento foi observado com relação aos outros solventes. O aumento da concentração causa uma variação dos sinais para um campo mais alto, porém em valores muito pequenos, não chegando a 1,0 ppm para nenhum hidrogênio. Os deslocamentos químicos relacionados à variação de concentração podem ser observados na Figura 22.

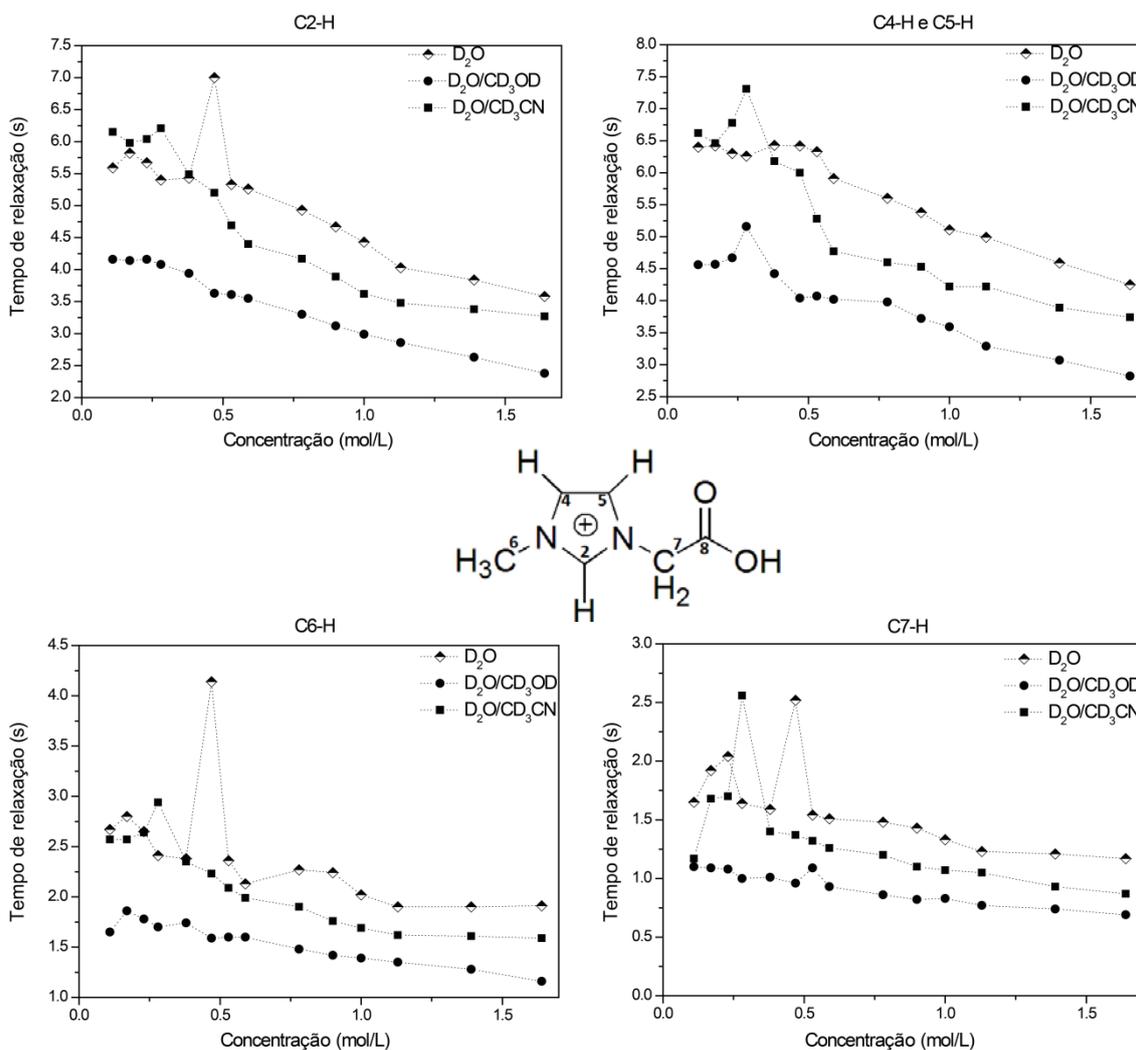


**Figura 22.** Deslocamentos químicos de  $^1H$  RMN para o **MAI.CI** em solução de  $D_2O:CD_3CN$  (1:1 v/v) em diversas concentrações com escala referenciada externamente utilizando-se o singlete do Benzeno- $d_6$  em  $\delta=7,16$  ppm.

Desta forma, a principal variação dos deslocamentos químicos ocorreu em função da mudança de solventes e não da concentração LI em solução. A interferência do solvente nas interações intermoleculares desta substância é, desta forma, mais importante que a variação de concentração no efeito do deslocamento químico.

### 3.1.4 Comparativo final dos tempos de relaxação em diferentes condições de solvente.

Após a realização de todos os experimentos acima, pôde-se construir gráfico comparativo para os tempos de relaxação longitudinal cada hidrogênio da molécula em todas as três diferentes proporções de solventes, estes gráficos podem ser observados na Figura 23.



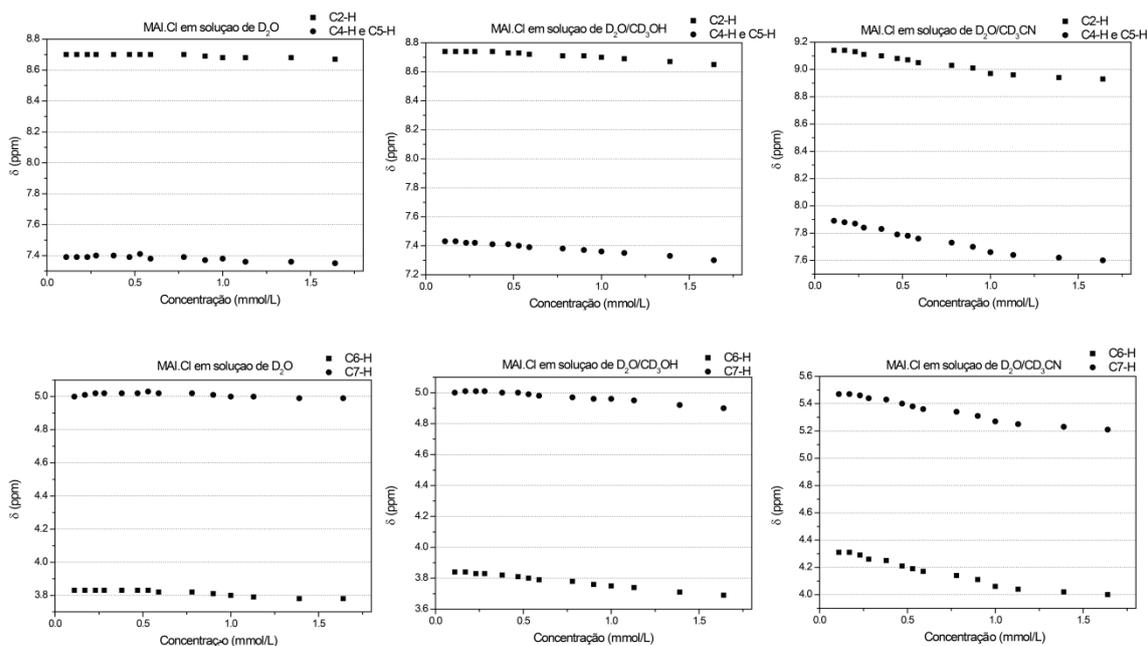
**Figura 23.** Tempo de relaxação T1 para cada hidrogênio do MAI·Cl em diferentes gradientes de solventes e concentrações.

Torna-se visível, principalmente para os hidrogênios C2-H, C6-H e C7-H, a diferença de variação dos tempos de relaxação na concentração de agregação próxima a 0.50 mol/L quando o LI se encontra em solução contendo apenas D<sub>2</sub>O.

De forma geral, o que se observou por experimentos de T1 foi que a formação dos agregados supramoleculares é facilitada em água e é persistente em misturas com acetonitrila. No caso de misturas com metanol, por este ser um solvente prótico, observou-se uma quebra das interações supramoleculares da estrutura do **MAI.Cl** por dificultar a agregação do mesmo. Neste caso, o metanol compete com o ânion cloreto pelas interações viáveis no cátion **MAI**.

### 3.1.5 Comparativo dos deslocamentos químicos dos hidrogênios da molécula quando referenciados internamente.

Foi observado no trabalho que os deslocamentos químicos dos hidrogênios não sofreram um variações de campo consideráveis com o aumento da concentração. Outros estudos relatados para LIs não funcionalizados, porém, mostraram a existência de variações consideráveis quando a concentração de um LI aumenta no sistema por ocasião da formação dos agregados supramoleculares.<sup>35,56</sup> Entretanto, é fundamental se destacar o fato de que em todos estes trabalhos citados da literatura, o referenciamento da escala foi feito diretamente pelo solvente. Por comparação, referenciou-se os espectros adquiridos nos estudos descritos neste trabalho com a molécula do solvente utilizado ( $D_2O$  em  $\delta = 4.80$  ppm). Os resultados podem ser observados na Figura 24



**Figura 14.** Deslocamentos químicos dos hidrogênios da molécula de **MAI.Cl** com a variação da concentração referenciados internamente com o solvente  $D_2O$  em  $\delta = 4,80$  ppm. Na coluna da esquerda observa-se os deslocamentos químicos para experimentos realizados em  $D_2O$  pura. Para a coluna central os experimentos em misturas de  $D_2O/CD_3OD$  (1:1 v/v), ao passo que na coluna da direita tem-se os experimentos com  $D_2O/CD_3CN$  (1:1 v/v).

Observou-se, principalmente para o gradiente de solvente  $D_2O/CH_3CN$  1:1 (v/v) uma variação de campo maior (blindagem magnética) quando comparado com o referenciamento com padrão externo (benzeno-d<sub>6</sub>). Estes efeitos foram mais sutis para a

solução em D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>OD (1:1 v/v) e em D<sub>2</sub>O pura. Isso mostra a importância de se referenciar externamente os espectros para a realização destes estudos quando se visa um deslocamento químico absoluto e não relativo.

### 3.2 Observações de agregados iônicos através de estudos fotométricos de UV-Vis

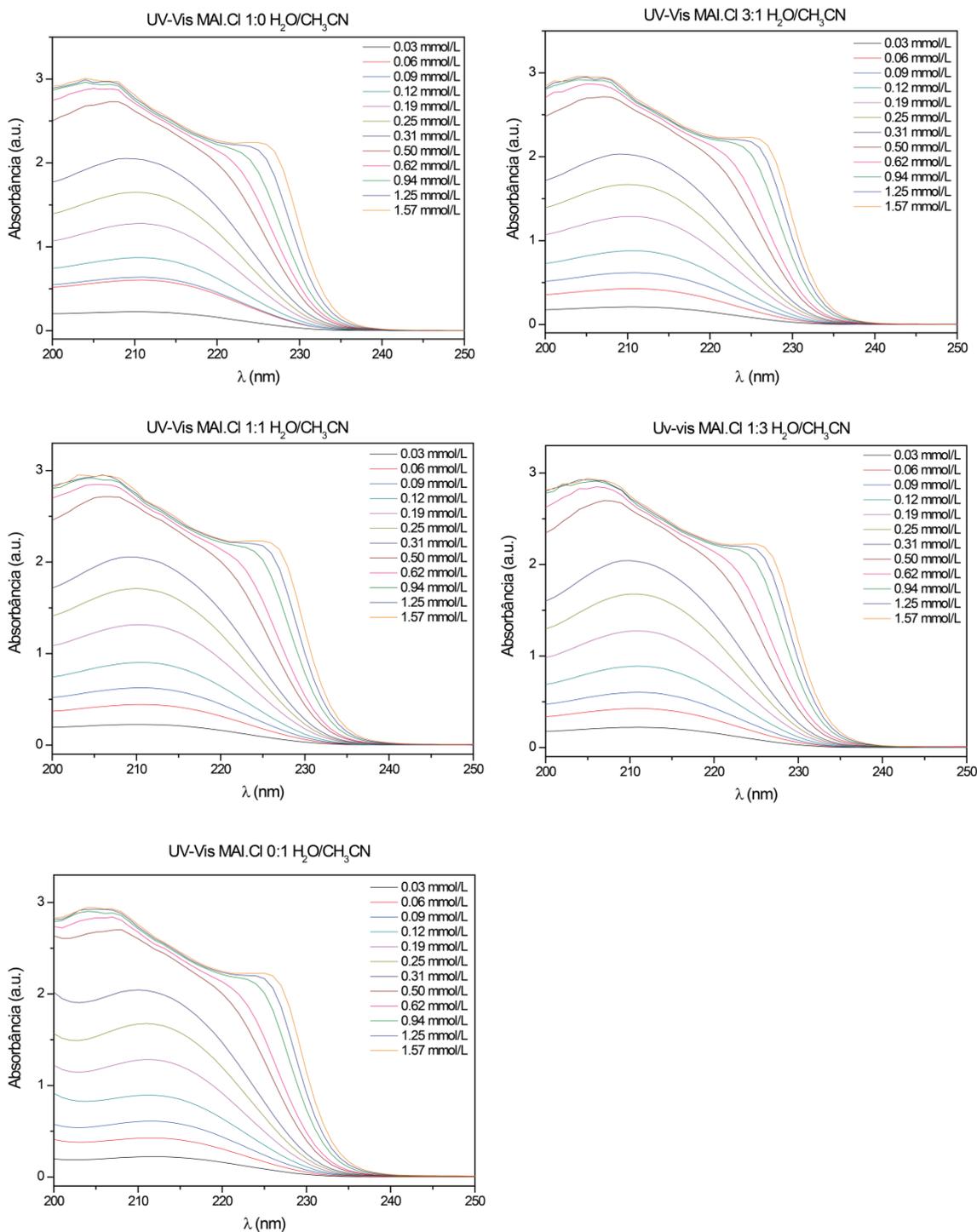
A técnica de UV-vis é muito atrativa para os estudos acerca da formação de agregados iônicos em LIs, pois a mesma se baseia em transições eletrônicas entre diferentes níveis energéticos e pode fornecer informações relativas a absorções de espécies agregadas.

As transições existentes no anel aromático imidazólio de mais baixa energia são as transições do tipo  $\pi-\pi^*$ . Este tipo de transição é sensível a associações que possam acontecer neste anel e, portanto, é possível a observação da formação de agregados iônicos utilizando a técnica de UV-Vis. Estudos já foram previamente realizados relacionando a mudança de sinais de absorção e a formação de agregados em LIs não funcionalizados.<sup>29,48</sup>

Os espectros de UV-Vis do **MAI.Cl** foram adquiridos em um gradiente de solventes utilizando-se água, metanol e acetonitrila. Foram realizadas as leituras desta substância em diferentes concentrações nas proporções de 100%, 75%, 50%, 25% e 0% de água com acetonitrila ou metanol, separadamente.

### 3.2.1 UV-Vis do LI-MAI.Cl em água-acetonitrila

Inicialmente, ao se fazer uma varredura em toda a região espectral do composto (Figura não mostrada), pode-se observar que há apenas uma região de absorção, localizada entre 200-240 nm. Após esta região, o espectro do **MAI.Cl** em qualquer proporção de ambos os solventes não apresentou nenhuma alteração ou região de absorção. Desta forma, para uma melhor visualização dos espectros, as próximas Figuras serão mostradas na região de absorção entre 200-250 nm. Os espectros da molécula do LI **MAI.Cl** nas diversas proporções de mistura dos solvente  $H_2O$  e  $CH_3CN$  podem ser observados na Figura 25.



**Figura 25** Espectros de UV-Vis para vários gradientes da mistura H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN em várias concentrações do LI MAI.Cl.

