

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

**NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS SULFURADOS DERIVADOS DO
CÁTION IMIDAZÓLIO: SÍNTESE E APLICAÇÃO COMO LIGANTES
EM COMPLEXOS METÁLICOS**

Gabriela Inês Matiello

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre
Junho, 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

GABRIELA INÊS MATIELLO

**NOVOS LÍQUIDOS IÔNICOS SULFURADOS DERIVADOS DO
CÁTION IMIDAZÓLIO: SÍNTESE E APLICAÇÃO COMO
LIGANTES EM COMPLEXOS METÁLICOS**

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

Prof. Dr. Günter Ebeling
Orientador

Porto Alegre
Junho, 2014

A presente dissertação foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre abril de 2012 e maio de 2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Günter Ebeling. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang
DQ-UFSM

Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider
IQ-UFRGS

Prof. Dr. Ricardo Gomes da Rosa
IQ-UFRGS

Prof. Dr. Günter Ebeling
Orientador

Gabriela Inês Matiello

"Um cientista em seu laboratório não é um mero técnico: é também uma criança que confronta os fenômenos naturais que o impressionam como faziam os contos de fada."

Marie Skłodowska Curie

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, professor Dr. Günter Ebeling, por todos os ensinamentos e pela confiança depositada em mim e no meu trabalho, e também agradeço ao professor Dr. Jairton Dupont, por ambos terem me oportunizado participar do Laboratório de Catálise Molecular.

Aos colegas do Laboratório de Catálise Molecular, a todo o auxílio de uma forma ou de outra, e por tudo o que vivenciamos durante a minha Iniciação Científica e o meu Mestrado. Agradecimentos em especial ao Brenno A. D. Neto e à Alinne B. Bernd por terem me guiado no início da minha jornada como Química. Também às colegas e amigas Luciana J. Kray, Fabiana S. Mancilha, Janine R. Viscardi e Sabrina Porciúncula por todo o apoio emocional e técnico.

Àqueles que me ajudaram com análises, equipamentos ou discussões: Luciane Calábria, Bárbara Leal, Guilherme Aydos, Fabiana Grosser, Antônio C. A. Borges, Graciane Marin, Alan P. Kauling, Jones Limberger, Kácris Matos, Giovane L. Barbosa e professor Dr. Paulo H. Schneider.

Ao Jorge Candido e ao Régis Barlem Machado por toda a disponibilidade e por sempre me auxiliarem quando necessário.

À Laíse C. Borba, Caroline da Silva Oliveira, Patrícia B. Furtado, Rafaela R. da Rosa e Daiane C. Schmitz, amigas que a química me trouxe e que permanecem na minha vida.

Agradeço à minha família: Flávio, Ivete e Janaína, sempre presentes em cada momento da minha vida, por todo o apoio e amor que me dão.

Agradeço ao Victor Lucas Bassani, por tudo.

À CAPES pelo auxílio financeiro e a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho.

ÍNDICE GERAL

LISTA DE ABREVIATURAS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1 INTRODUÇÃO	01
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1 LIGANTES PINÇA	04
2.1.1 LIGANTES PINÇA SULFURADOS: UMA POTENCIAL ALTERNATIVA AOS LIGANTES PINÇA FOSFORADOS	05
2.2 LÍQUIDOS IÔNICOS	09
2.2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS E FORMAÇÃO DE CARBENOS <i>N</i> -HETEROCÍCLICOS	11
2.2.2 LÍQUIDOS IÔNICOS EM CATÁLISE BIFÁSICA LÍQUIDO-LÍQUIDO E LIGANTES IONOFÍLICOS	13
3 OBJETIVOS	16
4 PARTE EXPERIMENTAL	17
4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	17
4.2 SÍNTESE DOS SAIS DE ISOTIOURÔNIO	17
4.3 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS SULFURADOS	19
4.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS METÁLICOS	21
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 VISÃO GERAL DOS COMPOSTOS OBTIDOS	24
5.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE A ESTRUTURA DOS SAIS DE IMIDAZÓLIO PRECURSORES	25
5.3 OBTENÇÃO DOS SAIS DE ISOTIOURÔNIO.....	29
5.4 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS SULFURADOS	32
5.5 SÍNTESE DOS COMPLEXOS METÁLICOS	36
6 CONCLUSÕES	46
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
8 ANEXOS	50

LISTA DE ABREVIATURAS

^{13}C RMN: ressonância magnética nuclear do isótopo de carbono 13

^{195}Pt : isótopo de platina 195

^1H RMN: ressonância magnética nuclear de hidrogênio

Buⁿ: n-butila

ESI-MS: *electrospray ionization mass spectrometry* (espectroscopia de massas por ionização eletrospray)

Et: etila

MS-MS: análise de massas acoplada com análise de massas

NHC: *N-heterocyclic carbenes* (carbenos *N*-heterocíclicos)

NTf₂⁻: N(SO₂CF₃)₂, bis(trifluorosulfonil)imidato

Ph: fenila

RMN: ressonância magnética nuclear

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de complexos com ligantes do tipo pinça.	04
Figura 2. a) Ligantes contendo fosfinas. b) Ligantes contendo enxofre.	06
Figura 3. I – IV complexos fosforados e 1 – 4 complexos sulfurados.	07
Figura 4. Isômeros conformacionais A, B, C, e D formados pelas inversões do substituinte <i>terc-butila</i> e do par isolado do enxofre entre as posições axial (<i>ax</i>) e equatorial (<i>eq</i>). Os sufixos <i>syn</i> e <i>anti</i> se referem à orientação relativa da <i>terc-butila</i> em relação ao ligante L. Os isômeros E e A são magneticamente equivalentes.	08
Figura 5. Exemplos de líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio.	10
Figura 6. Efeitos estereoeletrônicos de estabilização do NHC.	12
Figura 7. Carbenos N-heterocíclicos representativos.	12
Figura 8. Complexos de rutênio (a) e de paládio (b) contendo NHC e enxofre como doadores.	13
Figura 9. Comparação da utilização de um complexo com ligante ionofílico (a) que apresenta o coeficiente de participação favorável à fase do líquido iônico, com a de um complexo com ligante convencional (b) em sistema catalítico bifásico líquido-líquido.	14
Figura 10. Reação de metátese por fechamento de anel.	15
Figura 11. Esquema geral da síntese dos sais de isotiourônio. R = H, CH ₃ e n = 1, 2.	17
Figura 12. Esquema geral da síntese dos líquidos iônicos sulfurados. R = H, CH ₃ e n = 1, 2.	19
Figura 13. Esquema da síntese do complexo de rutênio C ₁ com o líquido iônico L ₁ como ligante.	21
Figura 14. Esquema geral da síntese dos complexos de paládio.	22
Figura 15. Esquema geral dos compostos obtidos no presente trabalho.	24
Figura 16. Mecanismo da reação de síntese dos sais de imidazólio precursores. R = H, CH ₃ e n = 1, 2.	25

Figura 17. Sais de imidazólio precursores.	25
Figura 18. Formação de subprodutos a partir do produto V.	26
Figura 19. Mecanismo da reação de obtenção de V e de subprodutos.	27
Figura 20. Mecanismo da reação de obtenção dos sais derivados de isotiourônio T_1 - T_3 .	29
Figura 21. Sais de isotiourônio sintetizados.	30
Figura 22. ^1H RMN do do sal de isotiourônio T_2 em DMSO-d_6 .	30
Figura 23. ^{13}C RMN do do sal de isotiourônio T_2 em DMSO-d_6 .	31
Figura 24. Cloridrato de 2,2-diclorodietilamina.	32
Figura 25. Mecanismo da reação de obtenção dos líquidos iônicos $R = \text{H}$, CH_3 e $n = 1, 2$ e $A = \text{PF}_6, \text{NTf}_2$.	33
Figura 26. Estrutura geral dos líquidos iônicos obtidos até o presente momento.	33
Figura 27. ^1H RMN do líquido iônico L_1 em CD_3CN .	34
Figura 28. ^{13}C RMN do líquido iônico L_1 em CD_3CN .	35
Figura 29. Complexo de Rutênio C_1 obtido com o líquido iônico L_1 .	36
Figura 30. ESI-MS do complexo de rutênio C_1 .	38
Figura 31. ESI-MS em modo negativo do complexo de Rutênio C_1 , mostrando apenas NTf_2^- como molécula negativa.	39
Figura 32. ^{13}C RMN do complexo C_1 em acetona- d_6 .	40
Figura 33. ^1H RMN do complexo C_1 em acetona- d_6 a 298 K.	40
Figura 34. Complexos de Paládio.	41
Figura 35. ^{13}C RMN do complexo C_2 em DMSO-d_6 .	42
Figura 36. ^{13}C RMN do complexo C_3 em DMSO-d_6 .	43
Figura 37. ESI MS-MS do pico $m/z=788,0875$ do complexo C_2 .	44
Figura 38. ESI-MS do complexo C_3 .	45

RESUMO

Neste trabalho é descrita a síntese de novos líquidos iônicos sulfurados derivados do cátion imidazólio, L_1 à L_4 , apresentando rendimentos na faixa de 82% à 92%, e sua aplicação como ligantes na obtenção de complexos metálicos de rutênio e paládio.

Para isso, foram sintetizados três novos sais de isotiourônio contendo o cátion imidazólio, os quais foram utilizados como precursores na obtenção dos líquidos iônicos. A síntese dos líquidos iônicos foi realizada de maneira não convencional, através de reação de hidrólise básica dos precursores derivados de isotiourônio em água, seguida da adição do cloridrato de 2,2-diclorodietilamina, e da troca do ânion dos líquidos iônicos para PF_6^- ou NTf_2^- .

Com o intuito de obter líquidos iônicos simétricos que, contendo a funcionalidade N-H, podem se coordenar ao centro metálico quando utilizado como ligante, a unidade central utilizada foi o cloridrato de 2,2-diclorodietilamina, para a etapa de substituição nucleofílica.

Foi sintetizado um novo complexo de rutênio através da reação do precursor $RuCl_2(PPh_3)_3$ e do líquido iônico L_1 em metanol. Também foram obtidos novos complexos de paládio através da adição de uma solução dos líquidos iônicos L_2 ou L_4 em solução de Li_2PdCl_4 .

ABSTRACT

This work describes the synthesis of novel ionic liquids based on imidazolium cation containing sulfur derivatives, L₁-L₄ with yields around 80%, and their use as ligands in the synthesis of metal complexes of ruthenium and palladium.

For this purpose, three new isothiuronium salts containing an imidazolium cation were synthesized, which were used as precursors to obtain the ionic liquids. The synthesis of ionic liquids was performed through basic hydrolysis from isothiuronium salts in water, followed by addition of 2,2'-dichloro-diethylamine hydrochloride, and anion exchange for PF₆⁻ or NTf₂⁻.

In order to obtain symmetrical ionic liquids containing an N-H group, which along with sulfur can coordinate to the metal center, was used 2,2'-dichloro-diethylamine hydrochloride for the nucleophilic substitution step.

A new ruthenium complex was synthesized by reacting RuCl₂(PPh₃)₃ and the ionic liquid L₁ in methanol. Also new complexes of palladium were obtained by addition of a solution of ionic liquids L₂ or L₄ LiPdCl₄ to a solution of Li₂PdCl₄.

1 INTRODUÇÃO

Os complexos de metais de transição são ferramentas extremamente úteis em muitos dos processos químicos, e tornam-se indispensáveis para um químico sintético. É esperado de um processo que utiliza algum metal de transição que seja rápido, limpo, eficiente e seletivo, além de ocorrer de forma catalítica, dispensando o uso estequiométrico do metal. Ao estabelecer esses critérios, é levado em consideração o fato de que muitos dos metais de transição empregados em catálise são raros, caros além de tóxicos.¹

Uma das maneiras de modificar e controlar as propriedades dos complexos de metais de transição é o uso de ligantes apropriados. Em um complexo metálico, os ligantes empregados são parte importante em sua síntese, pois modulam a atividade e seletividade do metal. Um mesmo metal utilizado na obtenção de complexos com diferentes ligantes pode apresentar reatividade totalmente diversa.

Dentre as possíveis estruturas que um ligante pode apresentar, existem os ligantes do tipo pinça. Complexos metálicos contendo ligantes do tipo pinça vêm recentemente adquirindo lugar de destaque na catálise homogênea. Esse tipo de ligante tem a capacidade de transferir ao complexo grande estabilidade e permite modular facilmente suas propriedades eletrônicas e estéricas, ao modificar os substituintes presentes no ligante.² Além disso, o ligante pinça é capaz de promover uma modificação no número de coordenação do metal sem ser completamente substituído por outros ligantes.

Os ligantes pinça são empregados em reações de catálise como, por exemplo, em reações de transferência de grupos funcionais ou de ativação de ligação C-H.³ Os mais recorrentes apresentam uma ou mais fosfinas em sua estrutura.¹

Triarilfosfinas são a classe mais utilizada de ligantes em processos catalíticos e são bastante utilizadas por causa da sua facilidade de preparação e estabilidade, mas para a síntese dos ligantes pinça são cada vez mais utilizadas fosfinas alquílicas secundárias que, diferentemente das arilfosfinas, tem sínteses menos triviais. A sua toxicidade, e também sua sensibilidade frente à oxidação, que faz necessária a utilização de atmosfera inerte, representam desvantagens para a utilização em processos em maior escala. Sabe-se, porém, que a escolha de um

tioeter com estrutura adequada pode ser capaz de mimetizar um grupamento fosfina em muitas circunstâncias.⁴

Complexos de metais de transição com ligantes que contenham enxofre são ativos em um considerável número de reações homogêneas, e apesar disso são bem menos investigados do que complexos com outros átomos doadores.⁵ A síntese de ligantes sulfurados possui vantagens práticas sobre a síntese das fosfinas equivalentes, podendo ser facilmente aplicada em escalas maiores, e o maior atrativo é a possibilidade de ser realizada sem necessidade de atmosfera inerte.

Apesar disso, ainda não é possível recuperar muitos dos catalisadores que contenham ligantes com grupamentos tioeter, visto que a grande maioria das reações é realizada em meio homogêneo.^{4,6} A separação de produtos da mistura reacional, a recuperação do catalisador e a necessidade de solventes orgânicos são as maiores desvantagens nos processos catalíticos homogêneos, por essa razão, muitos deles não são utilizados em escala industrial.⁷

Líquidos iônicos de tarefa específica são utilizados comumente como ligantes em complexos metálicos, em razão de suas propriedades facilmente moduláveis e especificamente por desempenharem o papel de ligantes ionofílicos. Os ligantes ionofílicos possuem uma porção iônica na sua estrutura e oferecem a vantagem de forte interação do complexo metálico com o líquido iônico – utilizado como solvente em sistemas bifásicos líquido-líquido – o que reduz a sua lixiviação, diminuindo significativamente a contaminação dos produtos obtidos com metais e permitindo o subsequente reuso do catalisador.⁸

Mesmo com o grande avanço da catálise nas últimas décadas, seja pelo desenvolvimento de novos ligantes e catalisadores ou por métodos reacionais mais eficientes, ainda é desejável obter sistemas catalíticos recicláveis e condições reacionais mais brandas, bem como catalisadores com altas atividades e seletividades. Isso é importante principalmente para suprir o constante aumento na demanda por transformações químicas.

