



Universidade de Brasília
Instituto de Química

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS QUIRAIS

RICARDO ALEXANDRE FIGUEIREDO DE MATOS
Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. CARLOS KLEBER ZAGO DE ANDRADE

Brasília, Setembro de 2007

Universidade de Brasília
Instituto de Química

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS QUIRAIS

RICARDO ALEXANDRE FIGUEIREDO DE MATOS

**Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como
requisito parcial para a obtenção do título de doutor.**

Brasília, Setembro de 2007



Dedico esse trabalho as pessoas que contribuíram com o mais importante a respeito dele, a minha edificação como pessoa. O que sou hoje é um trabalho conjunto em que todas elas estiveram presentes e contribuíram independente de quantidade, mas que serei eternamente grato. E em especial, dedico esse trabalho a minha Mãe.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos são sempre complicados, pois independente do grau de ajuda ou apoio que uma pessoa nos oferece, este é sempre válido e bem vindo. Começo então este agradecimento me desculpando por aqueles que por um deslize não foi lembrado aqui, porém contribuiu para este trabalho. Mesmo não encontrando seu nome aqui, sinta-se agradecido.

Gostaria de agradecer em especial ao meu orientador, Carlos Kleber Zago de Andrade, pela compreensão, orientação e auxílio;

Agradecimentos especiais também eu tenho para a Professora Maria José Araújo Sales, pelo apoio no final de meu trabalho, pela abertura das portas de seu laboratório e pela atenção despendida para comigo;

Agradeço também aos Professores do Instituto de Química da Universidade de Brasília, em especial aos Professores Peter Bakuzis, Inês Sabioni Resck, Maria Lucília dos Santos, Maria Márcia Murta, Hugo Jorge Monteiro, Hugo Clemente de Araújo, Cláudia Jorge do Nascimento e Alexandre Gustavo Soares do Prado, pelo apoio, auxílio e camaradagem;

Ao Professor Floriano Pastore Júnior e a toda a equipe do TECBOR e da FEsQ: Alexandre Bandeira, Antônio, Daniela, Ione, João Augusto Marcelo, Pedro, Rachel, Rafael, Renato, Vanda e Welbert;

Aos meus familiares, em especial as minhas irmãs Lúcia e Laura, e ao meu irmão Sebastião pelo apoio irrestrito;

Ao grupo de ressonância magnética nuclear da UnB, Prof^a. Inês, Prof^a. Claudia, Prof. Sebastião, Prof. José Alves, Viviane, Lígia e Rafael, pela ajuda



imensurável que me proporcionaram. Agradeço também a amiga Otilie, e ao Prof. Jürgen Schmidt, do Institute of Plant Biochemistry (IPB - Alemanha) pelos espectros de ESI-MS.

Aos companheiros e técnicos do IQ-UnB: Rogério, Teles, Sr. Wilson, Josué, Eduardo (em especial), Antônio Gaspar, Faustino, Taís, Inocência, José Osmar (o Júnior), Antônio Thyerso, Vênis e a todos os demais pela ajuda sempre necessária;

Aos meus amigos de laboratório: Angélica, Dênio, Guilherme, Joice, Lígia, Rafael, Rafael Rocha, Otilie, Patrícia e Wender, pelo companheirismo e amizade sempre;

Ao grupo de Pesquisa do LabPol, em especial a Jussara e a Viviane, pelo o apoio e auxílio a este trabalho, que considero também de vocês;

Aos companheiros do Laboratório Milha Verde, em especial ao Adolfo e ao Leonardo (JC), Valéria, Carol, Aline, Jonas, Lucas (Klunck), Paola, Jéssica e alguém mais que eu posso ter esquecido;

Aos amigos da UnB, alguns dos quais não se encontram mais entre nós (porém ainda neste plano espiritual): Adão, Aderson (Maranhão), Adriana, Afrânio, Alexandre Castro, André (Cabelo), Andréia, Andréia Jardim, Andréia Moscardini, Bruno Moiras, Caio, Camila, Carlos Cezar, Carlos (Batatinha), César (o Cezinha), Cláudio (o Bochecha), Cristiano, Curt, Denise, Ednéia, Eduardo, Elaine, Elton, Epitácio, Érica, Fernando, Flávia, Gabriella, Genival, Geraldino, Glauciete, Greice, Guilherme, Heibbe, Helena, Ivoneide, Jean, Jean Clay, Jefferson, Jocilene, Juliana, Júlio, Karin, Leandro Calzavara, Leonardo (Carioca), Leonardo Mendes, Luana, Luciana, Luciana Bastos, Luciano, Lucimar, Lúcio, Maísa, Marcelo (Fralda), Marcelo Parisi, Marcos Maciel, Mariana, Mariane, Marina, Melquizedeque, Michel,



Mirian, Nizamara, Patrícia Kalil, Roblêdo (Sassá), Rodrigo, Rômulo, Roseany, Rosimeire Cruz, Sayuri, Simone, Simone de Paula, Valdeílson, Valério, Vanda Maria, Vianney, Viviane, Waléria, Wilson (o Badaró), Witt (*in memorian*) e muitos outros mais que trilharam um caminho inicial junto comigo, e se enveredaram por caminhos diferentes, mas que eu desejo que todos alcancem seus objetivos na vida;

Um obrigado muito especial a Luciane Barcia, em tudo que ela me ajudou;

Aos demais amigos: Adeildo Franco, Ana Clara, Anne Lima, Ariana Rodrigues, Bianchi, Cinéa Alves, Clara Paula, Débora Vilarins, Domingas Souza, Drieli Alcântara, Eliane, Érika Azevedo, Eufrânio Jr., Evilásio Marinho, Fábio Tristão, Francisco Néris, Frank Grindi, Iracema Marteleto, Izumi, Joice Cedro, Maria Clara, Macilon Dantas, Manuelle Bezerra, Márcia Silveira, Michelle Castanheira, Milton, Nadja, Sara Kanaan, Vinícius Marra e todos aqueles que por algum motivo não foram aqui citados, não por algum ato falho, mas apenas por esquecimento mesmo;

Agradeço também aqueles que, não ajudaram, mas que porém me fizeram sentir os sentimentos mais obscuros e impensáveis da natureza humana, como raiva, ódio, ira, rancor, entre outros. Pois estes também me fizeram ver o quanto estes sentimentos são prejudiciais para o ser humano, e que nunca devemos senti-los para com nossos semelhantes. Estes também, mesmo não querendo conseguiram me engrandecer.

E a todos os que de alguma forma contribuíram tanto para este trabalho como para minha pessoa, meu muito obrigado.



RESUMO

Os líquidos iônicos possuem hoje papel evidenciado na Química, devido às suas inúmeras aplicações e ao grande número de trabalhos publicados a respeito do assunto. Dentro do escopo de líquidos iônicos, destacam-se aqueles possuidores de quiralidade, que vêm crescendo em quantidade e qualidade de material literário nos últimos anos, abrangendo a sua síntese, caracterização e aplicação diversificada. O presente trabalho visa à síntese de líquidos iônicos quirais inéditos, baseados no (-)-mentol e (-)-borneol, sua caracterização e a aplicação destes de forma direcionada. Os resultados da síntese dos líquidos iônicos quirais foram satisfatórios, com rendimentos bons, boa reprodutividade do método e correta caracterização obtida com êxito. No entanto, alguns foram obtidos como sólidos, porém com baixos pontos de fusão. A aplicação se deu tanto como solvente em Reações de Passerini, dando ênfase à análise das características de indução quiral dos compostos foi satisfatória, assim como o uso dos compostos sintetizados como estabilizantes térmicos e plastificantes de polímeros, cujos resultados foram classificados como bons, estabilizando o poli-metacrilato de metila (PMAM), analisado a influência dos compostos na estabilidade térmica e na temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero.

ABSTRACT

Ionic liquids have an evident role on chemistry today, due to their innumerable applications and to the great number of published works on this topic. Within the scope of ionic liquids, noteworthy are liquids with chirality, which have shown a continuous growing in the quantity and quality of publication over the last years, involving their synthesis, characterization and other diverse applications. This work aims at the synthesis of new chiral ionic liquids (CILs), based on (-)-menthol and (-)-borneol, their characterization and possible applications. The results on the synthesis were satisfactory, giving good yields, good reproducibility of the method and correct characterization. Nevertheless, some were obtained as solids at room temperature, with low melting points. They were used as solvent in Passerini reactions, with emphasis on the analysis of chiral induction and yields. They were also used as thermal stabilizers and plastilizers of polymethylmethacrylate (PMMA), and the results were classified as goods, stabilizing a polymer and influencing in the glass transition temperature (T_g) of polymer.

ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

°C	graus Celsius
δ	deslocamento químico em ppm
$[\alpha_D]^{20}$	rotação óptica específica a 20 °C
$\nu_{\text{máx}}$	comprimento de onda
abobim	acetilborneol-3-butimidazol
abompir	acetilborneol-1-metilpirrolidina
$\text{abs}_{\text{máx}}$	absorbância máxima no UV
Ac	acetila
acac	acetilacetona
ADDP	1,1'-azodicarbonilpiperidina
AL	ácido de Lewis
amebim	acetilmentol-3-butimidazol
amempir	acetilmentol-1-metilpirrolidina
BINAP	binaftol
bbim	1-butil-3-butimidazol
bmim	1-butil-3-metilimidazol
bmmim	1-butil-2-metil-3-metilimidazol
bpy	<i>N</i> -butil-piridina
Bz	benzila
CCD	cromatografia em camada delgada
CG	cromatografia gasosa
CMBP	cianometilenotributilfosforano
CTAB	brometo de cetiltrimetilamônio
DABCO	1,4-diazobicyclo[2.2.2]octano
DCC	dicicloexilcarbodiimida
DIL	análise dilatométrica
DIPAD	diisopropil azodicarboxilato
DMA	análise dínamo-mecânica
DMAP	4-dimetilaminopiridina
DSC	calorimetria diferencial exploratória

DTA	análise térmica diferencial
ECD	detector de captura de elétrons
ee	excesso enantiomérico
emim	1-etil-3-metil-imidazol
epy	<i>N</i> -etil-piridina
EtDBU	8-etil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undecênio
FID	detector de ionização por chama
FSC	fluido supercrítico (veja também sc)
HOMO	orbital molecular de maior energia ocupado
hmim	1-hexil-3-metilimidazol
hpy	<i>N</i> -hexil-piridina
$h\nu$	luz
IBX	ácido 2-iodoxibenzóico
IV	infravermelho
J	constante de acoplamento em Hertz
LI	líquido iônico
LIQ	líquido iônico quiral
LUMO	orbital molecular de menor energia não ocupado
M	metal
MCPBA	ácido <i>m</i> -cloroperoxibenzóico
Me	metila
MeDBU	8-metil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undecênio
MO	microondas
NHTs	(4-metilfenilsulfonil)amina
NTf ₂	bis(trifluorometanosulfonil)amida
Nu	nucleófilo
omim	1-octil-3-metilimidazol
PEG	polietileno glicol
PEO	óxido de poli-etileno
PF	ponto de fusão
POE	polioxi-etileno

Ph	fenila
PMAM	poli(metacrilato de metila)
POPd1	paládio-fosfônio ($[[[(t\text{-Bu})_2\text{P}(\text{OH})(t\text{-Bu})_2\text{PO}]][\text{PdCl}]_2$)
R_f	fator de retenção
RMN^{13}C	ressonância magnética nuclear de carbono 13
RMN^1H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
SDS	dodecil sulfato de sódio
SGI	iodeto de N,N-dimetil-N',N'dipropil-N"-hexil-N"-metilguanidínio
SGTM	tricianometanídio de N,N,N',N'-tetrametil-N",N"-dipentilguanidínio
t.a.	temperatura ambiente
TEDA	trietilenodiamina
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil
TfOH	ácido trifluorometanosulfônico (ácido tríflico, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)
TG	termogravimetria
T_g	temperatura de transição vítrea
TMA	análise termo-mecânica
TMAD	N,N,N',N'-tetrametilazodicarboxiimida
TMS	tetrametilsilano
TPP	propriedades termo-físicas
Triton X-45	octilfenol etoxilato não-iônico
Ts	tosila
UV	ultravioleta

ÍNDICE

1. Introdução	01
2. Objetivos	44
3. Resultados e Discussão	46
3.1. Síntese dos Líquidos Iônicos Quirais	47
3.1.1. Síntese dos Líquidos Iônicos acetilmentol-1-butimidazol	49
3.1.2. Síntese dos Líquidos Iônicos acetilborneol-1-butimidazol	59
3.1.3. Síntese dos Líquidos Iônicos acetilmentol-1-metilpirrolidina	71
3.1.4. Síntese dos Líquidos Iônicos acetilborneol-1-metilpirrolidina	77
3.1.5. Estudos também abordados	85
3.2. Uso de Líquidos Iônicos Quirais como Solventes	86
3.3. Análise Térmica e Estudo de Estabilização Térmica de Polímeros	94
4. Conclusões e Perspectivas	109
5. Parte Experimental	113
5.1. Aparelhagem Utilizada	114
5.2. Reagentes	115
5.3. Síntese dos Líquidos Iônicos Quirais	115
5.4. Reações de Passerini em Líquidos Iônicos Quirais	119
5.5. Preparação dos Filmes Poliméricos	119
5.6. Dados Espectroscópicos	120
6. Bibliografia	131
7. Anexos	136

LISTA DE TABELAS E FIGURAS

FIGURAS

Figura 1: Polioxi-alquenos	07
Figura 2: VO(salen) ancorado ao LI	30
Figura 3: Líquidos iônicos Quirais sintetizados na atualidade	42
Figura 4: 1-butil-imidazol.	46
Figura 5: Mentol e borneol.	46
Figura 6: Líquidos iônicos quirais propostos.	46
Figura 7: Espectro de RMN ^1H para o composto (10) de δ 0,00 a δ 3,00.	50
Figura 8: Espectro de RMN ^1H para o composto (10) a partir de δ 3,00.	51
Figura 9: Espectro de RMN ^{13}C para o composto (10).	51
Figura 10: Espectro de RMN ^1H para o composto (4) de δ 0,00 a δ 3,00.	53
Figura 11: Espectro de RMN ^1H para o composto (4) de δ 3,00 a δ 11,00.	53
Figura 12: Espectro de RMN ^{13}C para o composto (4).	54
Figura 13: Espectro de RMN ^1H para o composto (5) de δ 0,00 a δ 3,00.	56
Figura 14: Espectro de RMN ^1H para o composto (5) de δ 4,00 a δ 10,00.	56
Figura 15: Espectro de RMN ^{13}C para o composto (5).	57
Figura 16: Espectro de RMN ^1H para o composto (6) de δ 0,00 a δ 3,00.	58
Figura 17: Espectro de RMN ^1H para o composto (6) de δ 3,00 a δ 9,00.	58
Figura 18: LIQs baseados no (-)-mentol discriminados na literatura.	59
Figura 19: Espectro de RMN ^1H para o composto (12).	61
Figura 20: Espectro de RMN ^{13}C para o composto (12).	61
Figura 21: Espectro de RMN ^1H para o composto (7).	62
Figura 22: Espectro de RMN ^{13}C para o composto (7).	63
Figura 23: Espectro de RMN ^1H para o composto (8).	64
Figura 24: Espectro de RMN ^{13}C para o composto (8) de 10,0 a 50,0 ppm.	65
Figura 25: Espectro de RMN ^{13}C para o composto (8) de 50,0 a 200,0 ppm.	66
Figura 26: Espectro de RMN ^1H para o composto (9).	67
Figura 27: N-metilpirrolidina.	69
Figura 28: Líquidos iônicos quirais propostos para o núcleo pirrolidínico.	69

Figura 29: Espectro de RMN ¹ H para o composto (14) de δ 0,95 a δ 2,00.	72
Figura 30: Espectro de RMN ¹ H para o composto (14) de δ 3,00 a δ 7,60.	72
Figura 31: Espectro de RMN ¹³ C para o composto (14) de 0,0 a 50,0 ppm.	73
Figura 32: Espectro de RMN ¹³ C para o composto (14) de 75,0 a 170,0 ppm.	73
Figura 33: Espectro de RMN ¹ H para o composto (15) de δ 0,90 a δ 2,05.	74
Figura 34: Espectro de RMN ¹ H para o composto (15) de δ 3,00 a δ 5,00.	75
Figura 35: Espectro de RMN ¹ H para o composto (16) de δ 0,90 a δ 2,05.	76
Figura 36: Espectro de RMN ¹ H para o composto (16) de δ 3,00 a δ 7,60.	76
Figura 37: Espectro de RMN ¹ H para o composto (17).	78
Figura 38: Espectro de RMN ¹³ C para o composto (17).	79
Figura 39: Espectro de RMN ¹ H para o composto (18).	80
Figura 40: Espectro de RMN ¹³ C para o composto (18) de 10,0 a 50,0 ppm.	80
Figura 41: Espectro de RMN ¹³ C para o composto (18) de 50,0 a 200,0 ppm.	81
Figura 42: Espectro de RMN ¹ H para o composto (19).	82
Figura 43: Espectro de RMN ¹³ C para o composto (19) de 0,00 a 200,0 ppm.	83
Figura 44: Propostas de outros LIQ's.	85
Figura 45: Aldeídos usados nas reações de Passerini.	89
Figura 46: Isocianetos usados nas reações de Passerini.	89
Figura 47: Termogramas de TG para alguns LIQs sintetizados.	99
Figura 48: Curvas de TG para os LIQ's.	100
Figura 49: Interação Matriz/LIQ's, relação de perda de massa.	102
Figura 50: Curvas de DSC para os LIQ's.	105
Figura 51: Curvas de DCS para PMMA/LIQ's.	106
Figura 52: Filmes produzidos com os LIQ's.	108

TABELAS

Tabela 1: Solubilidade de LIs em água	13
Tabela 2: Propriedades físicas dos líquidos iônicos	14
Tabela 3: Líquidos iônicos com núcleo imidazólico.	48
Tabela 4: Rendimentos dos líquidos iônicos a base de imidazol.	68
Tabela 5: Líquidos iônicos com núcleo imidazólico.	70
Tabela 6: Rendimentos dos líquidos iônicos a base de Pirrolidina.	84
Tabela 7: Reações de Passerini em LIQ's.	91
Tabela 8: Reações de Passerini, PF e rotação óptica.	92
Tabela 9: Temperaturas de decomposição (amebim/amempir).	101
Tabela 10: Temperaturas de decomposição (abobim/abompir).	103
Tabela 11: Resultados de Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial.	107
Tabela 12: Reações de Passerini em LIQ's.	119

INTRODUÇÃO

A QUÍMICA VERDE E A UTILIZAÇÃO DE SOLVENTES ALTERNATIVOS

Atualmente, há uma grande preocupação com o uso de solventes orgânicos, principalmente devido aos problemas tanto ambientais como de saúde humana que estes podem acarretar. Com base nestas preocupações, estuda-se amplamente a substituição destes por solventes que sejam menos agressivos ao meio-ambiente e à saúde dos pesquisadores, assim como dos trabalhadores da indústria química, por exemplo.

Dentro deste quadro de estudos, a Química Verde (ou Green Chemistry) procura algumas alternativas viáveis para a substituição dos solventes orgânicos tradicionais, visando à viabilidade de reações orgânicas (inclusive aquelas que possuem resultados inexpressivos ou inexistentes em solventes orgânicos), economia de materiais, régio - e estereosseletividades, reutilização e redução nos problemas causados no ambiente e na saúde humana.

Dentre as propostas expostas até então, as alternativas ao uso de solventes orgânicos tradicionais são o uso de água, polietilenoglicol (PEG), fluidos supercríticos e líquidos iônicos,¹ além de reações realizadas na ausência de solventes.

Das alternativas apresentadas acima, a que temos interesse é o uso de líquidos iônicos, principalmente os de características quirais. Iremos expor um breve resumo sobre as demais alternativas expostas, apresentando as suas principais características, antes de entrarmos em nosso tema principal.

Há atualmente uma grande quantidade de estudos visando à substituição de solventes orgânicos por solventes alternativos, inclusive que possam influenciar na quiralidade dos produtos a serem obtidos.

SOLVENTE AQUOSO

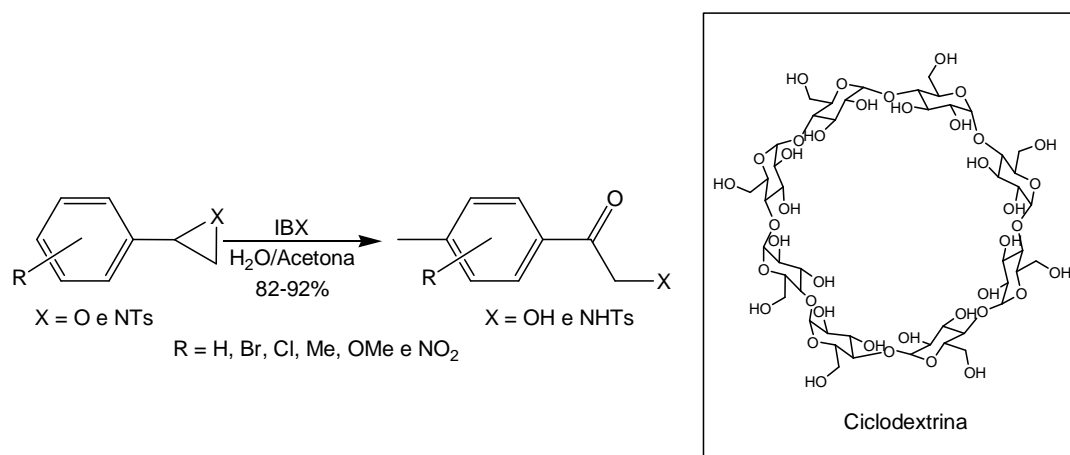
Por ser classificada como solvente universal, a água vem sendo estudada como solvente em reações orgânicas.² Outros fatores que influenciam na sua utilização são seus custos, disponibilidade, segurança e impacto ambiental.

¹ Andrade, C. Z. K.; Alves, L. M. *Curr. Org. Chem.* **2005**, 9, 195.

² a) Li, C. J. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2023. b) Lindström, U. M. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2751.

Seria inconcebível em uma química que preconiza a redução no uso de solventes que podem provocar danos tanto ao meio ambiente como ao ser humano não haver estudos que visem à utilização de água para esta finalidade. Há um grande número de trabalhos nesta área, envolvendo vários processos químicos.²

Um exemplo interessante é a clivagem oxidativa de complexos de aziridina/ β -ciclodextrina-epóxido com IBX, usando-se 1 mmol do composto em 2 mL de dimetilcetona.³ Os rendimentos apresentados foram bastante altos, mesmo depois de feita coluna cromatográfica, e sendo também reportada como a primeira reação de aziridinas tendo como produto α -aminocetonas em apenas uma etapa (Esquema 1).

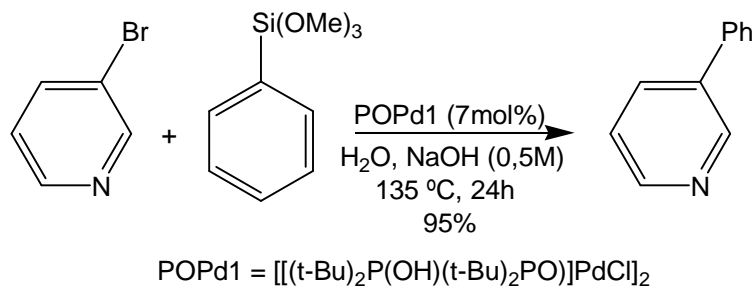


Esquema 1: Síntese de α -aminocetonas em água.

Reação de acoplamento cruzada também foi material de estudo de reações orgânicas em água. Wolf e Lerebours⁴ demonstraram que a reação entre arilsiloxanos e haletos de arila, catalisadas por paládio-fosfônio, apresentam excelentes resultados em água (Esquema 2).

³ Surendra, K.; Krishnaveni, N. S.; Reddy, M. A.; Nageswar, Y. V. D.; Rao, K. R. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9119.

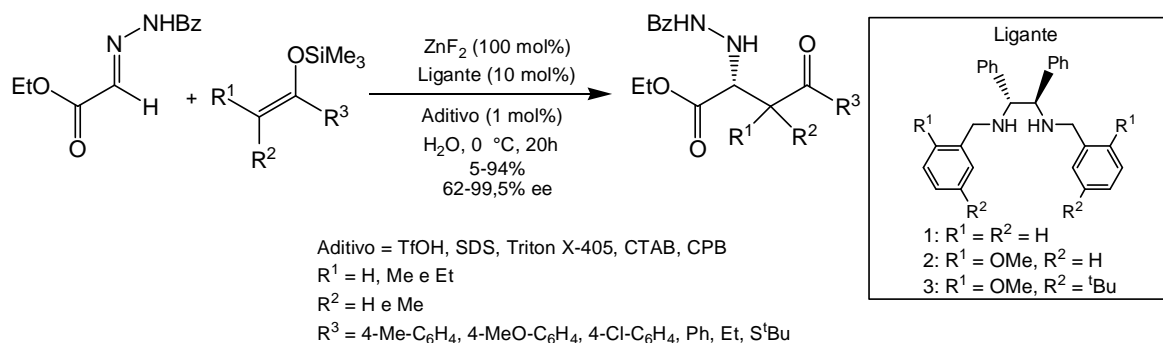
⁴ Wolf, C.; Lerebours, R. *Org. Lett.* **2004**, 6, 1147.



Esquema 2: Acoplamento cruzado entre arilsiloxanos e haletos de arila.

Uma grande variedade de haletos de arila e arilsiloxanos foram utilizados, tendo-se grande sucesso nos resultados deste tipo de reação, sendo que seu mecanismo se encontra ainda sob investigação.

Kobayashi *et al.*⁵ estudaram reações de Mannich em água, analisando principalmente suas características enantiosseletivas e diastereosseletivas (Esquema 3). A reação de Mannich assimétrica em água contou com o auxílio de um aditivo e um grupo de catalisadores, que possuem estrutura geral apresentada no Esquema 3.



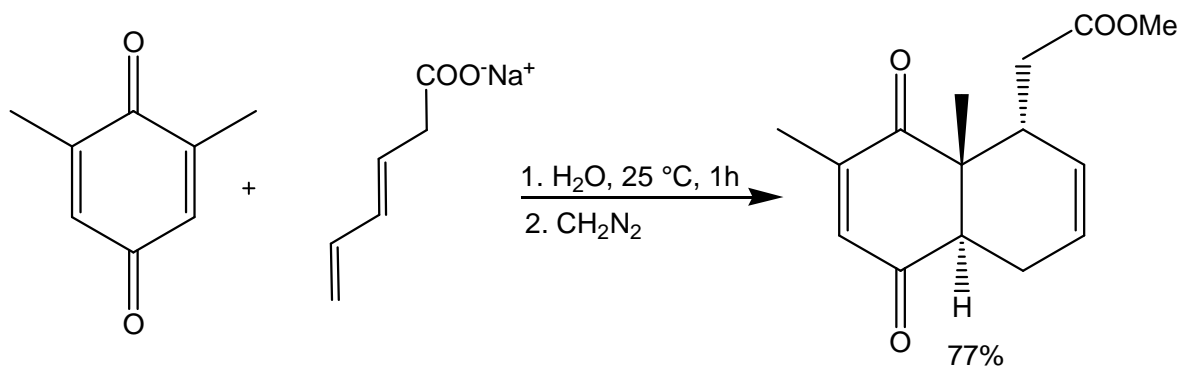
Esquema 3: Reações do tipo Mannich em água.

O processo foi classificado pelo próprio autor como eficiente, sendo o catalisador de importância fundamental para o desenvolvimento dos resultados apresentados.

Um tipo de reação muito conhecido dos químicos orgânicos, devido às suas características regio - e estereosseletivas, assim como por sua simplicidade

⁵ Hamada, T.; Manabe, K.; Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7768.

mecanística, também foi abordada utilizando-se como solvente a água. Grieco *et al.*⁶ analisaram os resultados da reação intermolecular de Diels-Alder (Esquema 4) em água, com resultados obtidos em poucas horas e sob condições de temperatura ambiente, com rendimentos classificados de “bom a excelente”.



Esquema 4: Reação de Diels-Alder em água.

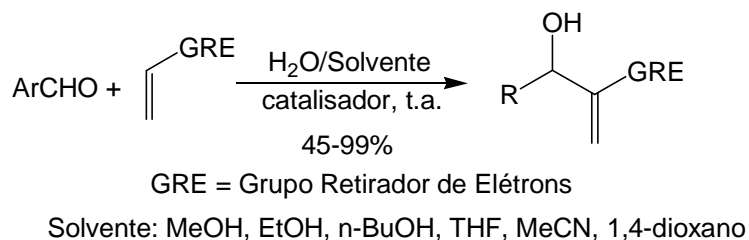
Rideout e Breslow⁷ também investigaram o uso de água em reações de Diels-Alder, analisando-se principalmente a variação da velocidade de reação com a troca de solventes orgânicos por água, demonstrando que a reação se tornou mais rápida em água. Pela data de publicação destes dois trabalhos (1983 e 1980, respectivamente), observa-se que estudos visando ao uso de solventes alternativos em reações orgânicas vêm sendo desenvolvidos há, no mínimo, duas décadas, não se caracterizando, desta forma, em um modismo atual.

Dando continuidade aos exemplos de reações que foram estudadas em água, temos um exemplo de reação de Baylis-Hillman, no qual Tang *et al.*⁸ demonstraram a obtenção de altos rendimentos, que podem ser um grande auxílio nas reações deste tipo (Esquema 5).

⁶ Grieco, P. A.; Yoshida, K.; Garner, P. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3137.

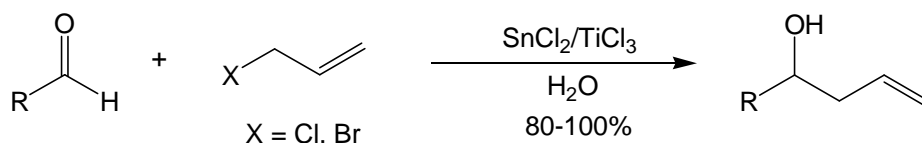
⁷ Rideout, D. C.; Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7816.

⁸ Cai, J.; Zhou, Z.; Zhao, G.; Tang, C. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4723.



Esquema 5: Reações de Baylis-Hillman em água.

Finalizando esta pequena abordagem sobre o uso de água como solvente, temos o exemplo de alilações mediadas por $\text{SnCl}_2/\text{TiCl}_3$. Liu *et al.*⁹ analisaram reações de Barbier, entre aldeídos e haletos de alila, com boa eficiência, sob condições catalíticas de ácido de Lewis (Esquema 6).



Esquema 6: Alilação em água.

Há ainda uma enorme quantidade de trabalhos envolvendo o uso de água em substituição aos solventes orgânicos convencionais,² mas como não é objeto de estudo deste trabalho, apenas alguns exemplos foram ilustrados.

POLIETILENOGLICOL

Polímeros suporte são usados em química orgânica há um bom tempo, devido à sua aplicação em química combinatória. Nos últimos anos, os polímeros solúveis têm ganhado espaço em reações químicas em superação aos polímeros insolúveis, principalmente devido aos problemas apresentados pelos últimos, no tocante à geração de biblioteca paralela de produtos. Dentre os polímeros solúveis estudados e aplicados em síntese orgânica, merece grande destaque o Polietileno Glicol (PEG), polímero de cadeia linear formado a partir do óxido de etileno. O PEG, na verdade, está inserido em um grupo de polímeros de peso molecular menor que 20.000 Daltons, grupo este que é representado pelo Polietileno Glicol,

⁹ Guo, Q.-X.; Tan, X.-H.; Shen, B.; Deng, W.; Zhao, H.; Liu, L. *Org. Lett.* **2003**, 5, 1833.

Óxido de Polietileno (PEO), Polioxietileno (POE) e Polioxirano. O baixo peso molecular lhe atribui, à temperatura ambiente, o estado físico líquido (ou graxa). Outra importante característica do PEG é a ausência de ligações cruzadas entre suas moléculas (Figura 1).

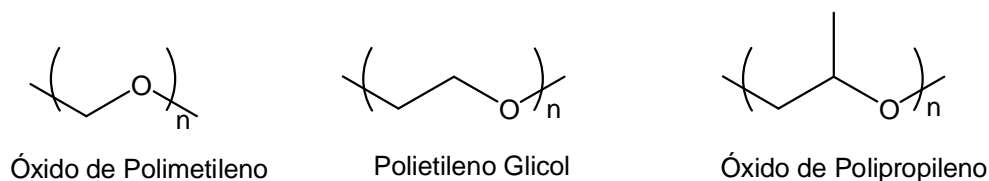
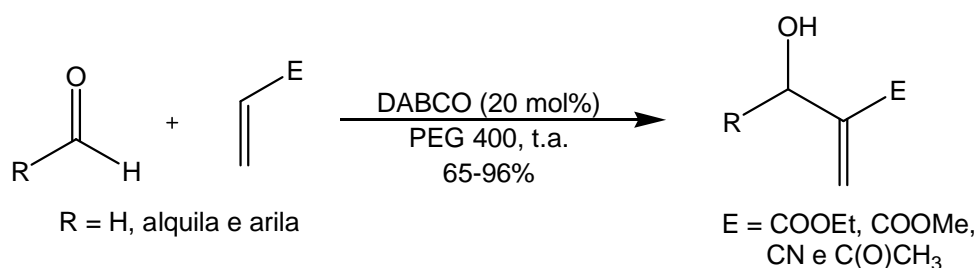


Figura 1: Polioxi-alquenos

Vários processos químicos envolvem o uso de PEG, dos quais veremos mais adiante alguns exemplos. Para um estudo mais detalhado, sugere-se uma leitura do trabalho de Janda e colaboradores.¹⁰

Chandrasekhar *et al.*¹¹ demonstraram o bom uso de PEG como um meio rápido e reciclável para a reação de Baylis-Hillman. Como catalisador da reação, fez-se uso de DABCO. Os rendimentos foram bem altos e observou-se que, além da reciclagem do PEG, o DABCO também foi reciclado (Esquema 7).



Esquema 7: Reação de Baylis-Hillman catalisada por DABCO em PEG.

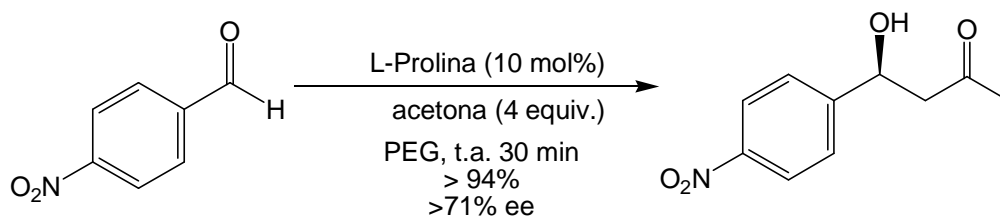
Os mesmo autores¹² também reportaram o uso de PEG em reações assimétricas de aldóis catalisadas por prolina. A reação foi feita entre vários aldeídos e cetonas, e os rendimentos e excessos enantioméricos são comparáveis aos obtidos com outros solventes. Observou-se que o PEG é um bom e

¹⁰ Janda, K. D.; Dickerson, T. J.; Reed, N. N. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3325.

¹¹ Chandrasekhar, S.; Narsihmulu, Ch.; Saritha, B.; Sultana, S. S. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5865.

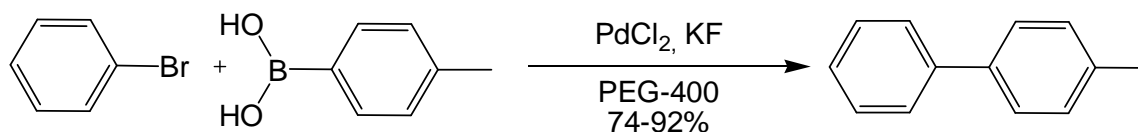
¹² Chandrasekhar, S.; Narsihmulu, Ch.; Saritha, B.; Sultana, S. S. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4581.

reutilizável suporte para este tipo de reação. O solvente foi reutilizado por mais de dez vezes e os rendimentos foram muito bons (Esquema 8).



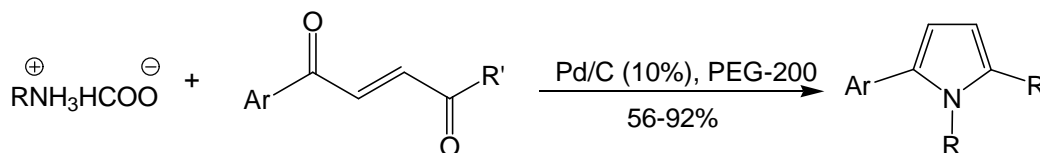
Esquema 8: Reação assimétrica de aldol em PEG.

Namboodiri e Varma¹³ usaram PEG como solvente em acoplamento cruzado de Suzuki, sendo este acoplamento acelerado pelo uso de irradiação por microondas. O seu uso é baseado em suas características principais, seu baixo custo e não-toxicidade, o que o torna um solvente de interessantes características dentro da química verde (Esquema 9).



Esquema 9: Acoplamento cruzado de Suzuki em PEG.

Um uso interessante do PEG foi explorado por Rao *et al.*¹⁴ que sintetizaram poliarilpirróis, utilizando irradiação por microondas, a partir de 2-butenos e 2-butil-1,4-dionas (Esquema 10). O mecanismo envolve inicialmente a redução da enediona em 1,4-diona, com subsequente aminação-ciclização, via amônia gerada *in situ*.



Esquema 10: Síntese de poliarilpirróis em PEG.

¹³ Namboodiri, V. V.; Varma, R. S. *Green Chem.* **2001**, 3, 146.

¹⁴ Rao, H. S. R.; Jothilingam, S.; Scheeren, H. W. *Tetrahedron* **2004**, 60, 1625.

Vários pirróis aril substituídos foram sintetizados pelo procedimento exposto anteriormente. Vários outros processos orgânicos reacionais estão sendo conduzidos em PEG¹, o que abre um grande leque de possibilidades em Química Verde.

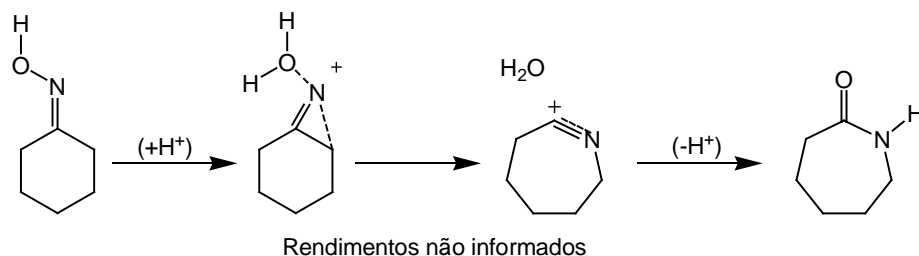
FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Os fluidos supercríticos (ou FSCs) são também, na atualidade, uma alternativa aos solventes orgânicos envolvidos em reações químicas. São substâncias que possuem propriedades que se situam entre as fases líquida e gasosa, a uma temperatura e pressão críticas. Têm como principais vantagens a baixa toxicidade, a inércia em relação aos reagentes e a sua fácil remoção, entre outras. Porém as condições reacionais mudam drasticamente em um ambiente supercrítico. Além disso, uma desvantagem do método é a necessidade de aparelhagem especializada e cara para se obter as condições críticas para o processo. Os FSCs podem permitir controle de fase, dissolução de reagentes e precipitação de produtos. Tem-se o desenvolvimento recente de catálise homogênea em FSCs, sendo o principal fluido supercrítico utilizado o CO₂sc (supercrítico, 31,1 °C e 73 atm). A maior parte dos trabalhos é desenvolvida neste fluido, apesar de existirem trabalhos usando outros FSCs. Para melhor esclarecimento, sugere-se como leitura o trabalho de Noyori *et al.*¹⁵

Um outro trabalho interessante apresenta o rearranjo de Beckmann em água supercrítica (H₂Osc, 374 °C e 218 atm).¹⁶ Para tanto, rearranjou-se a oxima da ciclohexanona a ϵ -caprolactama (Esquema 11), e os resultados teóricos foram bastante promissores, o que gera novas oportunidades na área.

¹⁵ a) Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 475. b) Rayner, C. H. *Org. Proc. Research Devel.* **2007**, 11, 121.

¹⁶ Boero, M.; Ikeshoji, T.; Liew, C. C.; Terakura, K.; Parrinello, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6280.

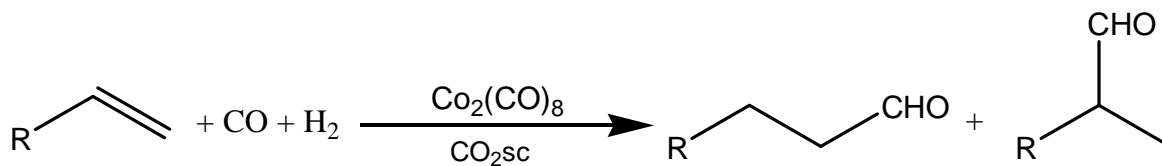


Esquema 11: Rearranjo de Beckmann em H₂Osc.

A hidrogenação do dicobalto octacarbonil¹⁷ foi estudada em CO₂sc, devido, principalmente, às características deste, que compreendem difusão controlada de gases com líquidos ou sólidos e separação entre catalisadores e produtos por variação de pressão e/ou energia. O estudo também envolveu a análise de entalpia e entropia do processo e os resultados foram bem satisfatórios.

O mesmo grupo responsável por este estudo estudou a hidroformilação do propileno em CO₂sc.¹⁸ Envolveram-se estudos de RMN à alta pressão *in situ* de reações de hidroformilação do propileno catalisadas por cobalto. Observou-se que em CO₂sc, o processo não apresenta os problemas, principalmente de miscibilidade, apresentados em solventes orgânicos convencionais e que a etapa de hidroformilação da olefina é mais veloz.¹⁷

A mesma hidroformilação do propileno foi estudada em CO₂sc por Guo e Akgerman,¹⁹ para analisar os benefícios a serem obtidos pelo uso de CO₂sc como solvente em catálise homogênea na reação de hidroformilação (Esquema 12). Usou-se como catalisador, neste exemplo, o Co₂(CO)₈.



Esquema 12: Hidroformilação.

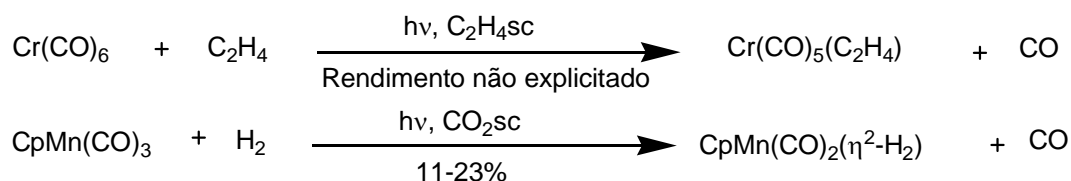
¹⁷ Rathke, J. W.; Klingler, R. J.; Krause, T. R. *Organometallics* **1992**, *11*, 585.

¹⁸ Rathke, J. W.; Klingler, R. J.; Krause, T. R. *Organometallics* **1991**, *10*, 1350.

¹⁹ Guo, Y.; Akgerman, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 4581.

Os resultados apresentados foram interessantes, sendo a energia de ativação da reação em CO_2sc comparável a de reações do mesmo tipo realizadas em solventes orgânicos convencionais. Observou-se, também, que tanto a temperatura quanto a pressão influenciam na seletividade da reação.

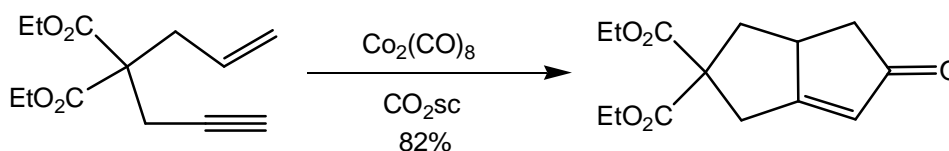
Poliakoff *et al.*²⁰ estudaram a síntese de complexos de cromo e manganês em $\text{C}_2\text{H}_4\text{sc}$ e CO_2sc , respectivamente (Esquema 13).



Esquema 13: Síntese de complexos de Cr e Mn em FSCs.

O principal objetivo do trabalho foi elucidar a formação dos complexos em fluido supercrítico e desenvolver parâmetros do processo sintético neste meio. Como resultado mais importante, ficou demonstrada a capacidade de se desenvolver processos sintéticos sob total ausência de solventes orgânicos. No entanto, os rendimentos obtidos no segundo caso foram baixos.

Outro exemplo interessante foi apresentado por Jeong *et al.*²¹ Trata-se da ciclização intramolecular de alquinos com alquenos, conhecida como reação de Pauson-Khand (Esquema 14).



Esquema 14: Reação de Pauson-Khand em SCF.

Observa-se que há limitações no desenvolvimento desta reação, principalmente as dificuldades operacionais, como remoção do catalisador e do solvente do meio homogêneo reacional. Em CO_2sc , observou-se uma melhora na

²⁰ Poliakoff, M.; Banister, J. A.; Lee, P. D. *Organometallics* **1995**, *14*, 3876.

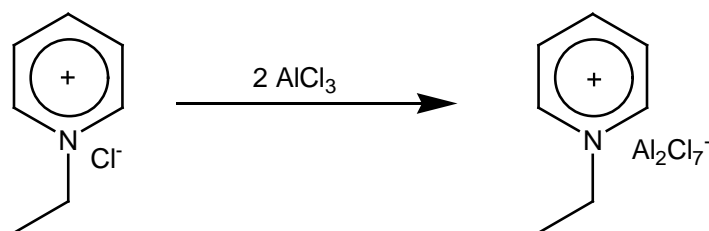
²¹ Jeong, N.; Hwang, S. H.; Lee, Y. W.; Lim, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10549.

eficiência reacional, otimizando-se o processo. Foram estudadas tanto as reações intra como intermoleculares em CO_2sc .

LÍQUIDOS IÔNICOS

Das possibilidades que envolvem a substituição de solventes orgânicos comuns por alternativas ditas “verdes”, uma proposta que vem sendo estudada e aplicada com bastante ênfase é a dos Líquidos Iônicos (LIs). Isso se deve principalmente às suas características físico-químicas, que permitem seu uso em temperatura ambiente, pressão ambiente, sendo também de fácil manipulação.

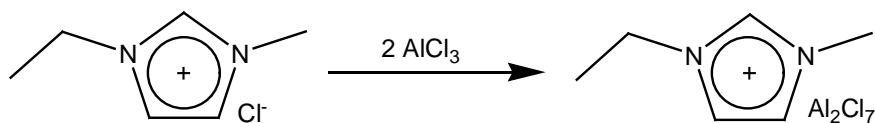
Os líquidos com propriedades iônicas não são proposta nova em química, sendo utilizados pelo menos desde a década de 1940, para fins mais diversos, como, por exemplo, a eletroquímica. Estes primeiros líquidos iônicos foram sintetizados a partir de cloreto de alquilpiridínio e AlCl_3 (Esquema 15).



Esquema 15: Líquido iônico de cloroaluminato de etilpiridínio.

Em meados da década de 1980, começou o uso de sais de 1,3-dialquilimidazólio para produção de líquidos iônicos, recebendo grande aplicação em várias áreas da química, como solventes, inclusive para análises espectroscópicas, catalisadores, eletroquímica, etc (Esquema 16).^{22, 25, 57}

²² a) Consorti, C. S.; Souza, R. S.; Dupont, J. *Quím. Nova* **2004**, *24*, 830. b) Miao, W.; Chan, T. H. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 897. c) Parvulescu, V. I.; Hardacre, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615. c) Hardacre, C.; *Am. Rev. Mater Res.* **2005**, *35*, 9. d) Scott, J. L.; Chowdhury, S.; Mohan, R. S. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2363. e) Wilkey, J. S.; *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley, **2003**.



Esquema 16: Líquido iônico de cloroaluminato de 1,3-dialquilimidazólio.

Os líquidos iônicos contendo misturas ternárias começaram a ser estudados na década de 1990, líquidos estes com variação interessante de suas propriedades físico-químicas. Um interessante estudo sobre as propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas de líquidos iônicos foi feito por Huddleston *et al.*²³ Os líquidos iônicos mais utilizados são o hexafluorofosfato de N-butil-N'-metil-imidazol ([bmim]PF₆) e o tetrafluoroborato de N-butil-N'-metil-imidazol ([bmim]BF₄). Outras variantes destes líquidos iônicos são utilizadas, em geral, alterando-se as cadeias laterais do imidazol por grupos como metila, propila, decila, etc.

As propriedades físico-químicas são as principais características que tornam os líquidos iônicos a base de estudos em reações orgânicas, tanto como solventes como catalisadores. Uma dessas características interessantes é a baixa pressão de vapor apresentada por estes compostos, o que os torna pouco voláteis e de fácil recuperação, o que facilita a sua reutilização.

Um trabalho interessante foi feito por Alfassi *et al.*²⁴ no qual determina-se a solubilidade de líquidos iônicos em água, por espectrometria de massa por ionização por eletrospray, com resultados bastante interessantes (Tabela 1). Foi observada uma maior solubilidade do [bmim]PF₆ com relação aos demais LIs investigados.

Tabela 1: Solubilidade de LIs em Água.²⁴

Líquido iônico	Solubilidade (g/L)	Solubilidade (mol/L)
[bmim]PF ₆	18,6±0,7	(6,5±0,3)×10 ⁻²
MeBu ₃ NNTf ₂	0,70±0,08	(1,46±0,16)×10 ⁻³
MeBuPyrNTf ₂	6,0±0,5	(1,42±0,12)×10 ⁻²

²³ Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reicherf, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D. *Green Chem.* **2001**, 3, 156.

²⁴ Alfassi, Z. B.; Huie, R. E.; Milman, B. L.; Neta, P. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 377, 159.

As propriedades de diferentes líquidos iônicos sintetizados foram comparadas e os dados são apresentados na Tabela 2. Estes dados são interessantes, pois oferecem uma boa comparação entre os líquidos iônicos sintetizados, suas propriedades físico-químicas e miscibilidade em solventes orgânicos. Observa-se uma grande influência da estrutura e do contraíon na viscosidade dos líquidos iônicos estudados, sendo este um fator a ser considerado quando da aplicação dos LIs como solventes.

Tabela 2: Propriedades Físicas de Alguns Líquidos Iônicos.²⁴

Líquido iônico	ρ (g/mL)	Visc. (mPa/s)	Solubilidade em solventes comuns				
			H ₂ O	Et ₂ O	EtOH	Acetona	Hexano
[C ₂ CNmim]BF ₄	2,15	65,5	miscível	imiscível	miscível	miscível	imiscível
[C ₃ CNmim]BF ₄	1,87	230	miscível	imiscível	imiscível	miscível	imiscível
[C ₄ CNmim]Cl	1,61	5222	miscível	imiscível	miscível	imiscível	imiscível
[C ₄ CNmim]PF ₆	1,99	2181	miscível*	imiscível	imiscível	miscível	imiscível
[C ₄ CNmim]BF ₄	1,71	552,9	miscível	imiscível	imiscível	miscível	imiscível
[C ₄ mim]PF ₆	1,37	320,3	miscível*	imiscível	miscível*	miscível	imiscível
[C ₄ mim]BF ₄	1,14	115,2	miscível	imiscível	imiscível	miscível	imiscível

* Parcialmente miscível.

Os líquidos iônicos tendem a não se cristalizar com facilidade, ficando em forma meta-estável líquida. São também estáveis à temperatura ambiente, ao ar e à água, fatores estes que podem ser obtidos pela introdução de íons, como o BF₄⁻ e o PF₆⁻.^{21,25}

Uma outra propriedade interessante dos líquidos iônicos é a separação de misturas de reações, como catalisadores e produtos obtidos, o que não ocorre facilmente em presença de solventes orgânicos.²² Devido a este fator, os líquidos iônicos podem ser utilizados na imobilização de catalisadores.

Porém, um fator muito importante na química dos líquidos iônicos é sua reciclagem ou reutilização. A literatura apresenta vários exemplos de uso e re-uso de líquidos iônicos, inclusive em quantidades de reutilização elevadas, o que os

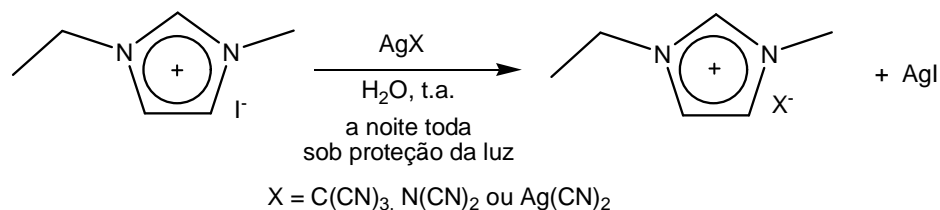
²⁵ Dupont, J.; Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.

torna bons solventes verdes. Possuem, desta forma, grandes vantagens sobre os solventes orgânicos, sendo utilizados em várias áreas de pesquisa química, que vão desde a farmacêutica até a nanotecnologia.²⁶

Há, no entanto, fatores que pesam contra o uso de líquidos iônicos, entre os quais o seu alto custo em comparação com solventes orgânicos. Outros fatores desfavoráveis aos líquidos iônicos são sua alta viscosidade em comparação aos solventes orgânicos e que os estudos envolvendo sua toxicidade não possuem resultados muito claros quanto a possíveis danos ao ser humano.

PREPARAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS

Há vários processos de preparação de líquidos iônicos, dos quais alguns serão expostos de forma sucinta. Yoshida *et al.*²⁷ relataram a obtenção de líquidos iônicos contendo grupos nitrila, caracterizando seus resultados e analisando sua estrutura cristalina. Como base para seus líquidos iônicos, fez-se uso do 1-etil-3-metil-imidazol, cujo contraíon foi obtido a partir dos sais de prata $\text{AgC}(\text{CN})_3$ e $\text{AgN}(\text{CN})_2$, protegidos da luz e à t.a., após ser agitado durante a noite (Esquema 17). Os líquidos iônicos preparados apresentaram baixa viscosidade e alta condutividade iônica.



Esquema 17: Preparação de [EMI]C(CN)₃ e [EMI]N(CN)₂.

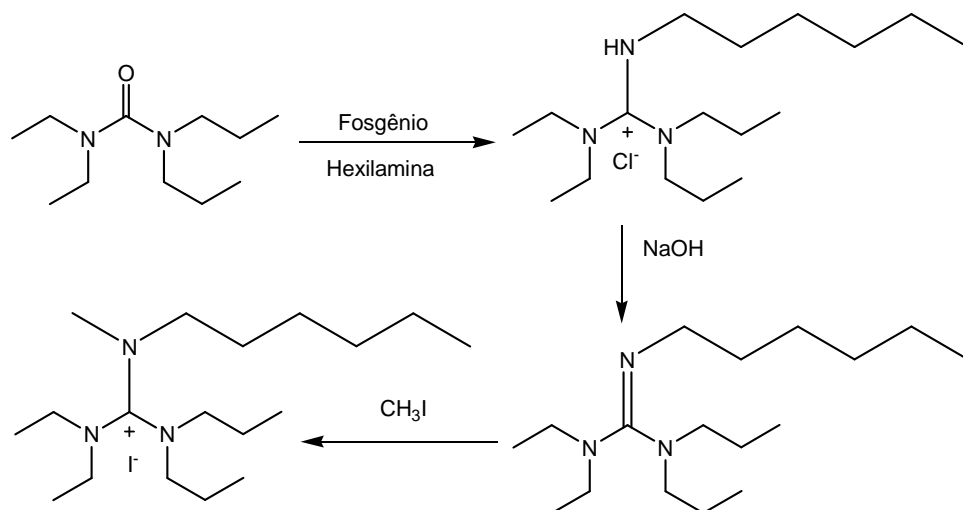
Wang *et al.*²⁸ basearam a síntese de seus líquidos iônicos em sais de guanidínio hexa-alkil substituídos (Esquema 18). Os líquidos iônicos obtidos foram o iodeto de N,N-dimetil-N',N'dipropil-N"-hexil-N"-metilguanidínio (SGI) e o

²⁶ Freemantle, M. *C E N*, **2004**, novembro, 44.

²⁷ Yoshida, Y.; Muroi, K.; Otsuka, A.; Saito, G.; Takahashi, M.; Yoko, T. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1458.

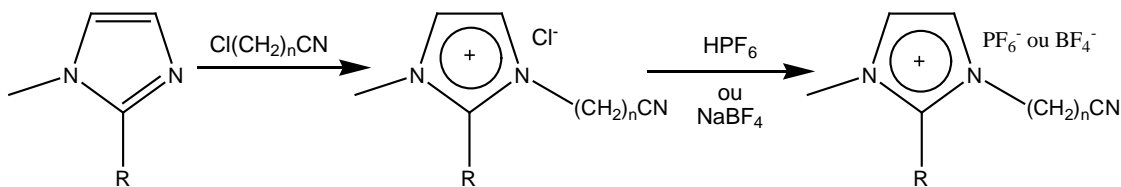
²⁸ Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Kantlehner, W.; Mezger, J.; Stoyanov, E. V.; Scherr, O. *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 73.

tricianometanídio de N,N,N',N'-tetrametil-N'',N''-dipentilguanidínio (SGTM). Estudos realizados com esses líquidos iônicos demonstraram que a viscosidade aumentou com a introdução do ânion tricianometanídeo.



Esquema 18: Síntese do SGI.

Zhao *et al.*²⁹ incorporaram o grupo nitrila aos líquidos iônicos que prepararam, sendo o procedimento semelhante aos já aqui apresentados (Esquema 19).

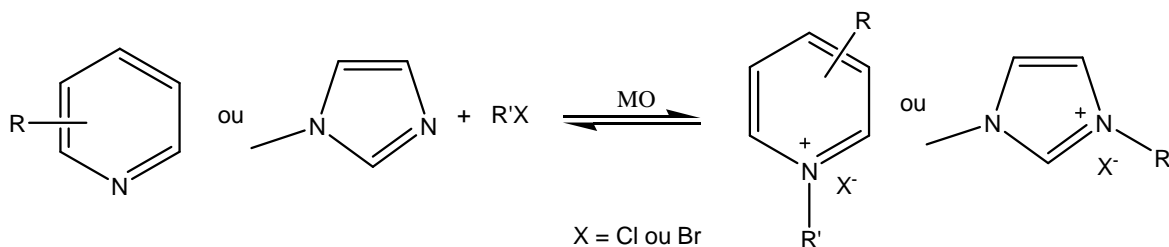


Esquema 19: Síntese de líquidos iônicos incorporando nitrila.

Outras metodologias podem ser aplicadas na síntese de líquidos iônicos. Um exemplo disso é o uso de irradiação por microondas para auxiliar no processo

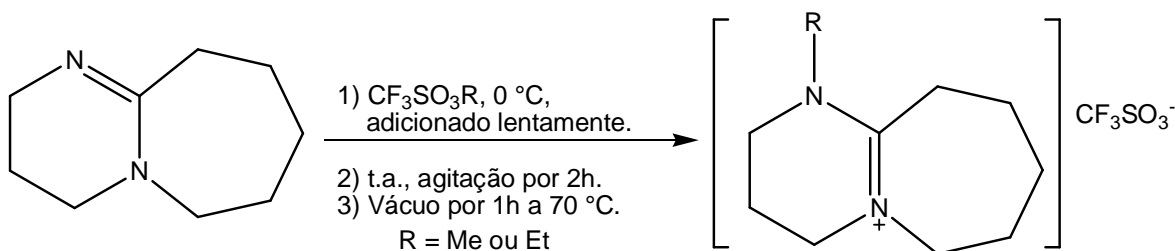
²⁹ Zhao, D.; Fei, Z.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2001**, 43, 2197.

sintético destes,³⁰ o que torna o processo prático, rápido e eficiente, além de estequiométrico (Esquema 20).



Esquema 20: Síntese de líquidos iônicos promovida por microondas.

Kitazume *et al.*³¹ sintetizaram os líquidos iônicos trifluorometanossulfonato de 8-etil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno e trifluorometanossulfonato de 8-metil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno a partir de 8-etil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno (Esquema 21).

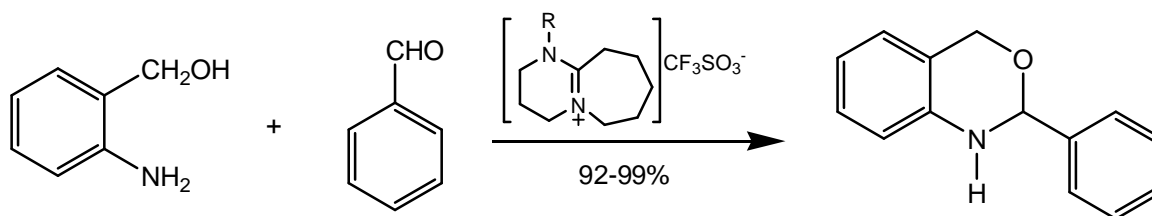


Esquema 21: Síntese de líquidos iônicos proposta por Kitazume *et al.*

Esses líquidos iônicos foram usados em processos de síntese de compostos heterocíclicos (Esquema 22).

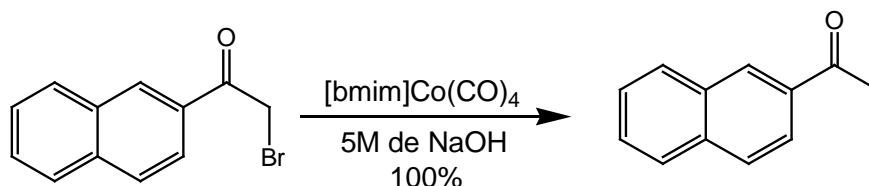
³⁰ a) Khadilkar, B. M.; Rebeiro, G. L. *Org. Process Res. & Dev.* **2002**, 6, 826. b) Thanh, G. V.; Pegot, B.; Loupy, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1112. c) Varma, R. S.; Nambodiri, V. V. *Chem. Commun.*, **2001**, 643.

³¹ Kitazume, T.; Zulfiqar, F.; Tanaka, G. *Green Chem.* **2000**, 2, 133.



Esquema 22: Síntese de compostos heterocíclicos em líquidos iônicos.

Uma outra síntese de líquidos iônicos foi feita por Brown *et al.*³² que sintetizou um líquido iônico de tetracarbonil cobalto 1-butil-3-metilimidazol, $[bmim][Co(CO)_4]$, considerado como um excelente catalisador de debromação (Esquema 23).



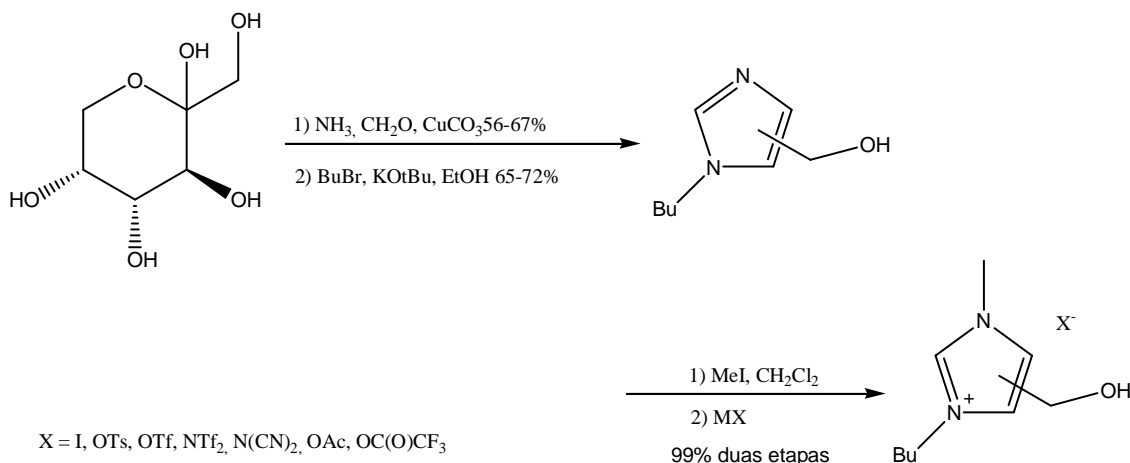
Esquema 23: Reação de hidroformilação em LI.

Um processo sintético interessante foi feito por Handy *et al.*³³ que desenvolveram líquidos iônicos a partir da frutose, como pode ser observado no Esquema 24. Estes foram usados em reações de Heck com iodetos de arila, com bons resultados. Aliás, um bom exemplo de preparação de líquidos iônicos a partir de 20 aminoácidos naturais à temperatura ambiente foi apresentado por Ohno *et al.*³⁴ Neste trabalho, os aminoácidos atuam como contraíons do $[emim]^+$.

³² Brown, R. J. C.; Dyson, P. J.; Ellis, D. J.; Welton, T. *Chem. Commun.* **2001**, 1862.

³³ Handy, S. T.; Okello, M.; Dickenson, G. *Org. Lett.* **2003**, 5, 2513.

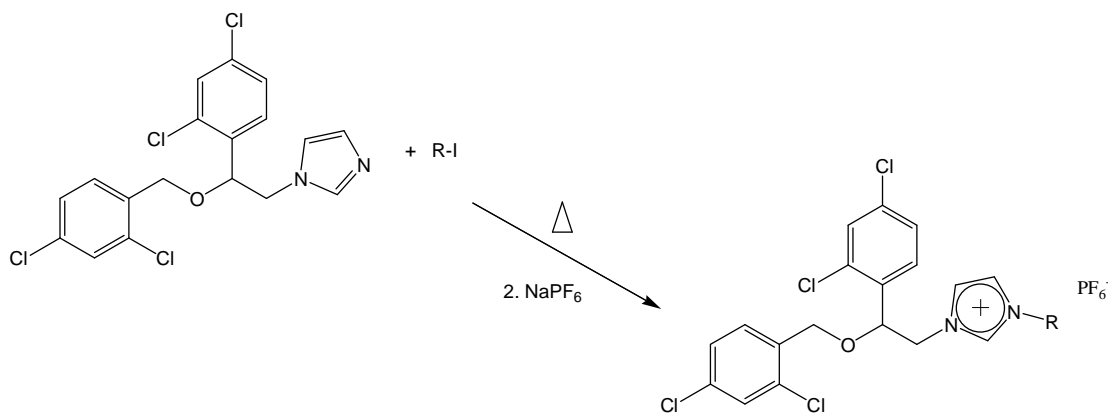
³⁴ Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2398.



Esquema 24: Síntese de líquidos iônicos a partir da frutose.

Seddon *et al.*³⁵ também realizaram um interessante trabalho, com líquidos iônicos produzidos a partir do 1-metil-3-etilimidazólio e tendo como contração um sal de urânio, para obter os hexaclorouranato(IV) de 1-metil-3-etilimidazólio e o tetraclorodioxidouranato(VI) de 1-metil-3-etilimidazólio. Os produtos foram comparáveis em rendimento ao do tetracloroaluminato de 1-metil-3-etilimidazólio.

Davis *et al.*³⁶ e Gadenne *et al.*³⁷ desenvolveram novos líquidos iônicos, o primeiro incorporando cátions derivados da droga miconazol (Esquema 25), e o segundo a partir do ácido canforssulfônico (Esquema 26).

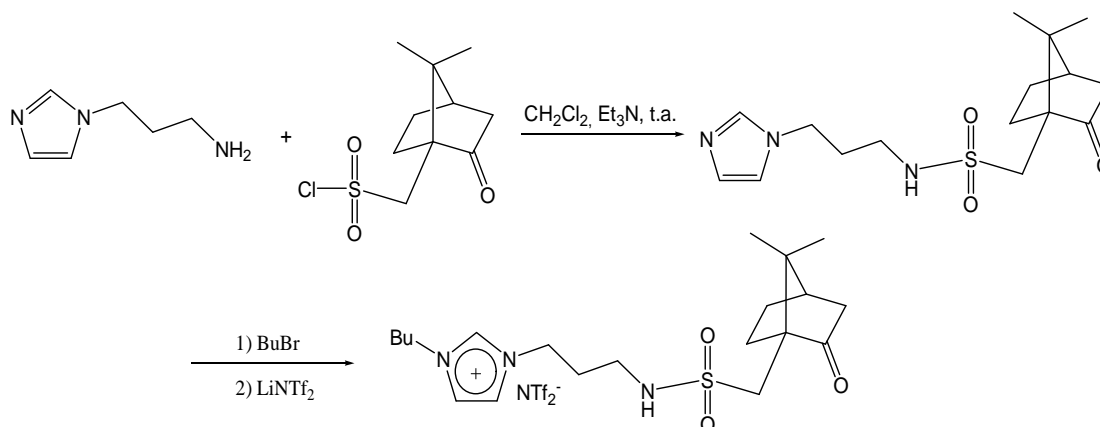


Esquema 25: LI derivado do miconazol.

³⁵ Hitchcock, P. B.; Mohammed, T. J.; Seddon, K. R.; Zora, J. A.; Hussey, C. L.; Ward, E. H. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *113*, L25.

³⁶ Davis, H. J.; Forrester, K. J.; Merrigan, T. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8955.

³⁷ Gadenne, B.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8157.



Esquema 26: LI derivado do ácido canforssulfônico.

Há uma série de outros LIs descritos na literatura que, por razões de espaço, não serão aqui discutidos.³⁸ Uma revisão interessante foi feita por Lin e Vasam³⁹, na qual estudaram os líquidos iônicos baseados no núcleo imidazólico contendo metais, e que representa uma interessante referência a respeito do tema.

APLICAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS

Há na literatura especializada uma infinidade de trabalhos envolvendo o uso de líquidos iônicos, nas mais variadas aplicações, desde solventes de reação até o seu uso como solvente de métodos espectroscópicos.

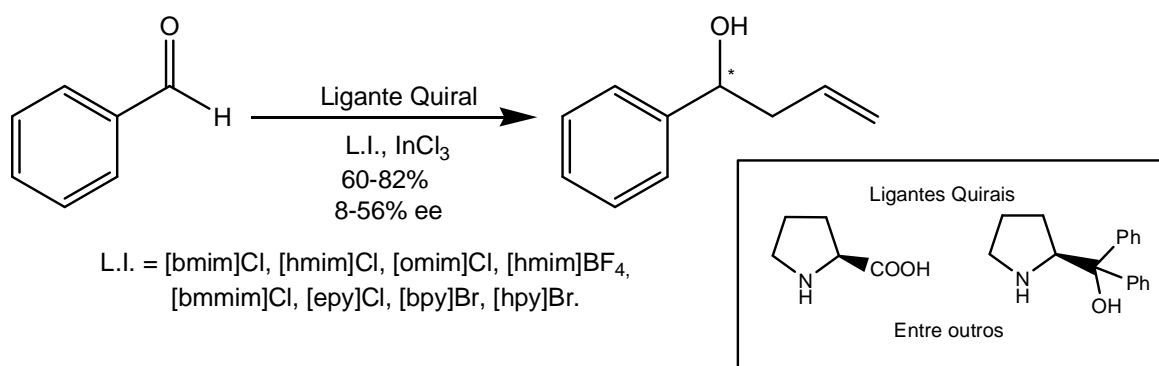
Em reações ou sínteses, tanto orgânicas como inorgânicas, os líquidos iônicos encontram sua principal aplicação, ora como solventes ora como catalisadores. É muito importante salientar que os líquidos iônicos usados como solventes em reações químicas são recuperáveis, por métodos simples, que envolvem o uso de um solvente no qual o produto obtido é solúvel e o líquido iônico não, separando-se, desta forma, o produto obtido do meio reacional. Estes líquidos iônicos são então reativados, normalmente por aquecimento em um

³⁸ Baudequin, C.; Brégeon, D.; Levillain, J.; Cahard, D.; Gaumont, A-C.; Plaquevent, J-C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, 16, 3921.

³⁹ Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3498.

sistema de pressão reduzida, sendo reutilizados novamente em reações químicas. Todos os trabalhos relatados aqui demonstram a capacidade de reutilização dos líquidos iônicos utilizados, em maior ou menor quantidade de reações, fator este que depende do tipo de condições reacionais aplicadas e do tipo de líquido iônico utilizado.

Um exemplo interessante é a alilação enantiosseletiva de aldeídos,⁴⁰ em líquidos iônicos, que são catalisadas por InCl_3 , com resultados que demonstram uma melhor evolução dos ee's envolvidos (Esquema 27).

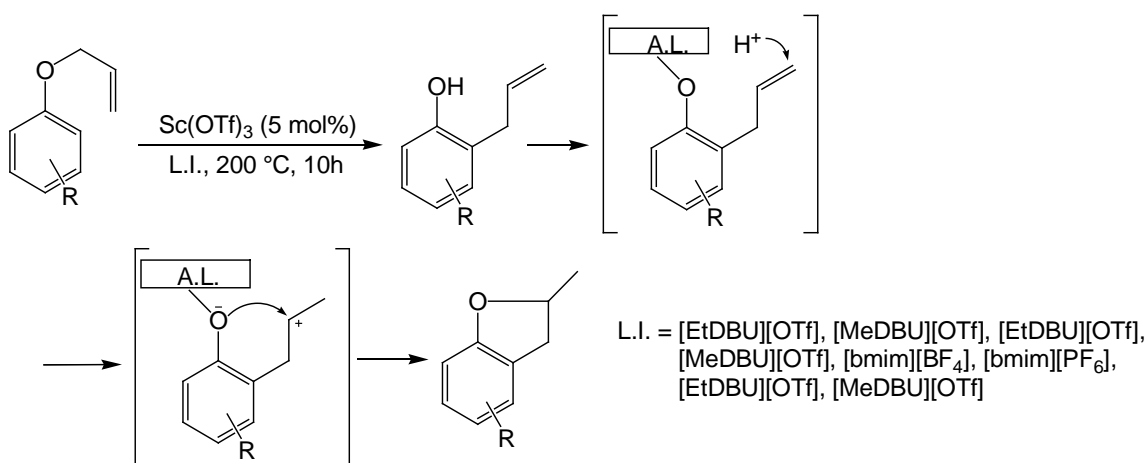


Esquema 27: Alilação de aldeídos em Lis.

Dentre as reações catalisadas por ácido de Lewis em líquidos iônicos, há também o uso de $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, comprovando que esses líquidos iônicos são uma boa alternativa para reações do tipo rearranjo de Claisen (Esquema 28).⁴¹

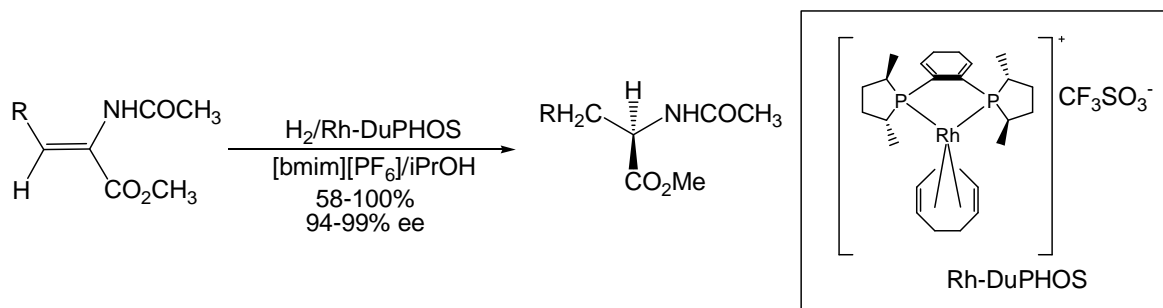
⁴⁰ Lu, J.; Ji, S.-J.; Qian, R.; Chen, J.-P.; Liu, Y.; Loh, T.-P. *Synlett* **2004**, 534.

⁴¹ Zulfiqar, F.; Kitazume, T. *Green Chem.* **2000**, 2, 296.



Esquema 28: Reações catalisadas por Sc(OTf)_3 em LIs.

Um problema do uso de catalisadores refere-se à estabilidade destes ao ar atmosférico, o que, em certos casos, gera a sua degradação, prejudicando os resultados esperados para a reação. Uma solução é encontrar alternativas para estabilização destes catalisadores. Neste processo, entram em cena novamente os líquidos iônicos, que podem atuar na estabilização de catalisadores, como por exemplo o Rh-DuPHOS,⁴² um complexo quiral. Para sua imobilização, foi utilizado o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazol ([bmim]PF₆) em reações de hidrogenação assimétrica, com bons resultados na estabilização do catalisador, sem perda aparente de enantiosseletividade (Esquema 29).

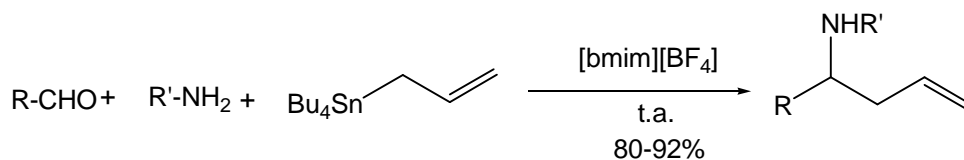


Esquema 29: Hidrogenação assimétrica de enaminas catalisada por Rh-DuPHOS.

⁴² Guernik, S.; Wolfson, A.; Herskowitz, M.; Greenspoon, N.; Geresh, S. *Chem. Commun.* **2001**, 2314.

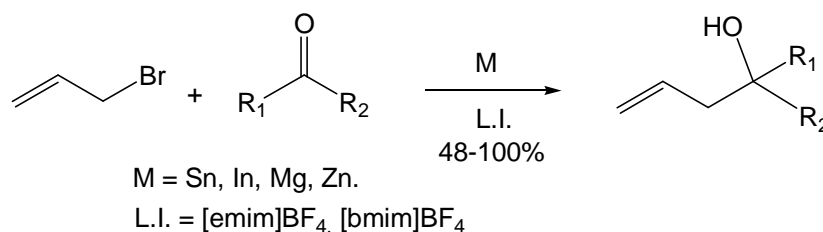
Nas hidrogenações, o uso de líquidos iônicos também foi observado em reações catalisadas por outros complexos de ródio,^{43a} que foram completamente solubilizados em líquidos iônicos, como por exemplo, o [bmim]BF₄ e o [bmim]PF₆, os quais são classificados como bons solventes para este tipo de reação. Outro exemplo de hidrogenação em líquido iônico foi apresentado por Geldbach e Dyson,^{43b} na qual arenos foram hidrogenados em reações catalisadas em líquidos iônicos, principalmente para o benzeno, que é parcialmente solúvel em LI.

A síntese de aminas homoalílicas⁴⁴ também foi testada no líquido iônico [bmim]BF₄, com bons resultados para acoplamento dos três, aldeído, amina e a aliltributilestanana, para produção da amina homoalílica, caracterizando-se pelo fácil manuseio, bons rendimentos e reações limpas (Esquema 30).



Esquema 30: Síntese de aminas homoalílicas em LI.

Reações de compostos carbonilados também foram realizadas em líquidos iônicos, com grande eficiência. Nesse caso, analisou-se a alilação de compostos carbonílicos mediada por metais⁴⁵ (Esquema 31).



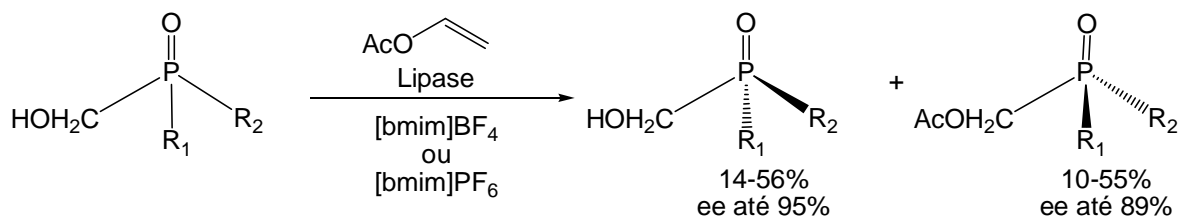
Esquema 31: Alilação de compostos carbonilados em Lis.

⁴³ a) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217. b) Geldbach, T. J.; Dyson, P. J. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3552.

⁴⁴ Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Raju, A. K. *Synthesis* **2003**, 883.

⁴⁵ Law, M. C.; Wong, K.-Y.; Chan, T. H. *Green Chem.* **2002**, *4*, 161.

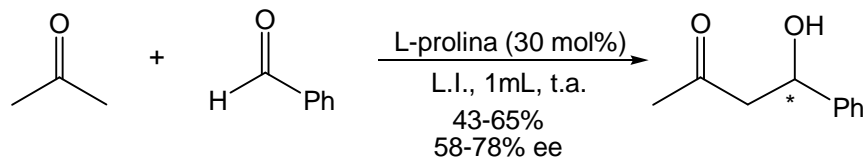
Os líquidos iônicos também foram usados em reações de acetilação catalisadas por enzimas,⁴⁶ no caso a lipase, sendo uma nova proposta, viável, para transformações que envolvem heteroátomos quirais (Esquema 32).



Esquema 32: Reações enzimáticas em LIs.

Reações de aldol catalisadas por prolina também foram testadas em líquidos iônicos, que serviriam de suporte para catálise assimétrica, constituindo interessante metodologia para reciclagem do catalisador.⁴⁷

A L-prolina também foi usada em um trabalho anterior como catalisador reutilizável para reações assimétricas diretas de aldol⁴⁸ em líquidos iônicos, sendo facilmente desenvolvida em líquidos iônicos baseados no núcleo imidazólico, com valores moderados de e.e. (Esquema 33).



L.I. = [hmim]BF₄, [omim]Cl, [omim]BF₄, [bmim]PF₆

Esquema 33: Reações catalisadas por L-prolina em LIs.

Uma reação bastante conhecida dos químicos orgânicos, a reação de Diels-Alder⁴⁹, também foi objeto de estudo em líquidos iônicos, que se demonstraram como uma ótima alternativa para este tipo de reação, no caso aza-Diels-Alder em um pote (Esquema 34). Seddon e colaboradores também investigaram reações de

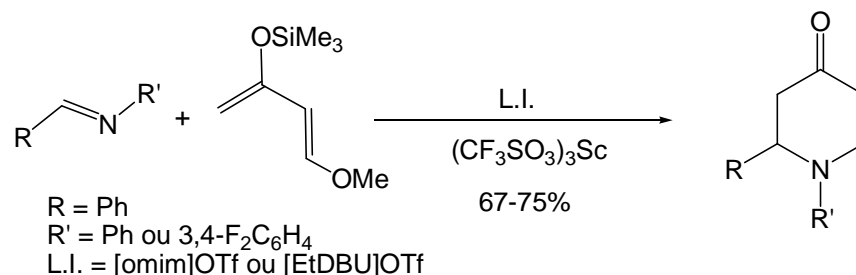
⁴⁶ Kielbasinski, P.; Albrycht, M.; Łuzak, M.; Mikołajczyk, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 735.

⁴⁷ Gruttadauria, M.; Riela, S.; Meo, P. L.; D'Anna, F.; Noto, R. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6113.

⁴⁸ Loh, T.-P.; Feng, L.-C.; Yang, H.-Y.; Yang, J.-Y. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8741.

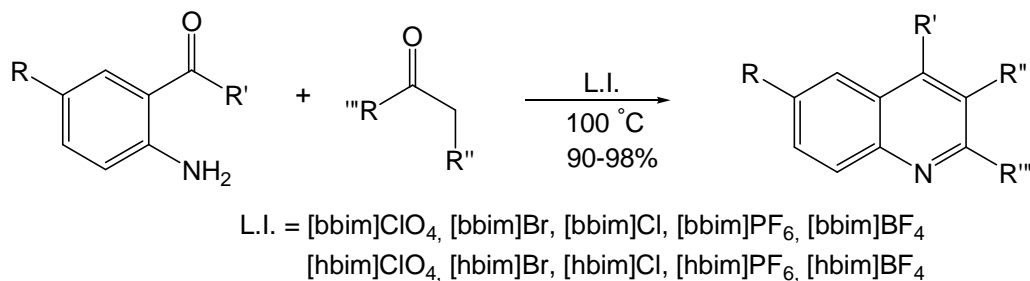
⁴⁹ Zulfiqar, F.; Kitazume, T. *Green Chem.* **2000**, *2*, 137.