Em baixas concentrações (abaixo de 0,5 mmol/L) pode ser observado apenas uma região de absorção do espectro para a molécula do MAI.Cl. Inference-se com isso que a presença do grupo funcional ligado ao anel imidazólio não gerou por ele mesmo a absorção da radiação ultravioleta, porém modificou a absorção do cromóforo principal,

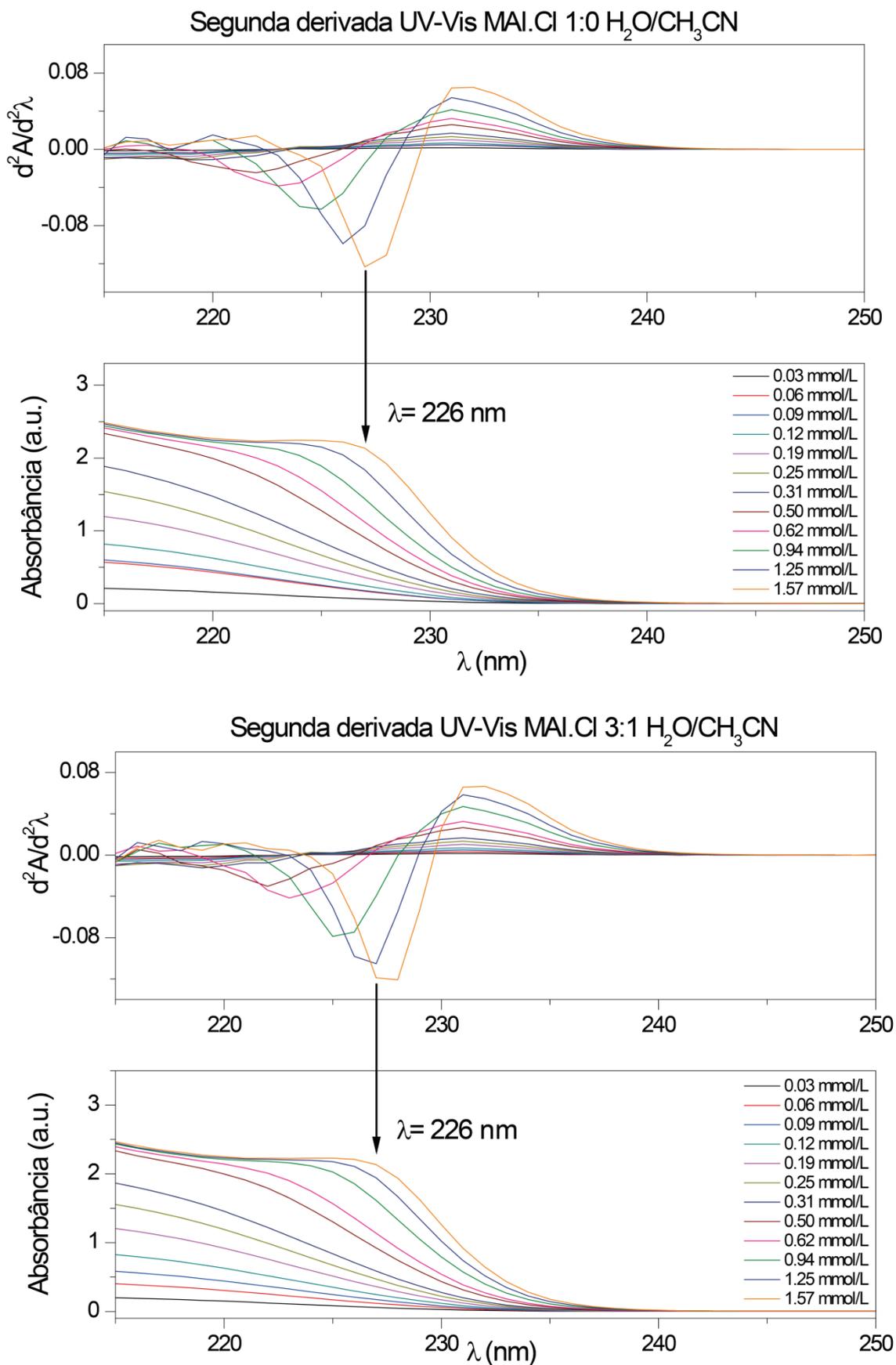
no caso o anel imidazólio, para um comprimento de onda maior que o encontrado na literatura para compostos imidazólios não funcionalizados.<sup>29</sup> Para a molécula de **MAI.Cl**, esta absorção se encontra em 210 nm. Há porém, nas concentrações mais altas uma mudança do perfil de absorção desta substância, com a separação da banda de absorção inicial em duas bandas de absorção sobrepostas, uma próxima a 205 nm (indicando o aumento da concentração de COOH em solução) e outra próxima a 225 nm, claramente relacionada a agregação no grupo imidazólio, formando, portanto, agregados iônicos supramoleculares em solução e provocando um deslocamento batocrômico, como poderia ser esperado.

Nas concentrações abaixo de 0,50 mmol/L não há, desta forma, nenhuma alteração visível na análise que indique alguma interferência nos estados de transição eletrônica desta molécula. Porém, nas concentrações maiores e igual a 0,50 mmol/L, ocorre uma mudança na estrutura cromofórica do sistema, causando inicialmente o surgimento de uma banda muito discreta na região próxima a 220 nm. Com o aumento da concentração ocorre um efeito batocrômico, e conseqüentemente um alargamento da banda de absorção, além de se esta tornar mais pronunciada. Surge também, uma banda na região próxima a 205 nm, que sofre apenas um efeito hipsocrômico muito discreto e também um efeito hiperocrômico, também discreto quando comparado a absorção em 225 nm.

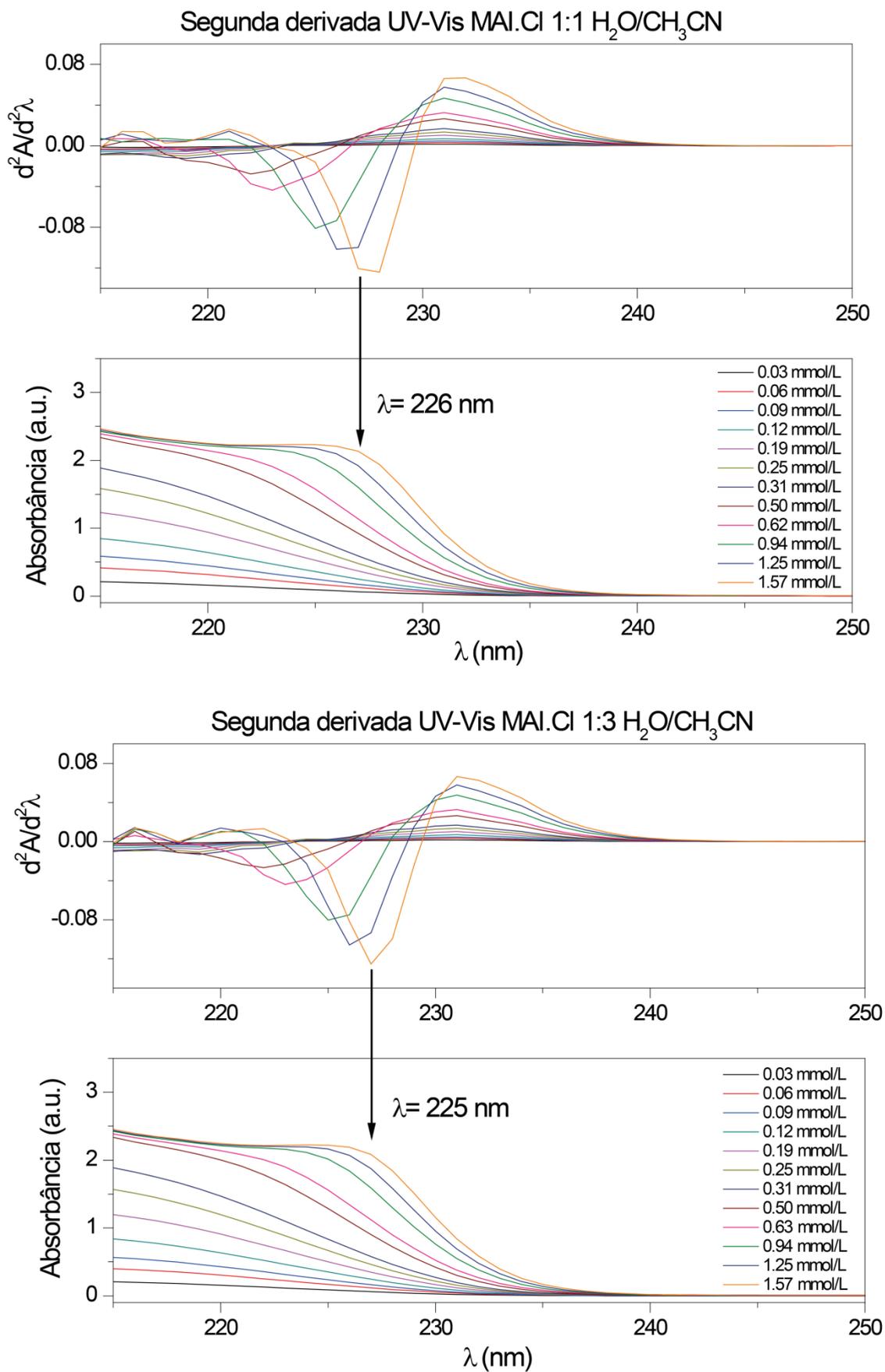
Outra importante observação a ser feita é que nas concentrações onde começam a surgir as mudanças citadas acima, o efeito hiperocrômico passa a não ser mais tão intenso com o aumento da concentração. Infere-se assim que existe uma mudança no coeficiente de absorção molar do meio, já que a variação da concentração continua a mesma (aproximadamente 0,30 mmol.L<sup>-1</sup>) e não houve mudança na intensidade da fonte incidente. Esta mudança é causada desta maneira por interações moleculares do próprio LI, já que em todos os experimentos há apenas moléculas deste em solução.

Um recurso bastante utilizado para a observação da mudança de uma banda de absorção, no espectro de UV-Vis, é a segunda derivada deste.<sup>29</sup> Este recurso permite uma visualização mais clara do  $\lambda_{max}$  de absorção pois elimina a interferência do aumento da largura de banda no espectro.

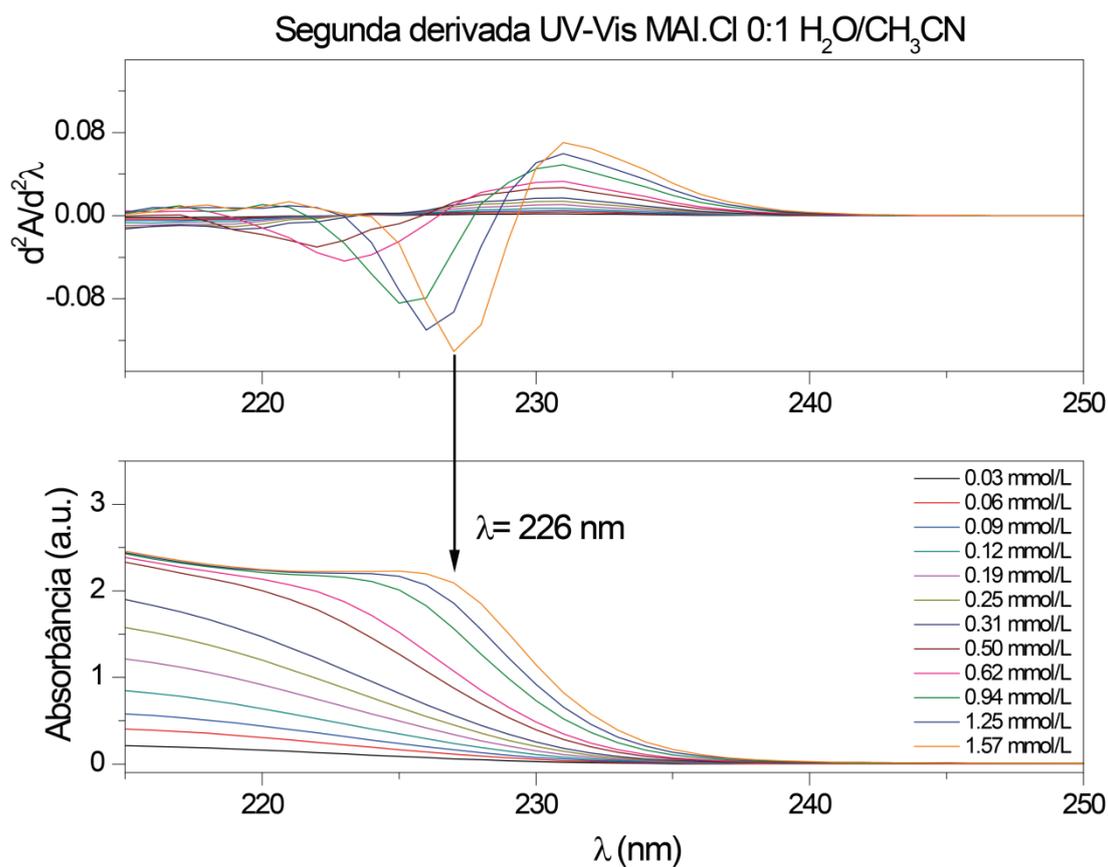
As Figuras 26, 27 e 28 exemplificam como a segunda derivada permite que esta observação seja realizada mais facilmente.



**Figura 26.** Gráfico da segunda derivada e do espectro de UV-Vis do LI MAI.Cl em solução H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN de proporções 1:0 e 3:1.

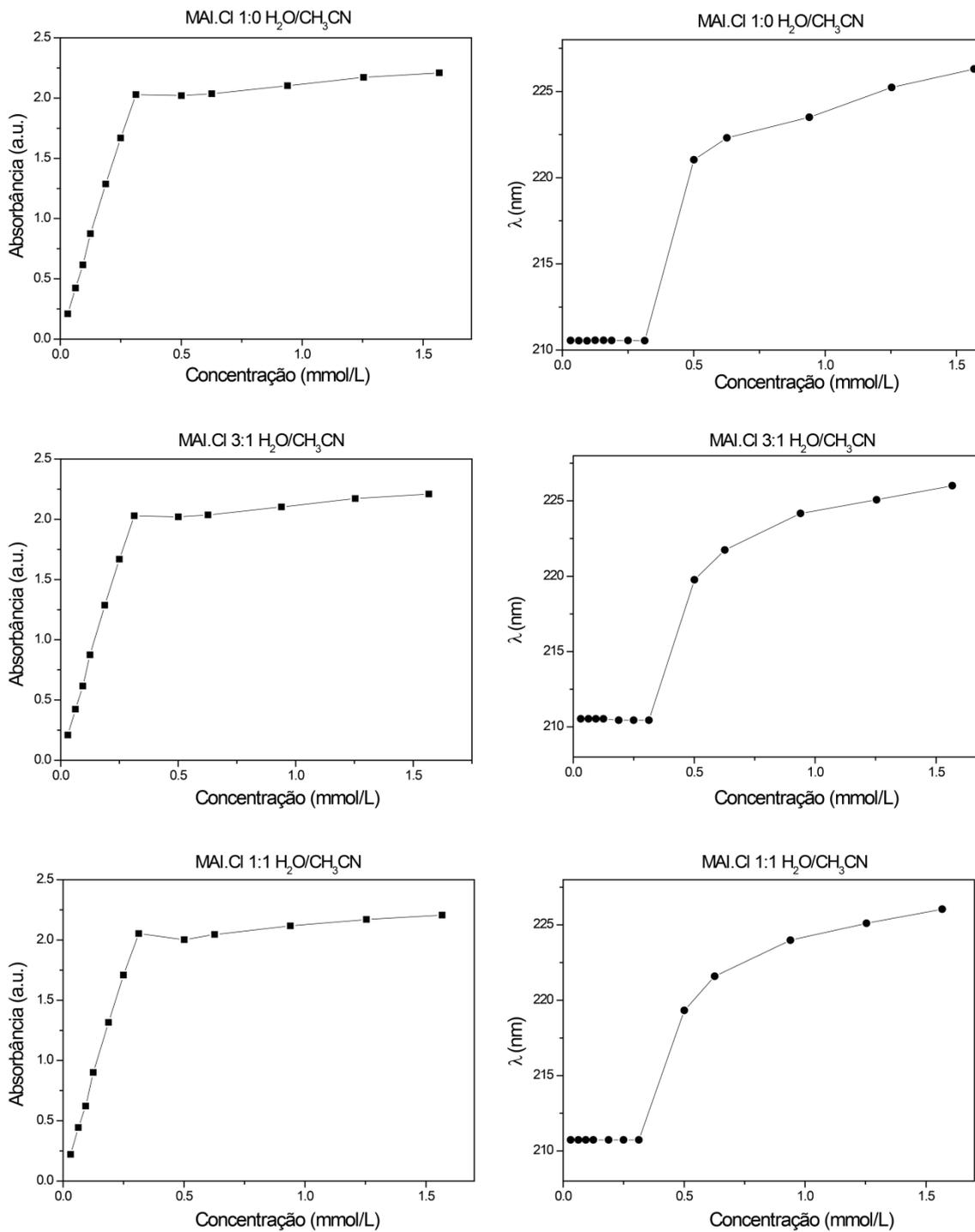


**Figura 27.** Gráficos da segunda derivada e do espectro de UV-Vis do LI MAI.Cl em solução H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN de proporções 1:1 e 1:3.