A utilização de líquidos iônicos que contenham átomos coordenantes como ligantes ionofílicos, abre a possibilidade da realização de estudos de recuperação e reciclagem de catalisadores, tornando os sistemas catalíticos mais atraentes e aumentando a potencialidade de transposição das reações para escala industrial.

Neste trabalho foi desenvolvida uma nova rota sintética para diferentes líquidos iônicos inéditos, que ao serem utilizados na síntese de complexos metálicos

são considerados ligantes do tipo pinça, pois contém átomos de enxofre e a funcionalidade N-H, os quais se coordenam ao metal. Além disso, podem ser classificados como ligantes ionofílicos, por possuírem anéis imidazólio carregados positivamente em sua estrutura. A partir de alguns dos líquidos iônicos obtidos, foram sintetizados novos complexos metálicos de rutênio e paládio nos quais os líquidos iônicos agem como ligantes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LIGANTES PINÇA

Apesar dos primeiros ligantes pinça terem sido sintetizados na década de 1970^{9,10} a aplicação de seus complexos como catalisadores é recente, tendo início na última década, e vem sendo bastante desenvolvida em vista da sua versatilidade.¹¹ O interesse na utilização desses ligantes se deve, principalmente, por estudos mais recentes demonstrarem a sua capacidade de alternância entre diferentes modos de coordenação com o metal, depois do complexo formado, sendo o ligante capaz de cooperar na catálise.^{2,12}

Os ligantes quelatos do tipo pinça, são assim denominados em razão de seu modo particular de coordenação.¹³ Eles pertencem a uma família de ligantes tridentados onde a parte doadora central, neutra ou aniônica, está entre dois grupos doadores vizinhos. A coordenação do ligante em relação ao metal de transição dá origem à formação de estruturas bicíclicas, que possuem a ligação Y–M em comum (Figura 1). O ligante se coordena ao metal ocupando as posições meridionais (mer), e cada um dos ciclos formados tem cinco átomos, em geral isso os torna ligantes robustos e termodinamicamente estáveis.²

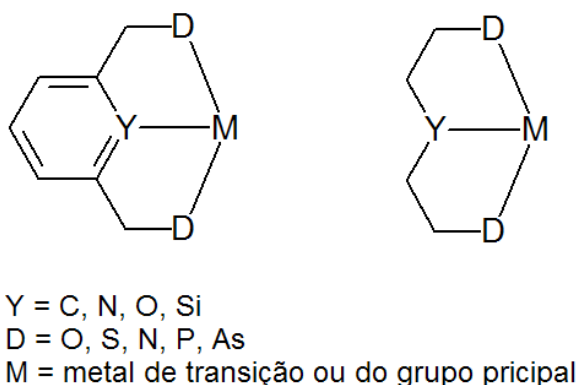


Figura 1. Representação esquemática de complexos com ligantes do tipo pinça.
(Adaptada da Ref. 2)

Os ligantes do tipo pinça podem transferir a sua estabilidade termodinâmica aos complexos. Além de modificar a densidade eletrônica, os átomos doadores e seus substituintes podem controlar também o acesso de possíveis substratos ao

metal.¹¹ Isso torna esses ligantes versáteis, sendo possível obter diferentes estruturas, e a partir deles uma variedade de complexos, que podem ser utilizados na síntese orgânica, em reações de acoplamento como Heck, Suzuki e em reações aldólicas¹¹ ou em diferentes tipos de reação de hidrogenação/desidrogenação.^{14,15}

Esses ligantes e seus complexos são genericamente denominados com base na configuração dos átomos doadores dos braços laterais (**D**) e do átomo central (**Y**) (Figura 1), que estão diretamente ligados ao metal. Por exemplo, um complexo SNS contém enxofre nos braços laterais e um nitrogênio central, ambos ligados ao metal.³

Para os diferentes tipos de ligantes pinça, grupos funcionais adicionais muitas vezes são utilizados, além dos átomos coordenantes como enxofre e fósforo, com o intuito de direcionar o comportamento do complexo formado quando usado como catalisador. Dentre eles, o grupamento N-H é utilizado na parte central do ligante, principalmente pela sua versatilidade na aplicação em diferentes reações tais como hidrogenação de C=N na obtenção de aminas, hidrogenação de C=O com formação de álcoois, hidrogenação de CO₂ e epoxidação de olefinas.¹⁶

Em catalisadores, o fragmento N-H pode agir como um grupo coordenante, doador e aceptor de ligação de hidrogênio ou fonte de próton.¹⁶ Além disso, essa unidade estrutural é quimicamente estável e facilmente incorporada ao ligante, principalmente através de derivados halogenados da dietanolamina.⁶

2.1.1 LIGANTES PINÇA SULFURADOS: UMA POTENCIAL ALTERNATIVA AOS LIGANTES PINÇA FOSFORADOS

Entre as variadas estruturas de ligantes pinça existentes, a classe mais utilizada contém fosfinas como grupos doadores.¹ As arilfosfinas são de fácil obtenção e manipulação, mas ultimamente estão sendo substituídas por fosfinas alquílicas secundárias na obtenção de ligantes pinça, o que pode tornar a síntese dos ligantes mais complicada. A fácil oxidação destes compostos requer o uso de atmosfera inerte, além de muitas delas serem tóxicas, combinado ao alto custo deste tipo de fosfinas, dificulta um potencial uso de ligantes pinça que contenham fosfinas alquílicas secundárias em processos técnicos industriais.¹⁷

A fim de aumentar os atrativos dos sistemas que utilizam fosfinas alquílicas secundárias, existe um interesse em alternativas para substituir o átomo de fósforo nesses ligantes, mantendo os atributos essenciais de centro doador.⁴ Ao escolher

um grupamento tioeter adequado, é possível que ele mimetize uma fosfina em muitas circunstâncias.⁵

Quando comparados às fosfinas alquílicas secundárias, os ligantes sulfurados do mesmo tipo são σ -doadores e π -aceptores mais fracos.¹⁸ Estes ligantes apresentam certas vantagens: são de fácil obtenção, grande estabilidade, fácil manipulação e estoque. Além disso, o átomo de enxofre em um tioeter possui apenas dois substituintes, criando um ambiente menos impedido do que o do fósforo trivalente.¹⁸ Com essas vantagens, a síntese de ligantes sulfurados pode ser transposta para escalas maiores, sendo que o maior atrativo é o de não haver necessidade de atmosfera inerte.⁴

Com isso em mente, McGuinness preparou ligantes contendo enxofre,⁴ semelhantes aos seus ligantes já reportados contendo fosfinas¹⁹ (Figura 2), e os aplicou na síntese de complexos de cromo para utilizá-los nas mesmas reações em que utilizou os complexos de cromo com fosfinas. Os complexos de cromo com ligantes sulfurados apresentaram altas atividades e seletividades nas reações de trimerização do etileno, com potencial para transposição em escala industrial.

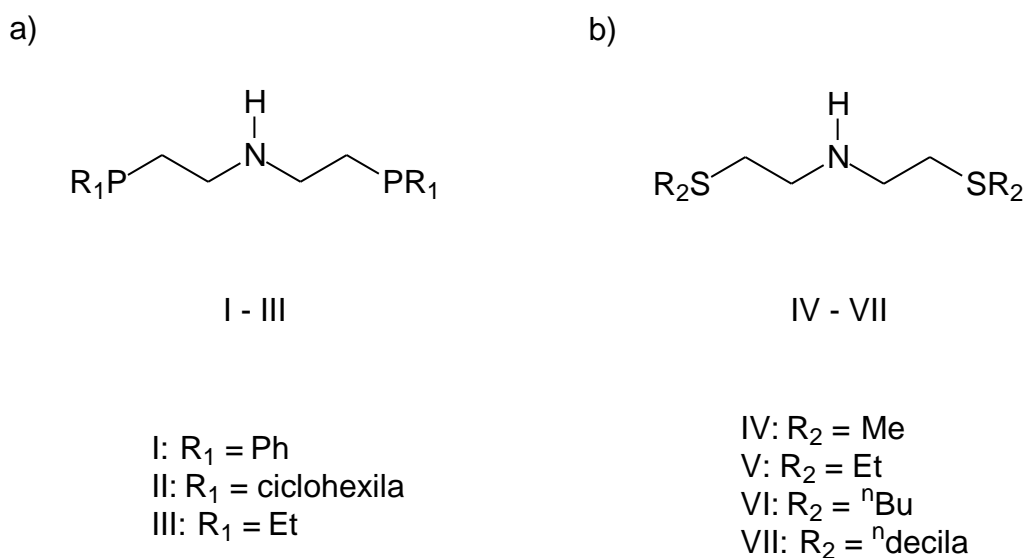


Figura 2. a) Ligantes contendo fosfinas. b) Ligantes contendo enxofre.

Seguindo o mesmo raciocínio, Spasyuk e colaboradores sintetizaram complexos SNS de rutênio com ligantes sulfurados,⁶ com base nos estudos realizados anteriormente com complexos de rutênio similares, contendo ligantes

fosforados²⁰ (Figura 3). Os complexos SNS de rutênio obtidos nesse estudo são estáveis ao ar, e se mostraram tão eficientes quanto os complexos de rutênio fosforados, para as reações de hidrogenação de ésteres.

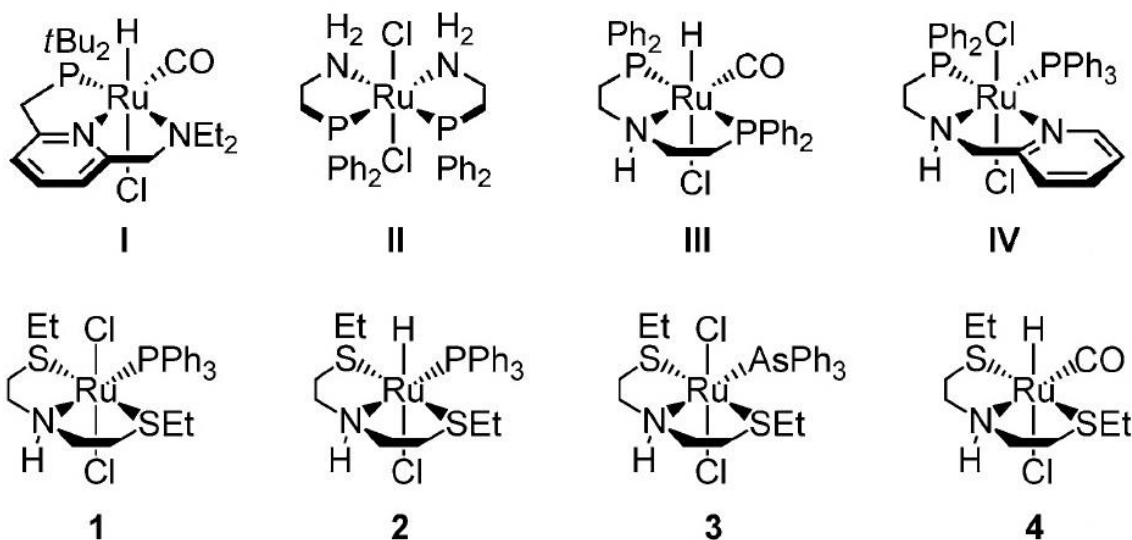


Figura 3. I–IV complexos fosforados e 1–4 complexos sulfurados. (Retirado da Ref. 6)

Em razão da grande habilidade de coordenação do átomo de enxofre, complexos metálicos com ligantes sulfurados são ativos em um grande número de reações catalíticas, tais como hidrogenação, isomerização e carbonilação⁵ dentre tantas outras, mas apesar disso são bem menos investigados do que complexos com outros átomos doadores. Os exemplos mais bem sucedidos de aplicação dos ligantes contendo enxofre como grupos doadores, são de ligantes quelatos, que é o caso dos ligantes do tipo pinça.

Para complexos metálicos que contenham o grupamento tioeter, existe um equilíbrio em solução de isômeros conformacionais (Figura 4), os quais existem em virtude da inversão piramidal do enxofre, que ocorre pela existência de um par de elétrons livres no átomo de enxofre, além dos grupos substituintes.²¹

O uso da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) para estudar a inversão do enxofre data de 1966,²² quando Abel e colaboradores realizaram experimentos com diversos complexos metálicos com ligantes contendo uma funcionalidade tioeter. As análises de RMN em diferentes temperaturas mostram que os compostos com enxofre apresentam fluxionalidade em solução, que é observada

através do desdobramento e coalescência dos sinais de ^1H RMN conforme a diminuição ou aumento da temperatura da análise.²³

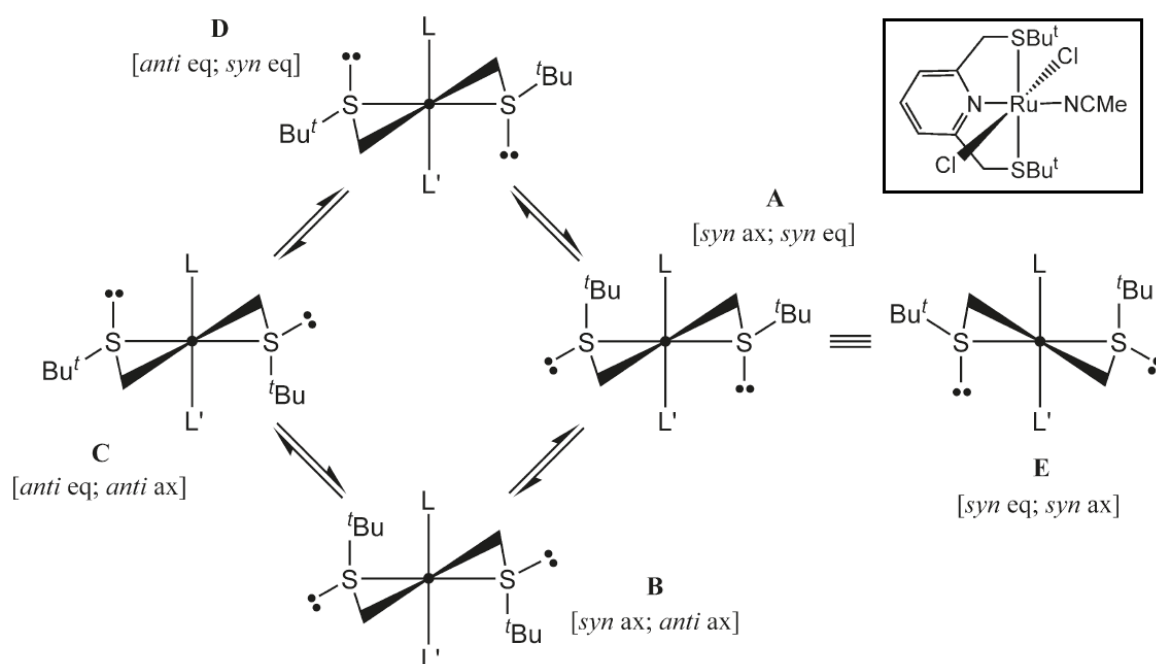


Figura 4. Isômeros conformacionais A, B, C, e D formados pelas inversões do substituinte terc-butila e do par isolado do enxofre entre as posições axial (ax) e equatorial (eq). Os sufixos *syn* e *anti* se referem à orientação relativa da *terc*-butila em relação ao ligante L. Os isômeros E e A são magneticamente equivalentes. (Adaptado da Ref. 24)

A barreira energética da inversão do enxofre é, na maioria dos casos, baseada somente na temperatura de coalescência dos picos.²⁴ Ao aquecer os complexos em solução o espectro muda de acordo com um aumento na inversão do enxofre, tal que em temperaturas altas (acima de 60 °C), são observados então sinais médios para os dois isômeros. A energia necessária para a inversão do átomo de enxofre pode variar conforme o tamanho do anel formado na coordenação do ligante com o metal e até mesmo com a variação do estado de oxidação do metal.²¹

A síntese dos ligantes sulfurados é realizada em geral, partindo-se do tiolato²⁵ ou do tiol^{26,27} com a estrutura desejada. O uso de tiolato como precursor na síntese dos ligantes requer solventes bastante polares como dimetilformamida, que é de difícil remoção do meio reacional por ter um ponto de ebulição muito alto se comparado aos solventes orgânicos convencionais, e o uso de tiol faz necessária

uma manipulação cuidadosa, principalmente pelo odor desagradável característico desse tipo de composto sulfurado.