Diels-Alder em LI.⁵⁰ Devido os LIs não apresentarem volatilidade, pode-se usar dienos voláteis em altas temperaturas, sem necessidade de equipamentos de alta pressão.



Esquema 34: Reações de aza-Diels-Alder em LIs.

Outra reação estudada trata da anelação de Friedlander, que é promovida de forma regioespecífica em líquidos iônicos, obtendo-se assim quinolinas e quinolinas policíclicas.⁵¹ Foram sintetizados de forma eficiente novos líquidos iônicos neste processo (Esquema 35).



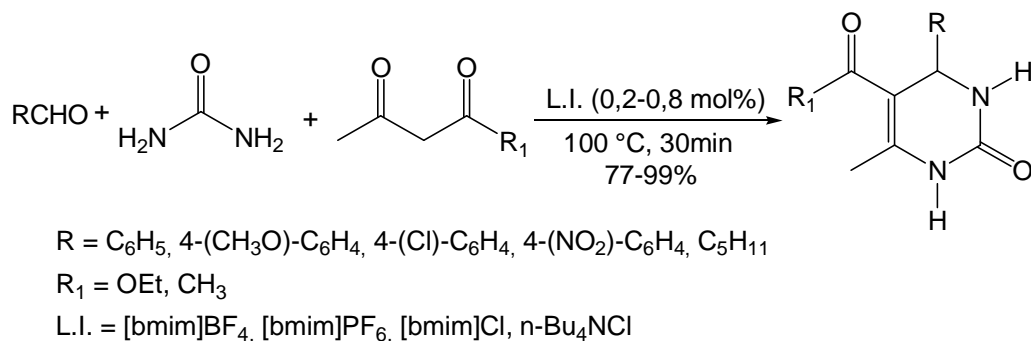
Esquema 35: Anelação de Friedlander em LIs.

Outra reação que despertou o interesse pelo seu estudo em líquidos iônicos foi a reação de Biginelli,⁵² apresentando bons rendimentos em condições neutras. Neste processo, são enumeradas as principais vantagens como um sistema catalítico relativamente simples, curto tempo de reação, bons rendimentos, procedimento sintético facilitado e ausência de solventes orgânicos (Esquema 36).

⁵⁰ Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R. *Green Chem.* **1999**, *1*, 23.

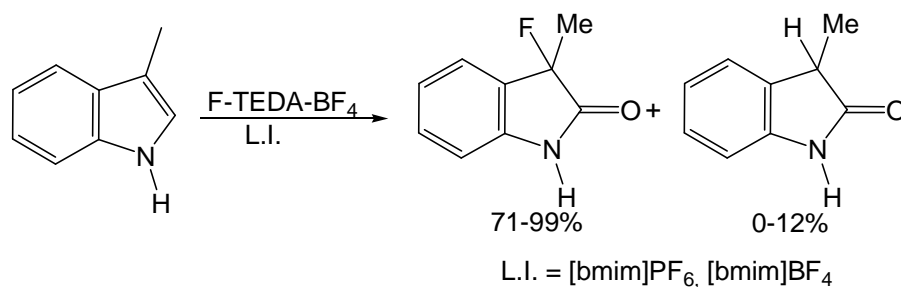
⁵¹ Palimkar, S. S.; Siddiqui, S. A.; Daniel, T.; Laboti, R. J.; Srinivasan, K. V. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9371.

⁵² Peng, J.; Deng, Y. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5917.



Esquema 36: Reação de Biginelli em Lis.

Os indóis foram testados em reações de fluorinação em líquidos iônicos.⁵³ A fluorinação foi feita por F-TEDA-BF₄ (TEDA = trietilenodiamina), obtendo-se organofluoretos, que são de interesse em processos biológicos. A fluorinação eletrofílica de indóis em líquidos iônicos se mostrou viável e com altos rendimentos (Esquema 37).



Esquema 37: Fluorinação de indóis em Lis.

A própria nucleofilicidade de haletos em líquidos iônicos foi objeto de estudo, visando a obter medidas cinéticas por técnicas *in situ*.⁵⁴ Concluiu-se que os valores de energia de ativação são similares aos calculados em reações usando solvente livre de íons, como CH₂Cl₂.

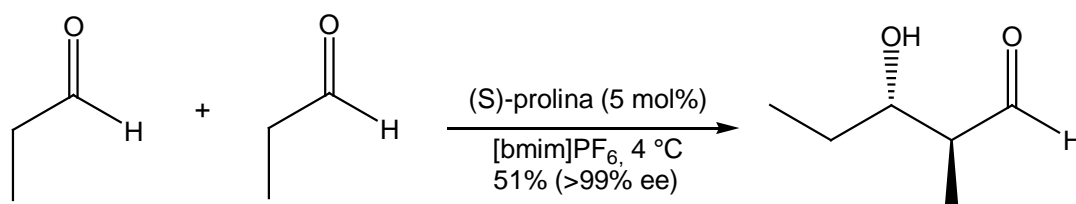
Dando continuidade às reações assimétricas, temos o exemplo de reações aldol simétricas, onde é apresentado o primeiro exemplo deste tipo de reação em

⁵³ Baudoux, J.; Salit, A.-F.; Cahard, D.; Plaquevent, J.-C. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 6573.

⁵⁴ Lancaster, N. L.; Welton, T.; Young, G. B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 2267.

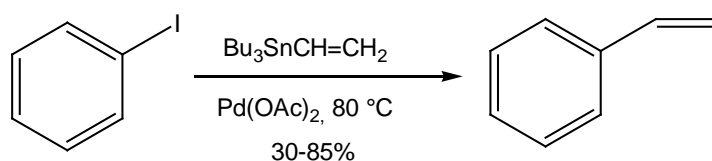
líquido iônico.^{55a} Novamente, as principais vantagens do procedimento são o fácil isolamento do produto e a possibilidade de reciclagem do catalisador, além de altos rendimentos obtidos (Esquema 38).

Um bom estudo sobre líquidos iônicos e quiralidade foi publicado por Baudequin *et al.* merecendo uma análise para melhor compreensão do desenvolvimento e aplicação de líquidos iônicos em reações assimétricas.^{55b}



Esquema 38: Reação de aldol em LI.

O acoplamento cruzado de Stille⁵⁶ também foi analisado em líquidos iônicos, não sendo este tipo de reação insensível à natureza iônica do meio (Esquema 39). Os resultados obtidos desta forma são similares ou superiores aos obtidos de forma convencional.



Esquema 39: Acoplamento cruzado de Stille em LI.

As reações catalíticas em geral são um estudo à parte nas reações que usam líquidos iônicos, sendo uma boa leitura o resumo de Sheldon.⁵⁷

A despeito dos dois exemplos apresentados anteriormente, a reação de Wittig⁵⁸ em líquidos iônicos apresentou resultados mais expressivos, sendo uma possibilidade atrativa para reações envolvendo alquenos.

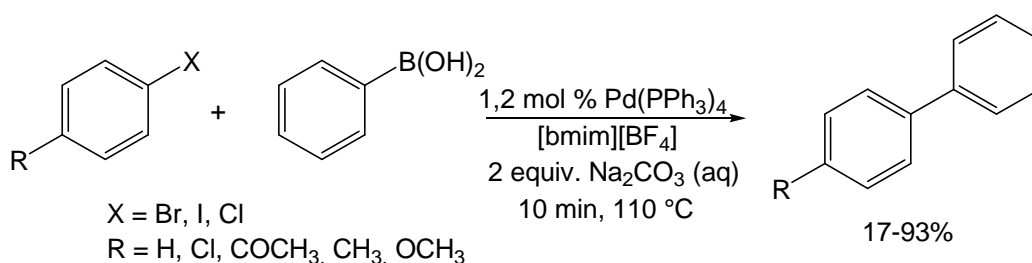
⁵⁵ a) Cordova, A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3949. b) Baudequin, C.; Baudoux, J.; Levillain, J.; Cahard, D.; Gaumont, A-C.; Plaquevent, J-C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 3081.

⁵⁶ Chiappe, C.; Imperato, G.; Napolitano, E.; Picracchini, D. *Green Chem.* **2004**, *6*, 33.

⁵⁷ Sheldon, R. *Chem. Commun.* **2001**, 2399.

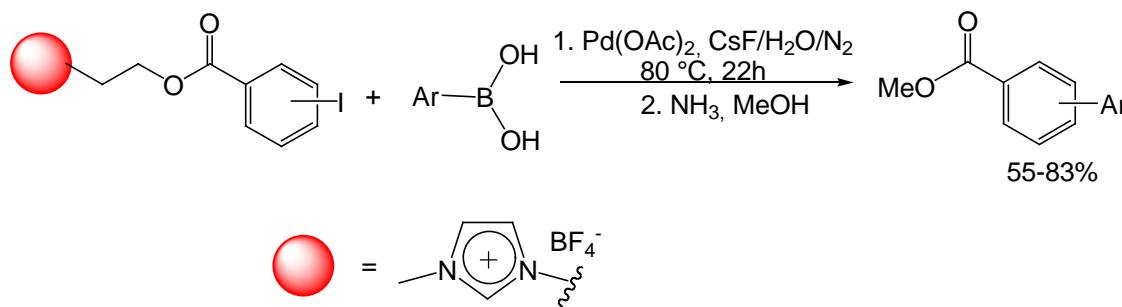
Estudou-se ainda a imobilização de Pd em líquido iônico para posterior utilização deste em reações de dimerização do 1,3-butadieno.⁵⁹ Os resultados foram comparáveis aos métodos de dimerização linear catalisadas por Pd, porém observando-se um aumento da seletividade.

O paládio foi alvo de estudo de dois trabalhos aqui expostos, envolvendo reações de Suzuki. No primeiro exemplo, a reação de Suzuki cruzada foi desenvolvida em líquido iônico sob t.a., com um fácil isolamento do produto obtido (Esquema 40).^{60a}



Esquema 40: Reação de Suzuki cruzada catalisada por Pd em LI.

O segundo exemplo nos mostra a aplicação do líquido iônico como suporte para o acoplamento de Suzuki, obtendo-se produtos esperados com alto rendimento e pureza, não sendo necessária inclusive, purificação por cromatografia (Esquema 41).^{60b}



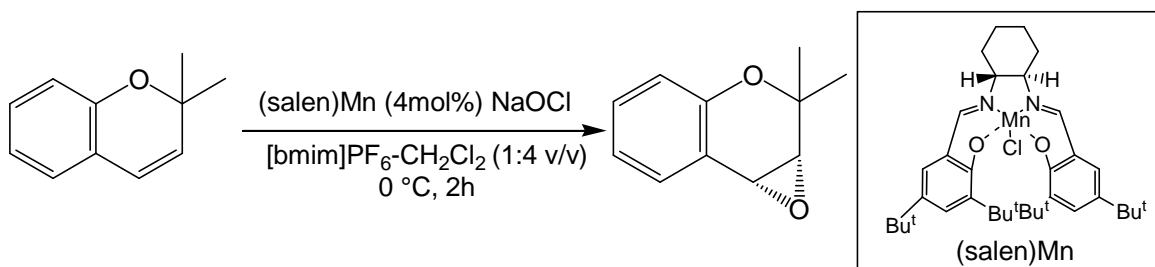
Esquema 41: Acoplamento de Suzuki suportado em LI.

⁵⁸ Le Boulaire, V.; Grée, R. *Chem. Commun.* **2000**, 2195.

⁵⁹ Silva, S. M.; Suarez, P. A. Z.; Souza, R. F.; Dupont, J. *Polymer Bull.* **1998**, *40*, 401.

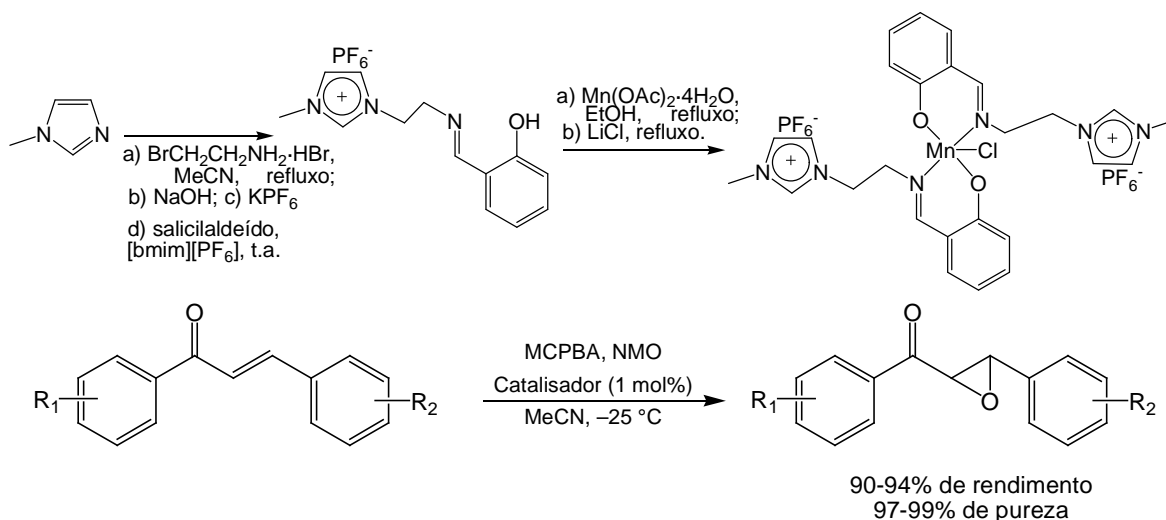
⁶⁰ a) Mathews, C. J.; Smith, P. J.; Welton, T. *Chem. Commun.* **2000**, 1249. b) Miao, W.; Chan, T. H. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 5003.

Dentre as reações catalisadas por metais, ou complexos metálicos, temos um exemplo interessante que nos transporta às reações de epoxidação, neste caso usando-se um catalisador de (salen)Mn⁶¹ em líquido iônico (Esquema 42).



Esquema 42: (salen)Mn em reações de epoxidação em LI.

Song *et al.*⁶² demonstraram o uso de complexos de Mn(III) e líquido iônico, para gerar uma base de Schiff que foi envolvida na reação de epoxidação de chalconas (Esquema 43). Os resultados obtidos foram satisfatórios, os produtos obtidos alto grau de pureza, e com tempos de reações baixos para as condições descritas.

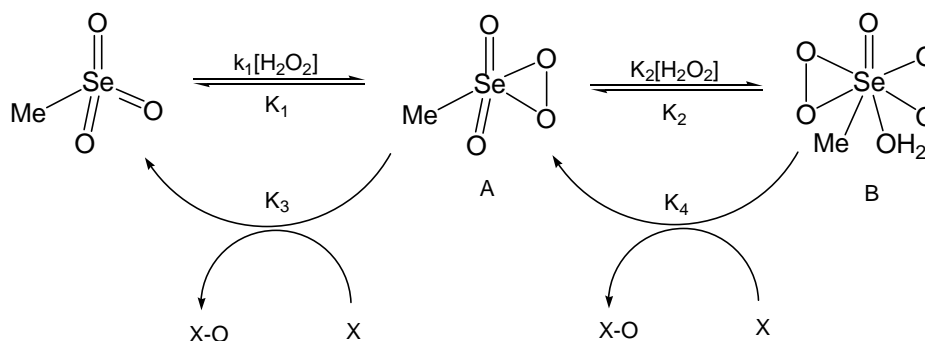


Esquema 43: Epoxidação de chalconas em LI.

⁶¹ Song, C. E.; Roh, E. J. *Chem. Commun.* **2000**, 837.

⁶² Song, G.; Peng, Y.; Cai, Y.; Chen, J. *Synlett* **2005**, 2147.

Outro exemplo de epoxidação em LI foi feito com o catalisador metiltrioxirênio, H_2O_2 e uréia.⁶³ Este tipo de oxidação apresenta inúmeras vantagens, como solubilidade do peróxido em LI, ausência de água, fácil separação dos reagentes, entre outras (Esquema 44).



Esquema 44: Ação do catalisador metiltrioxirênio.

Complexos de “salen” também foram investigados sob condições de líquido iônico com vanádio,⁶⁴ nas quais o complexo (salen)V é ancorado ao líquido iônico e utilizado em reações de cianossililação de aldeídos (Figura 2).

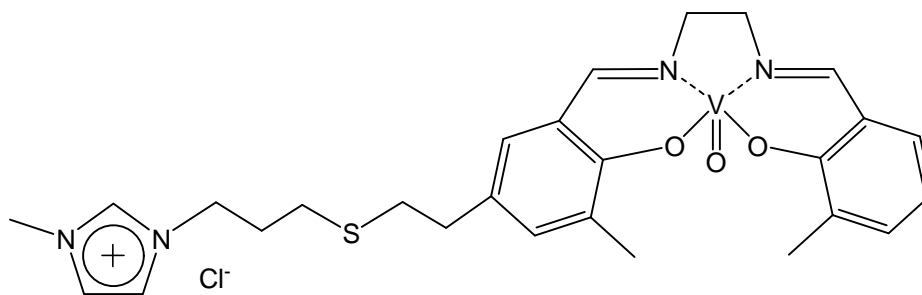


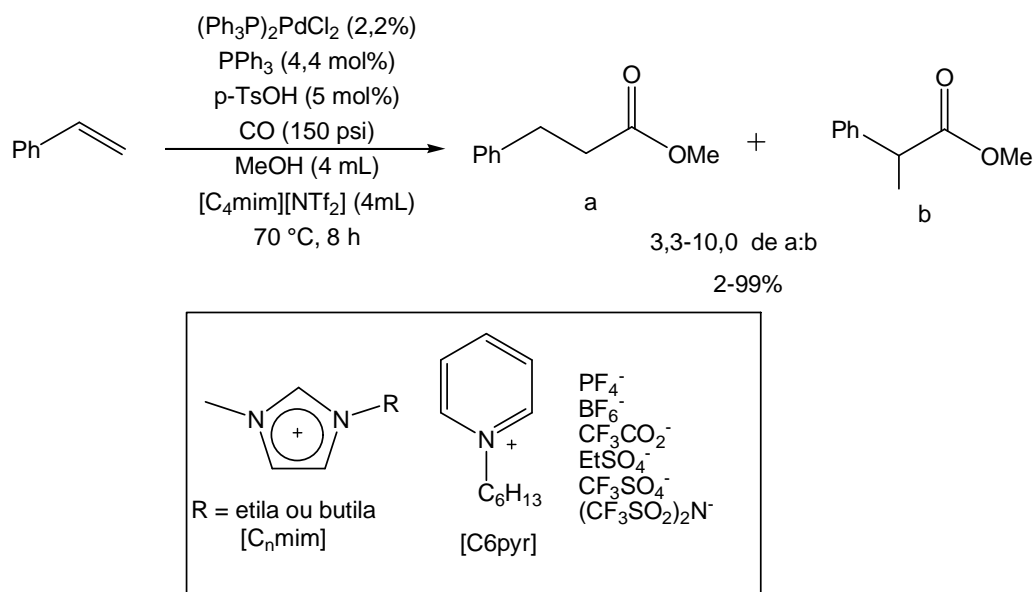
Figura 2: VO(salen) ancorado ao LI.

Hidroesterificações⁶⁵ de derivados de estirenos em presença de líquidos iônicos, catalisadas por paládio também foram estudadas, sendo demonstrada a viabilidade e boa seletividade da reação nas condições reacionais apresentadas, além da capacidade de reciclagem do líquido iônico (Esquema 45).

⁶³ Owens, G.; Abu-Omar, M. M. *Chem. Commun.* **2000**, 1165.

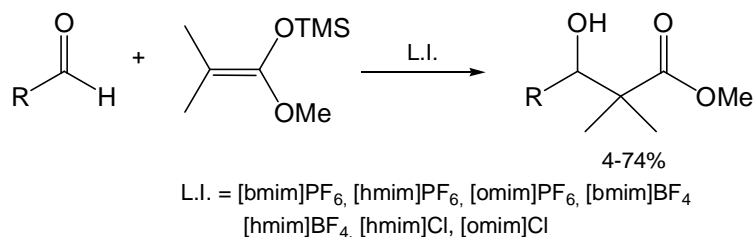
⁶⁴ Baleizão, C.; Gigante, B.; Garcia, H.; Corma, A. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6813.

⁶⁵ Klingshirn, M. A.; Rogers, R. D.; Shaughnessy, K. H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3620.



Esquema 45: Reação de hidroesterificação catalisada por paládio em LIs.

Estudou-se também a reação de Mukaiyama em líquidos iônicos,⁶⁶ à t.a., por um procedimento simples, sem ácido de Lewis e com bons resultados (Esquema 46).

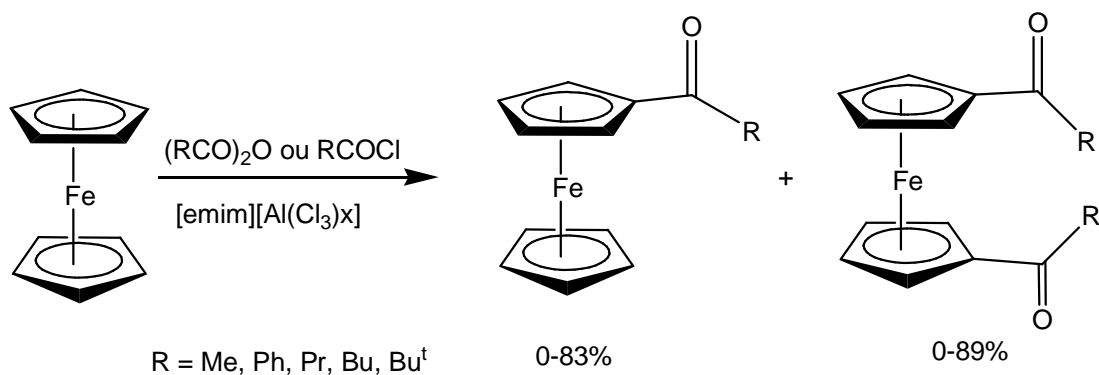


Esquema 46: Reação de Mukaiyama em LIs.

Acilações de Friedel-Crafts foram estudadas em líquidos iônicos. Um exemplo desta reação é apresentado, fazendo-se a acilação de ferroceno em $[\text{emim}][\text{I}]$ como solvente,⁶⁷ para obter precursores de catalisadores quirais de metais de transição, para síntese assimétrica (Esquema 47).

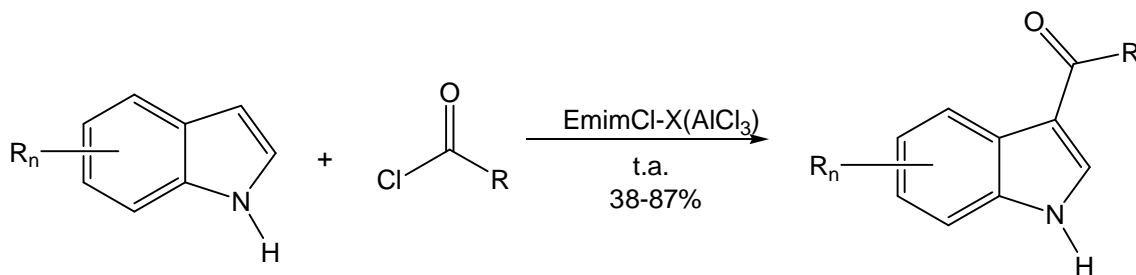
⁶⁶ Chen, S.-L.; Ji, S.-J.; Loh, T.-P. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 375.

⁶⁷ Stark, A.; MacLean, B. L.; Singer, R. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 63, 63.



Esquema 47: Acilação de Friedel-Crafts de ferroceno em LI.

Um outro exemplo foi a acilação de indóis, por estes compostos substituídos serem facilmente encontrados como fragmentos de moléculas com atividade farmacológica.⁶⁸ Os resultados foram bem satisfatórios para a posição C₃ do imidazol (Esquema 48). Xiao e Malhotra⁶⁹ estudaram também a reação de acilação Friedel-Crafts em LIs piridínicos, com alta conversão em temperaturas baixas e com isolamento de apenas um produto.



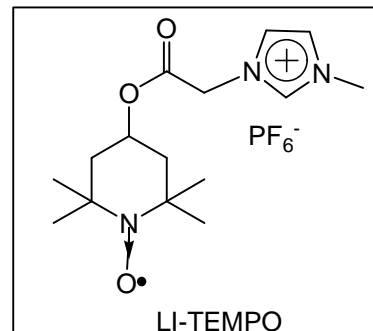
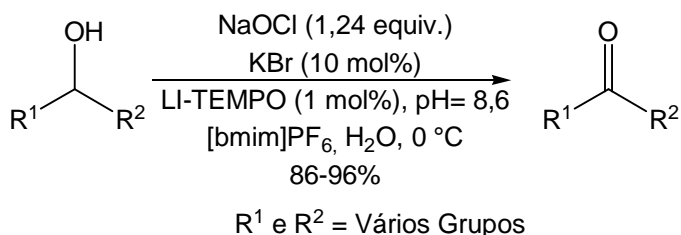
Esquema 48: Acilação de Friedel-Crafts em LI.

Um trabalho interessante foi a oxidação de álcoois, onde desenvolveram-se líquidos iônicos derivados de TEMPO,⁷⁰ especificamente para esta função. O novo líquido iônico apresentou as características sempre procuradas por compostos deste tipo, como reutilização facilitada do catalisador, oxidação seletiva e ausência de variação da atividade catalítica (Esquema 49).

⁶⁸ Yeung, K.-S.; Farkas, M. E.; Qiu, Z.; Yang, Z. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 5793.

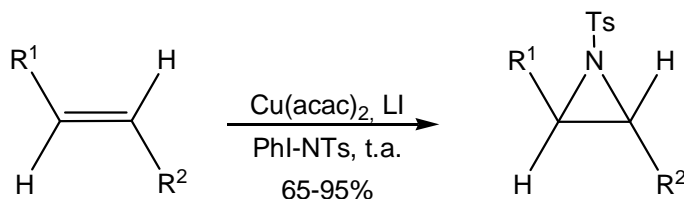
⁶⁹ Xiao, Y.; Malhotra, S. V. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3609.

⁷⁰ Wu, X.-E.; Ma, L.; Ding, M.-X.; Gao, L.-X. *Synlett* **2005**, 607.



Esquema 49: Oxidação de álcoois em LI.

A imobilização de complexos em LI tem atraído bastante os grupos de pesquisa, que visam a encontrar alternativas que facilitem a recuperação de catalisadores, melhores condições reacionais, inclusive em t.a., e melhores rendimentos. Um exemplo é a imobilização do acetilacetonato de cobre, $\text{Cu}(\text{acac})_2$, em líquido iônico, tendo aplicação em reações de aziridinação de olefinas⁷¹ (Esquema 50). Como doador de nitreno, foi utilizado o PhI-NTs, ficando comprovado no estudo que o líquido iônico funciona não somente como bom meio de recuperação do catalisador, mas também como acelerador da reação.



Esquema 50: Aziridinação de olefinas em bmimBF_4 e bmimPF_6 .

Flannigan *et al.*⁷² nos mostram a aplicação de líquidos iônicos em sonoquímica e sonoluminescência, na qual pode-se estudar tanto compostos orgânicos e inorgânicos como também organometálicos, tanto em síntese como em reações catalíticas, sendo um ótimo material de estudo para estes tipos de reações químicas.

⁷¹ Kantam, M. L.; Neeraja, V.; Kavita, B.; Haritha, Y. *Synlett* **2004**, 525.

⁷² Flannigan, D. J.; Hopkins, S. D.; Suslick, K. S. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3513.

Organometálicos também foram sintetizados em líquidos iônicos, no caso um cloroaluminato, obtendo-se o complexo areno(ciclopentadienil)ferro.⁷³ Ciclofanos de metais de transição⁷⁴ também tiveram sua síntese mediada por líquidos iônicos, com bons resultados encontrados.

Dentro da química de nanopartículas, há dois exemplos interessantes que merecem abordagem. Um deles é a preparação de nanopartículas de platina (0)⁷⁵ em líquidos iônicos, a partir de um precursor organometálico, obtendo-se nanopartículas estáveis de 2-3 nm de diâmetro, observando-se que há uma interação das partículas com a superfície do líquido iônico. Um segundo exemplo envolvendo nanopartículas é o uso de líquidos iônicos na síntese de nanopartículas de ouro,⁷⁶ sendo o líquido iônico um composto reciclável de uso potencial para catálise bifásica. O *Journal of Organometallic Chemistry*, em sua edição 690, ano 2005, expõe uma série de artigos sobre a aplicação de líquidos iônicos em diversos ramos da química, alguns inclusive já apresentados aqui.⁷⁷ Vale, a título de estudo, analisar os artigos aqui não apresentados, como por exemplo o trabalho de Sarcaab e Laali.⁷⁸

Porém, não somente como solventes ou em síntese se aplicam os líquidos iônicos, mas em outras funções em química e aplicações químicas. Um exemplo interessante é o uso de líquidos iônicos na separação de analitos quirais e aquirais, usando-se, junto com estes, surfactantes poliméricos.⁷⁹ Os líquidos iônicos funcionaram como modificadores em Cromatografia Micelar Eletrocínética, sendo usados na fase pseudoestacionária, promovendo uma boa separação de analitos.

⁷³ Dyson, P. J.; Grossel, M. C.; Srinivasan, N.; Vine, T.; Welton, T.; Williams, D. J.; White, A. P. J.; Zigras, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3465.

⁷⁴ Crofts, D.; Dyson, P. J.; Sanderson, K. M.; Srinivasan, N.; Welton, T. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *573*, 292.

⁷⁵ Scheeren, C. W.; Machado, G.; Dupont, J.; Fichtner, P. F. P.; Texeira, S. R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4738.

⁷⁶ Itoh, H.; Naka, K.; Chujo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3026.

⁷⁷ Vários Autores, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, a partir da página 3490.

⁷⁸ Sarcaab, V. D.; Laali, K. K. *Green Chem.* **2006**, *8*, 615.

⁷⁹ Mwangela, S. M.; Numan, A.; Gill, N. L.; Agbaria, R. A.; Warner, I. M. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 6089.

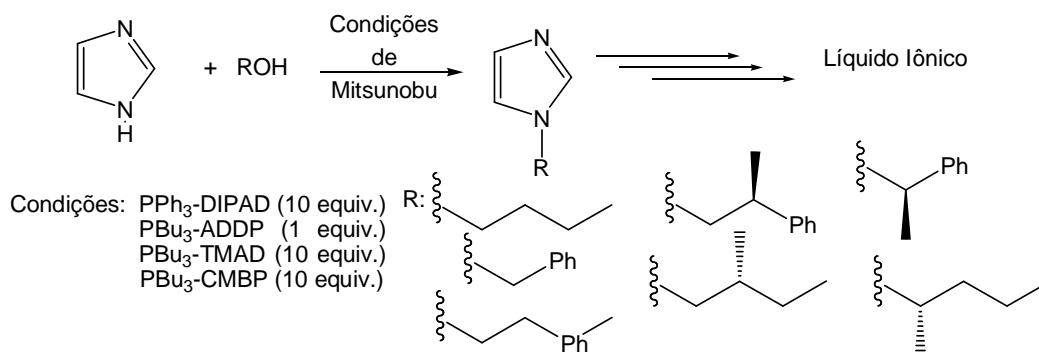
Estes exemplos demonstram a versatilidade que os líquidos iônicos alcançaram na atualidade, servindo como base para novos desenvolvimentos em áreas de pesquisa química, farmacológica, bioquímica e de materiais.

LÍQUIDOS IÔNICOS QUIRAIS

É importante observar que vários fatores podem influenciar na quiralidade dos produtos obtidos em reações, tais como, por exemplo, a interação dos reagentes com o solvente utilizado, que é um fator relevante.

O uso de solventes com propriedades quirais auxilia os resultados esperados das reações químicas. Baseando-se nisso, desenvolver líquidos iônicos quirais e aplicá-los em reações que exijam interações entre solventes e reagentes para direcionar a resultados desejados é um novo ramo da química dos líquidos iônicos.⁸⁰

Um procedimento que pode ser conveniente para síntese de líquidos iônicos quirais foi proposto por Kim⁸¹ e se baseia na alquilação do imidazol em condições de Mitsunobu. Os resultados dependem do substrato e das condições, porém não sendo este fato algo que desconsidere o estudo (Esquema 51). As bases usadas neste trabalho foram: N,N,N',N'-tetrametilazodicarboxiimida (TMAD), cianometilenetributilfosforano (CMBP), diisopropil azodicarboxilato (DIPAD) e 1,1'-azodicarbonilpiperidina (ADDP).



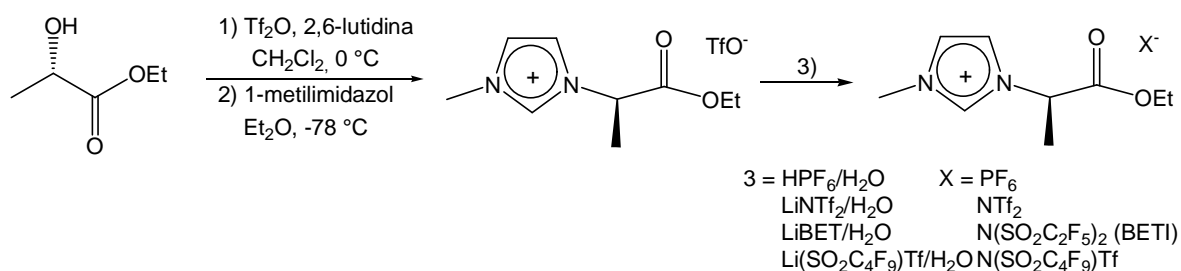
Esquema 51: Alquilação do imidazol nas condições de Mitsunobu.

⁸⁰ Armstrong, D. W.; Ding, J. *Chirality* **2005**, *17*, 281.

⁸¹ Kim, E. J.; Ko, S. Y.; Dziaduliwicz, E. K. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 631.

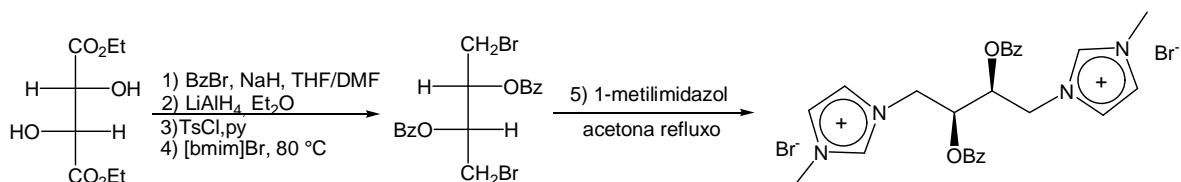
Dentre as sínteses de líquidos iônicos quirais (LIQs), o procedimento mais fácil é a utilização de líquidos iônicos não quirais, usando como núcleo básico o 1-metilimidazol, por exemplo, e acoplando-se a este substituintes que possuam o centro quiral já definido, para obter assim o composto desejado de forma rápida e em poucas etapas.

Jodry e Mikami⁸² usaram desse artifício para síntese de seus líquidos iônicos, sais ésteres imidazólicos, que são estáveis em condições ácida e neutra. Testou-se também, neste trabalho, a variação do contraíon (Esquema 52).



Esquema 52: Síntese de líquidos iônicos quirais.

Wang *et al.*⁸³ desenvolveram uma síntese de líquidos iônicos mais resistentes a partir de ésteres de ácidos naturais. Para tanto, fez-se uso do L-(+)-dietiltartarato, o qual, após uma seqüência de reações foi convertida em um dibrometo que foi adicionado ao 1-metilimidazol (Esquema 53).

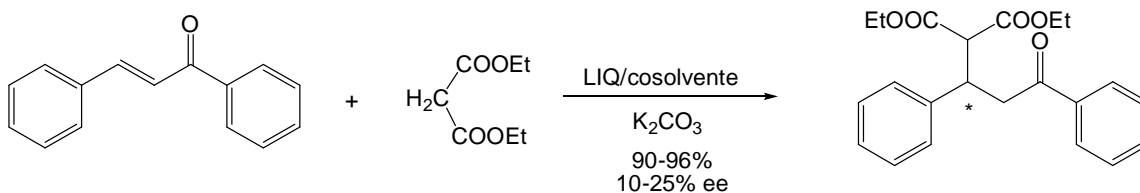


Esquema 53: Síntese de LIQ a partir de ésteres de ácidos naturais.

⁸² Jodry, J. J.; Mikami, K. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4429.

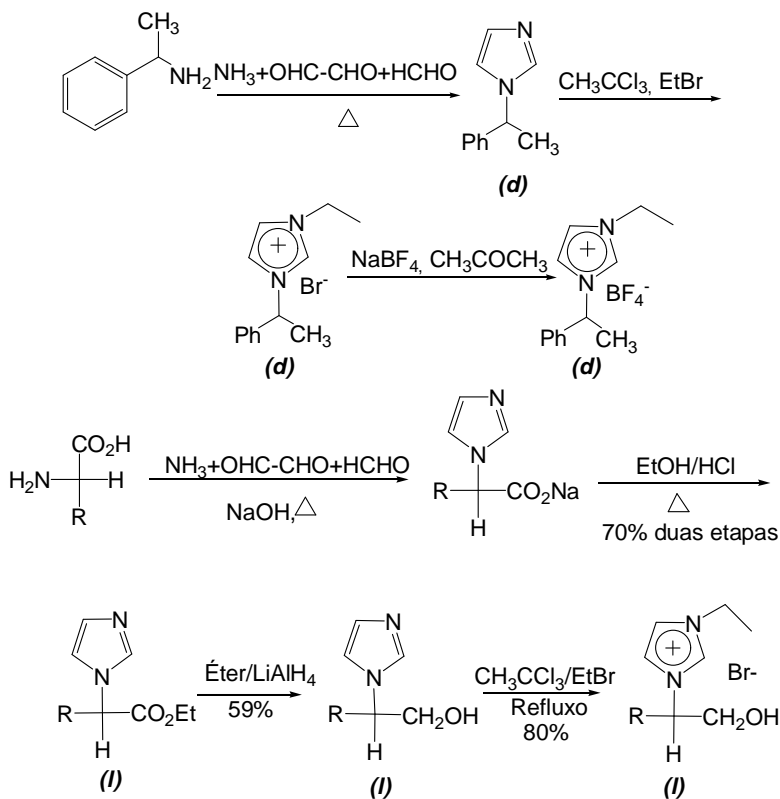
⁸³ Wang, Z.; Wang, Q.; Zhang, Y.; Bao W. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4657.

Trata-se de um líquido iônico estável que foi posteriormente utilizado na adição de Michael enantiosseletiva, envolvendo o malonato de dietila e a 1,3-difenilpropenona. No entanto, baixos ee's foram obtidos (Esquema 54).



Esquema 54: Adição de Michael enantiosseletiva.

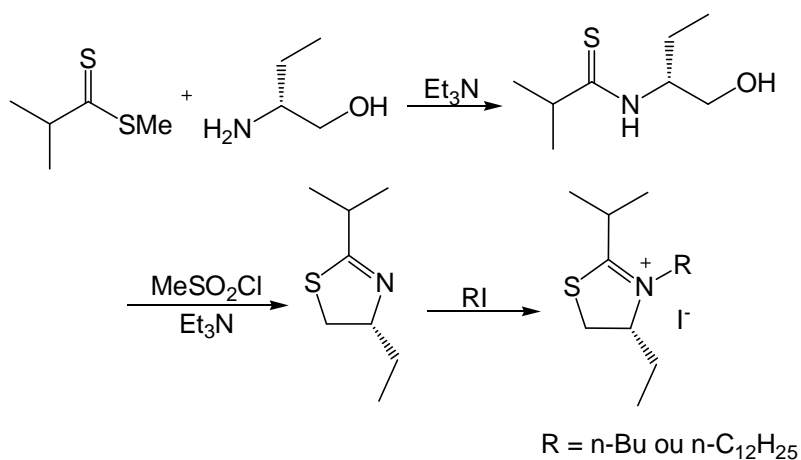
Em outro procedimento adotado por Bao *et al.*⁸⁴, fez-se uso de formas diferentes de síntese de líquidos iônicos. Para tanto, utilizaram α -amino ácidos para obter líquidos iônicos quirais com boas características, como estabilidade química e estabilidade térmica (Esquema 55).



Esquema 55: Síntese de LIQ a partir de amino ácidos.

⁸⁴ Bao W.; Wang, Z.; Li, Y. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 591.

Levillain *et al.*⁸⁵ propuseram a síntese de líquidos iônicos quirais baseados na tiazolina, onde foram analisadas as propriedades dos líquidos iônicos sintetizados e obtendo-se, desta forma, uma nova série de líquidos iônicos quirais com esta estrutura básica (Esquema 55).

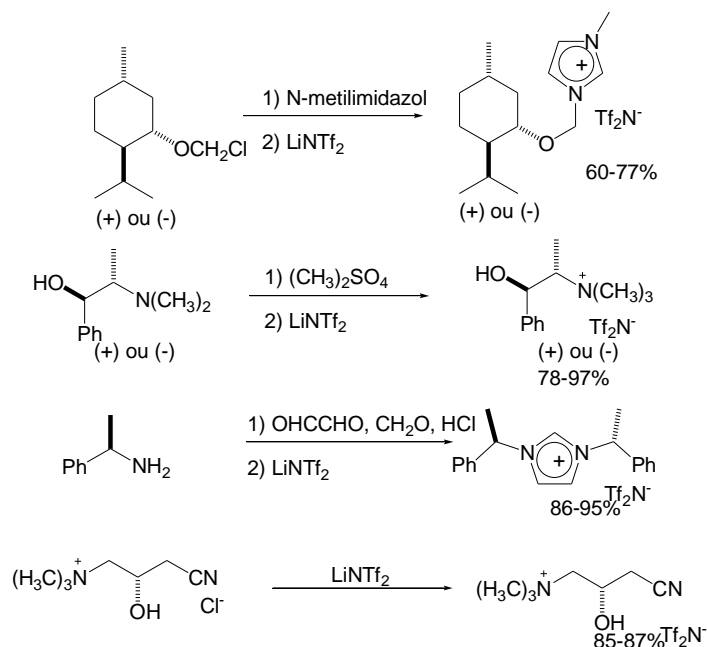


Esquema 55: Síntese de LIQs a partir da tiazolina.

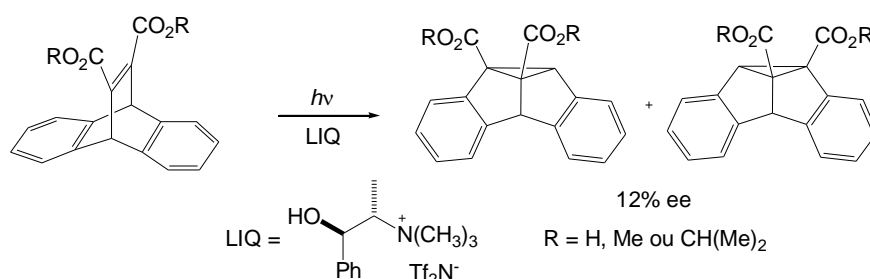
Já Armstrong *et al.*⁸⁶ adotaram um procedimento de síntese de líquidos iônicos quirais envolvendo procedimentos bem diferenciados (Esquema 57). Estes foram usados em fotoisomerização enantiosseletiva de dibenzobiciclo[2.2.2]octatrienos. Porém, se observam aqui, também, baixos ee's nos resultados expostos (Esquema 58).

⁸⁵ Levillain, J.; Dubant, G.; Abrunhosa, I.; Gulea, M.; Gaumont, A-N. *Chem. Commun.* **2003**, 2914.

⁸⁶ Ding, J.; Desikan, V.; Han, X.; Xiao, T. L.; Ding, R.; Jenks, W. S.; Armstrong, W. *Org. Lett.* **2005**, 7, 335.



Esquema 57: Preparação de LIQs.



Esquema 58: Fotoisomerização enantiosseletiva.

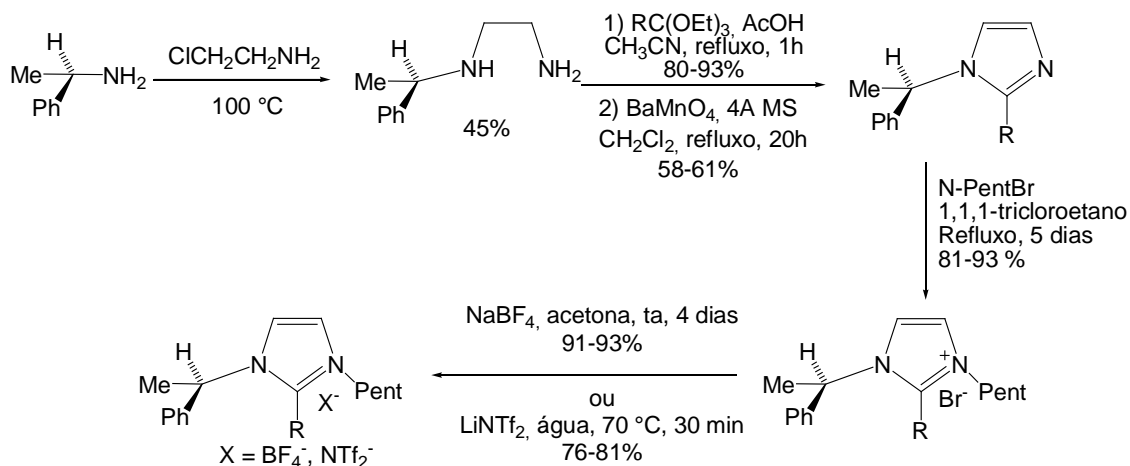
Ishida *et al.*⁸⁷ desenvolveram e sintetizaram novos líquidos iônicos com quiralidade planar com o ciclopentano, que, junto com o ânion canforssulfonato, apresenta potencial aplicação como solvente quiral, tanto em síntese assimétrica como na resolução ótica.

Génisson *et al.*⁸⁸ Apresentaram uma abordagem interessante para obtenção de líquidos iônicos quirais com núcleo imidazólico, passando pelo intermediário chave *N*-[(1*R*)-feniletil]etano-1,2-diamina, obtendo-se desta forma

⁸⁷ Ishida, Y. Miyauchi, H.; Kazuhiko Saigo K. *Chem. Commun.* **2002**, 2240.

⁸⁸ Génisson, Y.; Viguerie, N. L.; André, C.; Baltas, M.; Gorrichon, L. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, 16, 1017.

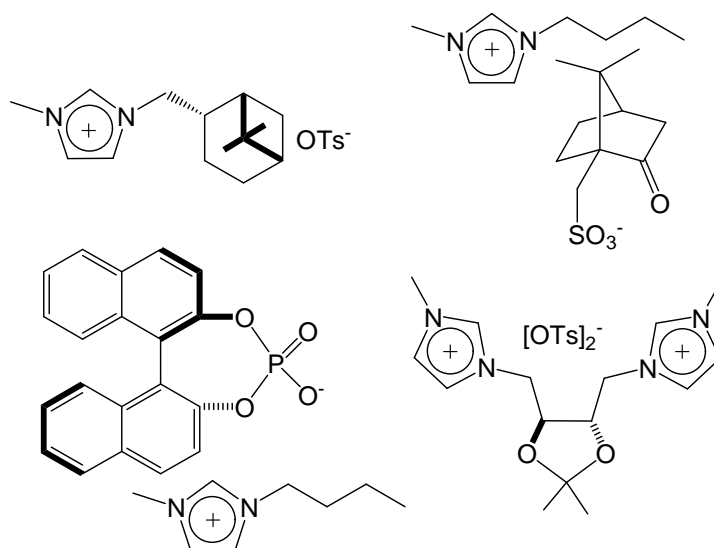
núcleos quirais que são potenciais precursores de LIQ (Esquema 59). Estes líquidos iônicos foram utilizados em adições de Michael ou alquilações.



Esquema 59: Síntese de LIQs.

Já Machado e Dorta⁸⁹ publicaram a síntese de sais iônicos quirais por um processo interessante, no qual se usa como contra-íons o tosilato, o canforssulfonato e o binaftil-bifenilfosfato (Esquema 60). Estes sais iônicos, após a síntese, apresentaram-se líquidos, aumentando desta forma o número de líquidos iônicos quirais desenvolvidos até o momento. Vale ressaltar a obtenção de um líquido iônico quiral denominado pelo autor como “duplo quiral”, um exemplo não muito comum nesta área.

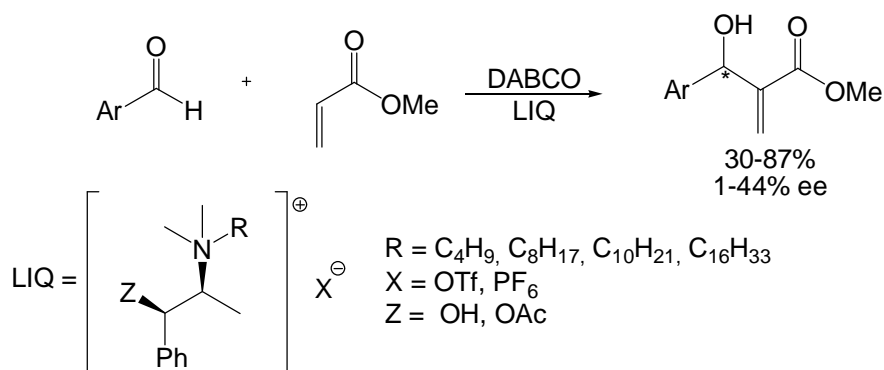
⁸⁹ Machado, M. Y.; Dorta R. *Synthesis* **2005**, 2473.



Esquema 60: Líquidos iônicos preparados por Machado e Dorta.⁸⁹

Estes são apenas alguns exemplos de líquidos iônicos quirais. Este é um ramo da química dos líquidos iônicos que vem se encorpando a cada dia, gerando grande desenvolvimento no sentido de síntese e aplicação.

Além das aplicações já apresentadas, temos como exemplo o uso de líquidos iônicos quirais na reação assimétrica de Baylis-Hilman.⁹⁰ Em presença do líquido iônico quiral, observaram-se bons rendimentos e baixos a moderados excessos enantioméricos (Esquema 61).

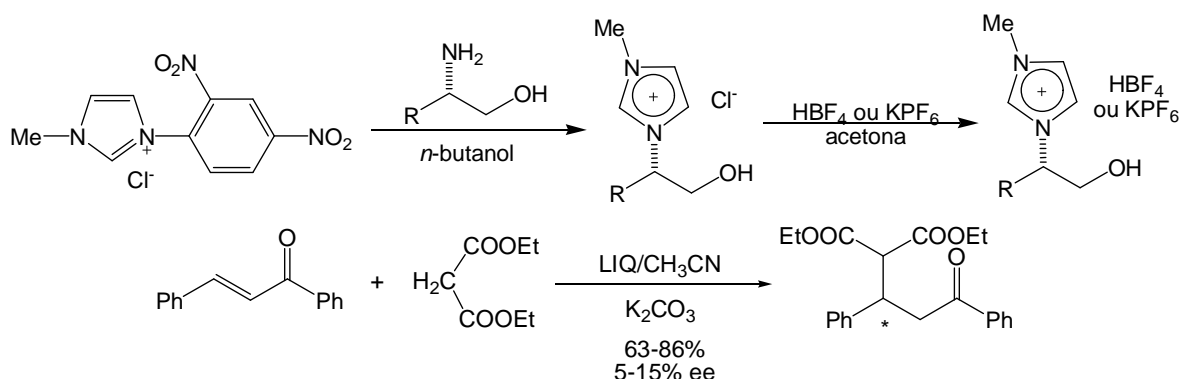


Esquema 61: Reações assimétricas de Baylis-Hilman em LIQs.

⁹⁰ Pégot, B.; Vo-Thanh, G.; Gori, D.; Loupy, A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 6425.

Uma outra aplicação interessante foi desenvolvida por Armstrong *et al.*⁹¹ em que líquidos iônicos quirais foram usados como fase estacionária de cromatografia gasosa, funcionando de forma muito efetiva. Atualmente, há um crescente uso de líquidos iônicos quirais descritos na literatura, assim como uma variada gama de compostos sintetizados que possuem estas propriedades. A figura 3 nos dá um breve exemplo dos compostos desenvolvidos recentemente.⁹²

As aplicações também se mantêm bastante diversificadas, sendo o número de publicações envolvendo o uso de líquidos iônicos quirais bastante alto (Esquemas 62 e 63),⁹³ sendo algumas até inusitadas.⁹⁴



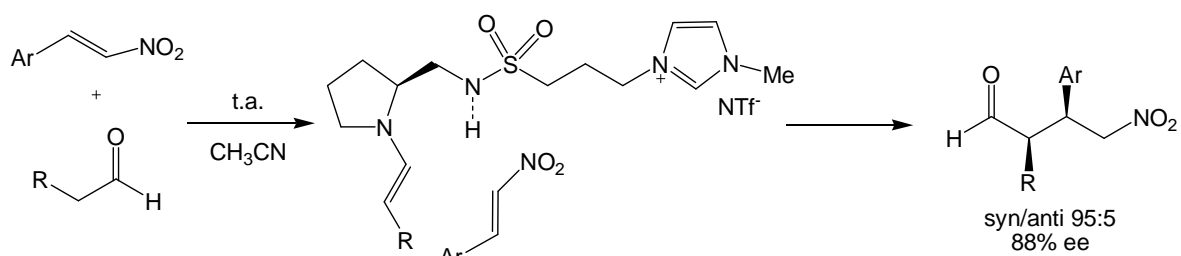
Esquema 62: Reação de Michael enantiosseletiva em LIQs.

⁹¹ Ding, J.; Welton, T.; Armstrong, D. W. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 6819.

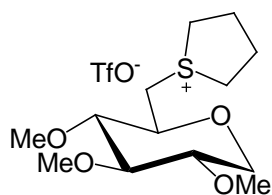
⁹² a) Pernak, J.; Feder-Kubis, J.; Cieniecka-Rosłonkiewicz, A.; Fischmeister, C.; Griffind, S. T.; Rogers, R. D. *New J. Chem.*, **2007**, *31*, 879. b) Ni, B.; Garre, S.; Headley, A. D. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 1999. c) Balczewski, P.; Bachowska, B.; Białas, T.; Biczak, R.; Wieczorek, W. M.; Balińska, A. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 1881. d) Poletti, L.; Chiappe, C.; Lay, L.; Pieraccini, D.; Polito, L.; Russo, G. *Green Chem.*, **2007**, *9*, 337. e) Ni, B.; Zhang, Q.; Headley, A. D. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9857. f) Allen, C. R.; Richard, P. L.; Ward, A. J.; van de Water, J. G. A.; Masters, A. F.; Maschmeyer, T. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7367. g) Luo, S.-P.; Xu, D.-Q.; Yue, H.-D.; Wang, L.-P.; Yang, W.-L.; Xu, Z.-Y. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, *17*, 2028. h) Pernak, J.; Feder-Kubis, J. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, *17*, 1728. i) Fukumoto, K.; Ohno, H. *Chem. Commun.* **2006**, 3081. j) Guillen, F.; Brégeon, D.; Plaquevent, J.-C. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1245. k) Patil, M. L.; Rao, C. V. L.; Yonezawa, K.; Takizawa, S.; Onitsuka, K.; Sasai, H. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 227. l) Hannig, F.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Erker, G. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5959. m) Bukuo, N.; Headley, A. D.; Li, G. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10600.

⁹³ a) Durand, J.; Teuma, E.; Gómez, M. C. *R. Chimie*, **2007**, *10*, 152. b) Rizvi, S. A. A.; Shamsi, S. A. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 7061. c) Ou, W.-H.; Huang, Z.-Z. *Green Chem.* **2006**, *8*, 731. d) Zhao, H.; Jackson, L.; Song, Z.; Olubajo, O. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, *17*, 1549. e) Malhotra, S. V.; Wang, Y. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, *17*, 1032. f) Baudequin, C.; Brégeon, D.; Levillain, J.; Guillen, F.; Plaquevent, J.-C.; Gaumont, A.-C. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, *16*, 3921. g) Peng, Y.; Song, G. *Catal. Commun.*, **2007**, *8*, 111. h) Li, Z.; Wei, Q.; Yuan, R.; Zhou, X.; Liu, H.; Shan, H.; Song, Q. *Talanta*, **2007**, *71*, 68. i) Bica, K.; Gmeiner, G.; Reichel, C.; Lendl, B.; Gaertner, P. *Synthesis* **2007**, *9*, 1333. j) Headly, A. D.; Ni, B.; Zhang, Q. *Green Chem.* **2007**, *7*, 737.

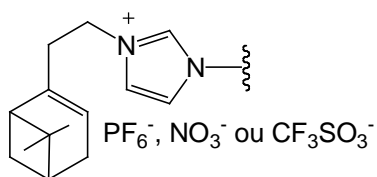
⁹⁴ Rogers, R. D. *Nature*, **2007**, *447*, 917.



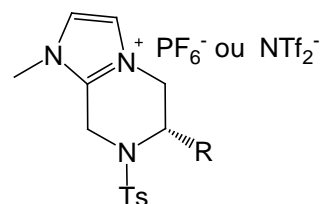
Esquema 62: Reações de adição assimétrica de Michael LIQs.



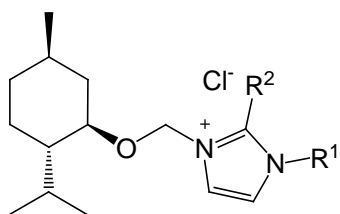
Ref.92D



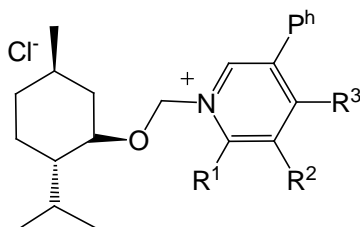
Ref.92C



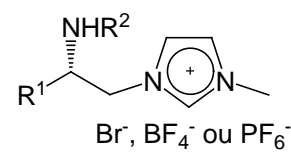
Ref.92B



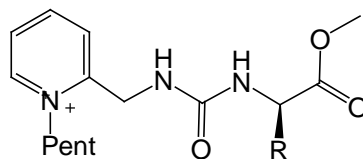
Ref.92A



Ref.92H



Ref.92G

BF₄⁻, PF₆⁻ ou NtF₂⁻

Ref.92E

Figura 3: Outros líquidos iônicos quirais sintetizados.⁹²

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Baseado no retrospecto apresentado na introdução, este trabalho possui como objetivos principais:

- Desenvolvimento de novos líquidos iônicos quirais, fazendo uso de procedimentos simples e eficazes. Desenvolver o procedimento sintético mais prático e de melhor rendimento, visando desta forma a obter os melhores resultados dos compostos almejados.

- Caracterização dos líquidos iônicos quirais preparados, análise de suas propriedades químicas e físicas, além de caracterização espectroscópica.

- Uso desses líquidos iônicos desenvolvidos em reações químicas, como solvente e até, se possível, como catalisador.

- Estudos das interações entre os líquidos iônicos gerados e os substratos, e a influência nos produtos obtidos.

- Uso desses líquidos iônicos desenvolvidos como estabilizantes térmicos de polímeros, analisando-se as alterações na estabilidade dos polímeros estudados, sob influência dos líquidos iônicos quirais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dentre os objetivos traçados, a primeira etapa do trabalho trata da síntese de líquidos iônicos quirais. Optou-se pela obtenção de líquidos iônicos quirais usando como núcleo básico o 1-butil-imidazol (**1**) (Figura 4).

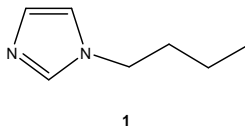


Figura 4: 1-butil-imidazol.

A simplicidade e o grande número de trabalhos publicados envolvendo o núcleo imidazólico em líquidos iônicos foram fatores importantes para a escolha desta estrutura molecular para desenvolvimento dos líquidos iônicos. Para desenvolvimento da quiralidade na molécula, optou-se por usar moléculas com centros quirais já definidos. Foram escolhidas inicialmente, duas moléculas quirais: o (-)-mentol (**2**) e o (-)-borneol (**3**), disponíveis comercialmente e de baixo custo (Figura 5).

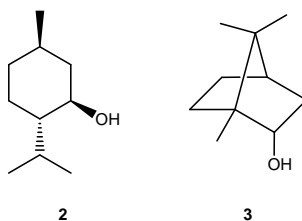


Figura 5: Mentol (2) e borneol (3).

A proposta original, então, é a partir do 1-butil-imidazol e do (-)-mentol, (-)-borneol chegar aos líquidos iônicos quirais (Figura 6).

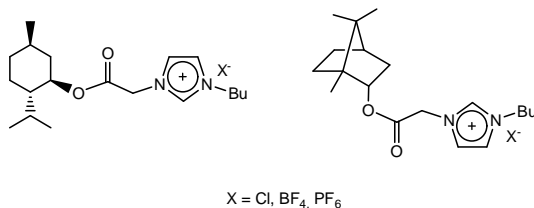
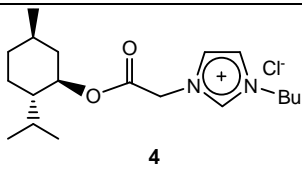
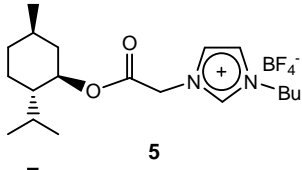
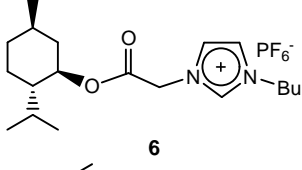
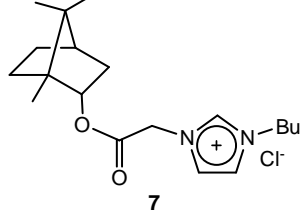
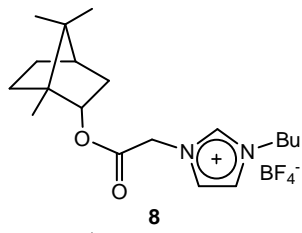
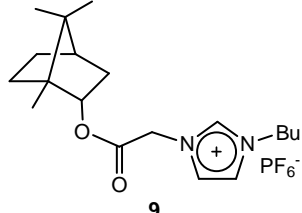


Figura 6: Líquidos iônicos quirais propostos.

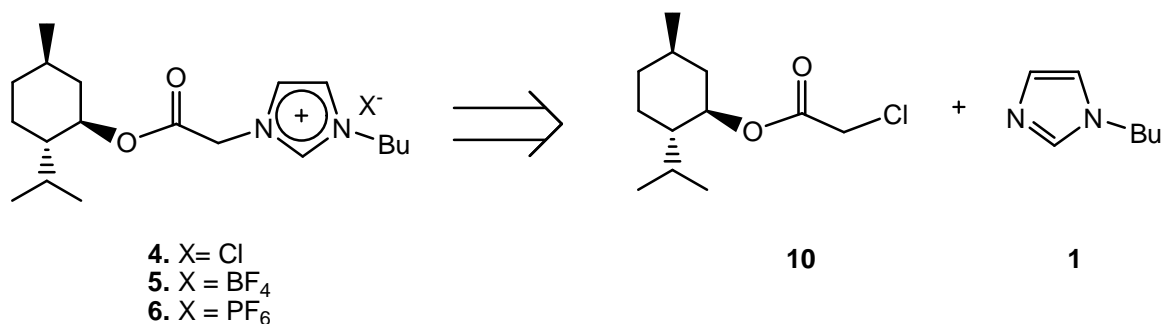
As rotas sintéticas desenvolvidas para cada proposta serão discutidas separadamente, apesar de possuírem reações em comum, pois cada uma possui suas peculiaridades químicas, o que não permite um estudo generalizado destes procedimentos. Em princípio, os líquidos iônicos preparados terão a nomenclatura definida na Tabela 3.

Tabela 3: Líquidos Iônicos com Núcleo Imidazólico.

Entrada	Composto	Nome	Sigla
1	 4	Cloreto de acetil-mentol-1-butilimidazol	[amebim]Cl
2	 5	Tetrafluoroborato de acetil-mentol-1-butilimidazol	[amebim]BF ₄
3	 6	Hexafluorofosfato de acetil-mentol-1-butilimidazol	[amebim]PF ₆
4	 7	Cloreto de acetil-borneol-1-butilimidazol	[abobim]Cl
5	 8	Tetrafluoroborato de acetil-borneol-1-butilimidazol	[abobim]BF ₄
6	 9	Hexafluorofosfato de acetil-borneol-1-butilimidazol	[abobim]PF ₆

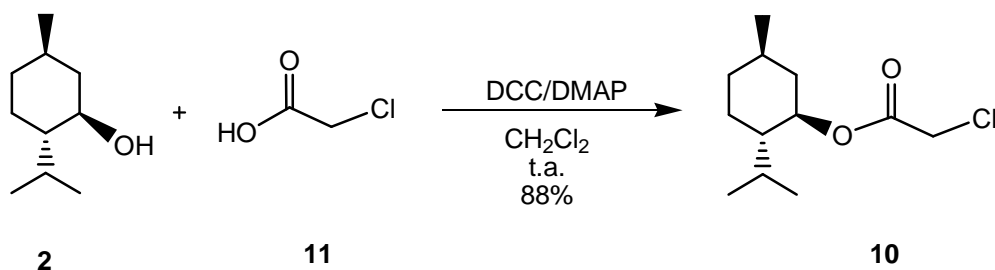
SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS ACETIL-MENTOL-1-BUTILIMIDAZOL ([AMEBIM], 4, 5 E 6)

A síntese dos líquidos iônicos [amebim] (4, 5 e 6) pode ser mais bem esclarecida pela retrossíntese que se segue (Esquema 62).



Esquema 62: Retrossíntese dos LIQs [amebim] (4, 5 e 6).

Observa-se que a síntese passa pelo intermediário 10, que pode ser sintetizado em uma etapa a partir do (-)-mentol (2). Para tal síntese, fez-se uso do procedimento publicado por Wu *et al.*,⁷⁰ no qual o (-)-mentol reage com o ácido cloroacético (11), na presença de DCC/DMAP, à t.a. (Esquema 63).



Esquema 63: Síntese do intermediário 10.

O produto obtido foi caracterizado por RMN ¹H, RMN ¹³C e IV, e trata-se de um líquido de viscosidade característica, translúcido e de coloração âmbar escuro, com um $[\alpha_D]^{20} = -19,0^\circ$ (C 5,0; MeOH). No espectro no IV, o que caracteriza fortemente o produto obtido é o aparecimento de uma banda em 1749 cm⁻¹, característica de estiramento C=O de éster, além da ausência de uma banda larga

centrada em 3000 cm^{-1} , o que poderia caracterizar presença de ácido carboxílico, demonstrando que a reação obteve sucesso.

No espectro de RMN ^1H , observa-se a presença de todos os hidrogênios esperados para o produto **10**. Em δ 0,90-0,95, temos a presença de três grupos metilas, formando dupletos, referentes aos grupos metilas do mentol. Entre δ 1,10 e δ 2,05, encontram-se vários multipletos referentes aos grupos CH e CH_2 do anel do mentol (Figura 7).

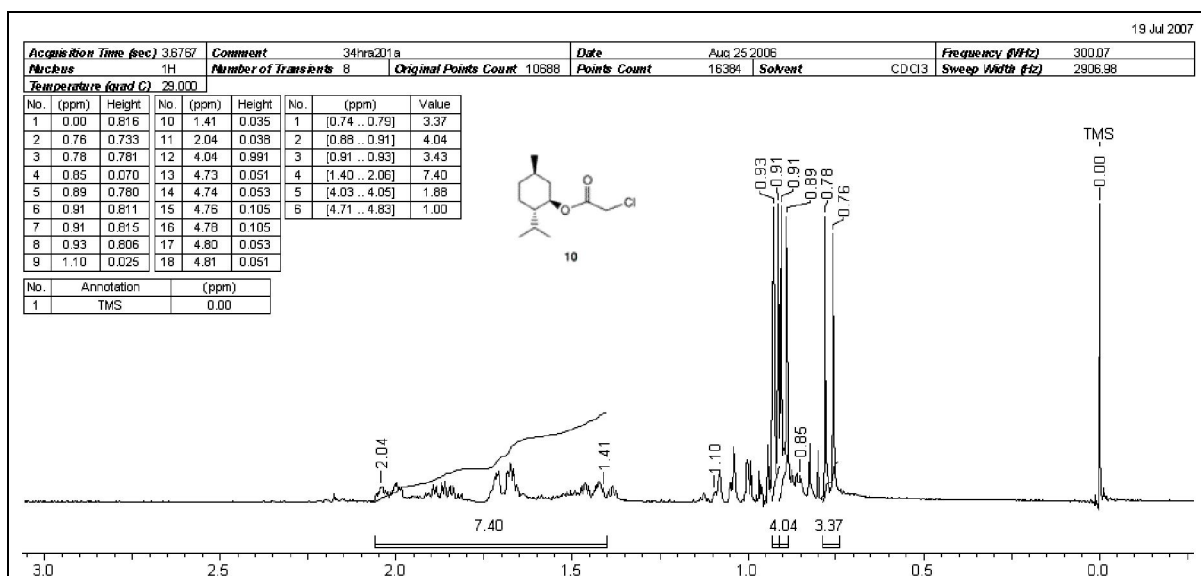


Figura 7: Espectro de RMN ^1H para o composto **10** de δ 0,00 a δ 3,00.

Encerrando os grupos característicos da molécula para o espectro de RMN ^1H , temos em δ 4,05 um simpleto, referente ao CH_2 α -carbonila, e em δ 4,80 um tripleto de dupletos, que se refere ao CH α -éster (Figura 8).

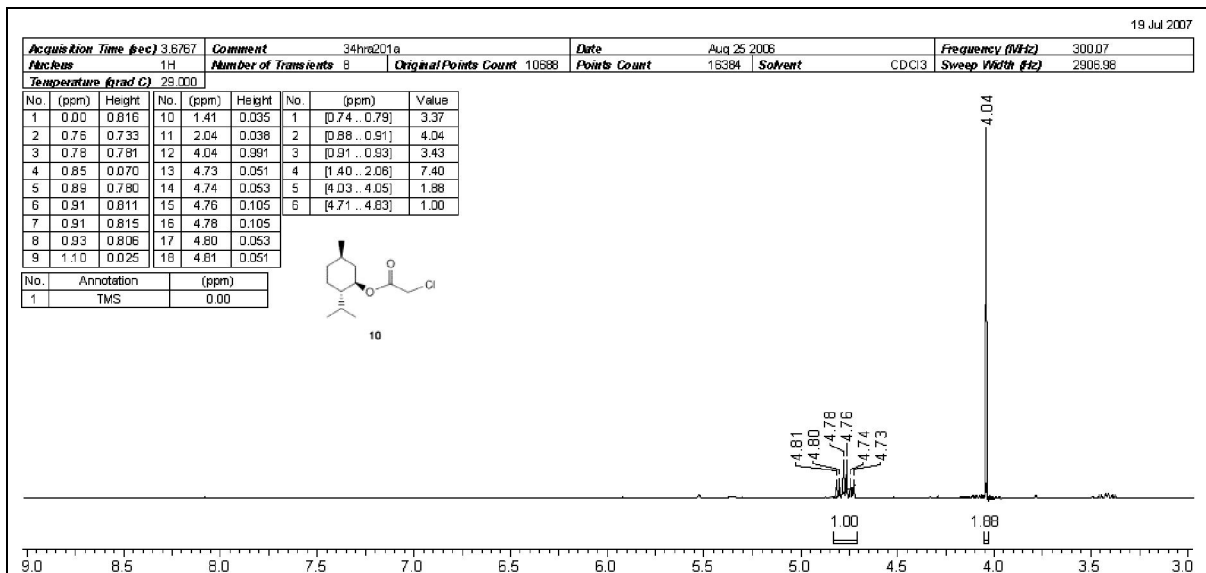


Figura 8: Espectro de RMN ¹H para o composto 10, a partir de δ 3,00.

A análise de RMN ¹³C foi a principal ferramenta para definir a estrutura carbônica do composto 10. Em δ 16,1, temos a metila ligada ao anel do mentol, seguindo-se pelas metilas do grupo isopropila, situadas ambas em δ 20,6 e δ 21,8. Os grupos CH₂ e CH são encontrados entre δ 23,2 e 76,4. Por último, o grupo C=O é encontrado em δ 166,8 (Figura 9).

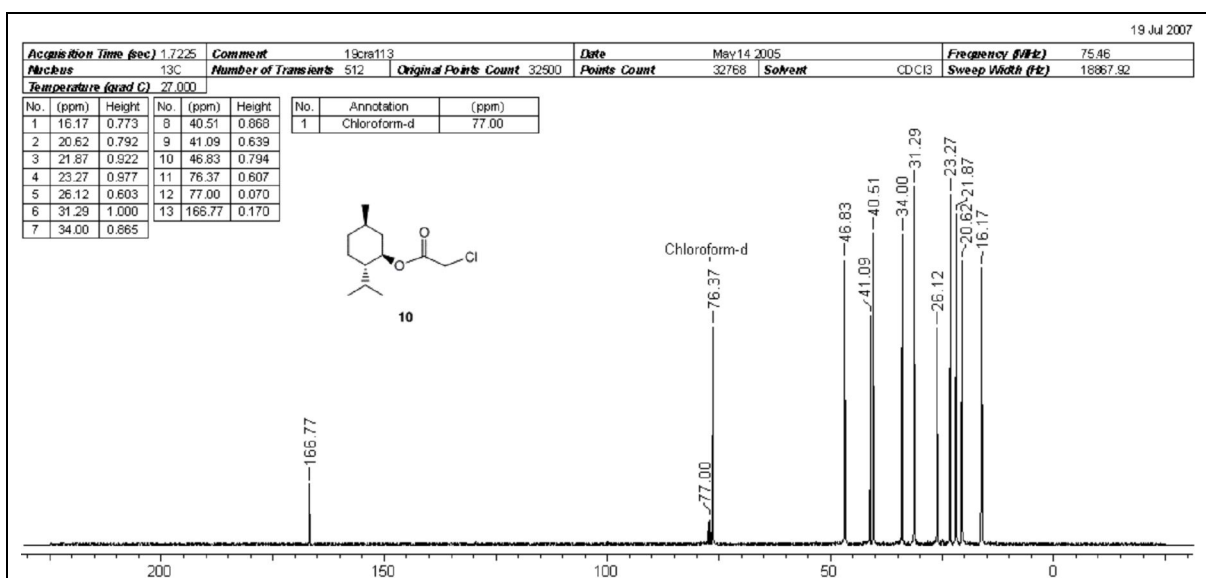
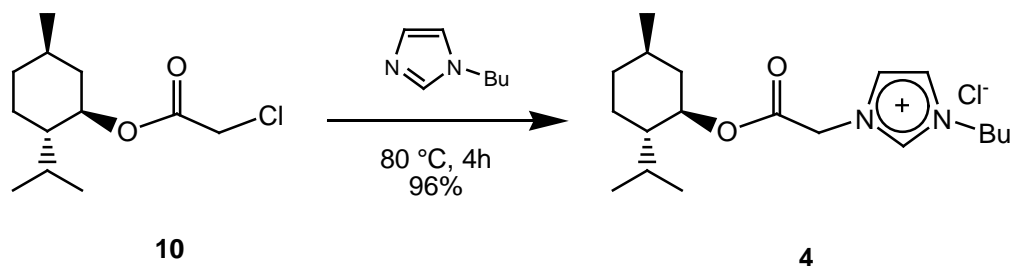


Figura 9: Espectro de RMN ¹³C para o composto 10.

O produto **10**, então, foi reagido com o 1-butilimidazol sob aquecimento, sem presença de solvente, o que torna interessante o processo sintético aplicado (Esquema 64), produzindo-se desta forma o cloreto de 3-acetil-mentol-1-butilimidazol ([amebim]Cl, **4**).



Esquema 64: Formação do [amebim]Cl (**4**).

A temperatura de reação foi a mais ideal para homegeinização do meio reacional, pois a simples adição de 1-butilimidazol ao cloroacetilmentol **10** altera as propriedades de viscosidade, dificultando a agitação, quando não, tornando-a impossível, à t.a. O espectro no IV mostra como característica um pico em 1745 cm^{-1} , característico de estiramento de grupo C=O de éster.

Para o espectro de RMN ^1H , a principal observação é o aparecimento dos picos referentes aos hidrogênios imidazólicos, e do grupo butila ligado a este, o que caracteriza o acoplamento do composto **10** ao *N*-butilimidazol, obtendo-se o composto **4**. Há então o acréscimo de um grupo metila, oriundo do grupo butila ligado ao imidazol em δ 0,85 (região onde se encontram os demais picos referentes aos CH_3 da estrutura) caracterizado por ser um tripleto. Os picos referentes aos prótons metilênicos do grupo butila aparecem na faixa de δ 1,10 a δ 1,70 (multipletos) com exceção do grupo CH_2 α -nitrogênio, que está deslocado para δ 4,25-4,40 (multipletos) e o duplo dupletos em δ 5,40, referente ao CH_2 situado entre a carbonila e o nitrogênio. Os grupos CH e CH_2 do anel do mentol são encontrados na faixa de δ 0,85 a δ 2,00 (Figura 10).

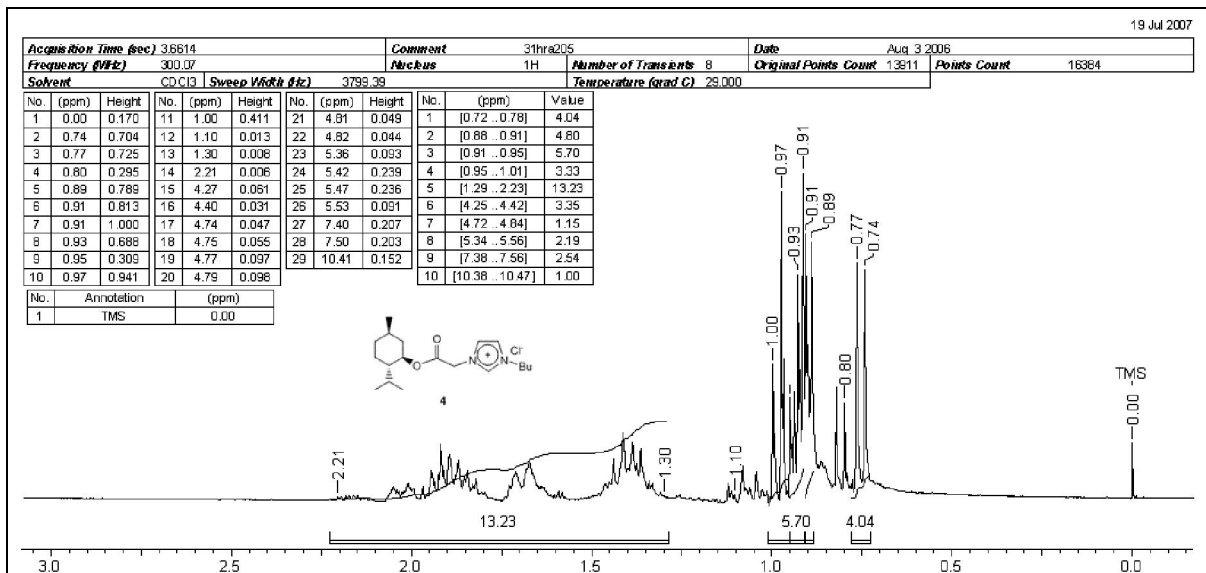


Figura 10: Espectro de RMN ¹H para o composto 4 de δ 0,00 a δ 3,00.

Entre δ 2,22 e 0,80, encontramos picos característicos (multipletos) da estrutura do anel mentol e do grupo butila ligado ao imidazol, em δ 4,77 o CH α-éster (triplete de dubleto) e os hidrogênios do anel imidazólico em δ 7,40, 7,50 e 10,4 (Figura 11).

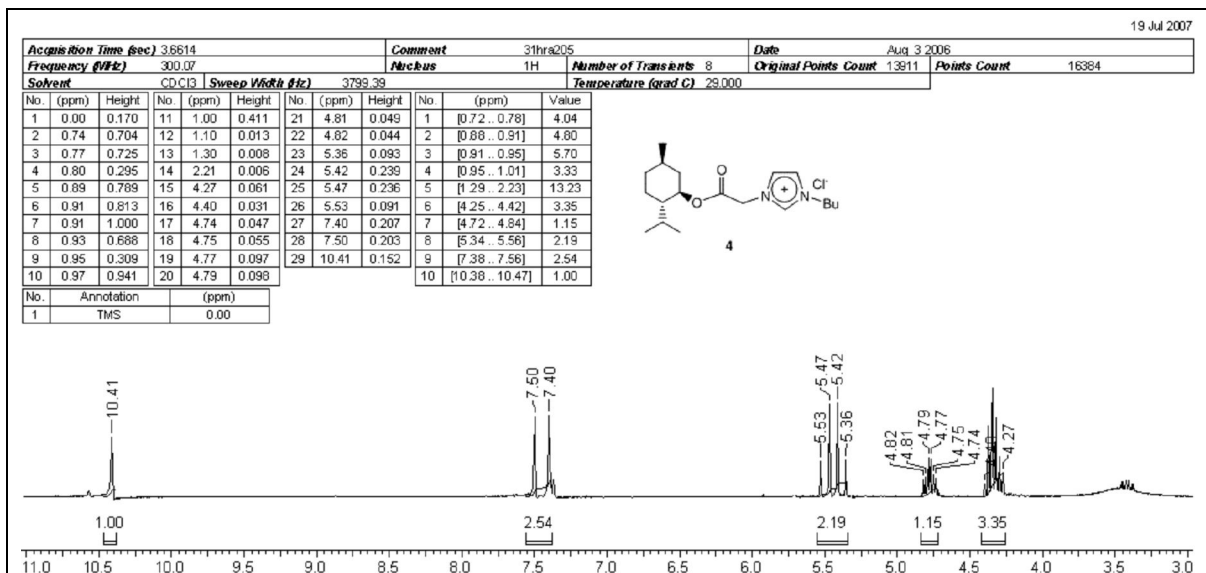


Figura 11: Espectro de RMN ¹H para o composto 4 de δ 3,00 a δ 11,00.

A análise de RMN ¹³C é, novamente, uma ferramenta importante para caracterizar o produto obtido da reação. Da faixa de 13,0 até 49,8 ppm, temos

todos os picos caracterizados do anel do mentol da molécula, além dos picos referentes ao grupo butila do imidazol, todos observados na Figura 12.