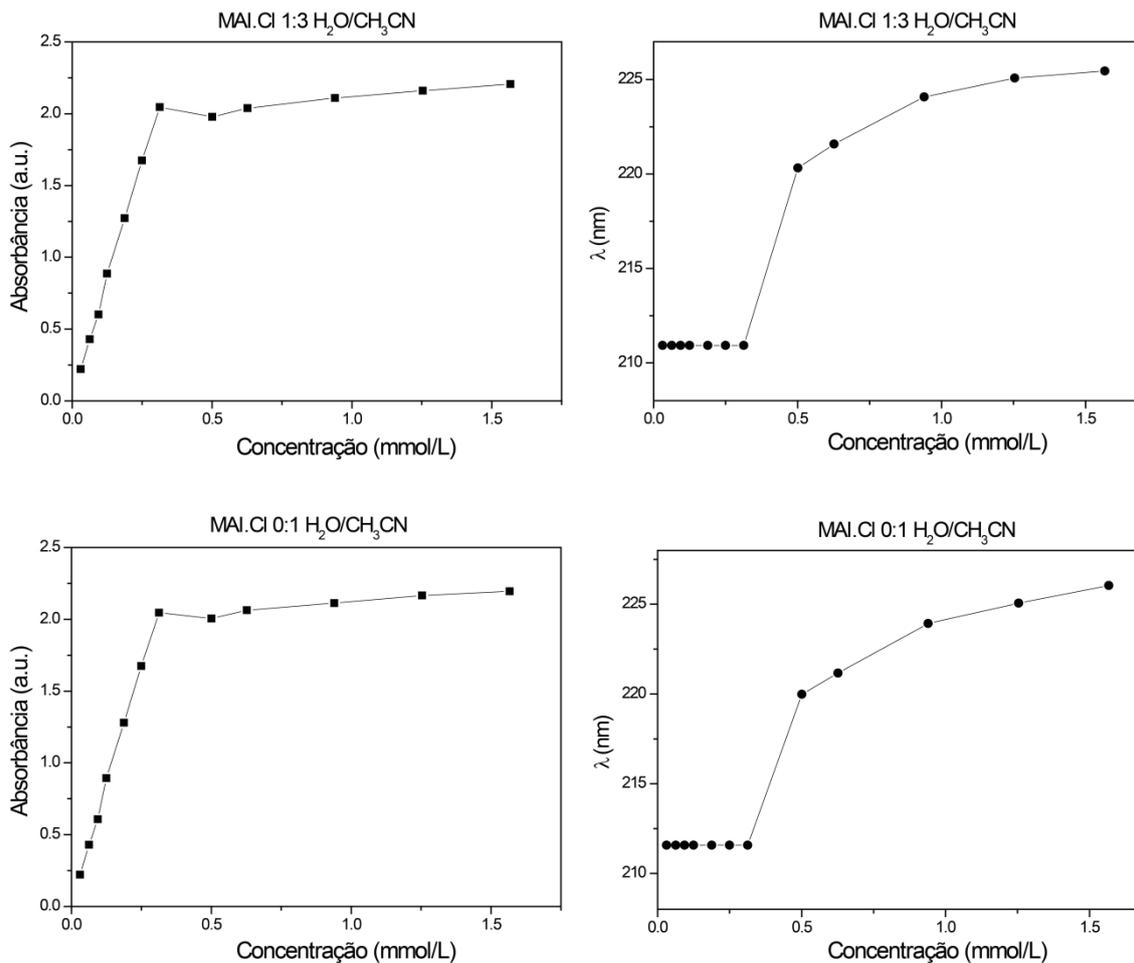


**Figura 28.** Gráfico da segunda derivada e do espectro de UV-Vis do LI MAI.Cl em solução H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN de proporções 0:1.

Observa-se nos gráficos gerados pela segunda derivada a posição exata de seus valores de  $\lambda_{max}$ , tornando-se também visível o comportamento batocrômico que ocorre nas concentrações acima de 0,30 mmol/L. Construiu-se desta maneira dois gráficos para cada proporção de solventes, relacionando a absorbância e o  $\lambda_{max}$  com a variação da concentração (Figuras 29 e 30).



**Figura 29.** Gráficos de Absorbância vs. Concentração e  $\lambda_{\text{max}}$  vs. Concentração do LI MAI.Cl nas proporções de H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN 1:0, 3:1 e 1:1.

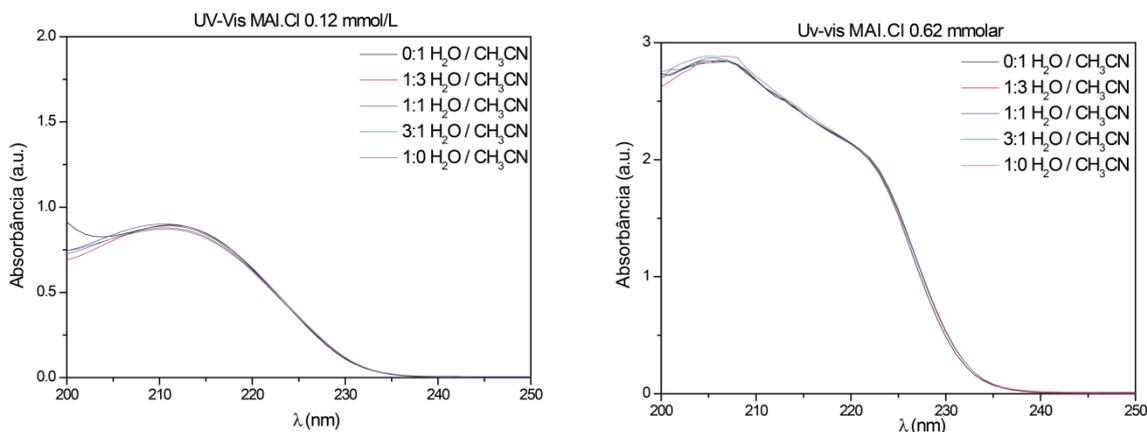


**Figura 30.** Gráficos de Absorbância vs. Concentração e  $\lambda_{\max}$  vs. Concentração do LI MAI.Cl nas proporções de H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN 1:3 e 0:1

Nas concentrações abaixo de 0.5 mmol/L tanto a absorbância quanto o comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\max}$ ) possuem comportamentos diferentes de quando a solução encontra-se em valores maiores iguais a concentração citada acima. Torna-se claro também através dos gráficos de absorção vs. comprimento de onda que este LI não obedece a Lei de Lambert-Beer com o aumento da concentração, existindo uma mudança em seu coeficiente de absorção. Estes fatos indicam a agregação do LI em solução nas diferentes proporções.

Através destes resultados, que se assemelham aos encontrados por Zhang e colaboradores para LIs não funcionalizados,<sup>29</sup> pode-se chegar a conclusão que as mudanças observadas no perfil de absorção do LI MAI.Cl são causadas pela formação de agregados em solução.

A mudança de ambiente químico causado pelo gradiente dos solventes  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$  não gerou, na faixa de concentração estudada, nenhuma mudança das bandas de absorção nem tampouco da concentração em que houve a formação destes agregados, como pode ser visto através da Figura 31.



**Figura 31.** Comparativo de absorção do LI MAI.Cl em duas diferentes concentrações nas diferentes proporções de  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ .

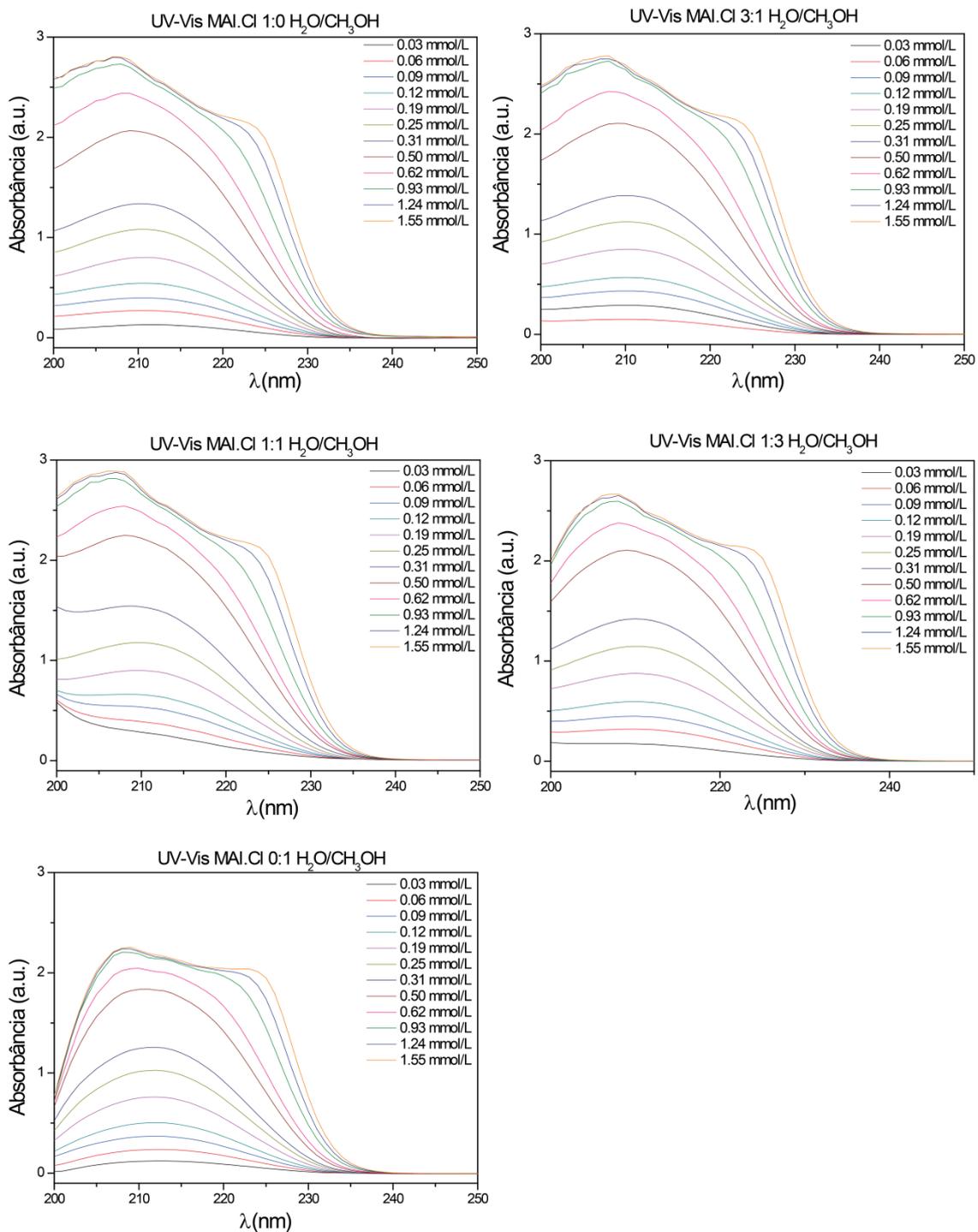
Com isto pode-se comprovar que as mudanças de absorção e de formação de agregados supramoleculares não estão relacionadas a interações do LI com os estes solventes nesta faixa de concentração, mas sim como o resultado de uma auto-organização espontânea como resultado do aumento da concentração das espécies iônicas em solução.

O próximo passo do trabalho foi a realização dos mesmos experimentos porém utilizando o metanol ao invés de acetonitrila, pois conforme indicaram os experimentos de RMN, o metanol é capaz de dificultar a formação dos agregados supramoleculares do LI MAI.Cl.

### 3.2.2 UV-vis do LI-MAI.Cl em água-metanol

Foi observado que a variação do gradiente de solventes utilizando-se acetonitrila e água não alterou o perfil de absorção do anel imidazólio, sendo apenas a concentração responsável pelas mudanças relatadas. A fim de se observar o efeito da inserção de diferentes solventes em solução aquosa, foram realizados os mesmos experimentos feitos com acetonitrila, porém utilizando-se metanol.

Assim como observado nos experimentos utilizando água e acetonitrila, o espectro de UV-Vis da molécula de **MAI.Cl** apresentou apenas uma região de absorção em todo o espectro. Desta maneira, para uma melhor visualização a escala dos próximos espectros será colocada entre 200-250 nm, conforme visto na Figura 32.



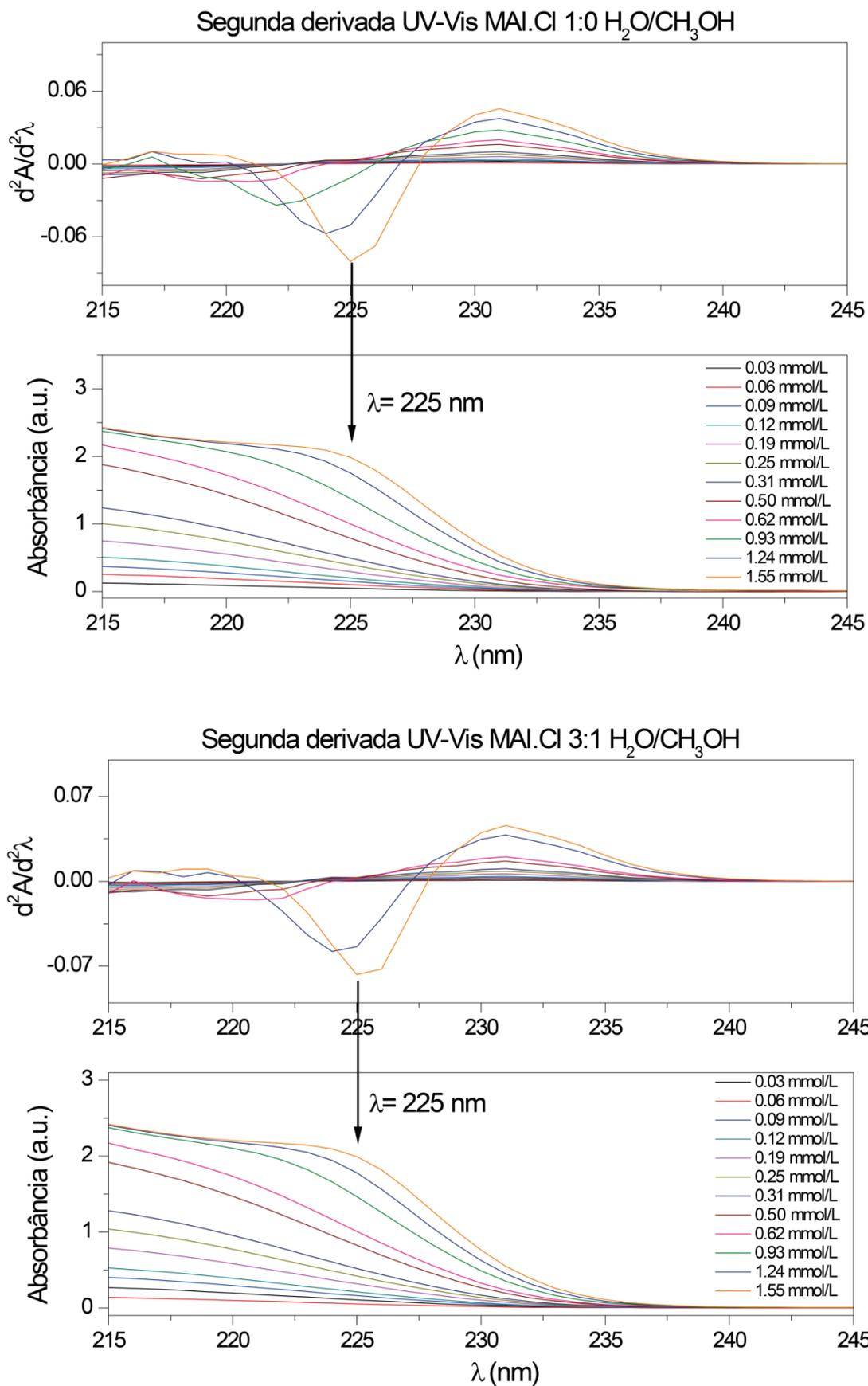
**Figura 32.** Espectros de UV-Vis para vários gradientes da mistura H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH em várias concentrações do LI MAI.Cl.

Pode-se observar através dos espectros que quanto maior o coeficiente de metanol na mistura H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH menor é a absorvância da molécula, ou seja, há em metanol um efeito hipocrômico, chegando a absorvância do LI próximo de 2 u.a.