Os compostos sulfurados voláteis utilizados nas sínteses dos ligantes, especialmente tióis, geralmente apresentam odores desagradáveis, além de ser tóxicos, o que pode reduzir a atratividade da aplicação de ligantes que contenham enxofre.²⁸ Uma solução possível é a introdução de unidades estruturais que reduzam a pressão de vapor desses intermediários reacionais, tais como o anel imidazólio, que é utilizado na obtenção de líquidos iônicos.²⁹ O anel imidazólio, além de modificar a volatilidade dos compostos sulfurados, facilita a sua recuperação e reutilização.³⁰

Ao modificar a estrutura do ligante introduzindo o cátion imidazólio, surge uma nova perspectiva para complexos metálicos sulfurados, pois mesmo com todas as vantagens apresentadas, não são realizados estudos de reciclagem nos sistemas catalíticos com ligantes SNS, principalmente pela grande maioria das reações ocorrerem em meio homogêneo. Com a introdução do cátion imidazólio na estrutura, a obtenção de ligantes e sistemas catalíticos recicláveis se torna possível.

2.2 LÍQUIDOS IÔNICOS

Através da observação das propriedades do nitrato de etilamônio ([EtNH₃][NO₃]), um sal com ponto de fusão 13-14 °C formado através da neutralização de etilamina com ácido nítrico concentrado, Paul Walden³¹ deu início ao vasto campo dos líquidos iônicos.

Nos últimos anos, por conta de suas propriedades físico-químicas diferenciadas, os líquidos iônicos têm atraído bastante atenção como meio reacional alternativo para reações orgânicas. Como características podem ser destacadas: ponto de fusão abaixo de 100 °C, pressão de vapor negligenciável e grande estabilidade térmica, sendo em função disso, materiais compatíveis com a ideologia de ambientalmente corretos. Geralmente são compostos por cátions orgânicos e ânions inorgânicos fracamente coordenantes. Os mais comuns são derivados do cátion imidazólio (Figura 5).²⁹



Figura 5. Exemplos de líquidos iônicos derivados do cátion imidazólio. (Retirado da Ref. 29)

As diversas combinações de cátions, ânions e funcionalizações das cadeias alquílicas, permitem que os líquidos iônicos se tornem materiais extremamente versáteis (chegando a um número estimado de combinações de 10¹⁸)³² e que sua aplicação seja além de solvente, ou meio reacional. Isso abre caminho para os líquidos iônicos de tarefa específica, ou mais recentemente denominados líquidos iônicos funcionalizados,³³ que são sintetizados com funcionalizações específicas, direcionadas à aplicação do líquido iônico desejada. Dentre as aplicações pode ser citado seu uso na catálise, na síntese e estabilização de nanomateriais e na modificação da superfície de catalisadores.³⁴

Apesar da atenção que os líquidos iônicos vêm recebendo nos últimos anos, os derivados do imidazol que contenham enxofre em sua estrutura descritos na literatura estão bem menos presentes.^{30,35-38} Os líquidos iônicos sulfurados são utilizados como precursores para carbenos *N*-heterocíclicos,³⁶ como precursores para surfactantes³⁷ ou como ligantes que apresentam hemilabilidade nos modos de coordenação.³⁸

Para a introdução do átomo de enxofre no líquido iônico, ainda não são apresentadas muitas alternativas, e dentre elas destaca-se a utilização de derivados halogenados com a função sulfurada pronta,³⁷ ou a partir dos mercaptanos correspondentes³⁵ e até mesmo através de tionas.³⁹ Em apenas um dos trabalhos o átomo de enxofre é adicionado à estrutura do líquido iônico através da hidrólise básica de um sal de isotiourônio.³⁰ Dessa forma é interessante explorar esse método sintético na obtenção de novos líquidos iônicos sulfurados derivados do cátion imidazólio.

Dentre as possíveis aplicações, cabe destacar a utilização de líquidos iônicos como ligantes em complexos metálicos, que se torna possível ao introduzir átomos capazes de se coordenar aos metais, tais como o enxofre. Além da introdução de grupos funcionais coordenantes, pode-se também lançar mão da obtenção de carbenos *N*-heterocíclicos, dos quais o anel imidazólio é precursor, e assim dispor das vantagens desse tipo interessante de coordenação ao centro metálico.

A aplicação industrial dos líquidos iônicos ainda é pouco expressiva, mesmo com processos como o BASIL™ (Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids – Limpeza ácida bifásica utilizando líquidos iônicos),⁴⁰ da gigante BASF, já ter entrado em operação, muito ainda necessita de desenvolvimento nesse segmento, principalmente pelas possibilidades que as propriedades atraentes dos líquidos iônicos proporcionam, encorajando pesquisas para transposição em escala industrial.⁴¹

2.2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS E FORMAÇÃO DE CARBENOS *N*-HETEROCÍCLICOS

Carbenos são espécies neutras que contém um átomo de carbono divalente com apenas seis elétrons de valência distribuídos dois em cada ligação, e dois elétrons não-ligantes.⁴² O isolamento de carbenos *N*-heterocíclicos (NHC's) em 1991 por Arduengo⁴³ deu início a uma pesquisa intensa da química organometálica desses ligantes. Só foi possível isolar esses compostos devido à surpreendente estabilidade desse tipo de carbeno.

A grande estabilidade de NHC frente aos carbenos comuns se deve a efeitos estereoeletrônicos (Figura 6), sendo que a doação de elétrons pelos átomos de nitrogênio representa o fator principal na estabilização dos NHC's. A deslocalização de 6 elétrons p pelo anel do imidazol tem sido considerada apenas como uma estabilização adicional. Além disso, o efeito estereo dos substituintes dos nitrogênios presentes no NHC exerce um papel de proteção complementar e, em certos casos, acaba compensando uma menor estabilização eletrônica do sistema. A eletronegatividade dos nitrogênios é capaz de moderar a reatividade do centro carbênico diminuindo o seu caráter nucleofílico.⁴⁴

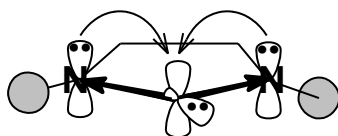


Figura 6. Efeitos estereoeletrônicos de estabilização do NHC. (Adaptado da Ref. 44)

Os anéis imidazólicos são conhecidos por serem precursores de NHC's,⁴⁵ utilizados como ligantes na formação de complexos de diferentes metais de transição. A formação de NHC se dá pela desprotonação do sal de imidazólio precursor com uma base: NaH, KH ou KO^tBu, e apenas os carbenos imidazolilidenos (Figura 7 - A) são isolados antes de reagirem com o precursor para a formação do complexo metal-NHC.⁴⁴ Como exemplo, pode ser citada a formação de carbeno, no meio reacional, através de reação com Cs₂CO₃,⁴⁶ e cabe salientar que a base Cs₂CO₃ é mais branda se comparada as geralmente utilizadas na obtenção de NHC's.

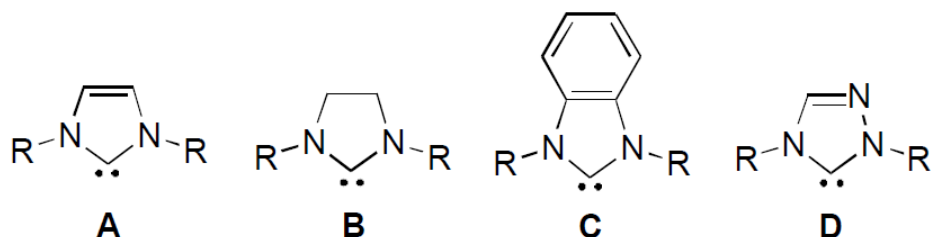


Figura 7. Carbenos *N*-heterocíclicos representativos. (Retirado da Ref. 36)

A facilidade de funcionalizar os sais de imidazólio pré-ligantes faz com que os NHC sejam incorporados em ligantes polidentados, em combinação com outros grupos doadores clássicos.⁴⁷

Dentre os metais capazes de formar complexos com carbenos *N*-heterocíclicos, podem ser destacados o rutênio e o paládio.⁴⁸ Como exemplos, são demonstrados na Figura 8 complexos de rutênio³⁶ e de paládio³⁸ que apresentam líquidos iônicos sulfurados como ligantes, se coordenando ao átomo do metal através da formação de NHC.

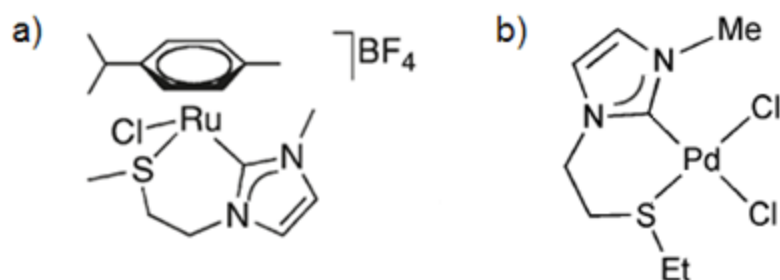


Figura 8. Complexos de rutênio (a) e de paládio (b) contendo NHC e enxofre como doadores.

2.2.2 LÍQUIDOS IÔNICOS EM CATÁLISE BIFÁSICA LÍQUIDO-LÍQUIDO E LIGANTES IONOFÍLICOS

Dentre as diversas alternativas para a transposição de reações homogêneas para sistemas mais fáceis de purificação e reciclagem, uma das que vem despertando interesse é a catálise bifásica líquido-líquido. O conceito desse sistema é de que o catalisador molecular tenha um coeficiente de partição favorável a uma das fases, enquanto substrato e produtos sejam solúveis na outra. A reação pode ocorrer em qualquer uma das fases, ou em ambas, e também na interface líquido-líquido.⁷

A catálise homogênea bifásica líquido-líquido transformou-se numa ferramenta que alia as vantagens da catálise homogênea, perfil reacional de grandes atividades e seletividades, e da catálise heterogênea que são a fácil separação dos produtos, a minimização da contaminação dos produtos por metais e a reciclagem do catalisador.⁴⁹

Os líquidos iônicos têm sido amplamente utilizados como fase imobilizadora de catalisadores nesse tipo de sistema, visto que são capazes de dissolver diversos precursores catalíticos de metais de transição em diferentes reações tais como hidrogenação, hidroformilação e reações de formação de ligação C–C.⁵⁰

Apesar dos complexos convencionais, com ligantes que não apresentem modificações em sua estrutura a fim de deixá-la carregada, apresentarem atividade catalítica em um sistema bifásico líquido-líquido, muitos deles não têm uma afinidade tão grande com a fase do líquido iônico, e após a realização de alguns ciclos a atividade do sistema catalítico diminui drasticamente. Essa fraca interação do complexo com a fase imobilizadora, além de ocasionar contaminação dos

produtos com quantidades significativas de metal, causa o lixiviamento do complexo durante a extração dos produtos ou durante a purificação da fase iônica.⁸

A modificação dos catalisadores a fim de tornar suas propriedades físico-químicas semelhantes aos líquidos iônicos é uma das abordagens mais utilizadas. A introdução de uma porção iônica ao ligante tem a função de aumentar a afinidade do catalisador pela fase do líquido iônico, diminuindo e até mesmo impedindo o lixiviamento deste catalisador,⁵¹ garantindo o sucesso do sistema catalítico bifásico líquido-líquido. Esse tipo de ligante recebe o nome de ligante ionofílico ou ionicamente marcado.

Um exemplo bastante visual da aplicação de ligantes ionofílicos é mostrado na Figura 9, com o trabalho desenvolvido por Consorti⁵² e colaboradores em nosso grupo de pesquisa, utilizando fosfinas ionofílicas em reações de metátese de fechamento de anel.

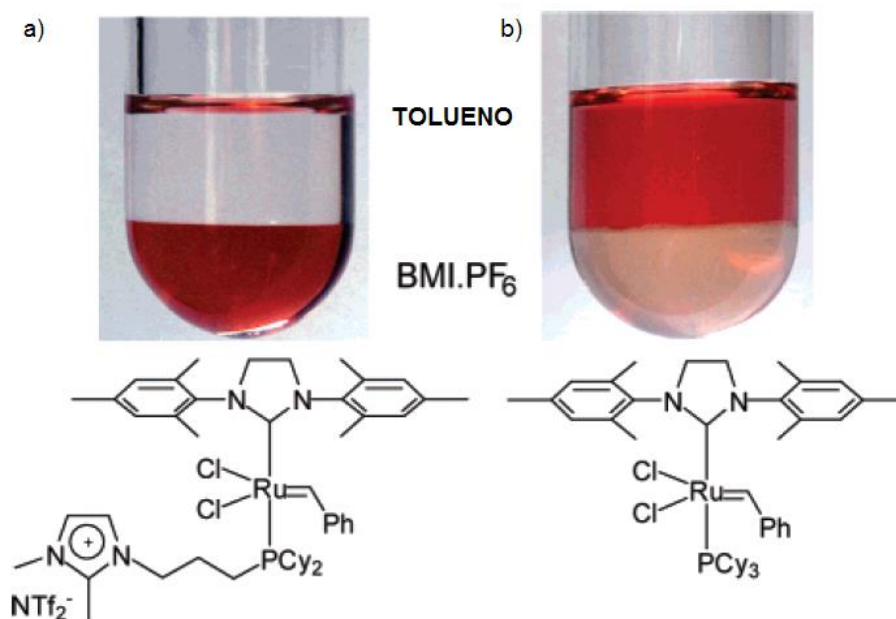


Figura 9. Comparação da utilização de um complexo com ligante ionofílico (a) que apresenta o coeficiente de participação favorável à fase do líquido iônico, com a de um complexo com ligante convencional (b) em sistema catalítico bifásico líquido-líquido. O catalisador tem cor vermelha.