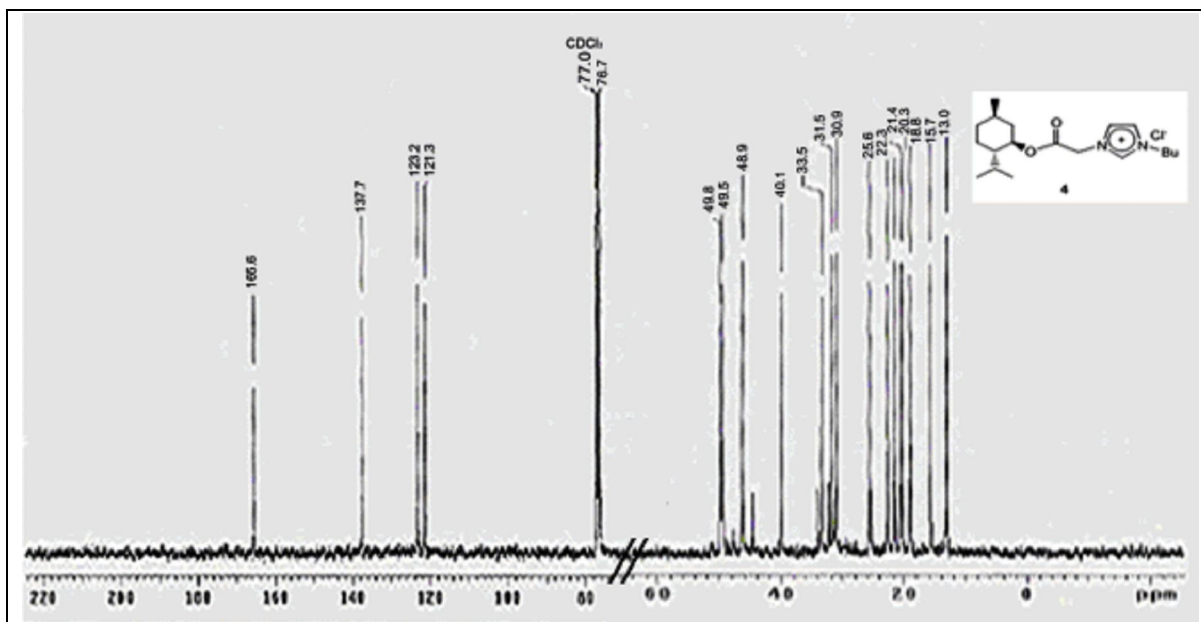
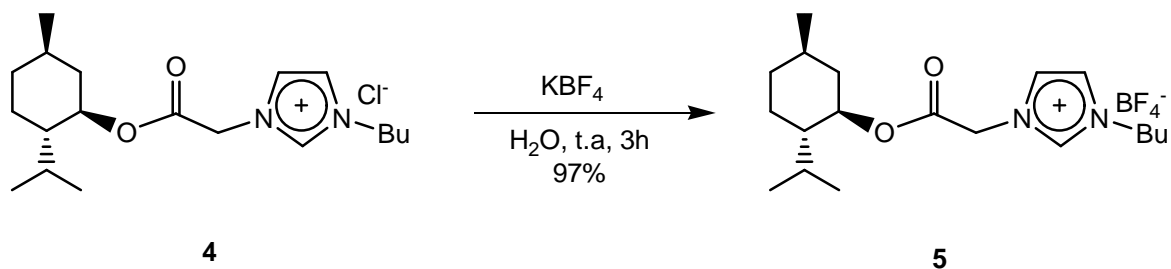


Figura 12: Espectro de RMN ^{13}C para o composto 4 de 0,0 a 220,0 ppm.

Os demais picos são característicos de CH ligado ao oxigênio em δ 76,4; do anel imidazólico, sendo três picos respectivamente em δ 121,3, δ 123,2 e δ 137,7 além do pico relativo ao grupo C=O, caracterizado em δ 165,6 (Figura 12).

Além destes resultados, foi feito o espectro de massa (ESI) para o composto, onde a massa calculada foi $[\text{M}]^+ = 356$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$), onde temos em 320,8 um pico referente a M-Cl, em 379,4 um pico referente a M+Na, em 391,6 encontramos o pico que se refere a M+Cl, em 677,5 um pico que se refere a 2M-Cl e em 749,5 o pico referindo-se a 2M+Cl.

O [amebim]Cl por si só já se constitui um líquido iônico, porém a troca iônica é necessária para alterar certas propriedades, como condutividade elétrica e viscosidade, por exemplo. A troca iônica é mostrada no Esquema 65, onde os contra-íons escolhidos são os mais utilizados na literatura.



Esquema 65: Formação do [amebim]BF₄ (5).

Observa-se que a síntese desenvolvida possui um número reduzido de etapas, o que dinamiza os resultados, e dinamizando o procedimento. O produto é um líquido viscoso de coloração castanha, pouco translúcida, porém com viscosidade mediana. A análise espectroscópica deste produto é muito congênere à exposta para o composto **4**. Pode-se observar, porém, um leve deslocamento no pico relativo ao grupo C=O no espectro no IV, em 1745 cm^{-1} .

A análise de picos de RMN ¹H apresentou resultados semelhantes, que podem ser observados nas Figuras 13 (que se refere à região de δ 0,70 a δ 3,00) e 14 (referente à região de δ 3,00 a δ 7,60). Observa-se também uma característica interessante com relação ao hidrogênio do anel imidazólico que tem seu deslocamento químico alterado pela presença do íon BF₄⁻. Este se deslocou de um valor de δ acima de 10,0 ppm (no composto **4**) para o valor de δ 9,95 ppm (no composto **5**). Observa-se também uma variação interessante no pico δ 5,40 do pico relativo ao CH₂ situado entre a carbonila e o nitrogênio (no composto **4**) para o pico em δ 5,30 que se refere ao mesmo CH₂ no composto **5**.

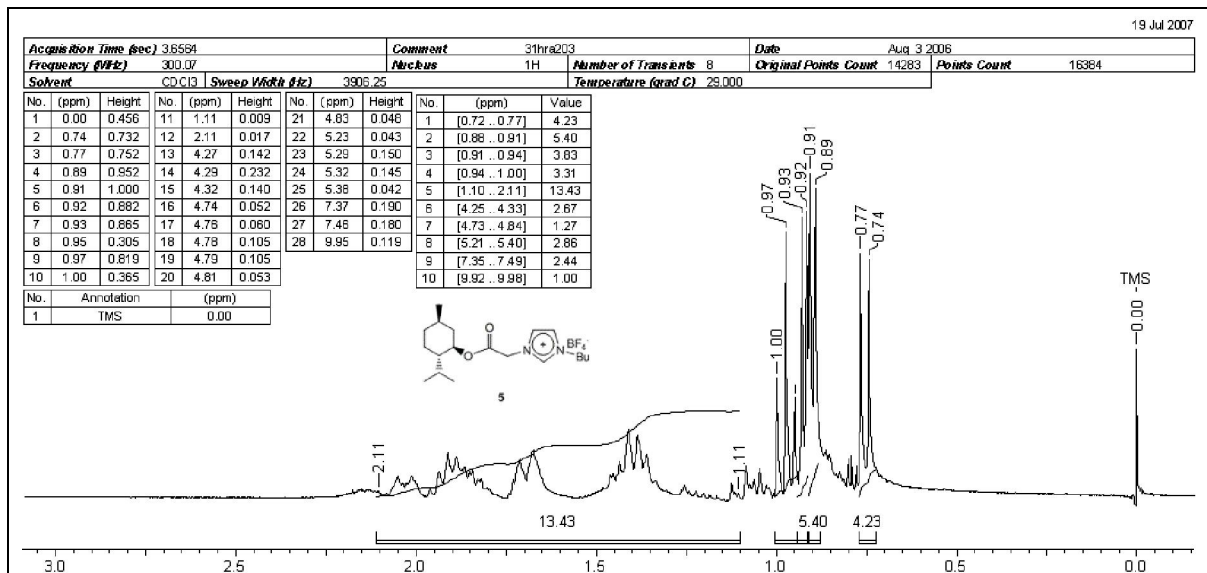


Figura 13: Espectro de RMN ¹H para o composto 5 de δ 0,00 a δ 3,00.

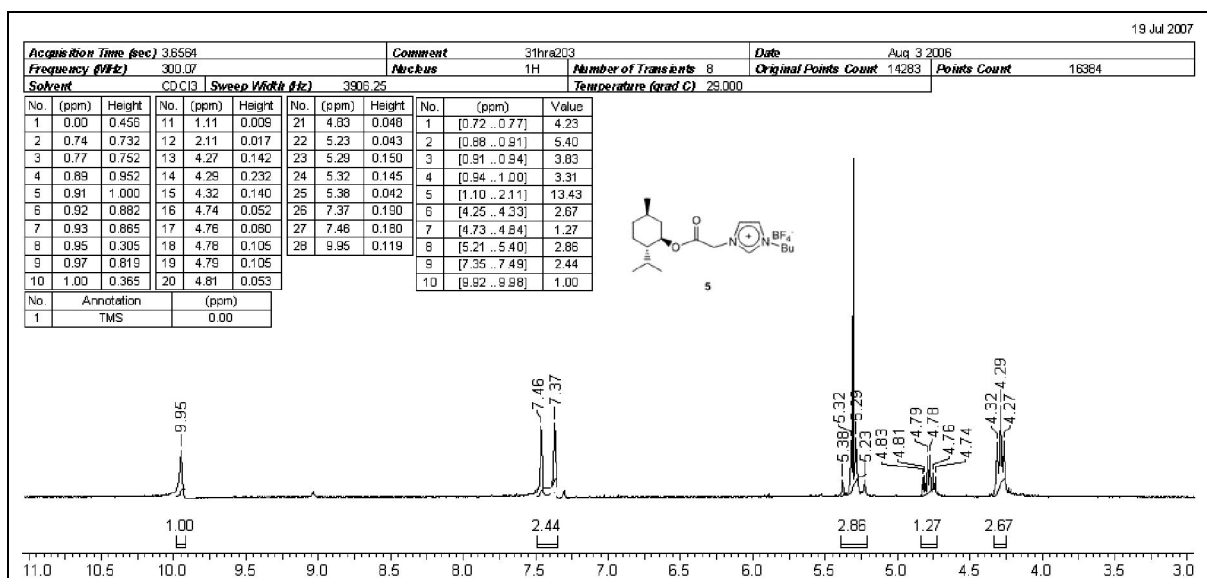


Figura 14: Espectro de RMN ¹H para o composto 5 de δ 3,00 a δ 11,00.

O espectro de RMN ¹³C demonstra resultados análogos (Figura 15).

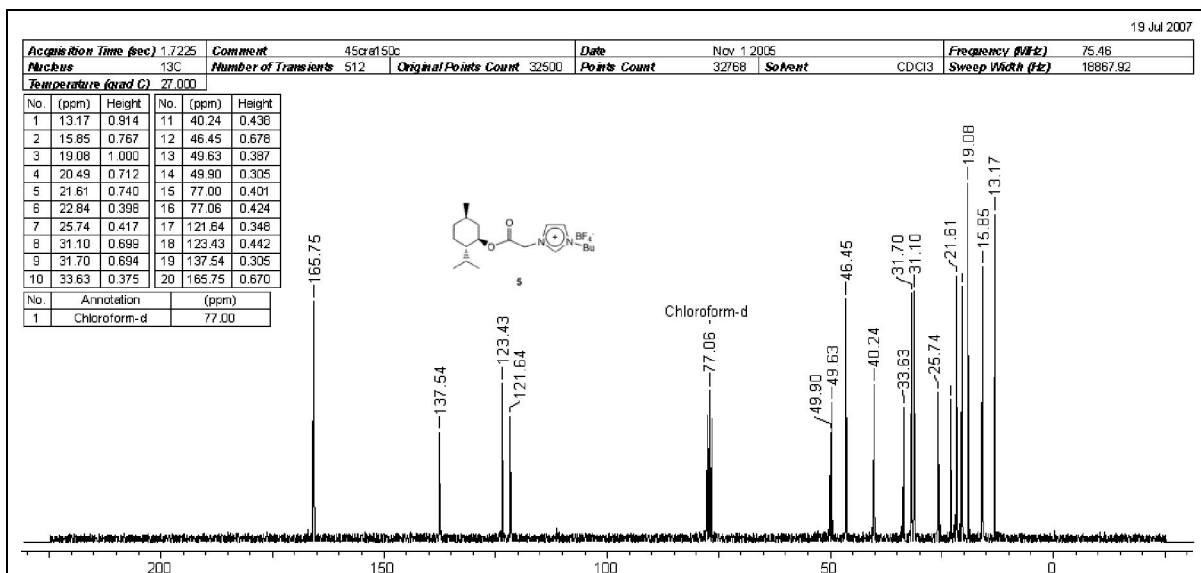
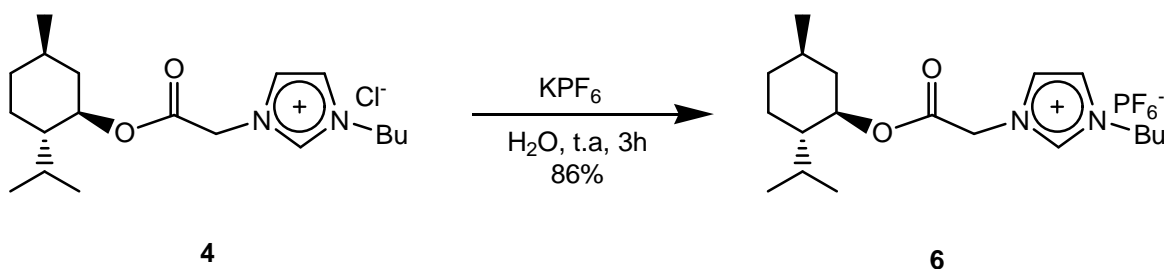


Figura 15: Espectro de RMN ^{13}C para o composto 5.

No espectro de massa (ESI) para o composto, onde a massa calculada foi $[\text{M}]^+ = 408$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{BF}_4$), tem-se em 321,1 um pico referente a M-87, onde 87 refere-se a massa de BF_4 perdida.

Uma nova alteração do íon no composto 4, agora se fazendo uso do hexafluorofosfato de potássio nos leva à síntese do composto 6, o $[\text{amebim}]\text{PF}_6$, como é exposto no Esquema 66.



Esquema 66: Formação do $[\text{amebim}]\text{PF}_6$ (6).

Novamente, a análise espectroscópica deste produto é comparativamente igual à dos compostos 4 e 5. Observam-se os característicos picos de estiramento do grupo $\text{C}=\text{O}$ no espectro no IV, 1746 cm^{-1} , além dos picos característicos do estiramento $\text{C}-\text{O}$ do éster em 1173 cm^{-1} e 1040 cm^{-1} .

Uma semelhança de resultados é observada na espectroscopia de RMN ^1H , observados nas Figuras 16 (que se refere à região de δ 0,85 a δ 3,00) e 17 (referente à região de δ 3,00 a δ 10,0). Observa-se também o deslocamento do hidrogênio mais ácido do anel imidazólico, pela presença do íon PF_6^- , assim como o observado para o BF_4^- (que se desloca agora para 8,66 ppm), provavelmente relacionado com uma melhor interação do contra-íon com a estrutura molecular.

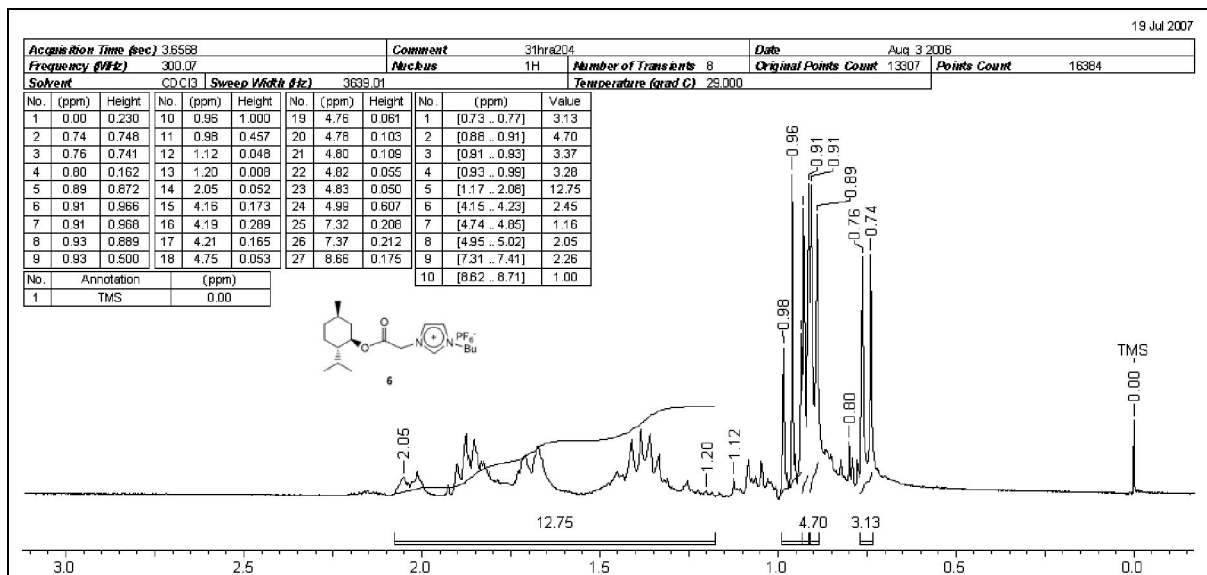


Figura 16: Espectro de RMN ^1H para o composto 6 de δ 0,00 a δ 3,00.

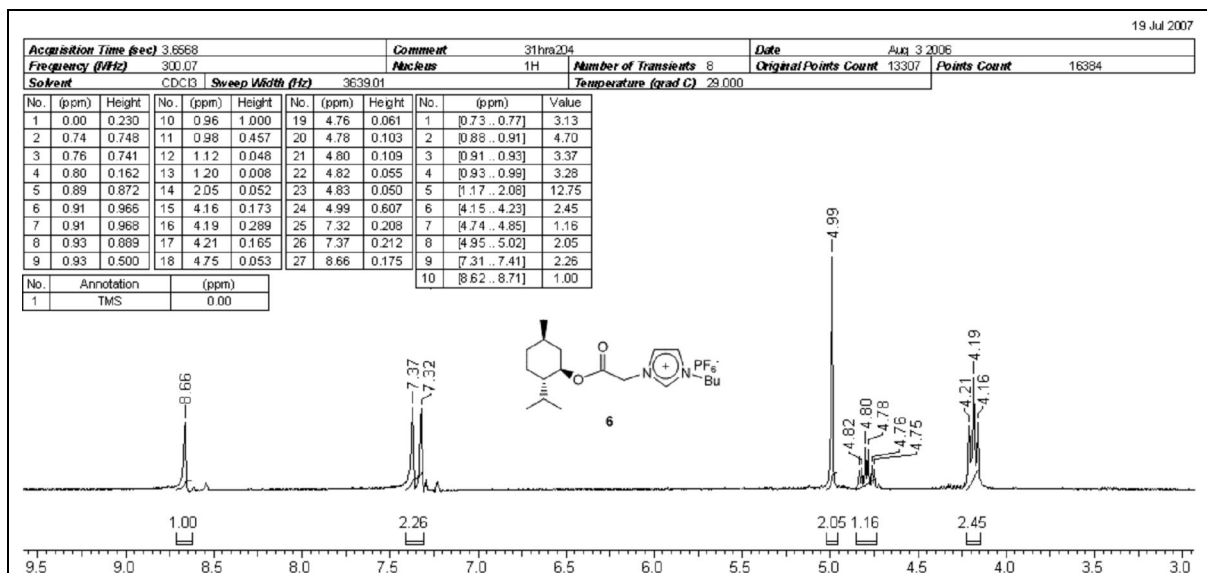


Figura 17: Espectro de RMN ^1H para o composto 6 de δ 3,00 a δ 10,00.

No espectro de massa (ESI) para o composto **6**, com massa calculada em $[M]^+ = 466$ ($C_{19}H_{33}N_2O_2PF_6$), tem-se em 145,1 um pico referente ao PF_6^- , em 321,2 um pico referente à $M-PF_6^-$, em 787,7 se encontra o pico que se refere a $2M-PF_6^-$ e em 1077,9 um pico que se refere a $2M+PF_6^-$.

No curso deste estudo, dois LIQs baseados no (-)-mentol, análogos aos aqui descritos, foram relatados na literatura (Figura 18).⁹⁵ Apesar de preparados por metodologia semelhante, ambos apresentaram-se como sólidos tendo sido aplicados na polimerização do metil meta acrilato via radical livre.

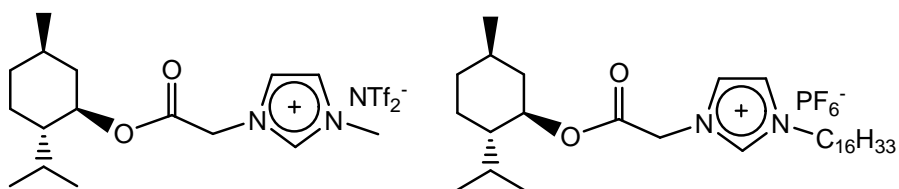
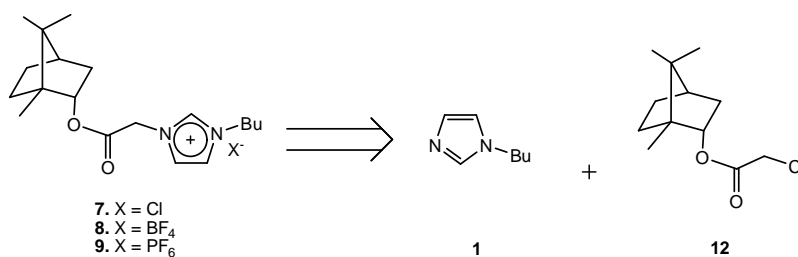


Figura 18: LIQs baseados no (-)-mentol discriminados na literatura.

SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS ACETIL-BORNEOL-1-BUTILIMIDAZOL ([ABOBIM] **7**, **8** E **9**)

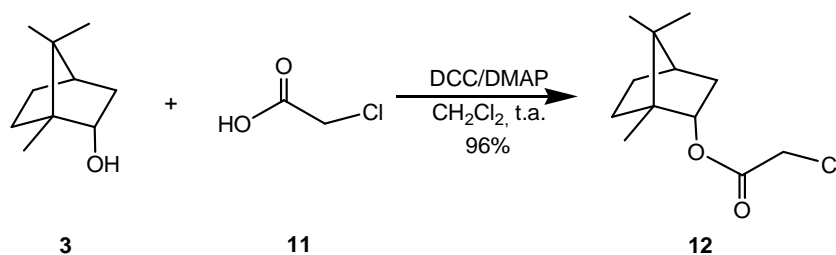
A retrossíntese que se segue (Esquema 67) nos apresenta uma idéia do intermediário (**12**) que é necessário para a síntese do [abobim]Cl, que pode ser facilmente obtido a partir do (-)-borneol (**3**) em uma etapa.



Esquema 67: Retrossíntese dos LIQs [abobim] (**7**, **8** e **9**).

⁹⁵ Ma, H.-Y.; Wan, X.-H.; Chen, X.-F.; Zhou, Q.-F. *Chin. J. Polym. Sci.* **2003**, *21*, 265. b) Ref. 86, página 38.

A primeira etapa é a reação com ácido cloroacético em DCC/DMAP, procedimento idêntico ao feito para obtenção do intermediário **10** do [amebim]BF₄, inclusive já referenciando anteriormente, obtendo-se o composto estável **12** (Esquema 68)⁷⁰. O produto foi facilmente caracterizado por IV, RMN ¹H e RMN ¹³C.



Esquema 68: Obtenção do composto (12).

O espectro no IV apresenta como principal característica a presença de uma banda em 1733 cm⁻¹, que se refere ao estiramento do grupo C=O de éster do produto, além, ainda, de bandas em 1084 cm⁻¹ e 1183 cm⁻¹, relativas ao estiramento C-O de éster.

A análise espectroscópica de RMN elucidada a estrutura da molécula sintetizada. Assim, tem-se a presença de 3 simpletos em δ 0,90-1,02 que se referem às metilas do esqueleto molecular do borneol, como exposto na Figura 19. Os demais hidrogênios do anel, com exceção do CH ligado ao oxigênio do éster, encontram-se como multipletos na região entre δ 1,50 e δ 2,00. Fechando-se a análise de RMN ¹H, tem-se em δ 4,07 um simpleto referente aos hidrogênios vizinhos ao cloro e em δ 3,61 um duplo duplete que se refere ao CH ligado ao oxigênio do éster.

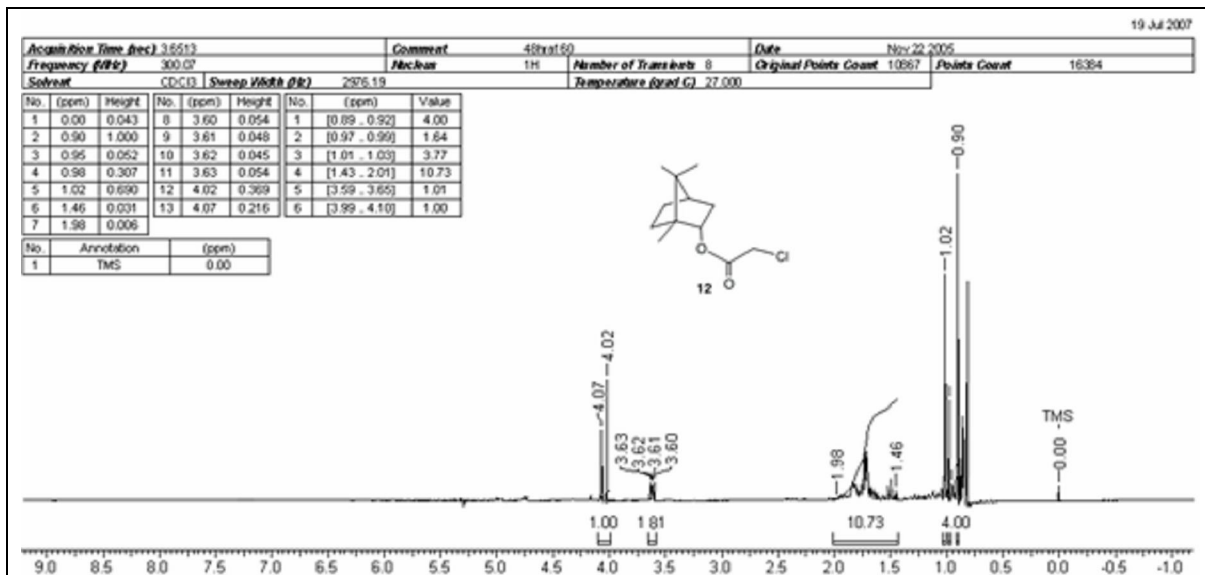


Figura 19: Espectro de RMN ¹H para o composto 12.

A análise de RMN ¹³C apresenta a confirmação de três metilas e demais carbonos CH₂, CH e C, entre 11,2 e 48,8 ppm. Observa-se também a presença do pico de C=O de éster em 166,7 ppm e do carbono ligado ao oxigênio em 82,9 ppm (Figura 20).

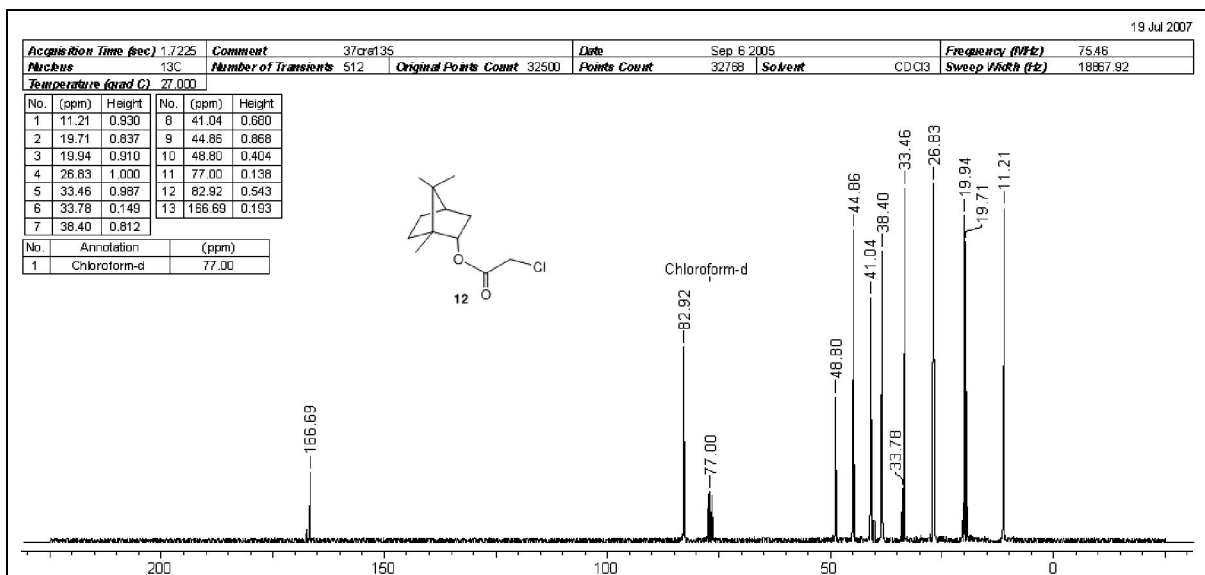
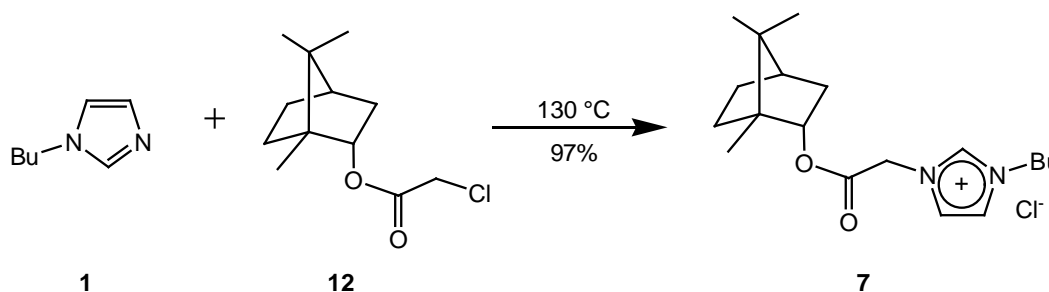


Figura 20: Espectro de RMN ¹³C para o composto 12.

O composto **12** reage com o 1-butimidazol a 130 °C, de forma idêntica ao procedimento utilizado para obtenção do composto **4**. Observa-se que, de um

produto para outro, há uma variação da temperatura de reação, o que é necessário para que haja uma agitação vigorosa, levando-se assim a uma melhor homogeneização do meio reacional. A reação entre 1-butimidazol e o composto **12** leva de forma rápida a uma mistura viscosa, o líquido iônico [abobim]Cl, dificilmente sendo agitada à t.a., por isso sendo necessária a elevação da temperatura (Esquema 69).



Esquema 69: Obtenção do composto **7**.

Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C são apresentados em seguida (Figuras 21 e 22, respectivamente).

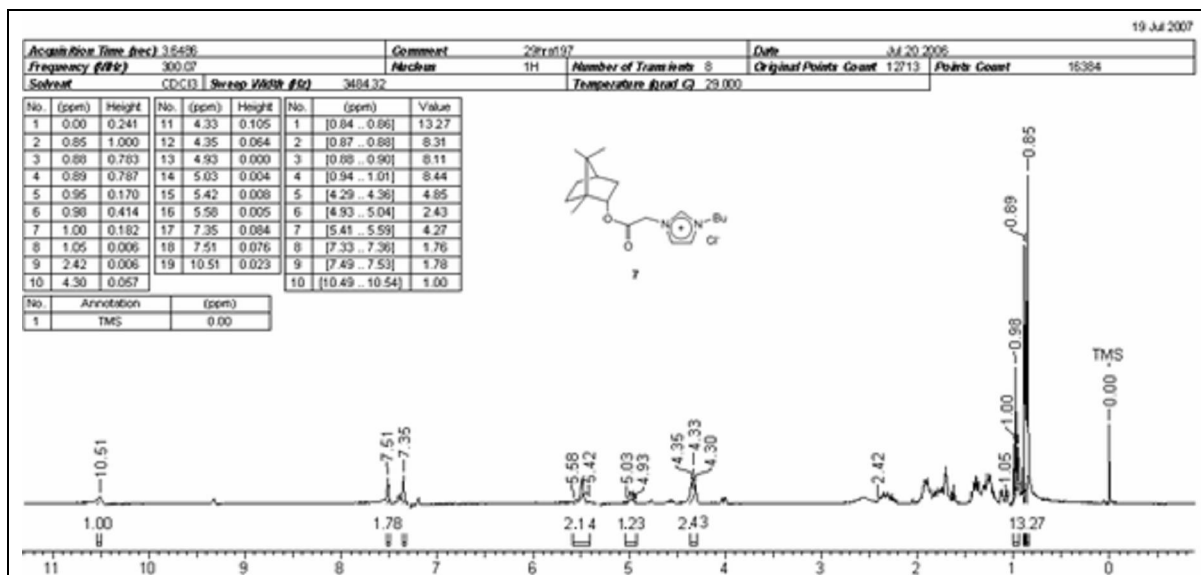


Figura 21: Espectro de RMN ^1H para o composto **7**.

Na análise de RMN ^1H , observam-se os picos característicos do grupo butila (entre δ 0,90 e δ 4,30) e os picos relacionados aos hidrogênios do esqueleto

molecular do borneol (δ 1,00 a δ 2,00). Observam-se, também os picos relativos aos hidrogênios aromáticos do núcleo imidazólico (entre δ 7,20 e δ 10,30) facilmente cotados na Figura 21.

O espectro de RMN ^{13}C confirma a estrutura molecular do composto, onde os picos relacionados com os carbonos da estrutura do anel do borneol são identificados, além dos carbonos referentes ao grupo butila (Figura 22).

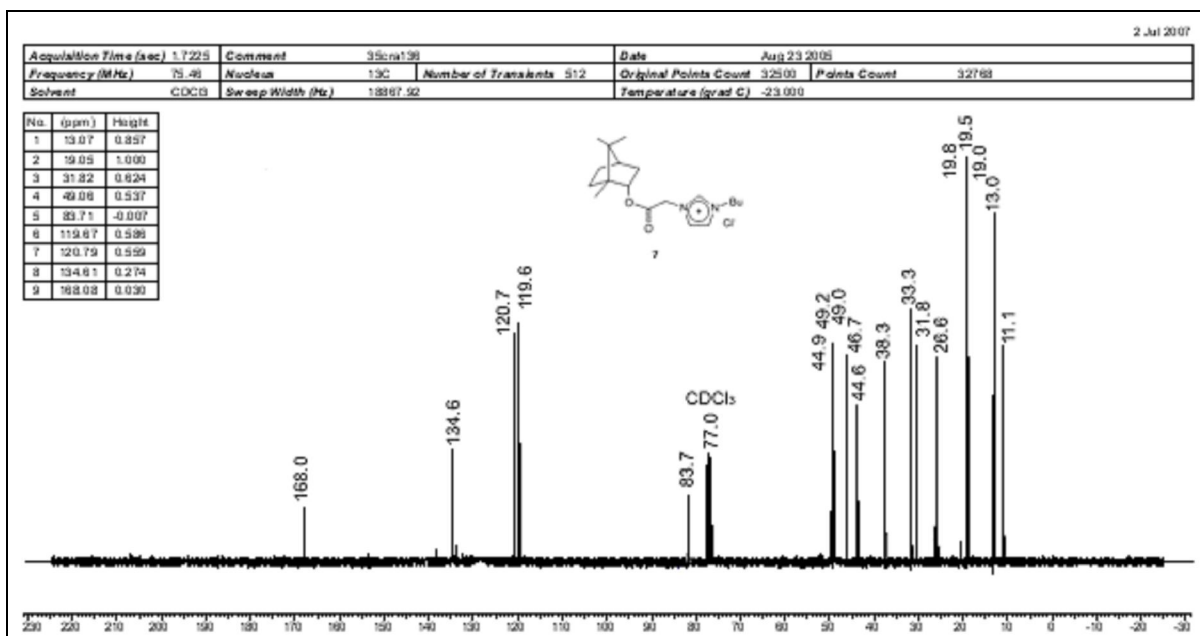
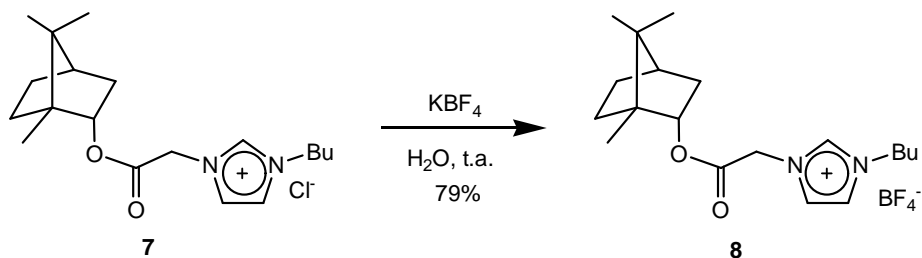


Figura 22: Espectro de RMN ^{13}C para o composto 7.

No espectro de massa (ESI) para o composto 7, com massa calculada em $[\text{M}]^+ = 354$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$), tem-se em 318,8 um pico referente a $\text{M}-\text{Cl}$, em 389,9 um pico referente a $\text{M}+\text{Cl}$, em 673,9 encontramos o pico que se refere a $2\text{M}-\text{Cl}$ e em 745,6 um pico que se refere a $2\text{M}+\text{Cl}$.

A troca iônica também utiliza o procedimento já feito para o $[\text{amebim}]\text{BF}_4$, com bons rendimentos apresentados (Esquema 70).

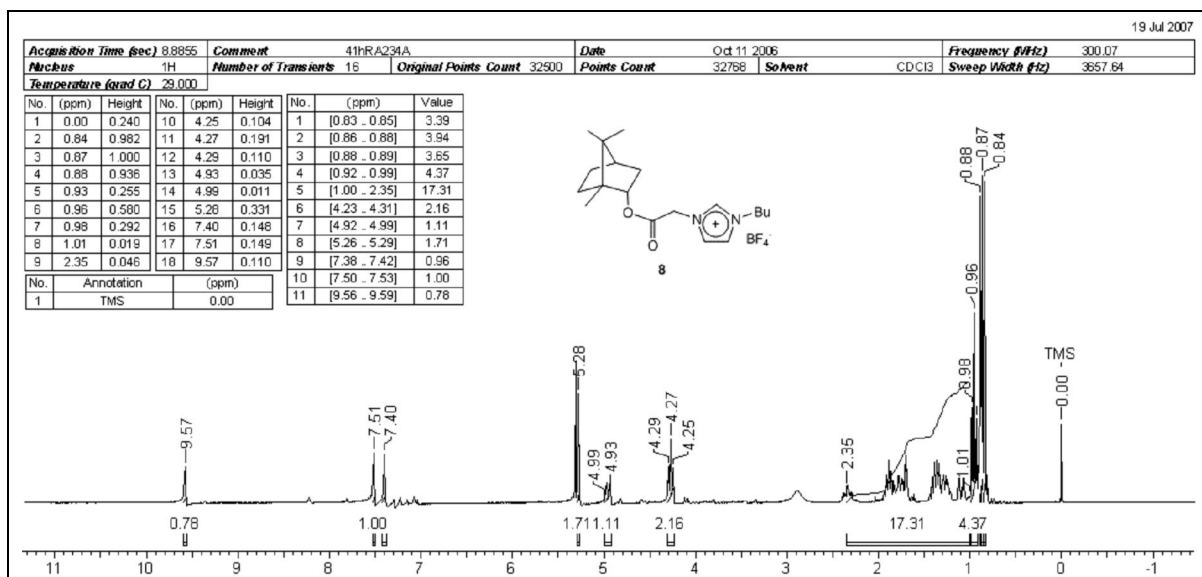


Esquema 70: Troca iônica para obtenção de 8.

Na análise espectroscópica, observam-se, no IV, principalmente as bandas características do éster, em 1745 cm^{-1} para C=O, e 1171 cm^{-1} para o estiramento C-O, com um leve deslocamento apresentado em comparação ao composto 7.

No espectro de RMN ^1H , observam-se os picos característicos das metilas do grupo butila ligado ao imidazol e do núcleo do borneol (entre $\delta 0,90$ e $\delta 1,00$), os picos relacionados aos hidrogênios do esqueleto molecular do borneol e do grupo butila ($\delta 1,10$ e $\delta 2,20$), com exceção do CH_2 ligado ao N ($\delta 4,32$). Além destes, não se pode deixar passar sem atenção os picos relativos aos hidrogênios aromáticos do núcleo imidazólico (entre $\delta 7,45$ a $\delta 9,62$), facilmente observados na Figura 23.

O pico em $\delta 4,97$ refere-se ao CH ligado ao oxigênio e em $\delta 5,33$ os hidrogênios metilênicos ligados ao grupo C=O.

Figura 23: Espectro de RMN ^1H para o composto 8.

O espectro de RMN ^{13}C confirma a estrutura molecular do composto, onde os picos relacionados com os carbonos da estrutura do anel do borneol e do grupo butila são facilmente identificados (δ 11,2 até δ 48,8, Figura 24).

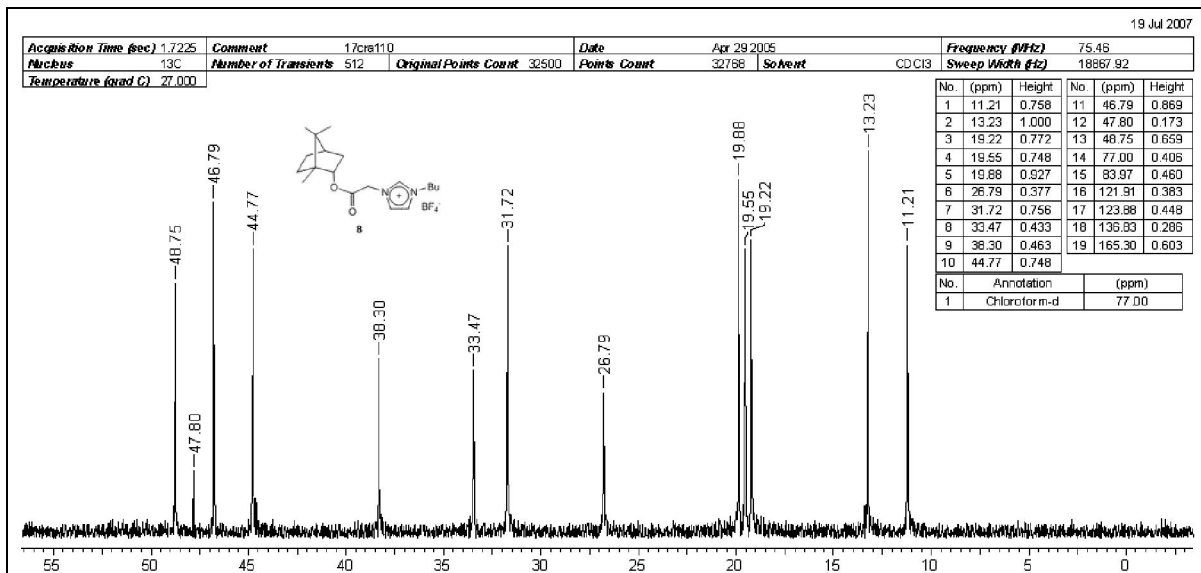


Figura 24: Espectro de RMN ^{13}C para o composto 8 de 0,0 a 55,0 ppm.

Além dos picos acima, cabe ressaltar também o pico referente ao CH α -oxigênio do éster em 83,9 ppm e os picos referentes aos carbonos do anel imidazólico, três no total em 121,9; 123,8 e 136,8 ppm, respectivamente. Adjunto a estes, temos também o pico relativo ao carbono do grupo acila do éster, em 165,3 ppm (Figura 25).

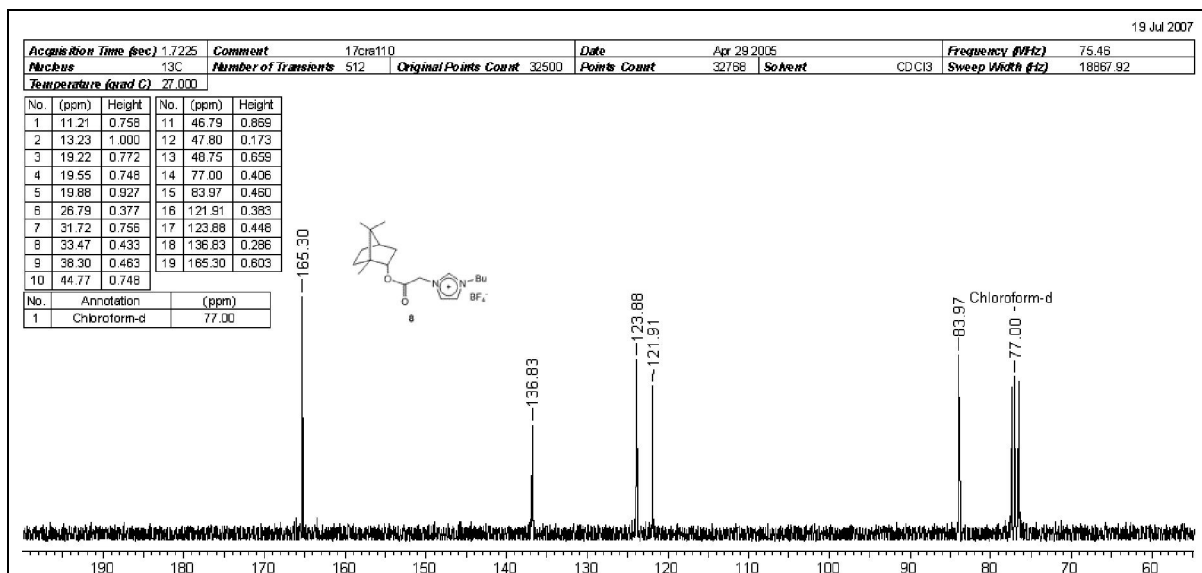
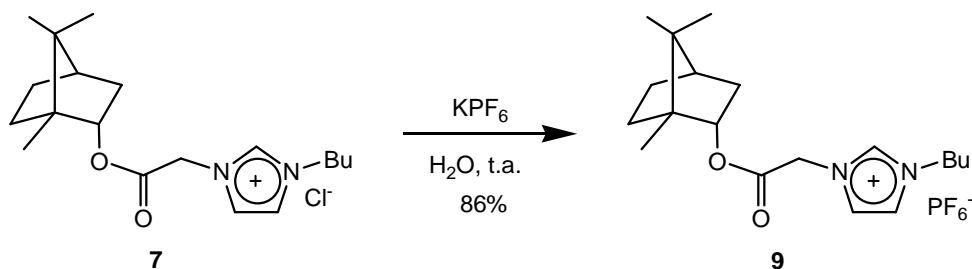


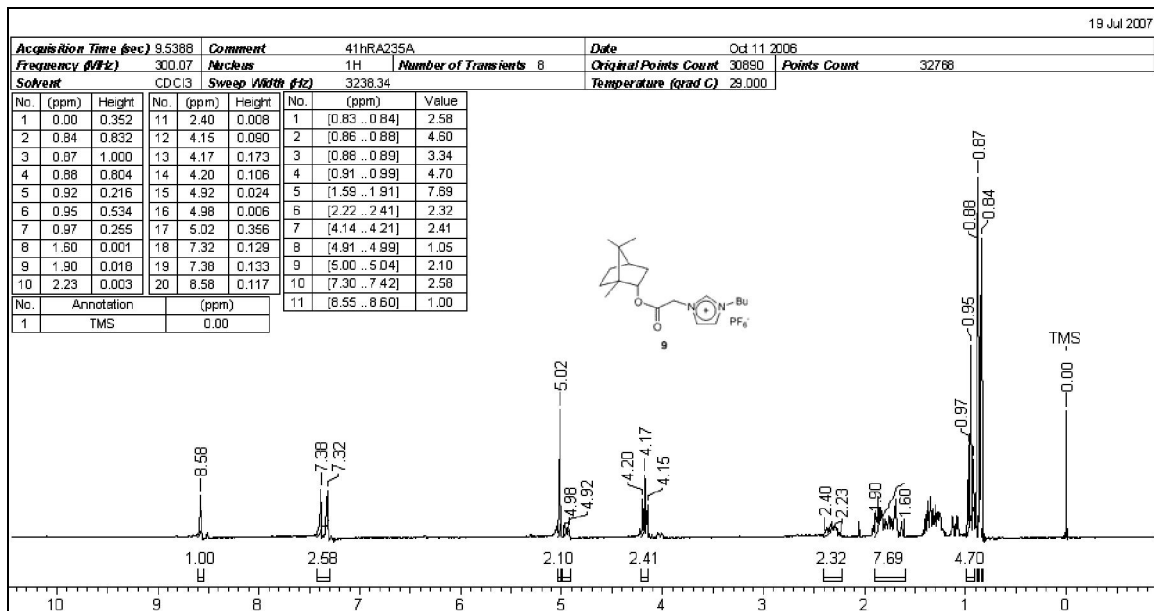
Figura 25: Espectro de RMN ^{13}C para o composto **8** de 60,0 a 170,0 ppm.

Repetindo-se o procedimento já feito para a obtenção do [amebim] PF_6 , a mesma troca iônica foi feita para obtenção do composto **9**, o [abobim] PF_6 aparentemente livre de impurezas e demonstrado no Esquema 71.



Esquema 71: Troca iônica para obtenção de **9**.

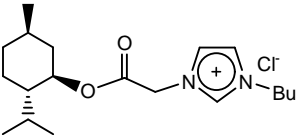
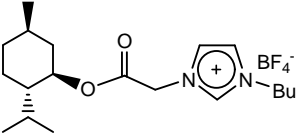
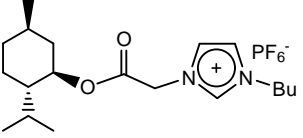
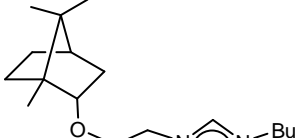
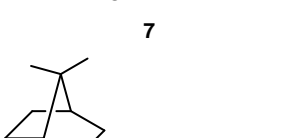
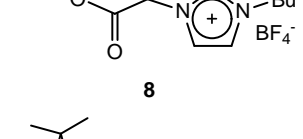
No espectro de RMN ^1H , observam-se os picos característicos das metilas do grupo butila ligado ao imidazol e do núcleo do borneol (entre δ 0,90 e δ 1,00), os picos relacionados aos hidrogênios do esqueleto molecular do borneol e os hidrogênios metilênicos do grupo butila (δ 1,00 a δ 2,20), excetuando-se o vizinho ao N (δ 4,20-4,15). Os hidrogênios aromáticos do núcleo imidazólico encontram-se entre δ 7,32 e δ 8,58 (Figura 26). Um deslocamento já observado nos composto anteriormente sintetizados, característico da troca do ânion BF_4^- pelo PF_6^- .



No espectro de massa (ESI) para o composto, com massa calculada em $[M]^+ = 464$ ($C_{19}H_{31}N_2O_2PF_6$), tem-se em 145,0 um pico referente ao PF_6 , em 319,2 um pico referente a $M-PF_6$, em 783,5 encontramos o pico que se refere a $2M-PF_6$ e em 1073,9 um pico que se refere a $2M+PF_6$.

Os dados experimentais a respeito dos líquidos iônicos sintetizados estão resumidos na Tabela 4:

Tabela 4: Dados dos Líquidos Iônicos Sintetizados com Núcleo Imidazólico.

Entrada	Estrutura	Rendimento (%)	$[\alpha_D]^{20}$ (c 5,0; MeOH) ¹	Estado Físico
1	 4	96	-37.4°	Líquido
2	 5	97	-28,0°	Líquido
3	 6	86	-40,0°	Líquido
4	 7	97	-37.4°	Líquido
5	 8	79	-3.2°	Líquido
6	 9	86	-12.2°	Líquido

¹ Unidades: g/100mL

Projetando-se e ampliando-se os objetivos traçados, uma segunda etapa do trabalho buscou a síntese de líquidos iônicos quirais usando como núcleo básico a *N*-metilpirrolidina (**13**) (Figura 27).

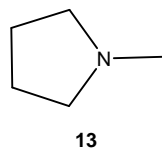


Figura 27: *N*-metilpirrolidina.

Mais uma vez, para simplificar o trabalho, fez-se uso do (-)-mentol (**2**) e do (-)-borneol (**3**), expostos na Figura 5 (página 44). A proposta agora é chegar aos líquidos iônicos quirais expostos na Figura 28.

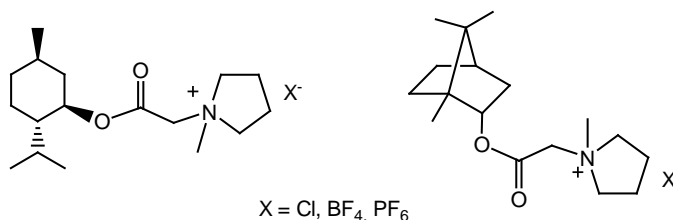
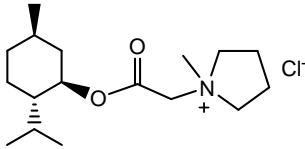
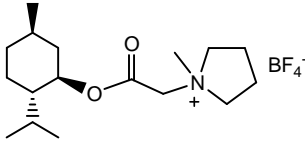
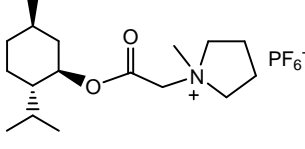
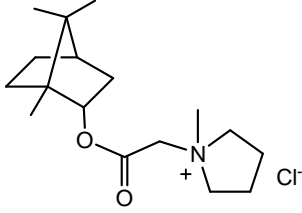
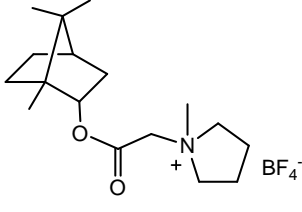
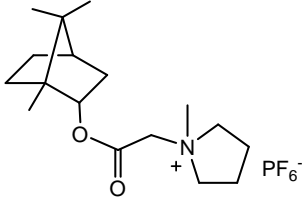


Figura 28: Líquidos iônicos quirais propostos para o núcleo pirrolidínico.

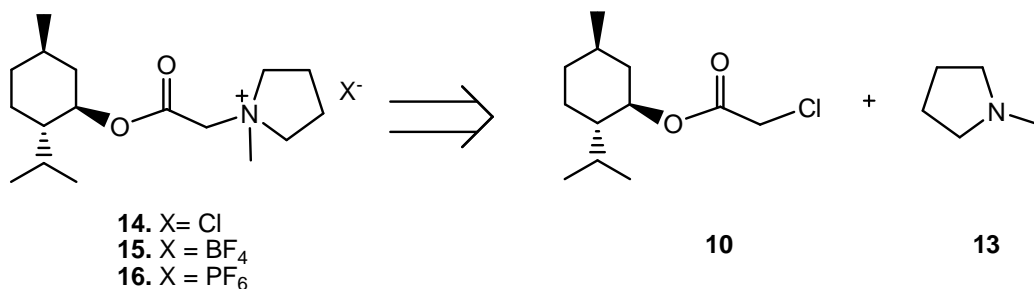
Estes líquidos iônicos tiveram a nomenclatura definida de forma análoga à série anterior (Tabela 5).

Tabela 5: Líquidos Iônicos com Núcleo Pirrolidínico.

Entrada	Estrutura	Nome	Sigla
1	 <p style="text-align: center;">14</p>	Cloreto de acetil-mentol-1-metilpirrolidina	[amempir]Cl
2	 <p style="text-align: center;">15</p>	Tetrafluoroborato de acetil-mentol-1-metilpirrolidina	[amempir]BF ₄
3	 <p style="text-align: center;">16</p>	Hexafluorofosfato de acetil-mentol-1-metilpirrolidina	[amempir]PF ₆
4	 <p style="text-align: center;">17</p>	Cloreto de acetil-borneol-1-metilpirrolidina	[abompir]Cl
5	 <p style="text-align: center;">18</p>	Tetrafluoroborato de acetil-borneol-1-metilpirrolidina	[abompir]BF ₄
6	 <p style="text-align: center;">19</p>	Hexafluorofosfato de acetil-borneol-1-metilpirrolidina	[abompir]PF ₆

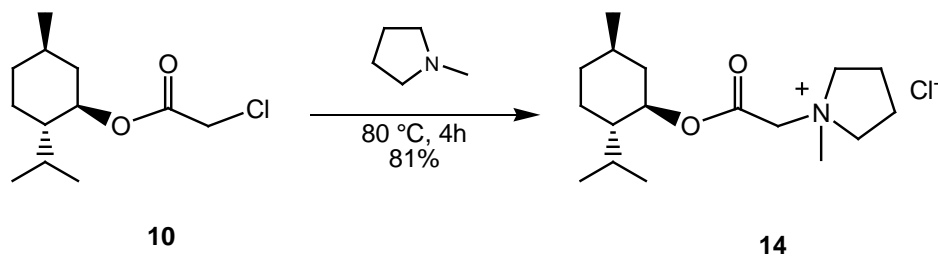
SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS ACETIL-MENTOL-1-METILPIRROLIDINA ([AMEMPIR], 14, 15 E 16)

A síntese dos líquidos iônicos [amempir] (14, 15 e 16) segue o mesmo procedimento para a síntese dos líquidos iônicos [amebim], como exposto na retrosíntese que se segue (Esquema 72).



Esquema 72: Retrossíntese dos LIQ's [amempir] (14, 15 e 16).

Observa-se que a síntese passa pelo mesmo intermediário 10, que é sintetizado partir do (-)-mentol (2) e que já foi exposta no Esquema 62 (página 46). Este reage com a N-metilpirrolidina (13), sob aquecimento e sem solvente, de forma similar as sínteses já exposta e evidenciada no Esquema 73, produzindo-se desta forma o cloreto de 3-acetil-mentol-1-metilpirrolidina ([amempir]Cl, 14).



Esquema 73: Formação do [amempir]Cl (14).

O espectro de IV mostra como característica um pico em 1740 cm⁻¹, característico de grupo acila de éster.

No espectro de RMN ¹H, a principal observação é o simpleto do grupo metila, ligado ao nitrogênio, em δ 3,49. Os picos referentes aos prótons do anel pirrolidínico (CH₂) aparecem como multipletos na faixa de δ 2,20 a δ 2,40 (e δ

4,09-4,17, ligados ao nitrogênio). Os prótons do anel do mentol são encontrados na faixa de δ 1,00-2,00 (Figura 29).

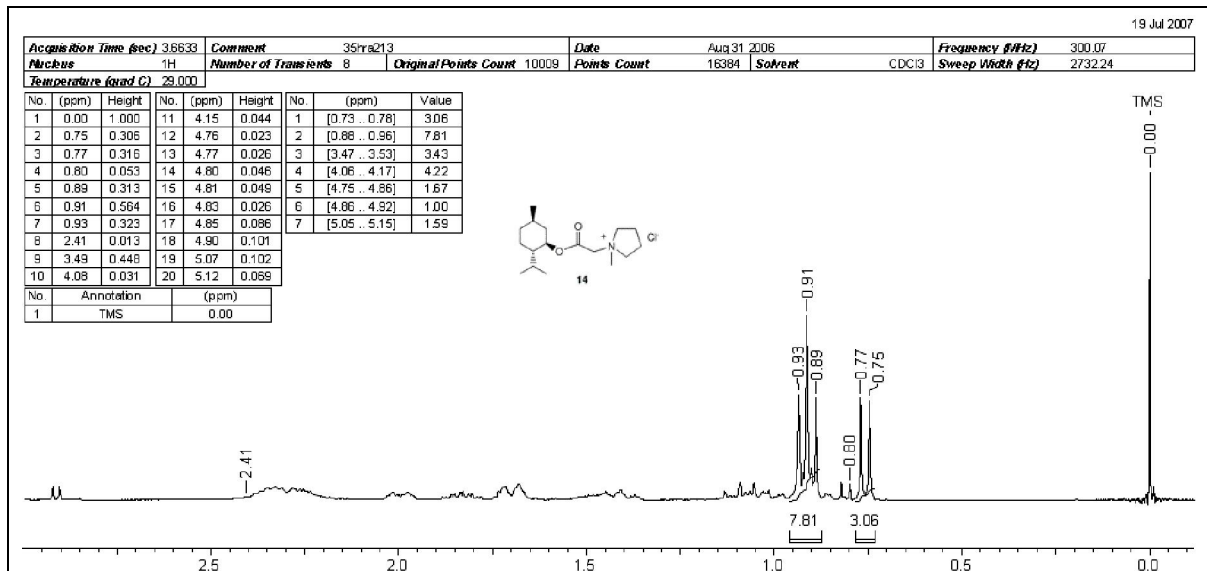


Figura 29: Espectro de RMN ^1H para o composto 14 de δ 0,0 a δ 3,00.

Em δ 4,81, encontramos o pico característico (triplete de dubleto) do CH ligado ao oxigênio, e em δ 4,89 e δ 5,11 os dois dubletos dos hidrogênios diastereotópicos ligados ao carbono α -carbonila (Figura 30).

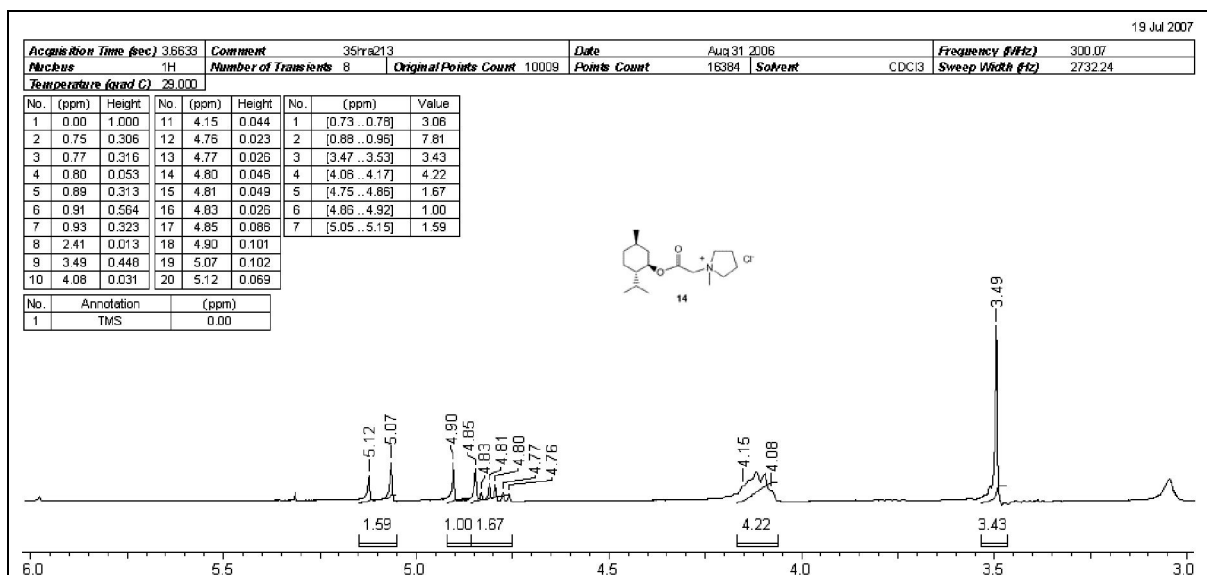


Figura 30: Espectro de RMN ^1H para o composto 14 de δ 2,50 a δ 6,50.

Na análise de RMN ^{13}C , encontram-se, na faixa de 15,8 até 48,8 ppm, os picos caracterizados do anel do mentol da molécula, além dos picos referentes ao anel pirrolidínico, todos observados na Figura 31.

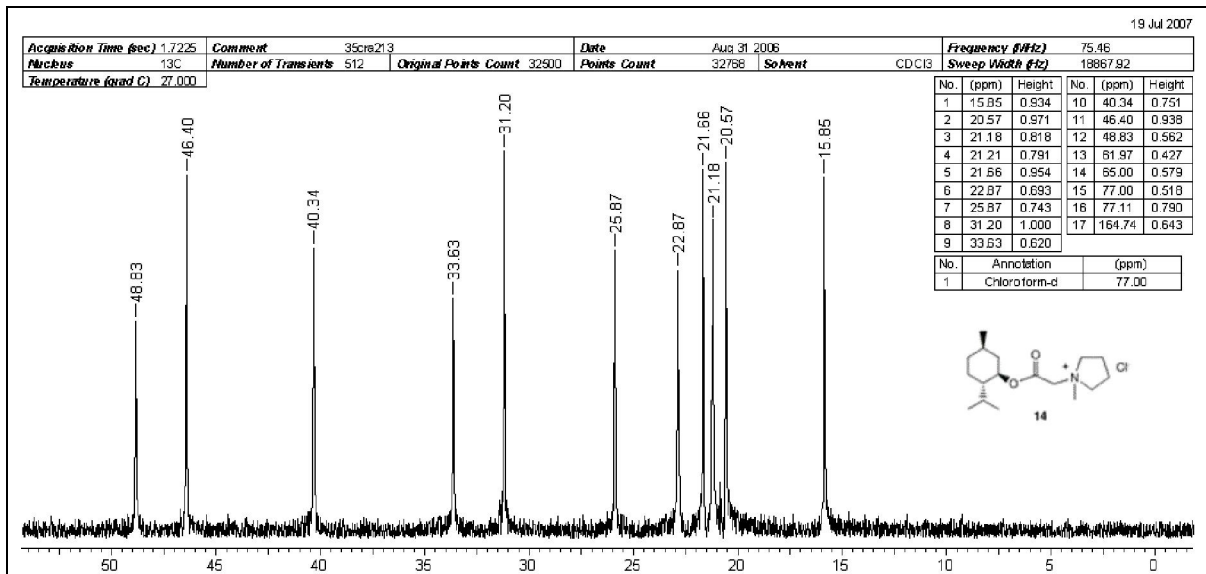


Figura 31: Espectro de RMN ^{13}C para o composto 14 de 0,0 a 50,0 ppm.

Os demais picos ocorrem em δ 61,0, δ 64,9 e o pico relativo ao grupo acila caracterizado em δ 164,7 (Figura 32).

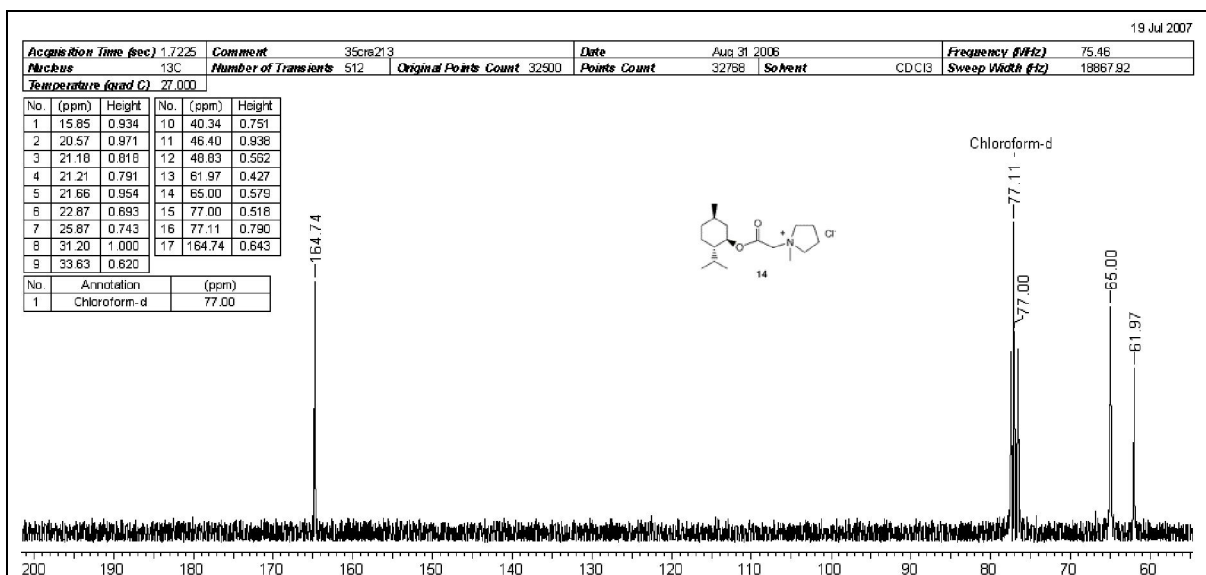
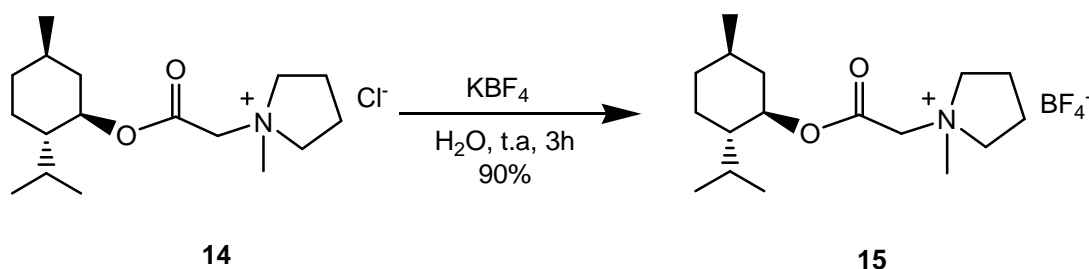


Figura 32: Espectro de RMN ^{13}C para o composto 14 de 55,0 a 200,0 ppm.

No espectro de massa (ESI) para o composto, onde a massa calculada foi $[M]^+ = 317$ ($C_{17}H_{32}NO_2Cl$), tem-se em 282,3 o pico referente a $M-Cl$, em 352,4 o pico referente à $M+Cl$, em 599,7 um pico que se refere à $2M-Cl$ e em 671,7 o pico referindo-se à $2M+Cl$.

Dando continuidade, fez-se a troca iônica do Cl^- pelo BF_4^- , como exposta no Esquema 74.



Esquema 74: Formação do [amempir] BF_4 (15).

A análise espectroscópica deste produto é muito parecida com a do composto **14**. Observa-se o pico relativo ao grupo acila no espectro no IV, em 1742 cm^{-1} , e estiramento C-O do éster em 1181 cm^{-1} e 1062 cm^{-1} .

O espectro de RMN 1H apresentou os picos característicos do anel pirrolidínico e do mentol (Figuras 33 e 34).

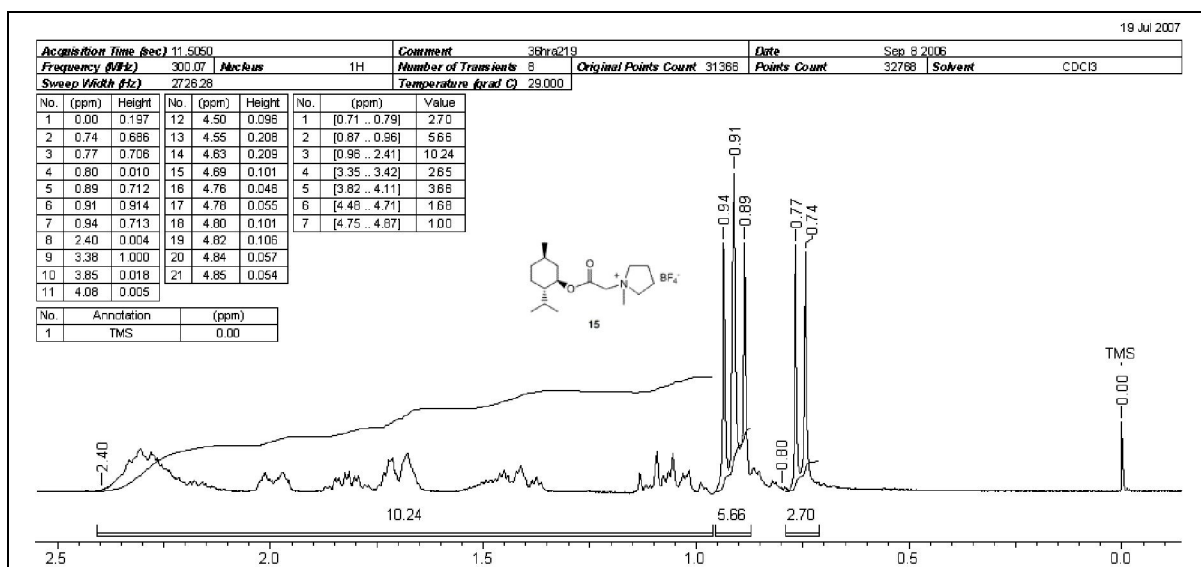


Figura 33: Espectro de RMN 1H para o composto **15 de δ 0,0 a δ 2,50.**

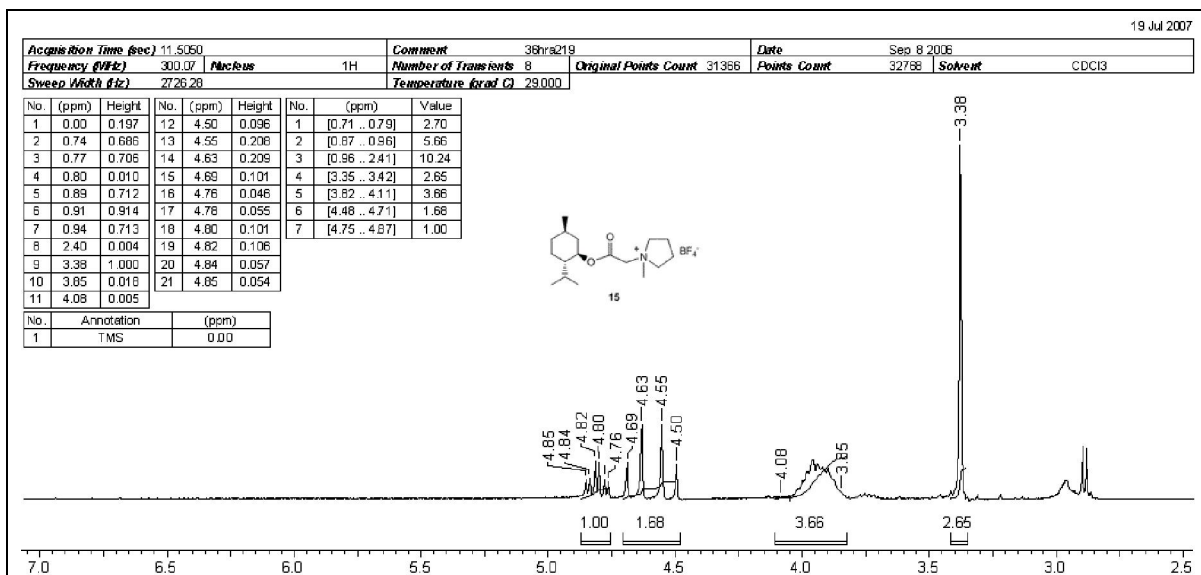
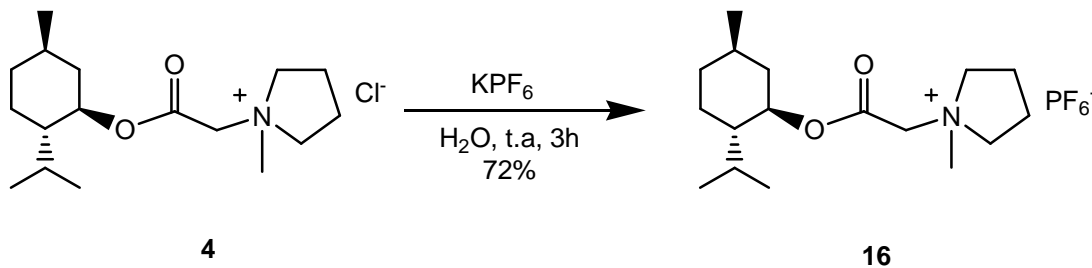


Figura 34: Espectro de RMN ^1H para o composto (15) de δ 2,50 a δ 5,00.

O espectro de RMN ^{13}C apresentou resultados parecidos com os resultados para o composto **14**, sendo evidenciada a sua apresentação na seção de anexos.

Uma nova alteração do íon no composto **14** gera o composto **16**, o [amempir] PF_6 , exposto no Esquema 75.



Esquema 75: Formação do [amempir] PF_6 **16**.

Novamente, a análise espectroscópica deste produto é comparativamente igual à dos compostos (**14**) e (**15**), com a presença de um grupo acila no espectro no IV, em 1744 cm^{-1} , e estiramento C-O do éster em 1175 cm^{-1} .

No espectro de RMN ^1H , observa-se os picos relacionados com a estrutura da molécula (Figuras 35 e 36).

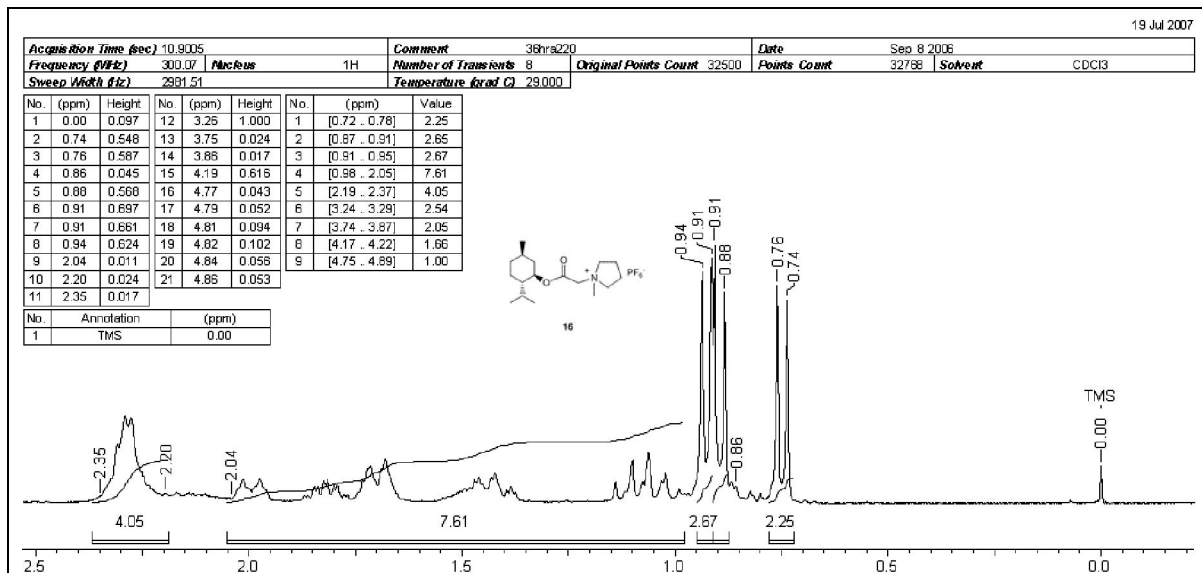


Figura 35: Espectro de RMN ¹H para o composto 16 de δ 0,0 a δ 2,50.

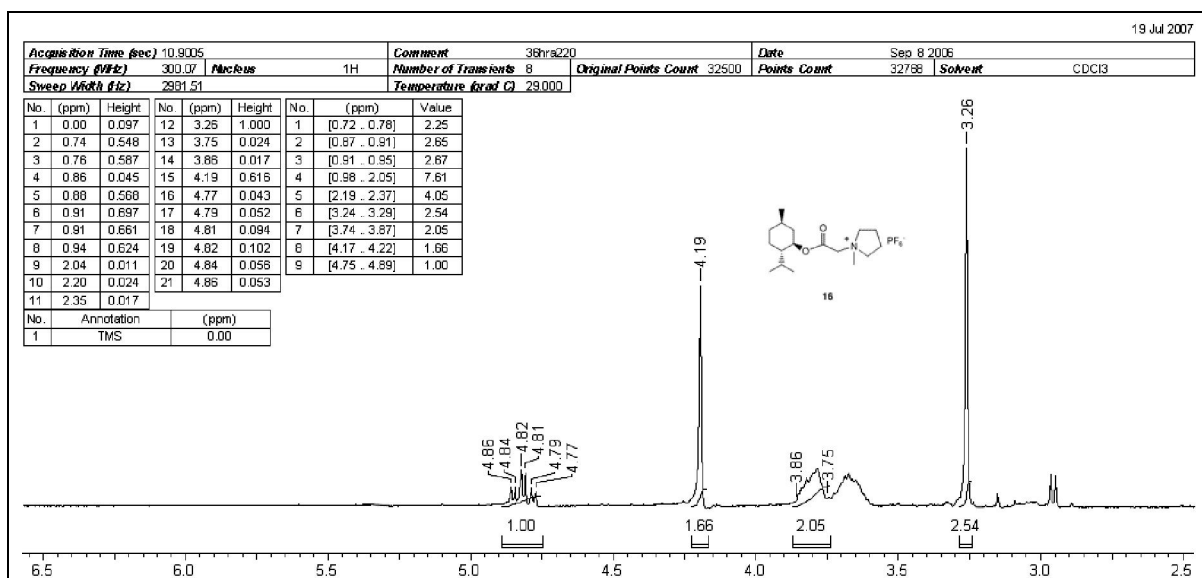
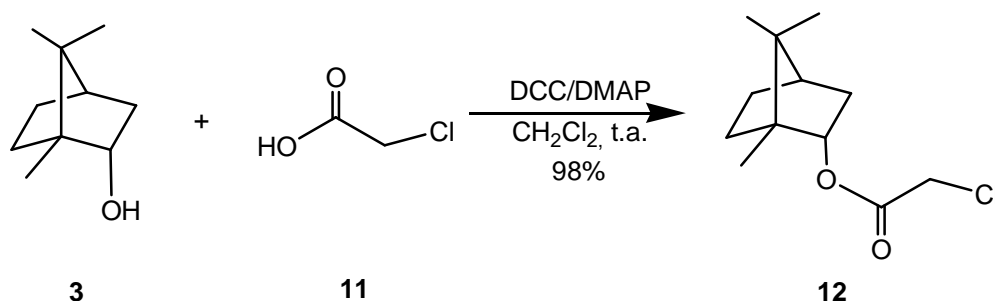


Figura 36: Espectro de RMN ¹H para o composto 16 de δ 3,00 a δ 5,00.

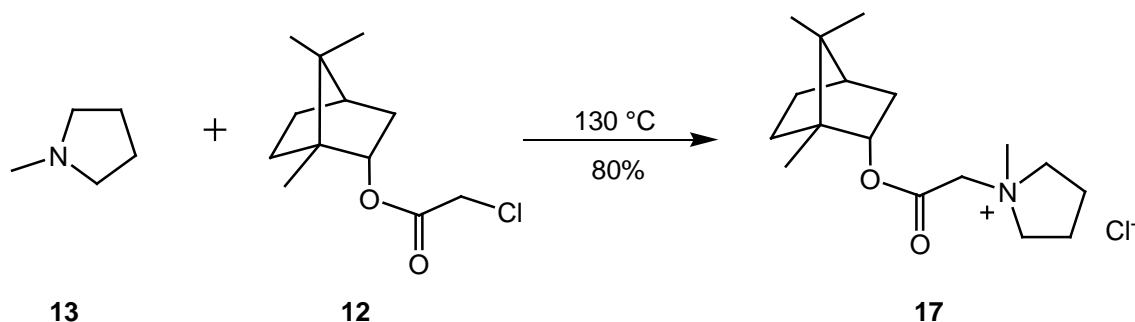
SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS ACETIL-BORNEOL-1-METILPIRROLIDINA ([ABOMPIR], 17, 18 E 19)

A síntese destes compostos se inicia com a reação do ácido cloroacético (**11**) com o (-)-borneol (**3**), fazendo-se uso de DCC/DMAP (Esquema 76).⁷⁰



Esquema 76: Obtenção do composto 12.