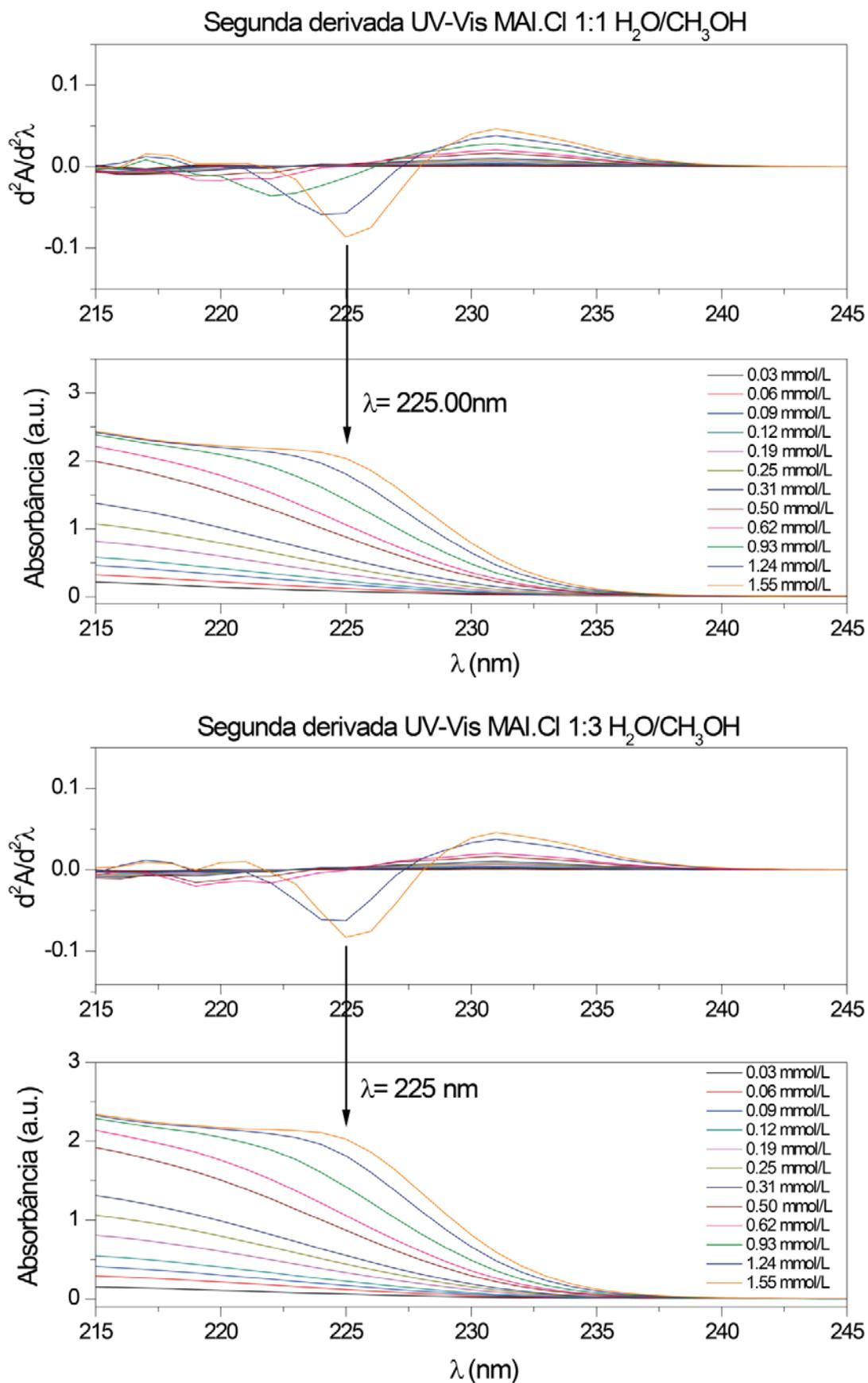
quando solubilizado apenas em metanol. Este comportamento difere do observado para esta substância quando utilizou-se a mistura H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN. Uma vez que a formação dos agregados supramoleculares claramente causaram hipercromismo no sistema, este fato já evidencia claramente que o metanol dificulta enormemente a formação dos agregados supramoleculares.

A partir das concentrações acima de 0.30 mmol/L, são observadas mudanças na banda de absorção da molécula. Há um efeito hypsocrômico bastante discreto na concentração de 0,50 mmol/L e que aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração. Começa a surgir também uma absorção na mesma região que observado nos experimentos utilizando acetonitrila-água, próxima a 225 nm

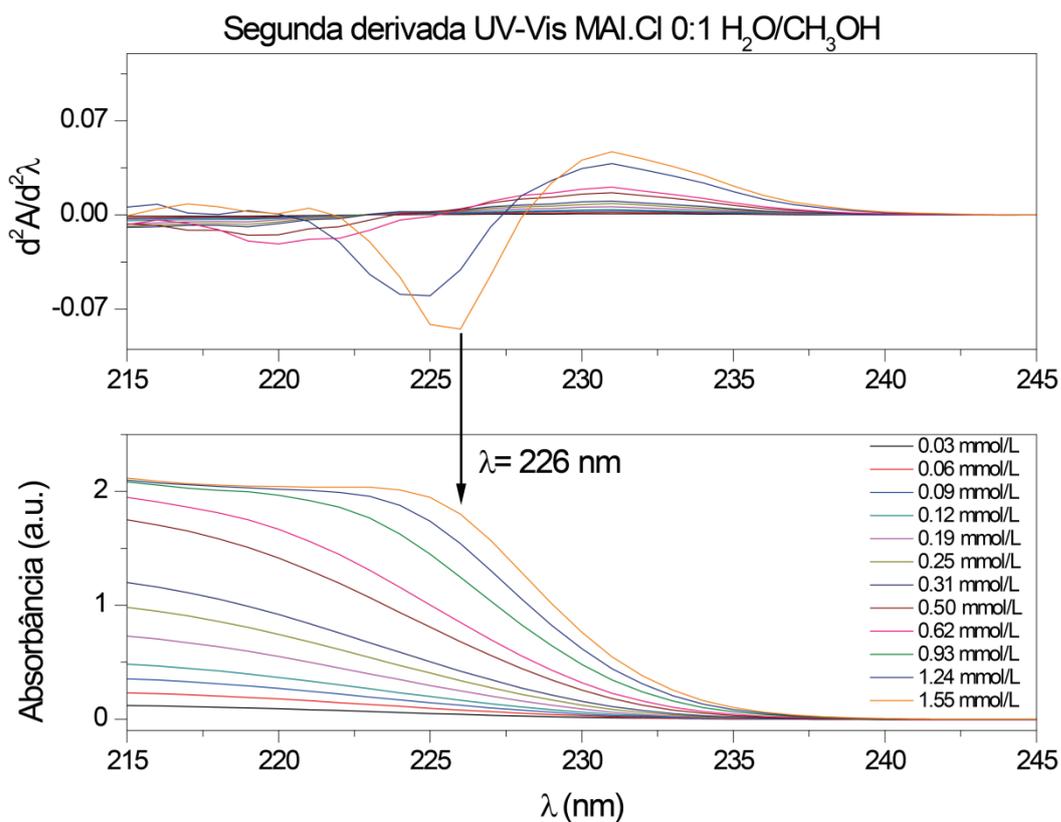
A utilização da segunda derivada para estes espectros também foi realizada, como pode ser visualizado nas Figuras 33, 34 e 35.



**Figura 33.** Gráficos da segunda derivada e do espectro de UV-Vis do LI MAI.Cl em solução H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH de proporções 1:0 e 3:1.

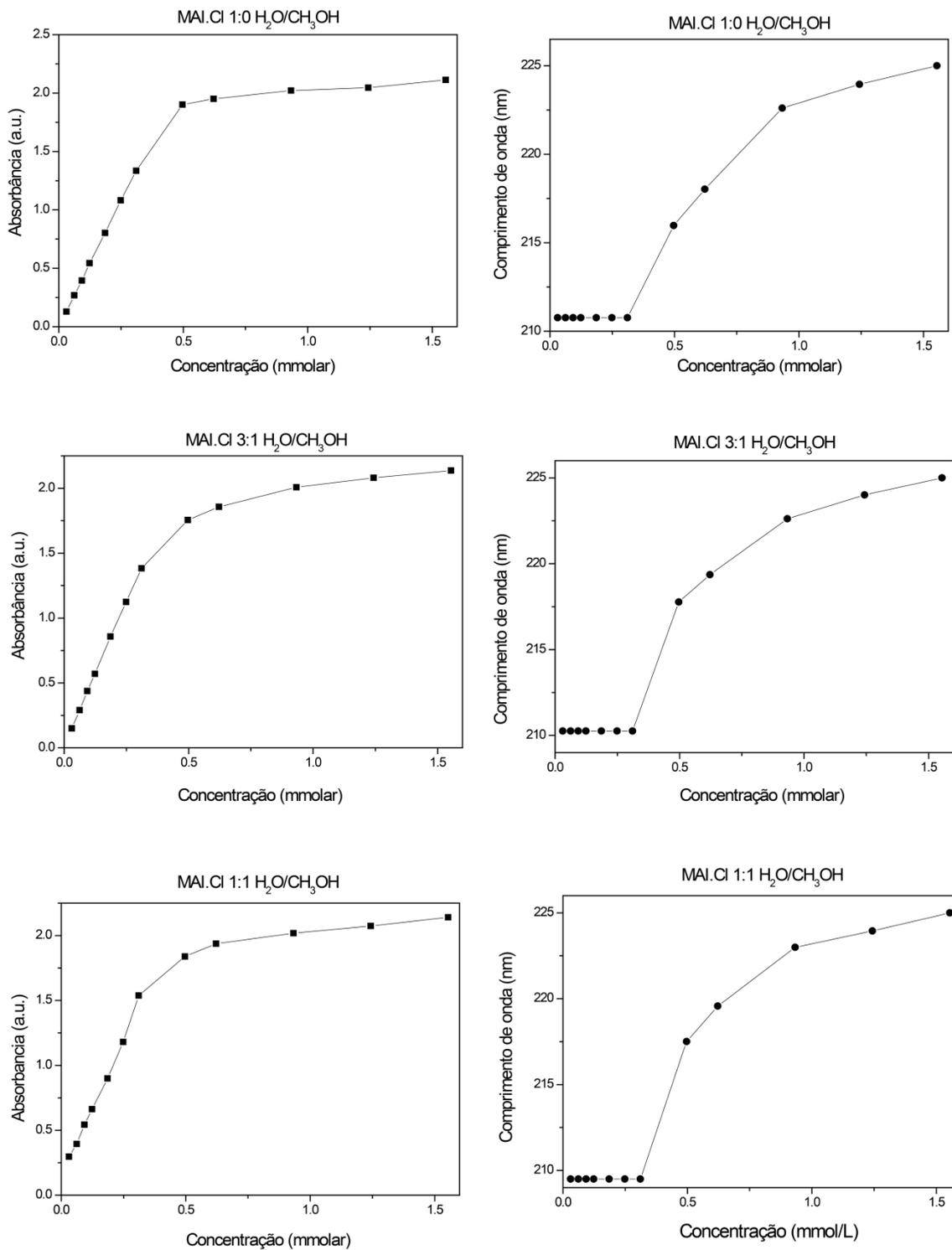


**Figura 34.** Gráficos da segunda derivada e do espectro de UV-Vis do LI MAI.Cl em solução H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH de proporções 1:1 e 1:3.

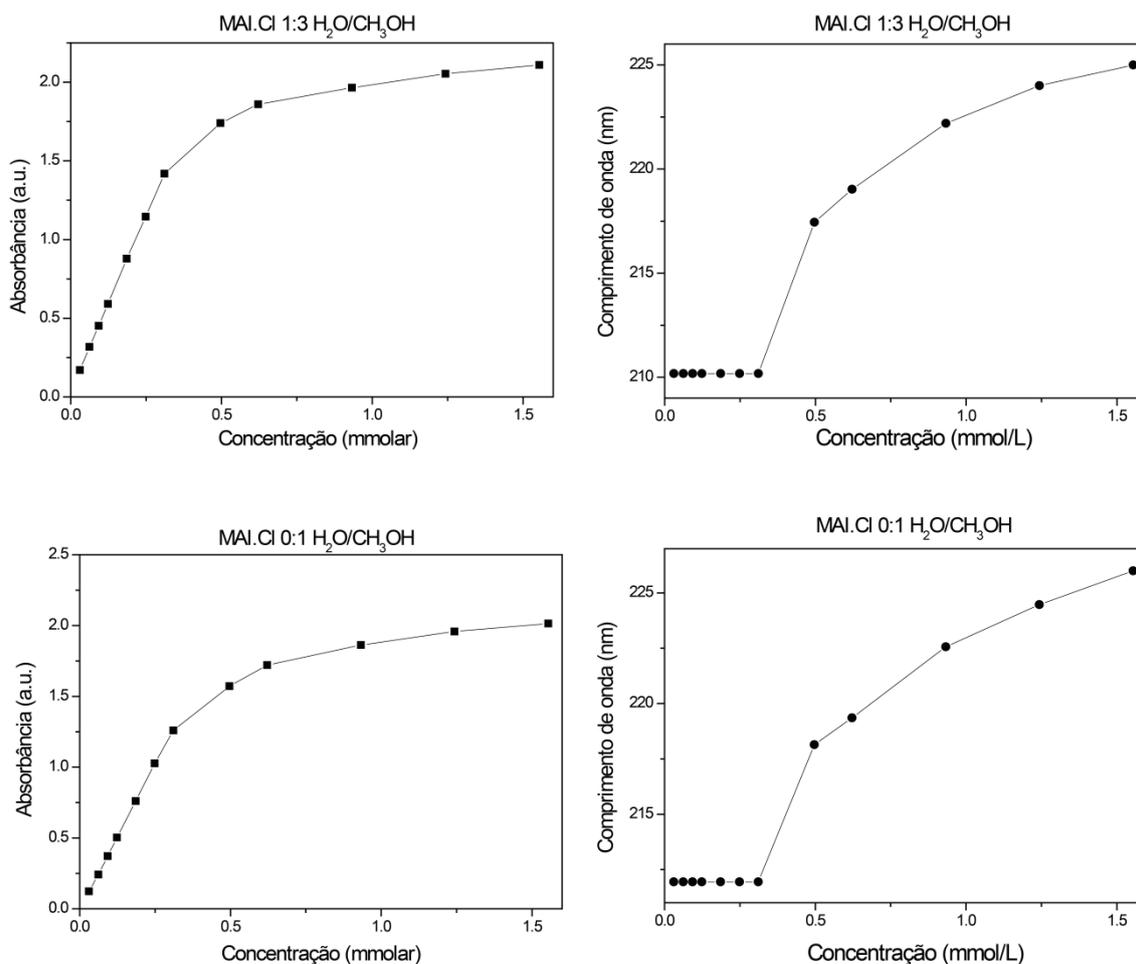


**Figura 35.** Gráfico da segunda derivada e do espectro de UV-Vis do LI MAI.Cl em solução H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH 0:1

Com a segunda derivada torna-se ainda mais claro o comportamento batocrômico na banda de absorção causado pelo aumento da concentração. Utilizando os valores dos mínimos da segunda derivada ( $\lambda_{\text{max}}$ ) e de absorbância foram construídos gráficos relacionando estes fatores com a concentração (Figuras 36 e 37).



**Figura 36.** Gráficos de Absorbância vs. Concentração e  $\lambda_{\text{max}}$  vs. Concentração do LI MAI.Cl nas proporções de H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN 1:0, 3:1 e 1:1.

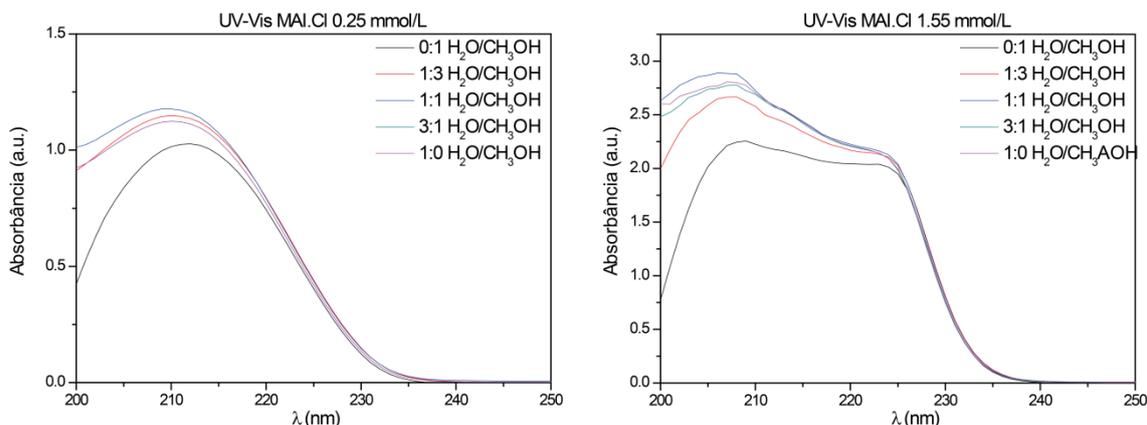


**Figura 37** Gráficos de Absorbância vs. Concentração e  $\lambda_{\max}$  vs. Concentração do LI MAI.Cl nas proporções de H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN 1:3 e 0:1.

Nas concentrações acima de 0,31 mmol/L observa-se através dos gráficos anteriores a mudança de comportamento da banda de absorção do anel imidazólio. O comportamento batocrômico observado é similar ao ocorrido em solução de acetonitrila, bem como a mudança da variação da absorção com a concentração novamente não obedecer a Lei de Lambert-Beer, existindo dois coeficientes de absorção diferentes, o que indica uma fase de transição onde se ocorre um abaixamento da energia necessária para promoção eletrônica no UV-Vis.

É interessante notar que a mudança de proporção do solvente causa, nas concentrações onde se observam duas bandas de absorção, um efeito hipocrômico na banda próxima a 205 nm, causando uma variação de 1 u.a. para as medidas de intensidade desta, ao passo que na bandas de absorção próximas a 225 nm, este efeito

não é observado. As intensidades estão sempre próximas a 2 u.a., fazendo com que na proporção de H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH 0:1 o perfil de absorção se encontre bastante diferente de quando a proporção destes solventes é a inversa (H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH 1:0), conforme visualizado na Figura 38.