Os dois catalisadores apresentam a cor vermelha, tanto o ionofílico quanto o que não teve sua estrutura modificada. É possível observar que o catalisador ionofílico apresenta um coeficiente de partição favorável à fase do líquido iônico (Figura 9 - a) que pode ser observada pela coloração vermelha (característica do catalisador) que o líquido iônico BMI.PF₆ adquire. Um esquema simplificado da reação de metátese de fechamento de anel está descrito na Figura 10.

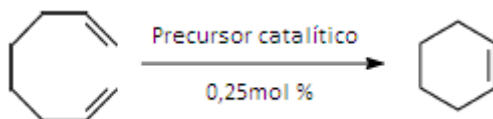


Figura 10. Reação de metátese por fechamento de anel.

Os ligantes ionofílicos apresentam algumas características e vantagens frente ligantes comuns tais como: aumento da solubilidade na fase do líquido iônico, “suporte” eficiente na fase do líquido iônico, evitando o lixiviamento do catalisador, além do aprimoramento das propriedades físico-químicas como a estabilidade térmica.⁵³ Alguns processos industriais que utilizam ligantes ionofílicos já estão em operação, é o caso do processo de hidroformilação Ruhrchemie/Rhône-Poulenc, e o processo de síntese de α -olefinas Shell SHOP.⁴⁹

3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar uma nova classe de líquidos iônicos sulfurados, derivados do cátion imidazólio que contenham a funcionalidade N-H como unidade central situada entre dois grupamentos tioeter. Após a sua obtenção, utilizar os líquidos iônicos como ligantes ionofílicos *SNS* na síntese de novos complexos de rutênio e paládio.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os sais de imidazólio com ânion brometo I₁,⁵⁴ I₂ e I₃,⁵⁵ o precursor metálico Ru(PPh₃)₃Cl₂⁵⁶ e o cloridrato de 2,2-diclorodietilamina⁵⁷ foram obtidos de acordo com procedimentos já descritos na literatura. Para a síntese dos sais de isotiourônio T₁, T₂, T₃,⁵⁸ dos complexos de rutênio C₁²⁴ e paládio C₂ e C₃,⁵⁹ foram adaptados protocolos apresentados na literatura. A síntese dos líquidos iônicos foi desenvolvida em nosso laboratório independentemente da literatura. Os demais reagentes e solventes foram obtidos comercialmente e utilizados sem prévia purificação.

As análises de RMN de ¹H e ¹³C foram obtidas em espectrômetros Anazasi Instruments 60 MHz, Varian NMR400, Varian Inova 300 MHz ou Varian VNMRs 300. Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS) utilizado como padrão interno, colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, sl = sinal largo, d = dubleto, t = tripleto, q = quadrupleto, m = multipleto, dd = duplo dubleto). Os espectros de massas de alta resolução foram obtidos utilizando o equipamento Micromass Q-ToF Micro™ (ESI, *Electrospray Ionization*).

4.2 SÍNTESE DOS SAIS DE ISOTIOURÔNIO

O sal de imidazólio precursor I₁, I₂ ou I₃ (10 mmol) é dissolvido em etanol 95% (20 mL) e é adicionada tiouréia (10 mmol). A mistura reacional é deixada sob refluxo durante 16 horas e após é resfriada. É adicionado éter etílico para a precipitação do sal de isotiourônio desejado, que é filtrado e lavado com éter etílico.

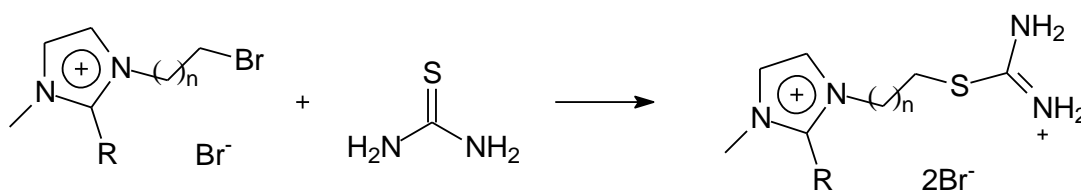
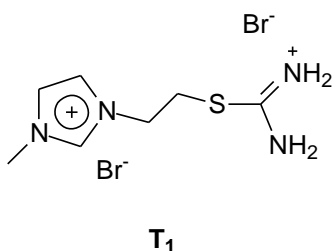


Figura 11. Esquema geral da síntese dos sais de isotiourônio. R = H, CH₃ e n = 1, 2.

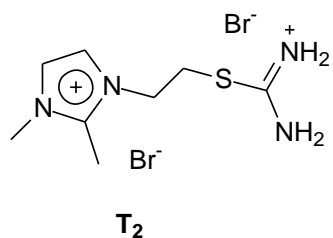


Dibrometo de S-2-(3-metilimidazólio-1-il)-etil tiourônio

Sólido branco. Rendimento de 72%.

¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 3,70 (t, 2H, J = 6,4 Hz); 3,23 (s, 3H); 4,50 (t, 2H, J = 6,4 Hz); 7,75 (t, 1H, J = 1,6 Hz); 7,82 (t, 1H, J = 1,6 Hz); 9,23 (sl, 3H); 9,13 (s, 1H).

¹³C RMN (100 MHz, DMSO-d₆) δ = 30,08; 35,93; 47,59; 122,49; 123,49; 137,08; 168,45.

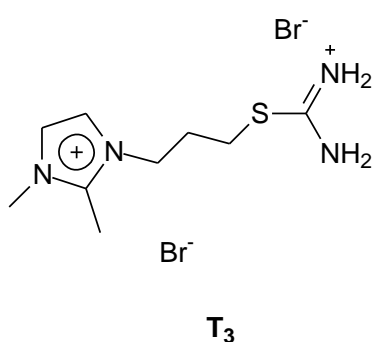


Dibrometo de S-2-(2,3-dimetilimidazólio-1-il)-etil tiourônio

Sólido branco. Rendimento de 65%.

¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 2,67 (s, 3H); 3,72 (t, 2H, J = 6,8 Hz); 3,81 (s, 3H); 4,48 (t, 2H, J = 6,8 Hz); 7,75 (d, 1H, J = 2 Hz); 7,73 (d, 1H, J = 2 Hz), 9,23 (sl, 4H).

¹³C RMN (100 MHz, DMSO-d₆) δ = 10,15; 30,41; 35,40; 46,85; 121,89; 122,80; 145,42; 168,96.



Dibrometo de S-3-(2,3-dimetilimidazólio-1-il)-propil tiourônio

Sólido branco. Rendimento de 89,8%.

¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 2,09 (m, 2H); 2,64 (s, 3H); 3,27 (t, 2H, J = 7,6 Hz); 3,78 (s, 3H); 4,27 (t, 2H, J = 7,2 Hz); 7,70 (d, 2H, J = 2Hz); 7,73 (d, 2H, J = 2Hz); 9,14 (sl, 4H).

¹³C RMN (100 MHz, DMSO-d₆) δ = 10,23; 27,29; 29,50; 35,33; 46,48; 121,15; 122,95; 145,07; 169,88.

4.3 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS SULFURADOS

Uma solução composta do sal de isotiourônio (6,0 mmol) e KOH (0,84 g, 15 mmol) em 15 mL de água é aquecida a 100 °C em um frasco de Schlenk sob argônio por cerca de 15 minutos. Então a solução é resfriada até a temperatura ambiente e o cloridrato de diclorodietilamina (0,5355 g, 3,0 mmol) é adicionado e a solução restante é aquecida novamente até 100 °C por 15 minutos. Após resfriar até a temperatura ambiente, LiNTf₂ ou KPF₆ (14 mmol) é adicionado à mistura que é agitada por 5 minutos. É realizada a extração do produto com acetato de etila (3 x 15 mL), os extratos combinados são secos com MgSO₄ anidro e o solvente é evaporado.

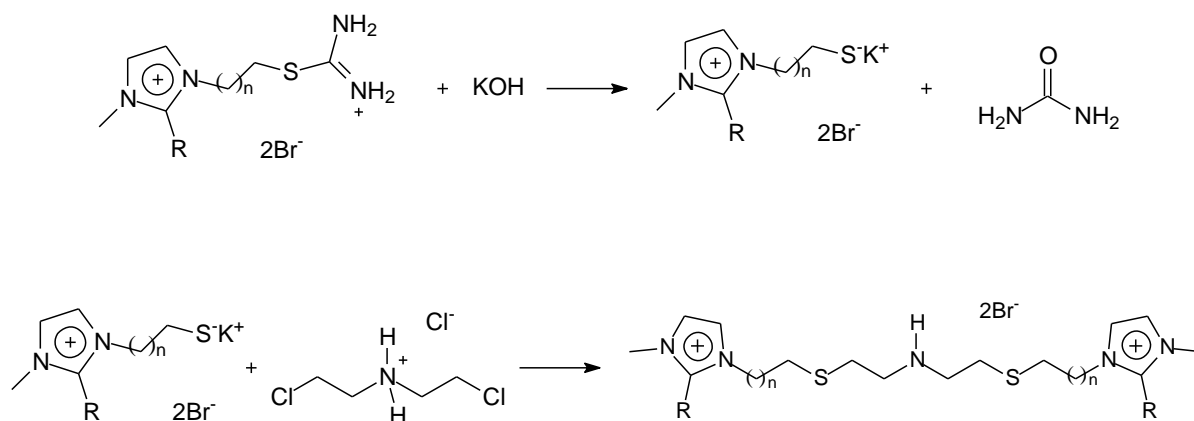
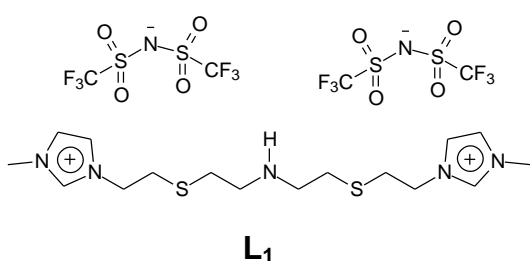


Figura 12. Esquema geral da síntese dos líquidos iônicos sulfurados. R = H, CH₃ e n = 1, 2.

Líquido Viscoso. Rendimento de 88%.

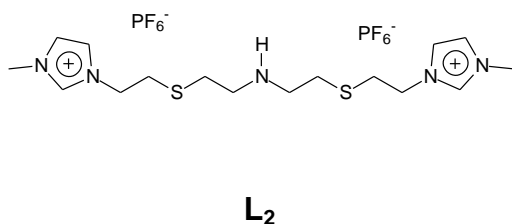
MS: M⁺ = 915,6927.



¹H RMN (400 MHz, CD₃CN) δ = 2,84 (t, 4H, J = 6,8 Hz); 2,98 (t, 4H, J = 6,8 Hz); 3,24 (t, 4H, J = 6,8 Hz); 3,87 (s, 6H); 4,34 (t, 4H, J = 6,8 Hz); 7,39 (s, 2H); 7,45 (s, 2H); 8,49 (s, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CD₃CN) δ = 27,77; 31,69; 37,08; 47,85; 49,54; 122,57; 124,86; 137,31.

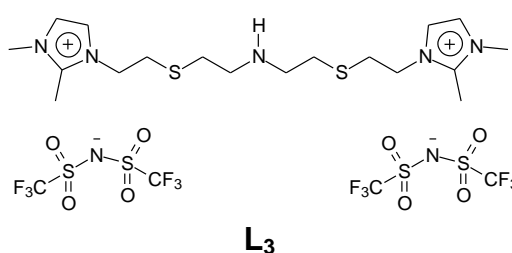
Sinais 116,19; 119,38; 123,58 e 125,75 (q, CF₃, J = 319 Hz).



Sólido branco higroscópico. Rendimento de 82%. MS: $M^+ = 646,1217$.

^1H RMN (400 MHz, Acetona- d_6) $\delta = 2,79$ (t, 4H, $J = 6,8$ Hz); 2,96 (t, 4H, $J = 6,8$ Hz); 3,14 (t, 4H, 6,8 Hz); 3,85 (s, 6H); 4,33 (t, 4H, $J = 6,8$ Hz); 7,36 (s, 2H); 7,42 (s, 2H); 8,47 (s, 2H).

^{13}C RMN (100 MHz, Acetona- d_6) $\delta = 28,11$; 30,85; 47,63; 48,70; 122,67; 123,86; 136,85.

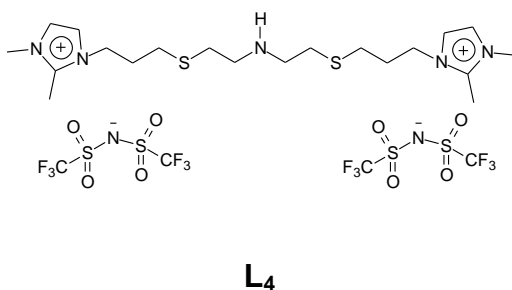


Líquido viscoso. Rendimento de 92%.

MS: $M^+ = 944,0567$.

^1H RMN (400 MHz, CD_3CN) $\delta = 2,54$ (s, 6H) 2,84 (t, 4H, $J = 6,8$ Hz); 2,94 (t, 4H, $J = 6,8$ Hz); 3,20 (t, 4H, $J = 6,8$ Hz); 3,72 (s, 6H); 4,26 (t, 4H, $J = 6,8$ Hz); 7,34 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz); 7,30 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz).

^{13}C RMN (100 MHz, CD_3CN) $\delta = 9,35$; 27,21; 30,34; 34,92; 38,07; 46,87; 47,28; 109,98; 118,30; 121,09; 121,12; 121,25; 122,38.



Líquido viscoso. Rendimento de 79%.

MS: $M^+ = 972,0947$.

^1H RMN (400 MHz, Acetona- d_6) $\delta = 2,19$ (m, 4H, $J = 7,2$ Hz); 2,67 (t, 4H, $J = 7,2$ Hz); 2,76 (s, 6H); 2,85 (t, 4H, $J = 6,8$ Hz); 3,18 (t, 4H, $J = 6,8$ Hz); 3,91 (s, 6H); 4,37 (t, 4H, $J = 7,2$ Hz); 7,56 (d, 2H, $J = 2$ Hz); 7,58 (d, 2H, $J = 2$ Hz).