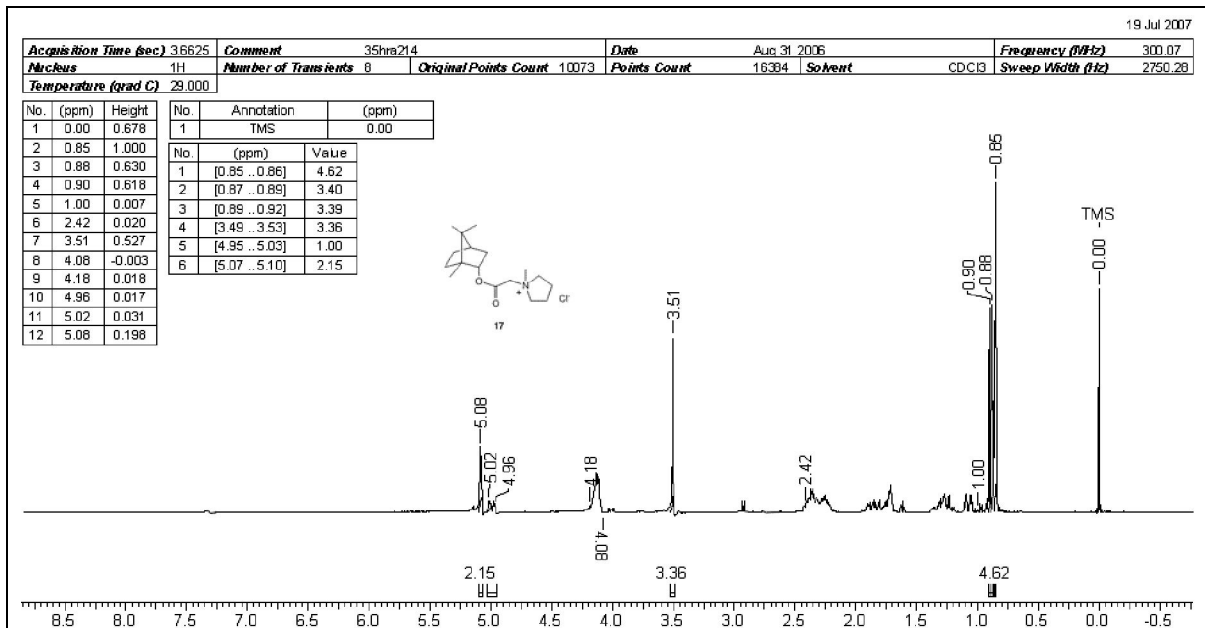
O composto **12** reage com a *N*-metilpirrolidina (**13**), a 130 °C, de forma idêntica ao procedimento utilizado para obtenção dos compostos anteriores. A reação entre a *N*-metilpirrolidina e o composto **12** leva à formação do composto [abompir]Cl (Esquema 77).



Esquema 77: Obtenção do composto 17

Na análise de RMN ¹H, observam-se os picos característicos da metila α-nitrogênio (δ 3,51), os picos relacionados aos hidrogênios do esqueleto molecular do borneol (δ 1,00 a δ 2,40), além dos hidrogênios do anel pirrolidínico (δ 4,08-4,18) vizinhos ao nitrogênio. Além destes, temos em δ 5,02-4,96 o multipletto

referente ao CH ligado ao oxigênio e em δ 5,08 o simpleto que se refere ao CH₂ ligado ao grupo acila, como mostra a Figura 37.



O espectro de RMN ¹³C confirma a estrutura molecular do composto, onde temos os picos relacionados com a estrutura do borneol e o carbono referente ao grupo acila (δ 165,4) como se pode ver na Figura 38.

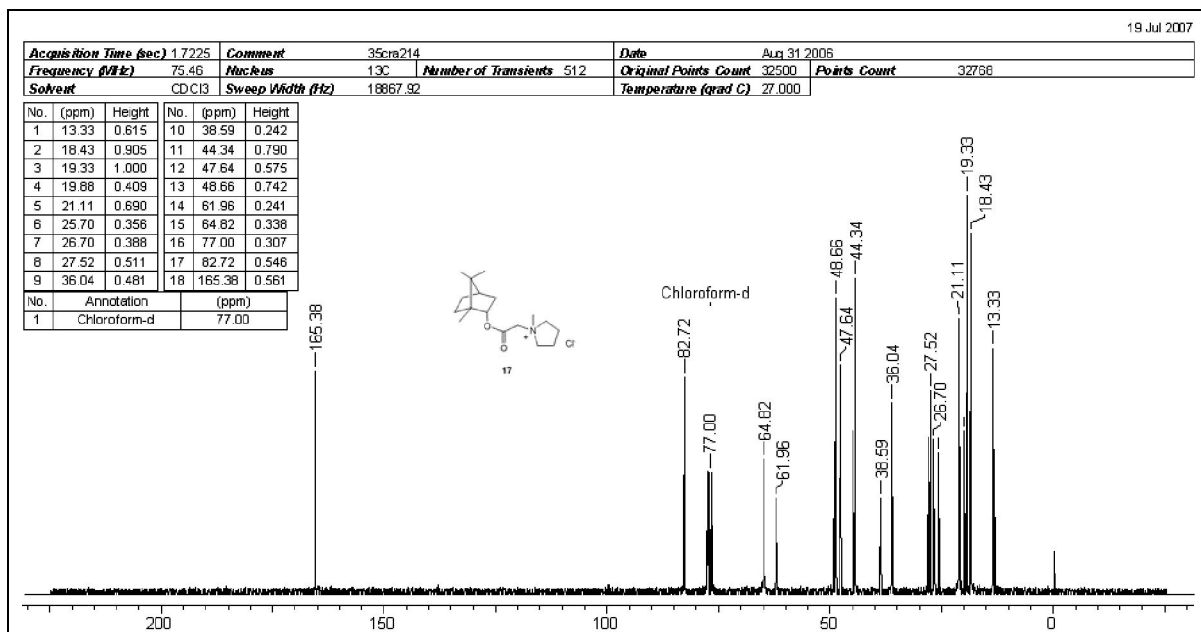
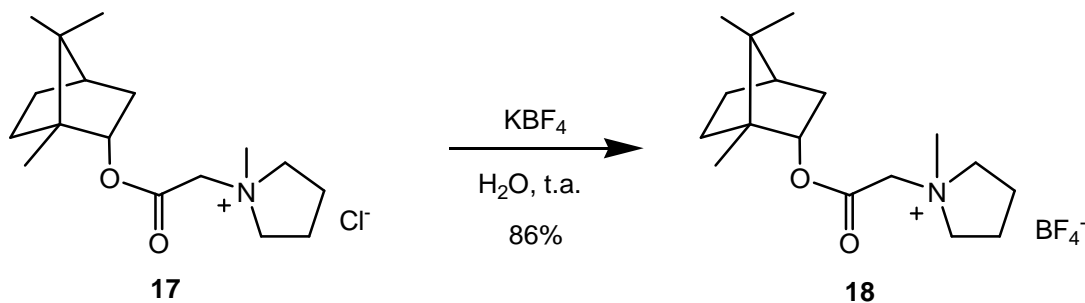


Figura 38: Espectro de RMN ¹³C para o composto 17.

A troca iônica também utiliza o procedimento já feito para os demais compostos aqui sintetizados com bons rendimentos evidenciados, obtendo o composto **18**, aqui denominado [abompir]BF₄ (Esquema 78).



Esquema 78: Troca iônica para obtenção de 18.

A análise espectroscópica no IV apresenta as bandas características do éster, em 1747 cm⁻¹ para o grupo acila, e 1059 cm⁻¹ para o estiramento C-O.

No espectro de RMN ¹H, observam-se os picos característicos do núcleo do borneol (entre δ 0,85 e δ 0,90), os picos relacionados aos hidrogênios do anel pirrolidínico (δ 1,05 a δ 5,03) e os picos relacionados ao grupo metila ligado ao anel pirrolidínico (δ 3,42), facilmente observados na Figura 39.

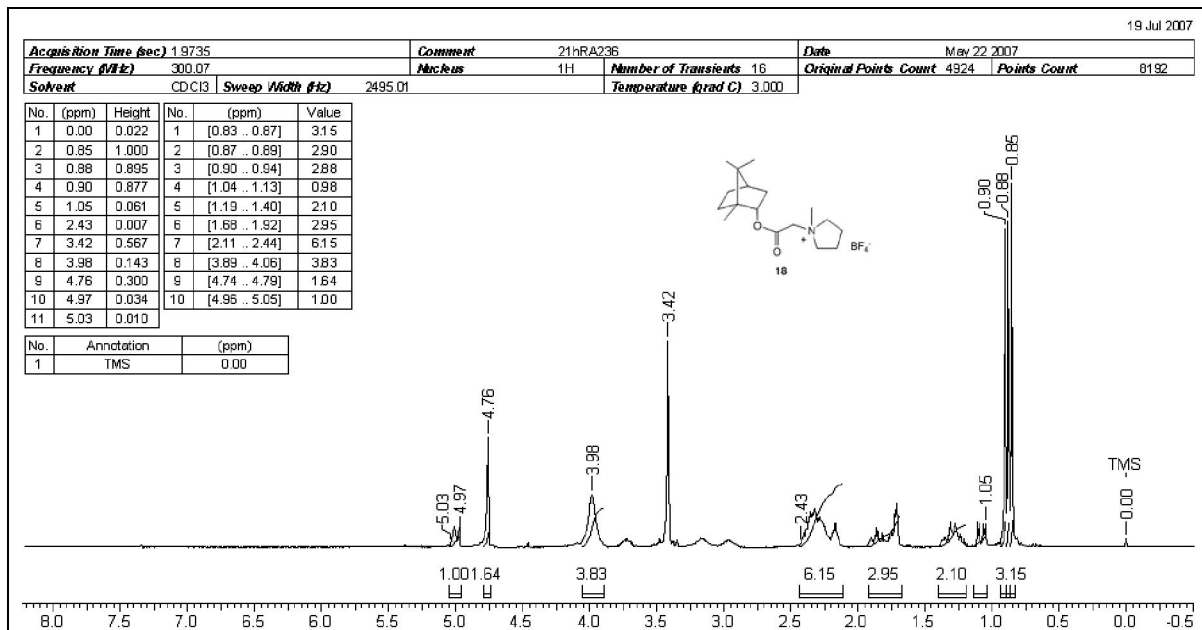


Figura 39: Espectro de RMN ¹H para o composto 18.

O espectro de RMN ¹³C confirma a presença dos picos relacionados com os carbonos da estrutura do anel do borneol e do anel pirrolidínico (δ 13,1 a δ 64,9), do grupo metila α -nitrogênio (δ 35,8), como apresentados nas Figuras 40 e 41.

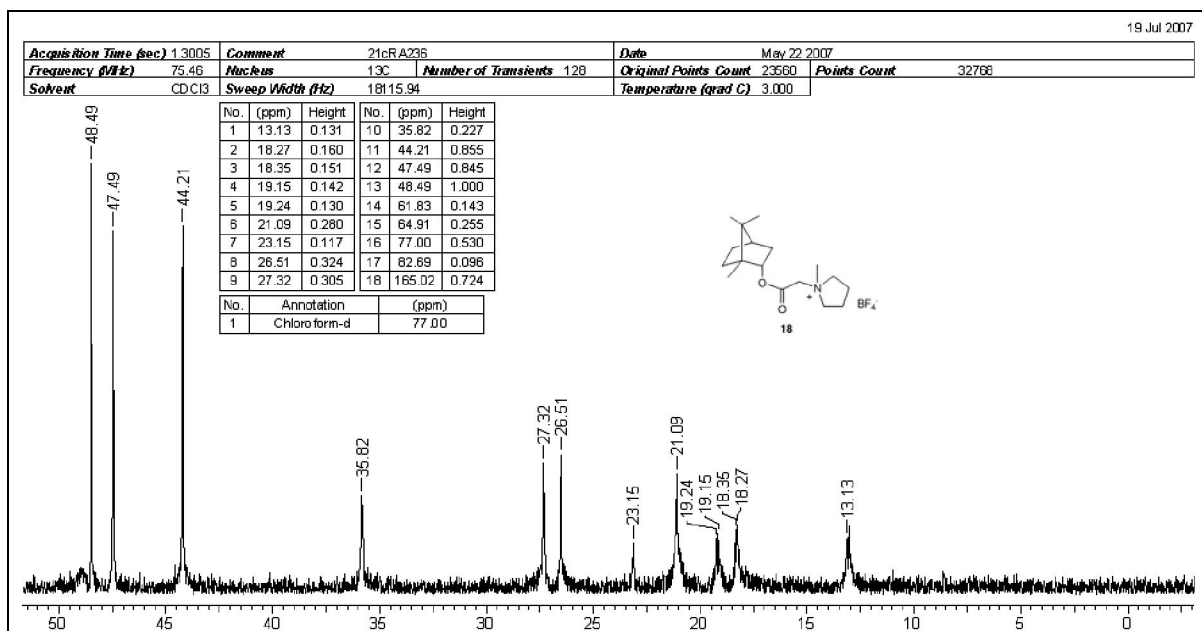


Figura 40: Espectro de RMN ¹³C para o composto 18 de 0,00 a 50,0 ppm.

Além dos picos aduzidos acima, cabe ressaltar também o pico referente ao e o CH α -acila do éster (δ 77,4), o pico referente CH α -oxigênio do éster em 82,7 ppm e o pico relativo ao carbono do grupo acila do éster, em 165,0 ppm (Figura 41).

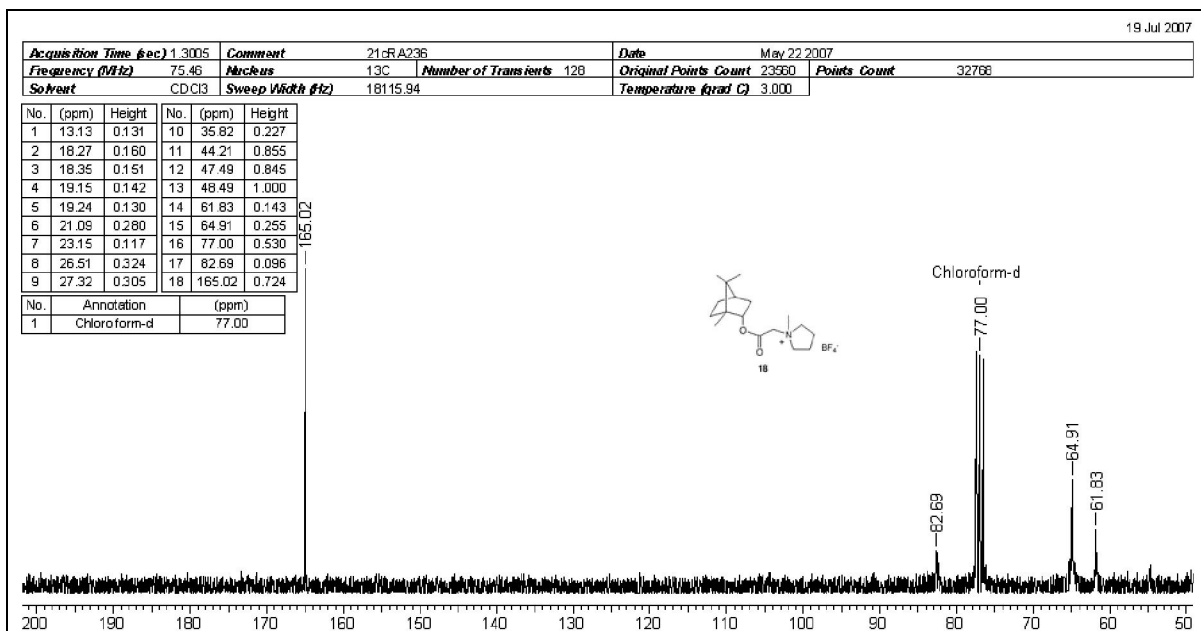
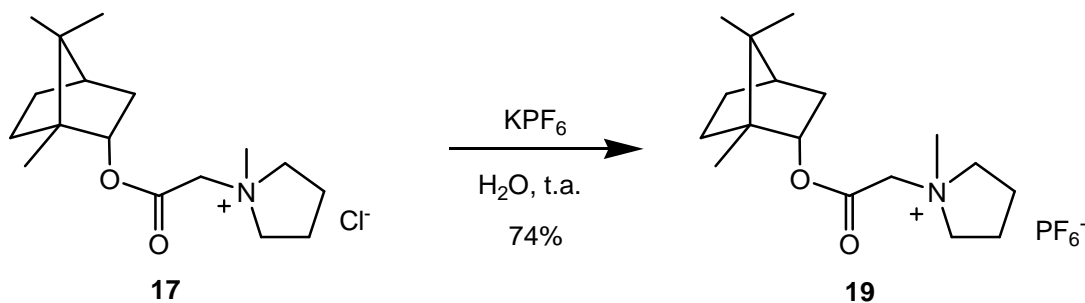


Figura 41: Espectro de RMN ¹³C para o composto (18) de 60,0 a 200,0 ppm.

Repetiu-se então o procedimento de troca iônica para obtenção do composto **19**, o [abompir]PF₆, demonstrado no Esquema 79.



Esquema 79: Troca iônica para obtenção de 19.

Na análise espectroscópica, as bandas características do éster, em 1746 cm⁻¹ para a acila, 1231 e 1055 cm⁻¹ para o estiramento C-O.

No espectro de RMN ^1H , observam-se os picos característicos das metilas do borneol (entre δ 0,90 e δ 1,00), os picos relacionados aos hidrogênios do esqueleto molecular do borneol (δ 1,00 a δ 2,40), o pico do CH_2 α -acila em δ 4,30 e o pico relativo ao CH ligado ao oxigênio do éster em δ 5,03 (Figura 42).

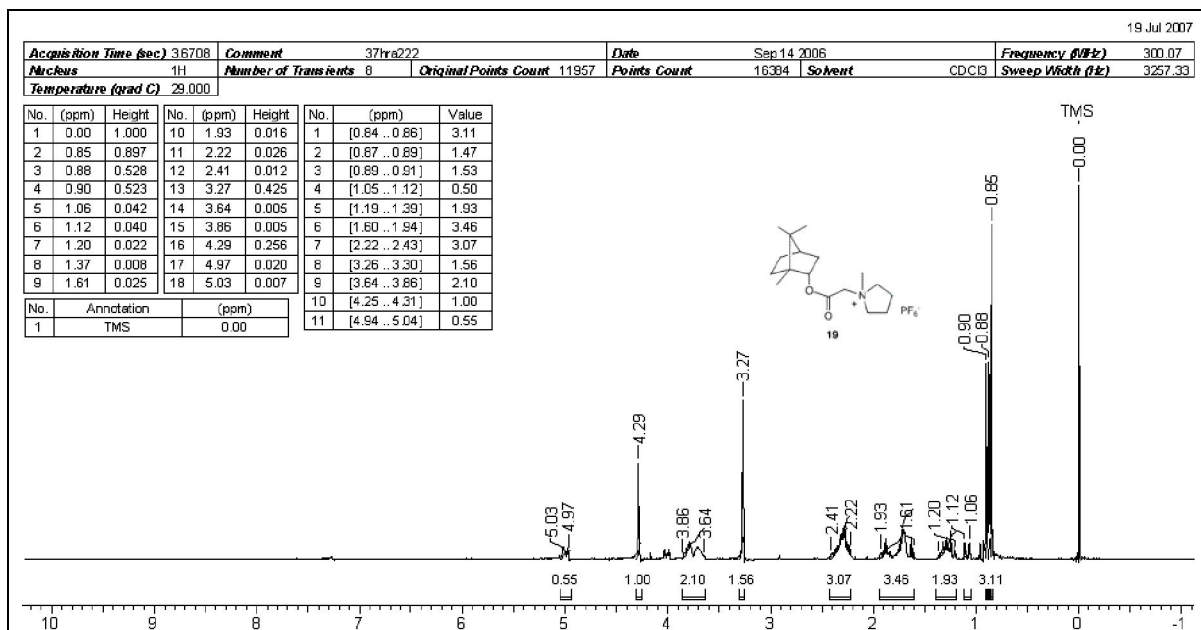


Figura 42: Espectro de RMN ^1H para o composto 19.

A confirmação da estrutura molecular do composto é concluída através do espectro de RMN ^{13}C , onde os picos relacionados com os carbonos da estrutura do anel do borneol, além dos carbonos referentes ao grupo metilpirrolidina, são identificados (δ 62,2 e δ 65,7), como exposto na Figura 43.

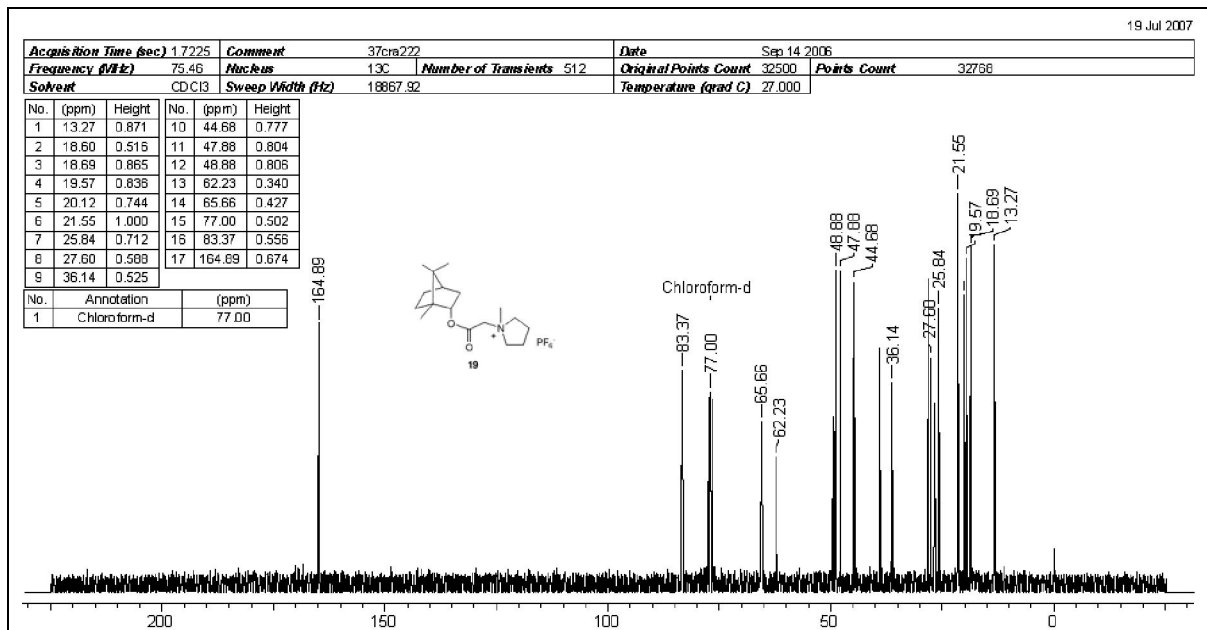


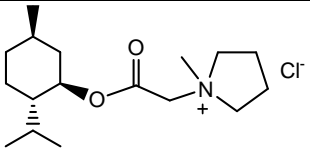
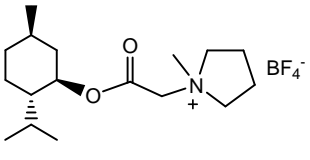
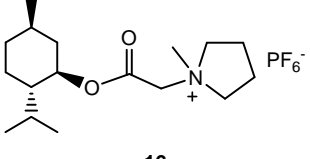
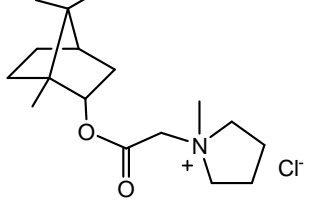
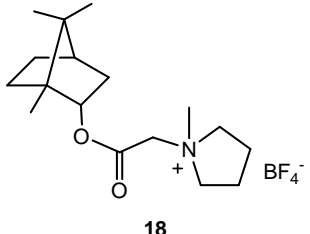
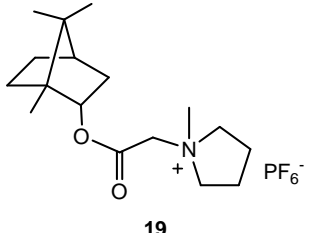
Figura 43: Espectro de RMN ¹³C para o composto 19 de 0,00 a 200,0 ppm.

Além dos picos acima, cabe ressaltar também o pico referente ao CH α -oxigênio, do éster em 83,4 ppm e o pico referente ao carbono do grupo acila do éster, em 164,9 ppm (Figura 43).

Os compostos que, em sua estrutura, possuem o anel pirrolidínico não são líquidos, sendo eles todos sólidos com baixo ponto de fusão (compreendidos todos entre 60 e 90 °C), não servindo estes para o intento de uso como solventes quirais à temperatura ambiente, por exemplo. Todavia, os compostos não foram descartados no que se relaciona à aplicabilidade, sendo então usados em outras formas de aplicação, como será exposto mais adiante, com bons resultados relacionados a estas aplicações.

Os compostos com núcleo pirrolidínico preparados são evidenciados na Tabela 6, que se segue:

Tabela 6: Líquidos Iônicos Quirais à Base de Pirrolidina.

Entrada	Estrutura	Rendimento (%)	$[\alpha_D]^{20}$ (c 5,0; MeOH) ¹	Estado Físico	P.F.
1	 14	81	-44,2°	Sólido	63 °C
2	 15	90	-45,1°	Sólido	64 °C
3	 16	72	-53,8°	Sólido	>100 °C ²
4	 17	80	-31,3°	Sólido	67 °C
5	 18	86	-11,1°	Sólido	88 °C
6	 19	74	-12,5°	Sólido	84 °C

¹ Unidades: g/100mL² Ponto de Fusão sob investigação

ESTUDOS TAMBÉM ABORDADOS

Além dos resultados aqui apresentados de síntese de líquidos iônicos quirais, vale ressaltar os compostos que tiveram seu desenvolvimento estudado, em que, porém, não se obteve êxito em suas sínteses. Os produtos tiveram sua síntese baseada no procedimento geral, tentando-se variar o composto que forneceria a estrutura catiônica da molécula, assim como variações de cadeia lateral do imidazol e a tentativa de se sintetizar compostos com cargas dobradas. Infelizmente, os resultados não foram os desejados, sendo então estes processos abortados em favor dos já obtidos assim como o estudo de aplicabilidade dos mesmos. A Figura 44 nos mostra os compostos que foram objetos de estudo de síntese de líquidos iônicos quirais, mas que não vieram a lograr êxito.

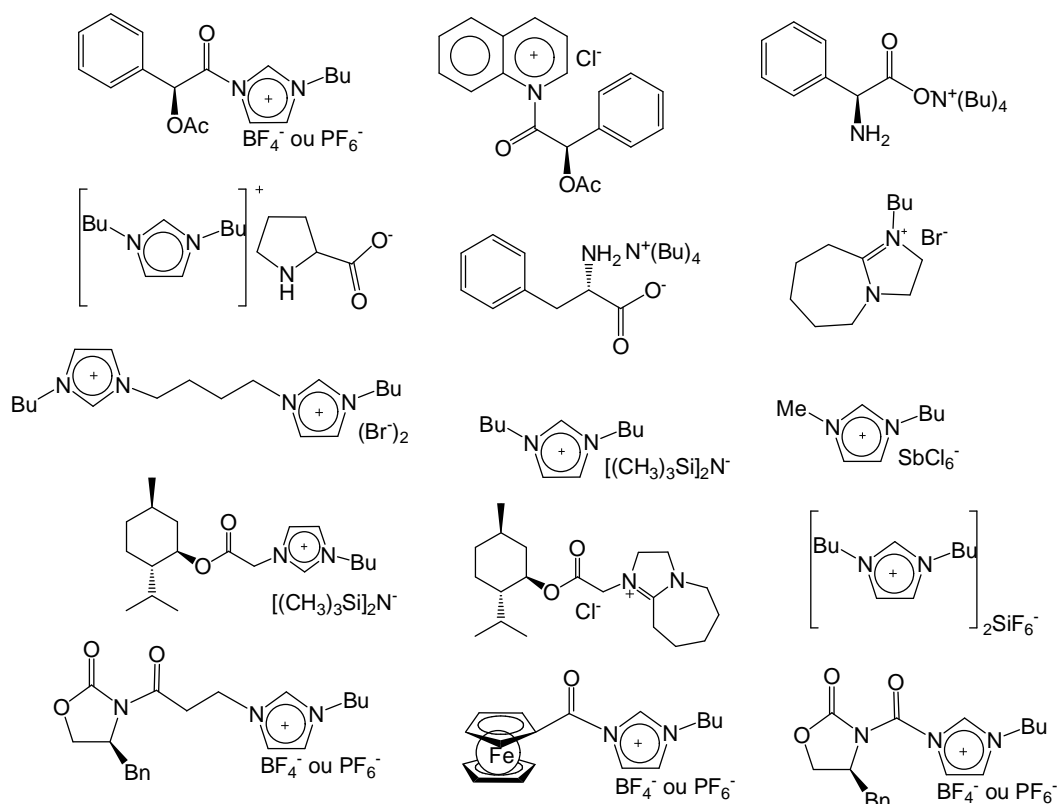


Figura 44: Propostas de outros LIQ's.

USO DE LÍQUIDOS IÔNICOS QUIRAIS COMO SOLVENTES

USO DE LÍQUIDOS IÔNICOS QUIRAIS COMO SOLVENTES

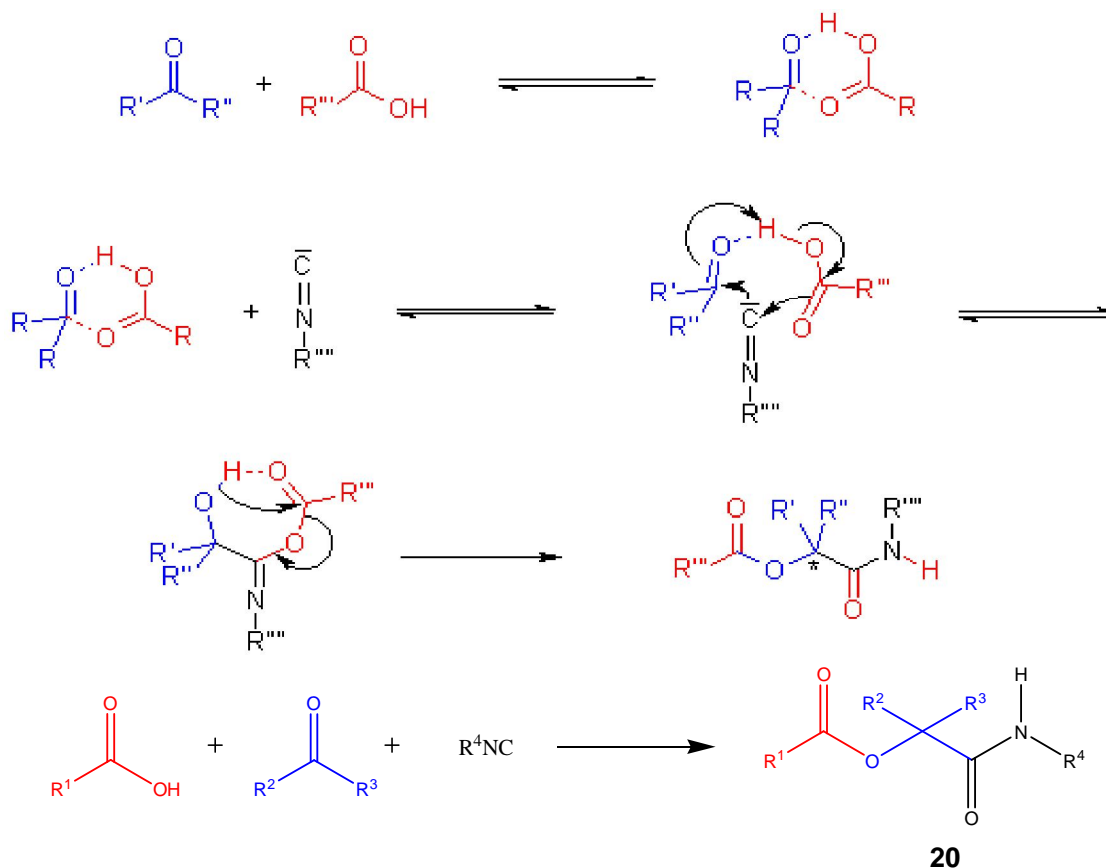
Com o intuito de aprimorar e ampliar os resultados obtidos por este trabalho estudou-se a utilização dos líquidos iônicos quirais sintetizados como solventes quirais em reações orgânicas. Como já exposto na revisão bibliográfica, há alguns trabalhos relacionando o uso de líquidos iônicos quirais como solventes de reações químicas, analisando-se os resultados advindos destas reações com relação à indução quiral obtida, e alterações que estes possam gerar nos resultados finais. Para desenvolvimento desta etapa, foram elencadas reações já feitas em líquidos iônicos, não necessariamente quirais, para uma comparação efetiva, tanto de rendimentos quanto dos produtos obtidos. Estudou-se o desenvolvimento de reações de Passerini nos líquidos iônicos sintetizados, analisando os resultados obtidos principalmente à luz do rendimento e dos produtos obtidos. Estas reações já são conhecidas de nosso grupo de pesquisa e possuem procedimento reacional simples.⁹⁶

As reações de Passerini são reações multicomponentes (RMCs) com três elementos que se unem formando um novo produto, e que visam principalmente ao princípio da economia de átomos, simplificação dos processos sintéticos, redução de custos e duração da reação.⁹⁷ Geralmente, envolve a utilização de matérias-primas comerciais ou de fácil preparação. O primeiro relato de Reação de Passerini data de 1921,⁹⁸ quando Mário Passerini reagiu um ácido carboxílico, um aldeído (ou cetona) e um isocianeto, gerando uma α -aciloxicarboxamida (**20**), como mostrado no Esquema 80.

⁹⁶ Takada, S. C. S. Estudo da Reação de Passerini em Solventes Alternativos, Dissertação de Mestrado, 2006.

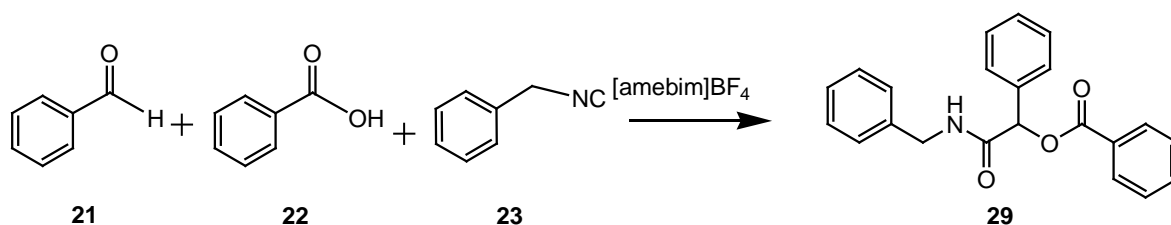
⁹⁷ a) Xia, Q.; Ganem, B. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1631. b) Andreana, P. R.; Liu, C. C.; Schreiber, S. L. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4231. c) El Kaim, L.; Gizolme, M.; Grimaud, L. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5021. d) Zhu, J.; Ngouansavanh, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3495. e) Carofiglio, T.; Floriani, C.; Villa, A. C.; Rizzoli, C. *Organometallics* **1991**, *10*, 1659.

⁹⁸ Passerini, M.; *Gazz. Chim. Ital.* **1921**, *5*, 126.



Esquema 80: Reação de Passerini com três componentes.

Os produtos que resultam deste tipo de reação possuem estrutura que é facilmente identificada em compostos naturais, e tem possível bioatividade. As reações de Passerini normalmente não possuem limitações correlacionadas com os seus componentes. Há uma grande quantidade de reações de Passerini na literatura.⁹⁷ Com isso, algumas reações de Passerini foram testadas nos líquidos iônicos sintetizados. Em um primeiro momento, testou-se a reação em $[amebim]BF_4$, fazendo-se uso do benzaldeído (**21**), do ácido benzóico (**22**) e do benzilisocianeto (**23**), como discriminado no Esquema 81.

Esquema 81: Reação de Passerini em [amebim]BF₄.

Os resultados obtidos foram satisfatórios, o que nos encorajou a testar o mesmo procedimento com outros líquidos iônicos. Os líquidos iônicos testados foram: [amebim]BF₄, [amebim]PF₆, [abobim]BF₄ e [abobim]PF₆. Observa-se aqui que não foram testados para esta finalidade os líquidos iônicos em que o contra-íon era o cloreto, pois estes foram em sua maioria sintetizados como intermediários das rotas sintéticas dos demais líquidos desenvolvidos. Porém, aplicações do [amebim]Cl e do [abobim]Cl serão abordadas mais adiante neste mesmo trabalho.

Com resultados positivos obtidos no uso dos líquidos iônicos quirais sintetizados, aplicaram-se as reações de Passerini feitas nos mesmos, alterando-se os aldeídos e isocianetos usados nas reações, mantendo-se o ácido benzóico, por ser de grande facilidade sua utilização.

Os aldeídos usados foram: isobutiraldeído (**24**), propionaldeído (**25**), cinamaldeído (**26**), além do já utilizado benzaldeído (**21**), expostos na Figura 45.

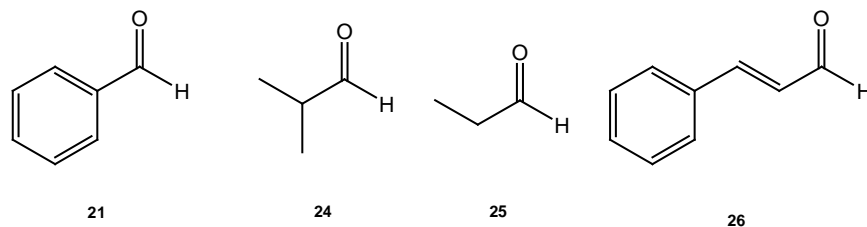


Figura 45: Aldeídos usados nas reações de Passerini.

Os isocianetos usados, além do benzilisocianeto (**23**), foram: terc-butilisocianeto (**27**) e cicloexilisocianeto (**28**). Estes são evidenciados na Figura 46.

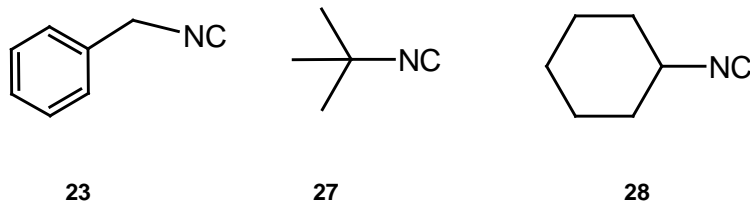
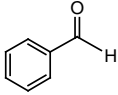
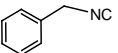
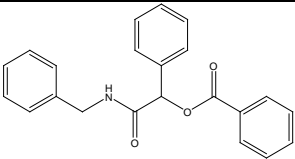
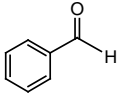
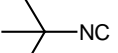
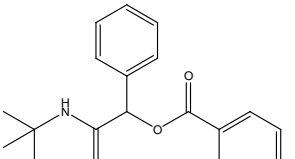
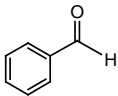
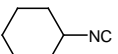
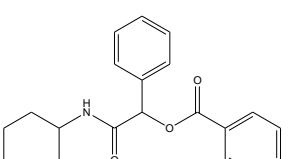
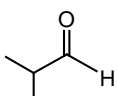
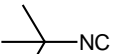
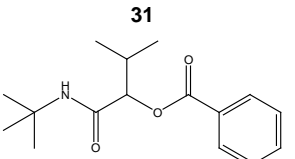
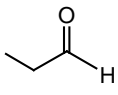
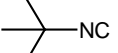
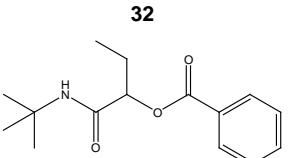
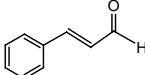
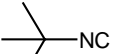
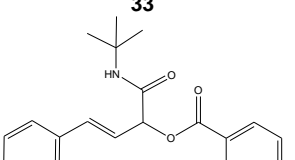


Figura 46: Isocianetos usados nas reações de Passerini.

O processo sintético é bem simples, sendo a recuperação do líquido iônico e a eventual separação do produto feita em éter dietílico/hexano (1:9), dando em todos os casos sólidos brancos com bons rendimentos. A recuperação dos líquidos iônicos se faz aquecendo-se estes em banho de óleo, sob agitação, a 80 °C, sob pressão reduzida, por um período de 2 horas.

Os líquidos recuperados foram reutilizados nas reações subseqüentes, demonstrando-se desta forma uma característica geral dos líquidos iônicos, que é a sua reciclabilidade, o que os torna solventes melhores que os solventes normalmente usados em síntese orgânica. No total, cada líquido iônico foi reutilizado seis vezes, obtendo-se resultados positivos nas reações em todos os casos. Os produtos foram caracterizados por RMN ¹H, RMN ¹³C e IV. Também foram medidas suas rotações ópticas e, por serem todos sólidos, os respectivos pontos de fusão. Os rendimentos das reações estão evidenciados na Tabela 7, que se segue. Os valores de ponto de fusão e rotação óptica estão evidenciados na parte experimental, assim como os dados de IV, RMN ¹H e RMN ¹³C de cada composto sintetizado no processo.

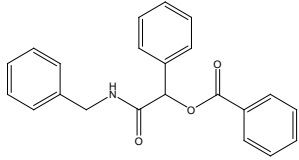
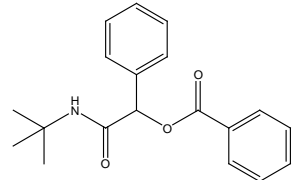
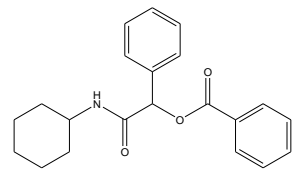
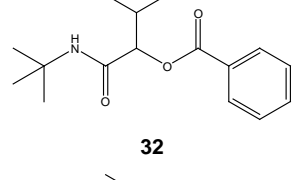
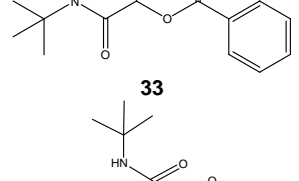
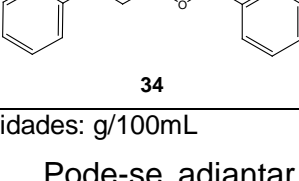
Tabela 7: Reações de Passerini em LIQs.

	Aldeído	Isocianeto	Produto	Rendimento (%)			
				[amebim]BF ₄	[amebim]PF ₆	[abobim]BF ₄	[abobim]PF ₆
1			 29	80	81	82	57
2			 30	93	60	88	50
3			 31	95	70	89	43
4			 32	71	73	71	88
5			 33	75	76	91	78
6			 34	86	67	81	84

Os dados de rotação óptica dos compostos sintetizados são apresentados na Tabela 8, e os mesmos podendo ser comprovados com resultados já apresentados na literatura,⁹⁹ como o $[\alpha]_D^{20}$ do composto 29 que foi determinado como +57,8° (Ref.99A).

⁹⁹ a) Akio Kamimura, A.; Omata, Y.; Kakehi, A.; Shirai, M. *Tetrahedron*. **2002**, *58*, 876. b) Fan, X.; Li, Y.; Zhang, X.; Qu, G.; Wang, J. *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 794. c) Clark, A. J.; Al-Faiyz, Y. S. S.; Patel, D.; Broadhurst, M. J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2007. d) Andrade, C. K. Z.; Takada, S. C.

Tabela 8: Ponto de fusão e rotação óptica dos produtos das Reações de Passerini.

	Produto	PF (°C)	$[\alpha]_D^{20}$ (c=g/100mL) em MeOH ¹			
			[amebim]BF ₄	[amebim]PF ₆	[abobim]BF ₄	[abobim]PF ₆
1	 29	85-86	-7,4° (c 2)	-15,8° (c 2)	-7,2° (c 2)	-7,2° (c 2)
2	 30	132-134	-6,6° (c 2)	-8,6° (c 2)	-6,9° (c 2)	-4,4° (c 2)
3	 31	114-116	-4,8° (c 2)	-6,4° (c 2)	-15,0° (c 2)	-6,9° (c 2)
4	 32	107-108	-4,3° (c 2)	-6,9° (c 2)	-6,0° (c 2)	-6,2° (c 2)
5	 33	107-109	-4,6° (c 3)	-4,1° (c 3)	-4,7° (c 3)	-8,8° (c 3)
6	 34	110-111	-5,0° (c 3)	-2,4° (c 3)	-9,3° (c 3)	-4,5° (c 3)

¹ Unidades: g/100mL

Pode-se adiantar, porém, que os resultados obtidos pela rotação óptica, comparados com reações de controle, feitas em CH₂Cl₂ nas mesmas condições,

S.; Suarez, P. A. Z.; Alves, M. B. *Synlett*, **2006**, 1539. e) Uchida, Y.; Kozuka, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2681.

apresentaram valores diferentes de zero, o que em um primeiro momento identifica ao menos que um dos enantiômeros foi obtido em proporção maior que o outro, indicando uma provável indução quiral, auxiliada neste caso pelo próprio líquido iônico.

A prova definitiva da indução quiral será dada por análise de cromatografia líquida de alto desempenho quiral, que mostrará a proporção dos enantiômeros, demonstrando-se desta forma a viabilidade dos compostos quirais sintetizados como solventes indutores de quiralidade. O estudo está em desenvolvimento com auxílio do aluno de pós-doutorado Márcio Weber, da Universidade de São Paulo (USP).

**INFLUÊNCIA DOS LÍQUIDOS IÔNICOS NAS PROPRIEDADES
TÉRMICAS DO PMAM**

INFLUÊNCIA DOS LÍQUIDOS IÔNICOS NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DO PMAM

Esperando-se aumentar a aplicabilidade dos compostos sintetizados, fez-se a análise térmica das propriedades dos líquidos iônicos quirais sintetizados, fazendo-se uso dos métodos de Termogravimetria (TG) e de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Optou-se por analisar estes métodos à parte, pois os resultados colimaram em um estudo de estabilização térmica de polímeros, fazendo-se uso dos compostos sintetizados, que será explicado mais adiante.

Dentro do escopo de análises que podem ser feitas com relação a um composto ou produtos de reações, a análise térmica envolve técnicas em que uma propriedade física ou química da substância é analisada em função da temperatura ou do tempo, fazendo-se uso de uma programação controlada a que a substância é submetida. Resumidamente, os métodos de análise térmica visam a avaliar as propriedades físicas em função da temperatura, refletindo mudanças físicas e químicas.

Trata-se de um conceito bastante abrangente e que envolve análises como estudos de catálise, transformações, diagramas de fases e propriedades térmicas e mecânicas.¹⁰⁰ Os principais processos de análise térmica, além de DSC e TG são: Análise Térmica Diferencial (DTA), Análise Termo-mecânica (TMA), Análise Dilatométrica (DIL), Análise Dínamo-mecânica (DMA), e Propriedades Termo-físicas (TPP). Fez-se uso de duas técnicas na análise térmica, como já exposto acima, a TG e a DSC. Para um melhor entendimento, discutiremos os princípios básicos dos dois métodos a seguir.

Os polímeros são macromoléculas formadas a partir de unidades estruturais menores, denominadas monômeros. O número de unidades estruturais repetidas em uma macromolécula é chamado grau de polimerização. A polimerização é uma reação em que os monômeros se combinam quimicamente formando moléculas longas. As reações que geram estes tipos de moléculas podem ser do tipo em cadeia ou por meio de reações de poliadição ou

¹⁰⁰ Wendhausen, P. A. P.; Rodrigues, G. V.; Marchetto, O. Análises Térmicas. UFS, extraído do sítio <http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>, em 11/06/2007 às 16:15.

policondensação. A polimerização pode ser reversível ou não e pode ser espontânea ou forçada.¹⁰¹

Na indústria química, em geral, os polímeros são produzidos através de reações em cadeia, caracterizadas pela presença de radicais livres que são produzidos por um iniciador, moléculas capazes de formarem radicais livres a temperaturas relativamente baixas. Um exemplo de iniciador é o peróxido de benzoíla que se decompõe com facilidade em radicais fenila. Assim, os radicais formados vão atacar as moléculas do monômero, dando origem à reação de polimerização. As propriedades mecânicas classificam os polímeros em elastômeros, e dependendo da solubilidade e fusibilidade em termoplásticos e termorrígidos (termofixos).¹⁰²

TERMORRÍGIDOS (TERMOFIXOS)

São rígidos e frágeis, sendo muito estáveis a variações de temperatura. Uma vez prontos, não mais se fundem. O seu aquecimento depois de acabado promove sua decomposição, o que torna a sua reciclagem complicada. Sua estrutura molecular pode ser comparada a de uma rede de malha fina.

ELASTÔMEROS (BORRACHAS)

Trata-se de uma classe intermediária entre os termoplásticos e os termorrígidos. Não são fusíveis, mas apresentam alta elasticidade, não sendo rígidos como os termofixos. A reciclagem torna-se complicada pela incapacidade de fusão. A estrutura molecular é similar à dos termorrígidos, porém observa-se um menor número de ligações paralelas.

¹⁰¹ <http://pt.wikipedia.org/wiki/Pol%C3%ADmero> com adaptações, consultada em 03/12/2006 às 9:43h.

¹⁰² a) Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. *Caracterização de Polímeros*, 2001, pp. 25 e 26, *E-papers Serviços Editoriais*, Rio de Janeiro. b) Mano, E. B.; Mendes, L. C. *Introdução a Polímeros*, 2ª Edição, 1994, 112 pág, Ed. Edgard Blucher.

TERMOPLÁSTICOS

Também conhecidos como plásticos, sendo os mais encontrados no mercado. Podem ser fundidos diversas vezes, alguns podendo até dissolver-se em vários solventes. Há a possibilidade de reciclagem, o que é uma característica bastante apreciável. Sob temperatura ambiente, podem ser maleáveis, rígidos ou mesmo frágeis. Estrutura molecular: moléculas lineares dispostas na forma de cordões soltos, porém agregados, como num novelo de lã. Os principais exemplos são: polietileno (PE), polipropileno (PP), poli (tereftalato de etileno) (PET), policarbonato (PC), poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(metacrilato de metila) (PMAM).

TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A termogravimetria tem como princípio básico o monitoramento da massa de uma amostra em função da temperatura. Nesse ínterim, pode-se analisar tanto variações físicas (como por exemplo, sublimação, vaporização e adsorção) como variações químicas (transformações da matéria). É um método usado em variadas aplicações, que vão desde a decomposição térmica de substâncias (orgânicas, inorgânicas ou polímeros) até a cinética de reação e de processos químicos.¹⁰³

Fatores que podem influenciar nos resultados da técnica de termogravimetria podem ser divididos em dois grupos: os fatores instrumentais (como taxa de aquecimento, atmosfera e geometria do forno e porta amostra) e as características da amostra (como quantidade, solubilidade dos gases na amostra, tamanho de partícula, natureza da amostra e condutividade térmica).

CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Trata-se de um método diferencial de temperatura, no qual há comparação entre a amostra a ser analisada e uma referência, levando-se em conta a quantidade de calor envolvida em um evento, ou seja, há um monitoramento de

¹⁰³ a) Pourghahramani, P.; Forssberg, E. *Thermochimica Acta* **2007**, *454*, 69. b) Olivella M. A.; Heras, de la F. X. C. *Energy & Fuels* **2002**, *16*, 1444. c) Conesa, J. A.; Fullana, A.; Font, R. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 263. d) Lambi, J. N.; Nseyuka A. T.; Egbewatt, N.; Cafferata, L. F. R.; Arvia, A. J. *Thermochimica Acta* **2003**, *398*, 145.

eventos que envolvem troca de calor, sendo estes eventos endotérmicos ou exotérmicos. Os padrões de monitoramento são os mais variados, desde cicloexano, mercúrio, até K_2SO_4 .¹⁰⁶

A vantagem do método é a eliminação de distúrbios externos assim como os efeitos gerados pela taxa de aquecimento. A maioria dos processos que envolvem troca de calor como cristalização, transição vítrea, quimiosorção, combustão, polimerização, entre outros fazem uso desta técnica.¹⁰⁴ Há dois tipos de equipamento que são utilizados para a técnica de DSC. O primeiro é o DSC de compensação de energia, em que há uma individualização da fonte de aquecimento tanto para a amostra quanto para a referência. O método não mede a diferença de energia entre amostra/padrão, mas sim compensa a variação da temperatura, mantendo tanto a amostra quanto o padrão em temperaturas iguais. O segundo método é o DSC de fluxo de calor, onde há apenas uma fonte de aquecimento no qual estão contidos a amostra e o padrão, e obtém-se assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica da amostra/padrão. Os fatores que afetam as análises de DSC são os mesmo descritos para TG.

Com base no exposto acima, analisou-se a propriedade térmica dos líquidos iônicos sintetizados por TG, dando-se ênfase principalmente para a decomposição dos compostos analisados. Nesta etapa, fez-se não somente a análise termogravimétrica dos líquidos como também dos compostos sintetizados que deram produtos sólidos, ou seja, os [amempir] e [abompir], caracterizando-se, desta forma, todos os produtos obtidos, tornando geral a análise de todos os compostos sintetizados. Também foram exploradas as propriedades térmicas por DSC, analisando-se principalmente as estabilizações de polímeros por estes compostos, e a influência dos compostos na temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros.

Todo o trabalho foi desenvolvido em colaboração com o grupo do Laboratório de Pesquisa em Polímeros da Universidade de Brasília

¹⁰⁴ a) Haley, M. M.; Bell, M. L.; English, J. J.; Johnson, C. A.; Weakley, T. J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2956. b) Buera, M. P.; Rossi, R.; Moreno, S.; Chirife, J. *Biotechnol. Prog.* **1999**, *15*, 577. c) Liu, Y.; Bhandari, B.; Zhou, W. *J. of Food Engineering* **2007**, *81*, 599. d) Tang, H. R.; Convington, A. D.; Hancock, R. A. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 6652.

(LABPOL/UnB), que contribuiu com cessão de equipamentos para análise, amostras do polímero e pessoal para conclusão do estudo aqui apresentado.

Observando-se os resultados obtidos, pode-se salientar que os compostos estudados possuem uma boa estabilidade térmica, como observado na figura 47.

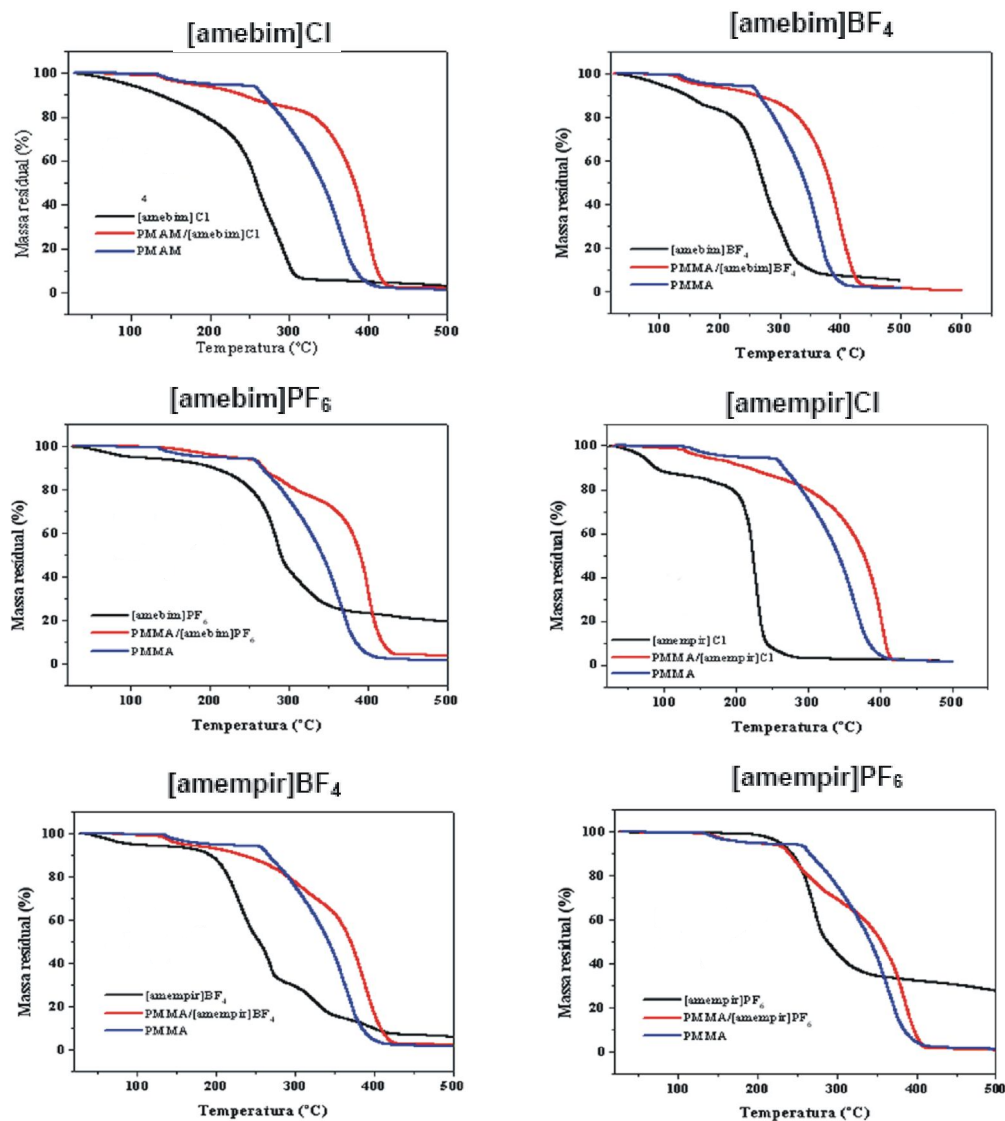


Figura 47: Curvas de TG para alguns materiais estudados.

Nesta figura, pode-se constatar que a degradação térmica, que varia de líquido iônico para líquido iônico, se inicia, de forma geral, por volta de 75 °C (para o [amempir]Cl), e termina em torno de 600 °C (para o [amempir]BF₄).

Também pode-se observar pelos termogramas que a degradação térmica dos compostos varia com relação ao número de etapas envolvido em cada processo. Para o [amebim]Cl, observa-se um processo de degradação em uma etapa apenas, o que não é observado para o [amempir]Cl, o qual tem sua degradação ocorrendo em duas etapas facilmente observadas. O [amebim]BF₄ já tem sua degradação constituída de duas etapas, e o [amempir]BF₄ em três etapas. Já o [amebim]PF₆ e o [amempir]PF₆ apresentam três etapas, sendo no [amempir]PF₆ mais facilmente observadas. Os compostos [amempir]PF₆ e [amebim]PF₆ mostraram-se mais estáveis termicamente do que seus análogos. A análise dos compostos à base de pirrolidina apresentou resultados aproximados de temperaturas de decomposição para os líquidos iônicos, como pode ser visto sob rápida análise das Tabelas 9 e 10. Mais uma vez, observa-se que os compostos [abompir]PF₆ e [abobim]PF₆ mostraram-se mais estáveis termicamente do que seus análogos. A Figura 48 nos mostra os líquidos iônicos estudados juntos, para uma melhor comparação.

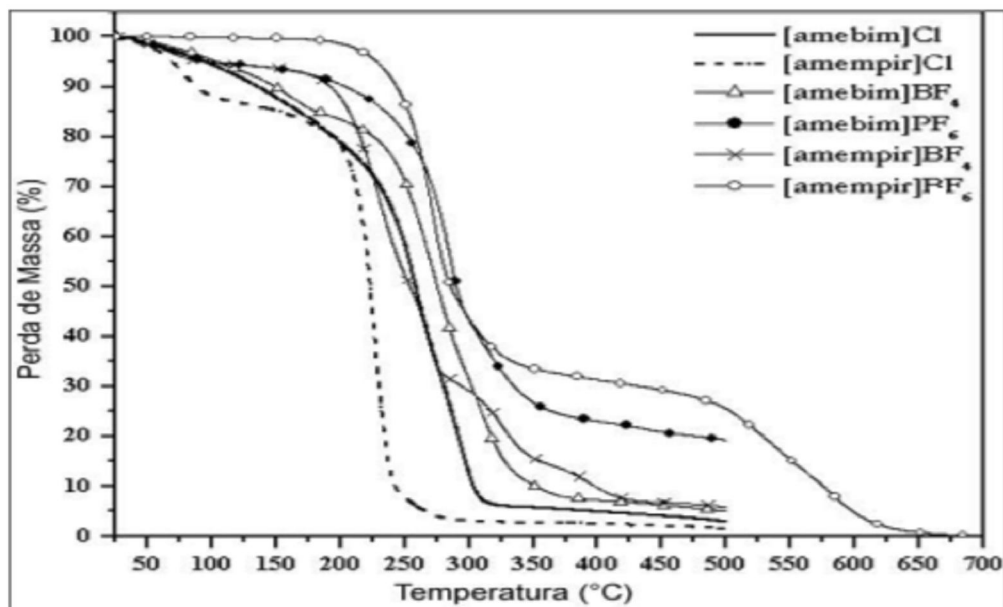


Figura 48: Termogramas de TG para alguns LIQs sintetizados.

Genericamente, pode-se observar que a maior parte da degradação dos compostos ocorreu acima de 225 °C, sendo que, abaixo desta temperatura, as perdas de massa foram baixas, em torno de 10% em média. Interessante observar os termogramas relativos ao [amebim]PF₆ e ao [amempir]PF₆, que apresentam um

planalto estabilizado entre 350-500 °C, o que caracteriza a presença de um grupo de grande estabilidade térmica, o qual precisa ser mais bem investigado e caracterizado.

As perdas de massas relativas aos LIQs relacionam-se com suas estruturas, porém merece investigação mais acurada para se definir que parte da estrutura forneceu a perda de massa relativa a cada temperatura de degradação. Uma alternativa para se detectar isso seria o acoplamento de um espectrofotômetro de massa ou o aumento descontinuado de temperatura, nas faixas onde se observam as perdas de massa, e a posterior análise do produto que sobrou por RMN ¹H.

Os resultados podem ser mais bem observados na Tabela 9.

Tabela 9: Temperaturas de Decomposição dos LIQs.

Amostra	Td ₁ (°C) /perda de massa %	Td ₂ (°C) /perda de massa %	Td ₃ (°C) /perda de massa %	Td ₄ (°C) /perda de massa %	Td ₅ (°C) /perda de massa %	Td ₆ (°C) /perda de massa %	Perda total de massa (%)
[amebim]Cl	41/ 1,0	69/ 1,9	164/ 3,8	257/ 43,9	294/ 29,7	-	95
[amebim]BF ₄	43/ 0,7	103/ 3,8	163/ 8,7	276/ 48,4	310/ 26,2	-	94
[amebim]PF ₆	-	-	-	384/ 73,3	575/ 12,8	640/5.5	79
[amempir]Cl	54/ 3,8	78/ 9,4	168/ 2,6	227/ 82,8	-	-	95
[amempir]BF ₄	43/ 1,7	63/ 3,7	229/ 43,4	268/ 19,4	327/ 15,5	394/ 6,8	84
[amempir]PF ₆	-	-	-	-	358/ 67,0	656/ 29,0	96
[abobim]Cl	43/ 1,6	62/ 2,4	121/ 23,6	-	277/ 50,5	-	92
[abobim]BF ₄	47/ 0,6	152/ 58	188/ 7,1	218/ 32,0	-	-	72
[abobim]PF ₆	42/ 0,7	92/ 13,6	290/ 77,7	-	-	-	98
[abompir]Cl	45/ 0,4	90/ 3,5	123/ 5,0	294/ 68,0	-	-	94
[abompir]BF ₄	33/ 0,4	47/ 2,6	285/ 71,4	355/ 11,7	407/ 3,2	-	78

O passo seguinte foi a incorporação dos compostos na matriz polimérica (no caso o poli(metacrilato de metila) – PMAM), a fim de analisar o desempenho destes como aditivos poliméricos. O procedimento de incorporação compreende a adição de 10% (em massa) do plastificante estudado a 90% (em massa) de PMAM em acetona. Esta mistura foi agitada magneticamente por 30 min e colocada em repouso em forma circular onde o solvente foi evaporado a pressão atmosférica, sob aquecimento. O material obtido foi então seco sob pressão reduzida. A incorporação dos compostos na matriz acarretou mudanças sensíveis em sua degradação térmica. A classificação dos resultados, de acordo com a

estrutura dos líquidos iônicos, pirrolidínicos ou imidazólicos, revela comportamentos aleatórios (Figura 49).

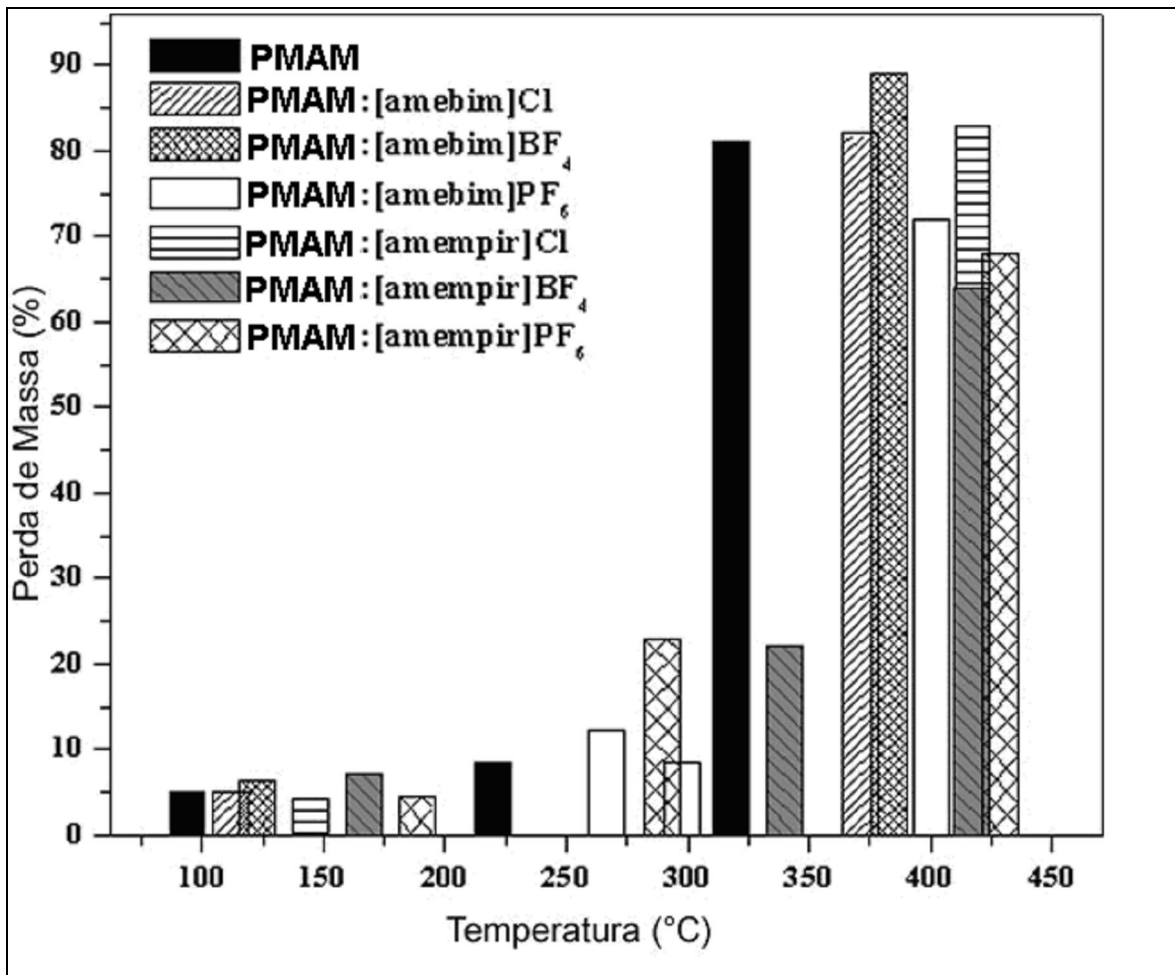


Figura 49: Interação matriz/LIQ's, relação de perda de massa (incorporação de 10% de LIQ).

O cloreto, por exemplo, não elevou a temperatura inicial de decomposição da matriz, mas a temperatura final de degradação do PMAM aumentou de 361 °C para 402 °C. O desempenho inferior do [amebim]Cl se deve à alta reatividade do ânion, que sofre hidrólise a temperaturas inferiores a 180 °C (Tabela 9). A partir daí, acelera-se o processo de descompactação da cadeia polimérica.

Os resultados obtidos com os compostos baseados na pirrolidina apresentaram aspectos semelhantes aos resultados obtidos para os compostos baseados no imidazol. Isso é facilmente observado na Tabela 10, localizada

adiante. É de nota a comparação da primeira temperatura de decomposição do binômio [abompir]PF₆/PMAM em comparação com o [amempir]PF₆/PMAM, onde se observa uma substancial elevação, o que evidencia uma estabilidade térmica maior.

Tabela 10: Temperaturas de Decomposição (abobim/abompir).

AMOSTRA	Td ₁ (°C) / perda de massa %	Td ₂ (°C) / perda de massa %	Td ₃ (°C) / perda de massa %	Td ₄ (°C) / perda de massa %	Perda total de massa (%)
PMAM	137/ 5,0	263/ 8,5	361/ 81,0	-	99
PMAM/[amebim]Cl	140/ 5,1	248/ 8,5	399/ 82,0	-	98
PMAM/[amebim]BF ₄	137/ 6,4	275/ 4,4	397/ 89,0	-	98
PMAM/[amebim]PF ₆	182/ 5,5	266/ 8,1	294/ 9,3	400/ 72,1	96
PMAM/[amempir]Cl	130/ 4,3	177/ 6,6	403/ 82,3	-	98
PMAM/[amempir]BF ₄	138/ 4,4	245/ 4,0	309/ 19,3	387/ 65,0	97
PMAM/[amempir]PF ₆	195/ 4,3	246/ 23,6	386/ 68,5	-	98
PMAM/[abobim]Cl	133/ 4,9	247/ 7,6	406/ 80,6	-	97
PMAM/[abobim]BF ₄	44/ 0,1	168/ 3,9	253/ 7,3	437/ 82,38	99
PMAM/[abobim]PF ₆	125/ 5,4	253/ 6,7	307/ 4,9	391/ 80,8-	97
PMAM/[abompir]Cl	198/ 6,3	306/ 9,3	399/ 78,0	-	99
PMAM/[abompir]BF ₄	130/ 4,8	240/ 6,3	403/ 80,0	-	98

Os resultados de TG estão mais bem expostos no Anexo I, onde os termogramas podem ser observados separadamente, e a estas foram adicionadas as curvas de integração, que mostram com exatidão a temperatura em que as degradações foram processadas em cada composto analisado.

O USO DE LÍQUIDOS IÔNICOS COMO PLASTIFICANTES

À luz da interdisciplinaridade e da ampliação dos processos e da pesquisa química, vislumbrou-se a utilização dos compostos sintetizados como estabilizantes térmicos de polímeros, normalmente conhecidos como plastificantes. Os polímeros termoplásticos segmentados fundem quando aquecidos formando uma massa irregular com as cadeias macromoleculares emaranhadas. Quando essa massa é deixada em repouso, as cadeias assumem as conformações mais favoráveis, formando-se os segmentos rígidos, que são constituídos por estruturas ordenadas, cristalinas e descontínuas, interligadas pelas regiões amorfas, compostas pelos segmentos flexíveis. A temperatura de

fusão cristalina (T_M) é aquela em que as regiões ordenadas e cristalinas (segmentos rígidos) se desagregam e fundem.

A T_g está associada à região amorfa dos polímeros e representa a temperatura em que a mobilidade das cadeias moleculares se torna restrita pela coesão intermolecular. Abaixo da T_g desaparece a mobilidade das cadeias macromoleculares e o material torna-se rígido. Portanto, os polímeros elastoméricos são aqueles com T_g abaixo da temperatura ambiente. As temperaturas de fusão cristalina e de transição vítrea são determinadas por DSC. O calor específico diferencial do material pode ser determinado a partir das variações de temperatura entre as duas câmaras. Nas reações químicas ou transformações físicas (fusão ou cristalização) medimos a absorção ou liberação de calor.

Resumidamente, a T_g é a propriedade do material onde podemos obter a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado “maleável”, sem ocorrência de uma mudança estrutural.¹⁰⁵ A parte amorfa do material (parte onde as cadeias moleculares estão desordenadas) é a responsável pela caracterização da temperatura de transição vítrea.

A técnica de DSC é uma grande ferramenta para as transições de eventos termodinâmicos, entre elas, T_g . No termograma de DSC, a T_g é caracterizada pela mudança de calor específico.

Vários fatores podem influenciar na T_g de um polímero, entre eles: rigidez/flexibilidade da cadeia principal, polaridade, grupo lateral, simetria, copolimerização, massa molecular e ramificações. Porém, um fator externo muito importante que pode modificar a T_g é a presença de plastificantes, adicionados propositalmente ou absorvidos pelo polímero. São em geral moléculas pequenas, que se alojam entre as cadeias poliméricas, tornando o espaço entre estas maiores. Este afastamento reduz as forças de atração intermoleculares secundárias, o que aumenta a mobilidade das cadeias, reduzindo o nível

¹⁰⁵ Souza, P. P.; Silva, G. G.; Amaral, L. O. F. *Quím. Nova na Escola* **2004**, 20, 21.

energético necessário para dar mobilidade à cadeia, levando à redução da T_g do polímero.¹⁰⁶

Vários compostos são utilizados na atualidade como plastificantes de polímeros, tais como íons metálicos,¹⁰⁷ compostos orgânicos, compostos inorgânicos, além de uma infinidade de outros compostos.¹⁰⁸ Há também na literatura, menção ao uso de líquidos iônicos como plastificantes.¹⁰⁹

Em relação aos dados calorimétricos dos compostos sintetizados neste trabalho, os termogramas DSC destes (Figuras 50 e 51) mostram uma variedade de transições: cristalização, fusão e transições entre mesofases.

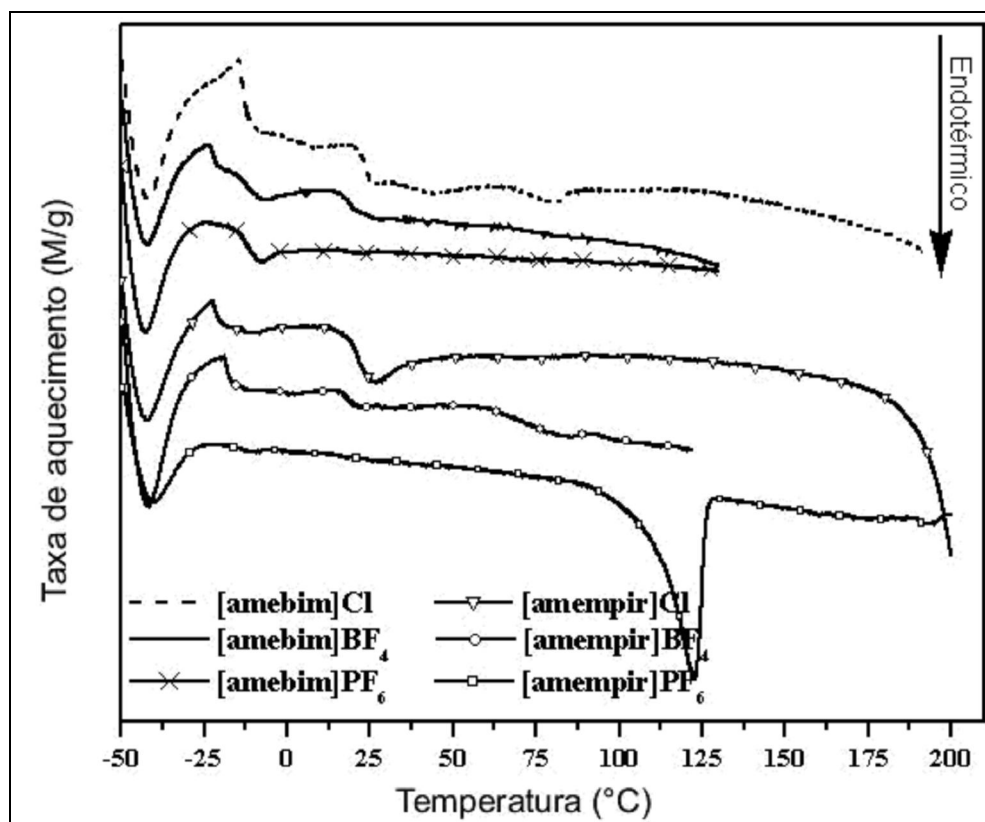


Figura 50: Termogramas de DSC para alguns LIQs.

¹⁰⁶ Retirado do sítio <http://www.micronal.com.br/artigostecnicos/transicaoovitrea.htm>, em 12/06/2007, às 16h59min.

¹⁰⁷ Yang, M.-H. *Polymer Testing*. **2000**, 19, 85.

¹⁰⁸ a) Sabaa, M. W.; Oraby, E. H.; Naby, A. S. A.; Mohamed, R. R. *Polym Degrad Stab.* **2006**, 91, 242. b) Sabaa, M. W.; Oraby, E. H.; Naby, A. S. A.; Mohamed, R. R. *Polym Degrad Stab.* **2006**, 91, 911. c) Lin, Y.; Wang, J.; Evans, D. G.; Li, D. *J. Phys. Chim. Sol.* **2006**, 67, 998. d) Liu, P.; Zhu, L.; Fang, Y.; Zhang, H.; Chen, D.; Xu, K.; Chen, M. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92, 503.

¹⁰⁹ Scott, M. P.; Rahman, M.; Brazel, C. S. *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 1947.

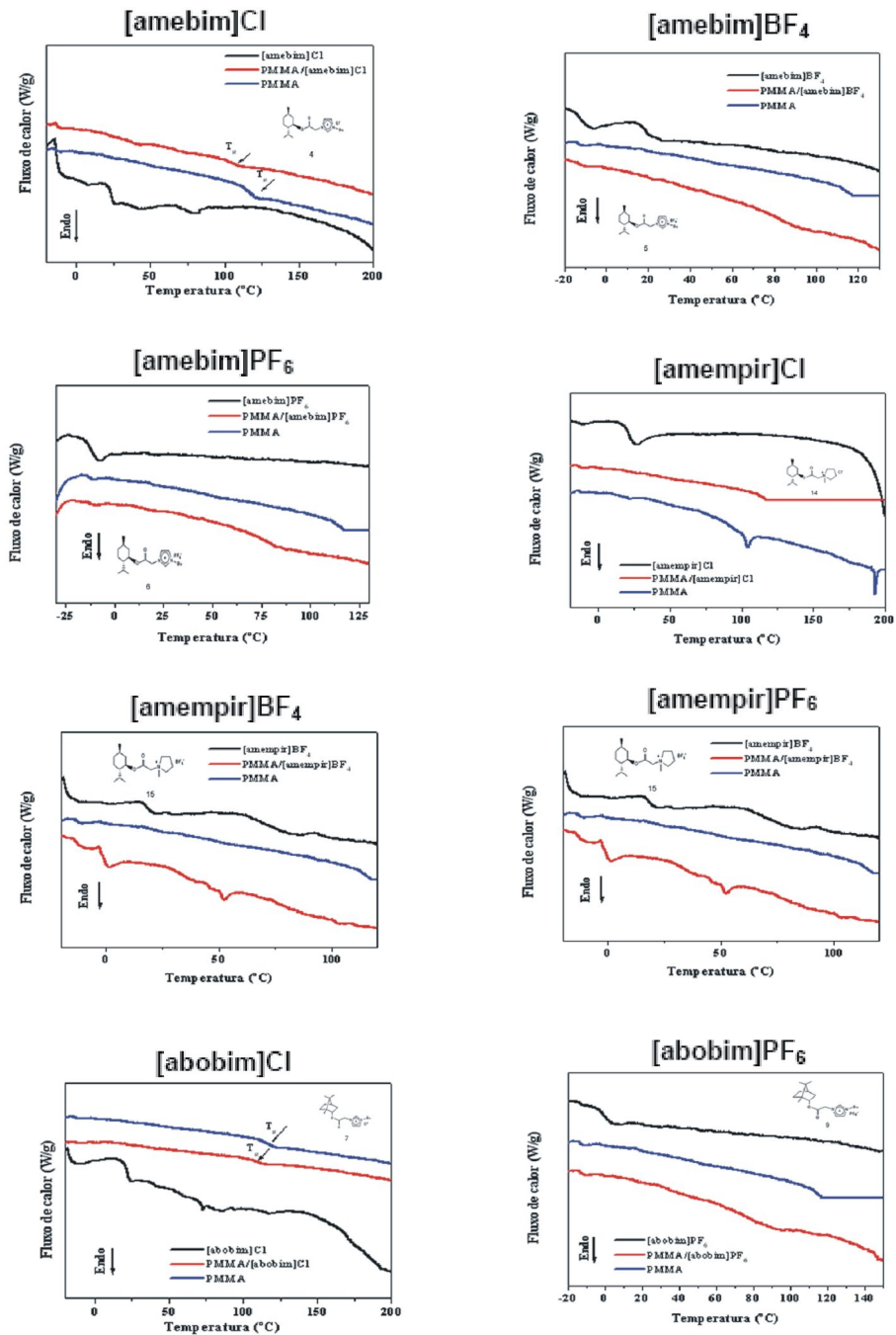


Figura 51: Termogramas de DCS para alguns materiais estudados.

Outra contribuição para o ótimo desempenho do [amebim]PF₆ no processo de plastificação da matriz vem do maior número de sítios ativos para a captura de

radicais, em relação ao [amempir]PF₆.¹¹⁰ Desse modo, é possível sugerir uma ordem para a alteração da T_g do PMAM: Cl⁻ < BF₄⁻ < PF₆⁻.

Os resultados de DSC fazendo-se uso dos compostos a base de pirrolidina encontram-se ainda sob investigação, aguardando-se os resultados destes para que estes sejam correlacionados com os dados já obtidos e assim, se possam aprimorar os resultados até agora gerados. Os resultados até então encontrados estão evidenciados na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados de Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial (DSC).

Material	Transição vítrea (tg) (°C)
PMMA/amebim Cl	47,61 e 99,47
PMMA/amebim BF4	73,29
PMMA/amebim PF6	81,81
PMMA/amempir Cl	101,3
PMMA/amempir BF4	52,57
PMMA/amempir PF6	95,67
PMMA puro	118

Todos os resultados apresentados para os líquidos iônicos sintetizados se mostraram satisfatórios. A variação dos contra-íons na estrutura representa uma das maneiras mais viáveis de alterar as propriedades físico-químicas dos LIs, mesmo que tais materiais não devam ser considerados como espécies iônicas isoladas. Força de interação do tipo de van der Waals entre cadeias alifáticas além da interação Coulombiana e efeitos de correlação angular devido às ligações de hidrogênio existentes em um sistema de LI são refletidas nas propriedades macroscópicas, por exemplo, viscosidade e temperaturas de transições de fase.

Estudos mais detalhados estão sendo desenvolvidos no momento, com relação à aplicabilidade dos compostos sintetizados (Figura 52).

¹¹⁰ Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2441.

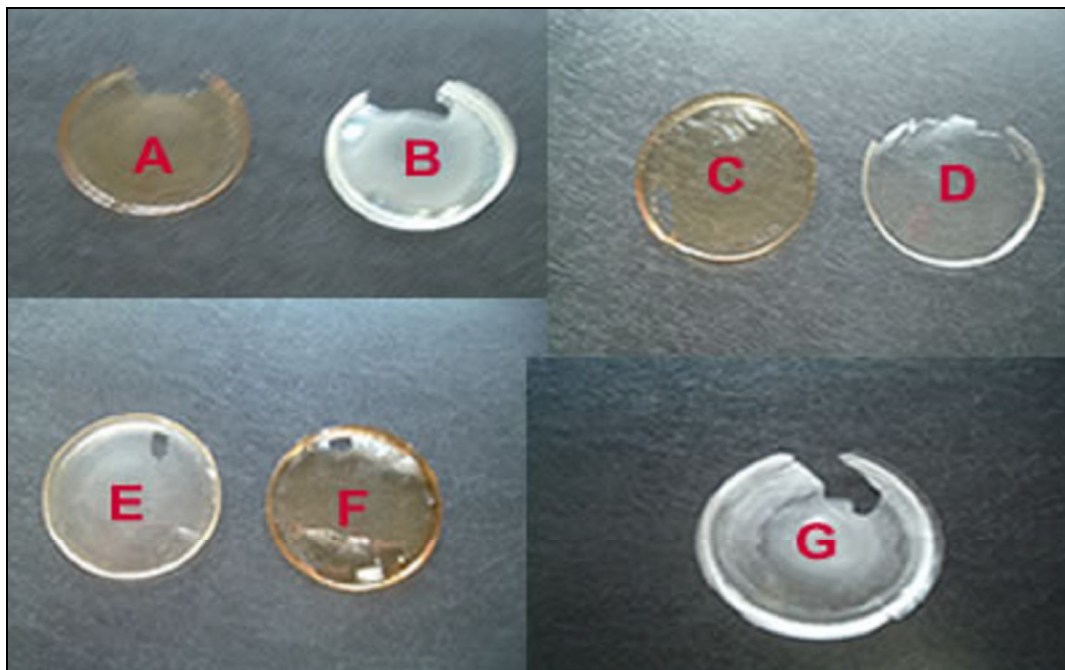


Figura 52: Materiais poliméricos produzidos com os LIQ's (A = [amebim]Cl, B = [amempir]Cl, C = [amebim]PF₆, D = [amempir]PF₆, E = [abompir]Cl, F = [amempir]BF₄, G = PMAM).