**Figura 38.** Comparativo de absorção do LI MAI.Cl em duas diferentes concentrações nas diferentes proporções de H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN.

Isto mostra que após a formação dos agregados, a transição eletrônica responsável pela banda de absorção próxima a 205 nm é influenciada pelo meio, enquanto a região próxima a 225 nm não sofre este efeito de forma pronunciada. Considerando que a banda de 205 nm é atribuída às transições eletrônicas do ácido carboxílico, este efeito já é mais do que esperado, pois a acidez daquele hidrogênio, bem como a capacidade daquele cromóforo em interagir com solventes polares e próticos já é uma química bastante conhecida. A região de 225 nm, por suas vez, começa a ter a influência da formação dos agregados supramoleculares que estão interagindo mais fortemente entre si pelo ânion e o anel imidazólio. Apesar do metanol dificultar a formação dos agregados, o mesmo não é capaz de suprimir totalmente a formação dos mesmos.

A utilização desta técnica mostrou-se bastante eficiente para a observação da formação de agregados, ocorrendo mudanças espectrais com a formação destes, como: variação no coeficiente de absorção, alargamento da banda de absorção e surgimento de novos sinais de absorção com o aumento da concentração.

### 3.3 Condutividade

O estudo da condutividade dos LIs em solução vem sendo uma ferramenta bastante utilizada para verificação da formação de agregados em LIs não funcionalizados.<sup>36,57-60</sup> A condutividade é proporcional ao número de íons presentes em uma solução, desta maneira, ao se inserir moléculas de LI em soluções, estes tendem a causar um aumento considerável dos valores deste parâmetro, sendo até mesmo realizados estudos para utilização destas substâncias para aplicações em eletroquímicas.<sup>19,61-62</sup>

Quando os LIs se encontram bastante diluídos estes comportam-se como íons livres em solução, não havendo interações entre moléculas destes compostos devido a todas estarem solvatadas, porém com o aumento da concentração as atrações eletrostáticas entre as moléculas do LI ficam mais fortes. Estes formam, então, pares iônicos e posteriormente a agregados iônicos supramoleculares. Estas interações fazem com que o comportamento da condutividade com o aumento da concentração sofra alterações, pois a formação de agregados diminui a quantidade de íons livres e o maior tamanho destes agregados influencia também na velocidade de migração dos íons na solução.

As medidas de condutividade realizadas foram feitas através da condutimetria direta, utilizando-se uma célula de imersão, onde uma célula condutimétrica com área ( $A$ ), e seção transversal ( $d$ ) bem definida é imersa em uma solução. A condutimetria direta se baseia em medidas da condutância específica ( $k$ ), que é a constante de proporcionalidade existente entre a condutância  $L$  e a célula envolvida na medida. Esta relação fica evidente na equação:

$$L = k \cdot A/d$$

Devido às diferenças entre eletrólitos fortes e fracos com a variação da concentração, o conceito de condutância molar ( $\Lambda_m$ ) é utilizado para comparar diferentes eletrólitos. Pode-se determinar a condutância molar a partir da condutância específica trabalhando-se apenas com algumas equações matemáticas.

Quando 1,00 mol do soluto se encontra entre eletrodos afastados em 1,0 cm, a condutância molar se torna igual a condutância, de forma que  $\Lambda_m = L$ .

O volume da solução ( $\text{cm}^3$ ) que contém um equivalente-grama do soluto é dado pela equação:

$$V = 1000/C$$

Onde  $C$  é a concentração em mol por litro ( $\text{dm}^3$ ). O volume em dimensões da célula é dado pela área transversal  $\times$  distância entre ambos os eletrodos.

$$V = d \cdot A$$

Em uma célula onde os eletrodos estão afastados 1,0 cm o volume passa a ser dado por:

$$V = A = 1000/C$$

Utilizando-se da equação da condutância  $L = k \cdot A/d$ , com  $d = 1,0$  cm e substituindo-se o valor da área transversal ( $A$ ), chega-se finalmente a equação que relaciona a condutividade específica, a concentração e a condutividade molar.

$$\Lambda_m = 1000 \cdot k/C$$

Esta condutância aumenta com a diluição tanto para eletrólitos fracos como para eletrólitos fortes, tendendo a uma condutância molar limite ( $\Lambda_0$ ), quando a diluição tende a 0.

Como já citado, a utilização deste tipo de condutância torna possível a comparação entre eletrólitos fortes e fracos, sendo possível diferenciar o comportamento de uma substância plotando-se um gráfico de  $\Lambda_m$  vs.  $C$ . Eletrólitos fortes apresentam-se comumente como uma reta e eletrólitos fracos como um decaimento logarítmico.

Existem diferentes métodos utilizados por diferentes pesquisadores para o tratamento das medidas de condutividade.<sup>58-59,63</sup> Há, também, segundo alguns autores, uma quantidade muito pequena de estudos acerca do comportamento da condutividade destas substâncias.<sup>59,64</sup>

Como o principal fator motivador deste trabalho é a investigação das interações supramoleculares existentes **LI MAI.CI** e, devido ao fato que os LIs serem considerados eletrólitos fortes, foi utilizado para o tratamento dos dados de condutividade a Lei de

Kohlrausch, que fornece através de tratamentos matemáticos simples, informações importantes acerca da formação de agregados em solução. A equação que rege esta lei é:

$$\Lambda_m = \Lambda_0 - k \cdot C^{-1/2}$$

A principal observação através desta lei para os LIs é a mudança da inclinação de reta, atribuída segundo Bowers e colaboradores<sup>58</sup> a “*mudança da natureza das cargas*”.<sup>iv</sup> Foram realizados, desta maneira, medidas da condutância em diferentes proporções dos mesmos solventes que foram utilizados nos experimentos em UV-Vis e RMN e em várias concentrações.

---

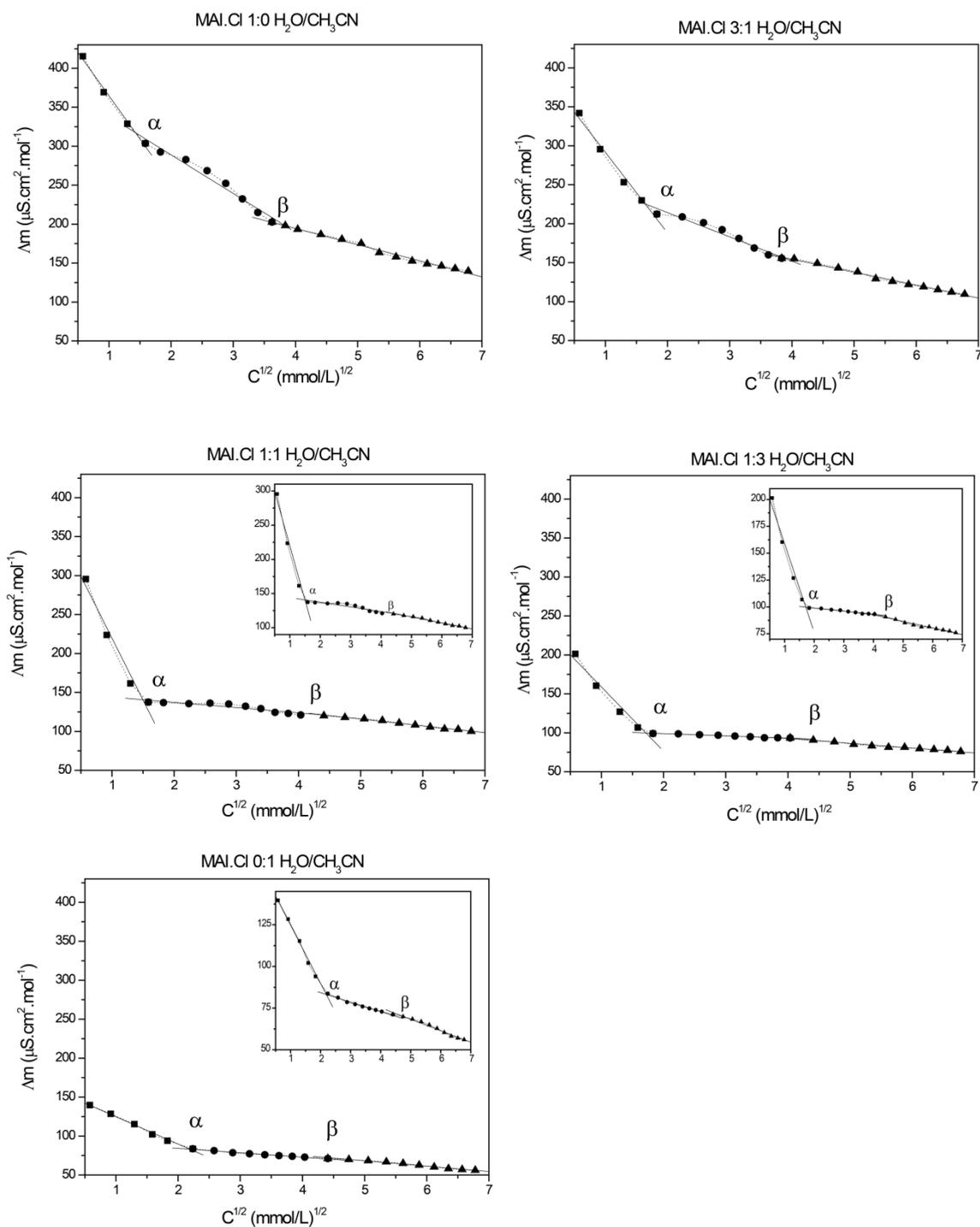
<sup>iv</sup> N.A. Tradução própria.

### 3.3.1 Condutividade molar do MAI.Cl em água/acetonitrila

Foram realizadas leituras da condutividade desta substância alterando-se o gradiente entre ambos os solventes nas proporções de 0, 25, 50, 75 e 100% de acetonitrila na solução. Em todas estas proporções foram realizadas medidas em diferentes concentrações. Foi feita uma solução estoque do LI com a concentração de 0.50 mol/L utilizando-se água milli-q. Esta foi adicionada em pequenos volumes a solução onde o eletrodo de medida das condutâncias estava imerso.

Utilizando-se da Lei de Kohlrausch, citada anteriormente, ao se plotar um gráfico da  $C^{-1/2}$  vs.  $\Lambda_m$ , consegue-se utilizando regressão linear dos mínimos quadrados se obter a melhor reta ajustável aos pontos obtidos e, também, a sua inclinação, que é a constante empírica da equação (k). A mudança desta constante indica uma diferença de comportamento das espécies iônicas no meio.

Pode-se observar através da Figura 39 os gráficos de  $C^{-1/2}$  vs.  $\Lambda_m$ , com suas respectivas regressões, em todos os gradientes de solventes.



**Figura 39.**  $C^{-1/2}$  vs.  $\Delta m$  do LI MAI.Cl em diversas concentrações nos gradientes H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN nas proporções de 1:1, 3:1, 1:1, 1:3 e 0:1.

O comportamento da condutividade para este LI não é o mesmo observado por outros pesquisadores para LIs imidazólios não funcionalizados.<sup>58</sup> Em todas as proporções destes solventes houveram duas mudanças de inclinação de retas, sendo observado desta maneira três regiões comportamentais diferentes para estas substâncias em diferentes concentrações. Nota-se que nas proporções de solvente H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>CN 1:0

(v/v) e 3:1 (v/v), a segunda mudança de inclinação,  $\beta$ , foi mais acentuada quando comparadas as outras proporções, onde houve uma sutileza desta mudança, além da ocorrência em concentrações maiores. Em proporções maiores de água se observa que a formação de agregados ocorre mais facilmente. Além disto, é extremamente importante destacar que o LI **MAI.Cl** tem em sua estrutura um ácido carboxílico, que em água encontra-se parcialmente dissociado, há assim uma interferência causada pela acetonitrila na interação entre as moléculas do LI o que leva ao aumento da concentração em que ocorre a formação de agregados. As concentrações onde ocorrem estas mudanças são melhores visualizadas na Tabela 10.

**Tabela 10.** Faixas de mudanças de comportamento da condutância do LI **MAI.Cl** em solução H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN.

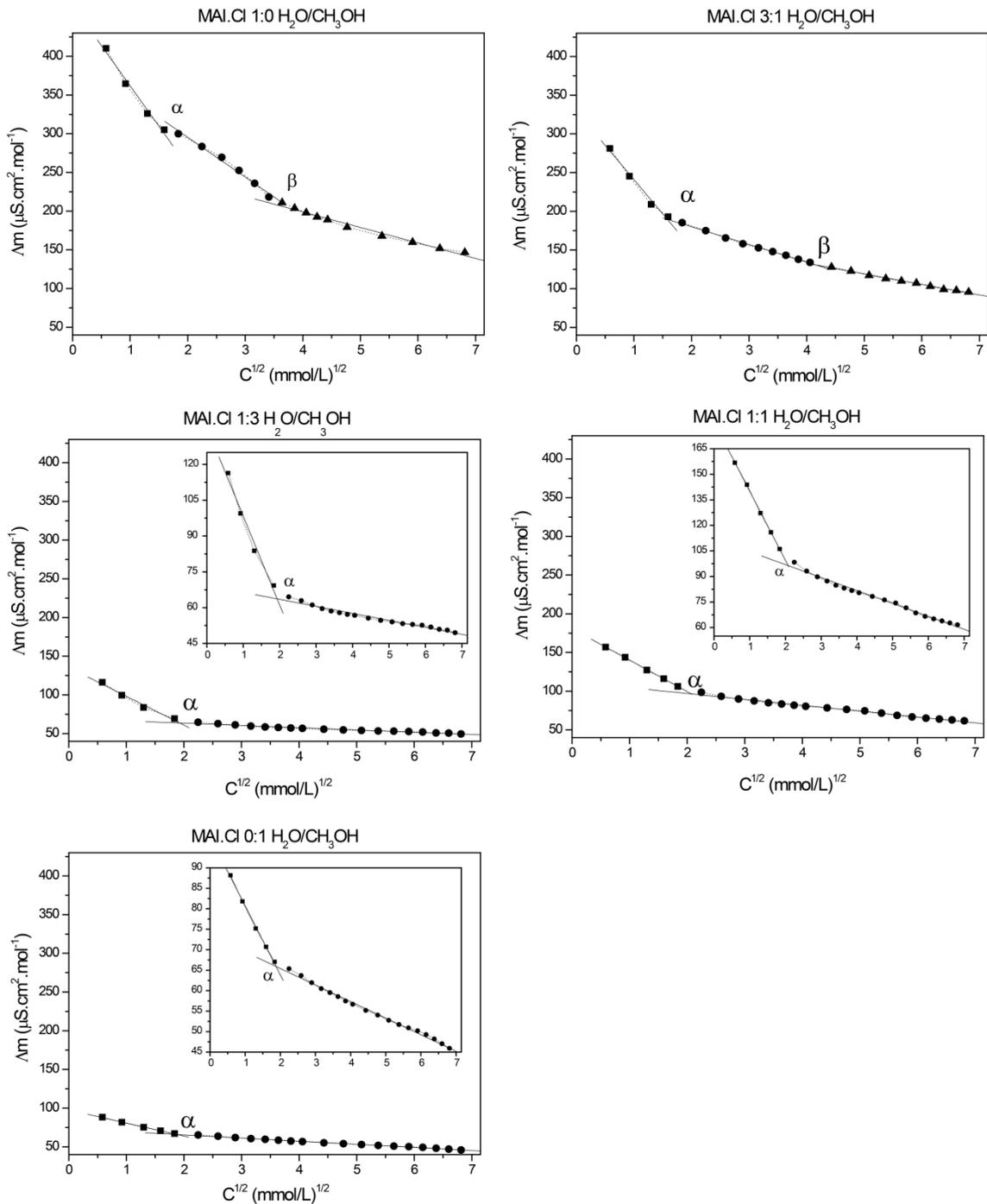
Proporção de solventes	Concentração (mmol/L)	
	$\alpha$	$\beta$
H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> CN 0:1	2.51-3.35	11.52-13.13
H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> CN 3:1	3.35-5.00	13.13-14.72
H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> CN 1:1	2.51-3.35	16.31-19.44
H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> CN 1:3	3.35-5.00	16.91-19.44
H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> CN 0:1	5.00-6.65	19.44-22.54

Com o aumento da proporção de acetonitrila também se observou uma diminuição da condutividade, este fato pode vir da capacidade que a água possui de facilitar a transferência protônica em solução. Quando o **MAI.Cl** está em solução aquosa existe o íon H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, podendo esta carga ser transferida entre moléculas de água vizinhas até o catodo mais rapidamente. Como o **MAI.Cl** possui um ácido carboxílico, podemos inferir que existem prótons na solução e, por isso, observa-se este aumento dos valores da condutância molar em água. Para comparações sobre a formação de agregados supramoleculares, os mesmos experimentos foram conduzidos utilizando os solventes metanol e água.