^{13}C RMN (100 MHz, Acetona- d_6) $\delta = 8,91$; 27,41; 29,09; 29,29; 34,63; 46,77; 47,83; 120,91; 122,65. Sinais 115,23; 118,43; 121,62 e 124,82 (q, CF_3 , $J = 319$ Hz).

5.3 SÍNTESE DOS COMPLEXOS METÁLICOS

5.3.1 SÍNTESE DO COMPLEXO DE RUTÊNIO C₁

O líquido iônico L₁ (0,79 g, 0,86 mmol) foi dissolvido em metanol (50 mL) e a solução foi refluxada por 15 minutos sob argônio. Após o sistema resfriar, foi adicionado o complexo precursor RuCl₂(PPh₃)₃ (0,82 g, 0,86 mmol) sob argônio. A mistura foi refluxada durante uma hora e trinta minutos, se tornando laranja escura. O volume de metanol foi reduzido a 10 mL e após resfriar foi adicionada uma quantidade de hexano de cerca de 2 mL para ocorrer a precipitação de cristais laranja. Os cristais foram lavados com éter etílico para remoção da trifenilfosfina remanescente e foram secos sob vácuo. Rendimento de 47 %.

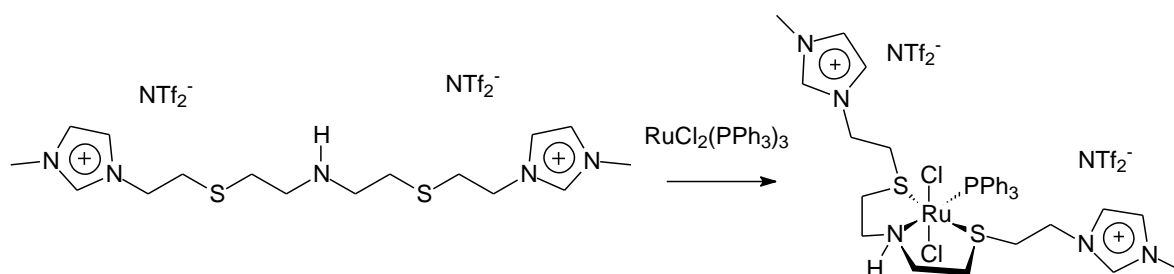
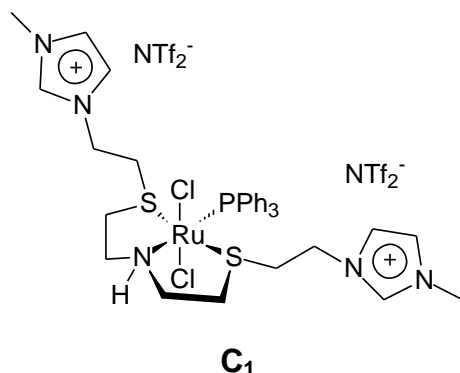


Figura 13. Esquema da síntese do complexo de rutênio C₁ com o líquido iônico L₁ como ligante.



¹³C RMN (100 MHz, Acetona-d₆) δ = 36,00; 33,13; 46,51; 47,44; 122,64; 124,13; 127,36; 129,14; 134,23; 136,43. Sinais 115,29; 118,49; 121,69 e 124,89 (q, CF₃, J = 320 Hz).

5.3.2 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE PALÁDIO C₃

Em um procedimento padrão, a solução de Li₂PdCl₄ foi preparada dissolvendo PdCl₂ (0,177 g, 1,0 mmol) e LiCl (0,106 g, 2,5 mmol) em metanol (5 mL) sob aquecimento brando. Foi então vertida uma solução do líquido iônico desejado L₂ ou L₄ (1,0 mmol) em metanol (5 mL) no recipiente contendo a solução de Li₂PdCl₄ e houve formação imediata de um precipitado grumoso laranja. Após 15 minutos a mistura formada foi centrifugada para recuperação do sólido formado e o sólido foi lavado três vezes com metanol e uma com éter. O produto formado foi seco sob vácuo, sólido laranja escuro.

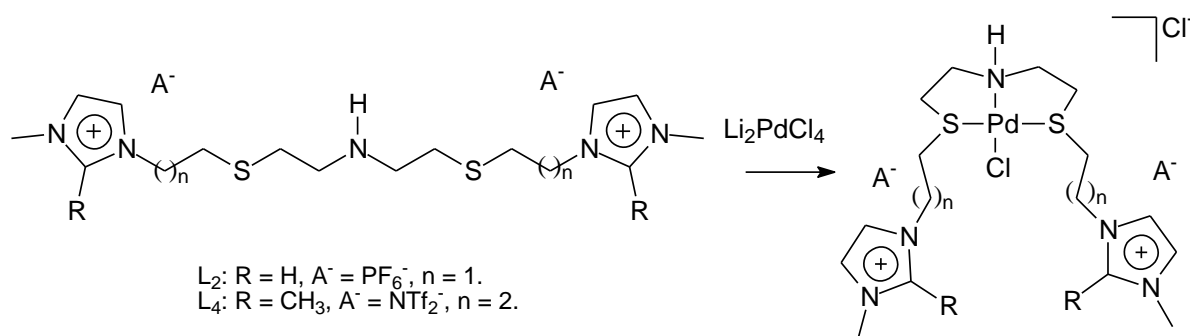
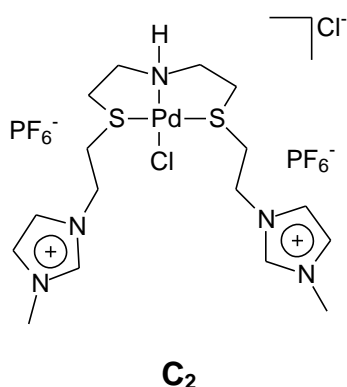


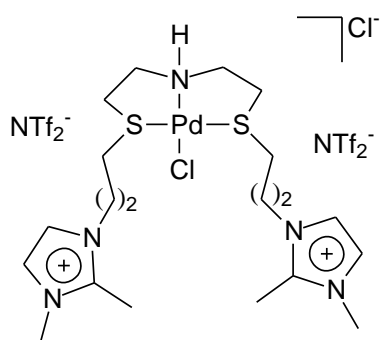
Figura 14. Esquema geral da síntese dos complexos de paládio.



Sólido laranja. Rendimento de 32%.

¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 3,0-3,2 (sl), 3,2-3,4 (sl) 3,6-3,8 (sl), 4,6-4,8 (sl), 7,72 (s), 7,94 (s), 9,35 (s).

¹³C RMN (100 MHz, DMSO-d₆) δ = 36,40; 37,76; 46,32; 54,56; 122,95; 124,35; 137,52.



C₃

Sólido laranja escuro. Rendimento de 25%.

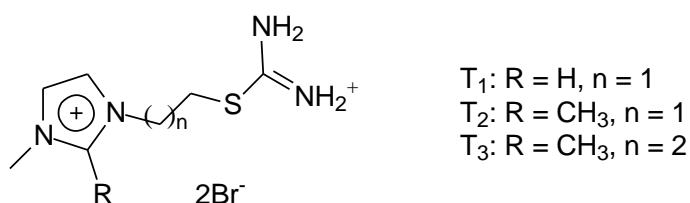
¹³C RMN (100 MHz, DMSO-d₆) δ = 10,02; 35,29; 46,52; 121,24; 122,96; 145,02.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

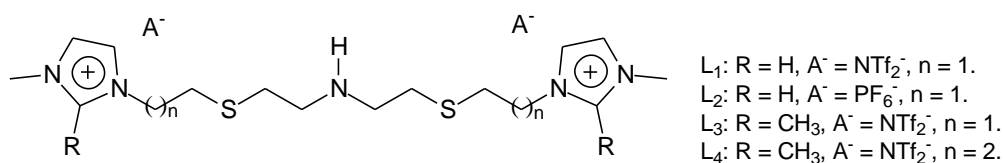
5.1 VISÃO GERAL DOS COMPOSTOS OBTIDOS

Os líquidos iônicos sintetizados foram desenvolvidos com o intuito de serem utilizados como ligantes ionofílicos em complexos metálicos. Na figura 15 que segue, são demonstrados os compostos obtidos. Os sais de isotiourônio foram os precursores dos líquidos iônicos, que por sua vez foram utilizados como ligantes para complexos de rutênio e de paládio.

SAIS DE ISOTIOURÔNIO



LÍQUIDOS IÔNICOS SULFURADOS



COMPLEXOS METÁLICOS

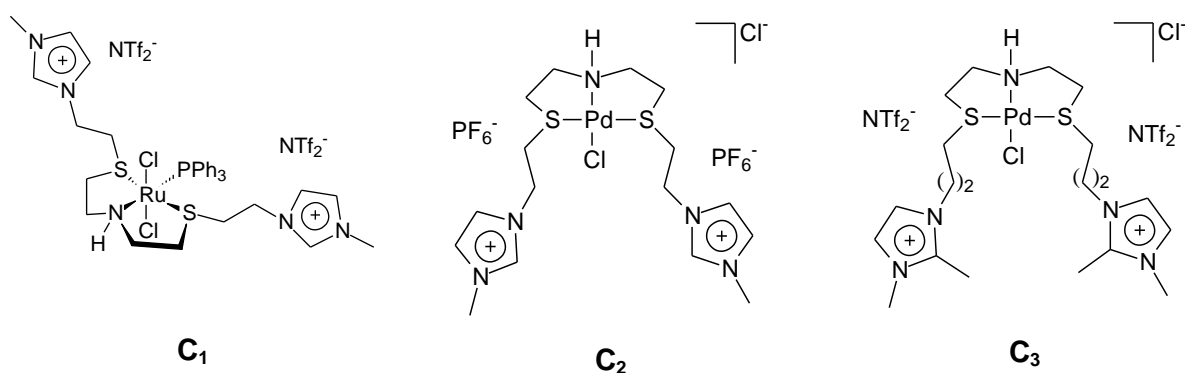


Figura 15. Esquema geral dos compostos obtidos no presente trabalho.

5.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE A ESTRUTURA DOS SAIS DE IMIDAZÓLIO PRECURSORES

A primeira etapa da síntese dos líquidos iônicos é a obtenção dos sais de imidazólio precursores através da reação de dibromoalcanos com o derivado de imidazol desejado. No esquema da figura 16 é apresentado o mecanismo da reação de obtenção dos sais de imidazólio precursores escolhidos, após as considerações feitas.

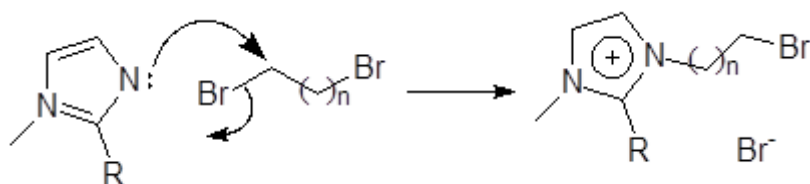


Figura 16. Mecanismo da reação de síntese dos sais de imidazólio precursores. R = H, CH₃ e n = 1, 2.

A síntese de I₁ foi realizada seguindo um método já existente.⁵⁴ Para a síntese de I₂ e I₃, com o 1,2-dimetilimidazol também foi utilizado um método reacional descrito na literatura.⁵⁵ Na Figura 17 são demonstrados os sais de imidazólio precursores sintetizados.

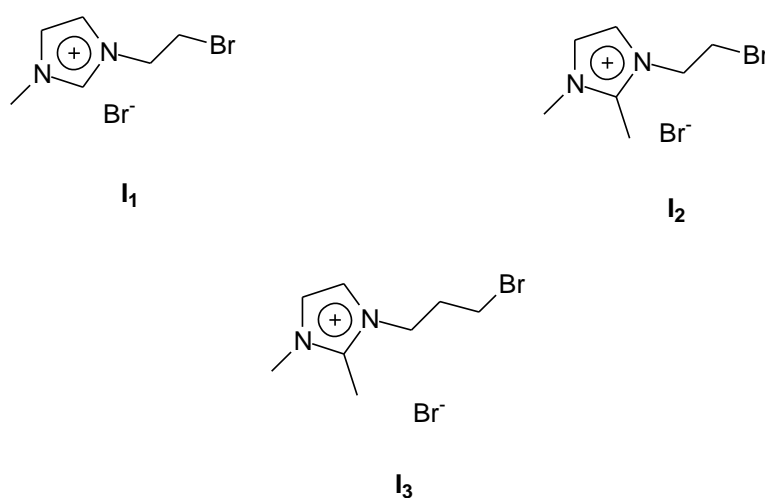


Figura 17. Sais de imidazólio precursores.

As duas referências utilizadas, tanto a da síntese de I₁ quanto a da síntese de I₂ e I₃ utilizam excesso do reagente dibromado em relação ao derivado do imidazol para minimizar a formação dos sais dissustituídos, mesmo assim eles também são obtidos nas reações.

O sal I₁ foi o primeiro precursor obtido, principalmente pela grande disponibilidade do reagente 1-metilimidazol em nosso laboratório, por ser precursor dos líquidos iônicos muito sintetizados pelo grupo de pesquisa. Além do 1-metilimidazol, o 1,2-dibromoetano foi outro reagente necessário na síntese e também foi escolhido por ser o mais comum em nosso laboratório.

Apesar da síntese dos complexos não envolver bases, os processos nos quais eles serão utilizados como catalisadores – hidrogenação de ésteres ou acoplamentos Heck e Suzuki – bases são reagentes essenciais. Essas bases podem remover o hidrogênio do carbono 2 (C₂) do imidazol *in situ*, possibilitando a formação de carbenos *N*-heterocíclicos, como discutido anteriormente. A fim de impedir a formação de NHC's, foi então proposta a síntese de outro líquido iônico que não possuísse o hidrogênio ácido do carbono C₂ do imidazol. Dessa forma o reagente de partida para a síntese dos sais de imidazólio I₂ e I₃ foi o 1,2-dimetilimidazol.

Durante alguns experimentos realizados paralelamente em nosso grupo de pesquisa, em uma das etapas da síntese de líquidos iônicos semelhantes, houve a formação de subprodutos não esperados, 1-metil-3-vinilimidazol e dimetilsulfeto, em uma proporção muito grande em relação ao produto desejado (Figura 18 – V).