Pode-se observar pela Figura 52 que a adição do LIQ a matriz polimérica provoca alterações visíveis nesta (apresentada em todas as amostras e não apenas nas evidenciadas na Figura 52). Observa-se uma menor opacidade nos materiais poliméricos em comparação ao PMAM puro, excetuando-se o PMAM/[amempir]Cl. Observa-se também alteração na coloração, onde a matriz polimérica adquire a coloração característica do LIQ introduzido.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos com o trabalho podem ser classificados como satisfatórios. A síntese dos líquidos iônicos quirais se processou por poucas etapas, com bons rendimentos e sendo de fácil reprodutibilidade. Salienta-se aqui a simplicidade do método, o que facilita o processo sintético. Apesar da semelhança de um dos produtos sintetizados com a literatura, todos os produtos foram inéditos.

A primordial característica de serem derivados de compostos comerciais de fácil obtenção, (-)-mentol e (-)-borneol, torna o processo sintético ainda mais dinâmico, que pode gerar uma biblioteca de produtos com potenciais características de líquidos iônicos, e potencial aplicação em várias áreas do conhecimento químico.

Apesar de alguns produtos obtidos não serem líquidos à temperatura ambiente, todos estes possuem baixo ponto de fusão, abaixo de 100 °C, com exceção do [amempir]PF₆, o que os viabiliza para algumas aplicabilidades dentro do universo dos líquidos iônicos.

A caracterização dos LIQs confirmou a síntese dos compostos almejados, concluindo desta forma o processo sintético das substâncias objetivadas.

A caracterização foi desenvolvida com bastante esmero, dando-se ênfase principalmente às características espectroscópicas e de rotação óptica, gerando dados a respeito dos compostos que facilitam a sua classificação e aplicações futuras.

Apesar de poucos resultados obtidos utilizando-se os líquidos iônicos quirais sintetizados como solventes em reações químicas, pode-se classificar a aplicação como viável, pois os resultados obtidos são promissores com relação a alguns aspectos: em primeiro lugar, os rendimentos das reações são expressivos, o que torna o procedimento sintético merecedor de atenção. Deve-se salientar que alguns detalhes, como a extração do produto final e purificação destes, requerem procedimentos sistemáticos e atenciosos, evitando-se perdas desnecessárias tanto do produto quanto do LIQ utilizado. A capacidade de reutilização dos LIQ's usados ficou evidenciada, não alterando aparentemente os rendimentos das

reações processadas, o que nos é de grande valia, visto que é característica intrínseca dos líquidos iônicos a sua reutilização. Os líquidos iônicos são facilmente reativados por aquecimento em pressão reduzida, demonstrando uma facilidade no método, faceta esta interessante. Um outro aspecto relativo a esta aplicação relaciona-se com a indução quiral. Análises de rotação óptica demonstraram que há uma tendência a indução quiral, aspecto este que está sob análise de cromatografia líquida de alto desempenho quiral (HPLC quiral), visando a confirmar o processo de indução, o que irá melhorar sobremaneira os resultados do trabalho.

Outros processos sintéticos podem ser feitos fazendo-se uso dos LIQ's sintetizados, a despeito da infinidade de aplicações desta forma expostas na literatura, o que abre caminhos diversificados na química de síntese de compostos envolvendo solventes alternativos, e principalmente na química dos líquidos iônicos.

O uso dos LIQs como estabilizantes térmicos de polímeros contribuiu para enriquecer e diversificar o trabalho, tornando este mais interdisciplinar e dinâmico, gerando ganhos importantes. Os resultados são promissores, ampliando-se ainda mais a aplicabilidade dos compostos. Sendo uma etapa inicial de testes deste tipo de aplicação, vários fatores podem ser analisados dentro de uma dinâmica de trabalho deste tipo, como variação da concentração de plastificante, e a influência desta nos resultados, utilização de outros polímeros para análise dos resultados de estabilização e de variação da temperatura de transição vítrea.

Dentro desta área, há uma grande gama de possibilidades a serem desenvolvidos, o que não deve envolver apenas uma pessoa, e sim um grupo dinâmico, heterogêneo e consolidado para desenvolvimento de todo o processo, o que abre possibilidades para integração de várias áreas trabalharem de forma harmoniosa.

Isto, aliás, é característica da química de líquidos iônicos. Basta fazer uma retrospectiva de tudo que já foi feito e observar que não existe mais uma área apenas trabalhando com este tipo de composto, e sim uma interação de áreas, que já avança inclusive além das fronteiras da química pura.

Resumidamente, apesar dos resultados apresentados indicarem apenas o início de um trabalho mais avançado e dinâmico, este trabalho alcançou os objetivos traçados, dando resultados promissores, contribuindo tanto para o desenvolvimento acadêmico quanto para a química em geral. As perspectivas são inúmeras, e até difíceis de serem enumeradas completamente, mesmo apesar de algumas terem sido evidenciadas aqui, o que abre possibilidades para pesquisadores que queiram ingressar neste ramo, e de trabalhos que possam usar os resultados no auxílio de seus problemas.

Conclusivamente, o trabalho mostrou ter resultados apreciáveis, tanto na síntese quanto na aplicação, o que gratifica todos aqueles envolvidos.

PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

APARELHAGEM UTILIZADA

Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram medidos usando um espectrômetro VARIAN (modelo *Mercury plus*, 10 Gauss) com 300 MHz para os espectros de RMN ^1H e 75 MHz para os espectros de RMN ^{13}C . TMSI e CDCl_3 foram usados como padrões internos, respectivamente, dos espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C . Nos espectros de RMN ^1H , os deslocamentos químicos (δ) estão expressos em ppm tendo-se como referência interna CDCl_3 e indicando-se a multiplicidade (s, simpleto; sl, simpleto largo; m, multipletto; d, dubleto; t, tripleto; q, quarteto; qt, quinteto; dd, duplo dubleto; td, tripleto de dubleto), as constantes de acoplamento em Hertz e o número de hidrogênios, respectivamente.

Os espectros no IV foram medidos no Institute of Plant Biochemistry (IPB - Alemanha) fazendo-se uso de um espectrômetro BOMEM FT-IR (modelo BM 100) com região espectral compreendida entre 4000–400 cm^{-1} .

Os espectros de massa (ESI) foram obtidos no Institute of Plant Biochemistry (IPB - Alemanha) fazendo-se uso de um espectrômetro Finnigan TSQ 7000, usando-se bombas LC-Tech Ultra Plus bombs, detetor linear UV-VIS 200, colunas Sepserve Ultrasep ES RP-18, 5 mm, 1 x 100 mm e um fluxo de 70 $\mu\text{l}/\text{min}$.

Os pontos de fusão foram medidos usando-se um aparelho de Ponto de Fusão Capilar THOMAS HOOVER (Uni Melt). A rotação específica dos compostos foi medida usando um polarímetro Bellingham Stanley Ltd. (modelo ADP 220).

As curvas de UV foram determinadas usando-se um termo espectrômetro Genesys 10UV, na faixa de 200-300 nm, fazendo-se uso de CH_2Cl_2 como solvente.

As curvas TG foram determinadas usando-se um termoanalizador Shimadzu TGA 50 sob atmosfera de ar, com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

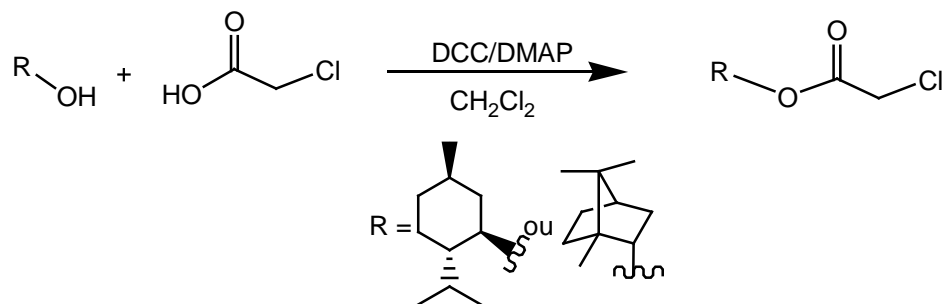
As curvas de DSC foram determinadas usando-se um calorímetro Exploratório diferencial Shimadzu DSC-50.

REAGENTES

Os reagentes (-)-mentol (Vetec), (-)-borneol (Aldrich), DCC (Sigma), DMAP (Fluka) e ácido cloro acético (Riedel), assim como os demais reagentes utilizados na parte de aplicação, foram usados sem purificação prévia. O CH_2Cl_2 foi destilado sob hidreto de cálcio antes do uso.

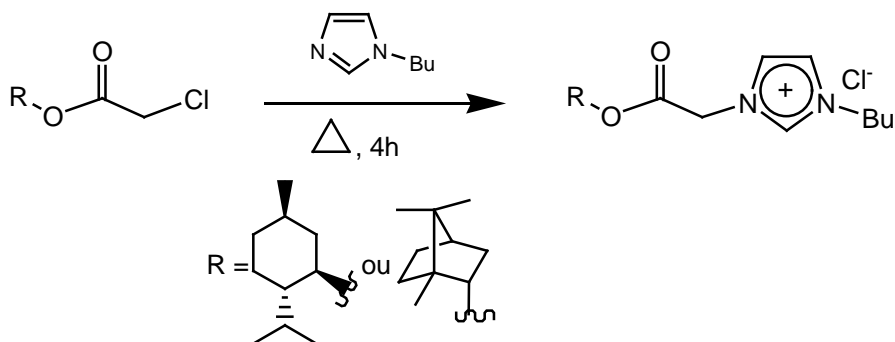
SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS QUIRAIS

SÍNTESE DOS COMPOSTOS **10** E **12**:



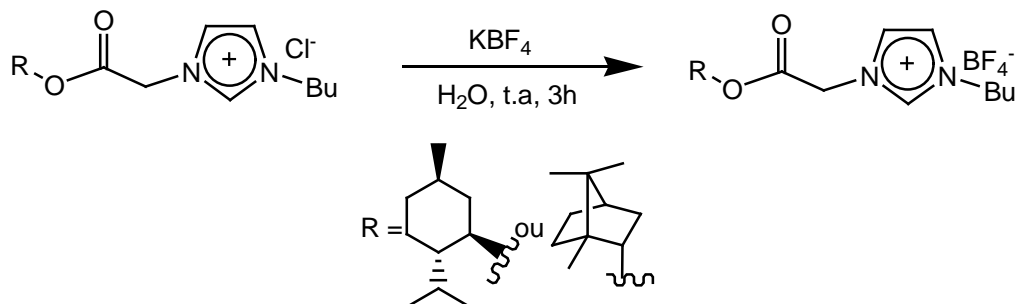
Em um balão apropriado, adicionaram-se 64,0 mmol de (-)-mentol (10,0 g, ou 9,86 g para o (-)-borneol) em diclorometano seco (50,0 mL). Sob agitação magnética a 0 °C, adicionaram-se 83,2 mmol de ácido cloroacético (7,82 g), 83,2 mmol de DCC (17,2 g) e 6,4 mmol de DMAP (0,78 g). Manteve-se o sistema em agitação por 12 h. A solução foi filtrada a vácuo e lavada com diclorometano seco, sendo o filtrado lavado posteriormente com 5 mL de HCl (10%), 10 mL de solução saturada de NaHCO_3 e 10 mL de solução saturada de NaCl . O filtrado foi então seco sob Na_2SO_4 , filtrado e concentrado, dando um óleo castanho. Os rendimentos foram de 88% (**10**) e 96% (**12**).

SÍNTESE DOS COMPOSTOS 4 E 7:



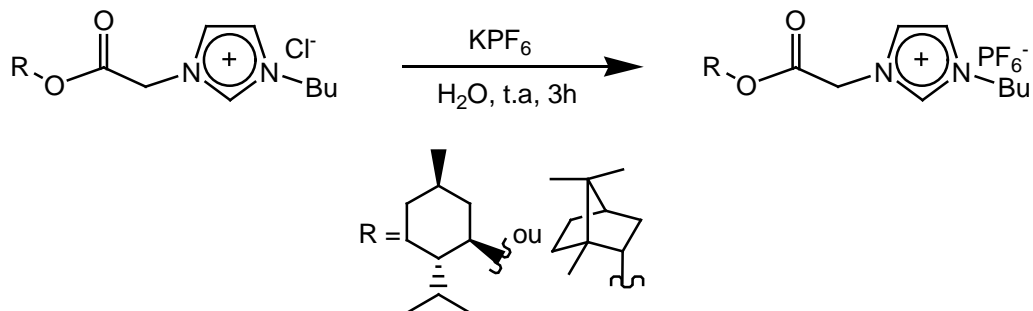
Os produtos **10** e **12** foram então aquecidos a 80 °C e 130 °C, respectivamente, sob agitação magnética em presença de 1-butylimidazol (proporção 1:1 em mol) por 4h, dando um óleo escuro caracterizado como o [amebim]Cl (**4**), em 96%, ou [abobim]Cl (**7**), em 97% de rendimento.

SÍNTESE DOS COMPOSTOS 5 E 8:



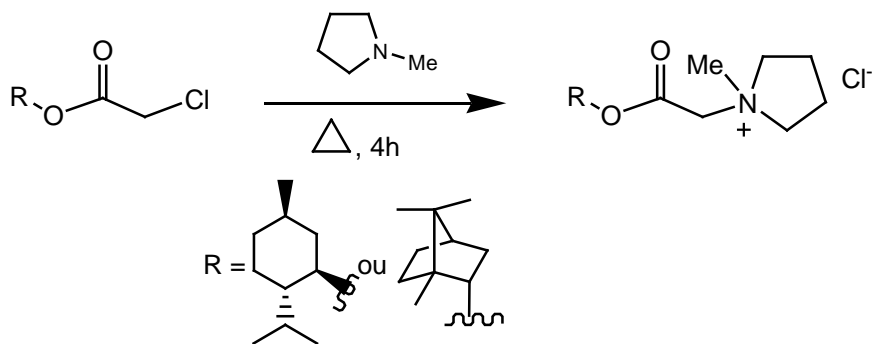
Os compostos **4** e **7** foram colocados sob agitação magnética em água a t.a. por 3h com 1 equivalente mol de tetrafluoroborato de potássio para se obter os compostos **5** e **8** respectivamente. Ao final do tempo reacional, a água foi evaporada em evaporador rotatório e adicionou-se CH₂Cl₂ e Na₂SO₄. Os produtos foram filtrados em Celite[®] sob pressão reduzida e concentrados, dando os produtos esperados. Os rendimentos foram de 97% para o [amebim]BF₄ (**5**) e de 79% para o [abobim]BF₄ (**8**).

SÍNTESE DOS COMPOSTOS **6** E **9**:

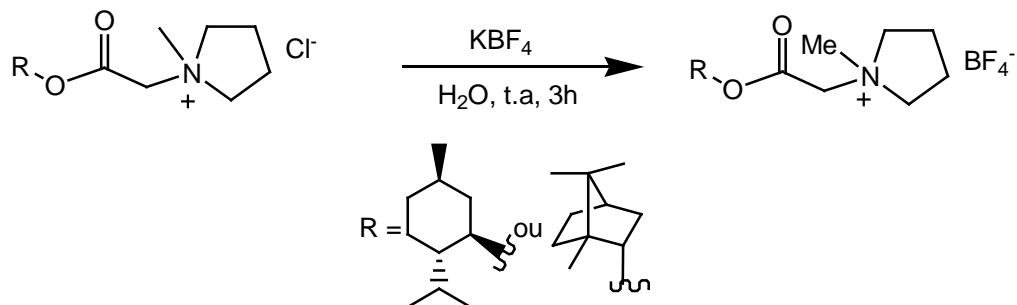


Os compostos **4** e **7** foram colocados em agitação magnética em água a t.a. por 3 h com 1 equivalente mol de hexafluorofosfato de potássio para se obter o [amebim]PF₆ (**6**) ou o [abobim]PF₆ (**9**). Ao final do tempo reacional, a água foi evaporada em evaporador rotatório e adicionou-se CH₂Cl₂ e Na₂SO₄. Os produtos foram filtrados em Celite[®] sob pressão reduzida e concentrados, dando os produtos esperados em 86% de rendimento para os dois.

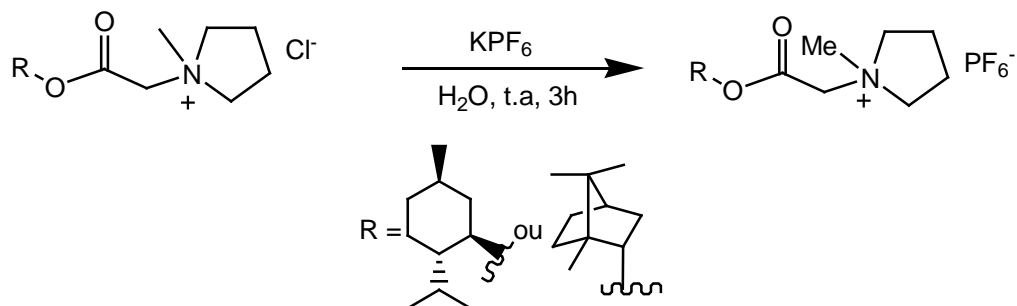
SÍNTESE DOS COMPOSTOS **14** E **17**:



Os produtos **10** e **12** foram aquecidos a 80 °C e 130 °C, respectivamente, sob agitação em presença de *N*-metil-pirrolidina (proporção 1:1 em mol) por 4h, dando um óleo escuro caracterizado como o [amempir]Cl (**14**) ou [abompir]Cl (**17**), em 81 e 80% de rendimento, respectivamente.

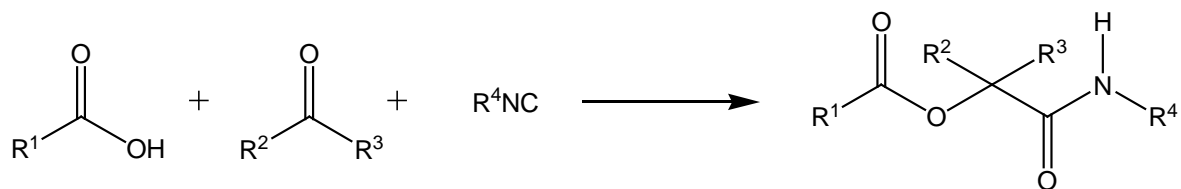
SÍNTESE DOS COMPOSTOS **15** E **18**:

Os compostos **14** e **17** foram agitados em agitador magnético em água a t.a. por 3 h com 1 equivalente mol de tetrafluoroborato de potássio para se obter o [amempir]BF₄ (**15**) ou o [abompir]BF₄ (**18**). Ao final do tempo reacional, a água foi evaporada em evaporador rotatório e adicionou-se CH₂Cl₂ e Na₂SO₄. Os produtos foram filtrados em Celite[®] sob pressão reduzida e concentrados, dando os produtos esperados. Os rendimentos foram de 90% para o composto **15** e 86% para o composto **18**.

SÍNTESE DOS COMPOSTOS **16** E **19**:

Os compostos **14** e **17** foram magneticamente agitados em água a t.a. por 3h com 1 equivalente mol de hexafluorofosfato de potássio para se obter o [amebim]PF₆ (**16**) ou o [abobim]PF₆ (**19**). Ao final do tempo reacional, a água foi evaporada em evaporador rotatório e adicionou-se CH₂Cl₂ e Na₂SO₄. Os produtos foram filtrados em Celite[®] sob pressão reduzida e concentrados, dando os produtos esperados. Temos, respectivamente, os rendimentos de 72% e 74%.

REAÇÕES DE PASSERINI EM LÍQUIDOS IÔNICOS QUIRAIS



Em balão apropriado, adicionaram-se 95,4 mg (0,90 mmol, 0,88 mL) de aldeído, 92,7 mg (0,90 mmol, 0,86 mL) de isocianeto, 110,0 mg de ácido benzóico (0,9 mmol) e 1,0 mL do Líquido Iônico Quiral a ser testado. A mistura foi agitada à t.a. por 12 horas. O produto final foi extraído com uma mistura de hexano-éter dietílico (9:1) e concentrado. Foi posteriormente colunado em sílica, usando como eluente uma mistura de acetato de etila-hexano (3:7), dando um sólido branco. Os rendimentos estão evidenciados na Tabela 12.

Tabela 12: Reações de Passerini em LIQs.

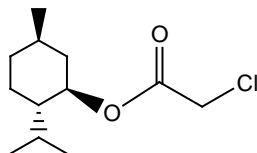
	Produto	Rendimento (%)			
		[amebim]BF ₄	[amebim]PF ₆	[abobim]BF ₄	[abobim]PF ₆
1	29	80	81	82	57
2	30	93	60	88	50
3	31	95	70	89	43
4	32	71	73	71	88
5	33	75	76	91	78
6	34	86	67	81	84

PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

10% (em massa) do LIQ estudado foram adicionados a 90% (em massa) de poli(metaacrilato de metila) em acetona. A mistura foi agitada magneticamente por 2 h e colocada em repouso em forma circular onde o solvente foi evaporado a pressão atmosférica, a temperatura ambiente. O material obtido foi então seco sob pressão reduzida.

Dados Espectroscópicos

Cloroacetilmentol (10):



Rendimento: 81%.

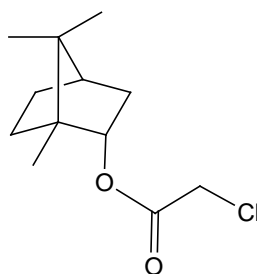
$[\alpha]_D^{20}$: -19,0° (c 5,0; MeOH).

RMN ^1H (CDCl_3 , página 137): δ 4,78 (td, $J = 11,1$ Hz e $4,1$ Hz, 1H), 4,04 (s, 2H), 2,04-1,40 (m, 6H), 1,10-0,85 (m, 3H), 0,92 (d, $J = 6,9$ Hz, 3H), 0,90 (d, $J = 7,0$ Hz, 3H), 0,77 (d, $J = 7,0$ Hz, 6H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , página 138): δ 166,8; 76,4; 46,8; 41,1; 40,5; 34,0; 31,3; 26,1; 23,2; 21,9; 20,6; 16,2.

IV (filme, página 139): $\nu_{\text{máx}}$ 1749, 1194, 1168 cm^{-1} .

Cloroacetilborneol (12):



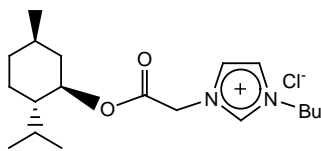
Rendimento: 96%.

$[\alpha]_D^{20}$: -8,2° (c 5,0; MeOH).

RMN ^1H (CDCl_3 , página 140): δ 4,04 (2d, $J = 14,5$ Hz, 2H); 3,61 (dd, $J = 7,5$ Hz e $4,3$ Hz, 1H); 1,98-0,96 (m, 7H); 1,02 (s, 3H); 0,98 (s, 3H); 0,90 (s, 3H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , página 141): δ 166,7; 82,9; 48,8; 44,9; 41,0; 38,4; 33,8; 33,5; 26,8; 19,9; 19,7; 11,2.

IV (filme, página 142): $\nu_{\text{máx}}$ 1733, 1312, 1183, 1051 cm^{-1} .

Cloreto de acetilmentol-1-butylimidazol [amebim]Cl (4):

Rendimento: 96%.

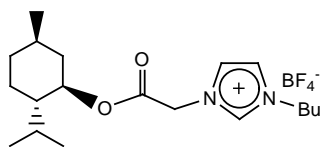
$[\alpha]_D^{20}$: -37,4° (c 5,0; MeOH).

RMN ^1H (CDCl_3 , página 143): δ 10,40 (s, 1H); 7,50 (t, $J = 1,9$ Hz, 1H); 7,40 (t, $J = 2,1$ Hz, 1H); 5,50 (d, $J = 18$ Hz, 1H); 5,40 (d, $J = 18$ Hz, 1H); 4,77 (td, $J = 10,7$ Hz e 4,7 Hz, 1H); 4,40-4,25 (m, 2H); 2,22-1,30 (m, 9H); 1,10-0,80 (m, 4H); 0,92 (d, $J = 6,8$ Hz, 3H); 0,90 (d, $J = 7,4$ Hz, 3H); 0,75 (d, $J = 6,8$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , página 144): δ 165,6; 137,7; 123,2; 121,3; 76,7; 49,8; 49,5; 48,9; 40,1; 33,5; 31,5; 30,9; 25,6; 22,3; 21,4; 20,3; 18,8; 15,7; 13,0.

IV (filme, página 145): $\nu_{\text{máx}}$ 3391, 1745, 1227, 1172 cm^{-1} .

ESI (página 146): $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$, $[\text{M}]^+ = 356$; $m/z = 320,8$ $[\text{M}-\text{Cl}]$, 379,4 $[\text{M}+\text{Na}]$, 391,6 $[\text{M}+\text{Cl}]$, 677,5 $[\text{2M}-\text{Cl}]$, 749,5 $[\text{2M}+\text{Cl}]$.

Tetrafluoroborato de acetilmentol-1-butylimidazol [amebim]BF₄ (5):

Rendimento: 97%.

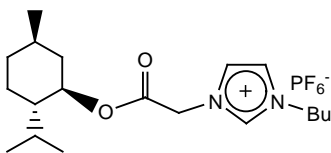
$[\alpha]_D^{20}$: -28,0° (c 5,0; MeOH).

RMN ^1H (CDCl_3 , página 148): δ 9,95 (s, 1H); 7,46 (t, $J = 0,4$, 1H); 7,37 (t, $J = 0,4$, 1H); 5,35 (d, $J = 18$ Hz, 1H); 5,26 (d, $J = 18$ Hz, 1H); 4,79 (td, $J = 11,2$ e 4,6 Hz, 1H); 4,29 (t, $J = 8,0$ Hz, 1H); 2,10-1,10 (m, 9H); 1,10-0,90 (m, 4H); 0,96 (t, $J = 7,5$ Hz, 3H); 0,92 (d, $J = 7,0$ Hz, 3H); 0,90 (d, $J = 7,4$ Hz, 3H); 0,75 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , página 149): δ 165,8; 137,5; 123,4; 121,6; 77,1; 49,9; 49,6; 46,4; 40,2; 33,6; 31,7; 31,1; 25,7; 22,8; 21,6; 20,4; 19,1; 15,8; 13,2.

IV (filme, página 150): $\nu_{\text{máx}}$ 1745, 1173, 1063, 912, 734 cm^{-1} .

ESI (página 151): $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2\text{BF}_4$ $[\text{M}]^+ = 408$. $m/z = 321,1$ $[\text{M}-\text{BF}_4]$.

Hexafluorofosfato de acetilmentol-1-butimidazol [amebim]PF₆ (6):

Rendimento: 86%.

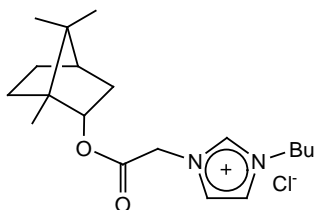
$[\alpha]_D^{20}$: -40,0° (c 5,0; MeOH).

RMN ¹H (CDCl₃, página 153): δ 8,66 (s, 1H); 7,37 (t, J = 1,2 Hz, 1H); 7,32 (t, J = 1,2 Hz, 1H); 4,79 (td, J = 10,5 Hz e 5,0 Hz, 1H); 4,19 (t, J = 7,0 Hz, 1H); 2,10-1,20 (m, 9H); 1,12-0,80 (m, 4H); 0,96 (t, J = 7,0 Hz, 3H); 0,92 (d, J = 7,0 Hz, 3H); 0,90 (d, J = 7,5 Hz, 3H); 0,75 (d, J = 6,9 Hz, 3H).

RMN ¹³C (CDCl₃, página 154): δ 165,3; 136,4; 123,7; 121,9; 76,5; 50,0; 49,7; 46,7; 40,2; 33,9; 31,5; 31,3; 25,9; 23,0; 21,7; 20,6; 19,1; 15,9; 13,1.

IV (filme, página 155): $\nu_{\text{máx}}$ 1746, 1173, 1040, 840 cm⁻¹.

ESI (página 156): C₁₉H₃₃N₂O₂PF₆ [M]⁺ = 466. m/z = 145,1 (PF₆), 321,2 (M- PF₆), 787,7 (2M- PF₆), 1077,9 (2M+145).

Cloreto de acetilborneol-1-butimidazol [abobim]Cl (7):

Rendimento: 97%.

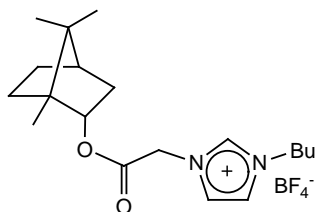
$[\alpha]_D^{20}$: -37,4° (c 5,0; MeOH).

RMN ¹H (CDCl₃, página 158): δ 10,51 (s, 1H); 7,51 (t, J = 6,6 Hz, 1H); 7,35 (t, J = 5,7 Hz, 1H); 5,49 (s, 2H); 5,03-4,93 (m, 1H); 4,33 (t, J = 6,9 Hz, 1H); 2,42-1,05 (m, 11H); 0,95 (t, J = 7,1 Hz, 2H); 0,89 (s, 3H); 0,88 (s, 3H); 0,85 (s, 3H).

RMN ¹³C (CDCl₃, página 159): δ 168,0; 134,6; 120,7; 119,6; 83,7; 49,2; 49,0; 46,7; 44,9; 44,6; 38,3; 33,3; 31,8; 26,6; 19,8; 19,5; 19,0; 13,0; 11,1.

IV (filme, página 160): $\nu_{\text{máx}}$ 1744, 1168, 1085 cm⁻¹.

ESI (página 161): C₁₉H₃₁N₂O₂Cl [M]⁺ = 354. m/z = 318,8 (M), 389,8 (M+Cl), 673,9 (2M-Cl), 745,6 (2M+Cl).

Tetrafluoroborato de acetilborneol-1-butimidazol [abobim]BF₄ (8):

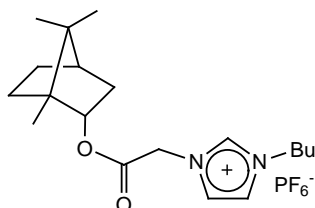
Rendimiento: 79%.

$[\alpha]_D^{20}$: -3,2° (c 5,0; MeOH).

RMN ¹H (CDCl₃, página 163): δ 9,62 (s, 1H); 7,56 (t, J = 1,4 Hz, 1H); 7,45 (t, J = 1,7 Hz, 1H); 5,33 (s, 1H); 5,04-4,97 (m, 1H); 4,32 (t, J = 7,3 Hz, 1H); 2,40-1,05 (m, 11H); 1,01 (t, J = 7,1 Hz, 3H); 0,93 (s, 3H); 0,92 (s, 3H); 0,89 (s, 3H).

RMN ¹³C (CDCl₃, página 164): δ 165,3; 136,8; 123,9; 121,9; 84,0; 48,8; 47,8; 46,8; 44,8; 44,6; 38,3; 33,5; 31,7; 26,8; 19,9; 19,6; 19,2; 13,2; 11,2.

IV (filme, página 165): $\nu_{\text{máx}}$ 1751, 1171, 1021, 841 cm⁻¹.

Hexafluorofosfato de acetilborneol-1-butimidazol [abobim]PF₆ (9):

Rendimiento: 86%.

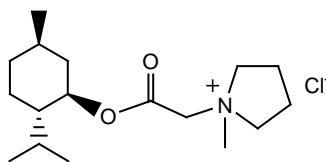
$[\alpha]_D^{20}$: -12,2° (c 5,0; MeOH).

RMN ¹H (CDCl₃, página 167): δ 8,58 (t, J = 1,8 Hz, 1H); 7,38 (t, J = 1,9 Hz, 1H); 7,32 (t, J = 2,0 Hz, 1H); 5,02 (s, 2H); 4,98-4,92 (m, 1H); 4,17 (t, J = 7,3 Hz, 1H); 2,40-2,23 (m, 2H); 1,90-1,60 (m, 6H); 0,95 (t, J = 7,6 Hz, 2H); 0,88 (s, 3H); 0,87 (s, 3H); 0,84 (s, 3H).

RMN ¹³C (CDCl₃, página 168): δ 166,1; 136,4; 123,8; 121,9; 83,2; 48,7; 47,7; 44,9; 44,6; 38,8; 36,0; 31,8; 31,5; 26,7; 19,5; 19,1; 19,0; 18,6; 13,1.

IV (filme, página 169): $\nu_{\text{máx}}$ 1749, 1285, 1170, 840 cm⁻¹.

ESI (página 170): C₁₇H₃₁N₂O₂PF₆ [M]⁺ = 464. m/z = 145,0 (PF₆), 319,2 (M-PF₆), 783,5 (M-PF₆), 1073,9 (2M+PF₆).

Cloreto de Acetilmentol-metilpirrolidina [amempir]Cl (14):

Rendimento: 81%.

$[\alpha]_D^{20}$: -44,2° (c 5,0; MeOH).

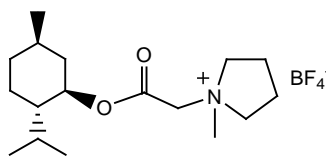
PF: 63 °C.

RMN ^1H (CDCl_3 , página 172): δ 5,11 (d, $J = 17$ Hz, 1H); 4,89 (d, $J = 16$ Hz, 1H), 4,81 (td, $J = 11,4$ Hz e 5,4 Hz, 1H); 4,17-4,09 (m, 4H); 3,51 (s, 3H); 2,42-1,05 (m, 11H); 0,93 (t, $J = 6,5$ Hz, 3H); 0,84 (s, 3H); 0,78 (s, 3H); 0,76 (s, 3H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , página 173): δ 164,7; 77,1; 65,0; 64,9; 62,0; 48,8; 46,4; 40,3; 33,6; 31,2; 25,8; 22,9; 21,7; 21,2; 20,6; 15,9.

IV (KBr, página 174): $\nu_{\text{máx}}$ 1740, 1181, 1098 cm^{-1} .

ESI (página 175): $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{NO}_2\text{Cl}$ $[\text{M}]^+ = 317$. $m/z = 282,3$ (M-Cl), 352,4 (M+Cl), 599,7 (2M-Cl), 671,7 (2M+Cl).

Tetrafluoroborato de acetilmentol-metilpirrolidina [amempir]BF₄ (15):

Rendimento: 90%.

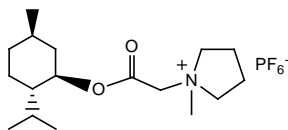
$[\alpha]_D^{20}$: -45,1° (c 5,0; MeOH).

PF: 64 °C.

RMN ^1H (CDCl_3 , página 177): δ 4,81 (td, $J = 11,2$ Hz e 4,7 Hz, 1H); 4,66 (d, $J = 17$ Hz, 1H); 4,52 (d, $J = 17$ Hz, 1H); 4,08-3,85 (m, 2H); 3,40 (s, 3H), 2,40-0,80 (m, 13H); 0,92 (t, $J = 6,7$ Hz, 3H), 0,90 (d, $J = 6,9$ Hz, 3H); 0,75 (d, $J = 7,2$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , página 178): δ 164,5; 77,4; 65,3; 62,0; 55,1; 49,1; 46,5; 40,5; 40,3; 33,7; 31,3; 26,0; 23,4; 23,0; 21,7; 21,3; 20,6; 15,9.

IV (KBr, página 179): $\nu_{\text{máx}}$ 1742, 1219, 1062 cm^{-1} .

Hexafluorofosfato de acetilmentol-metilpirrolidina [amempir]PF₆ (16):

Rendimento: 72%.

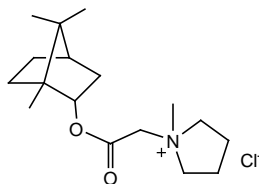
$[\alpha]_D^{20}$: -53,8° (c 5,0; MeOH).

PF: 66 °C.

RMN ¹H (CDCl₃, página 181): δ 4,82 (td, $J = 11$ Hz e 5,0 Hz, 1H); 4,21 (s, 2H); 3,87-3,76 (m, 4H); 3,27 (s, 3H); 2,36-2,21 (m, 2H); 2,05-0,87 (m, 11H); 0,95 (d, $J = 6,1$ Hz, 3H); 0,92 (d, $J = 7,2$ Hz, 3H); 0,76 (d, $J = 6,6$ Hz, 3H).

RMN ¹³C (CDCl₃, página 182): δ 164,1; 77,8; 65,6; 62,2; 56,2; 49,5; 46,6; 40,2; 33,8; 31,4; 26,0; 23,1; 21,8; 21,5; 20,6; 15,9.

IV (KBr, página 183): $\nu_{\text{máx}}$ 1744, 1220, 1021, 840, 558 cm⁻¹.

Cloreto de acetilborneol-metilpirrolidina [abompir]Cl (17):

Rendimento: 80%.

$[\alpha]_D^{20}$: -31,3° (c 5,0; MeOH).

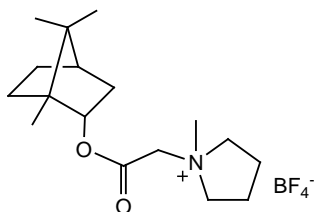
PF: 67 °C.

RMN ¹H (CDCl₃, página 185): δ 5,08 (s, 2H); 5,02-4,96 (m, 1H); 4,18-4,08 (m, 4H); 3,51 (s, 3H); 2,42-1,00 (m, 11H); 0,90 (s, 3H); 0,88 (s, 3H); 0,85 (s, 3H).

RMN ¹³C (CDCl₃, página 186): δ 165,4; 82,7; 64,8; 62,0; 48,7; 47,6; 44,3; 38,6; 36,0; 27,5; 26,7; 25,6; 21,1; 19,9; 19,3; 18,4; 13,3.

IV (KBr, página 187): $\nu_{\text{máx}}$ 1746, 1219, 1082 1058 cm⁻¹.

Tetrafluoroborato de acetilborneol-metilpirrolidina [abompir]BF₄ (18):



Rendimiento: 86%.

[α]_D²⁰: -11,1° (c 5,0; MeOH).

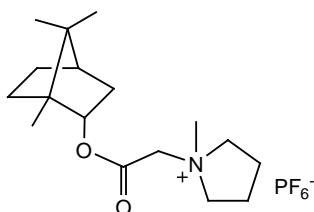
PF: 88 °C.

RMN ¹H (CDCl₃, página 189): δ 5,02-4,96 (m, 1H); 4,76 (s, 2H); 4,18-4,08 (m, 4H); 3,42 (s, 3H); 2,43-1,05 (m, 11H); 0,90 (s, 3H); 0,88 (s, 3H); 0,85 (s, 3H).

RMN ¹³C (CDCl₃, página 190): δ 165,0; 82,7; 64,9; 61,8; 48,4; 47,4; 44,2; 38,5; 35,8; 27,3; 26,5; 21,1; 21,0; 19,2; 19,1; 18,2; 13,1.

IV (KBr, página 191): $\nu_{\text{máx}}$ 1747, 1220, 1059 cm⁻¹.

Hexafluorofosfato de acetilborneol-butimidazol [abompir]PF₆ (19):



Rendimiento: 74%.

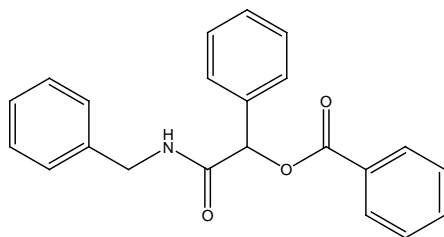
[α]_D²⁰: -12,5° (c 5,0; MeOH).

PF: 84 °C.

RMN ¹H (CDCl₃, página 193): δ 5,03-4,97 (m, 1H); 4,28 (s, 2H); 3,90-3,65 (m, 4H); 3,27 (s, 3H); 2,41-1,05 (m, 11H); 0,90 (s, 3H); 0,88 (s, 3H); 0,85 (s, 3H).

RMN ¹³C (CDCl₃, página 194): δ 164,9; 83,4; 65,7; 62,2; 48,9; 47,9; 44,7; 36,1; 27,5; 26,7; 25,8; 21,6; 20,1; 19,6; 18,7; 18,6; 13,2.

IV (KBr, página 195): $\nu_{\text{máx}}$ 1746, 1231, 840 cm⁻¹.

Benzoato de benzilcarbamoil-fenil-metila (29):

$[\alpha]_D^{20}$: -7,4°; -15,8°; -7,2°; -7,2° (c 2,0; MeOH).

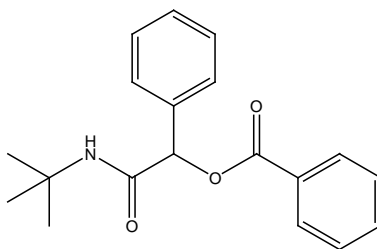
PF: 85-86 °C.

RMN ^1H (CDCl_3 , página 197): δ 8,00 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H); 7,50-7,13 (m, 13H); 6,60 (sl, 1H); 6,19 (s, 1H); 4,40-4,30 (m, 2H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , página 198): δ 168,4; 166,0; 137,6; 135,4; 133,5; 129,9; 128,9; 128,7; 128,6; 128,5; 127,4; 127,3; 127,2; 75,9; 43,2.

IV (KBr, página 199): $\nu_{\text{máx}}$ 3281, 1728, 1653, 1251, 1192, 698 cm^{-1} .

UV (c = 0,1mg/mL, página 200): $\text{abs}_{\text{máx}}$ 2906 (242 nm).

Benzoato de neopentilcarbamoil-fenil-metila (30):

$[\alpha]_D^{20}$: -6,6°; -8,6°; -6,9°; -4,4° (c 2,0, MeOH).

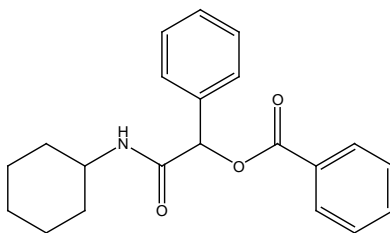
PF: 132-134 °C.

RMN ^1H (CDCl_3 , página 201): δ 8,11 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H); 7,60-7,26 (m, 9H); 6,24 (s, 1H); 4,49 (d, $J = 5,6$ Hz, 2H); 1,37 (s, 9H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , página 202): δ 167,4; 164,8; 137,6; 135,8; 135,6; 133,4; 132,6; 129,8; 129,7; 129,6; 128,6; 128,4; 128,1; 127,3; 75,9; 51,5; 43,1; 28,5.

IV (KBr, página 203): $\nu_{\text{máx}}$ 3305, 1719, 1663, 1257, 1107, 1069 cm^{-1} .

UV (c = 0,1mg/mL, página 204): $\text{abs}_{\text{máx}}$ 3033 (248 nm), 2596 (272 nm).

Benzoato de Cicloexilmetilcarbamoil-fenil-metila (31):

$[\alpha]_D^{20}$: -8,3°; -6,4°; -15,0°; -6,9° (c 2,0; MeOH).

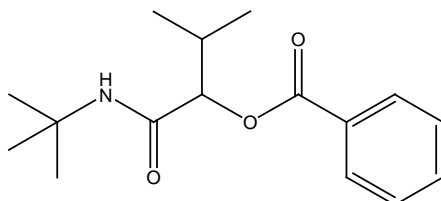
PF: 114-116 °C.

RMN ^1H (CDCl₃, página 205): δ 8,11 (d, $J = 6,4$ Hz, 1H); 7,64-7,26 (m, 8H); 6,30 (s, 1H); 6,05 (sl, 1H); 3,90-3,70 (m, 2H); 2,00-1,00 (m, 11H).

RMN ^{13}C (CDCl₃, página 206): δ 167,3; 164,9; 135,7; 133,6; 129,7; 129,2; 128,9; 128,8; 128,7; 128,6; 128,5; 127,3; 76,6; 48,2; 32,9; 32,8; 28,8; 28,6; 25,3; 24,6.

IV (KBr, página 207): $\nu_{\text{máx}}$ 3304, 1732, 1719, 1661, 1177, 1261, 1108 cm⁻¹.

UV (c = 0,1mg/mL, página 208): $\text{abs}_{\text{máx}}$ 3000 (245 nm), 1578 (272 nm).

benzoato de 1-tercbutilcarbamoil-2-metil-propila (32):

$[\alpha]_D^{20}$: -4,3°; -6,9°; -6,0°; -6,2° (c 2,0; MeOH).

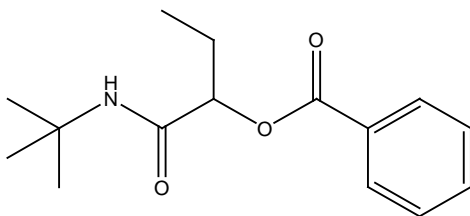
PF: 107-108 °C.

RMN ^1H (CDCl₃, página 209): δ 8,10 (d, $J = 6,22$ Hz, 1H); 7,65-7,48 (m, 4H); 5,20 (d, $J = 4,2$ Hz, 1H); 2,48-2,40 (m, 1H); 1,35 (s, 9H); 1,03 (d, $J = 6,1$ Hz, 3H); 1,00 (d, $J = 6,4$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (CDCl₃, página 210): δ 169,0; 165,5; 133,9; 133,6; 129,9; 129,8; 129,1; 128,8; 76,9; 51,5; 29,0; 28,9; 28,8; 25,3; 9,4; 9,1.

IV (KBr, página 211): $\nu_{\text{máx}}$ 3318, 1726, 1660, 1259, 1116, 710 cm⁻¹.

UV (c = 0,1mg/mL, página 212): $\text{abs}_{\text{máx}}$ 2906 (242 nm), 1159 (272 nm).

Benzoato de 1-tercbutilcarbamoil-propila (33):

$[\alpha]_D^{20}$: -4,6°; -4,1°; -4,7°; -8,8° (c 3,0; MeOH).

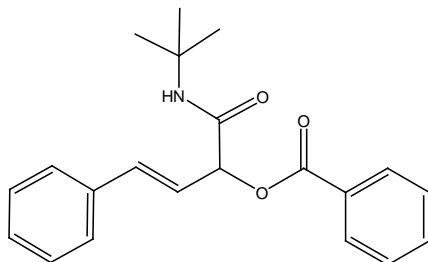
PF: 107-109 °C.

RMN ^1H (CDCl_3 , página 213): δ 8,07 (d, $J = 10,7$ Hz, 2H); 7,64-7,37 (m, 4H); 2,00 (qt, $J = 6,3$ Hz, 2H); 1,37 (s, 9H); 0,98 (t, $J = 8,0$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , página 214): δ 168,6; 165,1; 133,2; 129,5; 129,4; 129,3; 128,7; 128,4; 75,3; 51,1; 28,6; 28,5; 28,4; 25,0; 8,8.

IV (KBr, página 215): $\nu_{\text{máx}}$ 3303, 1727, 1662, 1264, 1113, 712 cm^{-1} .

UV (c = 0,1mg/mL, página 216): $\text{abs}_{\text{máx}}$ 2906 (242 nm), 1165 (272 nm).

Benzoato de 1-tercbutilcarbamoil-3-fenil-alila (34):

$[\alpha]_D^{20}$: -5,0°; -2,4°; -9,3°; -4,5° (c 3,0; MeOH).

PF: 110-111 °C.

RMN ^1H (CDCl_3 , página 217): δ 8,11 (d, $J = 7,2$ Hz, 2H); 7,65-7,26 (m, 8H); 6,78 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H); 6,47 (dd, $J = 8,9$ Hz, 1H); 5,30 (d, $J = 5,4$ Hz, 1H); 5,29 (d, $J = 5,9$ Hz, 2H); 1,39 (s, 9H).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , página 218): δ 167,2; 164,8; 135,6; 134,5; 129,5; 129,5; 129,4; 129,3; 129,2; 128,7; 128,3; 128,2; 128,0; 126,9; 122,4; 104,6; 51,5; 28,7; 28,6; 28,4; 25,6.

IV (filme, página 219): $\nu_{\text{máx}}$ 3322, 1732, 1659, 1262, 1117, 731, 702 cm^{-1} .

UV (c = 0,1mg/mL, página 220): $\text{abs}_{\text{máx}}$ 1980 (236 nm), 2909 (281 nm).

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1 Andrade, C. Z. K.; Alves, L. M. *Curr. Org. Chem.* **2005**, 9, 195.
- 2 a) Li, C. J. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2023. b) Lindström, U. M. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4307.
- 3 Suendra, K.; Krishnaveni, N. S.; Reddy, M. A.; Nageswar, Y. V. D.; Rao K. R. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9119.
- 4 Wolf, C.; Lerebours, R. *Org. Lett.* **2004**, 6, 1147.
- 5 Hamada, T.; Manabe, K.; Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7768.
- 6 Grieco, P. A.; Yoshida, K.; Garner, P. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3137.
- 7 Rideout, D. C.; Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7816.
- 8 Cai, J.; Zhou, Z.; Zhao, G.; Tang, C. *Org. Lett.* **2002**, 4, 4723.
- 9 Liu, L.; Tan, X.-H.; Shen, B.; Deng, W.; Zhao, H.; Guo, Q.-X. *Org. Lett.* **2003**, 5, 1833.
- 10 Janda, K. D.; Dickerson, T. J.; Reed, N. N. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3325.
- 11 Chandrasekhar, S.; Narsihmulu, Ch.; Saritha, B.; Sultana, S. S. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 5865.
- 12 Chandrasekhar, S.; Narsihmulu, Ch.; Saritha, B.; Sultana, S. S. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 4581.
- 13 Namboodiri, V. V.; Varma, R. S. *Green Chem.* **2001**, 3, 146.
- 14 Rao, H. S. R.; Jothilingam, S.; Scheeren, H. W. *Tetrahedron* **2004**, 60, 1625.
- 15 Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 475.
- 16 Boero, M.; Ikeshoji, T.; Liew, C. C.; Terakura, K.; Parrinello, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6280.
- 17 Rathke, J. W.; Klingler, R. J.; Krause, T. R. *Organometallics* **1992**, 11, 585.
- 18 Rathke, J. W.; Klingler, R. J.; Krause, T. R. *Organometallics* **1991**, 10, 1350.
- 19 Guo, Y.; Akgerman, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 4581.
- 20 Poliakoff, M.; Banister, J. A.; Lee, P. D. *Organometallics* **1995**, 14, 3876.
- 21 Jeong, N.; Hwang, S. H.; Lee, Y. W.; Lim, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10549.
- 22 Consorti, C. S.; Souza, R. S.; Dupont, J. *Quím. Nova*, **2004**, 24, 830.
- 23 Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reicherf, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D. *Green Chem.* **2001**, 3, 156.
- 24 Alfassi, Z. B.; Huie, R. E.; Milman, B. L.; Neta, P. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 377, 159.
- 25 Dupont, J.; Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667.
- 26 Freemantle, M. *Science & Technology*, **2004**, novembro, 44.
- 27 Yoshida, Y.; Muroi, K.; Otsuka, A.; Saito, G.; Takahashi, M.; Yoko, T. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1458.
- 28 Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Kantlehner, W.; Mezger, J.; Stoyanov, E. V.; Scherr, O. *Appl. Phys. A* **2004**, 79, 73.
- 29 Zhao, D.; Fei, Z.; Scopelliti, R.; Dyson, P. *J. Inorg. Chem.* **2001**, 43, 2197.
- 30 Khadilkar, B. M.; Rebeiro, G. L. *Org. Process Res. & Dev.* **2002**, 6, 826. b) Thanh, G. V.; Pegot, B.; Loupy, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1112. c)
- 31 Kitazume, T.; Zulfiqar, F.; Tanaka, G. *Green Chem.* **2000**, 2, 133.
- 32 Brown, R. J. C.; Dyson, P. J.; Ellis, D. J.; Welton, T. *Chem. Commun.* **2001**, 1862.
- 33 Handy, S. T.; Okello, M.; Dickenson, G. *Org. Lett.* **2003**, 05, 2513.
- 34 Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2398.
- 35 Hitchcock, P. B.; Mohammed, T. J.; Seddon, K. R.; Zora, J. A.; Hussey, C. L.; Ward, E. H. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 113, L25.
- 36 Davis, H. J.; Forrester, K. J.; Merrigan, T. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 8955.
- 37 Gadenne, B.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 8157.
- 38 Baudequin, C.; Brégeon, D.; Levillain, J.; Cahard, D.; Gaumont, A.-C.; Plaquevent, J.-C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, 16, 3921.

- 39 Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3498.
- 40 Lu, J.; Ji, S.-J.; Qian, R.; Chen, J.-P.; Liu, Y.; Loh, T.-P. *Synlett* **2004**, 534.
- 41 Zulfiqar, F.; Kitazume, T. *Green Chem.* **2000**, 2, 296.
- 42 Guernik, S.; Wolfson, A.; Herskowitz, M.; Greenspoon, N.; Geresh, S. *Chem. Commun.* **2001**, 2314.
- 43 a) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Polyhedron* **1996**, 15, 1217. b) Geldbach, T. J.; Dyson, P. J. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3552.
- 44 Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Raju, A. K. *Synthesis* **2003**, 6, 883.
- 45 Law, M. C.; Wong, K.-Y.; Chan, T. H. *Green Chem.* **2002**, 4, 161.
- 46 Kielbasinski, P.; Albrycht, M.; Łuezak, Mikołajczyk, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, 13, 735.
- 47 Gruttadauria, M.; Riela, S.; Meo, P. L.; D'Anna, F.; Noto, R. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 6113.
- 48 Loh, T.-P.; Feng, L.-C.; Yang, H.-Y.; Yang, J.-Y. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 8741.
- 49 Zulfiqar, F.; Kitazume, T. *Green Chem.* **2000**, 2, 137.
- 50 Earle, M. J.; McCornac, P. B.; Seddon, K. R. *Green Chem.* **1999**, 1, 23.
- 51 Palimkar, S. S.; Siddiqui, S. A.; Daniel, T.; Laboti, R. J.; Srinivasan, K. V. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9371.
- 52 Peng, J.; Deng, Y. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5917.
- 53 Baudoux, J.; Salit, A.-F.; Cahard, D.; Plaquevent, J.-C. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 6573.
- 54 Lancaster, N. L.; Welton, T.; Young, G. B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 2267.
- 55 a) Cordova, A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 3949. b) Baudequin, C.; Baudoux, J.; Levillain, J.; Cahard, D.; Gaumont, A.-C.; Plaquevent, J.-C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 3081.
- 56 Chiappe, C.; Imperato, G.; Napolitano, E.; Picraccini, D. *Green Chem.* **2004**, 6, 33.
- 57 Sheldon, R. *Chem. Commun.* **2001**, 2399.
- 58 Le Boulaire, V.; Grée, R. *Chem. Commun.* **2000**, 2195.
- 59 Silva, S. M.; Suarez, P. A. Z.; Souza, R. F.; Dupont, J. *Polymer Bull.* **1998**, 40, 401.
- 60 a) Mathews, C. J.; Smith, P. J.; Welton, T. *Chem. Commun.* **2000**, 1249. b) Miao, W.; Chan, T. H. *Org. Lett.* **2003**, 5, 5003.
- 61 Song, C. E.; Roh, E. J. *Chem. Commun.* **2000**, 837.
- 62 Peng, Y.; Cai, Y.; Song, G.; Chen, J. *Synlett* **2005**, 14, 2147.
- 63 Owens, G.; Abu-Omar, M. M. *Chem. Commun.* **2000**, 1165.
- 64 Baleizão, C.; Gigante, B.; Garcia, H.; Corma, A. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 6813.
- 65 Klingshirn, M. A.; Rogers, R. D.; Shaughnessy, K. H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3620.
- 66 Chen, S.-L.; Ji, S.-J.; Loh, T.-P. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 375.
- 67 Stark, A.; MacLean, B. L.; Singer, R. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 63, 63.
- 68 Yeung, K.-S.; Farkas, M. E.; Qiu, Z.; Yang, Z. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 5793.
- 69 Xiao, Y.; Malhotra, S. V. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3609.
- 70 Wu, X.-E.; Ma, L.; Ding, M.-X.; Gao, L.-X. *Synlett* **2005**, 607.
- 71 Kantam, M. L.; Neeraja, V.; Kavita, B.; Haritha, Y. *Synlett* **2004**, 525.
- 72 Flannigan, D. J.; Hopkins, S. D.; Suslick, K. S. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3513.
- 73 Dyson, P. J.; Gossel, M. C.; Srinivasan, N.; Vine, T.; Welton, T.; Williams, D. J.; White, A. P. J.; Zigras, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3465.
- 74 Crofts, D.; Dyson, P. J.; Sanderson, K. M.; Srinivasan, N.; Welton, T. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 573, 292.
- 75 Scheeren, C. W.; Machado, G.; Dupont, J.; Fichtner, P. F. P.; Texeira, S. R. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4738.
- 76 Itoh, H.; Naka, K.; Chujo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3026.

- 77 Vários Autores, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, a partir da página 3490.
- 78 Sarcaab, V. D.; Laali, K. K. *Green Chem.* **2006**, 8, 615.
- 79 Mwongela, S. M.; Numan, A.; Gill, N. L.; Agbaria, R. A.; Warner, I. M. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 6089.
- 80 Armstrong, D. W.; Ding, J. *Chirality.* **2005**, 17, 281.
- 81 Kim, E. J.; Ko, S. Y.; Dziaduliwicz, E. K. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 631.
- 82 Jodry, J. J.; Mikami, K. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 4429.
- 83 Wang, Z.; Wang, Q.; Zhang, Y.; Bao W. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 4657.
- 84 Bao W.; Wang, Z.; Li, Y. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 591.
- 85 Levillain, J.; Dubant, G.; Abrunhosa, I.; Gulea, M.; Gaumont, A-N. *Chem. Commun.* **2003**, 2914.
- 86 Ding, J.; Desikan, V.; Han, X.; Xiao, T. L.; Ding, R.; Jenks, W. S.; Armstrong, W. *Org. Lett.* **2005**, 07, 335.
- 87 Ishida, Y. Miyauchi, H.; Kazuhiko Saigo K. *Chem. Commun.* **2002**, 2240.
- 88 Génisson, Y.; Viguerie, N. L.; André, C.; Baltas, M.; Gorrichon, L. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, 16, 1017.
- 89 Machado, M. Y.; Dorta R. *Synthesis* **2005**, 2473.
- 90 Pégot, B.; Vo-Thanh, G.; Gori, D.; Loupy, A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 6425.
- 91 Ding, J.; Welton, T.; Armstrong, D. W. *Anal. Chem.* **2004**, 76, 6819.
- 92 a) Pernak, J.; Feder-Kubis, J.; Cieniecka-Roslonkiewicz, A.; Fischmeister, C.; Griffind, S. T.; Rogers, R. D. *New J. Chem.*, **2007**, 31, 879. b) Ni, B.; Garre, S.; Headley, A. D. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 1999. c) Bałczewski, P.; Bachowska, B.; Białas, T.; Biczak, R.; Wieczorek, W. M.; Balińska, A. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, 55, 1881. d) Poletti, L.; Chiappe, C.; Lay, L.; Pieraccini, D.; Polito, L.; Russo, G. *Green Chem.*, **2007**, 9, 337. e) Ni, B.; Zhang, Q.; Headley, A. D. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 9857. f) Allen, C. R.; Richard, P. L.; Ward, A. J.; van de Water, J. G. A.; Masters, A. F.; Maschmeyer, T. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 7367. g) Luo, S.-P.; Xu, D.-Q.; Yue, H.-D.; Wang, L.-P.; Yang, W.-L.; Xu, Z.-Y. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, 17, 2028. h) Pernak, J.; Feder-Kubis, J. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, 17, 1728. i) Fukumoto, K.; Ohno, H. *Chem. Commun.* **2006**, 3081. j) Guillen, F.; Brégeon, D.; Plaquevent, J.-C. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 1245. k) Patil, M. L.; Rao, C. V. L.; Yonezawa, K.; Takizawa, S.; Onitsuka, K.; Sasai, H. *Org. Lett.* **2006**, 227. l) Hannig, F.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Erker, G. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5959. m) Bukuo, N.; Headley, A. D.; Li, G. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 10600.
- 93 a) Durand, J.; Teuma, E.; Gómez, M. C. *R. Chimie*, **2007**, 10, 152. b) Rizvi, S. A. A.; Shamsi, S. A. *Anal. Chem.* **2006**, 78, 7061. c) Ou, W.-H.; Huang, Z.-Z. *Green Chem.* **2006**, 8, 731. d) Zhao, H.; Jackson, L.; Song Z.; Olubajo, O. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, 17, 1549. e) Malhotra, S. V.; Wang, Y. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, 17, 1032. f) Baudequin, C.; Brégeon, D.; Levillain, J.; Guillen, F.; Plaquevent, J.-C.; Gaumont, A.-C. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, 16, 3921. g) Peng, Y.; Song, G. *Catal. Commun.*, **2007**, 8, 111. h) Li, Z.; Wei, Q.; Yuan, R.; Zhou, X.; Liu, H.; Shan, H.; Song, Q. *Talanta*, **2007**, 71, 68. i) Bica, K.; Gmeiner, G.; Reichel, C.; Lendl, B.; Gaertner, P. *Synthesis* **2007**, 9, 1333.
- 94 Cifelli, R. L.; Gordon, C. L. *Nature*, **2007**, 447, 917.
- 95 Ma, H.-Y.; Wan, X.-H.; Chen, X.-F.; Zhou, Q.-F. *Chin. J. Polym. Sci.* **2003**, 21, 265.
- 96 Takada, S. C. S. Estudo da Reação de Passerini em Solventes Alternativos, Dissertação de Mestrado, 2006.
- 97 a) Pirrung, M.C.; Sarma, K.D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 444. b) Bose, D. S.; Fatima, L.; Mereyala, H.B. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 587. c) Shaabani, A.; Teimouri, M. B.; Bijanzadeh, H.R. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 9151.
- 98 Passerini, M.; *Gazz. Chim. Ital.* **1921**, 5, 126.
- 99 a) Akio Kamimura, A.; Omata, Y.; Kakehi, A.; Shirai, M. *Tetrahedron.* **2002**, 58, 876. b) Fan, X.; Li, Y.; Zhang, X.; Qu, G.; Wang, J. *Can. J. Chem.* **2006**, 84, 794. c) Clark, A. J.; Al-

- Faiyz, Y. S. S.; Patel, D.; Broadhurst, M. J. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2007. d) Andrade, C. K. Z.; Takada, S. C. S.; Suarez, P. A. Z.; Alves, M. B. *Synlett*, **2006**, 1539. e) Uchida, Y.; Kozuka, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2681.
- 100 Wendhausen, P. A. P.; Rodrigues, G. V.; Marchetto, O. Análises Térmicas. UFS, extraído do sítio <http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>, em 11/06/2007 às 16:15.
- 101 <http://pt.wikipedia.org/wiki/Pol%C3%ADmero> com adaptações, consultada em 03/12/2006 às 9:43h.
- 102 a) Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. *Caracterização de Polímeros*, **2001**, 366 páginas, *E-papers Serviços Editoriais*, Rio de Janeiro. b) Mano, E. B.; Mendes, L. C. *Introdução a Polímeros*, 2ª Edição, **1994**, 112 pág, Ed. Edgard Blucher.
- 103 a) Pourghahramani, P.; Forssberg, E. *Thermochimica Acta.* **2007**, *454*, 69. b) Olivella M. A.; Heras, de la F. X. C. *Energy & Fuels.* **2002**, *16*, 1444. c) Conesa, J. A.; Fullana, A.; Font, R. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 263. d) Lambi, J. N.; Nsehyuka A. T.; Egbewatt, N.; Cafferata, L. F. R.; Arvia, A. J. *Thermochimica Acta.* **2003**, 398, 145.
- 104 a) Haley, M. M.; Bell, M. L.; English, J. J.; Johnson, C. A.; Weakley, T. J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2956. b) Buera, M. P.; Rossi, R.; Moreno, S.; Chirife, J. *Biotechnol. Prog.* **1999**, *15*, 577. c) Liu, Y.; Bhandari, B.; Zhou, W. *J. of Food Engineering.* **2007**, *81*, 599. d) TANG, H. R.; Convington, A. D.; Hancock, R. A. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 6652.
- 105 Souza, P. P.; Silva, G. G.; Amaral, L. O. F. *Quím. Nova na Escola* **2004**, *20*, 21.
- 106 <http://www.micronal.com.br/artigostecnicos/transicaovitrea.htm>, em 12/06/2007, às 16h59min.
- 107 Yang, M.-H. *Polymer Testing.* **2000**, *19*, 85.
- 108 a) Sabaa, M. W.; Oraby, E. H.; Naby, A. S. A.; Mohamed, R. R. *Polym Degrad Stab.* **2006**, *91*, 242. b) Sabaa, M. W.; Oraby, E. H.; Naby, A. S. A.; Mohamed, R. R. *Polym Degrad Stab.* **2006**, *91*, 911. c) Lin, Y.; Wang, J.; Evans, D. G.; Li, D. *J. Phys. Chim. Sol.* **2006**, *67*, 998. d) Liu, P.; Zhu, L.; Fang, Y.; Zhang, H.; Chen, D.; Xu, K.; Chen, M. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *84*, 289.
- 109 Scott, M. P.; Rahman, M.; Brazel, C. S. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 1947.
- 110 Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2441.

ANEXOS

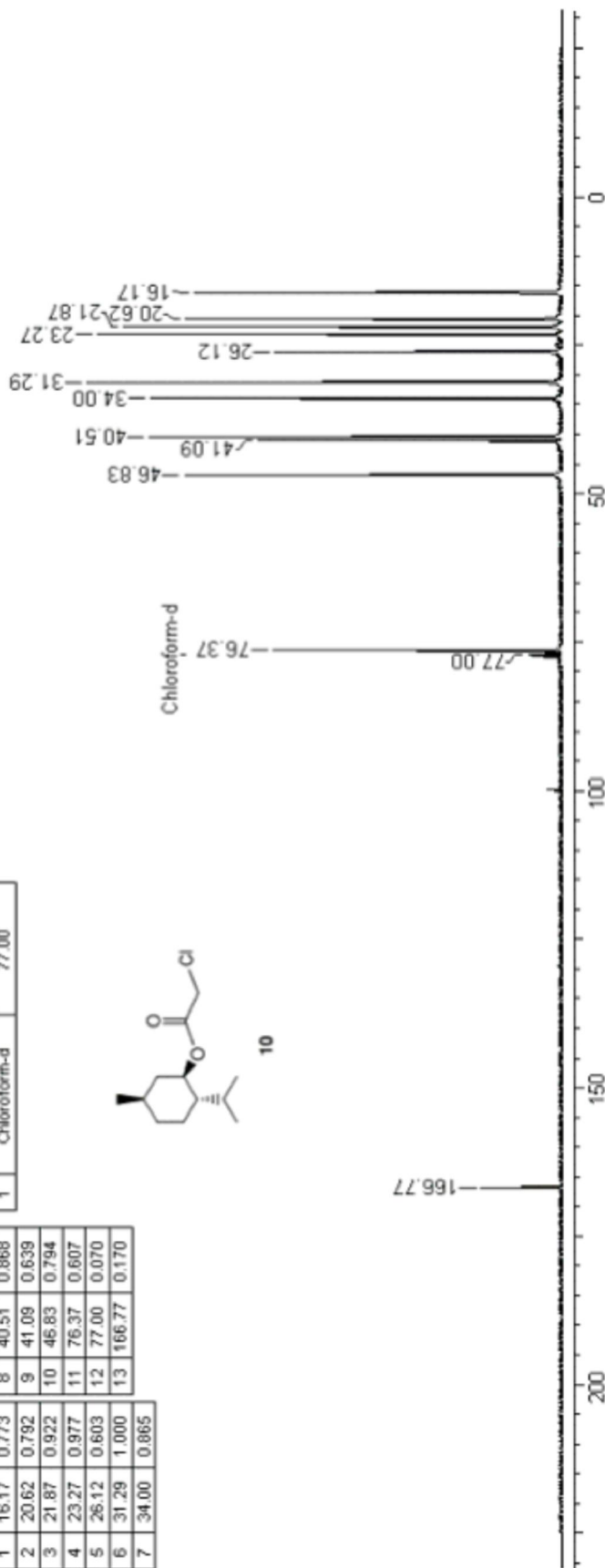
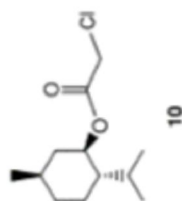
Espectro 02 – RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) COMPOSTO 10

19 Jul 2007

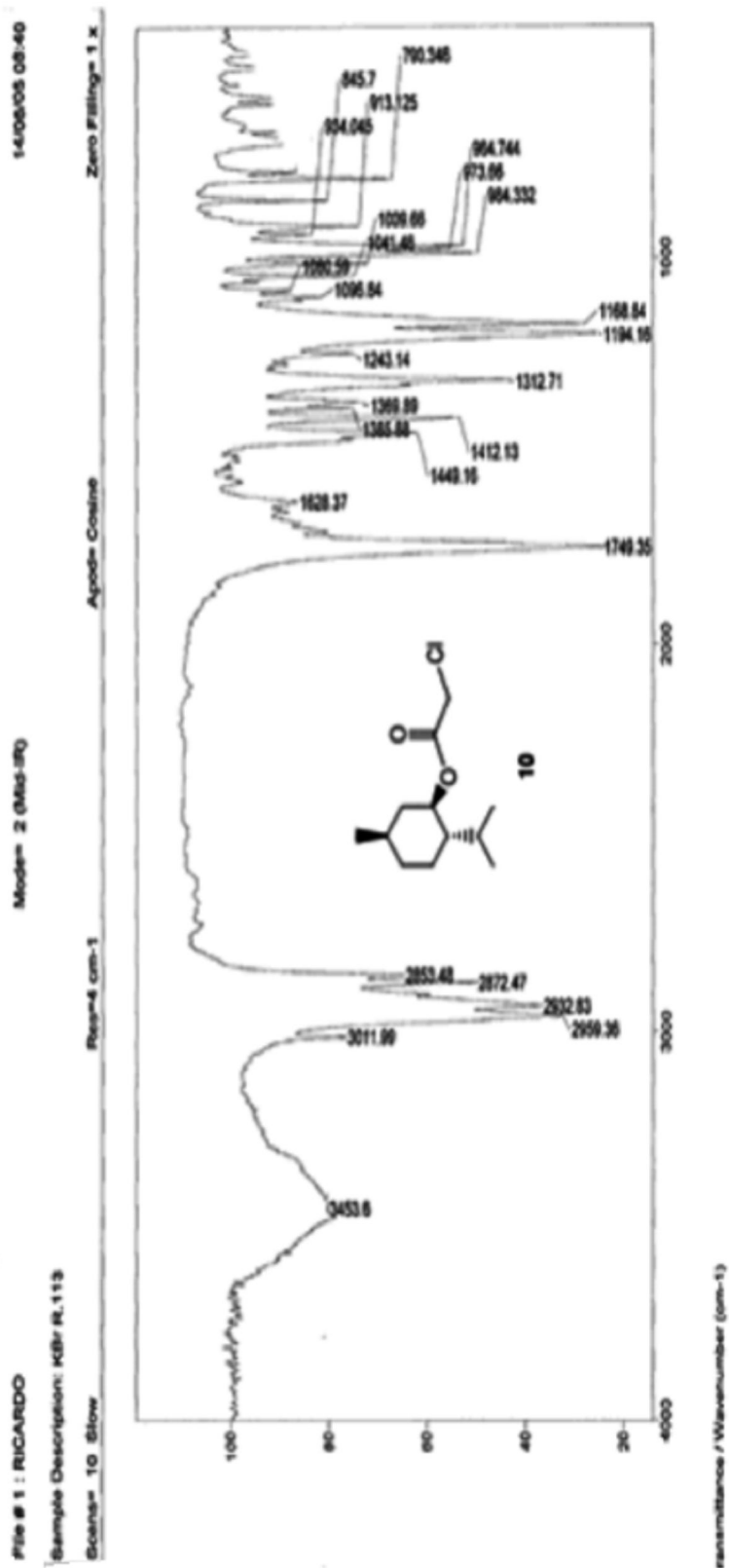
Acquisition Time (sec)	1.725	Comment	19cm113	Date	May 14 2005	Frequency (MHz)	75.46
nucleus	13C	Number of Transients	512	Points Count	32768	Sweep Width (Hz)	18867.92
Temperature (grad C)	27.000	Origin of Points Count	32500	Points Count	32768	Solvent	
						CDCl ₃	

No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height
1	16.17	0.773	8	40.51	0.868
2	20.62	0.792	9	41.09	0.639
3	21.87	0.922	10	46.83	0.794
4	23.27	0.977	11	76.37	0.607
5	26.12	0.603	12	77.00	0.070
6	31.29	1.000	13	166.77	0.170
7	34.00	0.865			

No.	Annotation	(ppm)
1	Chloroform-d	77.00



Espectro 03 – IV (FILME) COMPOSTO 10



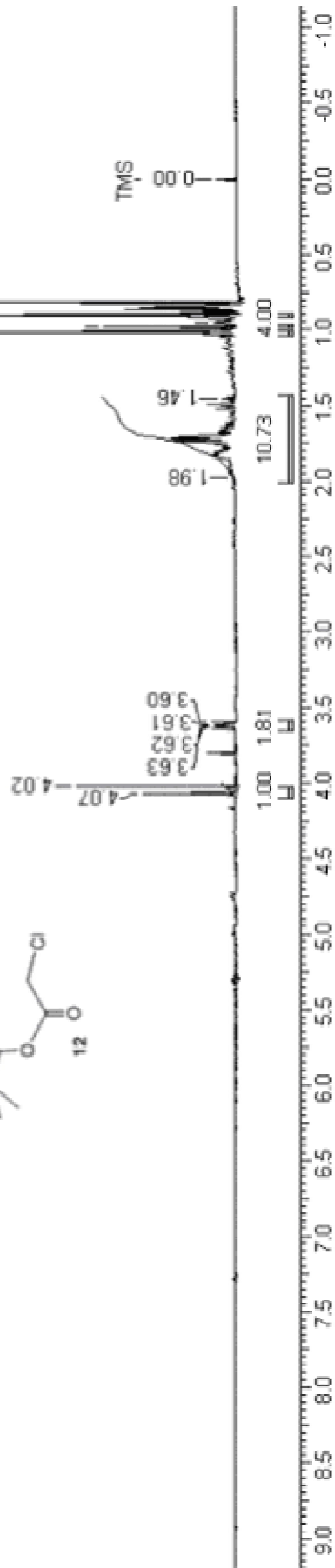
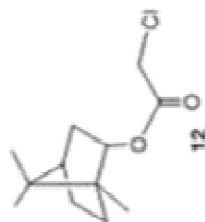
Espectro 04 – RMN ¹H (300 MHz, TMS) COMPOSTO 12

19 Jul 2005

Acquisition Time (sec)	3.6513	Comment	48hrst60	Date	Nov 22 2005
Frequency (MHz)	300.07	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Solvent	CDCl ₃	Sweep Width (Hz)	2976.19	Original Points Count	10867
				Points Count	16384
				Temperature (grad C)	27.000

No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Value
1	0.00	0.043	8	3.60	0.054
2	0.90	1.000	9	3.61	0.048
3	0.95	0.052	10	3.62	0.045
4	0.96	0.307	11	3.63	0.054
5	1.02	0.690	12	4.02	0.369
6	1.46	0.031	13	4.07	0.216
7	1.96	0.006			

No.	Annotation	(ppm)
1	TMS	0.00

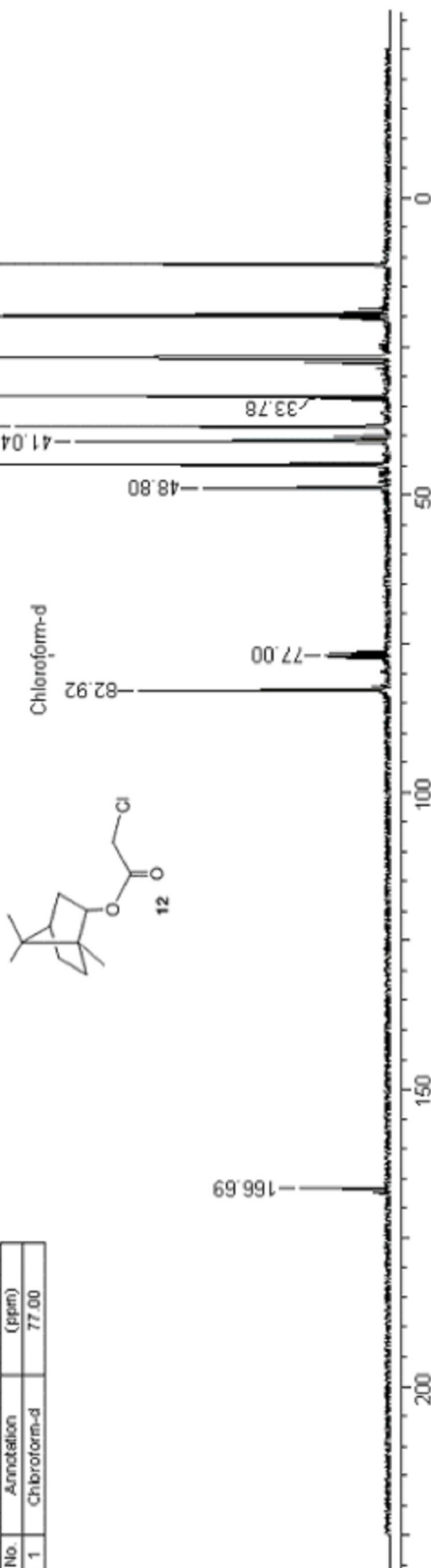


Espectro 05 – RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) COMPOSTO 12

Acquisition Time (sec)	1.7225	Comment	37craft35	Date	Sep 6 2005	Frequency (MHz)	75.46
Nucleus	^{13}C	Number of Transients	512	Original Points Count	32500	Points Count	18887.92
Temperature (grad C)	27.000	Solvent	CDCl_3			Sweep Width (Hz)	18887.92

No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height
1	11.21	0.930	8	41.04	0.680
2	19.71	0.837	9	44.86	0.868
3	19.94	0.910	10	48.80	0.404
4	26.83	1.000	11	77.00	0.136
5	33.46	0.987	12	82.92	0.543
6	33.78	0.149	13	166.59	0.193
7	38.40	0.812			

No.	Annotation	(ppm)
1	Chloroform-d	77.00



Espectro 06 – IV (FILME) COMPOSTO 12

File # 1 : RICARDO

Mode# 2 (MIR-IR)

13/10/05 09:19

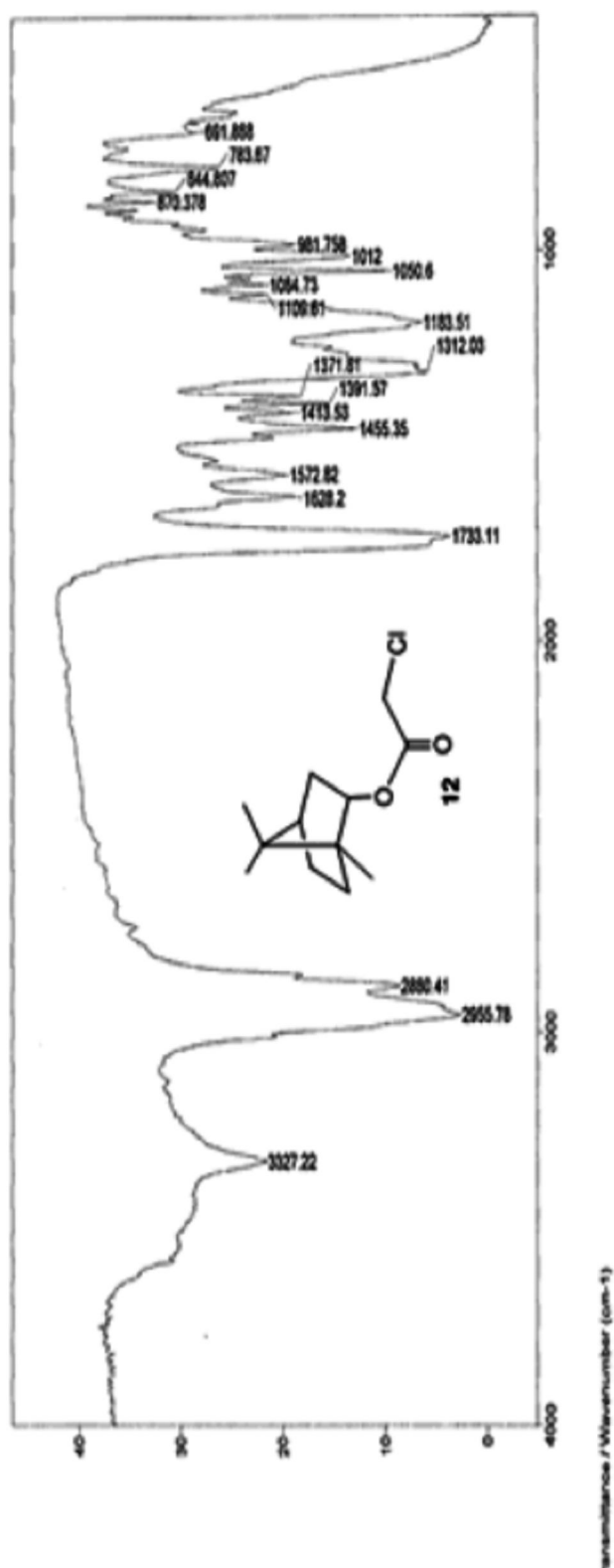
Sample Description: Filme R135

Scans# 10 Slow

Res#4 cm-1

Apod= Cosine

Zero Filling= 1 X



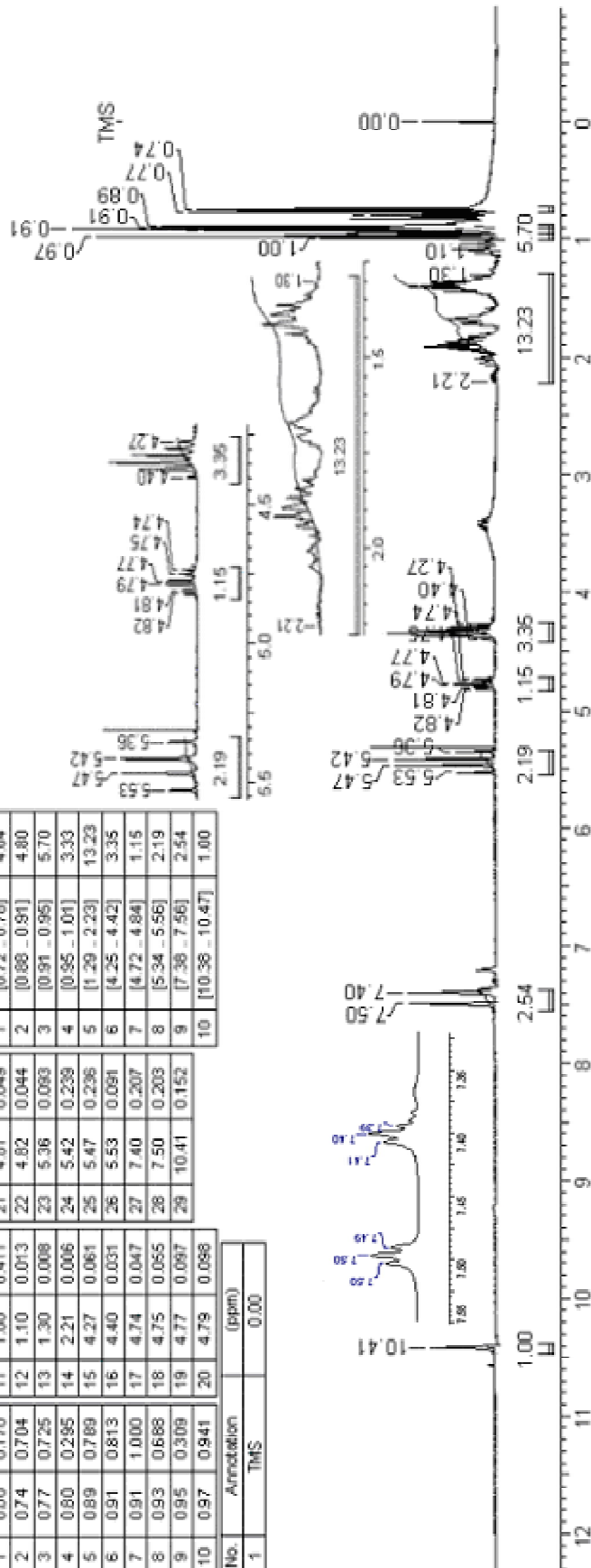
Espectro 07 – RMN ¹H (300 MHz, TMS) COMPOSTO 04