### 3.3.2 Condutividade molar do MAI.Cl em água/metanol

Assim como nos experimentos de condutividade anteriores, a concentração da solução estoque foi de 0.50 mol/L. Igualmente, foram adicionados os mesmos volumes utilizados nos experimentos em acetonitrila. As proporções entre os solventes também foram as mesmas sendo as soluções de 0, 25, 50, 75, 100% de metanol.

Os gráficos do comportamento da  $C^{-1/2}$  vs.  $\Lambda_m$  do LI **MAI.Cl** podem ser vistos na Figura 40.



**Figura 40.** Gráficos da condutância molar x raiz da concentração do LI MAI.Cl em diversas concentrações nos gradientes H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH de proporções 1:1, 3:1, 1:1, 1:3 e 0:1.

Mais uma vez é observado na solução contendo apenas água e na solução de 25% metanol como solvente duas mudanças de inclinação de reta ( $\alpha$  e  $\beta$ ), indicando duas mudanças no comportamento das espécies iônicas no meio. Nas outras proporções de entre os solventes observou-se apenas uma mudança de comportamento. As faixas de

concentração em que ocorreram as mudanças de inclinação em todos os solventes podem ser observadas na Tabela 11.

**Tabela 11.** Faixas de mudanças de comportamento da condutância do LI MAICI em solução H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH.

Proporção de solventes	Concentração (mmol/L)	
	$\alpha$	$\beta$
H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH 0:1	2.54-3.38	11.64-13.26
H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH 3:1	2.53-3.38	19.63-22.76
H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH 1:1	3.38-5.05	----
H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH 1:3	3.38-5.05	----
H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH 0:1	3.38-5.05	----

As concentrações em que ocorreram as mudanças de inclinação da reta em água pura foram bastante próximas dos experimentos realizados utilizando-se acetonitrila o que mostra a reprodutibilidade das leituras e das mudanças de comportamento. Já com a presença do metanol no meio o que se observou foi um comportamento diferente de quando se utilizou acetonitrila. Em 25% metanol, a concentração onde ocorre a primeira mudança de inclinação de reta ( $\alpha$ ), é igual a concentração em água pura, porém na segunda mudança esta concentração ( $\beta$ ), já se observa uma maior concentração quando comparada somente a água.

Nas proporções de 50, 75 e 100% metanol, o que se observou foi que não houve diferença nas concentrações onde ocorreram as mudanças de inclinação da reta e a concentração onde ocorreu esta mudança foi maior que nas proporções anteriores de acetonitrila/água, ou seja, este solvente também interfere na formação de agregados. A ausência de  $\beta$  sugere fortemente que o metanol está interferindo (dificultando) na formação de agregados iônicos supramoleculares maiores.

Segundo alguns pesquisadores, a interação hidrofóbica é o fator mais importante para a formação micelar em substâncias surfactantes e pode-se considerar que os LIs possuem um comportamento similar ao destas substâncias, onde apresentam um concentração crítica de agregação.<sup>36</sup> Em uma mistura contendo metanol-água, há um aumento das interações intermoleculares entre moléculas do LI e o segundo solvente

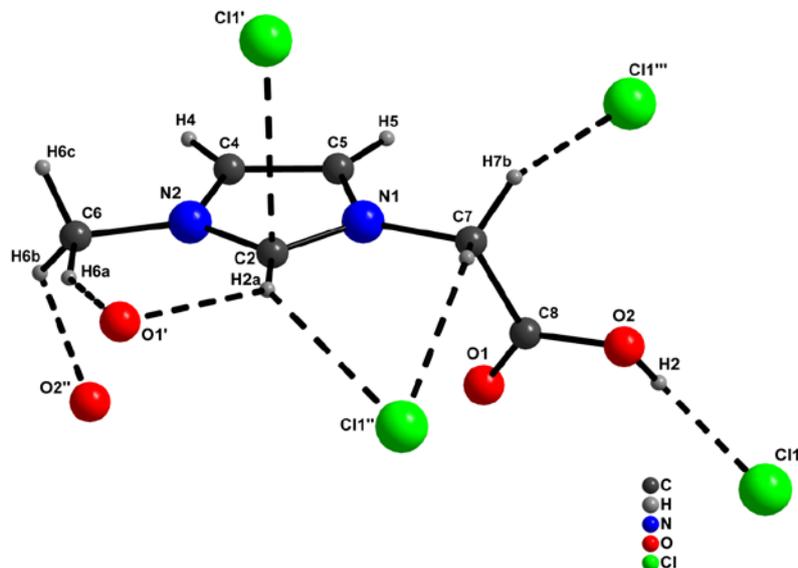
(MeOH) devido a diminuição das interações entre o LI e a água, assim observa-se um aumento da concentração onde ocorre uma mudança das espécies iônicas, provocada pela formação de agregados.

### 3.4 Estudo do líquido iônico MAI.Cl no estado sólido: Difração de raios-X em monocristal.

Os estudos de difração de raios-X foram realizados com o intuito de se verificar no estado sólido as orientações dos cátions e ânions. Esta organização pode ser estendida para os agregados formados quando o LI se encontra em solução, fornecendo uma melhor compreensão acerca de como o MAI.Cl começa a se organizar nestas circunstâncias, como: os sítios onde ocorrem preferencialmente ligações de hidrogênio, qual a orientação dos cátions imidazólios quando este forma ligações do tipo empilhamento- $\pi$  ( $\pi$ -stacking) e qual a orientação dos ânions quando são formados os chamados canais iônicos.

Para a determinação dos parâmetros da cela dos compostos analisados foram coletadas três matrizes de doze imagens para cada matriz, estas foram então avaliadas e refinadas para a obtenção dos dados da cela unitária correspondente para a análise.<sup>v</sup>

A estrutura cristalina do MAI.Cl, enfatizando o cátion e suas interações, podem ser observadas na Figura 41.



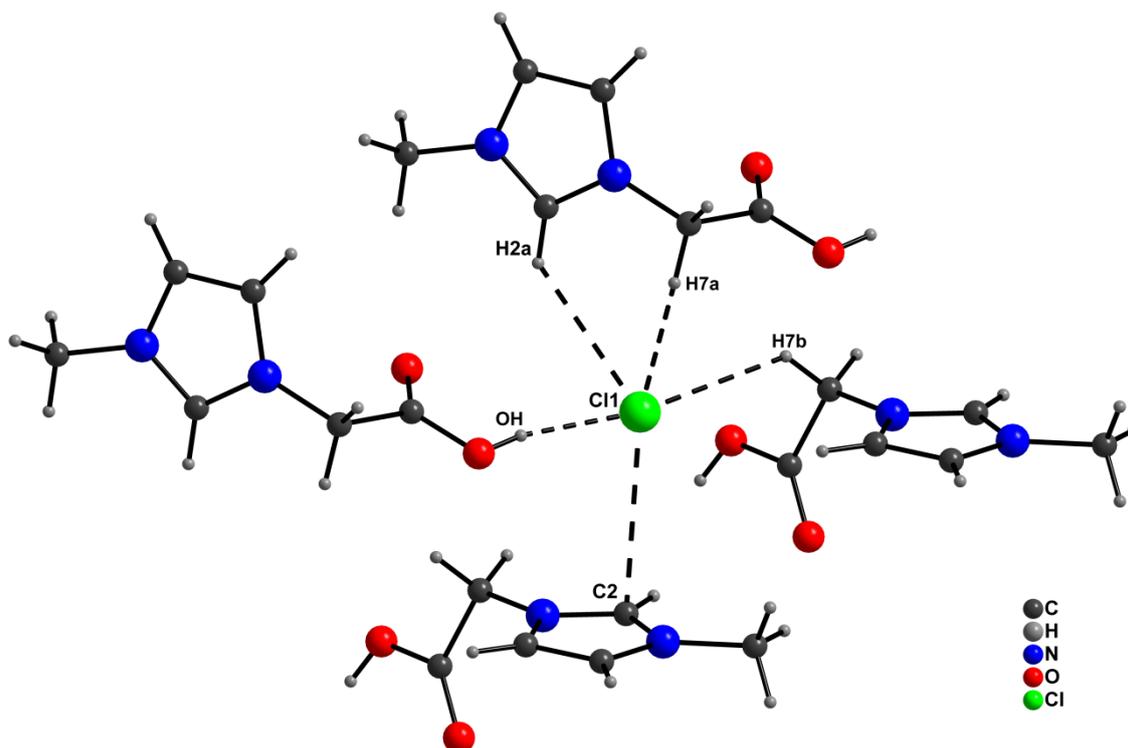
**Figura 41.** Estrutura ao redor do cátion imidazólio do IL MAI.Cl. As linhas pontilhadas mostram as interações que o cátion realiza com diferentes átomos.

<sup>v</sup> A coleta e refinamento de raios-X foram realizados pela Profa. Dra. Claudia C. Gatto do IQ-UnB.

Pode-se observar através da Figura 40 que os hidrogênios C4-H e C5-H ligados ao anel imidazólio não interagem com o átomo de cloro quando a molécula do **MAI.Cl** se encontra na forma cristalina. Comparado com estudos envolvendo halogenetos e Lis não funcionalizados,<sup>65</sup> o número de ânions ao redor do cátion também é relativamente menor para a molécula de **MAI.Cl**, como será mostrado à frente.

Existem desta maneira cinco sítios de interação entre o cátion e o ânion cloreto, duas interações destas relativas a um mesmo átomo de cloro, interações C2-H...Cl (2,91 Å) e C7-Ha...Cl (2,77 Å) , uma interação -OH...Cl (2,17 Å), uma interação C7-Hb...Cl (2,84 Å), o que coloca ambos os hidrogênios da  $\alpha$ -carbonila participando de interações com ânions e por último uma interação entre o ânion e o sistema  $\pi$  do anel imidazólio C2...Cl (3,31 Å). Devido à posição do C2 ser a posição em que existe uma maior densidade de carga positiva no anel imidazólio esta interação é predominantemente eletrostática. Existem também 3 interações envolvendo átomos do oxigênio de dois cátions vizinhos diferentes, duas interações entre o oxigênio da carbonila, C2-H...O (2,71 Å) e C6-Ha...O (2,536 Å), e uma interação envolvendo o oxigênio do álcool, C6-Hb...O (2,636 Å).

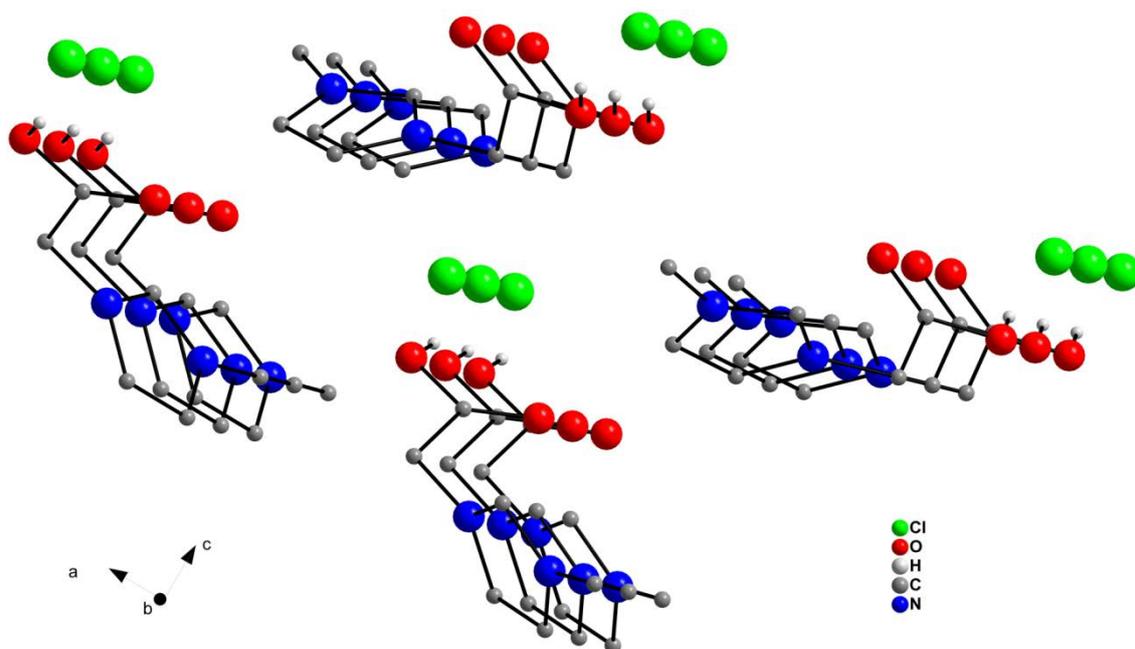
A Figura 42 permite a observação de como os ânions cloretos estão cada um circundados por quatro cátions.



**Figura 42.** Estrutura ao redor do íon cloreto do IL **MAI.Cl**. As linhas pontilhadas mostram as interações do ânion com os cátions em diferentes posições.

Observa-se que para cada ânion, existem cinco sítios de interação com quatro cátions imidazólios. A proximidade dos átomos de hidrogênios C2-H e C7-H permite com que apenas um cátion possua dois sítios de interação com um ânion cloreto, C2-H $\cdots$ Cl (2,91 Å) e C7-H $\cdots$ Cl (2,77 Å). Através desta imagem, pode-se também confirmar a observação realizada acima sobre a interação entre o ânion cloreto e o sistema  $\pi$  do anel imidazólio, interação C2 $\cdots$ Cl (3,31 Å) e há a interação no cristal entre o hidrogênio da hidroxila do ácido com o átomo de cloro —OH $\cdots$ Cl (2.17 Å) Portanto cada ânion cloreto interage com quatro cátions e este por sua vez interage também com quatro ânions cloreto.

A Figura 43 mostra como os cátions e ânions estão organizados no empacotamento cristalino formando os canais iônicos do **MAI.Cl**.



**Figura 43.** Visão dos canais iônicos do LI MAI.Cl formados na estrutura cristalina ao longo do eixo cristalográfico b.

Observa-se que o empacotamento cristalino do MAI.Cl segue um arranjo de camadas, havendo como já citados quatro cátions imidazólio interagindo com um íon cloreto em diferentes sítios de interação. Os cátions imidazólio também apresentam-se bastante próximos entre si (3,08 Å), sendo a distância entre estes anéis correspondente a distância do empilhamento  $\pi$  (comumente observado entre 2,80-3,20 Å) e assim confirmando a existência de interações entre o sistema  $\pi$  destas moléculas do tipo  $\pi$ -stacking. Este tipo de interação também é favorecida devido a esta substância possuir um grupo funcional com ligação C=O, havendo desta maneira, além do anel imidazólio outro sítio de interação  $\pi$ . Fica claro através da imagem anterior a formação dos chamados canais iônicos.

Estudos envolvendo LIs não funcionalizados realizados através de modelagens moleculares e difração de raios-X<sup>65-67</sup> mostram a existência de interações entre ânions halogenetos e os hidrogênios C4-H e C5-H do anel imidazólio, este fato não é observado através das difrações de raios-X apresentadas neste trabalho, sendo esta uma diferença fundamental entre o MAI.Cl e LIs não funcionalizados. Estes mesmos estudos discutem também a influência que cadeias laterais causam nestas ligações de hidrogênio, chegando a conclusão de que cadeias laterais maiores fazem com que estas

interações sejam enfraquecidas. Não se observou interações entre o ânion cloreto e os hidrogênios C4-H e C5-H do anel imidazólio devido à presença do ácido carboxílico na cadeia lateral, porém a realização de modelagens moleculares que ajudem a explicar este fato ainda deverão ser realizadas.