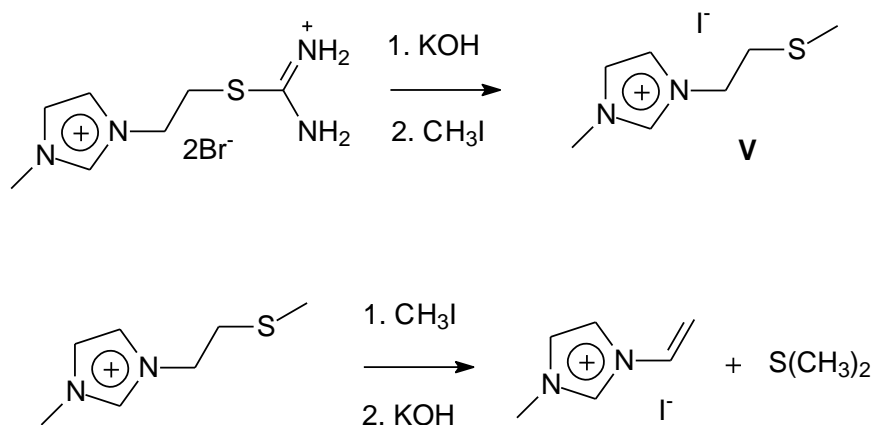


Figura 18. Formação de subprodutos a partir do produto V.

Acredita-se que o enxofre do produto já formado tenha atacado o iodeto de metila que estava em excesso, e formado um bom grupo abandonador, dimetilsulfeto, característico pelo forte odor. O carbono da cadeia lateral, adjacente ao nitrogênio N₃ do imidazol possui hidrogênios relativamente ácidos, que foram removidos pelo excesso de base. O produto é obtido, mas também é consumido para formar 1-metil-3-vinilimidazol, diminuindo drasticamente o rendimento para o líquido iônico desejado. O mecanismo da reação que ocorre é demonstrado no esquema da figura 19.

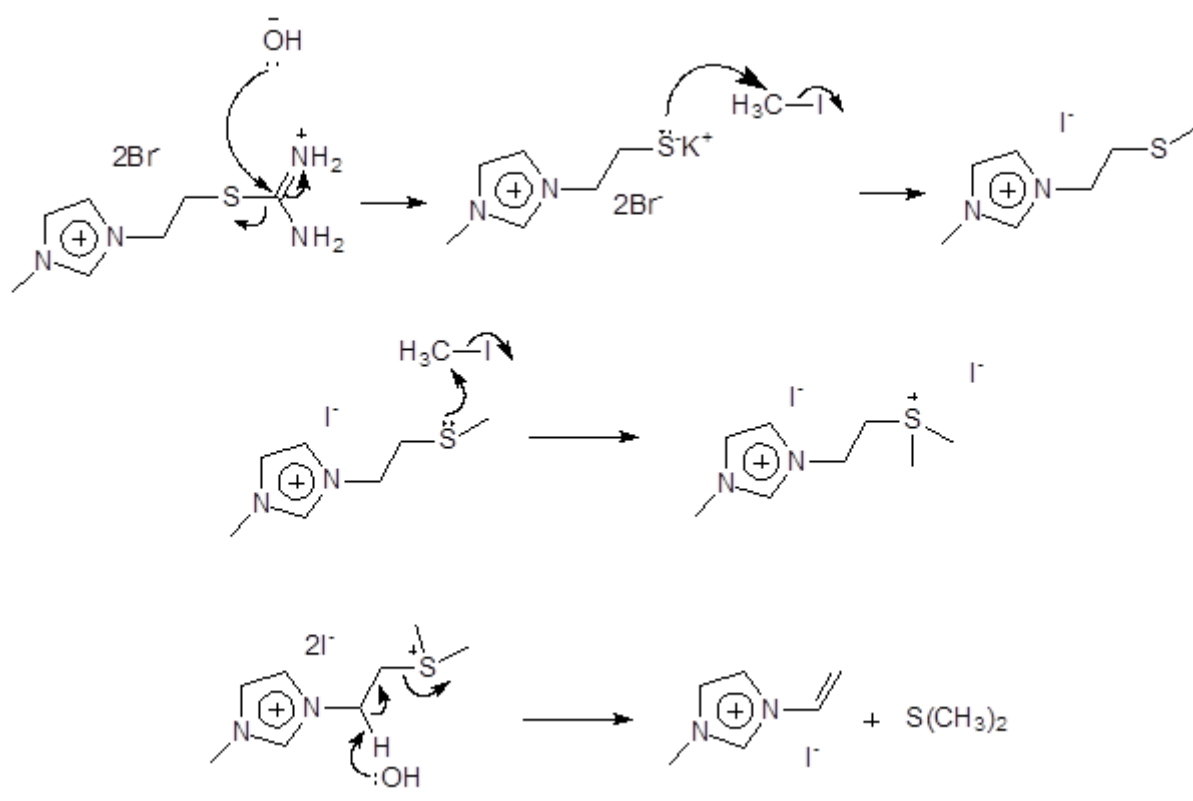


Figura 19. Mecanismo da reação de obtenção de V e de subprodutos.

Para evitar que ocorram reações paralelas indesejadas, como a descrita acima, foi proposto o desenvolvimento do líquido iônico com o precursor I₃, principalmente para aumentar a distância entre o enxofre, que será introduzido posteriormente na molécula, e os hidrogênios relativamente ácidos presentes no carbono vizinho ao anel imidazol. Além do 1,2-dimetilimidazol, o 1,3-dibromopropano é utilizado na síntese.

Além de evitar reações indesejadas, como discutido anteriormente, o fato do precursor I_3 possuir um carbono a mais faz com que os anéis imidazólicos no líquido iônico, quando utilizados como ligantes em complexos metálicos, fiquem mais distantes do núcleo metálico, fazendo com que interfiram em uma proporção menor nas propriedades estereais do complexo, se comparado aos líquidos iônicos obtidos com I_1 e I_2 .

Um ponto desfavorável da síntese dos precursores I_1 , I_2 e I_3 que podemos ressaltar é que, por ser utilizado grande excesso do dibromoalcano, muito dele não é consumido na reação. Apesar disso ele não é descartado como rejeito, pois em cada uma das reações as lavagens são feitas com éter, no qual tanto o 1,2-dibromoetano quanto o 1,3-dibromopropano são solúveis, então o solvente é evaporado da solução que sobra e o líquido é guardado, para que possa ser posteriormente purificado e reutilizado. Os co-produtos obtidos, os sais dissubstituídos, também são utilizados em outros trabalhos desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa.

5.3 OBTENÇÃO DOS SAIS DE ISOTIOURÔNIO

Um dos diferenciais da obtenção dos líquidos iônicos é que o átomo de enxofre será introduzido na estrutura a partir do derivado de sal de isotiourônio desejado. Esse método é muito pouco explorado, sendo que apenas He e colaboradores³⁰ utilizaram essa abordagem para a introdução do enxofre em um líquido iônico sulfurado. Para a síntese de ligantes SNS, é recorrente a utilização do tiolato ou da funcionalidade tiol.

Os sais de isotiourônio são obtidos a partir da reação dos precursores I₁, I₂ e I₃ em etanol 95% com a tiouréia utilizando um protocolo semelhante ao já descrito.⁵⁸ Diferente da literatura, o solvente utilizado foi etanol 95% no lugar de etanol absoluto, a fim de solubilizar os substratos I₁, I₂ e I₃. A purificação da reação é bem simples, apenas precipitando o sal de isotiourônio com éter etílico, e o produto pode ser recristalizado ou não. Os sais sintetizados são inéditos. No esquema da figura 20 é apresentado o mecanismo da reação de síntese dos sais de isotiourônio.

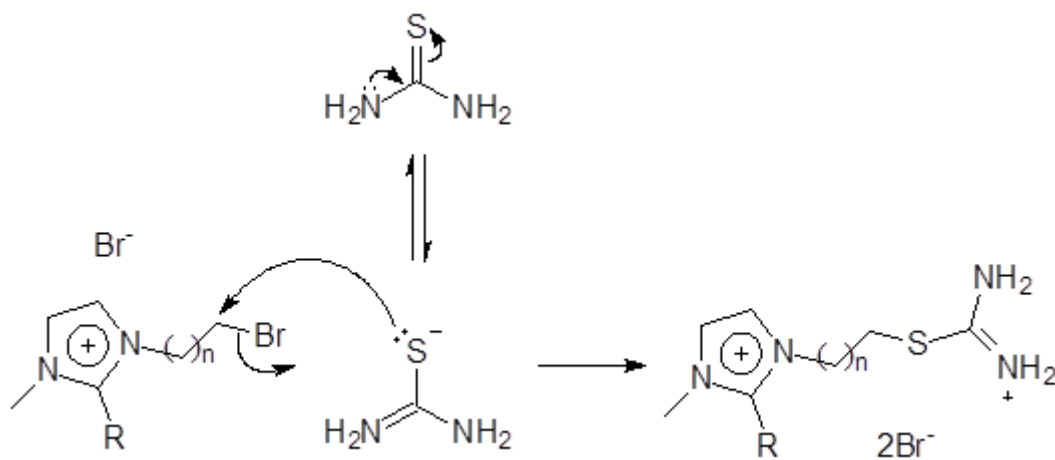


Figura 20. Mecanismo da reação de obtenção dos sais derivados de isotiourônio T₁-T₃.

Os sais de isotiourônio T₁, T₂ e T₃ estão representados na figura 21, e foram caracterizados através de análises de ¹H e ¹³C RMN e espectros de massas de alta resolução ESI-MS. São apresentados os espectros de ¹H RMN (Figura 22) e ¹³C RMN (Figura 23) do sal de isotiourônio T₂ para exemplificar o padrão das análises.

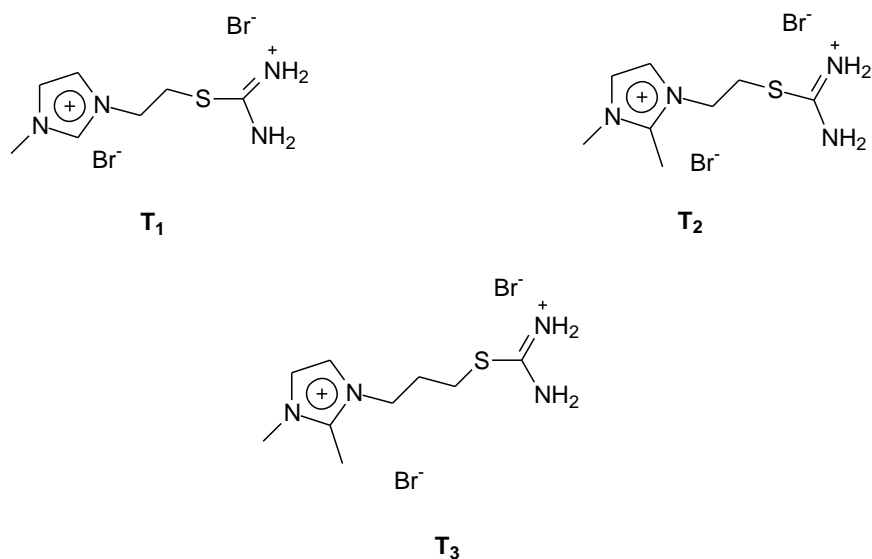


Figura 21. Sais de isotiourônio sintetizados.

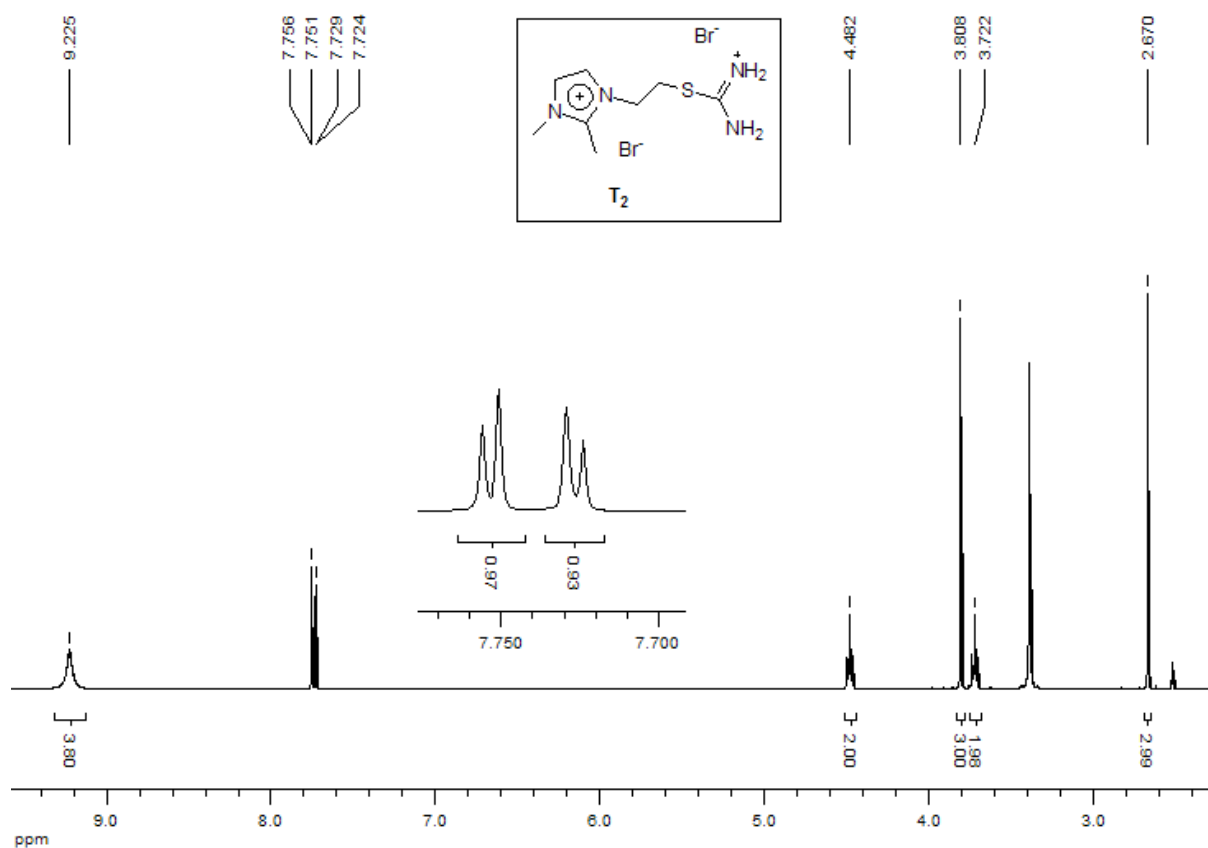


Figura 22. ^1H RMN do do sal de isotiourônio T_2 em DMSO-d_6 .

Na figura 22, podemos destacar no RMN de ^1H realizado em DMSO-d_6 o sinal largo referente aos hidrogênios dos grupamentos NH_2 em 9,23 ppm, os sinais referentes aos hidrogênios do imidazol em 7,75 ppm e 7,73 ppm, os singletos das metilas do imidazol: em 2,67 ppm a ligada ao C_2 do imidazol e em 3,80 ppm a metila ligada ao nitrogênio do imidazol; em 4,48 ppm o tripleto referente aos dois hidrogênios do carbono vizinho ao nitrogênio do imidazol e em 3,72 o tripleto referente aos dois hidrogênios do carbono vizinho ao enxofre.