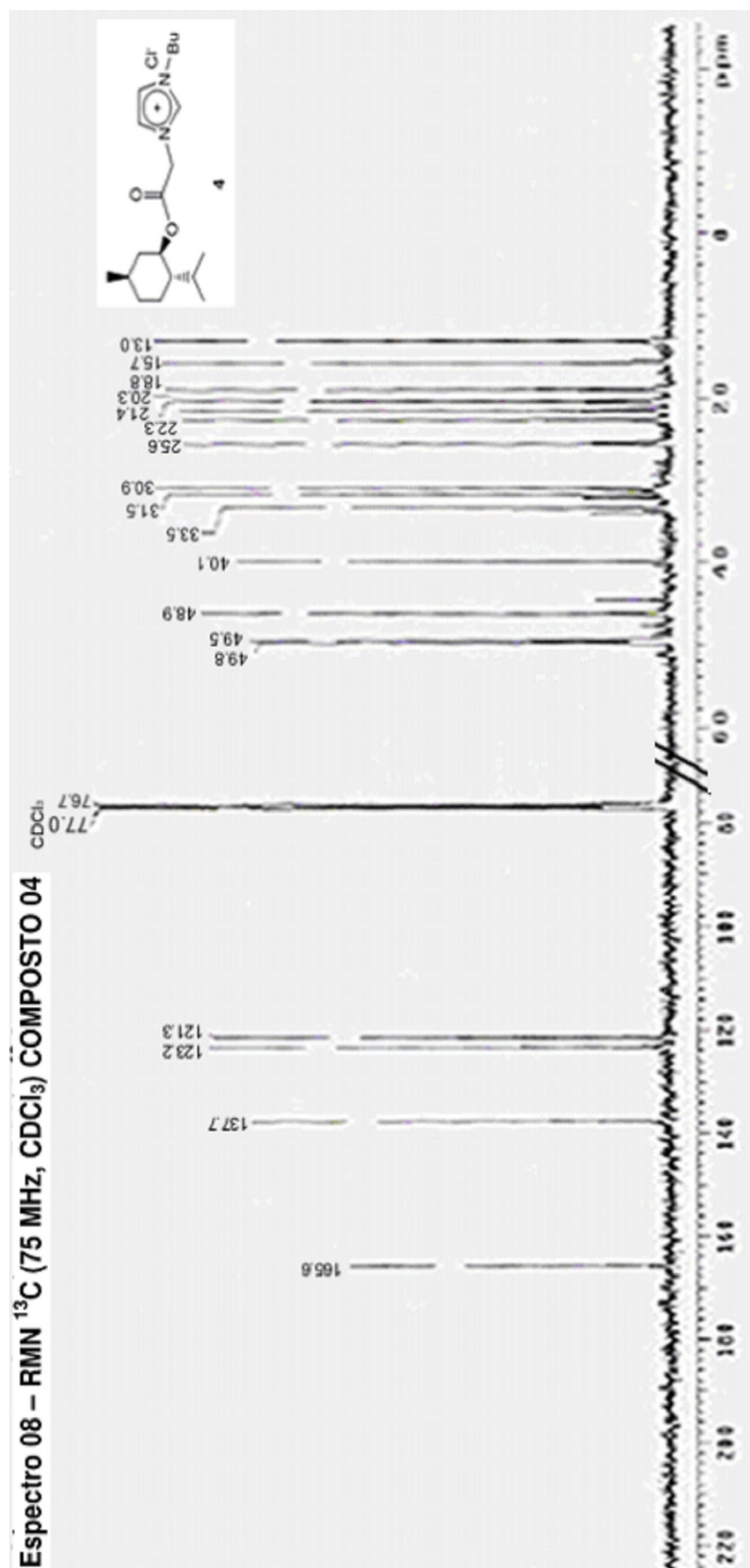
19 Jul 2007

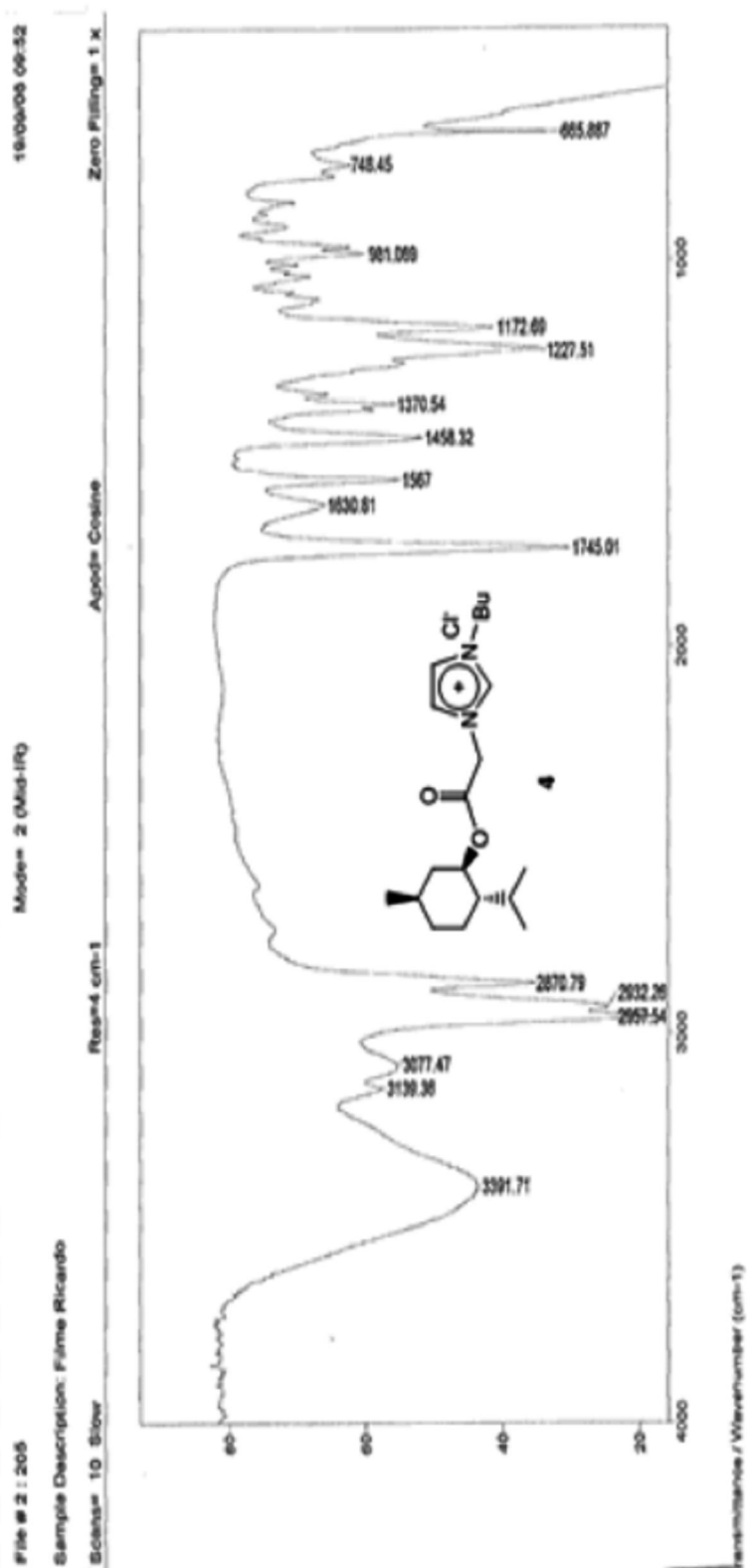
Acquisition Time (sec)	3.6514	Comment	31Trm205	Date	Aug 3 2006
Frequency (MHz)	300.07	Nucleus	¹ H	Original Points Count	13911
Solvent	CDCl ₃	Swing Width (Hz)	3759.39	Points Count	16384
				Temperature (Grad C)	29.000

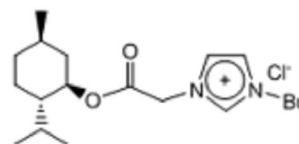
No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Value
1	0.00	0.170	11	1.00	0.411	21	4.81	0.049
2	0.74	0.704	12	1.10	0.013	22	4.82	0.044
3	0.77	0.725	13	1.30	0.008	23	5.36	0.060
4	0.80	0.285	14	2.21	0.006	24	5.42	0.239
5	0.89	0.789	15	4.27	0.061	25	5.47	0.236
6	0.91	0.813	16	4.40	0.031	26	5.53	0.091
7	0.91	1.000	17	4.74	0.047	27	7.40	0.207
8	0.93	0.688	18	4.75	0.055	28	7.50	0.203
9	0.95	0.309	19	4.77	0.097	29	10.41	0.152
10	0.97	0.941	20	4.79	0.066			

No.	Annotation	(ppm)
1	TMS	0.00

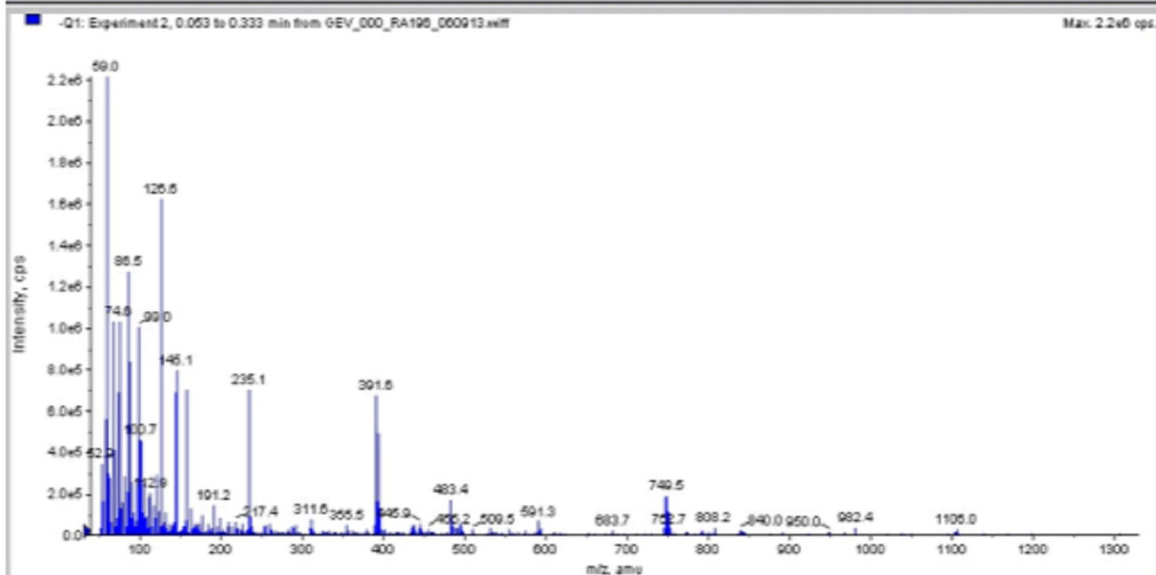
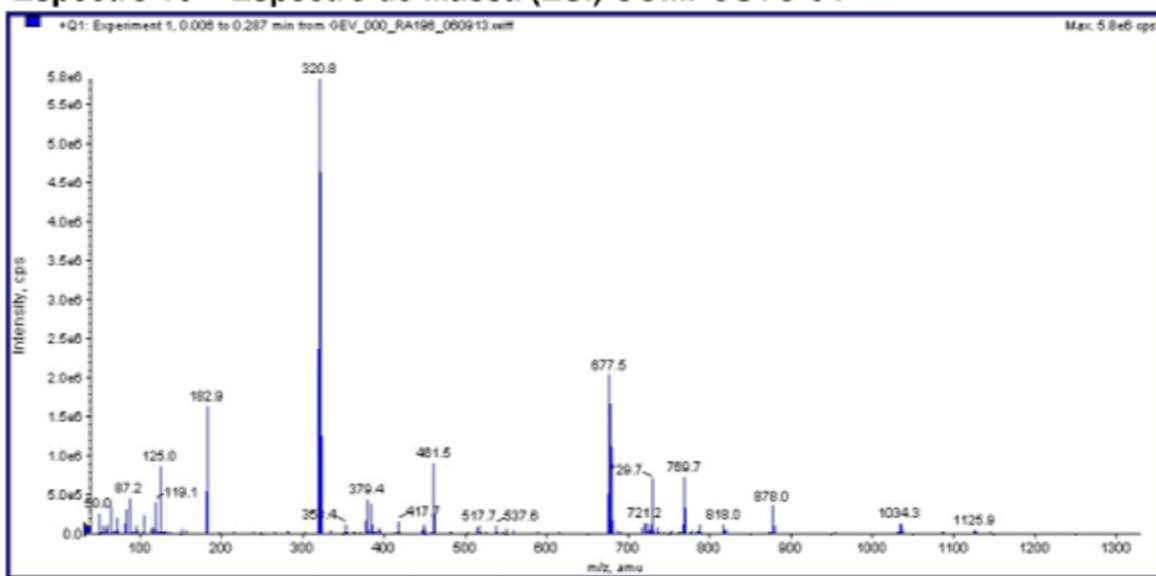




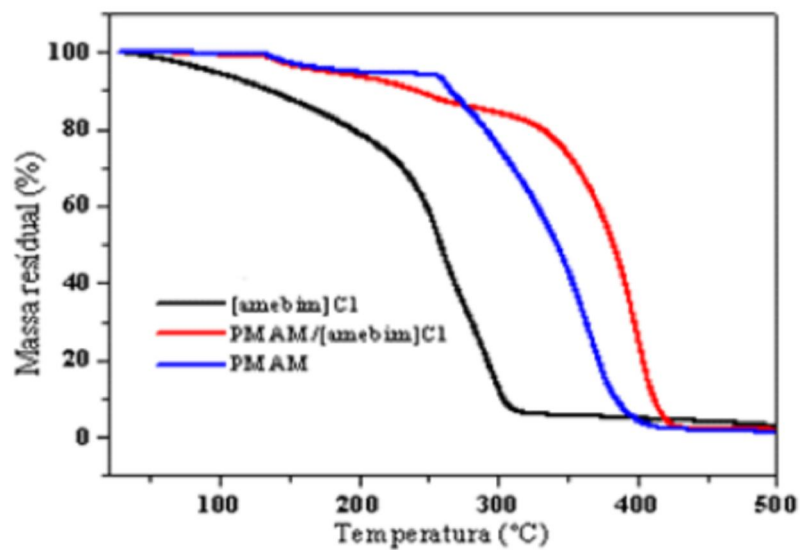
Espectro 09 – IV (FILME) COMPOSTO 04

**Espectro 10 – Espectro de Massa (ESI) COMPOSTO 04**

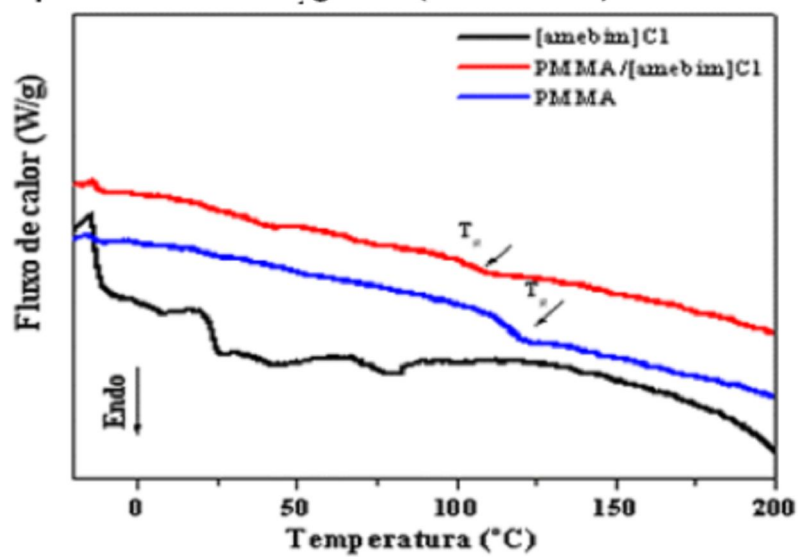
4



Espectro 11 – Termograma (TG/PMAM) COMPOSTO 04



Espectro 12 – Termograma (DSC/PMMA) COMPOSTO 04



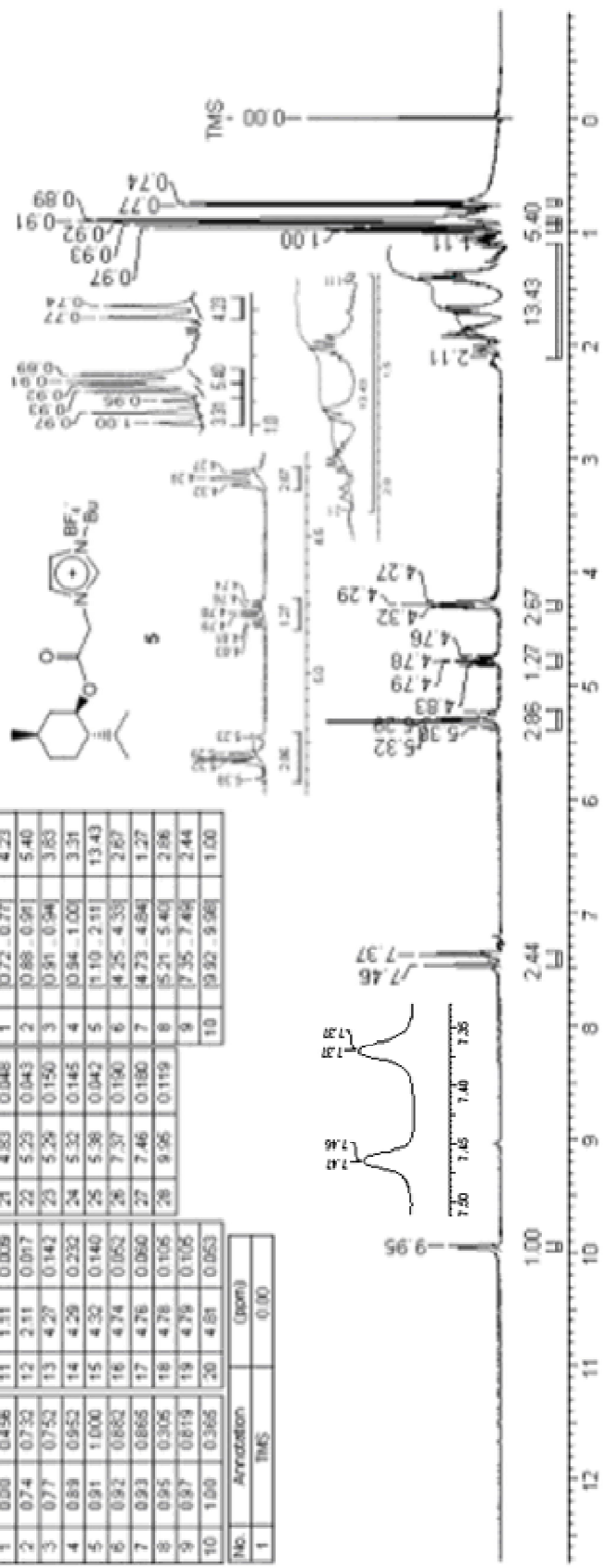
Espectro 13 – RMN ¹H (300 MHz, TMS) COMPOSTO 05

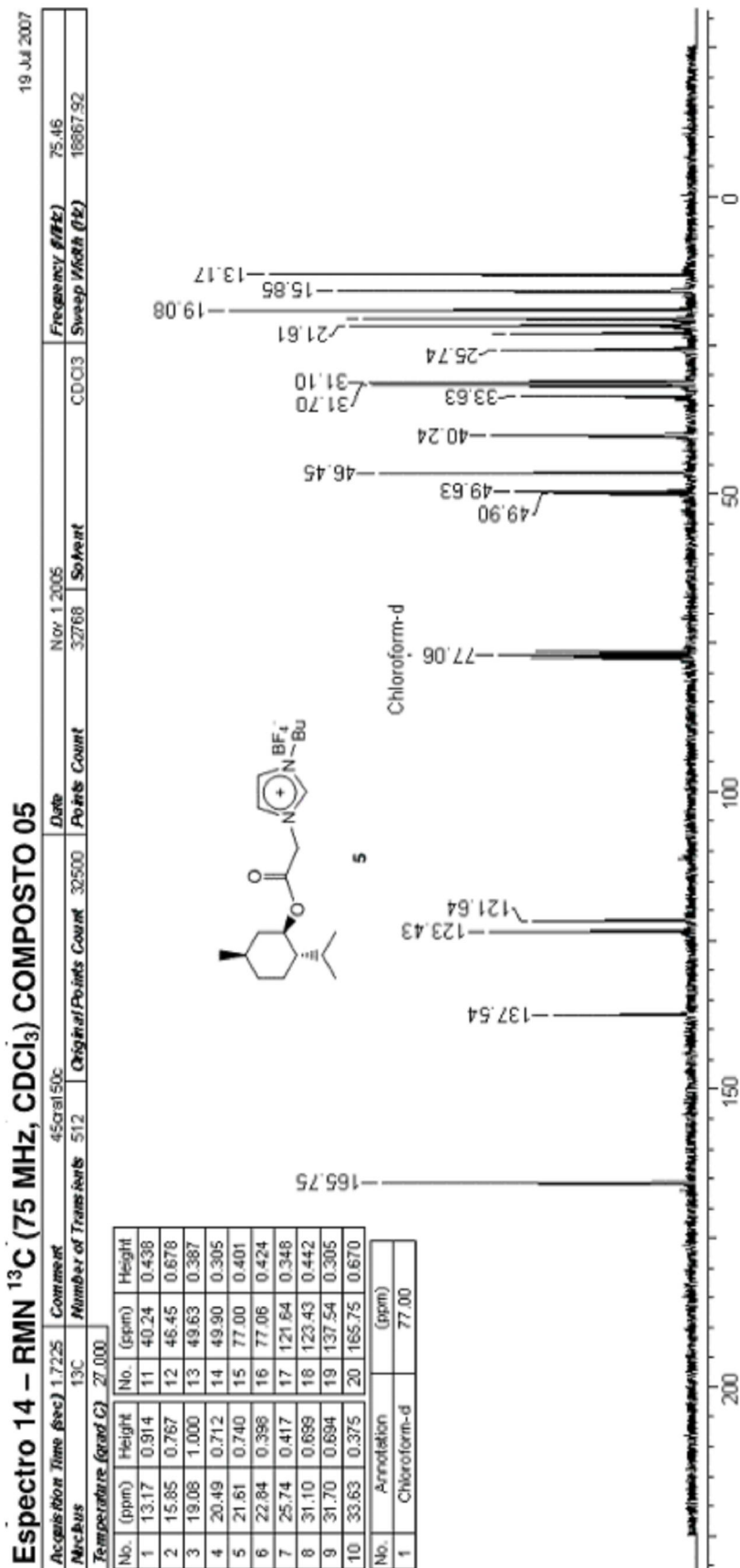
19-Jul-2007

Account Name: Bms-3.1.0304 Date: Aug. 3. 2006
 Frequency (MHz): 300.07 Number of Transients: 8 Original Points Count: 14,263 Points Count: 16364
 Solvent: CDCl₃ Sweep (MHz): 3062.25 Temperature (Std C): 29.000

No.	Height	No. (ppm)	Height	No.	(ppm)	Value					
1	0.00	0.456	11	1.11	0.008	21	4.83	0.048	1	10.72 - 0.77	4.23
2	0.74	0.732	12	2.11	0.017	22	5.23	0.043	2	10.68 - 0.91	5.40
3	0.77	0.752	13	4.27	0.142	23	5.26	0.150	3	10.91 - 0.94	3.83
4	0.89	0.952	14	4.28	0.232	24	5.32	0.145	4	10.94 - 1.00	3.31
5	0.91	1.000	15	4.32	0.140	25	5.38	0.042	5	1.10 - 2.11	13.43
6	0.92	0.882	16	4.74	0.052	26	7.37	0.190	6	4.25 - 4.33	2.87
7	0.93	0.865	17	4.76	0.050	27	7.46	0.180	7	4.73 - 4.84	1.27
8	0.95	0.305	18	4.78	0.105	28	9.95	0.119	8	5.21 - 5.40	2.88
9	0.97	0.819	19	4.79	0.105	29	7.35	7.49	9	7.35 - 7.49	2.44
10	1.00	0.365	20	4.81	0.053	30	9.92	9.98	10	9.92 - 9.98	1.00

No.	Annotation	(ppm)
1	TMS	0.00





Espectro 15 – IV (FILME) COMPOSTO 05

File # 4 : RECARDO

Sample Description: Filme R-09

Scanner 10 Slow

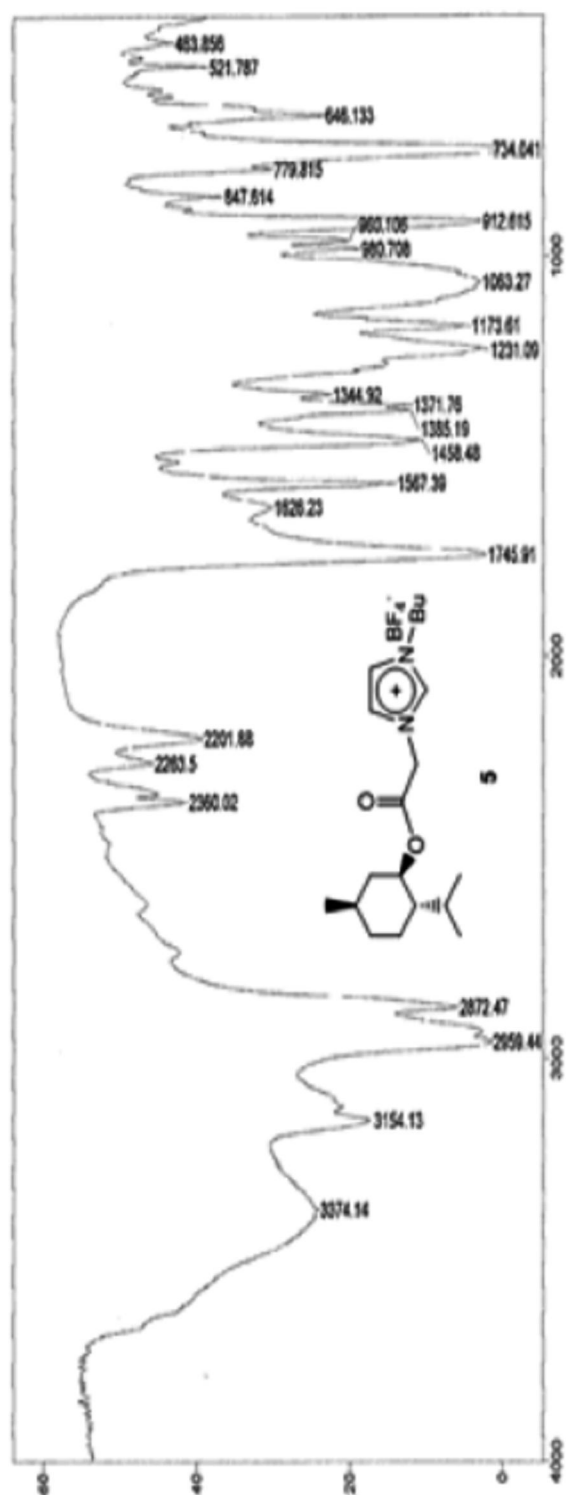
Mode# 2 (Mid-IR)

24/10/05 10:15

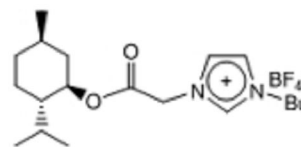
Apod= Cosine

Zero Filling= 1 x

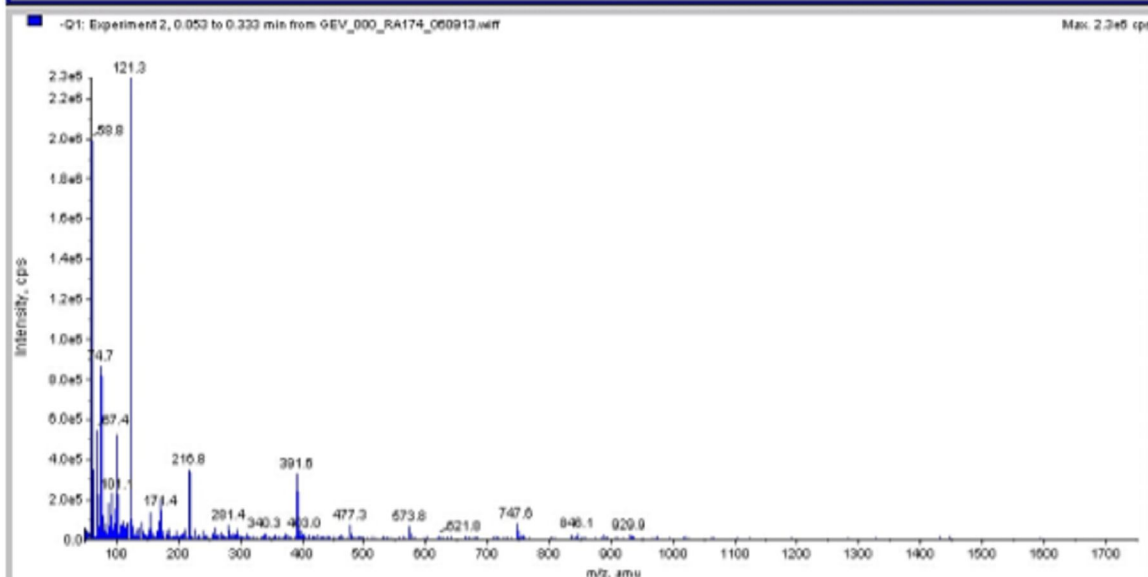
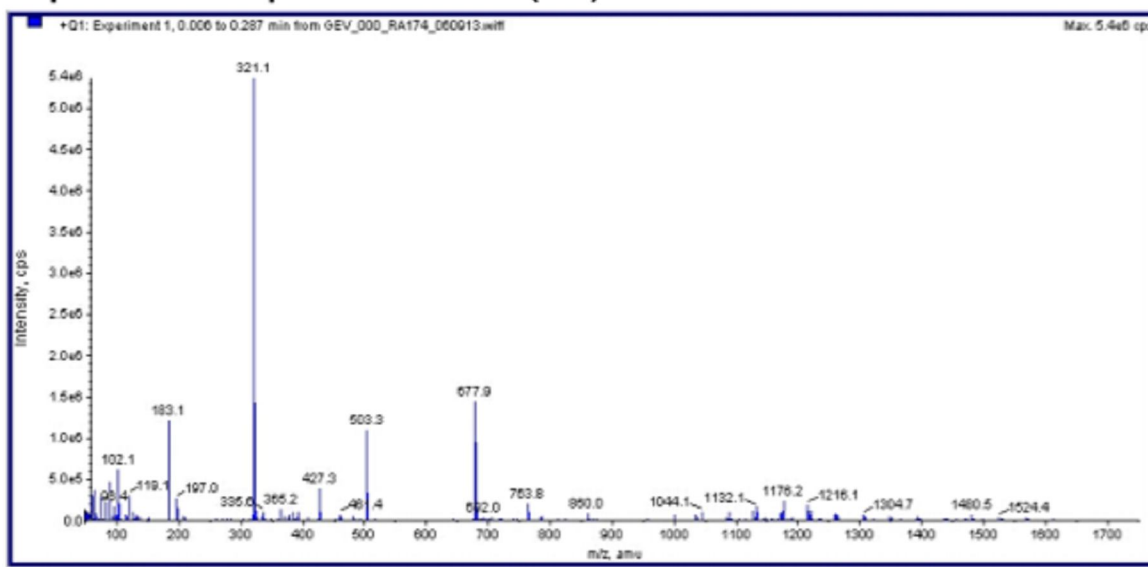
Res=4 cm-1



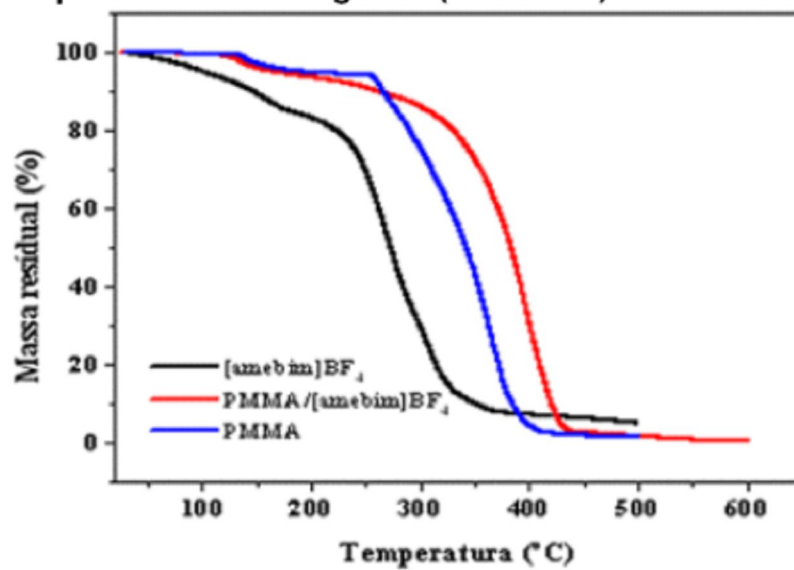
Wavenumber / Wavenumber (cm-1)

**Espectro 16 – Espectro de Massa (ESI) COMPOSTO 05**

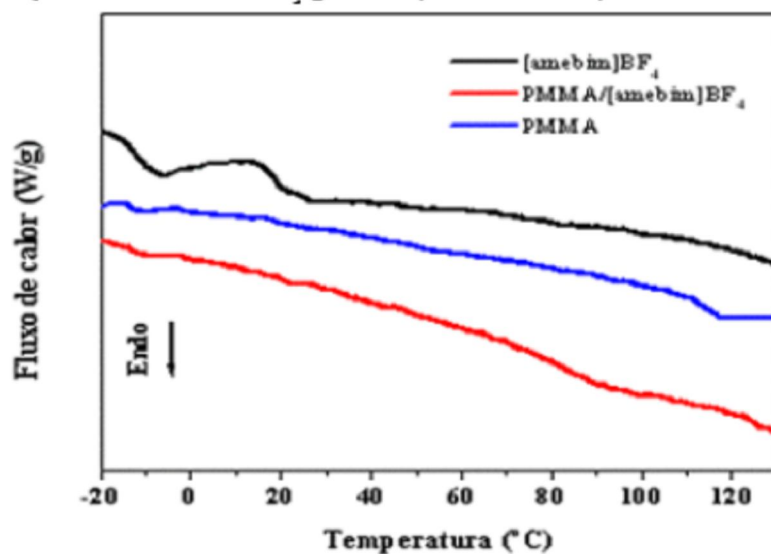
5

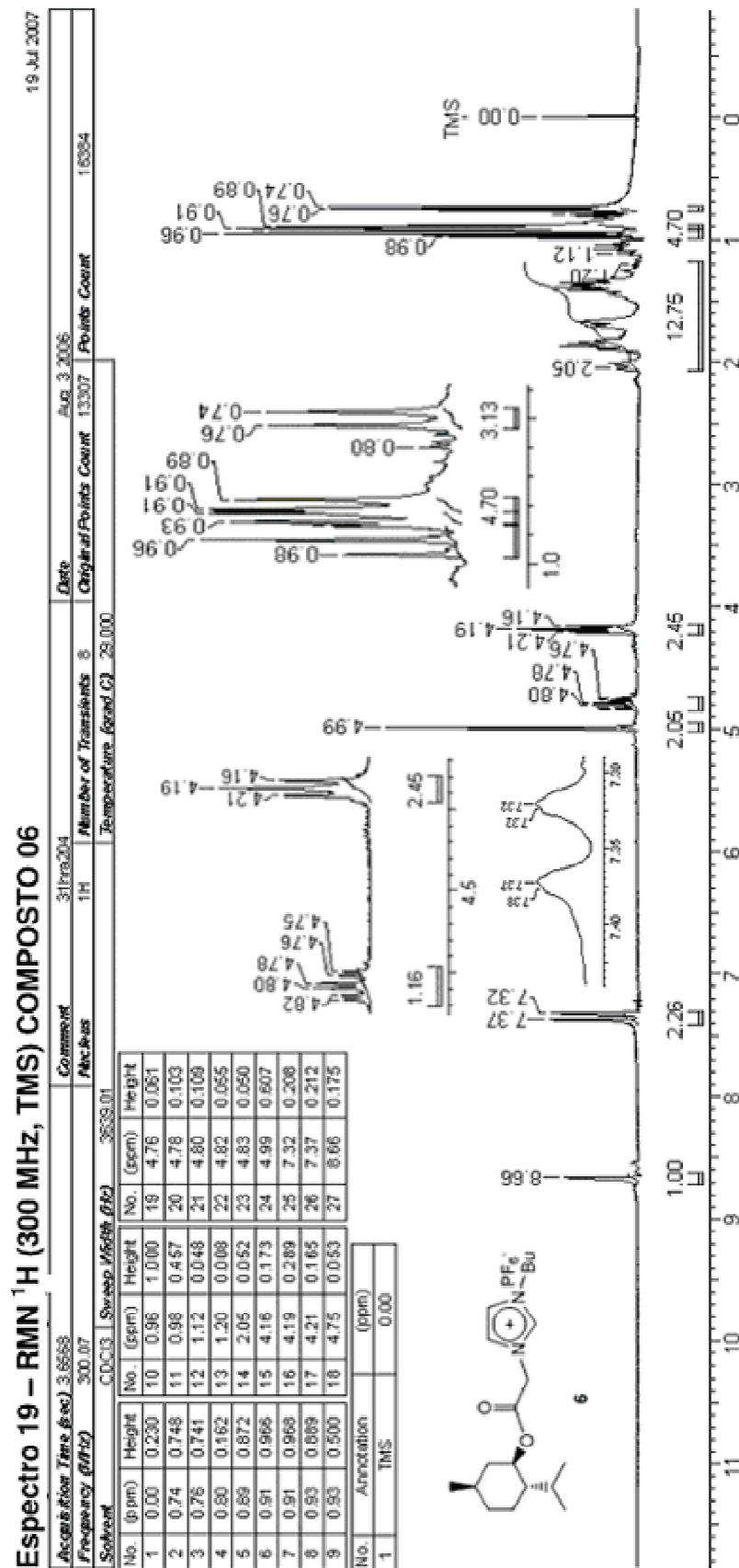


Espectro 17 – Termograma (TG/PMAM) COMPOSTO 05



Espectro 18 – Termograma (DSC/PMAM) COMPOSTO 05





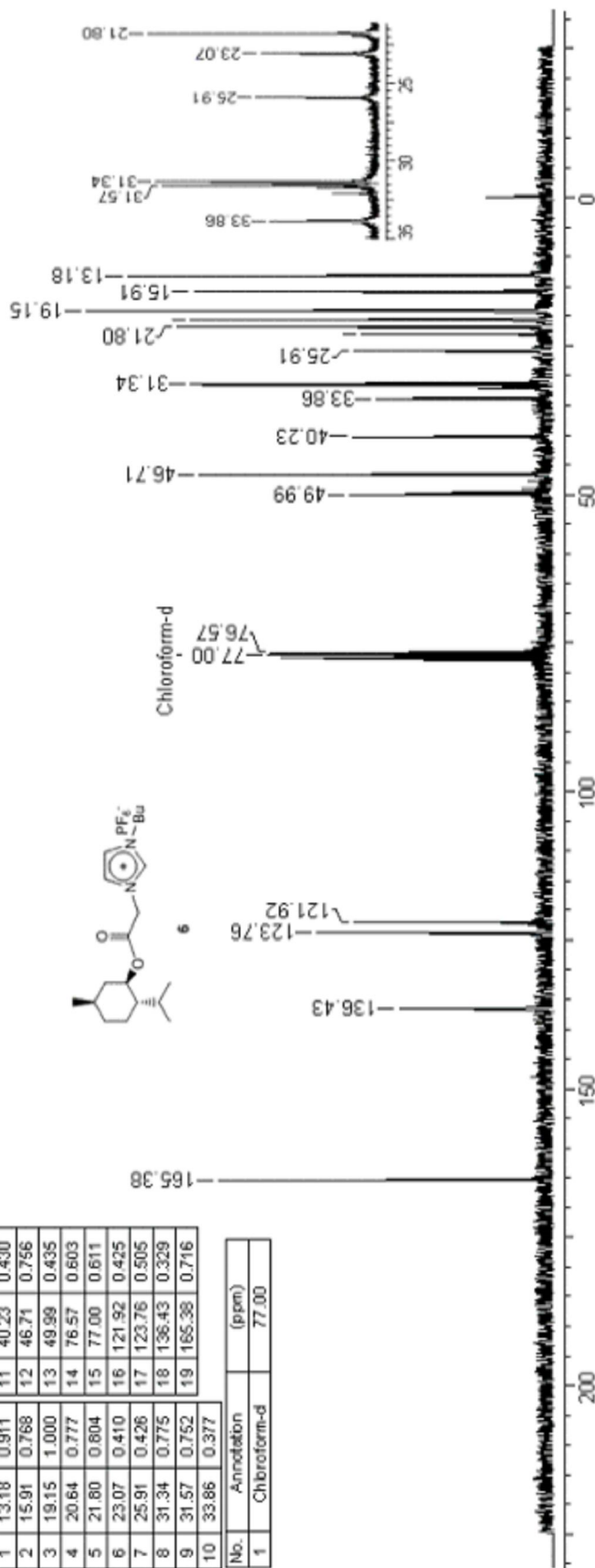
Espectro 20 – RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) COMPOSTO 06

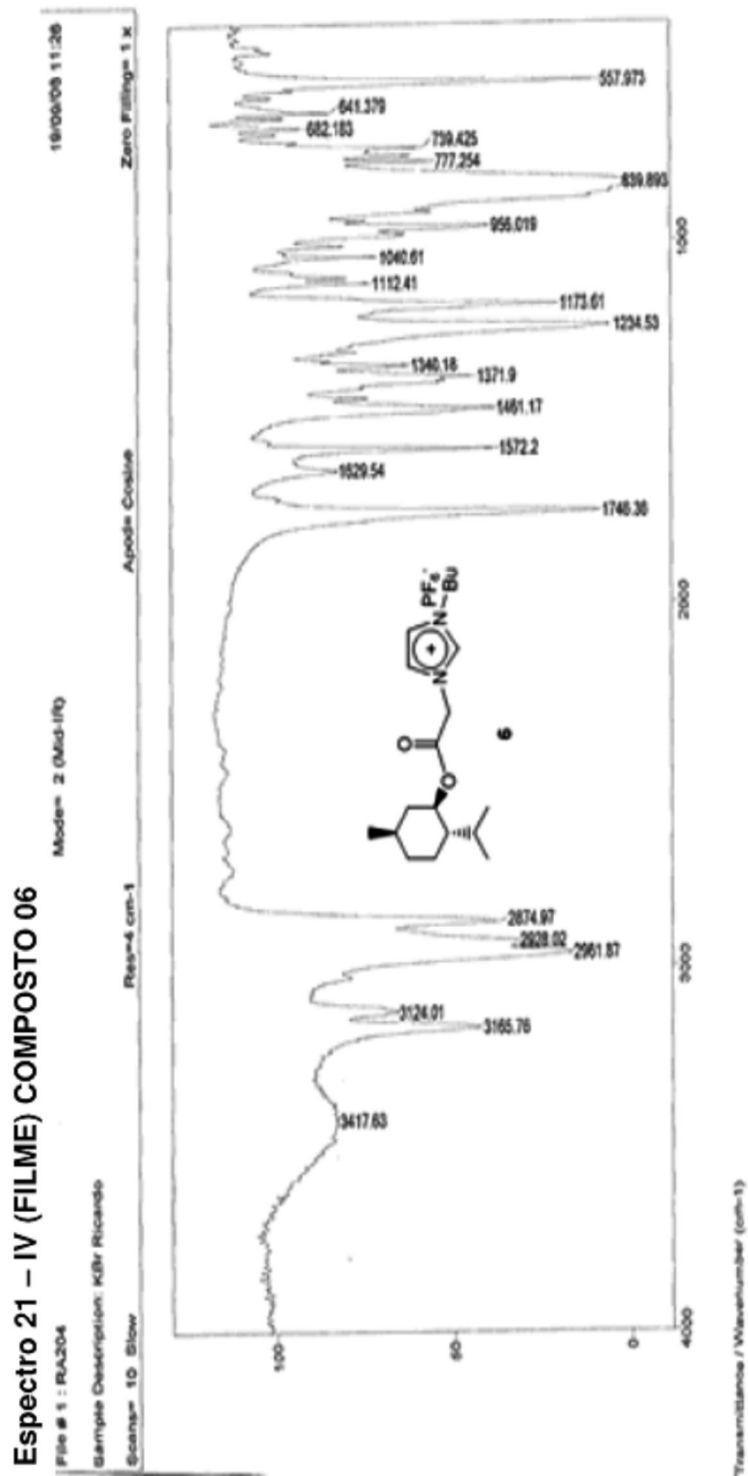
19 Jul 2007

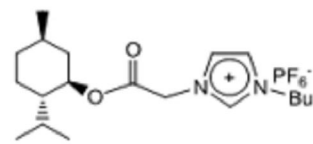
Acquisition Time (sec)	1.725	Comment	35Sra.216	Date	Aug 31 2006	Frequency (MHz)	75.46
Nucleus	¹³ C	Number of Transients	512	Original Points	Count 32500	Sweep Width (Hz)	16867.92
Temperature (grad C)	27.00	Points	Count	32768	Solvent	CDCl ₃	

No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height
1	13.18	0.911	11	40.23	0.430
2	15.91	0.768	12	46.71	0.756
3	19.15	1.000	13	49.99	0.435
4	20.64	0.777	14	76.57	0.603
5	21.80	0.804	15	77.00	0.611
6	23.07	0.410	16	121.92	0.425
7	25.91	0.426	17	123.76	0.505
8	31.34	0.775	18	136.43	0.329
9	31.57	0.752	19	165.38	0.716
10	33.86	0.377			

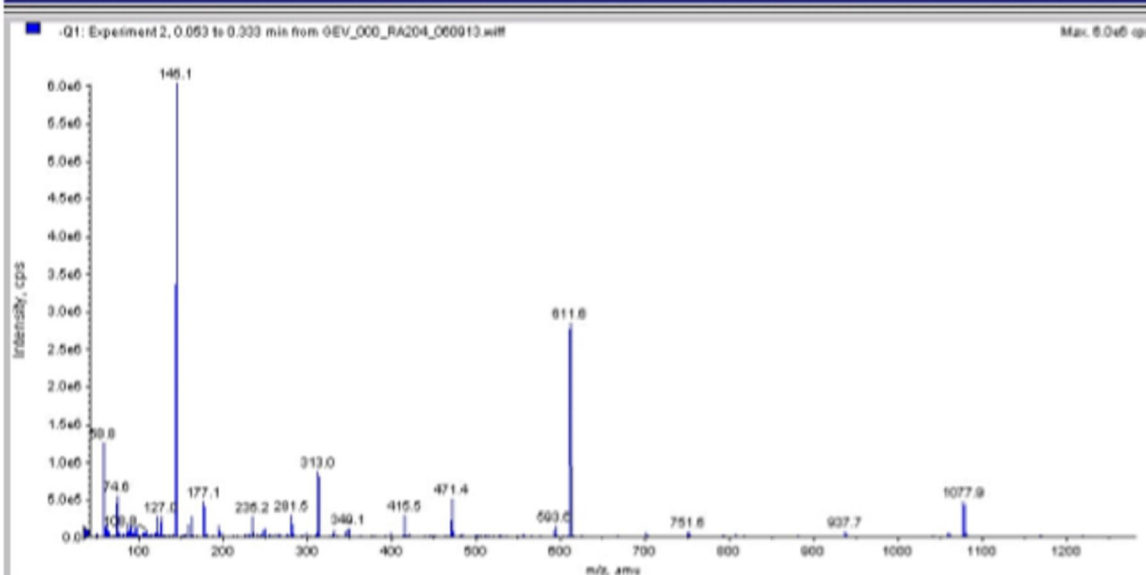
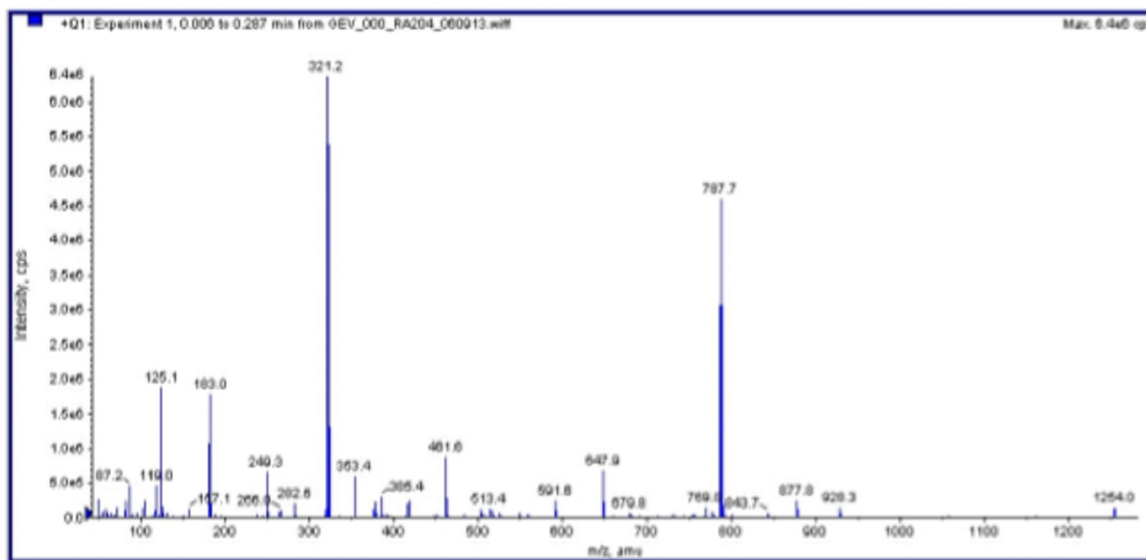
No.	Annotation	(ppm)
1	Chloroform-d	77.00



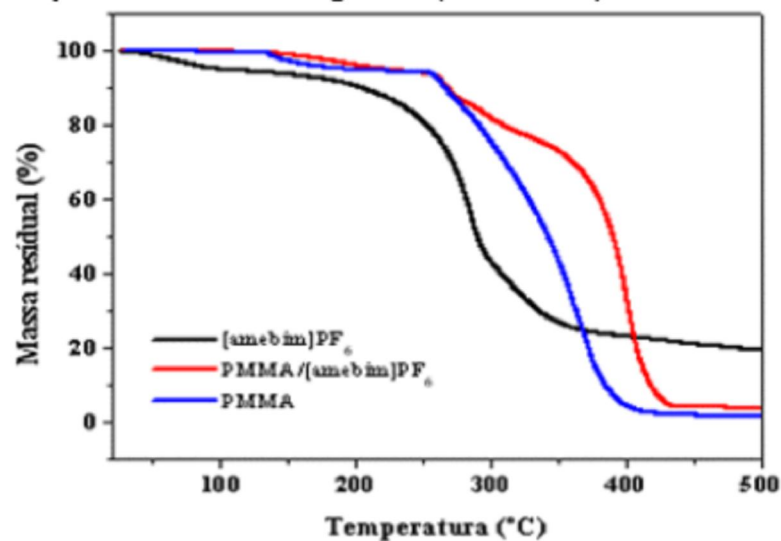


**Espectro 22 – Espectro de Massa (ESI) COMPOSTO 06**

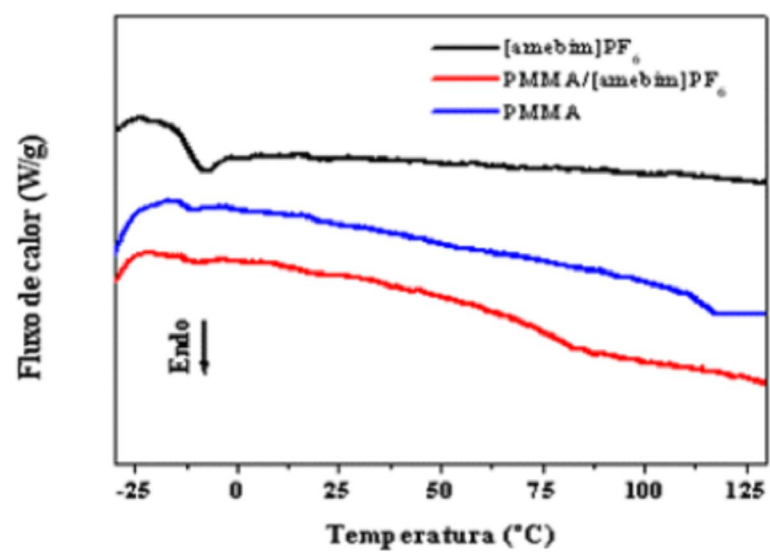
6

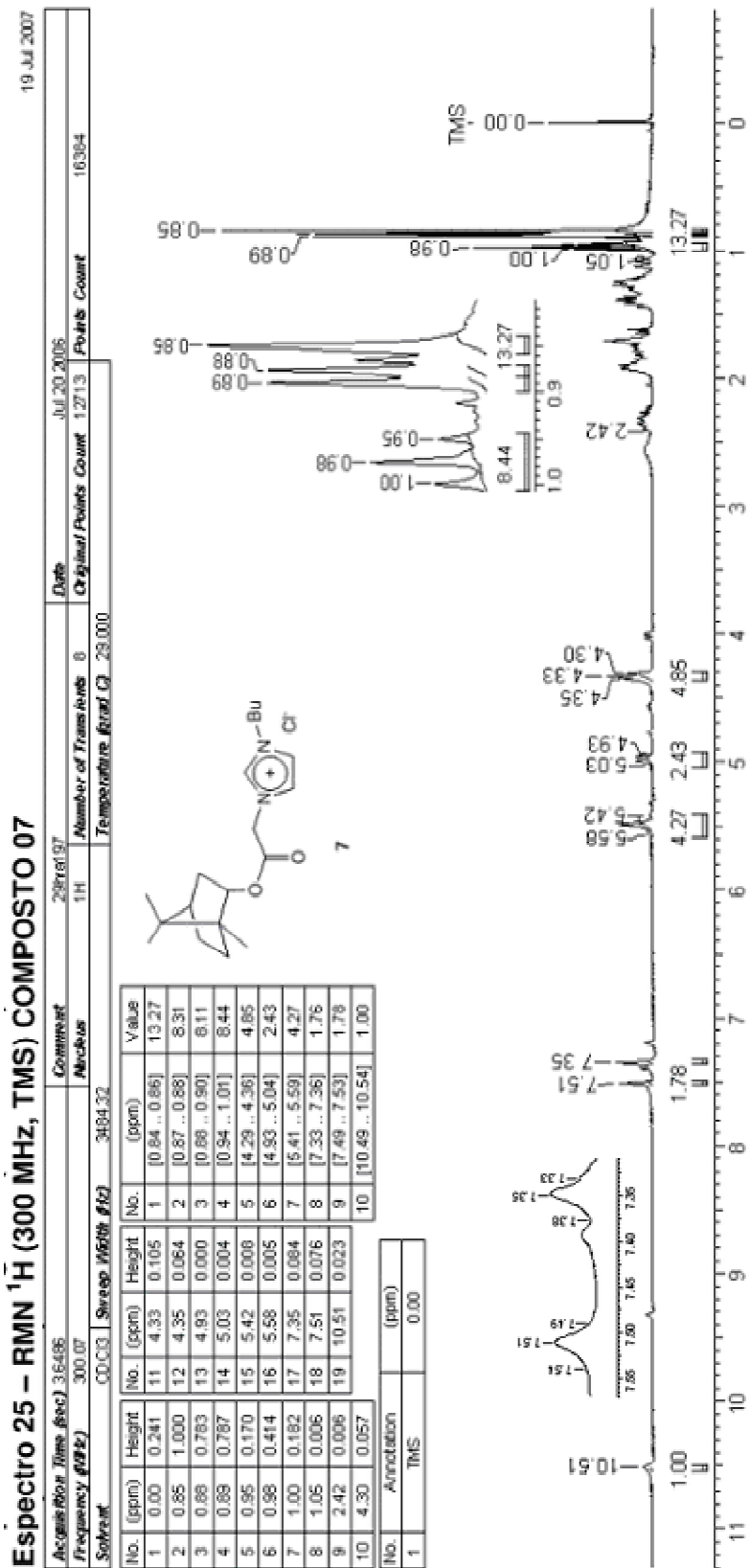


Espectro 23 – Termograma (TG/PMAM) COMPOSTO 06



Espectro 24 – Termograma (DSC/PMAM) COMPOSTO 06



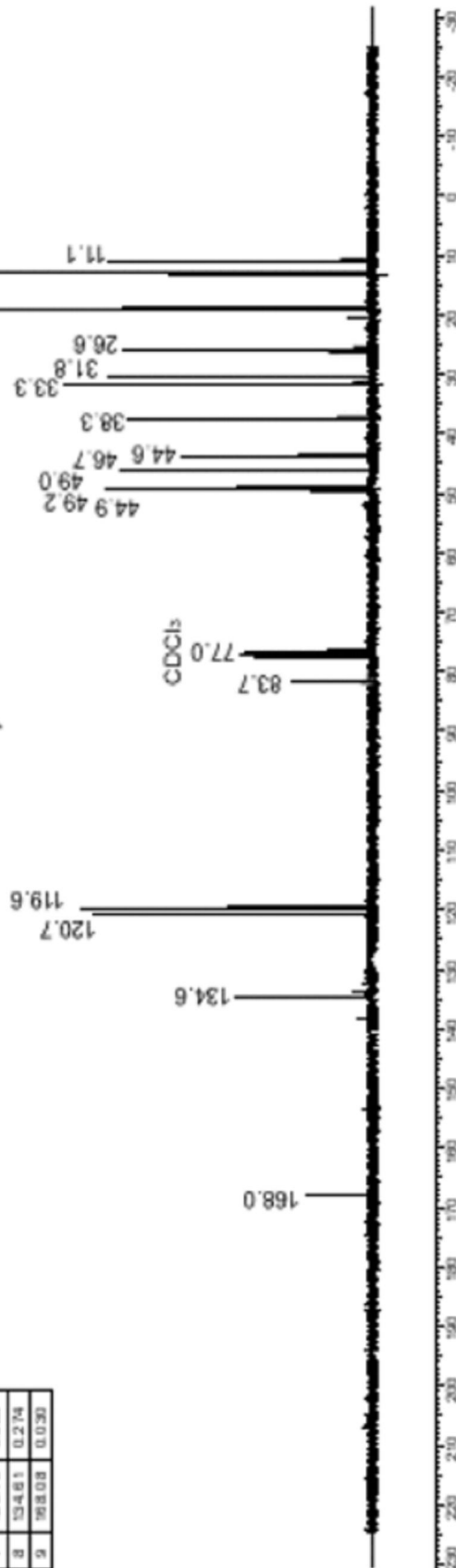
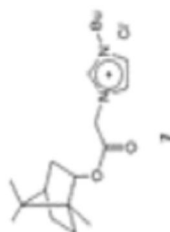


Espectro 26 – RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) COMPOSTO 07

2 Jul 2017

Acquisition Time (sec.)	1.7225	Comment	3:53:41.36	Date	Aug 23 2016
Frequency (MHz)	75.48	Nucleus	¹³ C	Original Points Count	325100
Solvent	CDCl ₃	SwEEP Width (Hz)	13807.92	Points Count	32768
				Temperature (grad C)	-23.000

No.	(ppm)	Height
1	53.07	0.837
2	59.05	1.000
3	31.82	0.624
4	49.08	0.537
5	83.71	-0.007
6	119.67	0.588
7	120.79	0.559
8	134.61	0.274
9	168.08	0.030



Espectro 27 – IV (FILME) COMPOSTO 07

File # 2 : 209

Mode# 2 (Mid-IR)

18/06/08 09:58

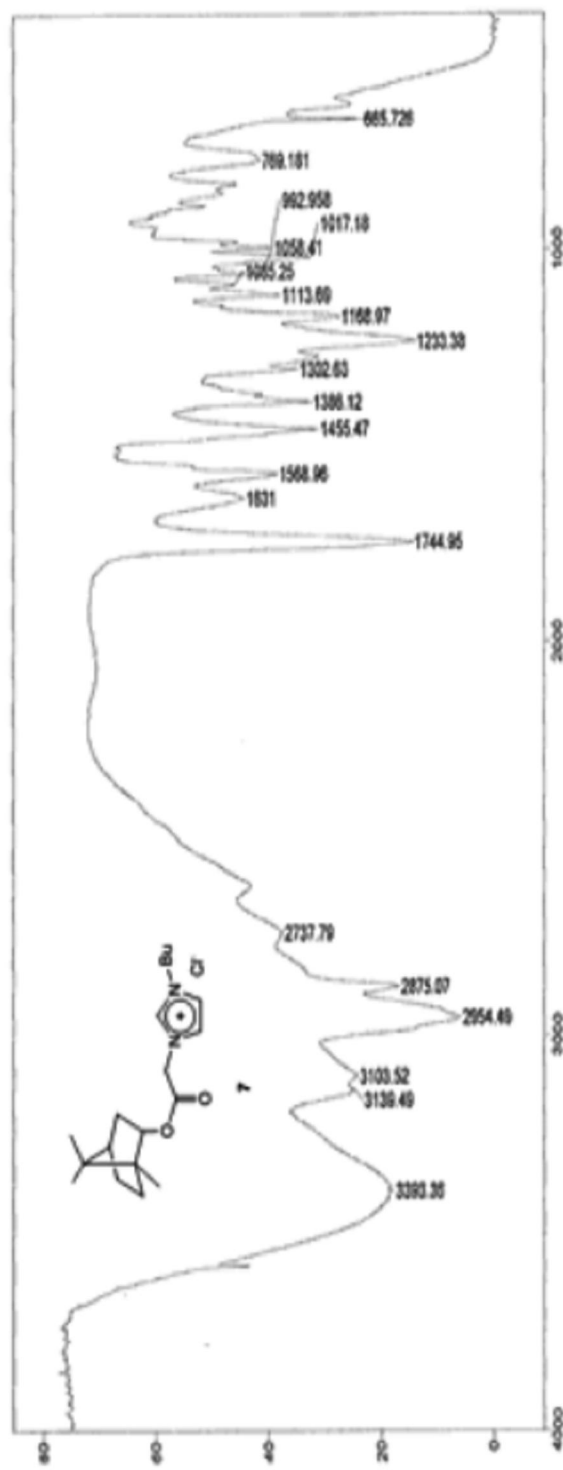
Sample Description: Filme Ricardo

Scan# 10 Slow

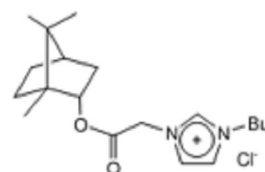
Apodiz Cosine

Zero Filling 1 X

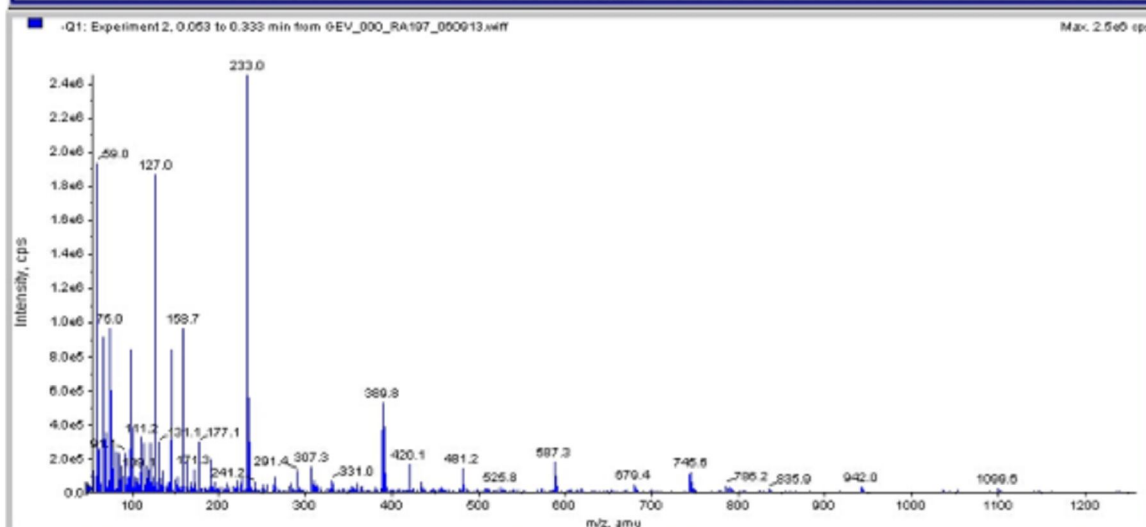
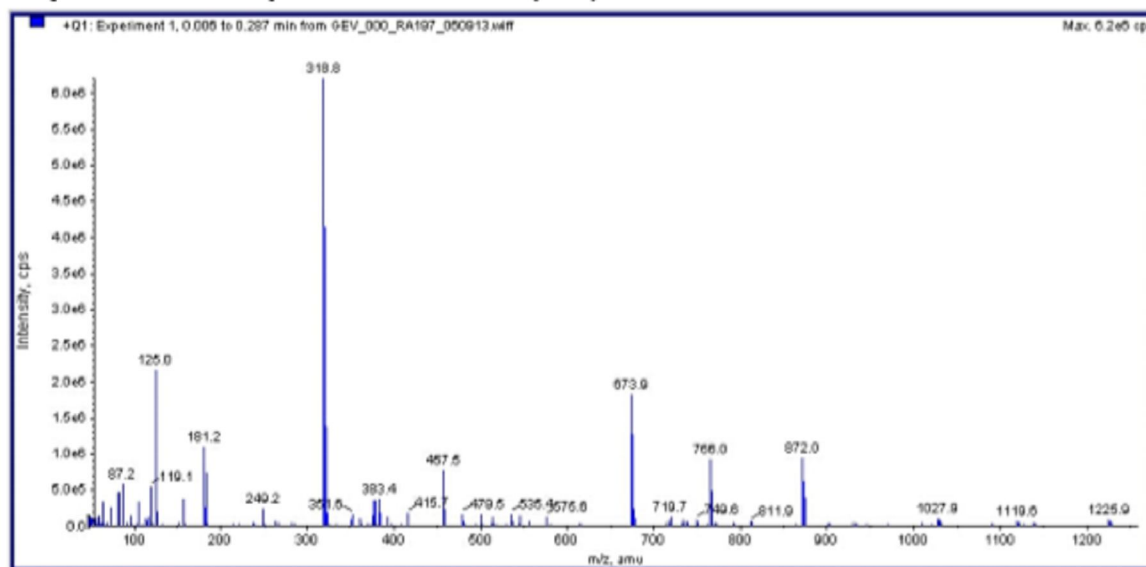
Res#4 cm-1



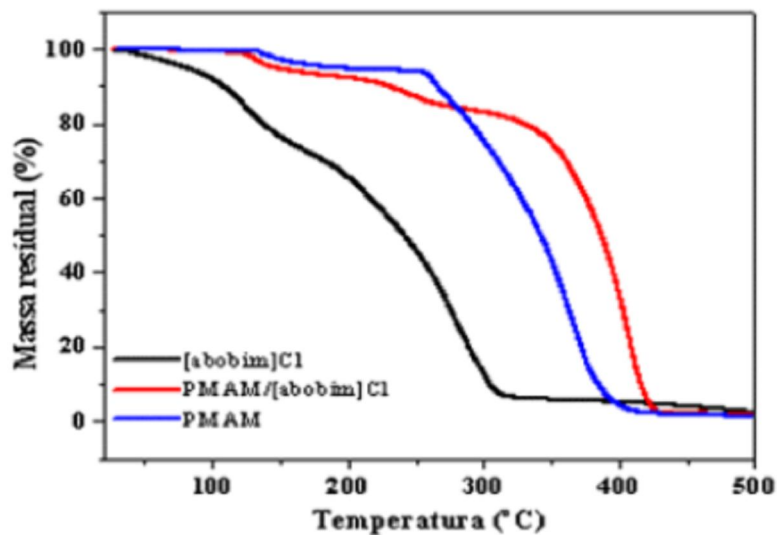
transmittance / Wavenumber (cm-1)



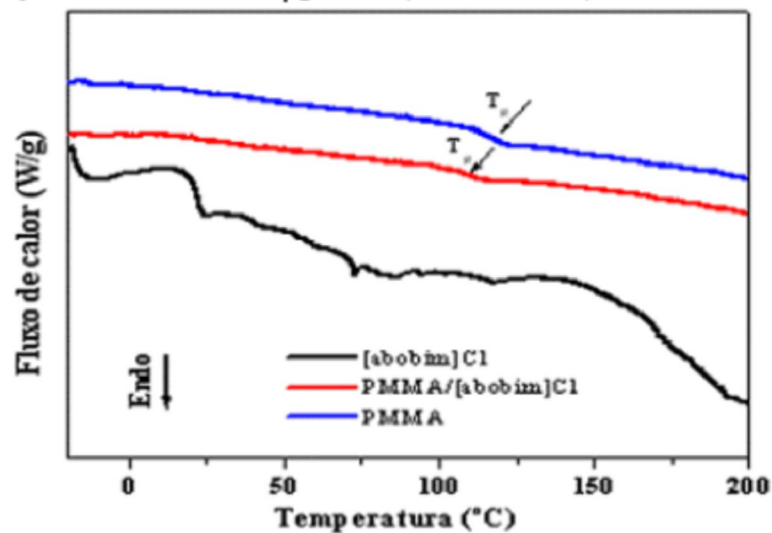
7

Espectro 28 – Espectro de Massa (ESI) COMPOSTO 07

Espectro 29 – Termograma (TG/PMAM) COMPOSTO 07



Espectro 30 – Termograma (DSC/PMMA) COMPOSTO 07

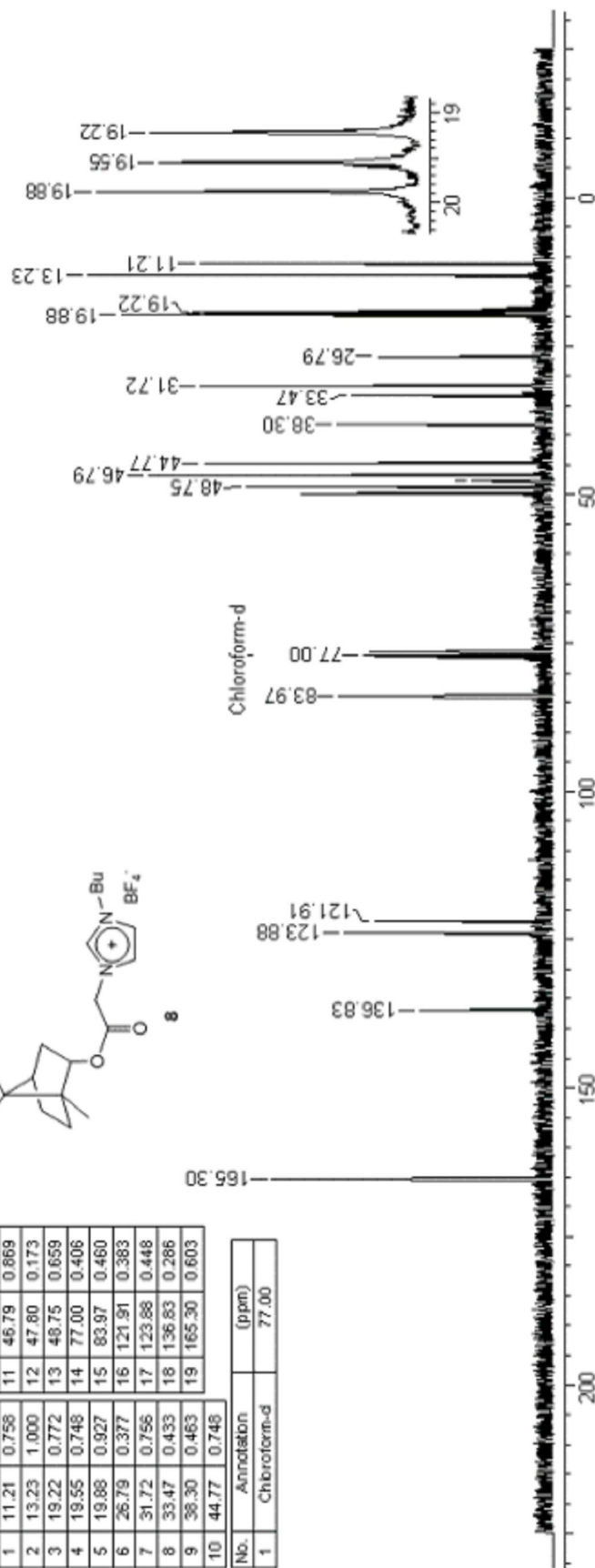
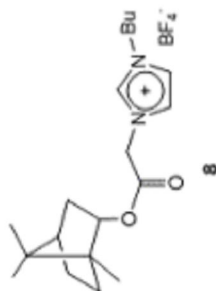


Espectro 32 – RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) COMPOSTO 08

19 Jul 2007

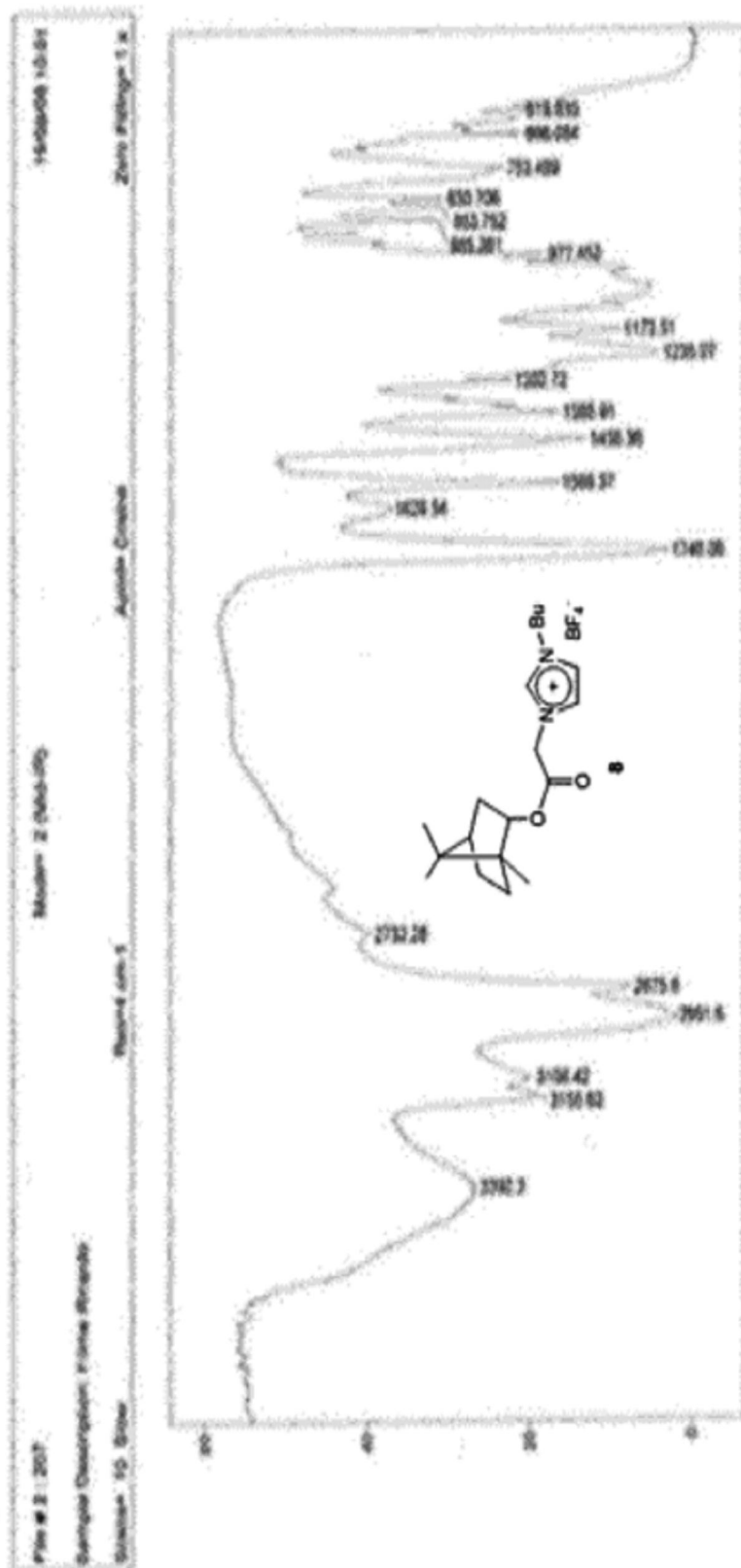
Acquisition Time (sec)	1.7225	Comment	17cr110	Date	Apr 29 2005	Frequency (MHz)	75.46
Misc	13C	Number of Transients	512	Points Count	32768	Solvent	CDCl_3
Temperature (grad C)	27.000	Original Points Count	32500	Sweep Width (Hz)	18867.92		

No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height
1	11.21	0.758	11	46.79	0.869
2	13.23	1.000	12	47.80	0.173
3	19.22	0.772	13	48.75	0.659
4	19.55	0.748	14	77.00	0.406
5	19.88	0.927	15	83.97	0.460
6	26.79	0.377	16	121.91	0.383
7	31.72	0.756	17	123.88	0.448
8	33.47	0.433	18	136.83	0.286
9	38.30	0.463	19	165.30	0.603
10	44.77	0.748			

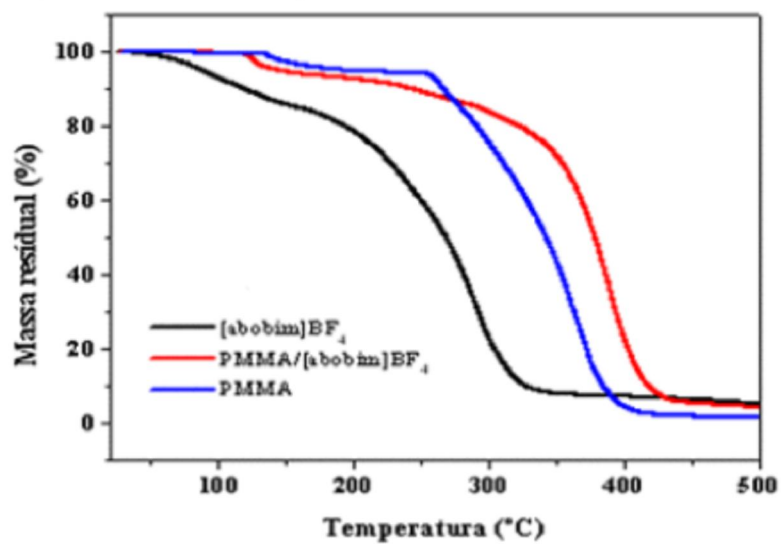


No.	Annotation	(ppm)
1	Chloroform-d	77.00

Espectro 33 – IV (FILME) COMPOSTO 08



Espectro 34 – Termograma (TG/PMAM) COMPOSTO 08

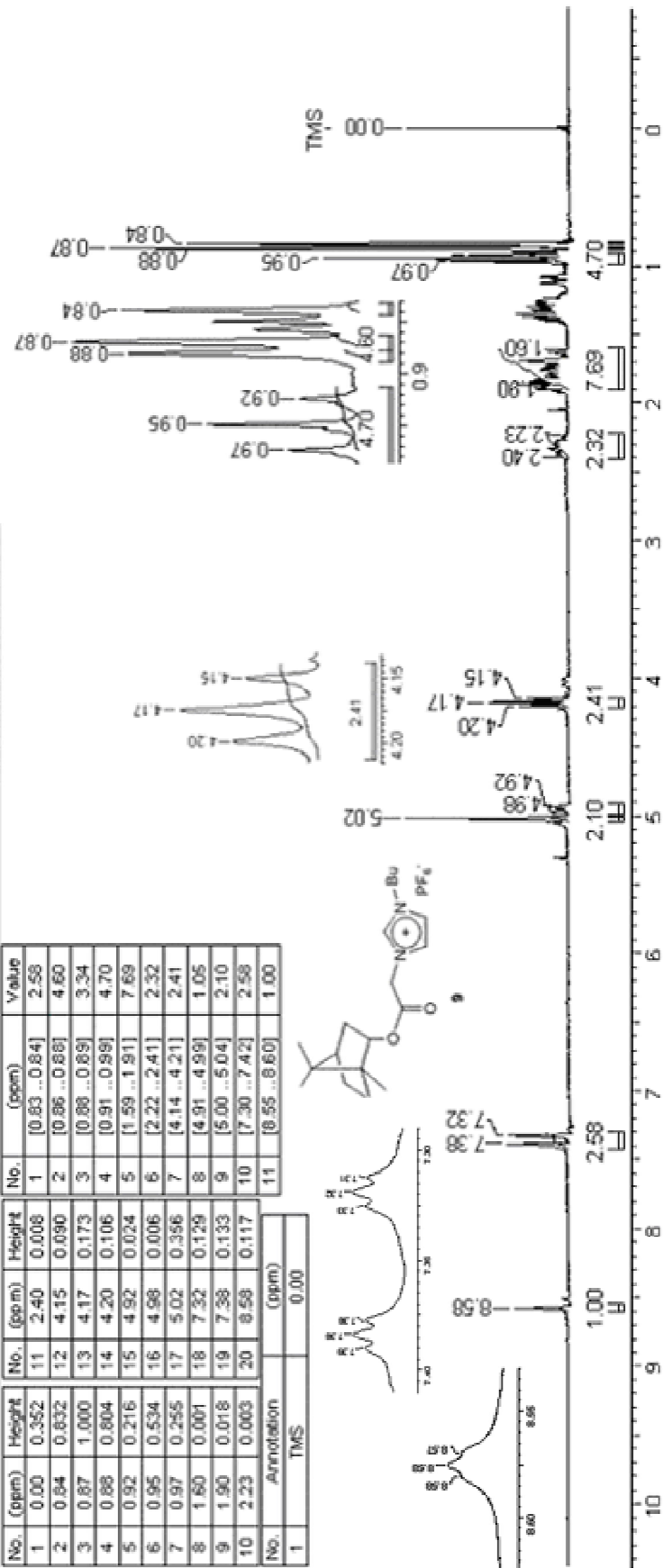


Espectro 35 – RMN ¹H (300 MHz, TMS) COMPOSTO 09

19-Jul-2007

Accumulation time (sec)	3:25:58	Comment	41100V35A
Frequency (MHz)	300.07	Nucleus	¹ H
Solvent	CDCl ₃	Scans	3238/34
		Number of Transients	8
		Original Points Count	30830
		Points Count	32768
		Temperature (grad C)	29.000
		Date	04.11.2006