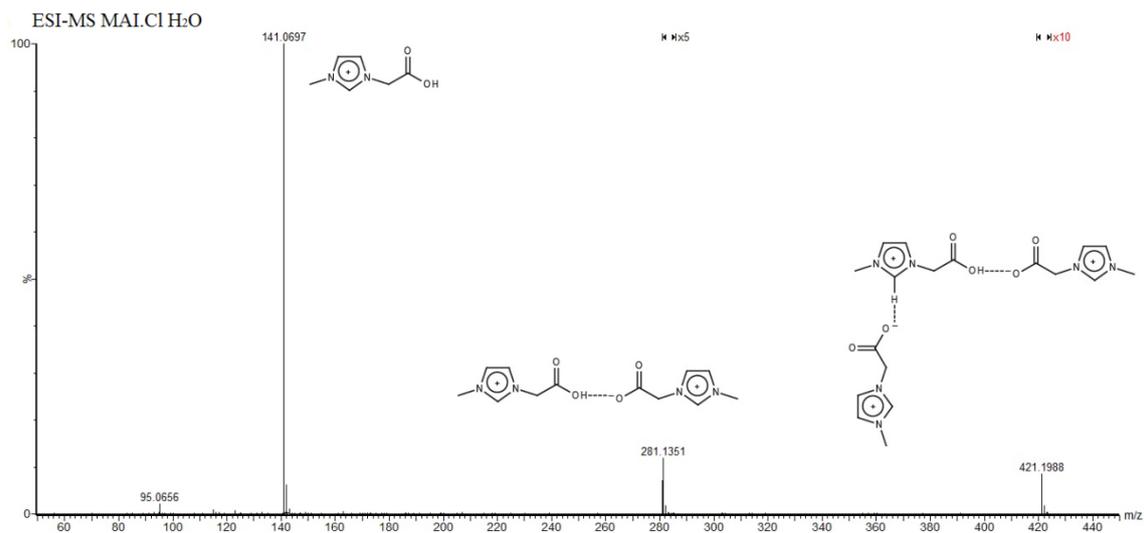
### 3.5 Estudo do líquido iônico MAI.Cl no estado gasoso: Ionização por electrospray por espectroscopia de massa-ESI-MS

Apenas recentemente, com a utilização da técnica de ionização por electrospray foi possível o estudo das interações intermoleculares de LIs no estado gasoso.<sup>37</sup> Esta técnica permite que a passagem do LI do estado líquido para o gasoso ocorra de uma forma branda, mantendo-se desta maneira, interações mais fracas, como por exemplo, as ligações de hidrogênio, que não conseguiriam ser conservadas caso fosse utilizado outras técnicas mais abruptas.

A utilização da técnica de electrospray associada a um espectrômetro de massas permite a realização de estudos da rede de interação intermolecular sem a interferência do solvente, já que a substância estudada passa diretamente da solução para o estado gasoso conservando suas interações intermoleculares. Assim, a idéia da utilização desta técnica neste trabalho é que seja estudada quais as interações existentes entre as moléculas do **MAI.Cl** quando estes se encontram em solução apenas aquosa, e em uma solução contendo água/metanol 1:1. Já que a passagem das moléculas do solvente para o estado gasoso ocorre sem a perda das interações existente entre as moléculas.<sup>39</sup>

Para a execução destes experimentos, utilizou-se o espectrômetro com modo ESI(+)**MS(/MS)**, ou seja, foram detectados apenas ânions positivamente carregados, ficando retido desta maneira os ânions cloreto.

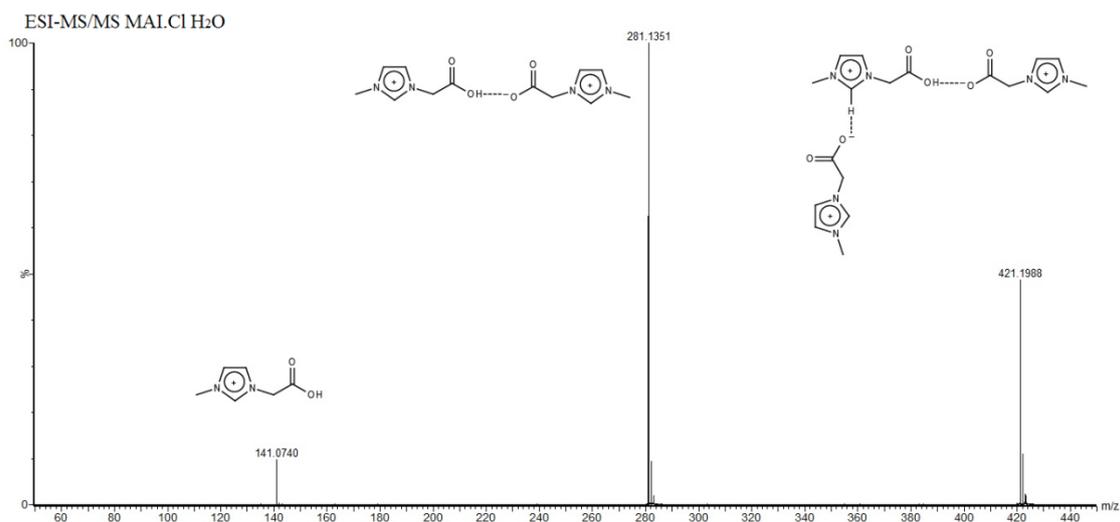
O espectro do LI **MAI.Cl** podem ser observados na Figura 44.



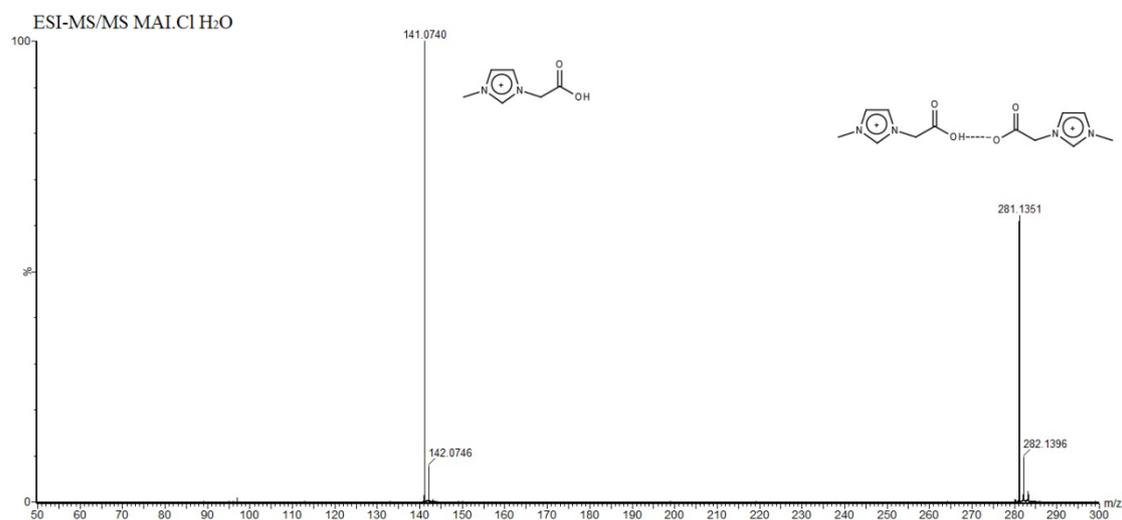
**Figura 44.** Espectro de ESI-MS no modo iônico positivo do LI MAI Cl em solução aquosa 50  $\mu$ M. Note que as intensidades das regiões de  $m/z$  281 e  $m/z$  421 encontram-se expandidas.

Observa-se que no espectro do MAI.Cl com o íon em modo positivo e utilizando como solvente apenas água, a presença de três sinais principais, nos valores de  $m/z$  141, 281 e 421. Estes valores correspondem respectivamente ao cátion imidazólio da molécula de MAI.Cl sem nenhuma associação, o cátion MAI com o derivado zwitteriônico e o cátion MAI com dois derivados zwitteriônicos. Isso mostra que mesmo no estado gasoso, são observadas formações de espécies de agregação supramoleculares.

A observação dos sinais em  $m/z$  421 e 281 permitiu a dissociação destes agregados através do experimento de ESI-MS/MS, (Figuras 45 e 46) confirmando que realmente estes sinais correspondem as interações entre os cátions imidazólios e os seus derivados zwitteriônicos.

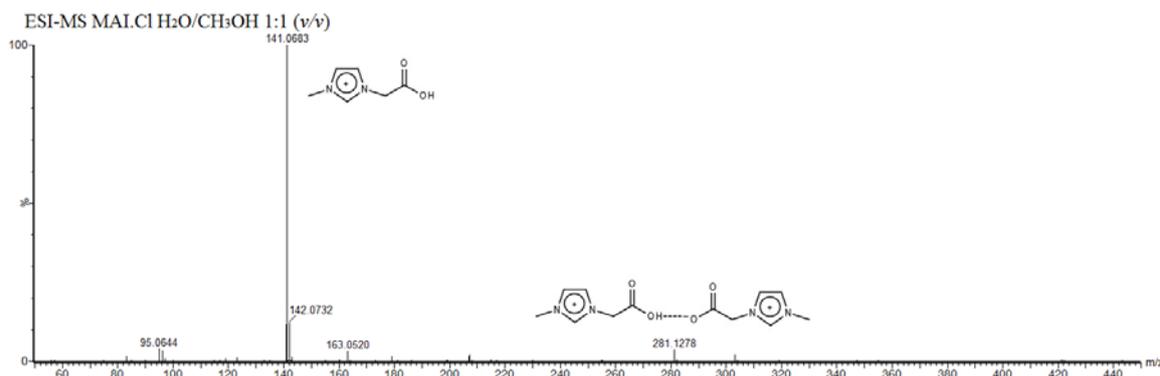


**Figura 45.** Espectro de ESI-MS/MS do sinal em  $m/z$  412 do MAI.Cl em H<sub>2</sub>O 50  $\mu$ M.



**Figura 46.** Espectro de ESI-MS/MS do sinal em  $m/z$  281 do MAI.Cl em H<sub>2</sub>O 50  $\mu$ M.

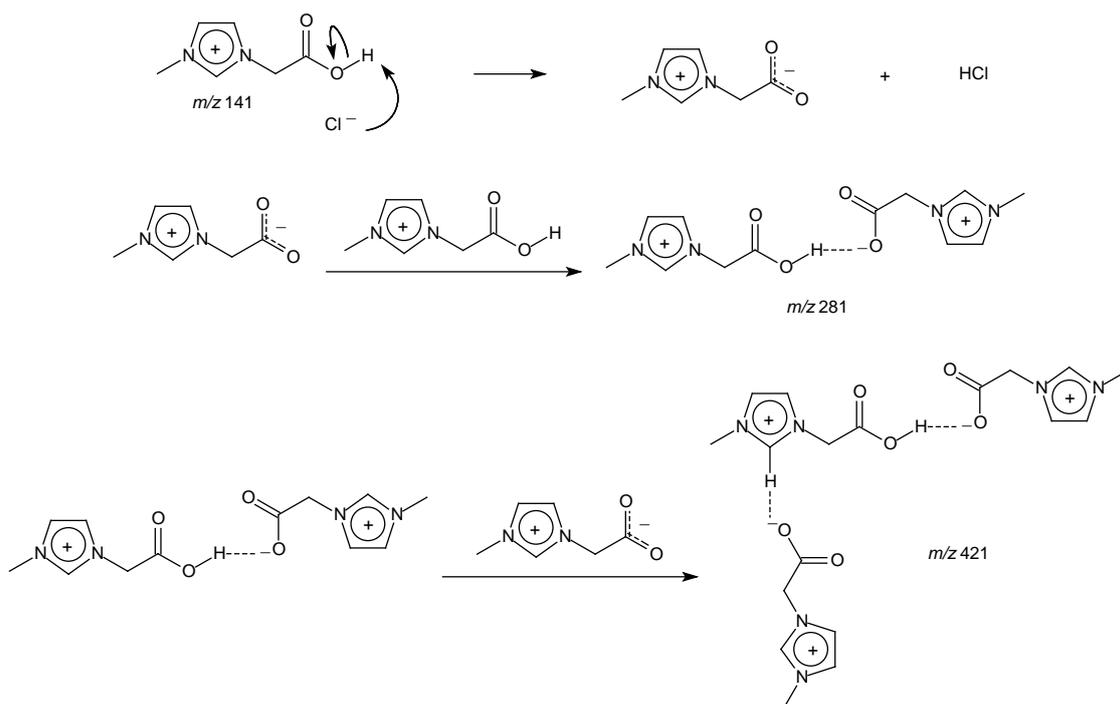
O próximo passo foi investigar se o efeito da mudança de solventes para formação dos agregados iônicos supramoleculares. Para isso, diluiu-se a mesma quantidade de amostra que nos experimentos realizados em água, 50  $\mu$ M, porém em uma solução água/metanol 1:1. Esta foi injetada no espectrômetro utilizando-se os mesmos parâmetros dos experimentos anteriores e o espectro adquirido pode ser visto na Figura 47.



**Figura 47.** Espectro de ESI-MS no modo iônico positivo do LI MAI Cl em solução de H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH 1:1 (v/v) em concentração 50 μM.

A mudança no perfil espectral de quando os experimentos foram realizados utilizando apenas água para quando se utilizou água:metanol (1:1) é sutil. Os íons de  $m/z$  281 e  $m/z$  421 mudaram pouco as suas intensidades, sendo um pouco menos intensos. Entretanto, esta diferença pode ser explicada pelo próprio processo de ionização ESI, onde um gás secante aquecido (no caso N<sub>2</sub> a 110 °C) é utilizado na secagem da gota carregada. Desta forma, com o processo de secagem, pode estar havendo uma agregação forçada das espécies. Entretanto, como as intensidades são levemente inferiores aos experimentos realizados em água pura, pode-se sugerir que mais uma vez o metanol dificultou a formação das espécies iônicas supramoleculares.

Outra conclusão importante dos experimentos de MS é de que mesmo em fase gasosa ocorre agregação. Uma vez que a reatividade das espécies em fase gasosa é diferente, não se observou agregados com o ânion cloreto, mas somente com a espécie zwitteriônica neutra. Para explicar o processo em fase gasosa, o Esquema 1 propõe um mecanismo plausível.



**Esquema 1.** Proposta de mecanismo de formação de agregados do cátion **MAI** com derivados zwitteriônicos em fase gasosa.

No mecanismo proposto, ocorre primeiramente uma reação ácido-base liberando  $\text{HCl}$  e formando a espécie zwitteriônica (neutra). A espécie zwitteriônica interage com um cátion **MAI** ( $m/z$  141) formando uma nova espécie supramolecular de  $m/z$  281. A espécie de  $m/z$  281, por sua vez, é capaz de interagir novamente com outra espécie zwitteriônica formando o agregado iônico supramolecular de  $m/z$  421.

# 4. Parte Experimental

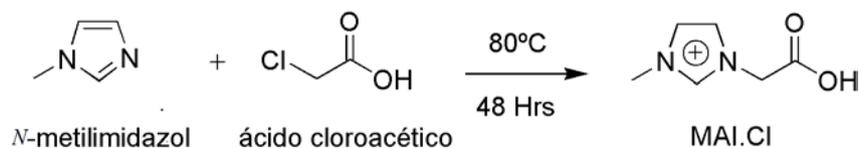
## 4. Parte experimental

### 4.1 Materiais, Métodos e Equipamentos

Os solventes utilizados, tanto acetonitrila quanto metanol foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados com grau de pureza para HPLC. A água utilizada nos experimentos foi do tipo milli-q.

Todas as pesagens realizadas para os experimentos foram feitas utilizando uma balança analítica da marca Mettler Toledo modelo AG-204 com precisão de  $1 \times 10^{-4}$  g.

A molécula do LI estudado, **MAI.Cl** foi sintetizada no próprio laboratório através da reação dada pelo Esquema 2.



**Esquema 2.** Síntese do LI **MAI.Cl** a partir do *N*-metilimidazol e ácido cloroacético.

Utilizou-se um leve excesso de ácido cloroacético para a estequiometria da reação e o como solvente no meio reacional a acetonitrila. A reação se dá de forma quantitativa e após esta o produto, um sólido branco, foi lavado com acetonitrila para retirada de qualquer reagente que possa ter sobrado na reação e, posteriormente, seco por 4 horas. Devido ao fato de ser higroscópico, o produto foi mantido em atmosfera de nitrogênio e antes de ser utilizado sempre era seco novamente sob alto vácuo para retirada de qualquer traço de água.

Os espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN e os estudos dos tempos de relaxação foram registrados no espectrômetro Varian Mercury plus (300 MHz, 7,05 T). Foram utilizados como solventes  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$  e  $\text{CD}_3\text{CN}$  deuterados acima de 99%. Foi utilizado como referência externa o benzeno deuterado, sendo o seu deslocamento de 7,16 ppm para os espectros de  $^1\text{H}$  RMN e 128,39 ppm nos espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN. A sonda utilizada para a execução dos experimentos foi a sonda ATB ou a SW 5 mm de diâmetro interno e todos os experimentos foram mantidos a  $20^\circ\text{C}$ . Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) foram

expressos em ppm e utilizou-se nos experimentos de  $^1\text{H}$  RMN realizados antes dos experimentos de T1 um pulso de  $45^\circ$ . Os FIDs de RMN tanto de  $^{13}\text{C}$  quanto de  $^1\text{H}$  foram processados utilizando o software ACDLabs 12.0.

Para as medidas de UV-Vis utilizou-se o espectrômetro Agilent Technologies modelo 8453 com arranjos de diodo. Foram utilizadas cubetas de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico para a retirada dos espectros das soluções contendo o LI. Todos os espectros foram obtidos a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) e em todas as proporções de solventes retirou-se primeiro um branco do solvente em dadas proporções para posteriores medidas contendo o LI.