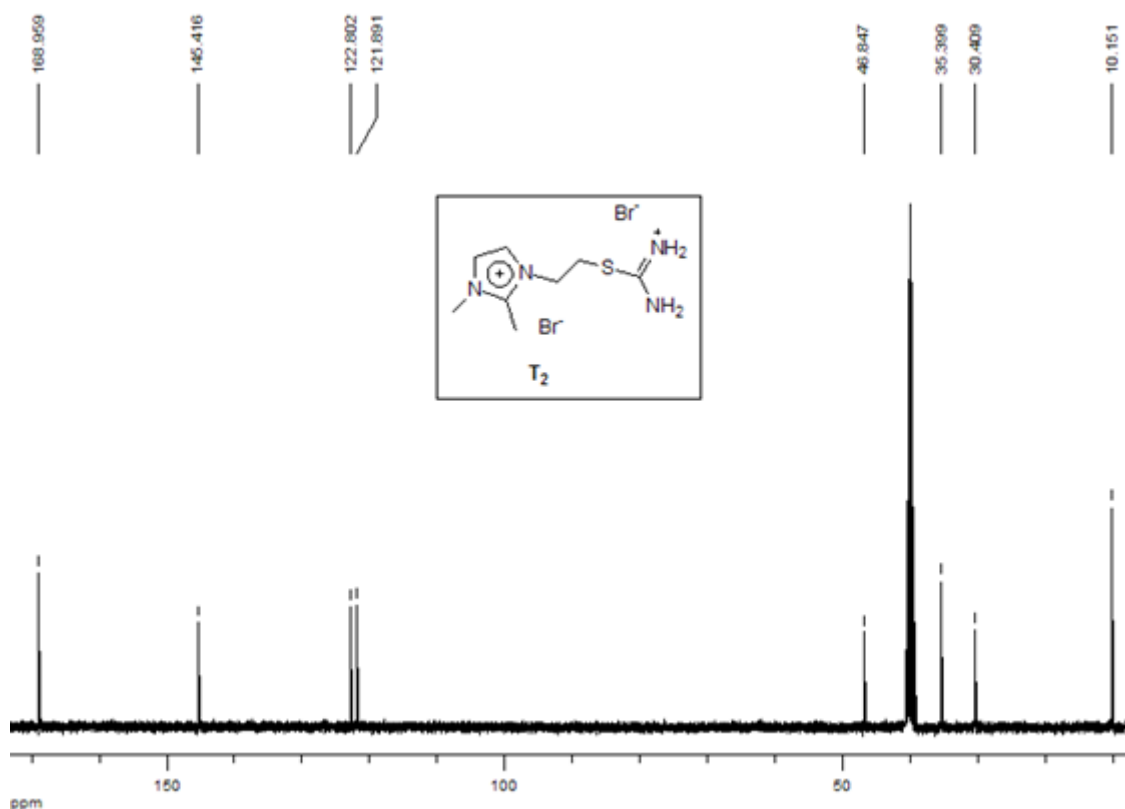


Figura 23. ^{13}C RMN do do sal de isotiourôn-io T_2 em DMSO-d_6 .

Na figura 23, no RMN de ^{13}C realizado em DMSO-d_6 podemos observar o sinal característico do carbono que está ligado ao enxofre e aos dois grupamentos NH_2 em 168,96 ppm, os sinais dos carbonos da parte aromática do imidazol em 121,89 ppm, 122,80 ppm e 145,42 ppm, as metilas em 10,15 ppm e 35,40 ppm, o carbono ligado ao enxofre em 30,41ppm e o carbono ligado ao nitrogênio do imidazol em 46,85 ppm. Como os sais T_1 , T_2 e T_3 são solúveis em água, ela pode ser o solvente utilizado para a próxima etapa de síntese, que é a obtenção dos líquidos iônicos.

5.4 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS SULFURADOS

Com o intuito de que os líquidos iônicos sejam simétricos, a estrutura central do líquido iônico é obtida a partir do cloridrato de 2,2-diclorodietilamina, sintetizado a partir da dietanolamina,⁵⁷ disponível comercialmente. Esse é o precursor que fornece a funcionalidade *N-H* (Figura 24). Foi caracterizado apenas com análises de ¹H RMN por já ser descrito na literatura e ser um composto bem clássico em síntese orgânica.

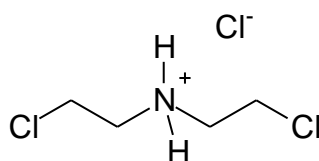


Figura 24. Cloridrato de 2,2-diclorodietilamina.

O cloridrato de 2,2-diclorodietilamina também é utilizado nos métodos de síntese de ligantes SNS já discutidos.²⁵⁻²⁷ Como ele é a unidade central, a proporção é de uma unidade para duas unidades do sal de isotiourônio. Nesse momento, é importante observar essa estequiometria para minimizar a sobra de um dos dois reagentes, dificultando a posterior purificação.

Como os sais precursores isotiourônio T₁, T₂ e T₃ e o cloridrato de 2,2-diclorodietilamina são solúveis em água, ela é o solvente utilizado na síntese. Em comparação a outros solventes a água é sempre a melhor escolha, pois é barata, não é tóxica, tem grande disponibilidade, não é inflamável e não polui o meio ambiente como o fazem os solventes orgânicos.

É primeiramente realizada a hidrólise do sal de isotiourônio, formando o tiolato correspondente *in situ*. É adicionado, então, o cloridrato de 2,2-diclorodietilamina que reage com o tiolato na etapa de substituição nucleofílica. Tanto a hidrólise quanto a substituição nucleofílica são rápidas, levando cerca de 15 minutos cada uma a 100 °C. Após resfriamento à temperatura ambiente, é adicionado o sal do ânion desejado para a estrutura final do líquido iônico, KPF₆ ou LiNTf₂. O mecanismo das etapas da reação de obtenção dos líquidos iônicos pode ser observado no esquema da figura 25.

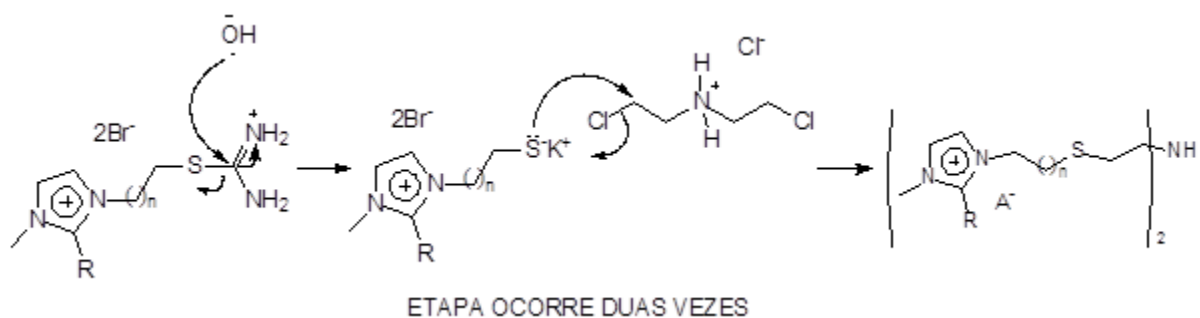
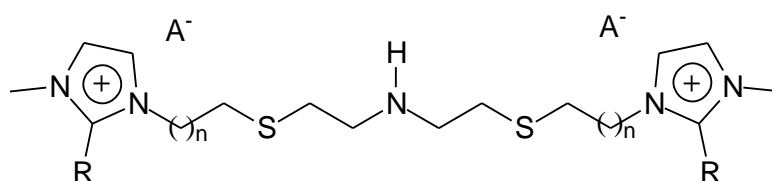


Figura 25. Mecanismo da reação de obtenção dos líquidos iônicos R = H, CH₃ e n = 1, 2 e A = PF₆⁻, NTf₂⁻.

Após a troca do ânion (de bromo para PF₆⁻ ou NTf₂⁻) o líquido iônico torna-se imiscível com a água. Para sua purificação é realizada uma extração com acetato de etila, fornecendo grande pureza, pois os subprodutos formados possuem uma partição favorável na fase aquosa.

O líquido iônico sintetizado com o ânion PF₆⁻ possui uma viscosidade muito grande além de ser bastante higroscópico, o que dificulta a sua manipulação nas etapas de síntese dos complexos, principalmente no que se refere à obtenção da massa necessária do pré-ligante. Foi então priorizada a síntese de líquidos iônicos com o ânion bis-trifluorometanossulfonato (NTf₂⁻). Os líquidos iônicos sintetizados neste trabalho estão representados na estrutura geral da Figura 26.



- L₁: R = H, A⁻ = NTf₂⁻, n = 1.
- L₂: R = H, A⁻ = PF₆⁻, n = 1.
- L₃: R = CH₃, A⁻ = NTf₂⁻, n = 1.
- L₄: R = CH₃, A⁻ = NTf₂⁻, n = 2.

Figura 26. Estrutura geral dos líquidos iônicos obtidos até o presente momento.

Os líquidos iônicos foram caracterizados através de análises de ^1H e ^{13}C RMN e análises de espectro de massas de alta resolução ESI-MS. Para exemplificar o padrão das análises para os ligantes, estão representados os RMNs de ^1H (Figura 27) e ^{13}C (Figura 28) para o líquido iônico L_1 .

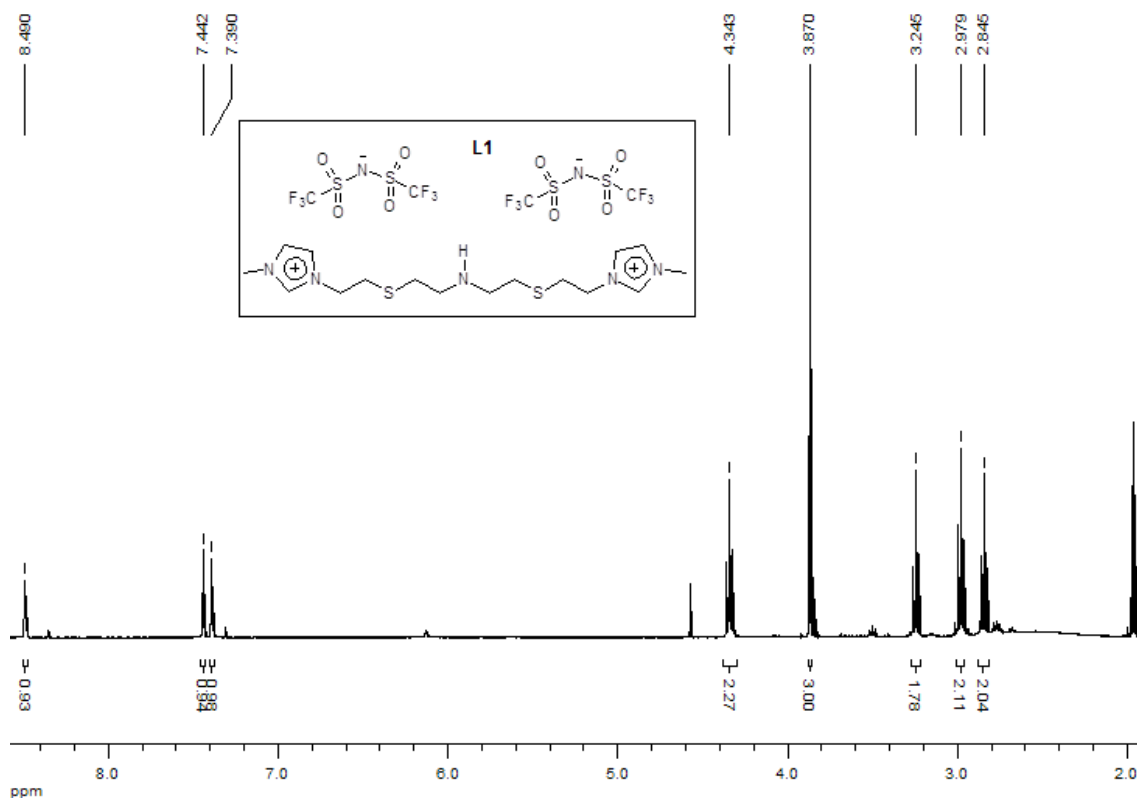


Figura 27. ^1H RMN do líquido iônico L_1 em CD_3CN .

Para a análise de ^1H RMN em CD_3CN do líquido iônico L_1 , apresentada na figura 27, podem ser observados os sinais em 7,39 ppm, 7,45 ppm e 8,49 ppm que são referentes aos hidrogênios do imidazol, em 3,87 ppm pode ser observado o singlete referente às metilas, o tripleto referente aos hidrogênios dos carbonos ligados aos nitrogênio N_3 dos anéis imidazol aparecem em 4,34 ppm, em 3,24 ppm é observado o tripleto referente aos hidrogênios que pertencem aos carbonos vizinhos do grupamento NH na parte central do líquido iônico e os sinais em 2,84 ppm e 2,98 ppm correspondem aos hidrogênios dos dois diferentes carbonos vizinhos ao enxofre.

No espectro de RMN de ^{13}C do líquido iônico L_1 , feito em CD_3CN , na figura 28 são observados os sinais referentes ao quarteto do CF_3 , que aparece pelo acoplamento do flúor com o carbono, com uma constante de acoplamento de $J =$

319 Hz são os sinais em 116,19 ppm, 119,38 ppm, 123,58 ppm e 125,75 ppm. Os sinais da parte aromática do líquido iônico, referentes aos carbonos dos anéis imidazol aparecem na faixa de 122,57 ppm até 137,31 ppm. Os sinais da parte alifática da molécula aparecem de 27,77 ppm até 49,54 ppm. Vale ressaltar que como a estrutura do líquido iônico é simétrica, cada sinal do RMN equivale ao dobro de hidrogênios ou carbonos.