No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Value
1	0.00	0.352	11	2.40	0.008
2	0.84	0.832	12	4.15	0.090
3	0.87	1.000	13	4.17	0.173
4	0.88	0.804	14	4.20	0.106
5	0.92	0.216	15	4.92	0.024
6	0.95	0.534	16	4.98	0.006
7	0.97	0.255	17	5.02	0.356
8	1.60	0.001	18	7.32	0.129
9	1.90	0.018	19	7.38	0.133
10	2.23	0.003	20	8.58	0.117
No.	Annotation	(ppm)			
1	TMS	0.00			

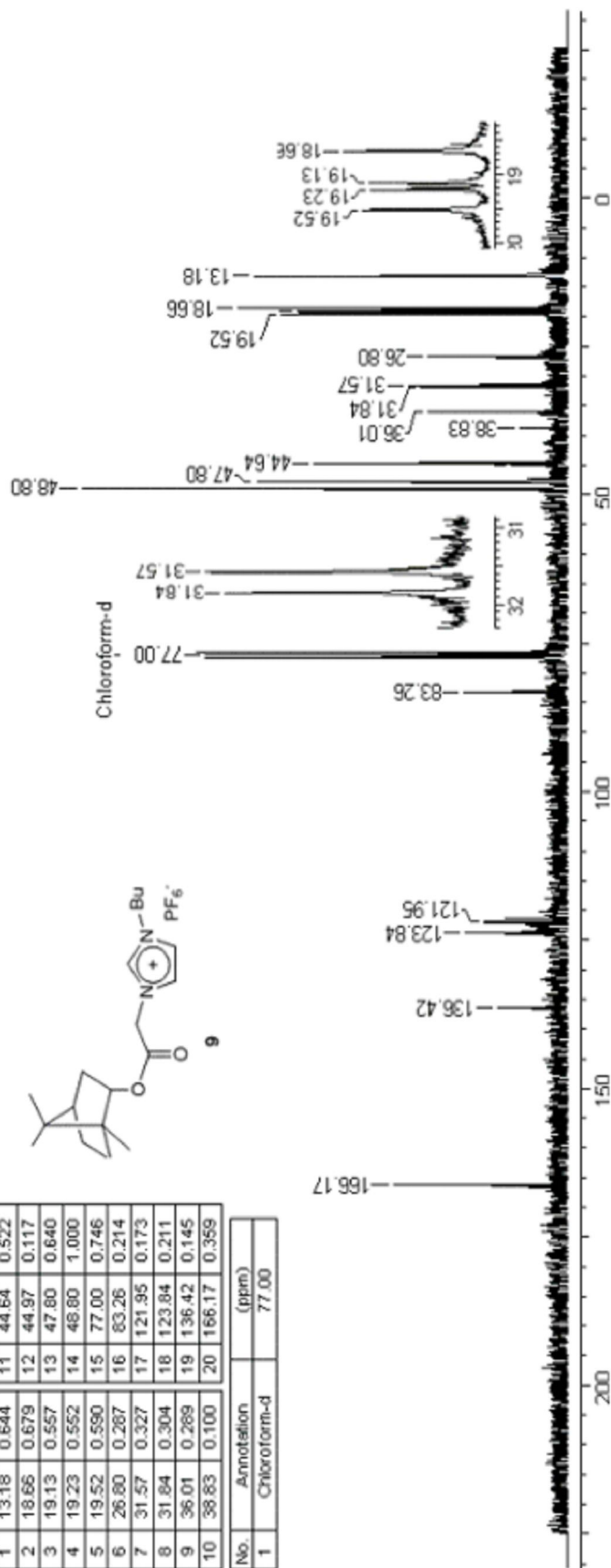
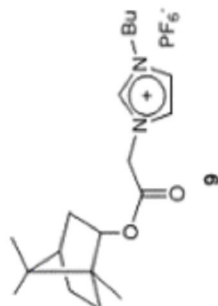


Espectro 36 – RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) COMPOSTO 09

19 Jul 2007

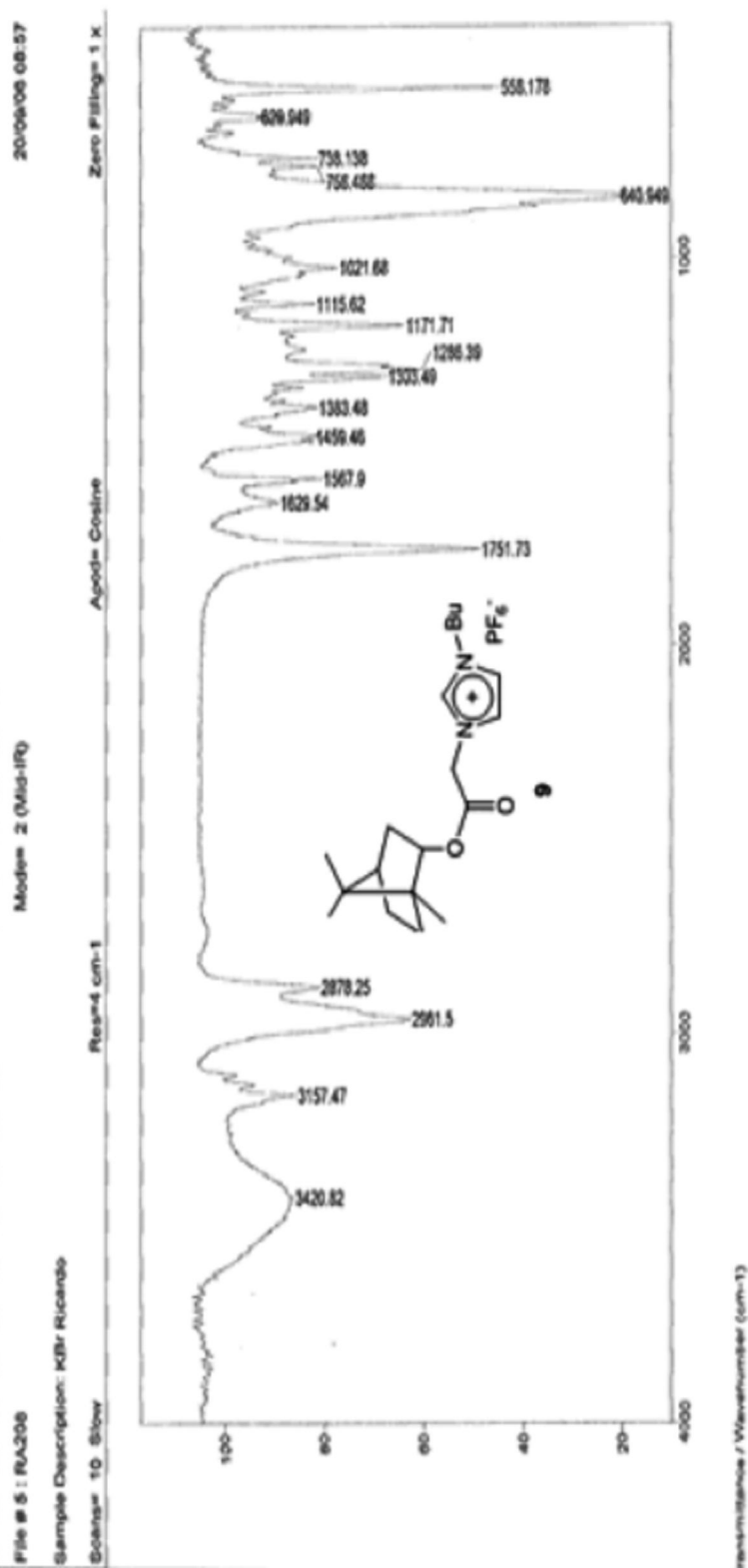
Acquisition Time (Sec)	1.7225	Comment	3930x218	Date	Sep 26 2006
Frequency (MHz)	75.46	Nucleus	13C	Original Points Count	32500
Solvent	CDCl ₃	Sweep Width (Hz)	18887.50	Temperature (grad C)	27.000
				Points Count	32768

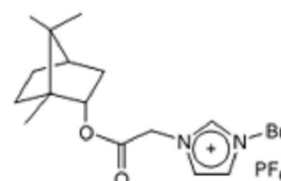
No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height
1	13.18	0.644	11	44.64	0.522
2	18.66	0.679	12	44.97	0.117
3	19.13	0.557	13	47.80	0.640
4	19.23	0.552	14	48.80	1.000
5	19.52	0.590	15	77.00	0.746
6	26.80	0.267	16	83.26	0.214
7	31.57	0.327	17	121.95	0.173
8	31.84	0.304	18	123.84	0.211
9	36.01	0.269	19	136.42	0.145
10	38.83	0.100	20	166.17	0.359



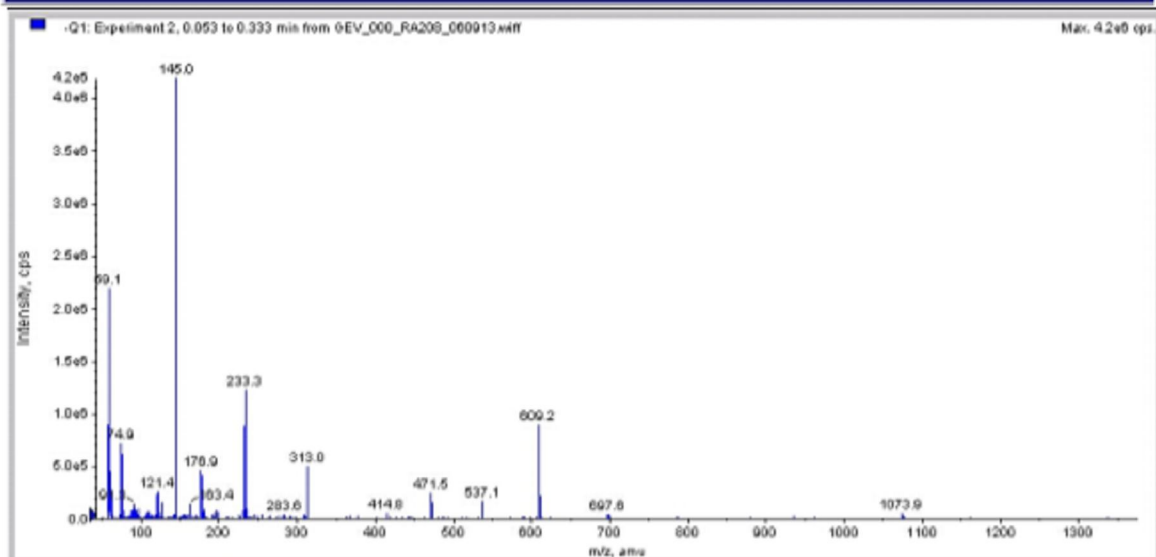
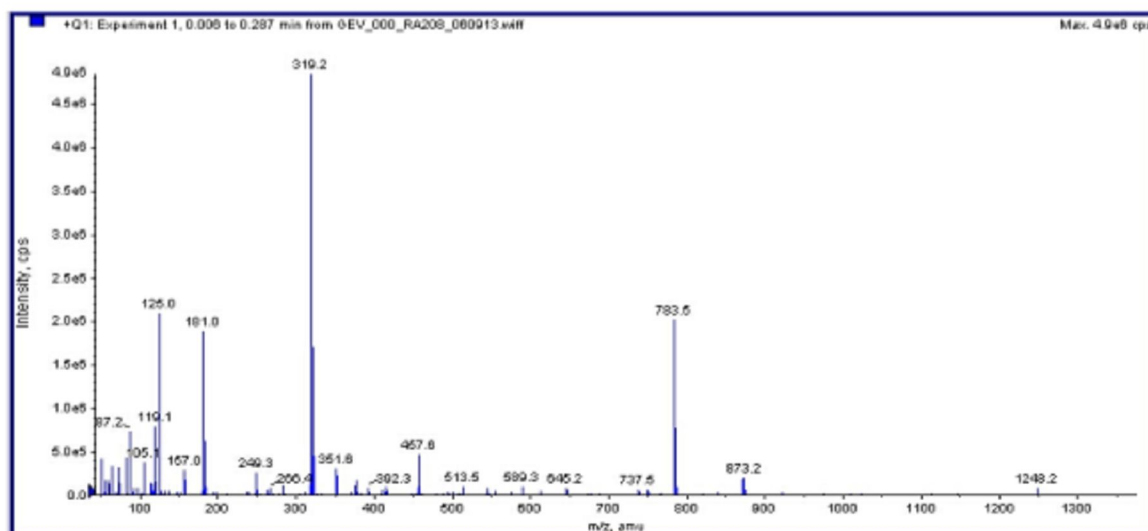
No.	Annotation	(ppm)
1	Chloroform-d	77.00

Espectro 37 – IV (FILME) COMPOSTO 09

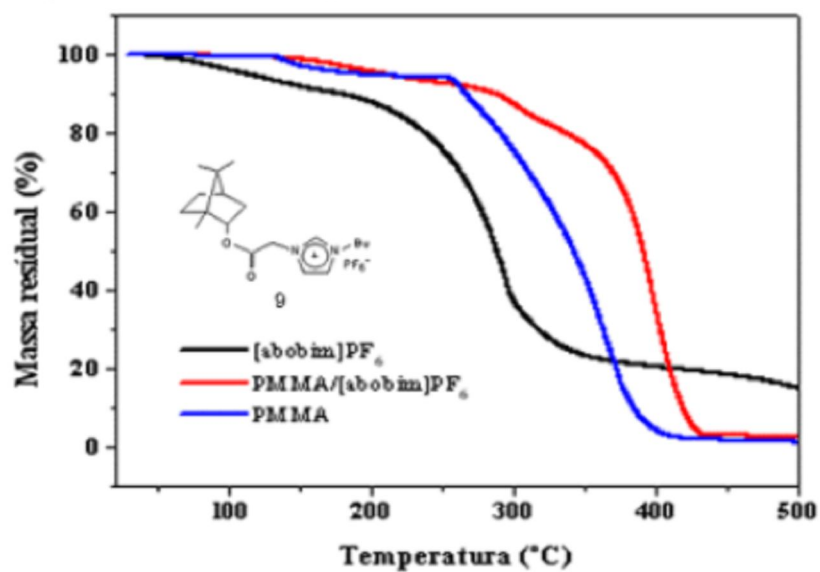




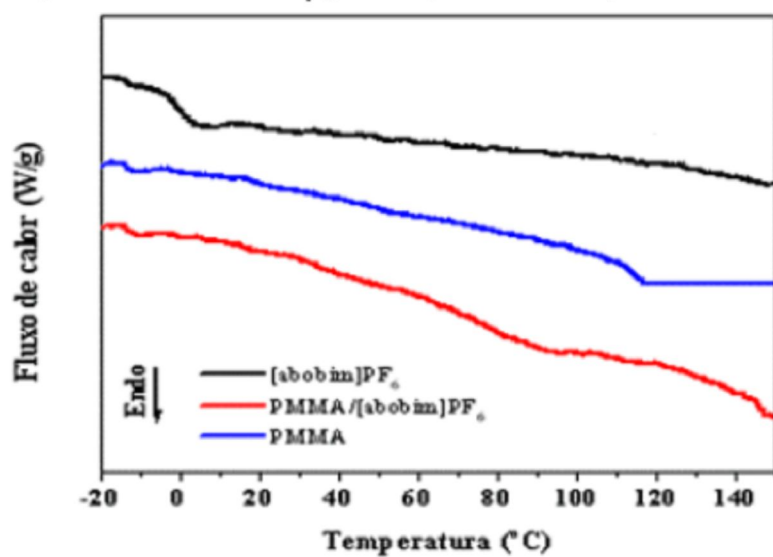
9

Espectro 38 – Espectro de Massa (ESI) COMPOSTO 09

Espectro 39 – Termograma (TG/PMAM) COMPOSTO 09



Espectro 40 – Termograma (DSC/PMAM) COMPOSTO 09

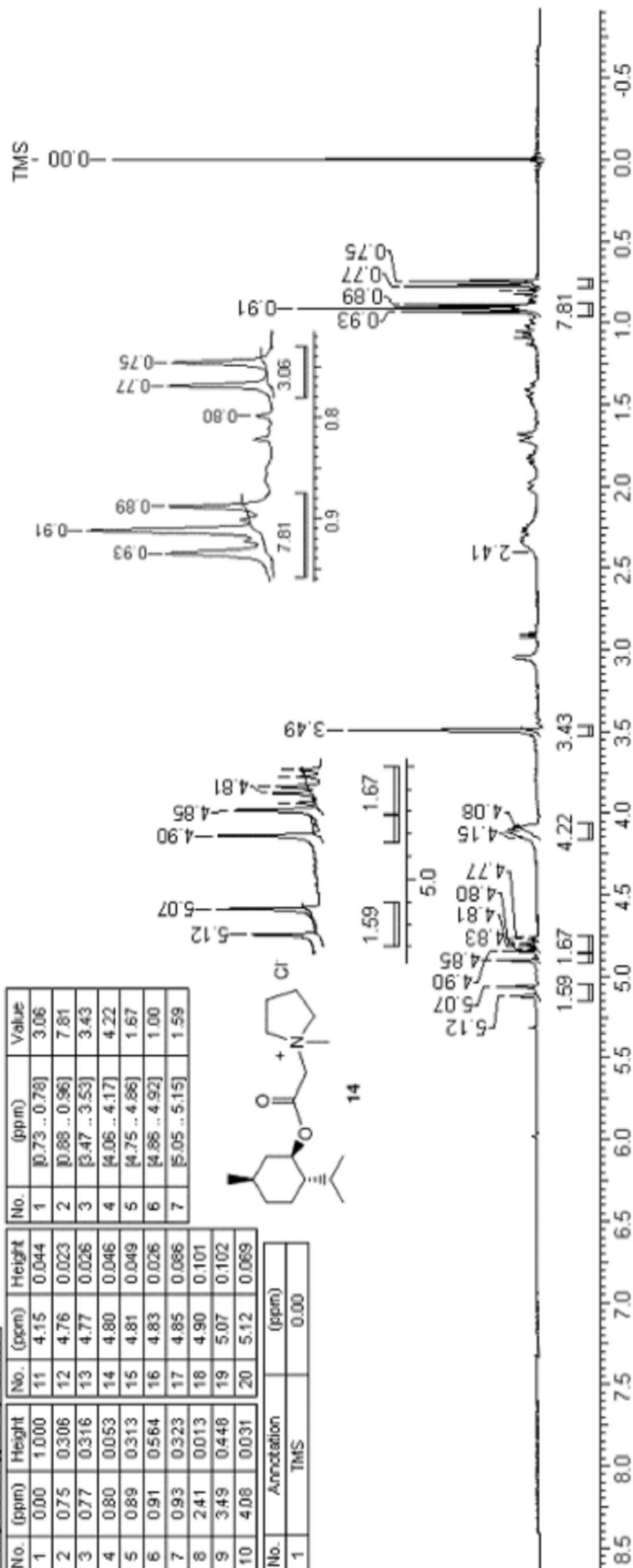
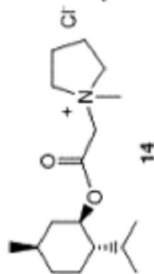


Espectro 41 – RMN ¹H (300 MHz, TMS) COMPOSTO 14

19 Jul 2007

Acquisition Time (sec)	3.6633	Comment	35hr0213	Date	Aug 31 2006	Frequency (kHz)	300.07
Mix-ins	1H	Number of Transients	8	Points Count	16384	Sweep Width (kHz)	2732.24
Temperature (K)	29.000	Original Points Count	10008	Solvent	CDC13		

No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Value
1	0.00	1.000	11	4.15	0.044	1	[0.73 .. 0.78]	3.06
2	0.75	0.306	12	4.76	0.023	2	[0.88 .. 0.96]	7.81
3	0.77	0.316	13	4.77	0.026	3	[3.47 .. 3.53]	3.43
4	0.80	0.053	14	4.80	0.046	4	[4.05 .. 4.17]	4.22
5	0.89	0.313	15	4.81	0.049	5	[4.75 .. 4.86]	1.67
6	0.91	0.564	16	4.83	0.026	6	[4.86 .. 4.92]	1.00
7	0.93	0.323	17	4.85	0.086	7	[5.05 .. 5.15]	1.59
8	2.41	0.013	18	4.90	0.101			
9	3.49	0.448	19	5.07	0.102			
10	4.08	0.031	20	5.12	0.069			



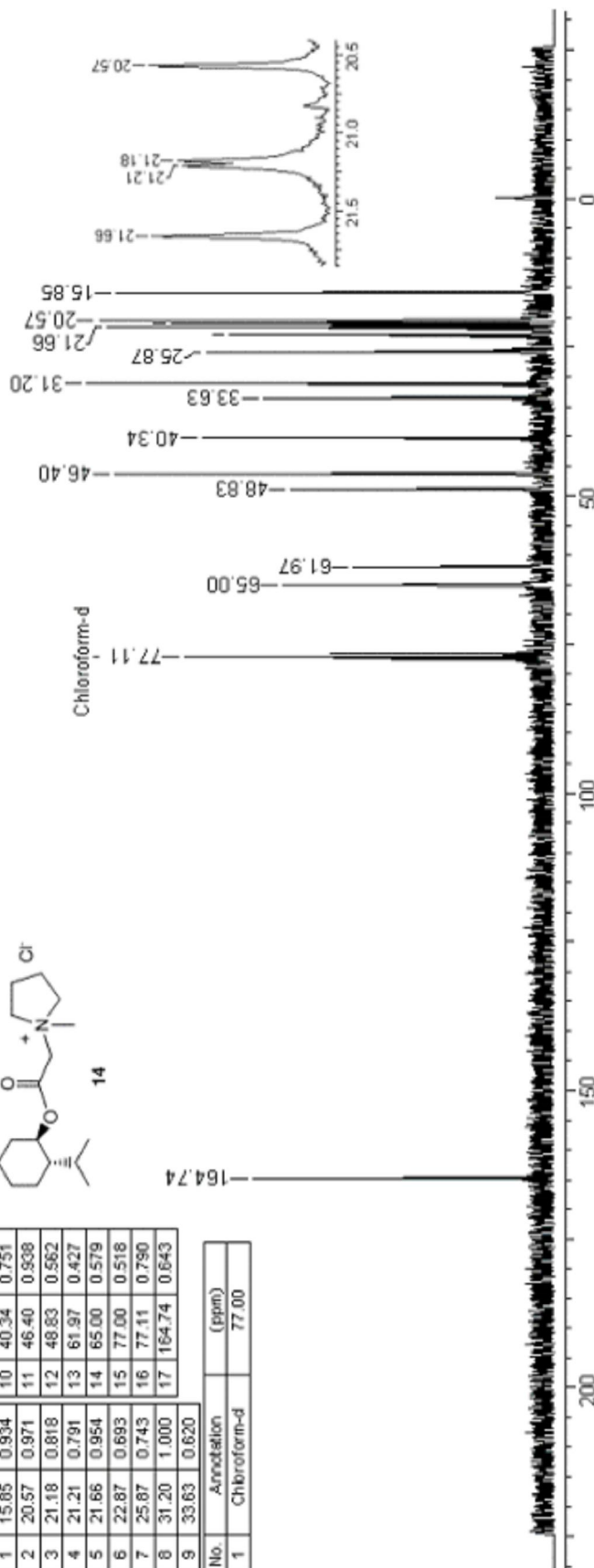
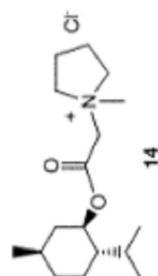
Espectro 42 – RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) COMPOSTO 14

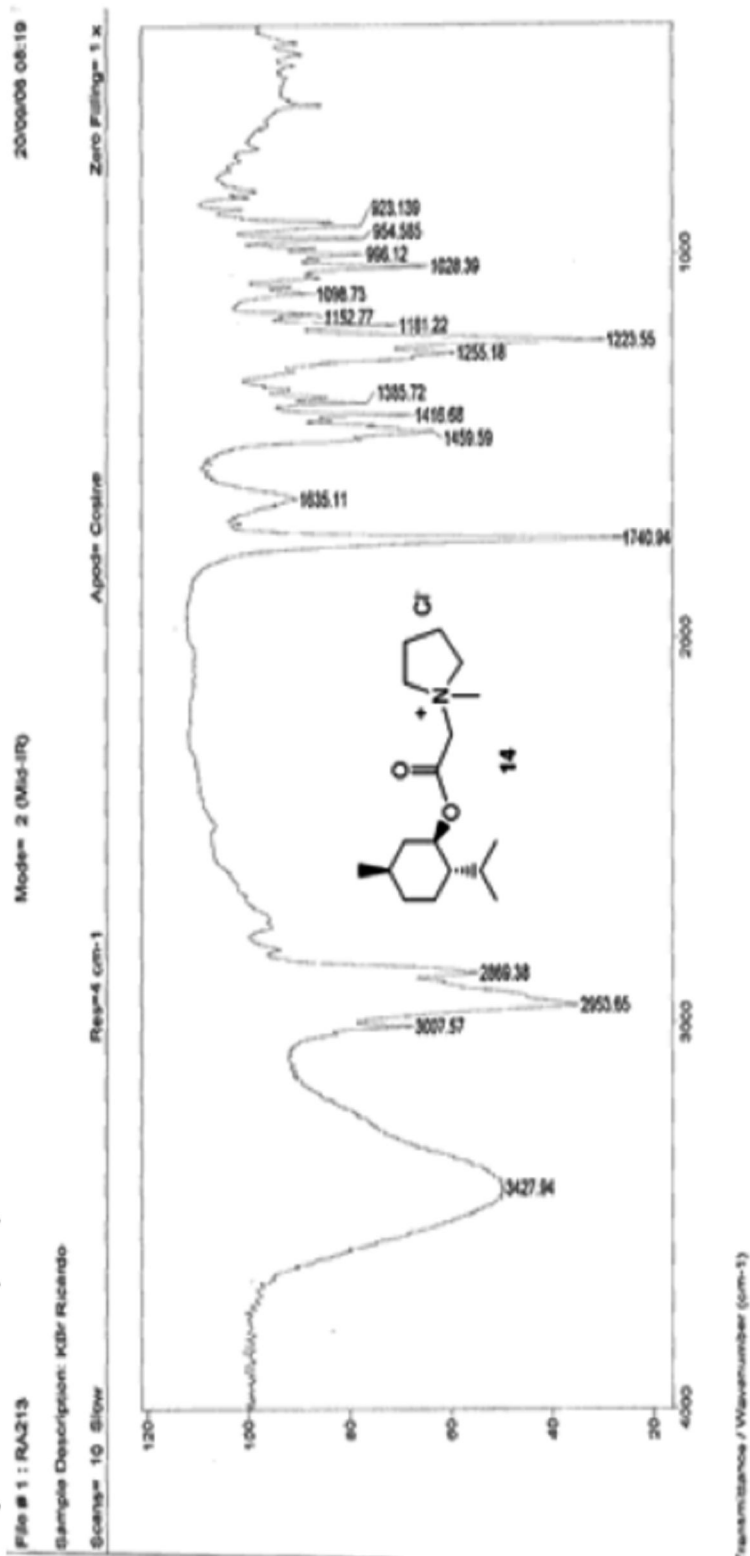
19 Jul 2007

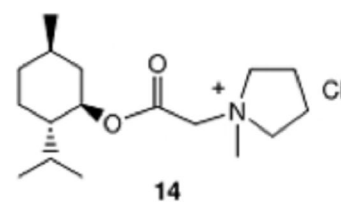
Acquisition Time (sec)	1.7225	Comment	355ra.21.3	Date	Aug. 31. 2006	Frequency (MHz)	75.46
Nucleus	¹³ C	Number of Transients	512	Original Points	Count 32500	Sweep Modth (Hz)	18867.92
Temperature (grad. C)	27.000			Points Count		CDCl ₃	
						Solvent	
						32768	

No.	(ppm)	Height	(No.)	(ppm)	Height
1	15.85	0.934	10	40.34	0.751
2	20.57	0.971	11	46.40	0.938
3	21.18	0.818	12	48.83	0.562
4	21.21	0.791	13	61.97	0.427
5	21.66	0.954	14	65.00	0.579
6	22.87	0.693	15	77.00	0.518
7	25.87	0.743	16	77.11	0.790
8	31.20	1.000	17	164.74	0.643
9	33.63	0.620			

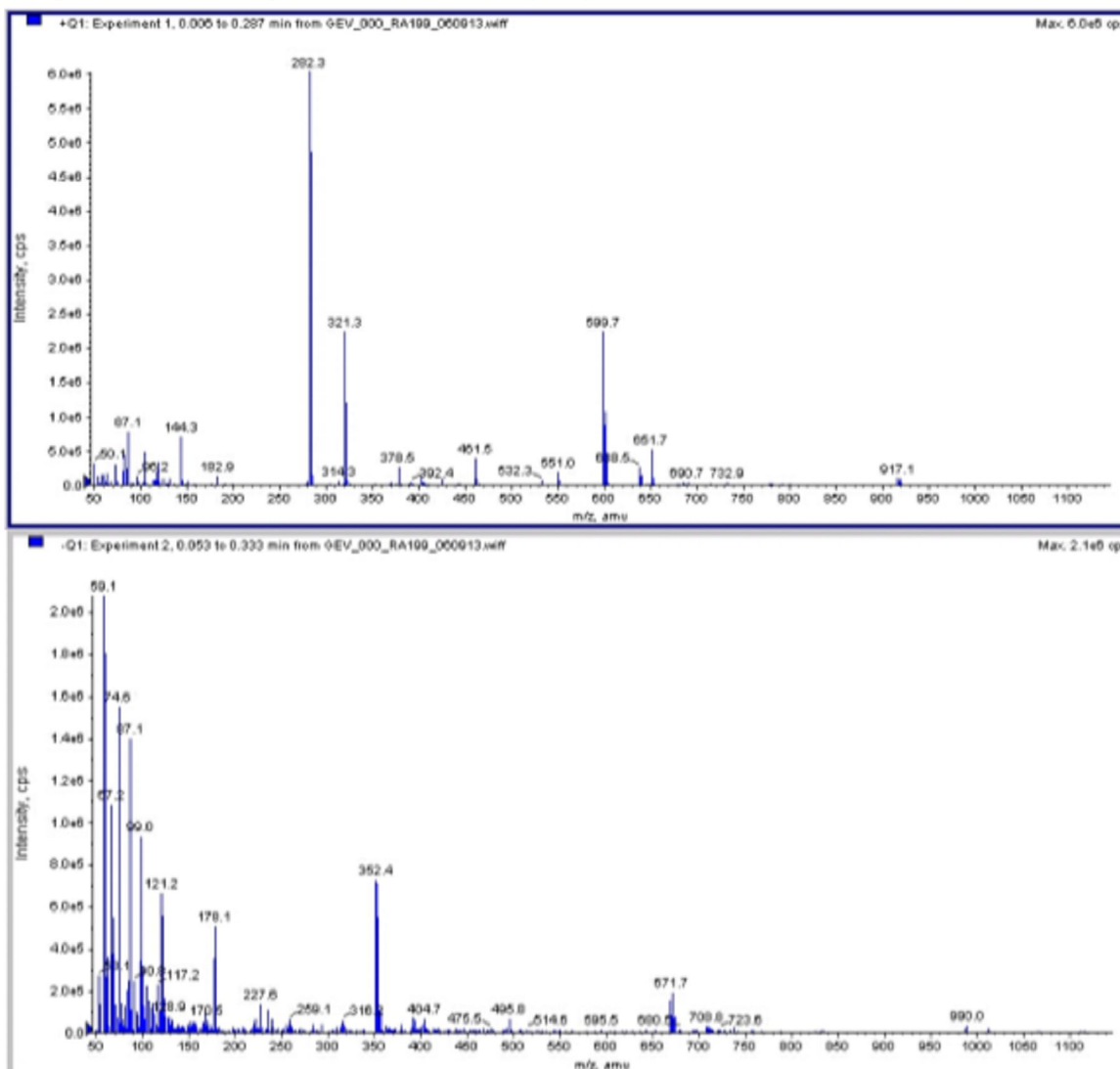
No.	Annotation	(ppm)
1	Chloroform-d	77.00



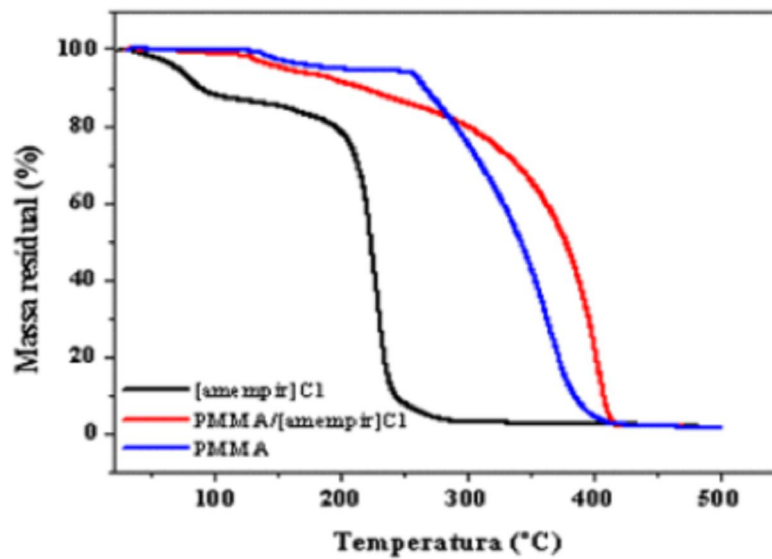
Espectro 43 – IV (KBr) COMPOSTO 14



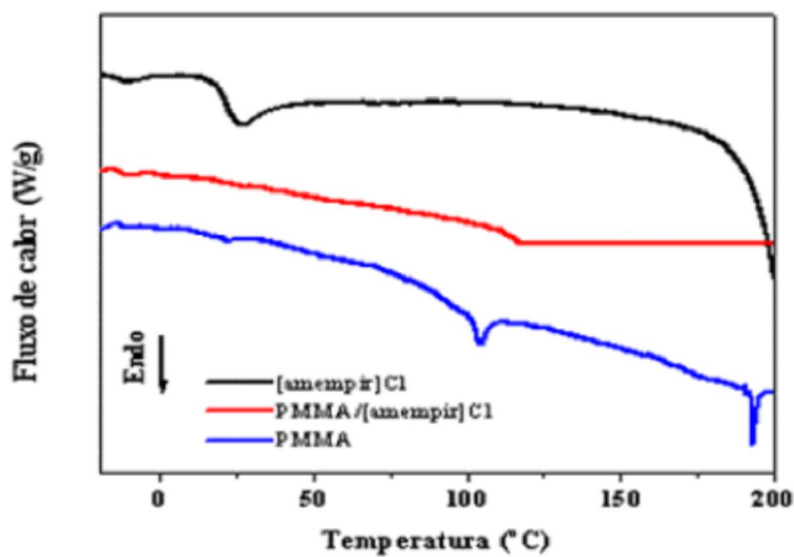
Espectro 44 – Espectro de Massa (ESI) COMPOSTO 14



Espectro 45 – Termograma (TG/PMAM) COMPOSTO 14



Espectro 46 – Termograma (DSC/PMAM) COMPOSTO 14



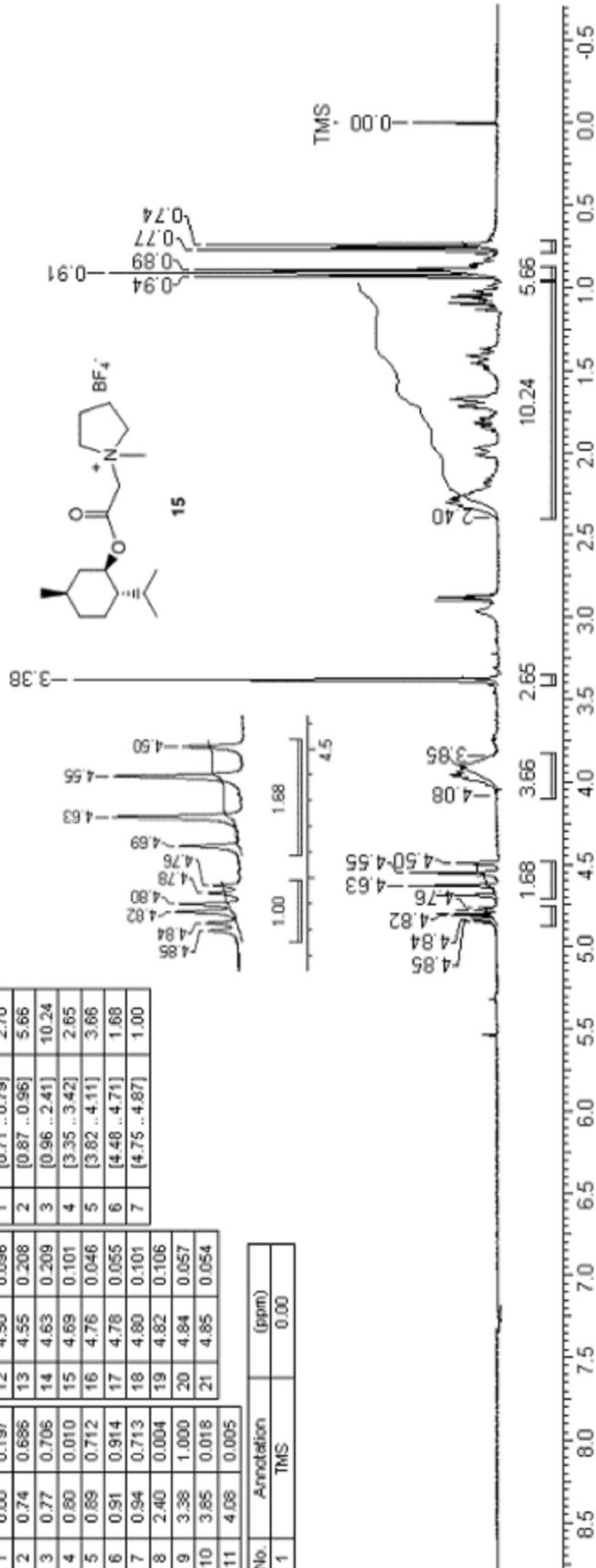
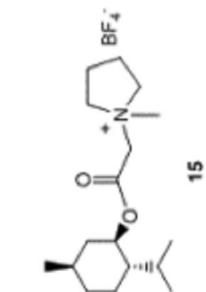
Espectro 47 – RMN ¹H (300 MHz, TMS) COMPOSTO 15

19 Jul 2007

Acquisition Time (sec)	11.5050	Comment	387rs219	Date	Sep 8 2006
Frequency (MHz)	300.07	Nucleus	¹ H	Original Points Count	31366
Sweep Width (Hz)	2726.28	Number of Transients	8	Points Count	32768
		Temperature (grad C)	29.000	Solvent	CDCl ₃

No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Value
1	0.00	0.197	12	4.50	0.096
2	0.74	0.686	13	4.55	0.208
3	0.77	0.706	14	4.63	0.209
4	0.80	0.010	15	4.69	0.101
5	0.89	0.712	16	4.76	0.046
6	0.91	0.914	17	4.76	0.055
7	0.94	0.713	18	4.80	0.101
8	2.40	0.004	19	4.82	0.106
9	3.38	1.000	20	4.84	0.057
10	3.85	0.018	21	4.85	0.054
11	4.08	0.005			

No.	(ppm)	Value
1	0.71	0.779
2	0.87	0.956
3	0.96	2.41
4	3.35	3.42
5	3.82	4.11
6	4.48	4.71
7	4.75	4.87



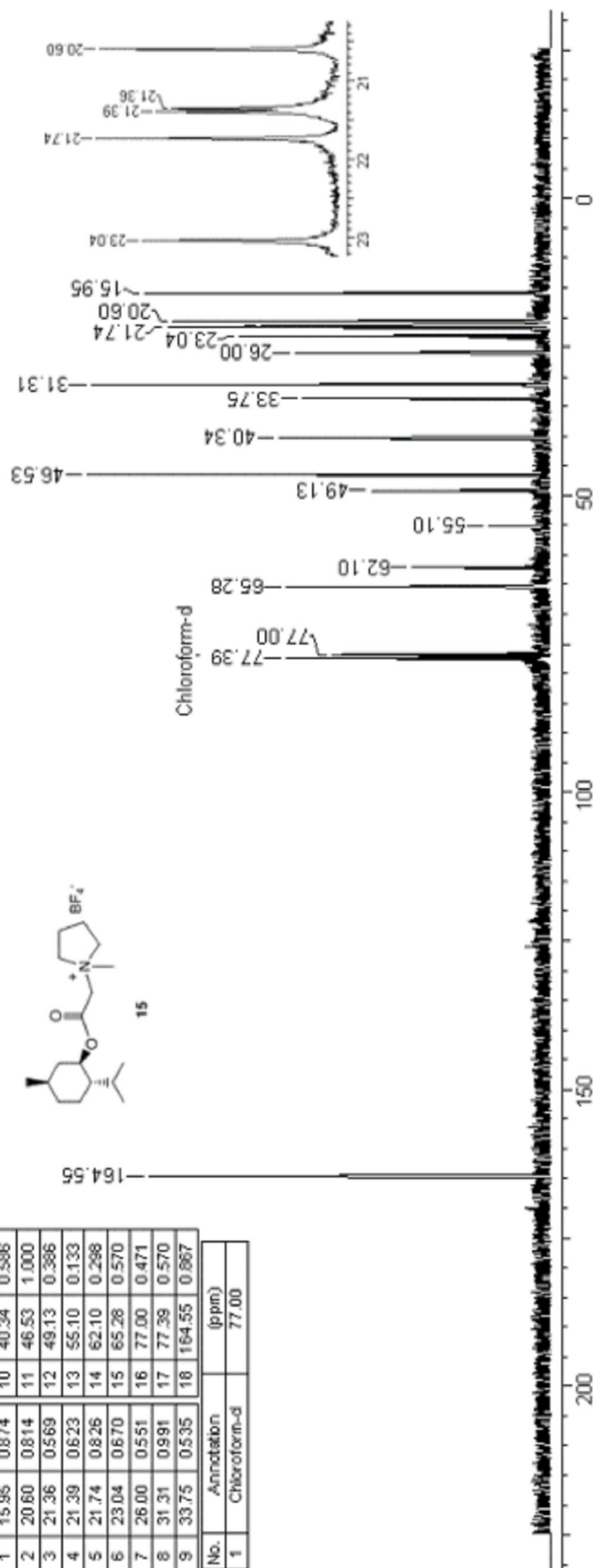
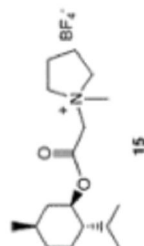
No.	Annotation	(ppm)
1	TMS	0.00

Espectro 48 – RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) COMPOSTO 15

19 Jul 2007

Acquisiçao Time (sec)	1.7225	Comment	38cra219	Date	Sep-28-2006	Frequency (MHz)	75.46
Nucleus	^{13}C	Number of Transients	1024	Original Points Count	32750	Sweep VRRR (Hz)	18667.92
Temperature (K)	27.000	Points Count		Solvent	CDCl_3		

No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height
1	15.95	0.874	10	40.34	0.586
2	20.60	0.814	11	46.53	1.000
3	21.36	0.569	12	49.13	0.366
4	21.39	0.623	13	55.10	0.133
5	21.74	0.826	14	62.10	0.298
6	23.04	0.670	15	65.28	0.570
7	26.00	0.551	16	77.00	0.471
8	31.31	0.991	17	77.39	0.570
9	33.75	0.535	18	164.55	0.867



No.	Annotation	(ppm)
1	Chloroform-d	77.00

Espectro 49 – IV (KBr) COMPOSTO 15

File # 1 : RA219

Mode# 2 (Mid-IR)

19/06/09 11:31

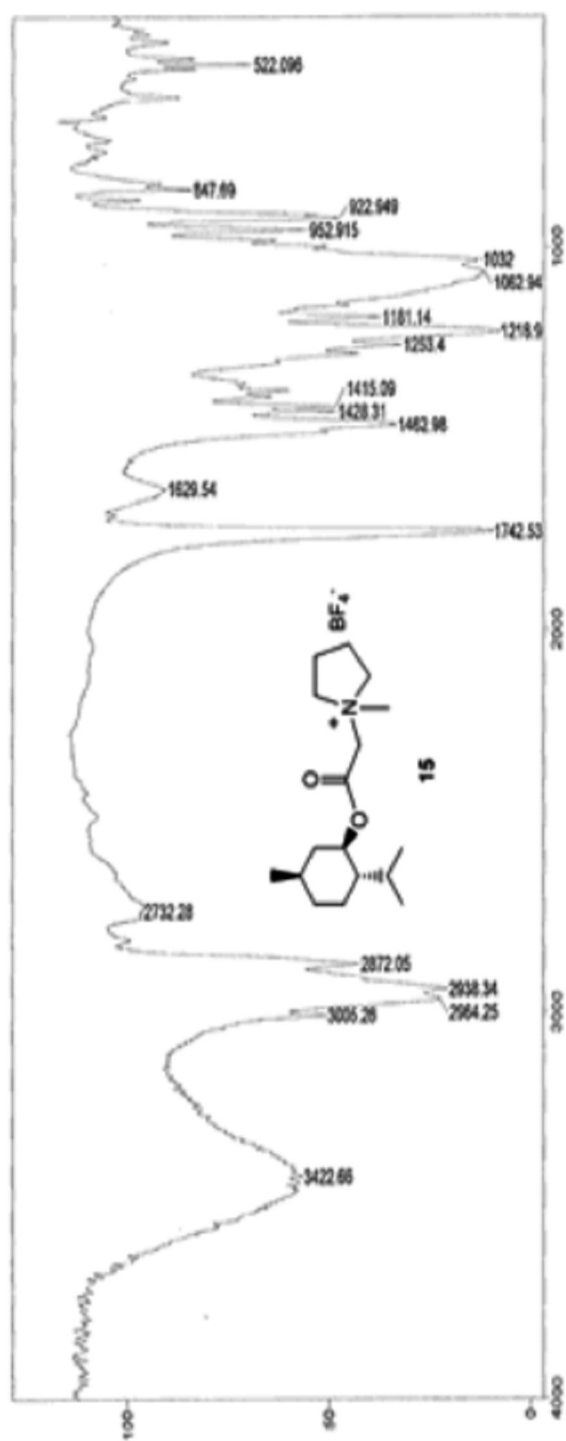
Sample Description: KBr Riccardo

Scans# 10 Slow

Res#4 cm-1

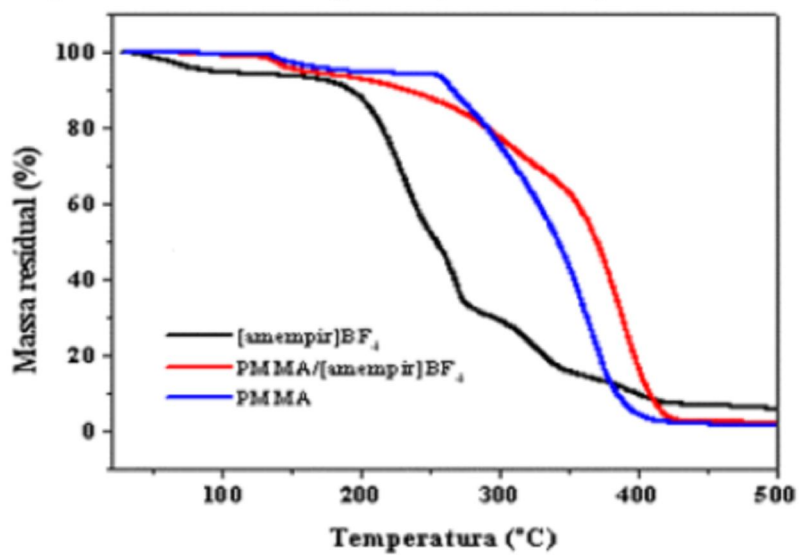
Apoda= Costline

Zero Filling= 1 X

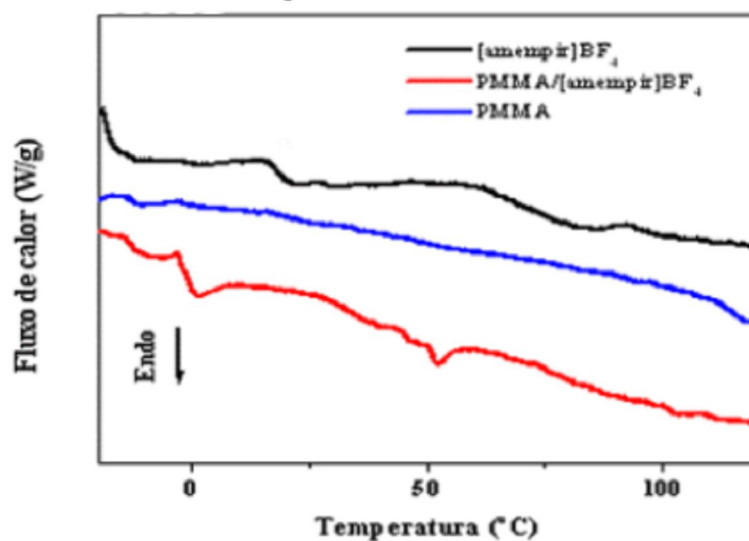


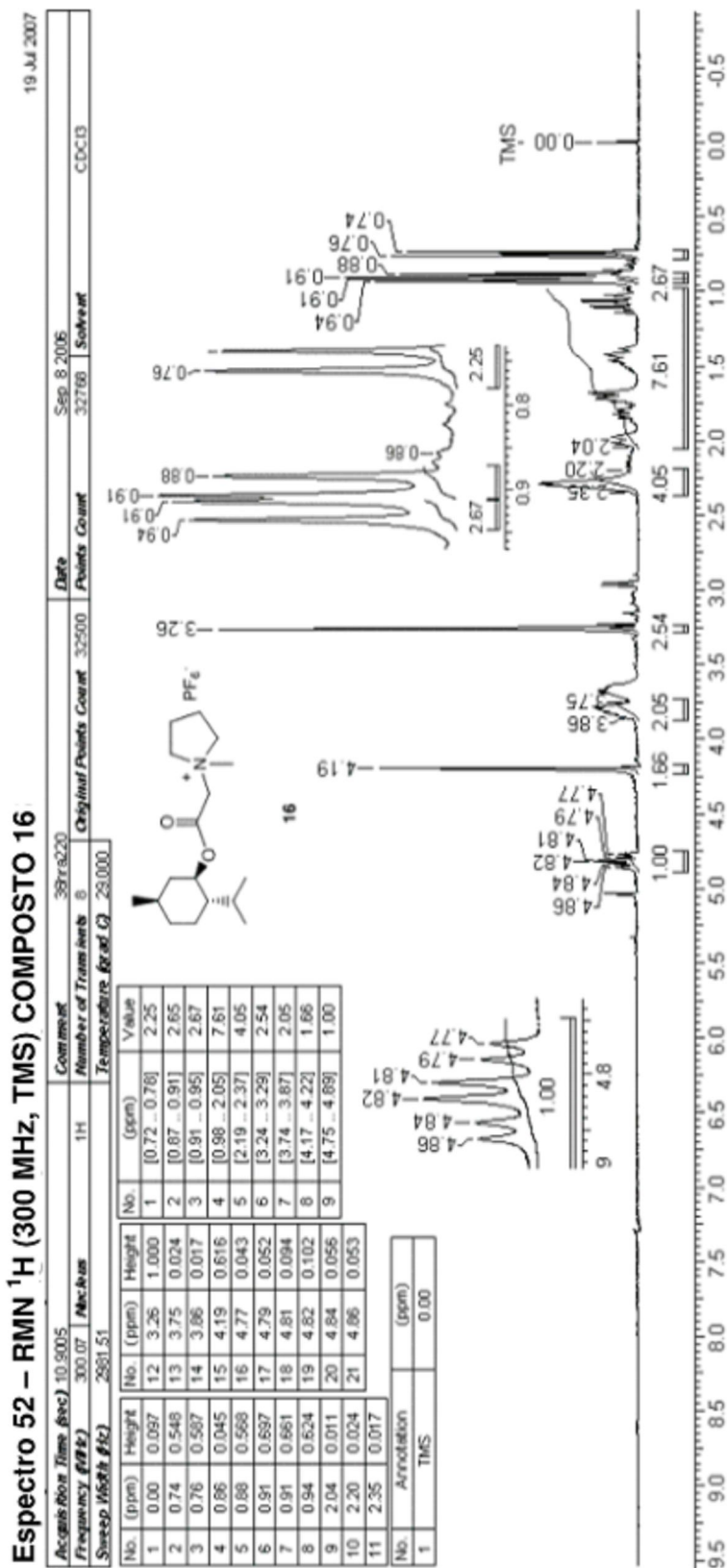
Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹)

Espectro 50 – Termograma (TG/PMAM) COMPOSTO 15



Espectro 51 – Termograma (DSC/PMAM) COMPOSTO 15





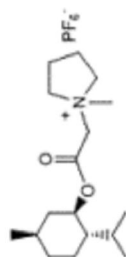
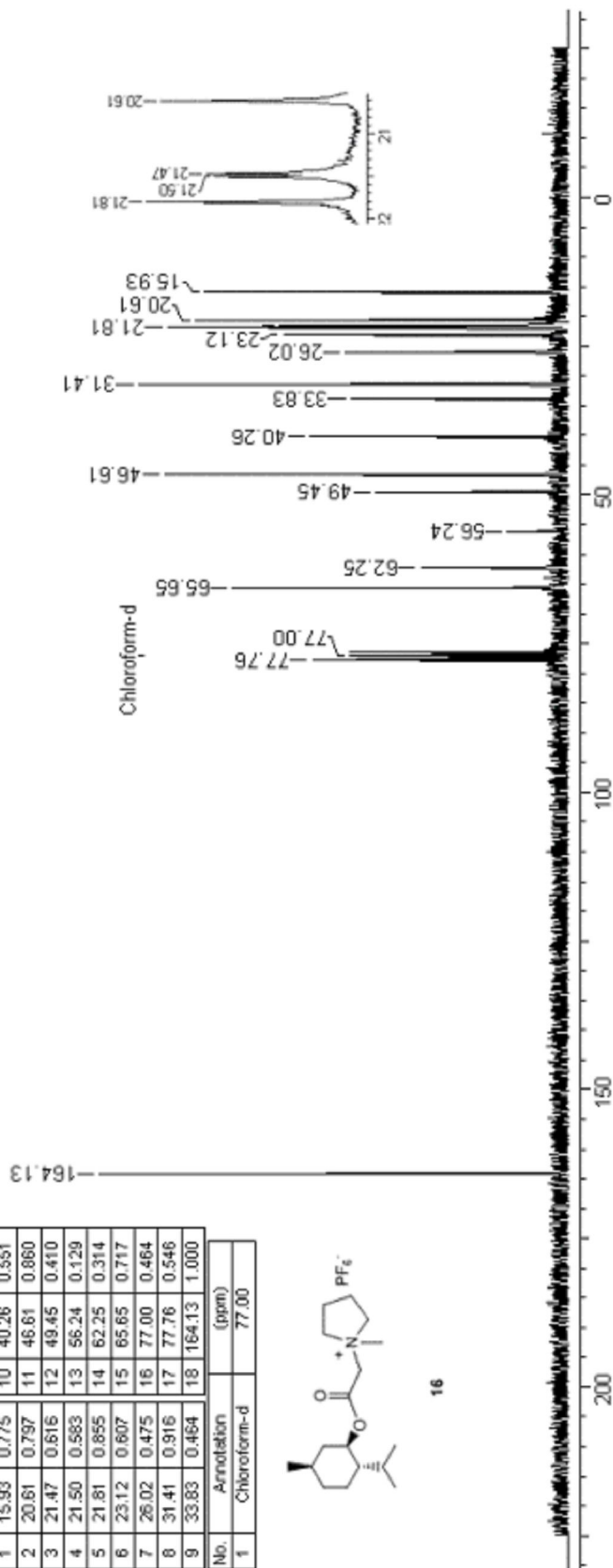
Espectro 53 – RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) COMPOSTO 16

19 Jul 2007

Acquisition Time (sec)	1.7225	Comment	38cra220	Date	Sep 28 2006	Frequency (MHz)	75.46
Nucleus	¹³ C	Number of Transients	512	Original Points Count	32500	Sweep Width (Hz)	18867.92
Temperature (grad C)	27.000	Points Count	32768	Solvent	CDCl ₃		

No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height
1	15.93	0.775	10	40.26	0.551
2	20.61	0.797	11	46.61	0.860
3	21.47	0.616	12	49.45	0.410
4	21.50	0.583	13	56.24	0.129
5	21.81	0.855	14	62.25	0.314
6	23.12	0.607	15	65.65	0.717
7	26.02	0.475	16	77.00	0.464
8	31.41	0.916	17	77.76	0.546
9	33.83	0.464	18	164.13	1.000

No.	Annotation	(ppm)
1	Chloroform-d	77.00



16

Espectro 54 – IV (KBr) COMPOSTO 16

File # 1 : RA3220

Modes= 2 (Mid-IR)

20/06/08 08:39

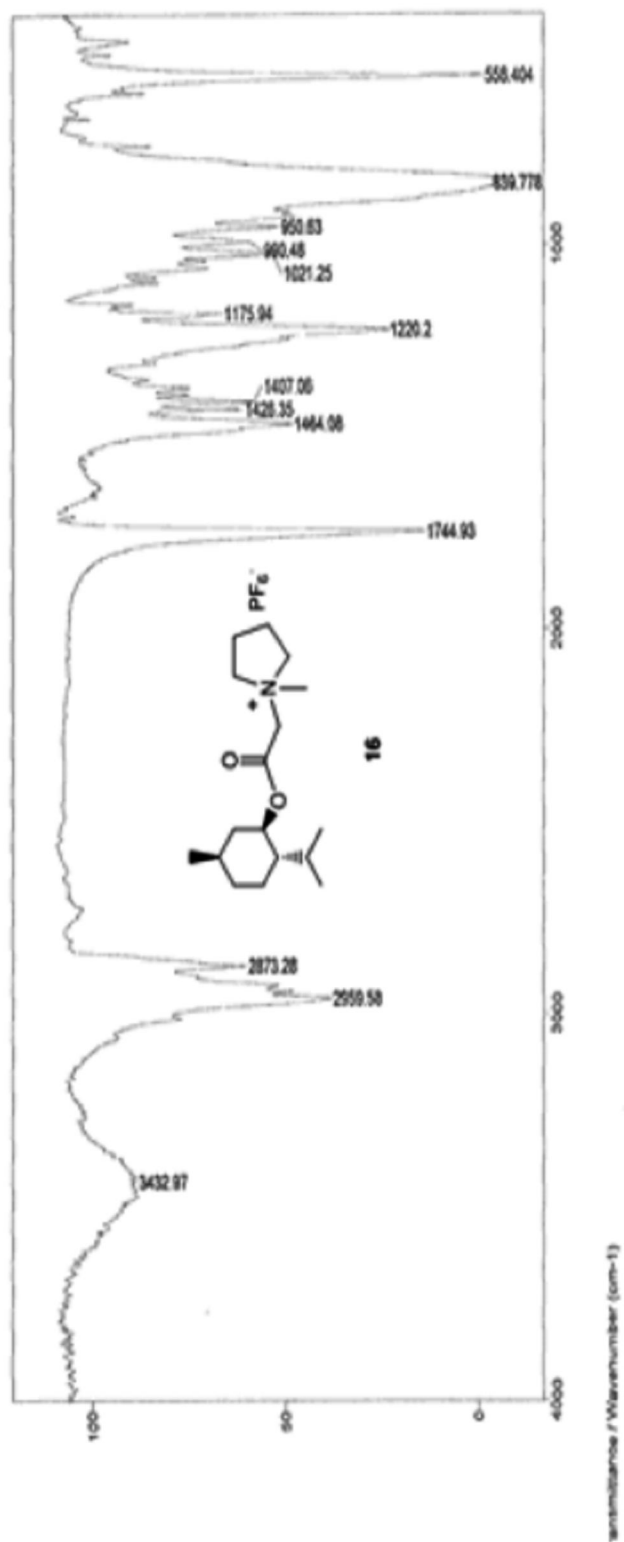
Sample Description: KBr Recendo

Scans= 10 Slow

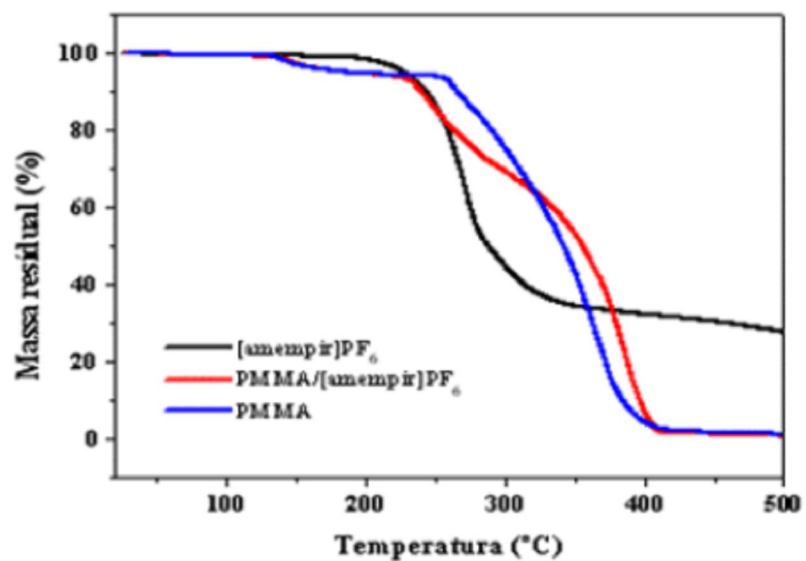
Res=4 cm-1

Apode Cosine

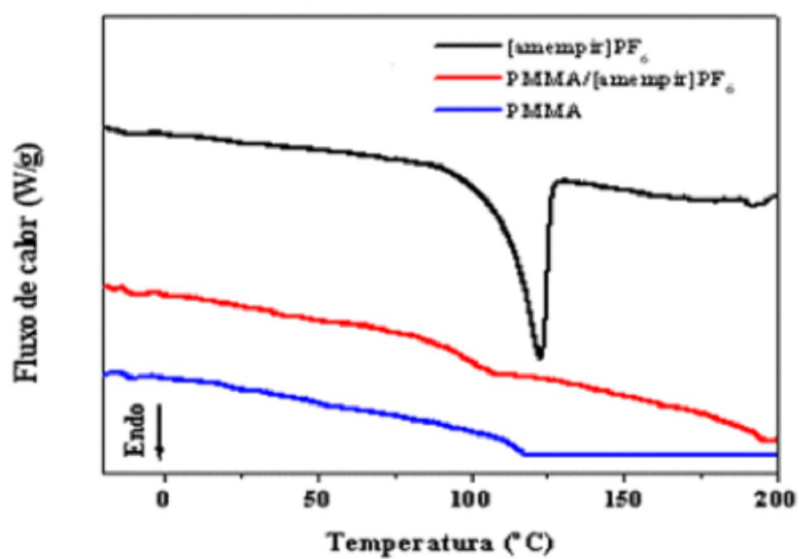
Zero Filling= 1 X



Espectro 55 – Termograma (TG/PMAM) COMPOSTO 16



Espectro 56 – Termograma (DSC/PMAM) COMPOSTO 16

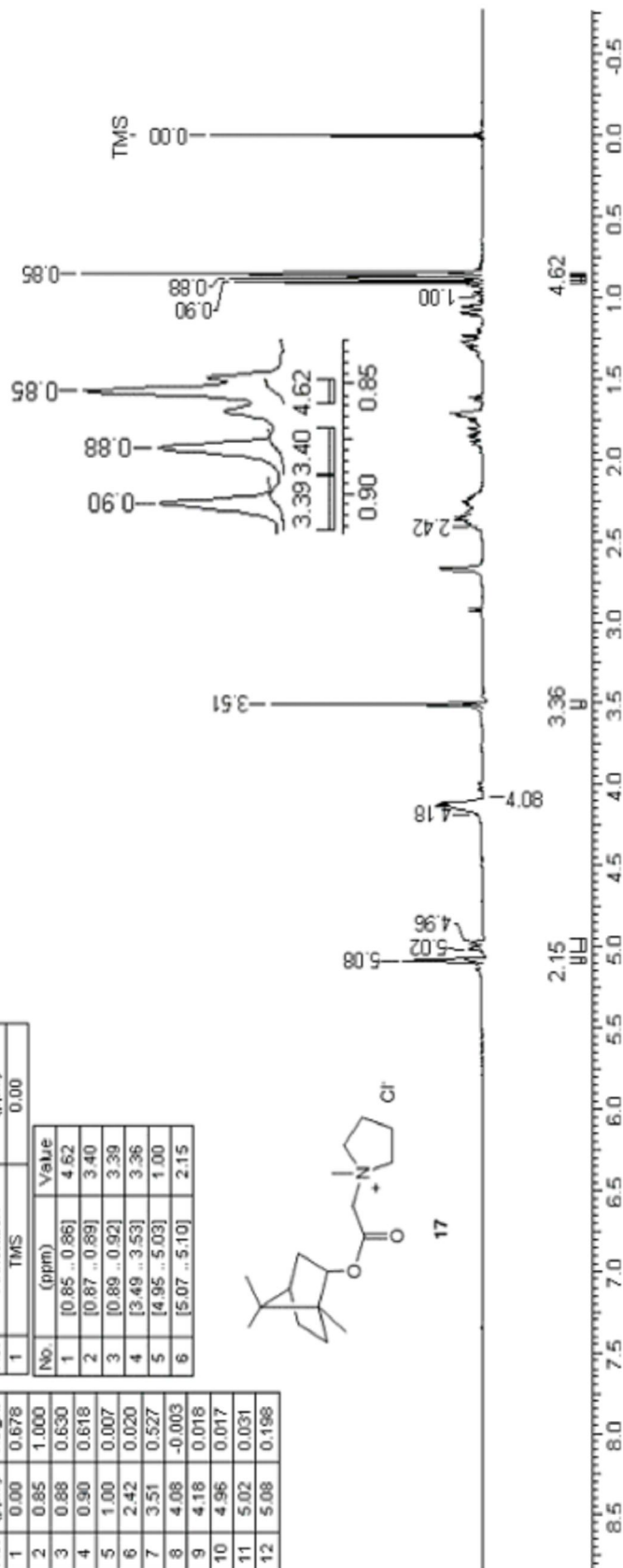
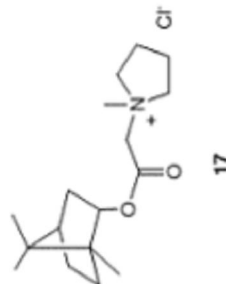


Espectro 57 – RMN ¹H (300 MHz, TMS) COMPOSTO 17

Acquisition Time (sec)	3.6625	Comment	35hrs214	Date	Aug 31 2006	Frequency (MHz)	300.07
Mixtures	1H	Number of Transients	8	Original Points Count	10073	Sweep Width (Hz)	2750.28
Temperature (grad C)	29.000			Points Count	15394	Solvent	CDCl3

19 Jul 2007

No.	(ppm)	Height	No.	Annotation	(ppm)
1	0.00	0.678	1	TMS	0.00
2	0.85	1.000	No.		Value
3	0.88	0.630	1	[0.85 .. 0.86]	4.62
4	0.90	0.618	2	[0.87 .. 0.89]	3.40
5	1.00	0.007	3	[0.89 .. 0.92]	3.39
6	2.42	0.020	4	[3.49 .. 3.53]	3.36
7	3.51	0.527	5	[4.95 .. 5.03]	1.00
8	4.08	-0.003	6	[5.07 .. 5.10]	2.15
9	4.18	0.018			
10	4.96	0.017			
11	5.02	0.031			
12	5.08	0.198			



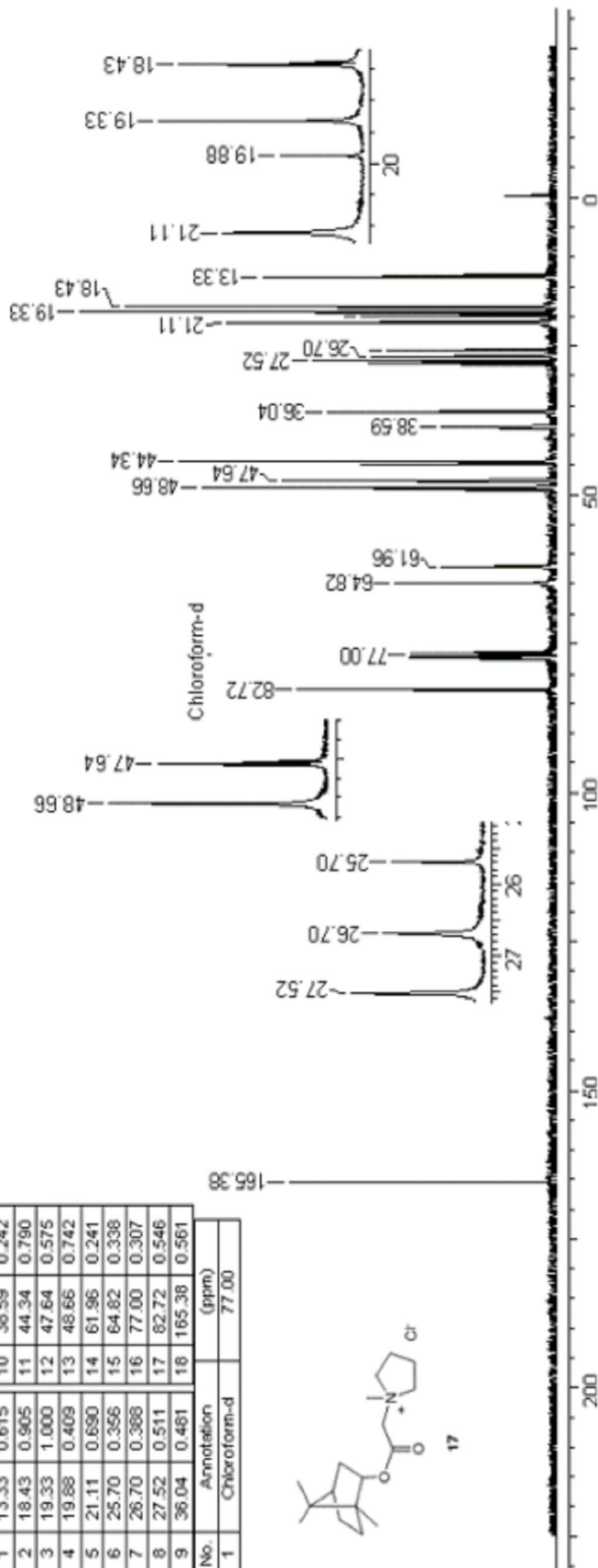
Espectro 58 – RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) COMPOSTO 17

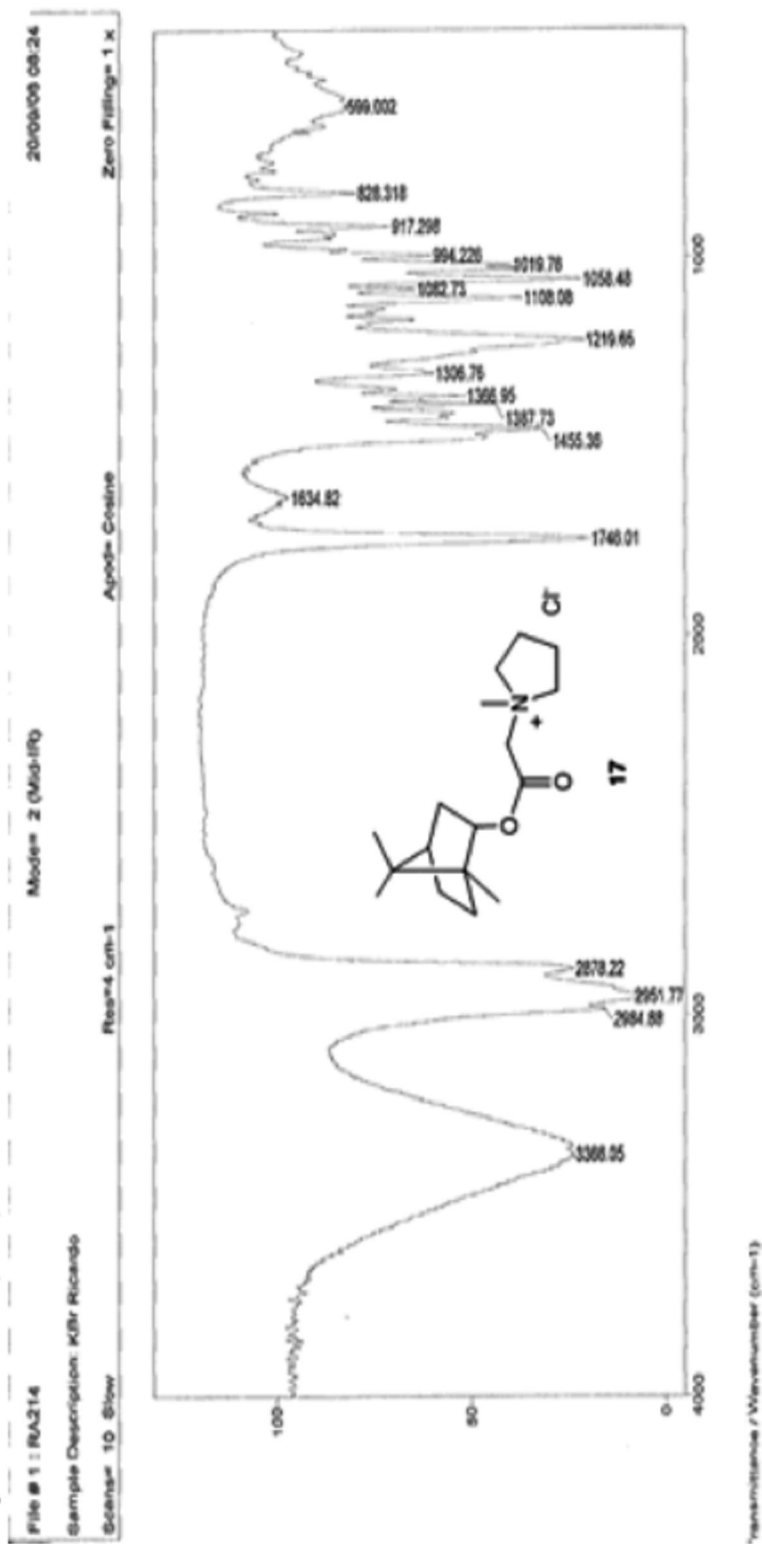
19 Jul 2007

Acquisition Time (sec)	1.7225	Comment	35cmx214	Date	Aug 31 2006
Frequency (MHz)	75.46	Nucleus	¹³ C	Original Points Count	325000
Solvent	CDCl ₃	Sweep Width (Hz)	18887.92	Temperature (grad C)	27.000
				Points Count	32768

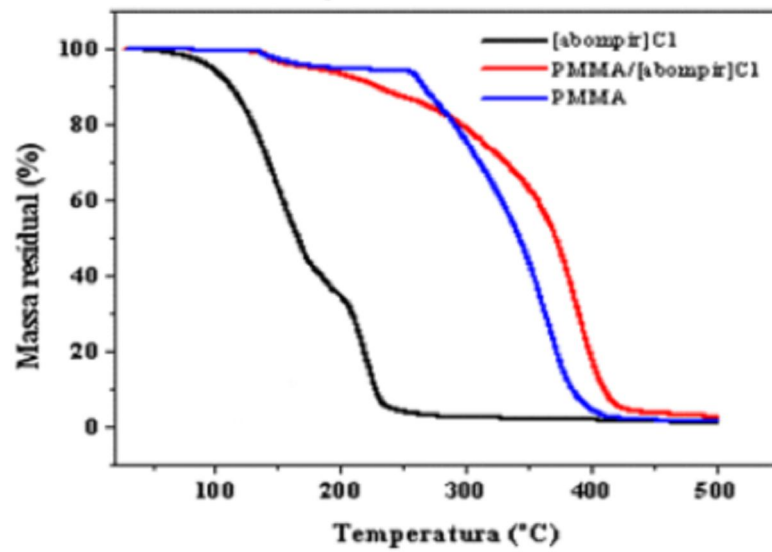
No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height
1	13.33	0.615	10	38.59	0.242
2	18.43	0.905	11	44.34	0.790
3	19.33	1.000	12	47.64	0.575
4	19.88	0.409	13	48.66	0.742
5	21.11	0.690	14	61.96	0.241
6	25.70	0.366	15	64.82	0.338
7	26.70	0.368	16	77.00	0.307
8	27.52	0.511	17	82.72	0.546
9	36.04	0.481	18	165.38	0.561

No.	Annotation	(ppm)
1	Chloroform-d	77.00



Espectro 59 – IV (KBr) COMPOSTO 17

Espectro 60 – Termograma (TG/PMAM) COMPOSTO 17

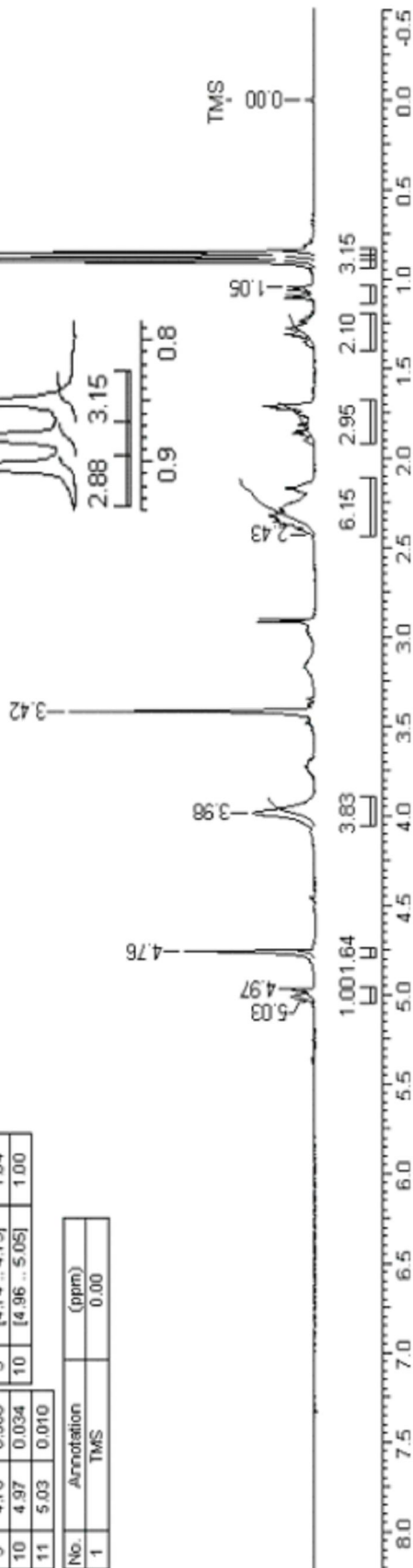
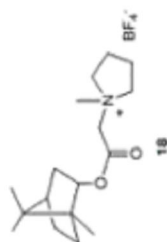


Espectro 61 – RMN ¹H (300 MHz, TMS) COMPOSTO 18

19 Jul 2007

Acquisition Time (sec)	1.9735	Comment	21FRA236	Date	May/22/2007
Frequency (MHz)	300.07	Nucleus	¹ H	Original Points Count	4924
Solvent	CDCl ₃	Sweep Width (Hz)	2495.01	Points Count	8192
				Temperature (grad C)	3.000
				Number of Transients	16

No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Value
1	0.00	0.022	1	[0.83 .. 0.87]	3.15
2	0.85	1.000	2	[0.87 .. 0.89]	2.90
3	0.88	0.895	3	[0.90 .. 0.94]	2.88
4	0.90	0.877	4	[1.04 .. 1.13]	0.98
5	1.05	0.061	5	[1.19 .. 1.40]	2.10
6	2.43	0.007	6	[1.68 .. 1.92]	2.95
7	3.42	0.567	7	[2.11 .. 2.44]	6.15
8	3.98	0.143	8	[3.89 .. 4.06]	3.83
9	4.76	0.300	9	[4.74 .. 4.79]	1.64
10	4.97	0.034	10	[4.96 .. 5.05]	1.00
11	5.03	0.010			



No.	Annotation	(ppm)
1	TMS	0.00

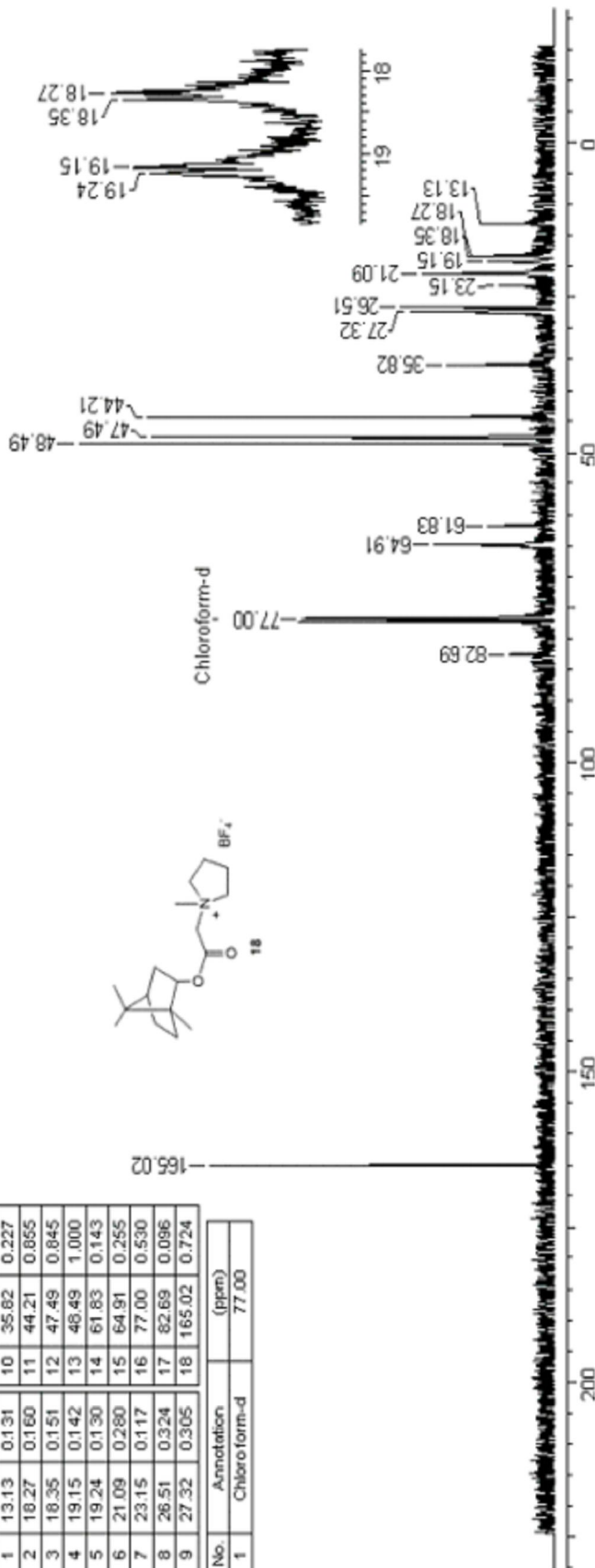
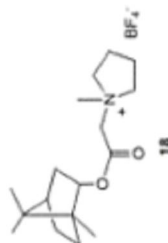
Espectro 62 – RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) COMPOSTO 18