As medidas de condutividade foram realizadas em um condutivímetro Tecnal Tec-4MP com eletrodos de platina. Em todos os experimentos foram colocados sempre 15 mL da proporção de solventes utilizadas e adicionados a este volume a solução estoque de LI. O controle da temperatura foi feito através da imersão do frasco contendo a solução em estudo em um banho de óleo mantido a  $25^\circ\text{C}$ . Além disso, o condutivímetro possui também um termômetro para eventuais correções de condutividade com a variação da temperatura. Afim de se evitar o acúmulo de cargas nas superfícies do eletrodo, a solução foi mantida durante as leituras sob constante agitação. Para a calibração do condutivímetro utilizou-se uma solução de KCl com condutância conhecida no valor de  $146,7\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

As medidas de espectrometria de massas foram ESI-MS e realizadas em um espectrômetro Waters Synapt HDMS (*high definition mass spectrometer*, Manchester, UK) com o modo iônico positivo e negativo e em uma janela de  $m/z$  50 a 2000. Este instrumento possui um híbrido quadrupolo/íon mobility/ com geometria de aceleração ortogonal de tempo de voo (oa-TOF), o espectrômetro foi usado no modo TOF com a célula de mobilidade desligada trabalhando apenas como um guia de íons. Todas as amostras foram dissolvidas no em água, e metanol até a concentração de  $100\ \mu\text{mol/L}$  e injetadas diretamente na fonte de ESI com o fluxo ajustado para uma taxa de  $5\text{-}10\ \mu\text{L}/\text{min}$ . As condições da fonte de ESI foram: voltagem do capilar  $3,0\ \text{kV}$ , cone de amostra  $30,0\ \text{V}$  e cone de extração de  $3,0\ \text{V}$ .

Para as análises no estado sólido as coletas dos dados de difração de raios-X dos compostos foram realizadas em um difratômetro SMART APEX II CCD (Charge Coupled Device Detector – Bruker) com monocromador de grafite que possui fonte de

radiação Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ), a temperatura ambiente (20°C). As estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos utilizando-se o programa SHELXS-97 (Sheldrick, 2008) através do programa Bruker APEX II. Os refinamentos foram realizados no programa SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) com base nos quadrados dos fatores estruturais (F<sup>2</sup>) e na técnica da matriz completa/mínimos quadrados.<sup>68-69</sup> Os átomos não hidrogenóides foram encontrados através de sucessivas diferenças de Fourier e refinados com parâmetros anisotrópicos. Os átomos de hidrogênio foram refinados isotropicamente na forma de grupos vinculados geometricamente aos respectivos átomos não hidrogenóides.

## 5. Conclusão

## 5. Conclusão

Através dos resultados alcançados neste trabalho foi possível estudar a ocorrência de interações supramoleculares em diversas técnicas experimentais as quais mostraram a formação de agregados iônicos supramoleculares em diferentes extensões em várias faixas de concentração. Além disso, foi possível através deste, a verificação de que o estudo dos comportamentos físico-químicos dos LIs funcionalizados é até o momento muito pouco explorado, fato comprovado pela dificuldade para se encontrar dados de comparação para esta classe de compostos.

Através dos estudos dos tempos de relaxação longitudinal (T1) realizados por RMN, pode-se observar que em concentrações mais altas, na faixa de 0,0-2,0 mol/L os LIs formam agregados preferencialmente em solução de D<sub>2</sub>O. Em solução de D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>CN, observam-se formações de agregados supramoleculares, mas sem a mesma facilidade observada em água. Além disso, comprovou-se através deste estudo, que a competitividade entre os ânions pelo solvente pode levar a não formação destes agregados, como no caso da mistura D<sub>2</sub>O/CD<sub>3</sub>OD, onde há uma clara competição do solvente e do ânion pelo cátion. Uma vez que o metanol tem um hidrogênio (deutério) ácido, o mesmo é capaz de solvatar o ânion eficientemente, dificultando, portanto, a formação dos pares iônicos e agregados maiores com o anel imidazólico. A concentração crítica onde estes agregados são formados apresentou um aumento substancial de T1, causado pela diminuição da movimentação molecular no meio, que é um dos principais aceleradores da dissipação da magnetização adquirida. A formação destes agregados, porém, não alterou o deslocamento dos sinais dos hidrogênios da molécula. As variações dos valores de T1 também podem ser correlacionadas com os sítios de interação existentes com a molécula no estado sólido. Por exemplo, houve um aumento substancial destes tempos em solução aquosa nos hidrogênios que sofriam maior interação com o LI no estado sólido.

Em outras técnicas onde foi estudado o comportamento dos LIs também em solução foi observado o mesmo comportamento acerca da formação de agregados, sendo este sempre favorecido em solução aquosa mesmo em concentrações mais baixas. Através da técnica de UV-Vis foi possível a observação das mudanças de energia das transições eletrônicas quando ocorria a formação de agregados. Esta observação foi feita pelo através da mudança de comportamento da banda de absorção, sendo observados

efeitos batocrômicos, hipsocrômicos, hiperocrômicos e hipocrômicos com a variação da concentração e do meio em que estas substâncias se encontravam solvatadas. Através da técnica de UV-Vis foi possível este estudo em concentrações menores que as utilizadas nos experimentos de RMN. Se comparados o efeito causado pelo solvente nas observações dos espectros de UV-Vis e RMN, conclui-se que para concentrações menores, a mudança do solvente não influenciou nas mudanças das bandas de absorção do espectro de UV-Vis, no caso da mistura H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN. Já em H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH foi observado um efeito hipocrômico na banda de absorção de maior energia após a formação de agregados, assim como na RMN este solvente apresentou os menores valores de T1 para todos os hidrogênios.

Nas medidas de condutividade do LI **MAI.CI** também foi encontrado mudanças de comportamento em algumas concentrações, causadas também pela formação dos agregados moleculares. As concentrações em que foram estudadas as condutâncias foram bastante próximas das estudadas em UV-Vis, ambas na casa de mmol/L, porém nas medidas de condutividade estas concentrações chegaram próximas a 50 mmol/L enquanto na técnica de UV-Vis estas foram no máximo a concentrações próximas a 1,5 mmol/L. Em ambas foram observadas anomalias de comportamento, causados pela formação de agregados. A interação entre os próprios solventes também influenciou os resultados obtidos, como pode ser visto através das soluções de H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH.

A observação da formação dos agregados foi comprovada em todas as técnicas experimentais através de mudanças de comportamentos destas substâncias, sejam frente a tempos de relaxação, absorção de comprimentos de onda ou condutância destas substâncias no meio. Estas observações foram realizadas em diversas concentrações o que mostra que constantemente os LIs apresentam concentrações críticas de formação de agregados e estas formações geram mudanças comportamentais dos LIs em vários aspectos, sendo desta maneira importante o conhecimento acerca deste assunto.

Neste trabalho também foram realizados estudos dos LIs no estado sólido e gasoso, utilizando as técnicas de difração de raios-X em monocristal e de espectroscopia de massas utilizando-se ESI-MS(/MS). Através da técnica de ESI-MS pode-se observar a formação de pares iônicos e agregados moleculares maiores ocorre até mesmo no estado gasoso, sendo as interações de hidrogênio as principais responsáveis por este fenômeno. A análise cristalográfica, por sua vez, serviu para verificação das posições

preferências entre cátions e ânions, sendo os hidrogênios da  $\alpha$ -carbonila e o C2-H do anel imidazólio os que sofrem uma maior interação com os ânions cloreto no estado sólido. Além disso, por ser um LI funcionalizado, existem no cristal desta substância sítios de interação entre oxigênios de cátions vizinhos, o que diminui o número de ânions circundando os cátions e leva a uma formação cristalina diferente da observada em LIs não funcionalizados.<sup>65-66</sup>

Como perspectivas para este trabalho, pode-se incluir estudos computacionais acerca das interações inter-iônicas entre cátions e ânions. Estes estudos podem colaborar para contribuir no entendimento de como ocorrem as formações de agregados em diferentes concentrações. Regiões moleculares onde provavelmente ocorrem as interações mais fortes podem ser analisadas por análises de NBO (*natural bonding orbitals*), nos quais os comprimentos de ligação quando há a formação de agregados, poderão ser estimados pelas análises de raios-X. Pode-se também utilizar outras técnicas experimentais para observação de comportamentos anômalos em outras faixas de concentração, colaborando desta maneira para uma melhor compreensão de como ocorrem as interações supramoleculares em LIs funcionalizados.

## 6. Referências Bibliográficas

## 6. Referências Bibliográficas

1. Torimoto, T.; Tsuda, T.; Okazaki, K.; Kuwabata, S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1196.
2. Rodrigues, F.; Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo: São Paulo, 2010, p 173
3. Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263.
4. Dupont, J. *Accounts Chem. Res.* **2011**, *14*, 1223
5. Lenardao, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. D. *Quím. Nova* **2003**, *26*, 123.
6. Bankmann, D.; Giernoth, R. *Prog. Nuc.l Mag. Res. Sp.* **2007**, *51*, 63.
7. Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Rogers, R. D. *Green Chem.* **2000**, *2*, 1.
8. Oliveira, F. C. C.; Effenberger, F. B.; Sousa, M. H.; Jardim, R. F.; Kiyohara, P. K.; Dupont, J.; Rubim, J. C.; Rossi, L. M. *Phys. Chem. CH. PH.* **2011**, *13*, 13558.
9. Wu, B.; Liu, W.; Zhang, Y.; Wang, H. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1804.
10. Ananikov, V. P. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 41 8.
11. Davis, J. H. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072.
12. Weingartner, H.; Cabrele, C.; Herrmann, C. *Phys. Chem. Ch. Ph.* **2012**, *14*, 415.
13. Lombardo, M.; Trombini, C. *Chemcatchem* **2010**, *2*, 135.
14. Hallett, J. P.; Welton, T. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508.
15. Alizadeh, A.; Khodaei, M. M.; Eshghi, A. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8295.
16. Rajendran, A.; Ragupathy, D.; Priyadarshini, M.; Magesh, A.; Jaishankar, P.; Madhavan, N. S.; Sajitha, K.; Balaji, S. *E-J. Chem.* **2011**, *8*, 697.
17. Liu, L. L. L.; Ma, J. J.; Xia, J. Y.; Li, L. D.; Li, C. L.; Zhang, X. B.; Gong, J. Y.; Tong, Z. W. *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 323.
18. Pandey, S. *Ana. Chim. Acta.* **2006**, *556*, 38.
19. Kawano, R.; Tokuda, H.; Katakabe, T.; Nakamoto, H.; Kokubo, H.; Imabayashi, S.; Watanabe, M. *Kobunshi Ronbunshu* **2006**, *63*, 31.
20. Keskin, S.; Kayrak-Talay, D.; Akman, U.; Hortacsu, O. *J. Supercrit. Fluid.* **2007**, *43*, 150.
21. Lopes, J.; Padua, A. A. H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3330.

22. Zhao, W.; Leroy, F.; Heggen, B.; Zahn, S.; Kirchner, B.; Balasubramanian, S.; Muller-Plathe, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15825.
23. Dupont, J.; Scholten, J. D. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780.
24. Hunt, P. A.; Kirchner, B.; Welton, T. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6762.
25. Talaty, E. R.; Raja, S.; Storhaug, V. J.; Dolle, A.; Carper, W. R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13177.
26. Dupont, J. *J. Brazil. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341.
27. Schroder, C.; Rudas, T.; Steinhauser, O. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*.
28. Headley, A. D.; Kotti, S.; Nam, J.; Li, K. Y. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 1018.
29. Zhang, H. C.; Liang, H. J.; Wang, J. J.; Li, K. *Z. Phys. Chem.* **2007**, *221*, 1061.
30. Picalek, J.; Kolafa, J. *J. Mol. Liq.* **2007**, *134*, 29.
31. Schroder, U.; Wadhawan, J. D.; Compton, R. G.; Marken, F.; Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 1009.
32. Ondo, D.; Tkadlecova, M.; Dohnal, V.; Rak, J.; Kvicala, J.; Lehmann, J. K.; Heintz, A.; Ignatiev, N. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 10285.
33. Leys, J.; Rajesh, R. N.; Menon, P. C.; Glorieux, C.; Longuemart, S.; Nockemann, P.; Pellens, M.; Binnemans, K. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*.
34. Sahandzhieva, K.; Tuma, D.; Breyer, S.; Kamps, A. P. S.; Maurer, G. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1516.
35. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; De Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Kintzinger, J. P. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2377.
36. Hemmateenejad, B.; Safavi, A.; Dorostkar, S. *J. Mol. Liq.* **2011**, *160*, 35.
37. Gozzo, F. C.; Santos, L. S.; Augusti, R.; Consorti, C. S.; Dupont, J.; Eberlin, M. N. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6187.
38. Sebesta, R.; Kmentova, I.; Toma, S. *Green Chem.* **2008**, *10*, 484.
39. Coelho, F.; Eberlin, M. N. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, *50*, 5261.
40. Avent, A. G.; Chaloner, P. A.; Day, M. P.; Seddon, K. R.; Welton, T. *J. Chem. Soc. Dalton.* **1994**, 3405.

41. Palmer, G.; Richter, J.; Zeidler, M. D. *Z. Naturforsch A.* **2004**, *59*, 59.
42. Heimer, N. E.; Del Sesto, R. E.; Carper, W. R. *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 71.
43. Loening, N. M.; Thrippleton, M. J.; Keeler, J.; Griffin, R. G. *J. Magn. Reson.* **2003**, *164*, 321.
44. Kingsley, P. B. *Concept Magnetic. Res.* **1999**, *11*, 243.
45. Silva, A. L. B. B. *Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido*; 1º ed; USP: São Carlos, 2005.
46. Vold, R. L.; Waught, J. S.; Klein, M. P.; Phelps, D. E. *Chem. Phys.* **1968**, *48*, 3831.
47. Bakhmutov, V.I.; *Practical NMR Relaxation for Chemists*; First ed.; V. I., Ed.; JohnWiley & Sons Ltd: West Sussex, England, 2004.
48. Zhang, H. C.; Li, K.; Liang, H. J.; Wang, J. J. *Colloid Surface A.* **2008**, *329*, 75.
49. Oliveira, F. F. D.; dos Santos, M. R.; Lalli, P. M.; Schmidt, E. M.; Bakuzis, P.; Lapis, A. A. M.; Monteiro, A. L.; Eberlin, M. N.; Neto, B. A. D. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 10140.
50. Spickermann, C.; Thar, J.; Lehmann, S. B. C.; Zahn, S.; Hunger, J.; Buchner, R.; Hunt, P. A.; Welton, T.; Kirchner, B. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*.
51. Imanari, M.; Tsuchiya, H.; Seki, H.; Nishikawa, K.; Tashiro, M. *Magn. Reson. Chem.* **2009**, *47*, 67.
52. Novoa-Carballal, R.; Fernandez-Megia, E.; Riguera, R. *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 2079.
53. Yoo, H.; Paranjli, R.; Pollack, G. H. *J.Phys.Chem.Lett.* **2011**, *2*, 532.
54. Singh, T.; Rao, K. S.; Kumar, A. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 1612.
55. Singh, T.; Kumar, A. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7843.
56. Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Farrar, D. H.; Lough, A. J.; Loh, W.; da Silva, L. H. M.; Dupont, J. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 4341.
57. Vila, J.; Gines, P.; Rilo, E.; Cabeza, O.; Varela, L. M. *Fluid Phase Equilibr.* **2006**, *247*, 32.
58. Bowers, J.; Butts, C. P.; Martin, P. J.; Vergara-Gutierrez, M. C.; Heenan, R. K. *Langmuir* **2004**, *20*, 2191.
59. Shekaari, H.; Mousavi, S. S. *Fluid Phase Equilibr.* **2009**, *286*, 120.

60. Ries, L. A. S.; do Amaral, F. A.; Matos, K.; Martini, E. M. A.; de Souza, M. O.; de Souza, R. F. *Polyhedron* **2008**, *27*, 3287.
61. Hu, C. G.; Bai, X. Y.; Wang, Y. K.; Jin, W.; Zhang, X.; Hu, S. S. *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 3745.
62. Anouti, M.; Couadou, E.; Timperman, L.; Galiano, H. *Electrochim. Acta* **2012**, *64*, 110.
63. Carpena, P.; Aguiar, J.; Bernaola-Galvan, P.; Ruiz, C. C. *Langmuir* **2002**, *18*, 6054.
64. Widegren, J. A.; Saurer, E. M.; Marsh, K. N.; Magee, J. W. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 569.
65. Golovanov, D. G.; Lyssenko, K. A.; Vygodskii, Y. S.; Lozinskaya, E. I.; Shaplov, A. S.; Antipin, M. Y. *Russ. Chem. B+*. **2006**, *55*, 1989.
66. Elaiwi, A.; Hitchcock, P. B.; Seddon, K. R.; Srinivasan, N.; Tan, Y. M.; Welton, T.; Zora, J. *J. Chem. Soc. Dalton*. **1995**, 3467.
67. Dong, K.; Zhang, S. J.; Wang, D. X.; Yao, X. Q. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9775.
68. Sheldrick, G. M.; SHELXS-97- Programa para solução de estruturas cristalinas ed. 1997.
69. Sheldrick, G. M.; SHELXL-97- Programa para refinamento de estruturas cristalinas ed. 1997.