19 Jul 2007

Acquis Run Time (sec)	1.3005	Comment	21GR.A236	Date	Mar 22 2007
Frequency (MHz)	75.46	Nucleus	¹³ C	Original Points Count	23950
Solvent	CDCl ₃	Sweep Width (Hz)	18115.94	Temperature (Grad C)	3.000
				Points Count	32768

No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height
1	13.13	0.131	10	35.82	0.227
2	18.27	0.160	11	44.21	0.855
3	18.35	0.151	12	47.49	0.845
4	19.15	0.142	13	48.49	1.000
5	19.24	0.130	14	61.83	0.143
6	21.09	0.280	15	64.91	0.255
7	23.15	0.117	16	77.00	0.530
8	26.51	0.324	17	82.69	0.096
9	27.32	0.305	18	165.02	0.724

No.	Annotation	(ppm)
1	Chloroform-d	77.00



Espectro 63 – IV (KBr) COMPOSTO 18

File # 1 : RA221

Model= 2 (Mid-IR)

20/08/03 08:44

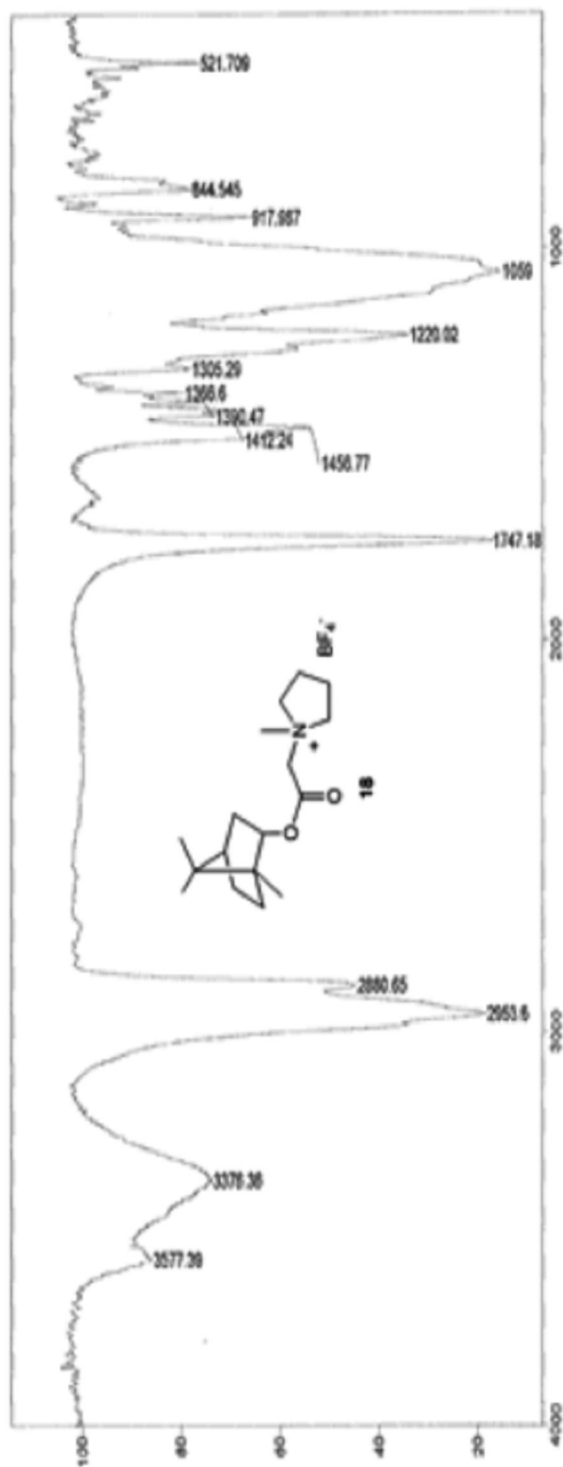
Sample Description: KBr/Ricardo

Scan# 10 Slow

Res# 4 cm-1

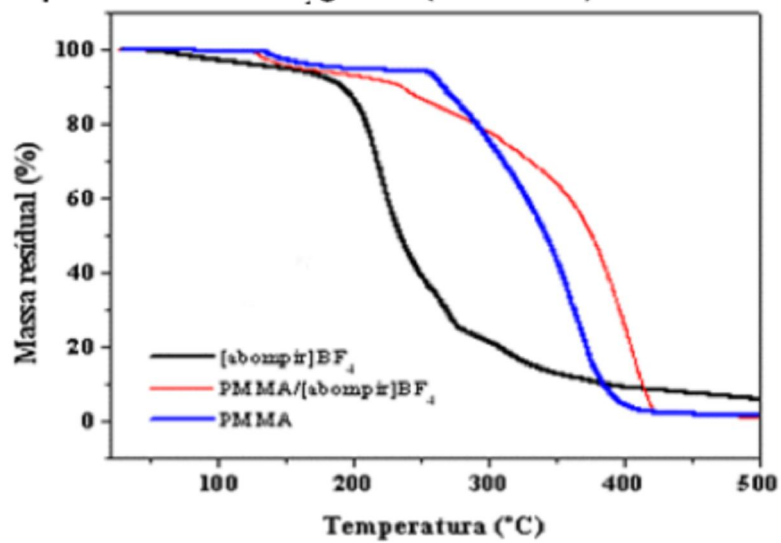
Apod= Cosine

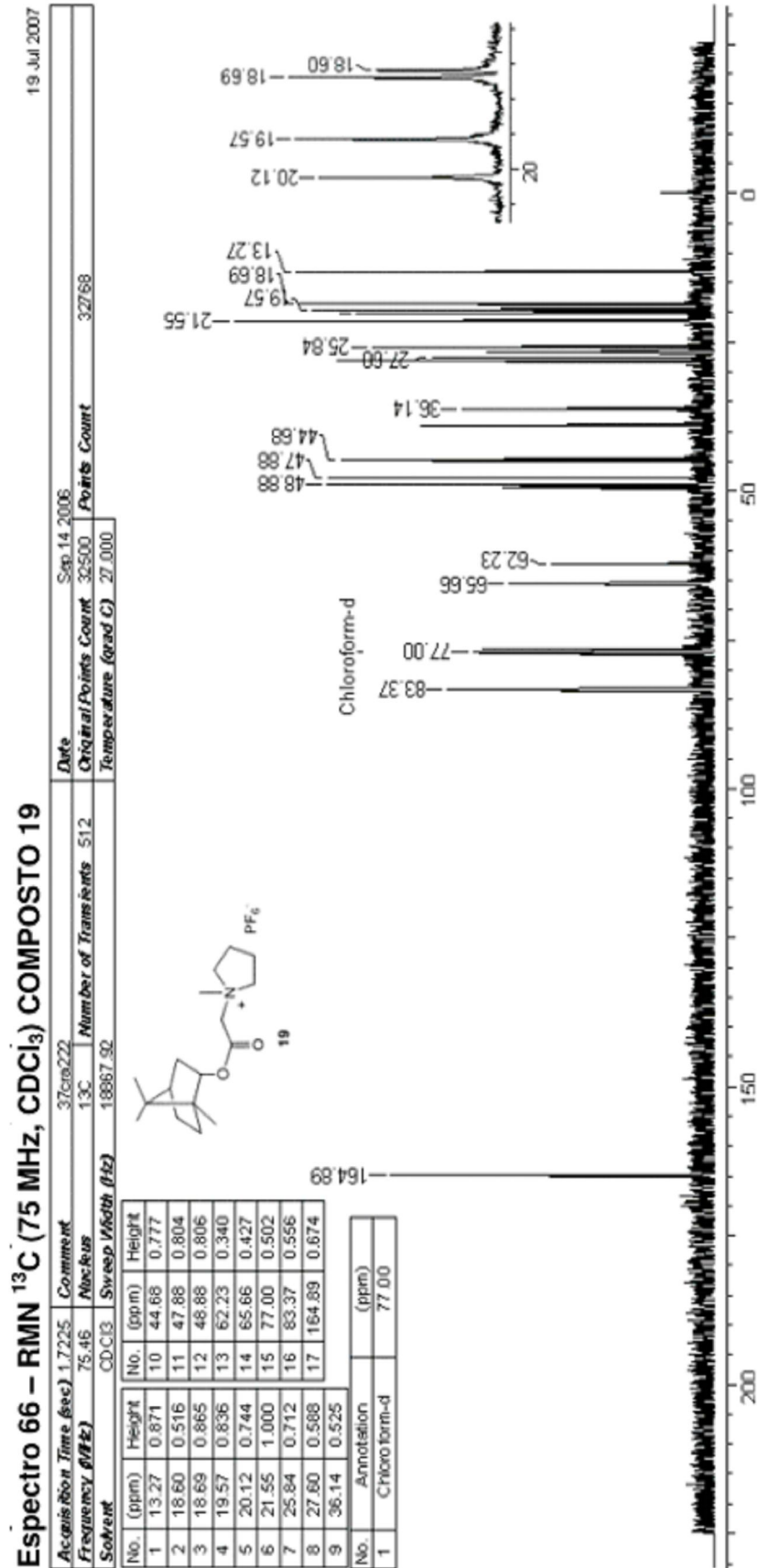
Zero Filling= 1 K



Transmittance / Wavenumber (cm-1)

Espectro 64 – Termograma (TG/PMAM) COMPOSTO 18





Espectro 67 – IV (KBr) COMPOSTO 19

File # 1 : RA222

Mode# 2 (Mid-IR)

20/09/08 08:30

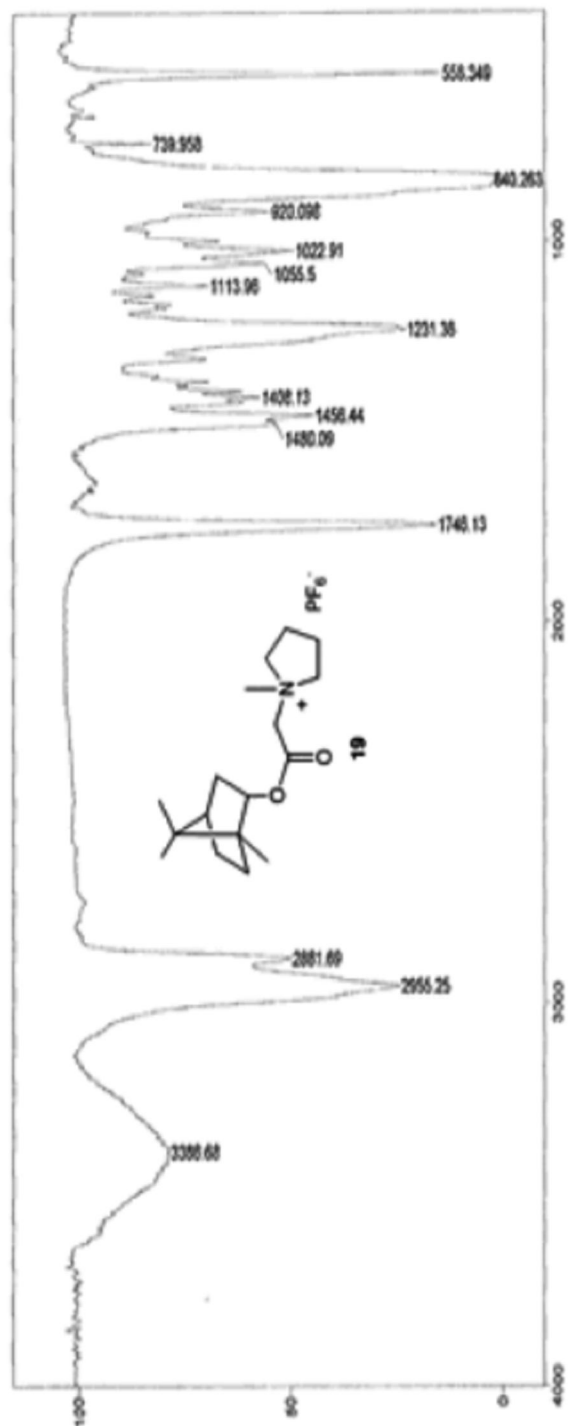
Sample Description: KBr Ricordo

Scan# 10 Slow

Res#4 cm-1

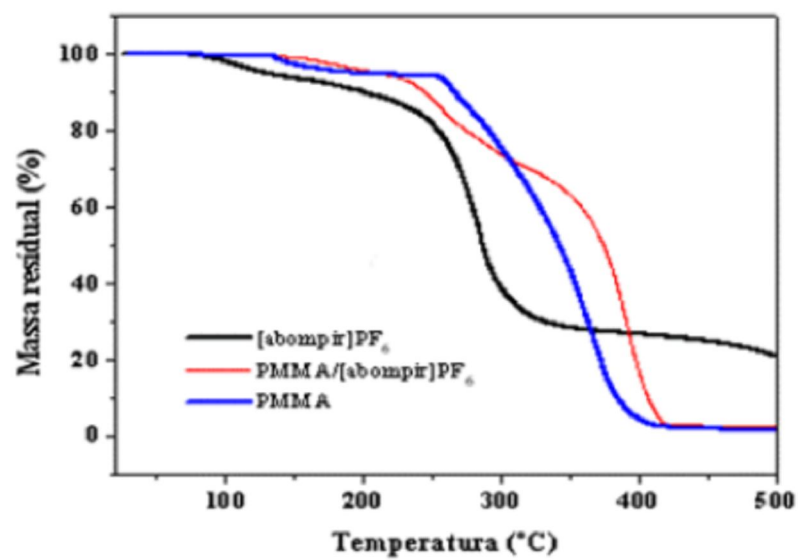
Apodiz Cosine

Zero Filling# 1 X



Transmittance / Wavenumber (cm-1)

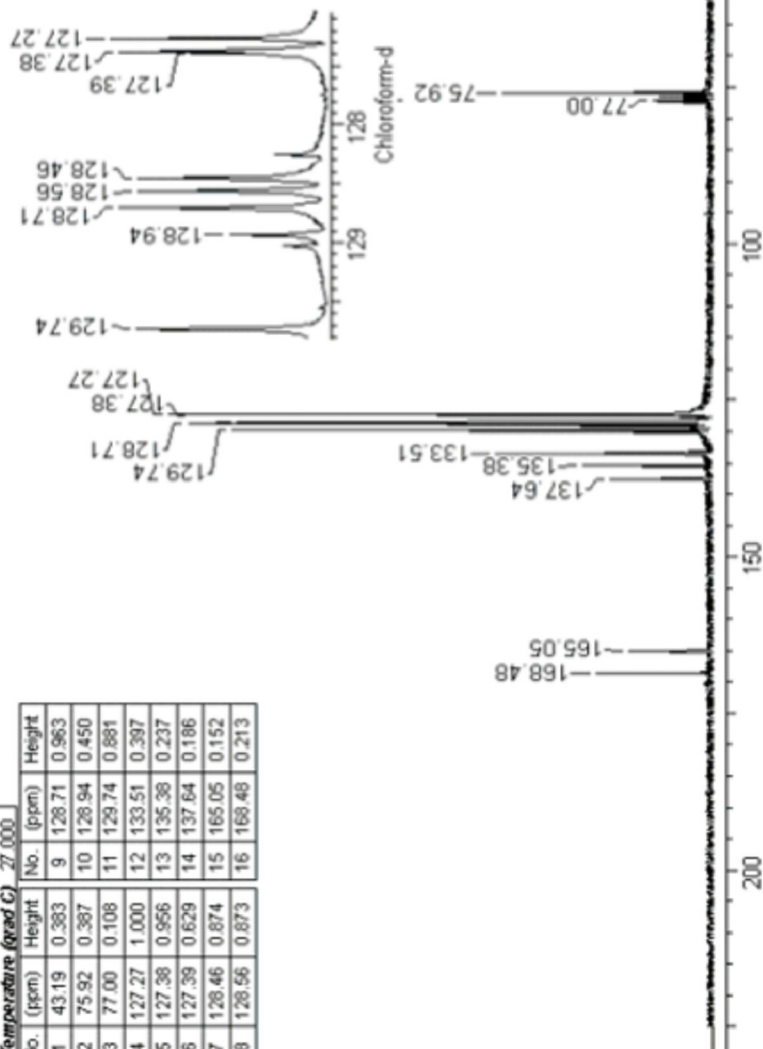
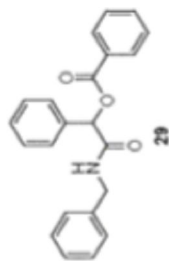
Espectro 68 – Termograma (TG/PMAM) COMPOSTO 19



Espectro 70 – RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) COMPOSTO 29

Acquisition Time (sec)	1.7225	Comment	22cm1039	Date	May 25 2004	Frequency (MHz)	75.46
Mixers	¹³ C	Number of Transients	512	Points Count	32788	Sweep Width (Hz)	18867.92
Temperature (grad C)	27.000	Original Points Count	32500	Solvent	CDCl ₃		

no.	Height	No. (ppm)	Height
1	0.383	9	128.71
2	0.387	10	128.94
3	0.108	11	129.74
4	1.000	12	133.51
5	0.956	13	135.38
6	0.629	14	137.64
7	0.874	15	165.05
8	0.873	16	168.48



Espectro 71 – IV (KBr) COMPOSTO 29

File # 2 : RA-259

M/ode = 2 (Mid-IR)

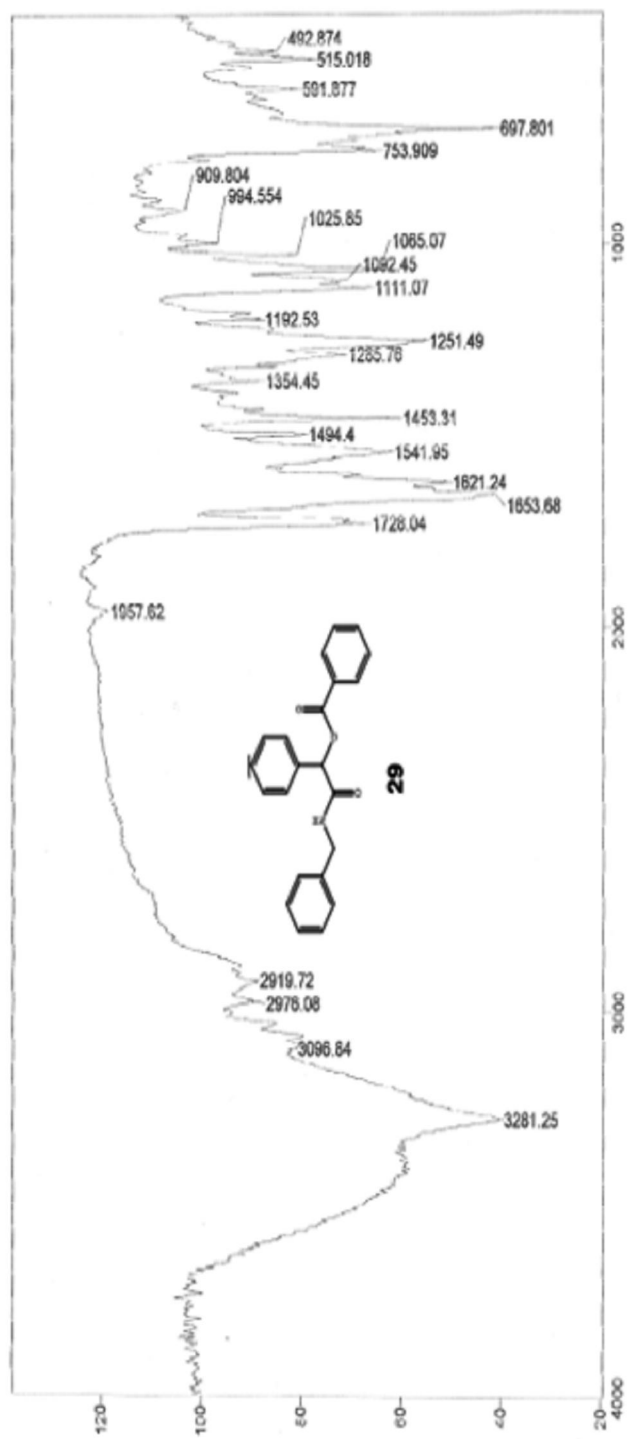
18/06/07 15:59

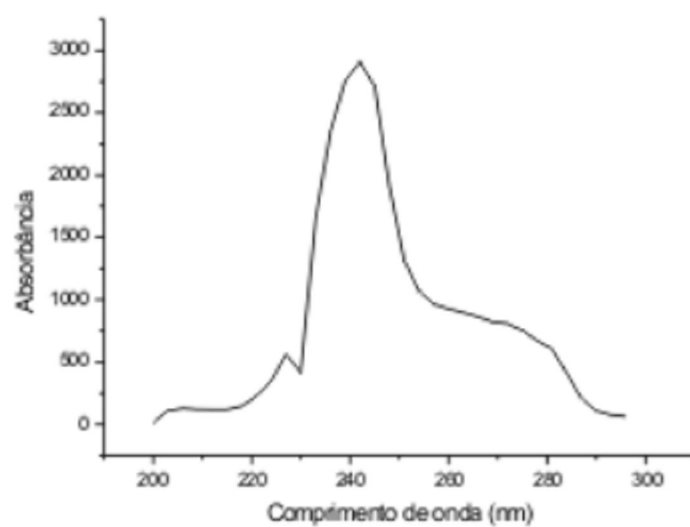
Sample Description: KBr

Scans = 10

Res = 4 cm-1 21 scans/min

Apod = Cosine



Espectro 72 – UV (200-300 nm) COMPOSTO 29

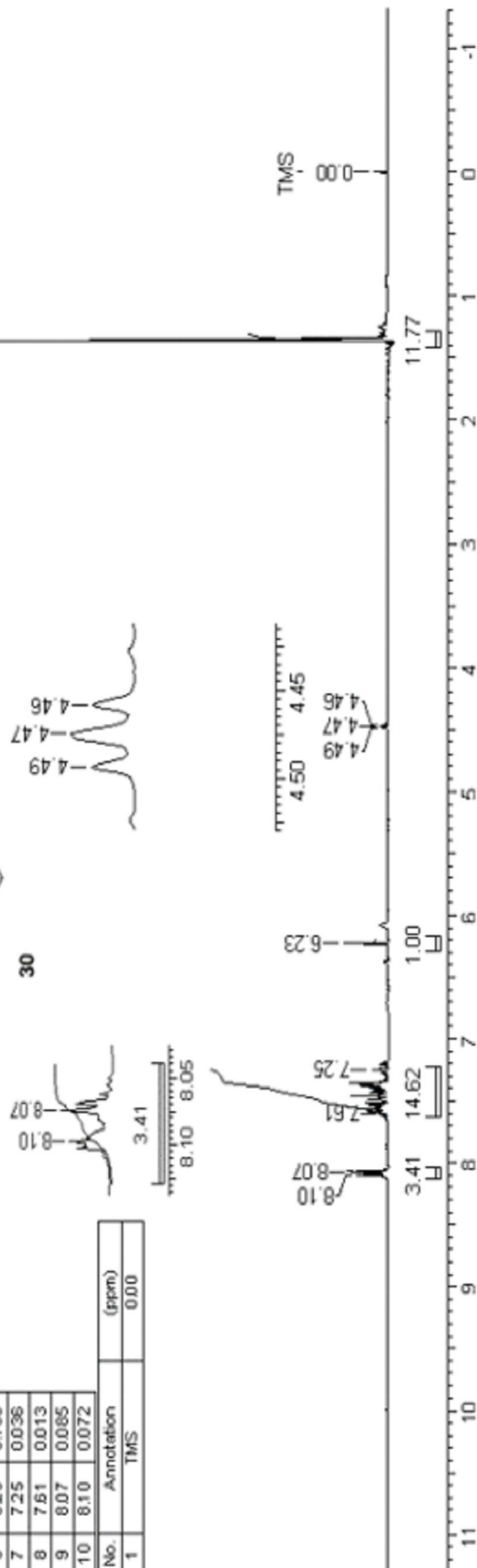
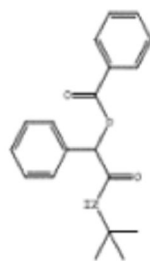
Espectro 73 – RMN ¹H (300 MHz, TMS) COMPOSTO 30

19 Jul 2007

Acquisition Time (sec)	1.9043	Comment	14hrs260B	Date	Apr. 3 2007
Frequency (MHz)	300.07	Nucleus	¹ H	Original Points Count	7154
Solvent	CDCl ₃	Sweep Width (Hz)	3602.31	Temperature (grad C)	3.000
		Number of Transients	8	Points Count	8192

No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Value
1	0.00	0.029	1	[1.29 .. 1.42]	11.77
2	1.36	1.000	2	[6.18 .. 6.29]	1.00
3	4.46	0.011	3	[7.23 .. 7.63]	14.62
4	4.47	0.016	4	[8.04 .. 8.13]	3.41

No.	(ppm)	Annotation	(ppm)
1	0.00	TMS	0.00



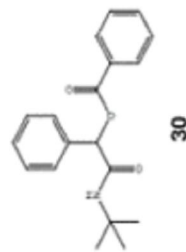
Espectro 74 – RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) COMPOSTO 30

19 Jul 2007

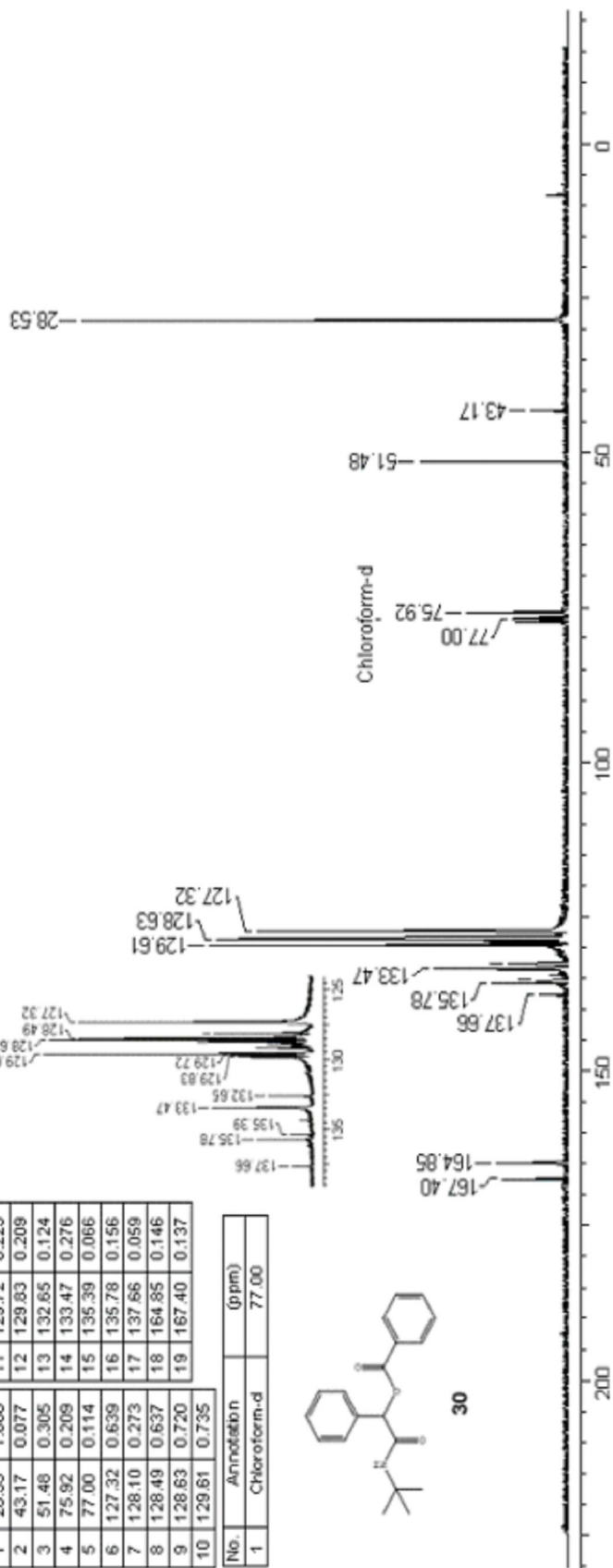
Acquisition Time (sec)	1.3005	Comment	156R2080A	Date	Apr 11 2007
Frequency (MHz)	75.46	Nucleus	¹³ C	Original Points Count	23590
Solvent	CDCl ₃	Sweep Width (Hz)	18115.94	Temperature (Grad C)	3.000
				Points Count	32768

No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height
1	28.53	1.000	11	129.72	0.225
2	43.17	0.077	12	129.83	0.209
3	51.48	0.305	13	132.65	0.124
4	75.92	0.209	14	133.47	0.276
5	77.00	0.114	15	135.39	0.066
6	127.32	0.639	16	135.78	0.156
7	128.10	0.273	17	137.66	0.059
8	128.49	0.637	18	164.85	0.146
9	128.63	0.720	19	167.40	0.137
10	129.61	0.735			

No.	Annotation	(ppm)
1	Chloroform-d	77.00



30



Espectro 75 – IV (KBr) COMPOSTO 30

: RA260B

Mode = 2 (Mid-IR)

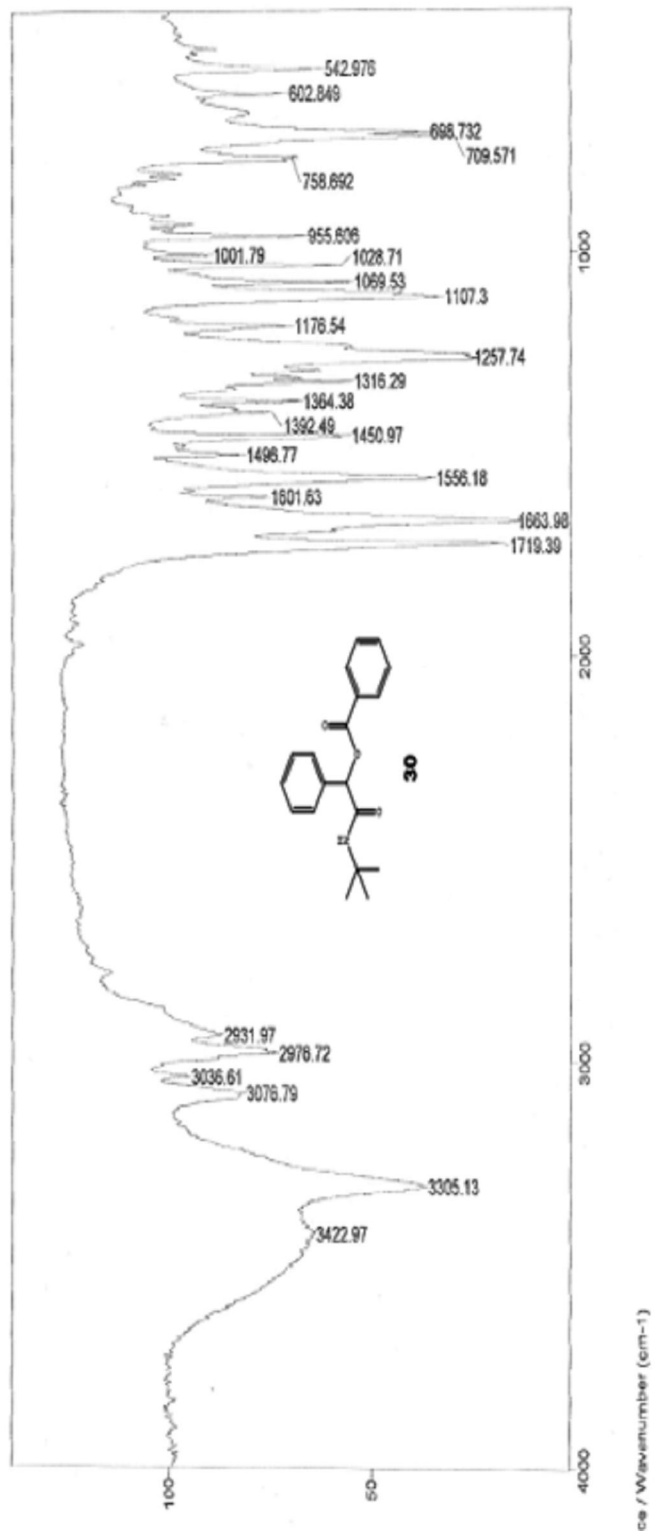
19/06/07 10:54

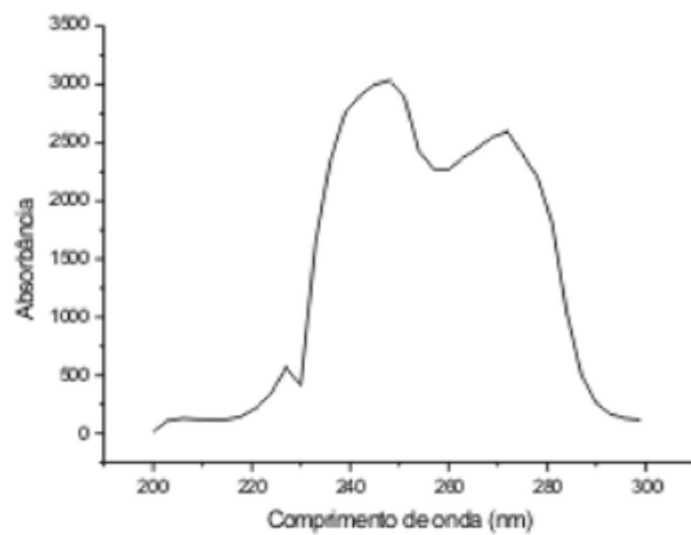
Description: KBr Ricardo

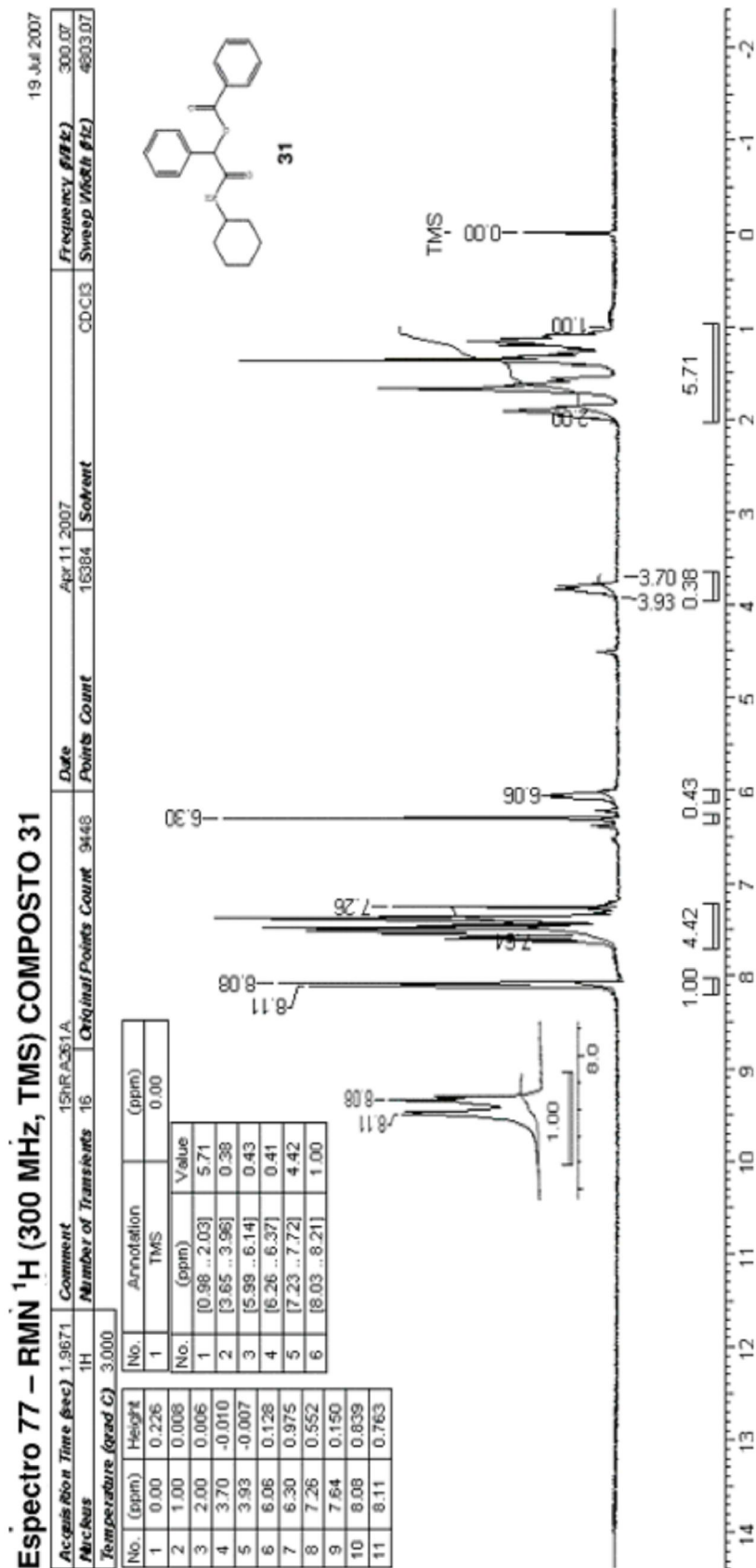
10

Res = 4 cm⁻¹ 21 scans/min

Apod = Cosine



Espectro 76 – UV (200-300 nm) COMPOSTO 30



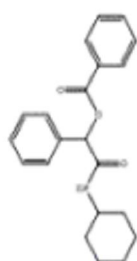
Espectro 78 – RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) COMPOSTO 31

19 Jul 2007

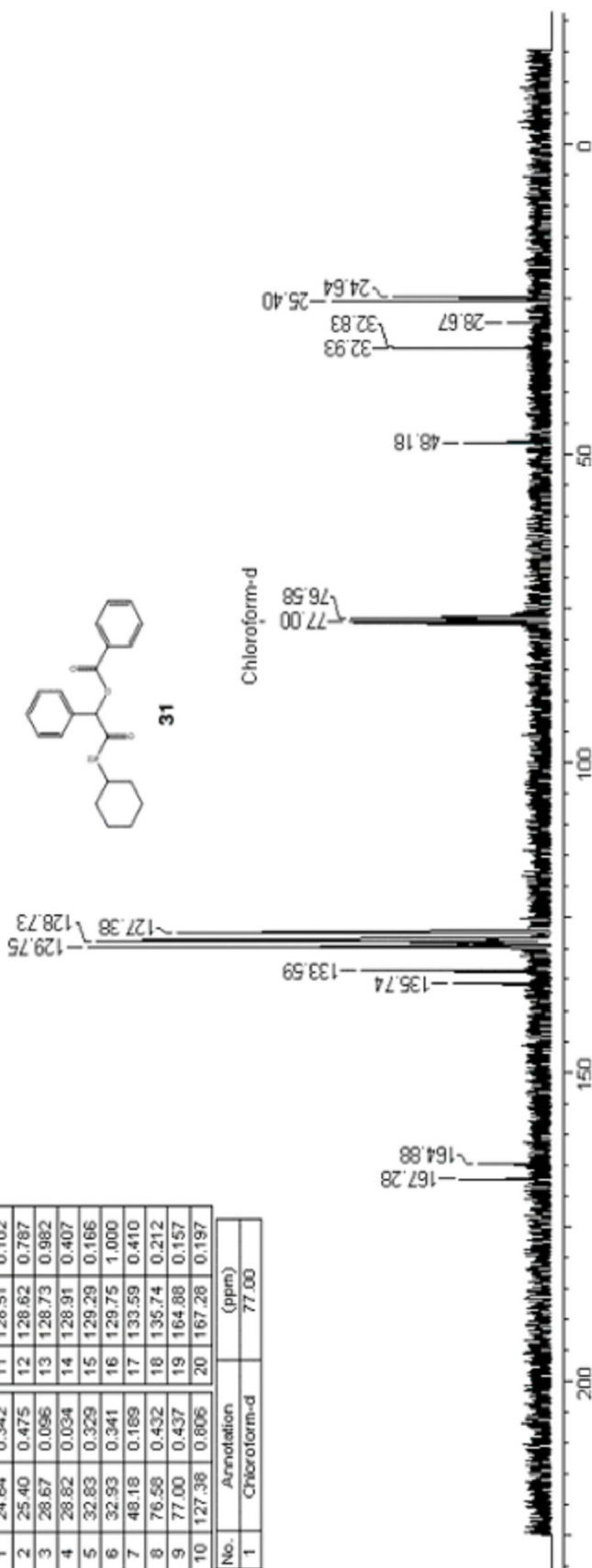
Acquisition Time (sec)	1.3005	Comment	15GR A261 A	Date	Apr 11 2007
Frequency (MHz)	75.46	Nucleus	^{13}C	Original Points Count	23560
Solvent	CDCl_3	Sweep Width (Hz)	18115.94	Temperature (Grad C)	3.000
				Points Count	32766

No.	(ppm)	Height
1	24.64	0.342
2	25.40	0.475
3	28.67	0.096
4	28.82	0.034
5	32.83	0.329
6	32.93	0.341
7	48.18	0.189
8	76.59	0.432
9	77.00	0.437
10	127.36	0.806

No.	(ppm)	Height
11	128.51	0.102
12	128.62	0.787
13	128.73	0.982
14	128.91	0.407
15	129.29	0.166
16	129.75	1.000
17	133.59	0.410
18	135.74	0.212
19	164.88	0.157
20	167.28	0.197



31



Espectro 79 – IV (KBr) COMPOSTO 31

file # 1 : RA261D

Mode = 2 (Mid-IR)

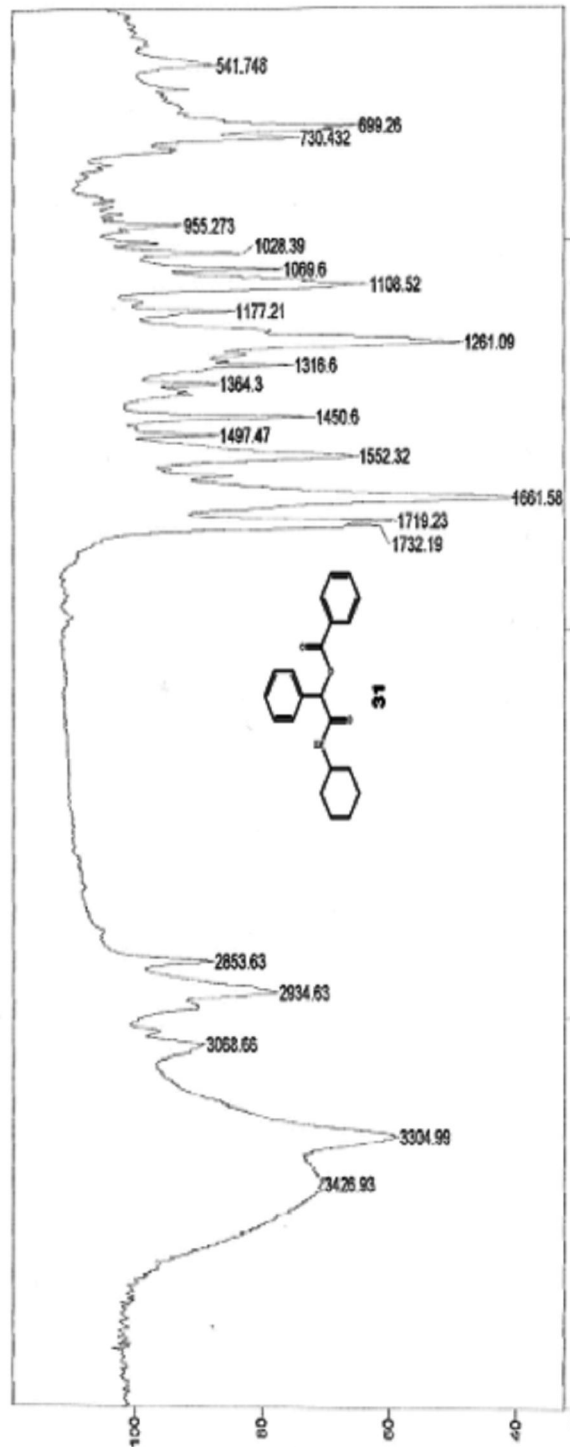
19/06/07 14:12

sample Description: KBr Ricardo

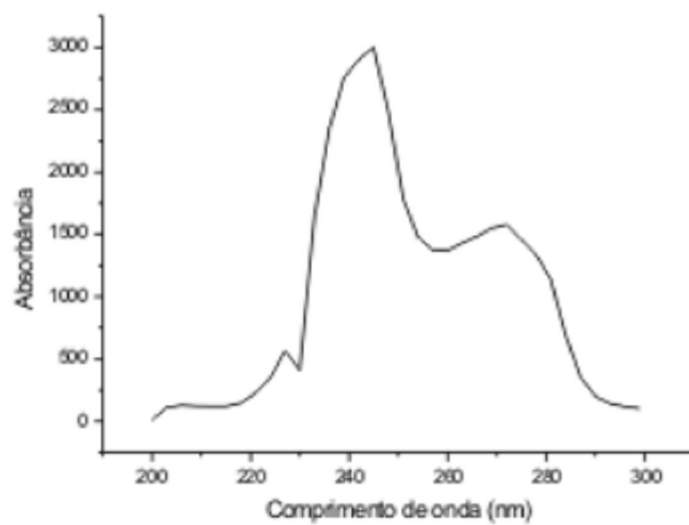
scans = 10

Res = 4 cm-1 21 scans/min

Apod = Cosine



Transmittance / Wavenumber (cm-1)

Espectro 80 – UV (200-300 nm) COMPOSTO 31

Espectro 81 – RMN ¹H (300 MHz, TMS) COMPOSTO 32

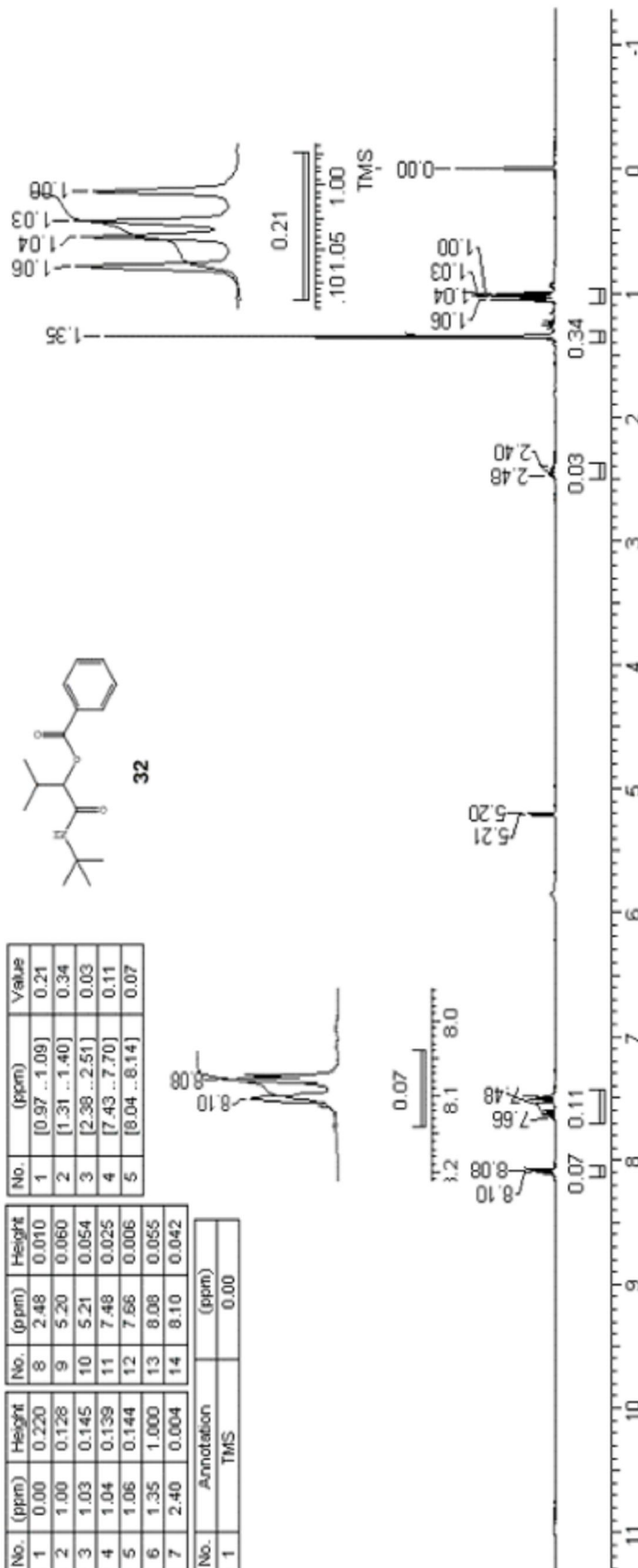
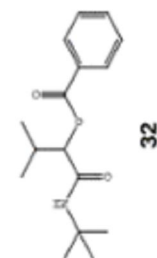
19 Jul 2007

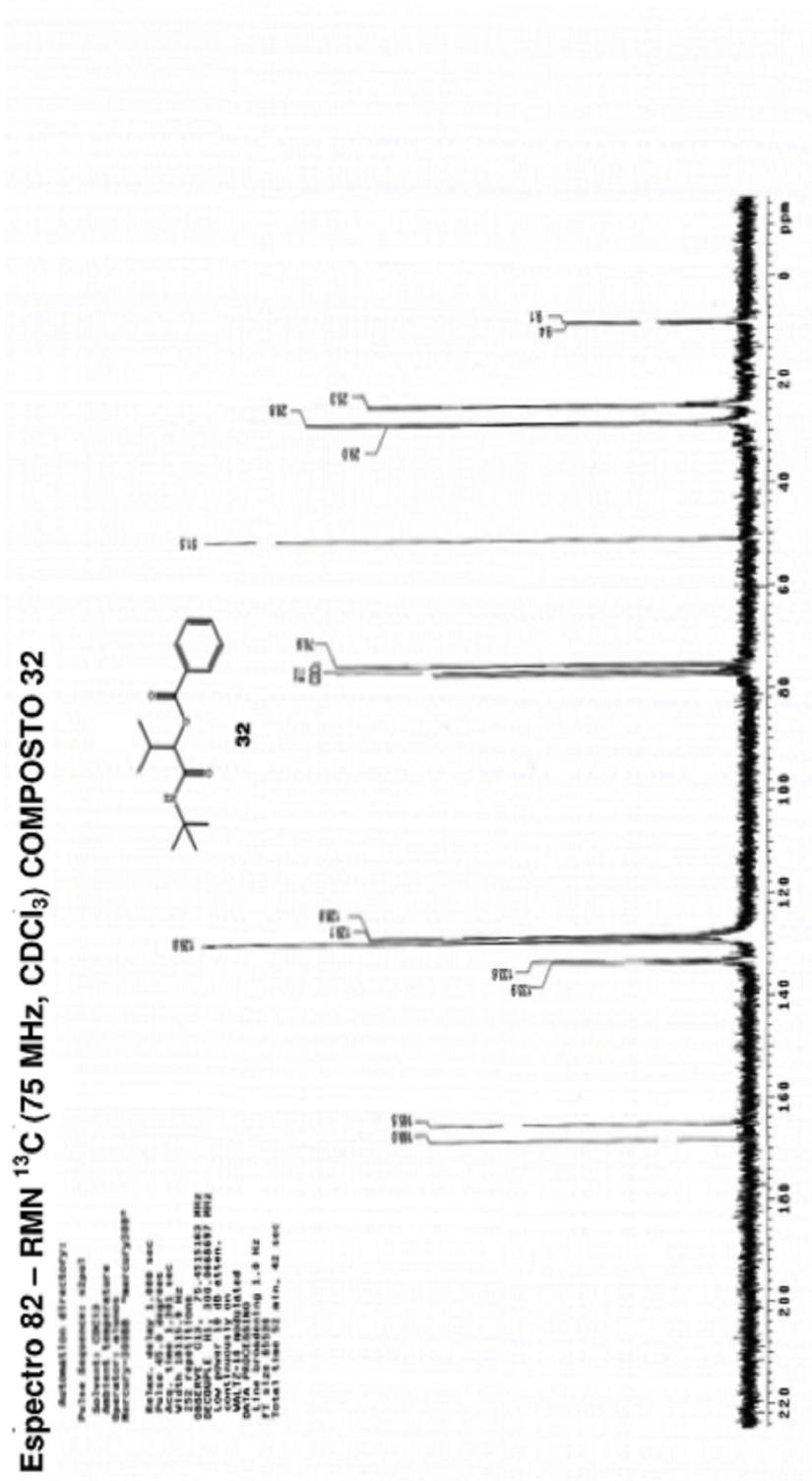
Acquisition Time (sec)	1.9812	Comment	181R_A262D	Date	Apr.17.2007	Frequency (MHz)	300.07
Microwaves	1H	Number of Transients	15	Points Count	8192	Sweep Width (Hz)	3602.31
Temperature (Grad C)	3.000						

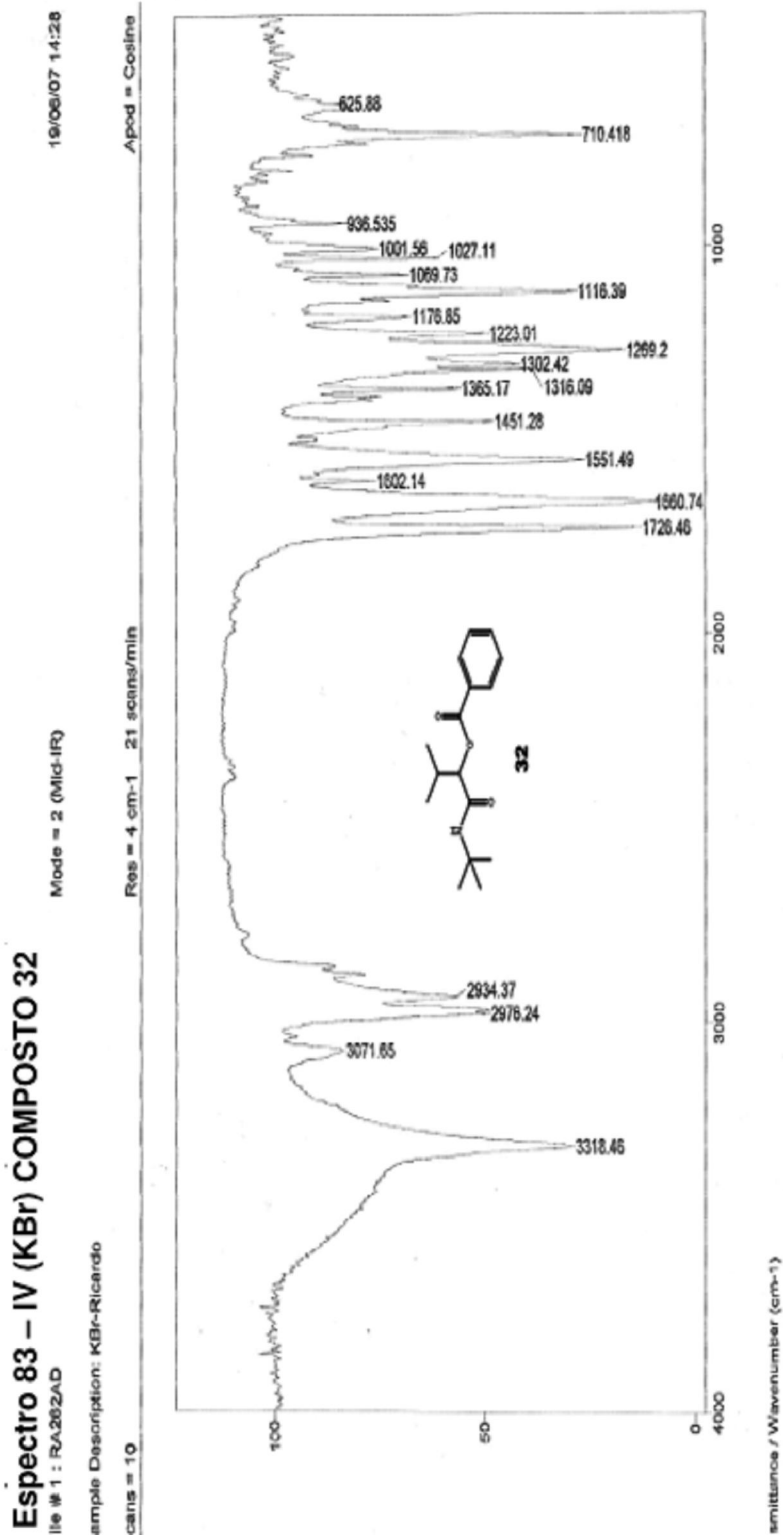
No.	(ppm)	Height	(ppm)	Value
1	[0.97 .. 1.09]	0.010		0.21
2	[1.31 .. 1.40]	0.060		0.34
3	[2.38 .. 2.51]	0.054		0.03
4	[7.43 .. 7.70]	0.025		0.11
5	[8.04 .. 8.14]	0.006		0.07

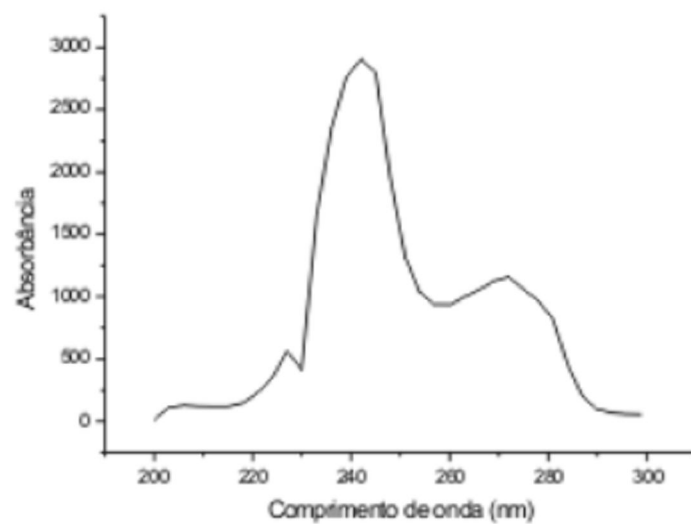
No.	(ppm)	Height	(ppm)	Value
1	0.00	0.220	8	2.48
2	1.00	0.128	9	5.20
3	1.03	0.145	10	5.21
4	1.04	0.139	11	7.48
5	1.06	0.144	12	7.66
6	1.35	1.000	13	8.08
7	2.40	0.004	14	8.10

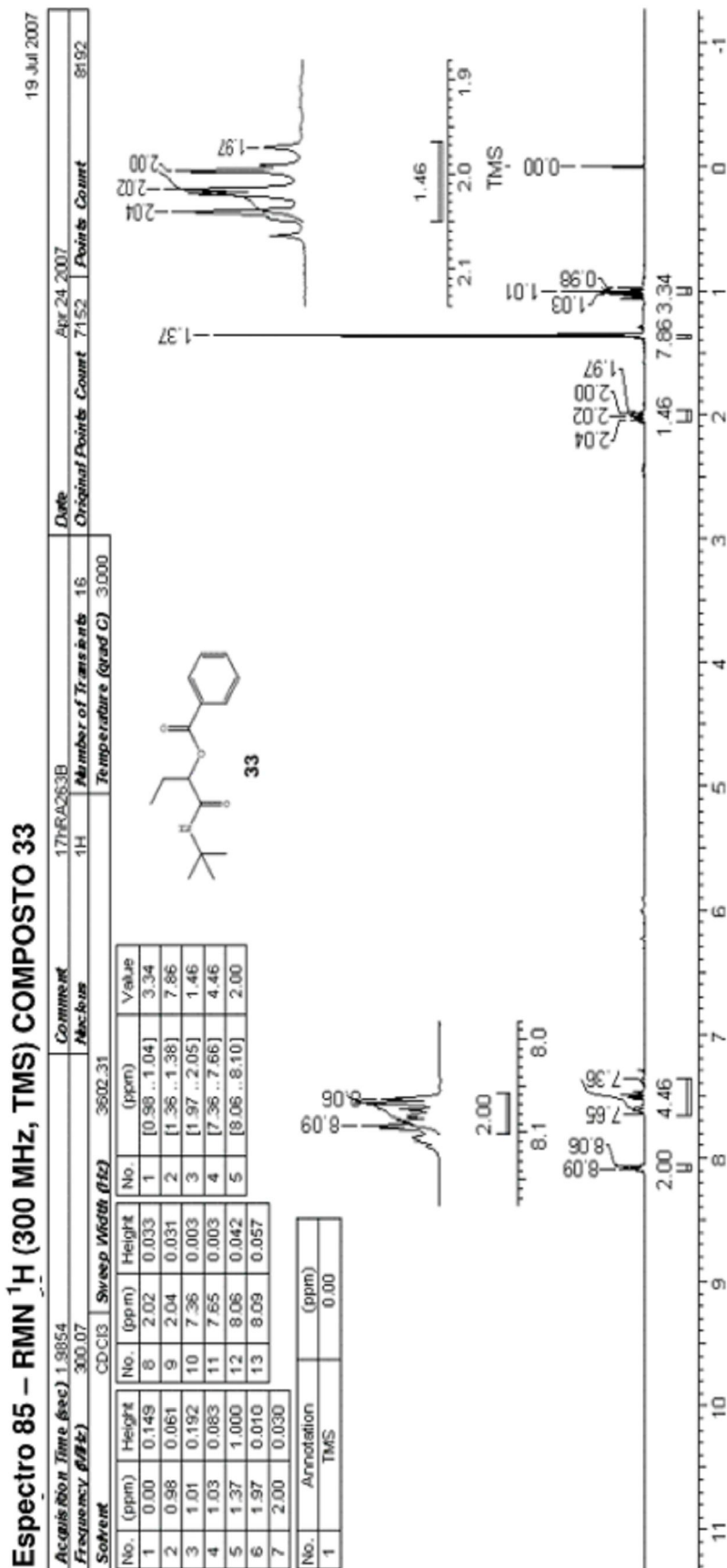
No.	Annotation	(ppm)
1	TMS	0.00







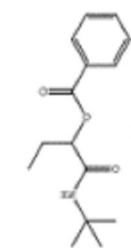
Espectro 84 – UV (200-300 nm) COMPOSTO 32



Espectro 86 – RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) COMPOSTO 33

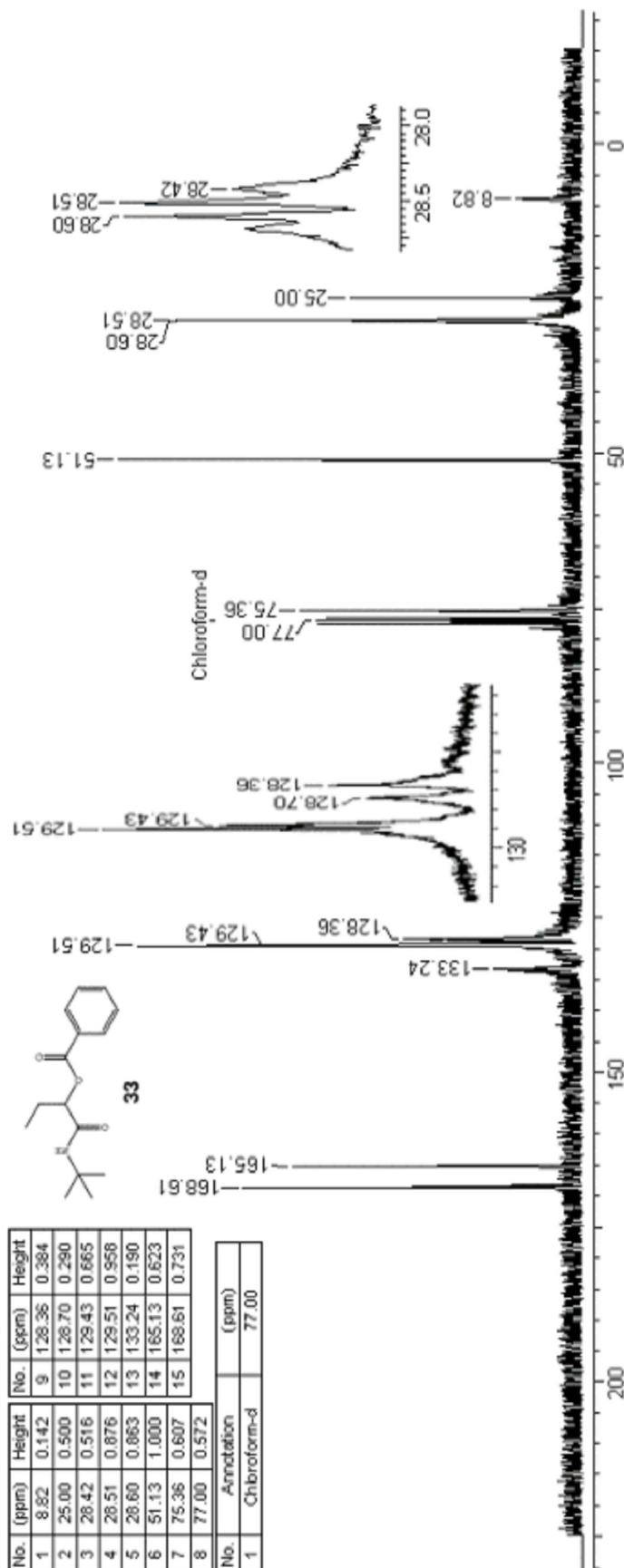
Acquisition Time (sec)	1.3005	Comments	17GR.A253A	Date	Apr 25 2007	Frequency (MHz)	75.46
Nucleus	¹³ C	Number of Transients	1024	Points Count	32768	Sweep Width (Hz)	16115.94
Temperature (grad C)	30.00	Original Points Count	23560	Solvent	CDCl ₃		

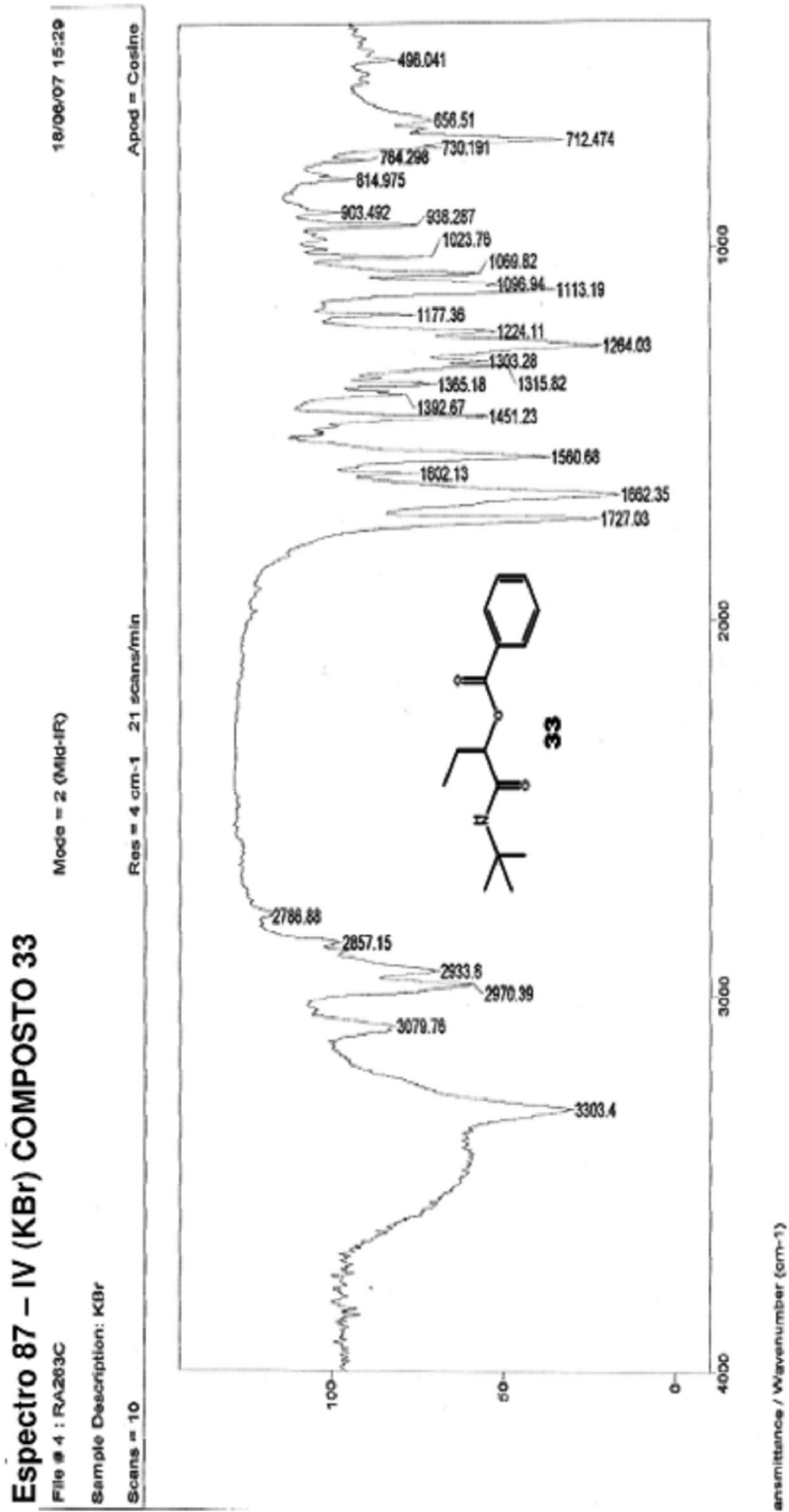
20 Jul 2007

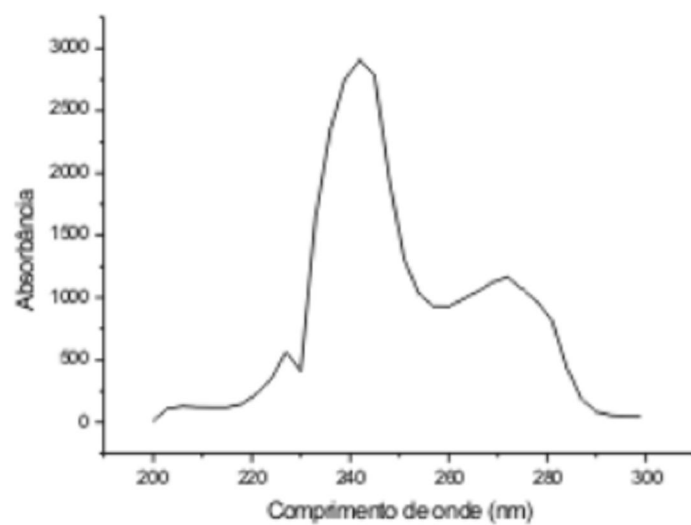


No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height
1	8.82	0.142	9	128.36	0.384
2	25.00	0.500	10	128.70	0.290
3	28.42	0.516	11	129.43	0.665
4	28.51	0.876	12	129.51	0.958
5	28.60	0.863	13	133.24	0.190
6	51.13	1.000	14	165.13	0.623
7	75.36	0.607	15	168.61	0.731
8	77.00	0.572			

No.	Annotation	(ppm)
1	Chloroform-d	77.00





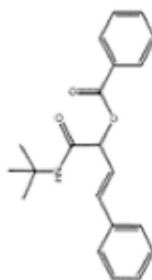
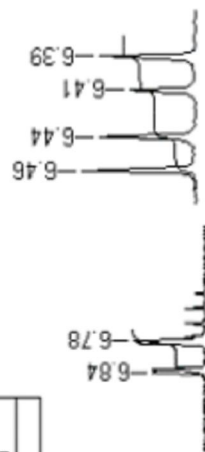
Espectro 88 – UV (200-300 nm) COMPOSTO 33

Espectro 89 – RMN ¹H (300 MHz, TMS) COMPOSTO 34

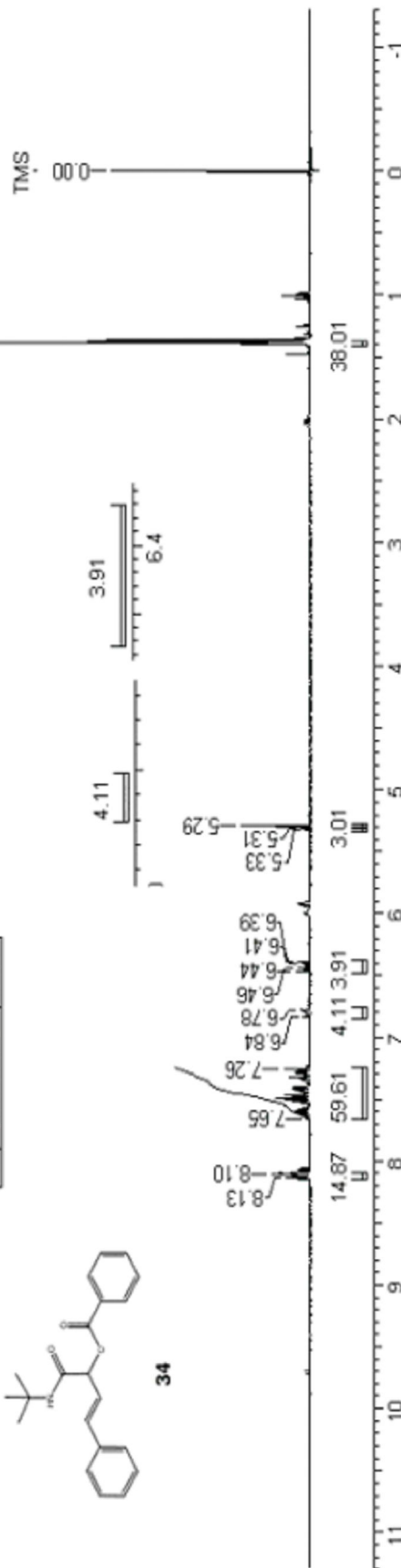
19 Jul 2007

Acquisition Time (sec)	1.9887	Comment	17HR-268C	Date	Apr 24 2007	Frequency (MHz)	300.07
Mixtures	1H	Number of Transients	16	Original Points Count	7164	Solvent	CDCl3
Temperature (grad C)	3.000	No.	Annotation	Points Count	8192	Sweep Width (Hz)	3602.31

No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height	No.	Annotation	(ppm)
1	0.00	0.453	9	6.46	0.032	1	TMS	0.00
2	1.39	1.000	10	6.78	0.021	No.		Value
3	5.29	0.156	11	6.84	0.016	1	[1.37 - 1.41]	36.01
4	5.31	0.020	12	7.26	0.059	2	[5.28 - 5.30]	3.01
5	5.33	0.011	13	7.65	0.006	3	[5.31 - 5.34]	1.00
6	6.39	0.027	14	8.10	0.067	4	[6.37 - 6.47]	3.91
7	6.41	0.019	15	8.13	0.054	5	[6.76 - 6.85]	4.11
8	6.44	0.027				6	[7.24 - 7.67]	59.61
						7	[8.09 - 8.15]	14.87



34

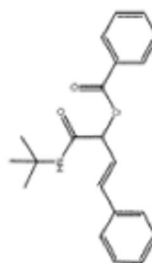


Espectro 90 – RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) COMPOSTO 34

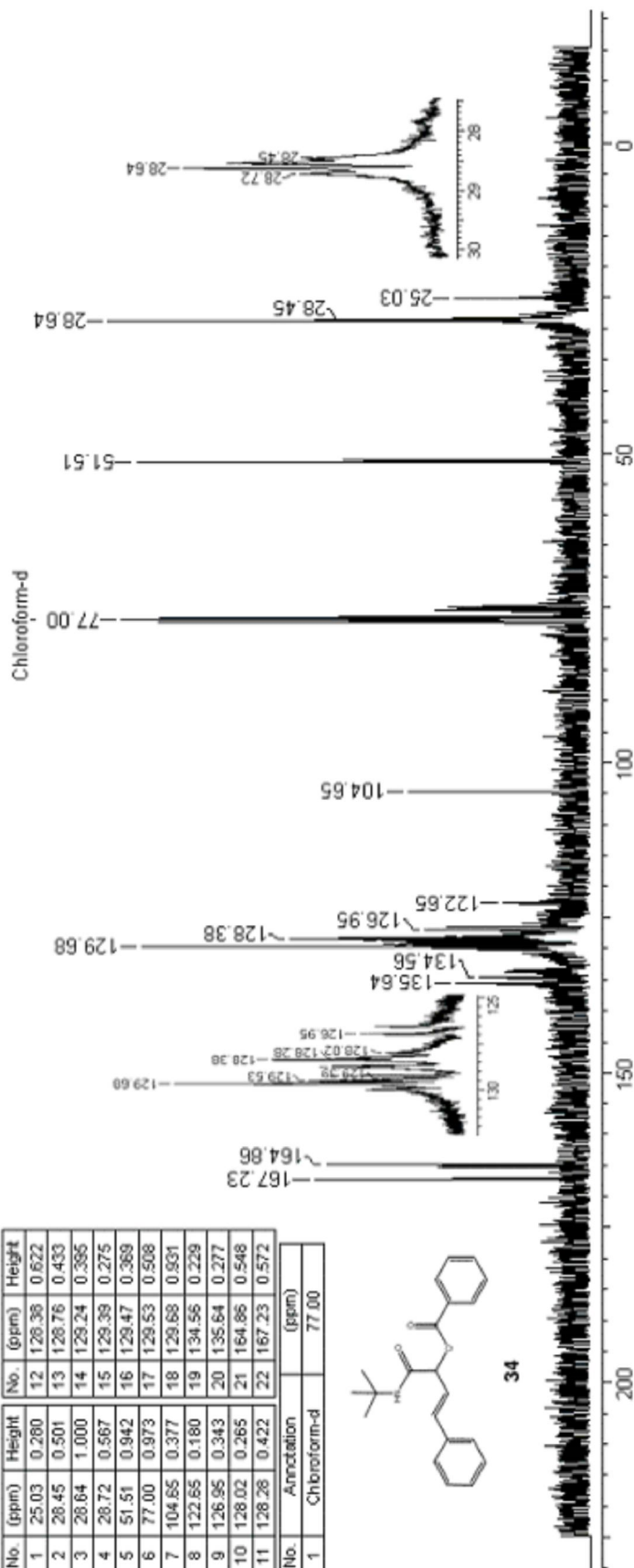
Acquisition Time (sec)	1.3005	Comment	17cRA266A	Date	Apr.25.2007	Frequency (MHz)	75.46
Mixing	¹³ C	Number of Transients	1024	Original Points Count	23560	Points Count	18115.94
Temperature (grad C)	30.00			Solvent	CDCl ₃	Sweep Width (Hz)	

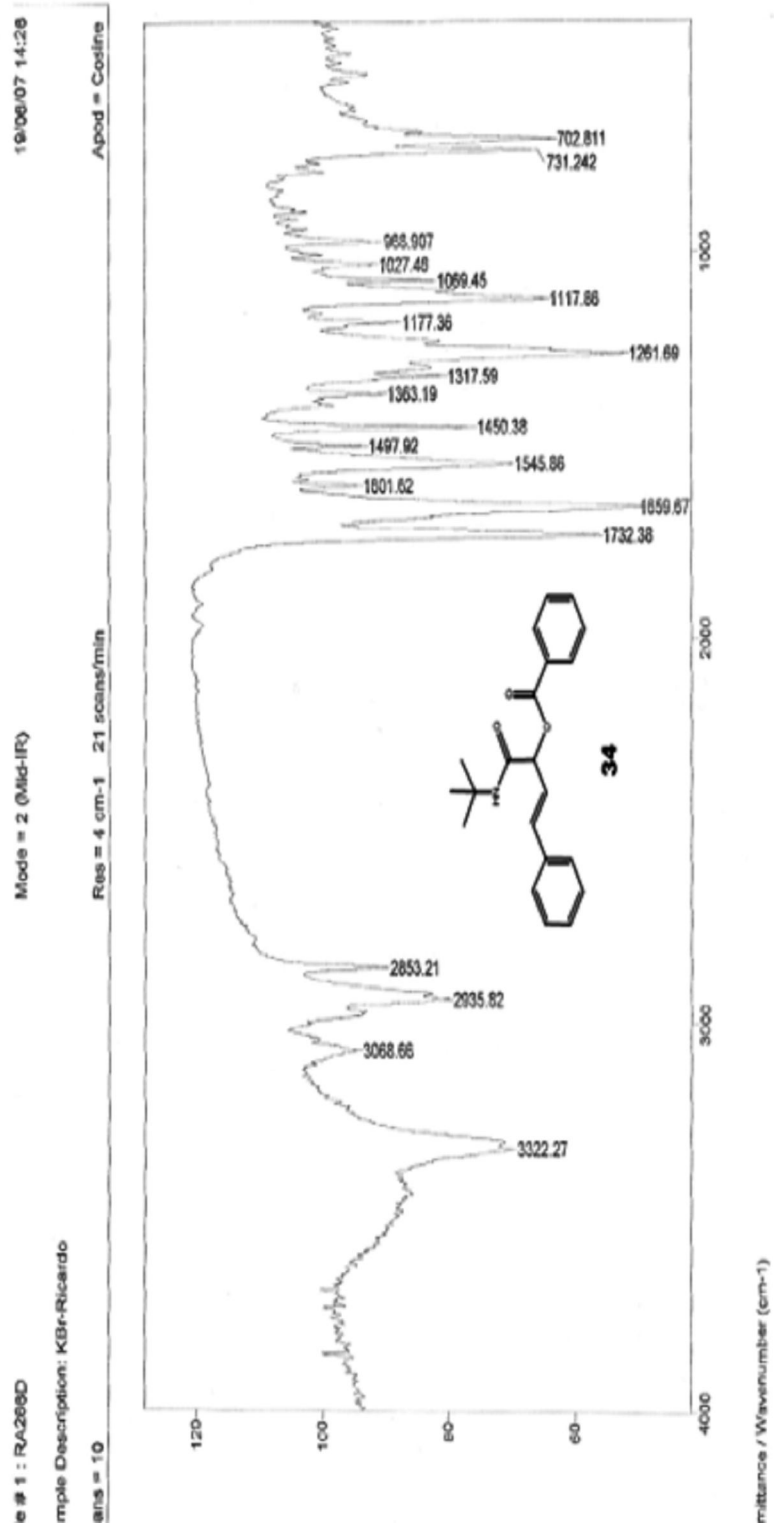
No.	(ppm)	Height	No.	(ppm)	Height
1	25.03	0.280	12	128.36	0.622
2	28.45	0.501	13	128.76	0.433
3	28.64	1.000	14	129.24	0.395
4	28.72	0.567	15	129.39	0.275
5	51.51	0.942	16	129.47	0.369
6	77.00	0.373	17	129.53	0.508
7	104.65	0.377	18	129.68	0.931
8	122.65	0.180	19	134.56	0.229
9	126.95	0.343	20	135.64	0.277
10	128.02	0.265	21	164.86	0.548
11	128.26	0.422	22	167.23	0.572

No.	Annotation	(ppm)
1	Chloroform-d	77.00



34



Espectro 91 – IV (KBr) COMPOSTO 34

Espectro 92 – UV (200-300 nm) COMPOSTO 34