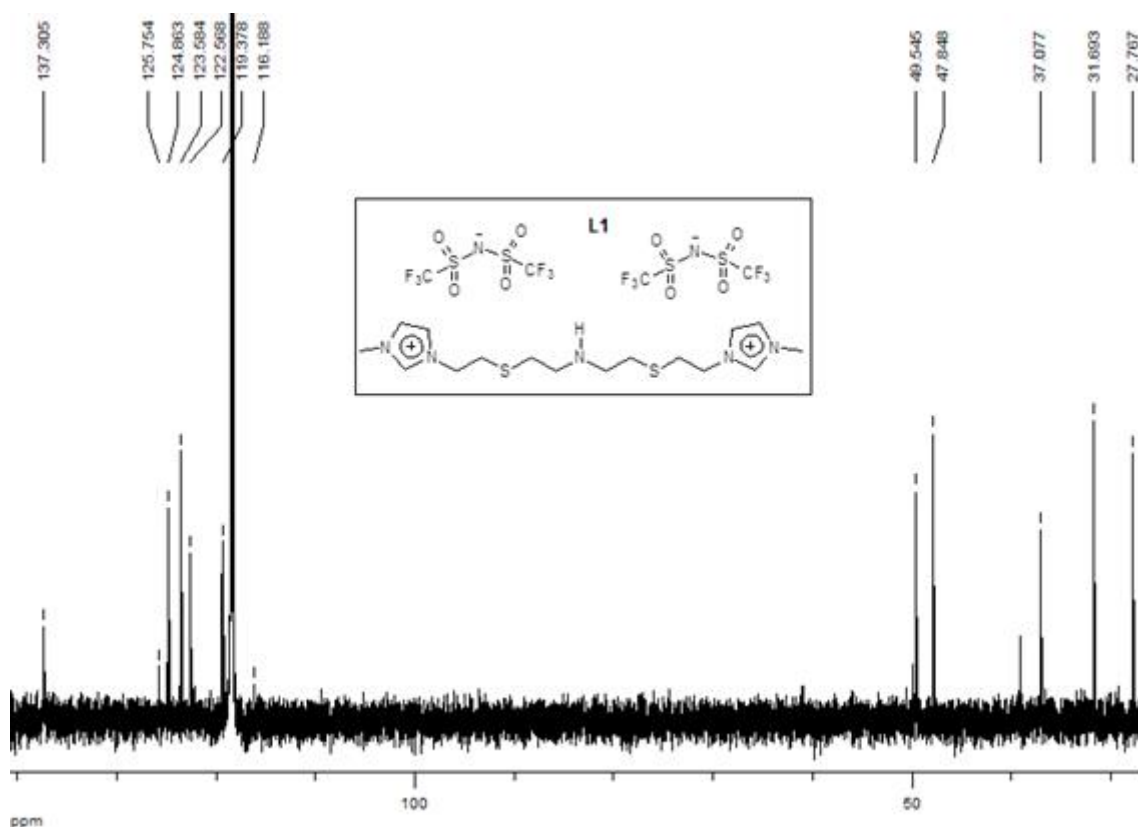


Figura 28. ¹³C RMN do líquido iônico L₁ em CD₃CN.

Tendo em vista que os líquidos iônicos serão utilizados como ligantes para a obtenção de novos complexos metálicos, é importante destacar a rapidez e facilidade de sua obtenção, contrastando com outros métodos de síntese de ligantes, que utilizam tempos reacionais maiores e solventes como DMF e metanol, ou necessitam de atmosfera inerte em sua síntese. Para a purificação dos produtos é feita uma extração líquido-líquido para todos os diferentes sais de imidazólio precursores obtidos até o momento.

5.5 SÍNTESE DOS COMPLEXOS METÁLICOS

O primeiro complexo sintetizado foi de rutênio (Figura 29), a partir do ligante L_1 . Foi despendido um tempo considerável até encontrar um protocolo de síntese adequado. A primeira tentativa foi a reação utilizada por Spasyuk e colaboradores⁶, que reage o precursor $Ru(PPh_3)_3Cl_2$ com o seu ligante SNS em tolueno, com precipitação do complexo formado. Porém, os líquidos iônicos utilizados como ligantes possuem solubilidade baixa em tolueno, diferente da apresentada pelos ligantes utilizados na literatura, isso ocorre pela diferença estrutural entre ambos. A mistura reacional não foi purificada nem analisada, por ter sido obtida uma quantidade irrisória do suposto produto.

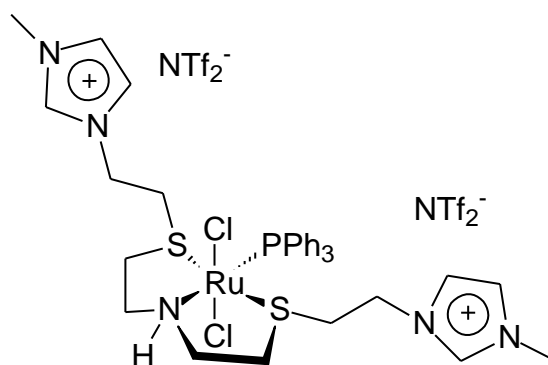


Figura 29. Complexo de Rutênio C_1 obtido com o líquido iônico L_1 .

Além dessa, outras metodologias foram seguidas,^{60,61} porém o protocolo mais adequado foi o descrito por Page e colaboradores.²⁴ A reação é realizada com o pré-ligante escolhido dissolvido em metanol, a partir do complexo $Ru(PPh_3)_3Cl_2$.

O tempo reacional para a formação dos complexos de rutênio ainda está sob ajustes, pois há sobra do precursor $Ru(PPh_3)_3Cl_2$ e no momento em que não há mais formação do complexo desejado, o produto já formado começa a se degradar, diminuindo o rendimento. Apesar disso, o tempo de uma hora e trinta minutos se mostrou eficiente para a obtenção do produto desejado, apesar do baixo rendimento.

Um dos problemas enfrentados durante a síntese dos complexos de rutênio foi a purificação do produto formado. O pré-ligante é solúvel em solventes polares como metanol, acetato de etila e acetona, que também são capazes de solubilizar o complexo formado, e como há sobra do pré-ligante, pois o precursor de rutênio não

reage completamente, a mistura é difícil de ser tratada. Foram também realizados estudos de polaridade, utilizando cromatografia em camada delgada com placas de sílica e alumina, mas tanto o produto quanto o pré-ligante ficam retidos na base das placas, por serem ambos muito polares.

O método mais eficaz é o descrito a seguir: o solvente da reação é evaporado e é adicionado éter diversas vezes para lavagem da trifenílfosfina. Após isso, é adicionada pequena quantidade de metanol na mistura reacional, seguida da adição de gotas de hexano. A precipitação do produto laranja pode ser instantânea ou mais lenta, ocorrendo de um dia para o outro. Mas isso também traz desvantagens, pois a quantidade de metanol necessária em relação à quantidade de hexano é grande, para que o pré-ligante que sobrou não fique extremamente viscoso, grudando nas paredes do frasco de vidro.

O complexo obtido foi caracterizado através de análises de ^1H e ^{13}C RMN, e análise de espectro de massas de alta resolução ESI-MS em modo positivo e em modo negativo.

A análise de ESI-MS do complexo é menos trivial do que as obtidas para os espectros de massas dos líquidos iônicos. O complexo C_1 tem em sua estrutura dois átomos de cloro, que possuem um perfil isotópico característico por possuir dois isótopos diferentes, e principalmente pelo padrão isotópico do Rutênio, que possui sete diferentes isótopos estáveis. Então, para o complexo sintetizado, existem moléculas de todas as combinações possíveis entre cloro e rutênio e suas diferentes massas. O enxofre também possui diferentes isótopos estáveis, porém três deles tem uma abundância muito pequena. Ao ampliar os picos e compará-los com estruturas pré-definidas em simulação de padrão isotópico, é possível afirmar que existe rutênio na amostra em questão.

Na análise de ESI-MS do complexo C_1 , o pico de maior intensidade está relacionado à fragmentação em que a molécula perde um dos ânions NTf_2^- com valor de massa exata e m/z 1069,0782, que corrobora com o valor teórico de massa exata e m/z 1069,0369 (Figura 30). Foi realizado também um experimento de ESI-MS em modo negativo, e a partir dele pode-se afirmar que o único ânion presente no complexo é o NTf_2^- (Figura 31). Para as análises de ESI-MS, ao lado dos picos mais importantes estão desenhadas as estruturas correspondentes.

Para o RMN de ^{13}C foi possível associar os picos aos átomos correspondentes (Figura 32), mas para a análise de ^1H torna-se um pouco mais

complicado, mas podem ser observadas regiões em que os sinais referentes aos hidrogênios são esperados (Figura 33).

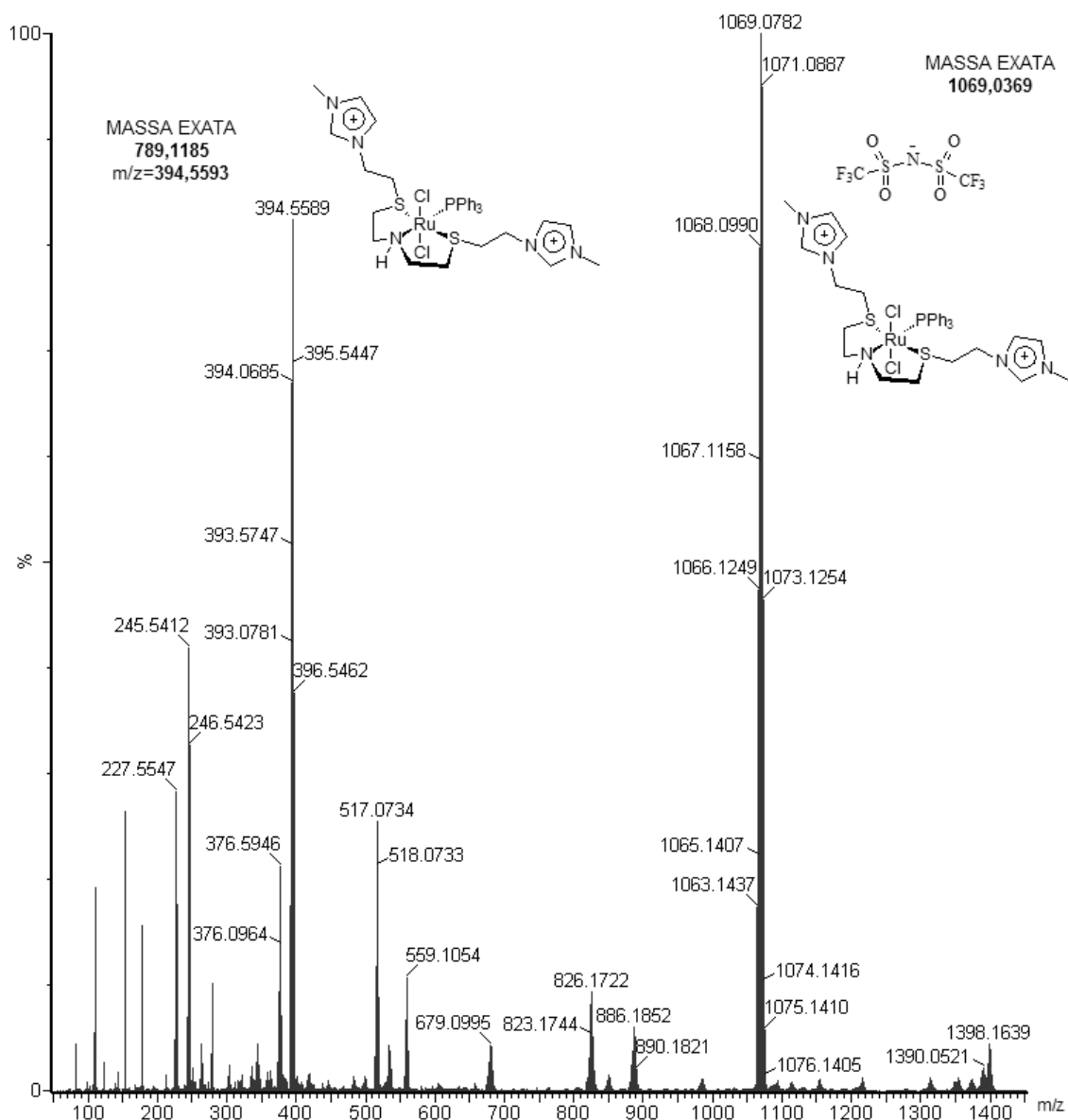


Figura 30. ESI-MS do complexo de rutênio C₁.

Os sinais de ¹H RMN ainda não estão bem resolvidos indicando a necessidade de um estudo do ajuste do tempo de relaxação do experimento. Isso ocorre pelo fato de que a estrutura do ligante coordenado ao metal, se comparada à estrutura do líquido iônico, tem a sua rigidez aumentada, o que influencia no tempo de relaxação de spin-rede para os experimentos de RMN.

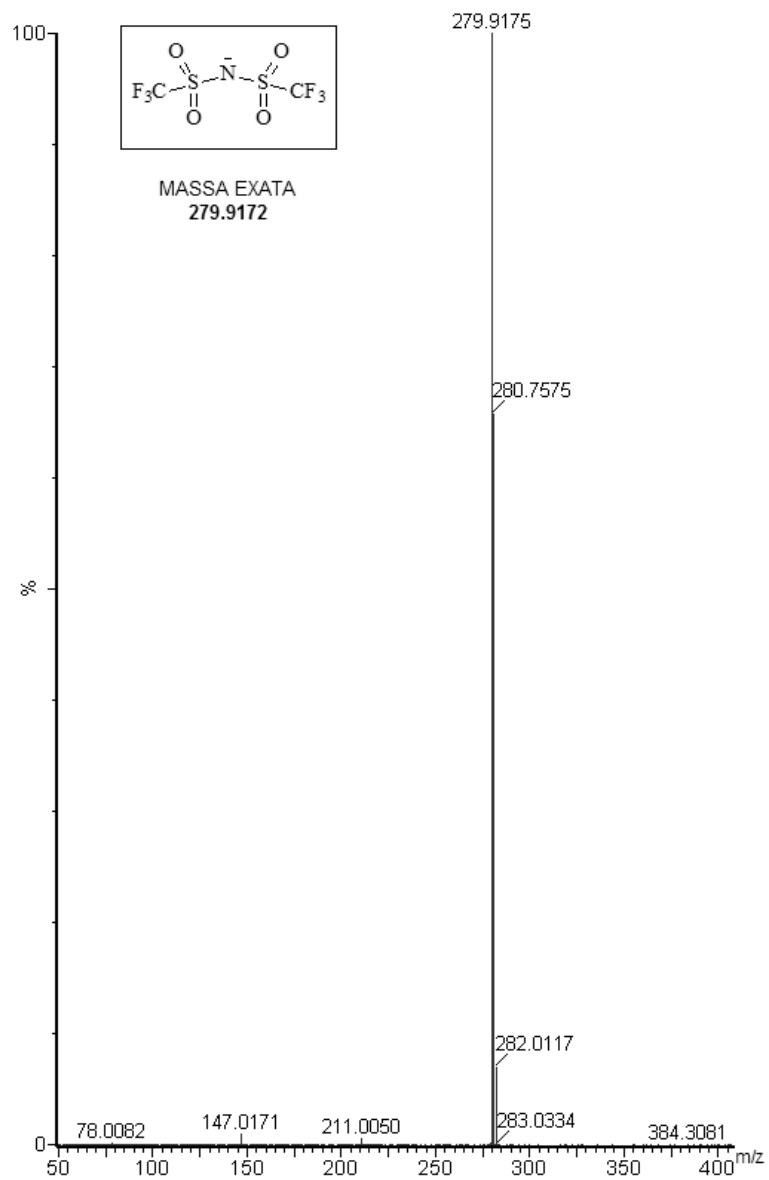


Figura 31. ESI-MS em modo negativo do complexo de rutênio C₁, mostrando apenas NTf₂⁻ como molécula negativa.

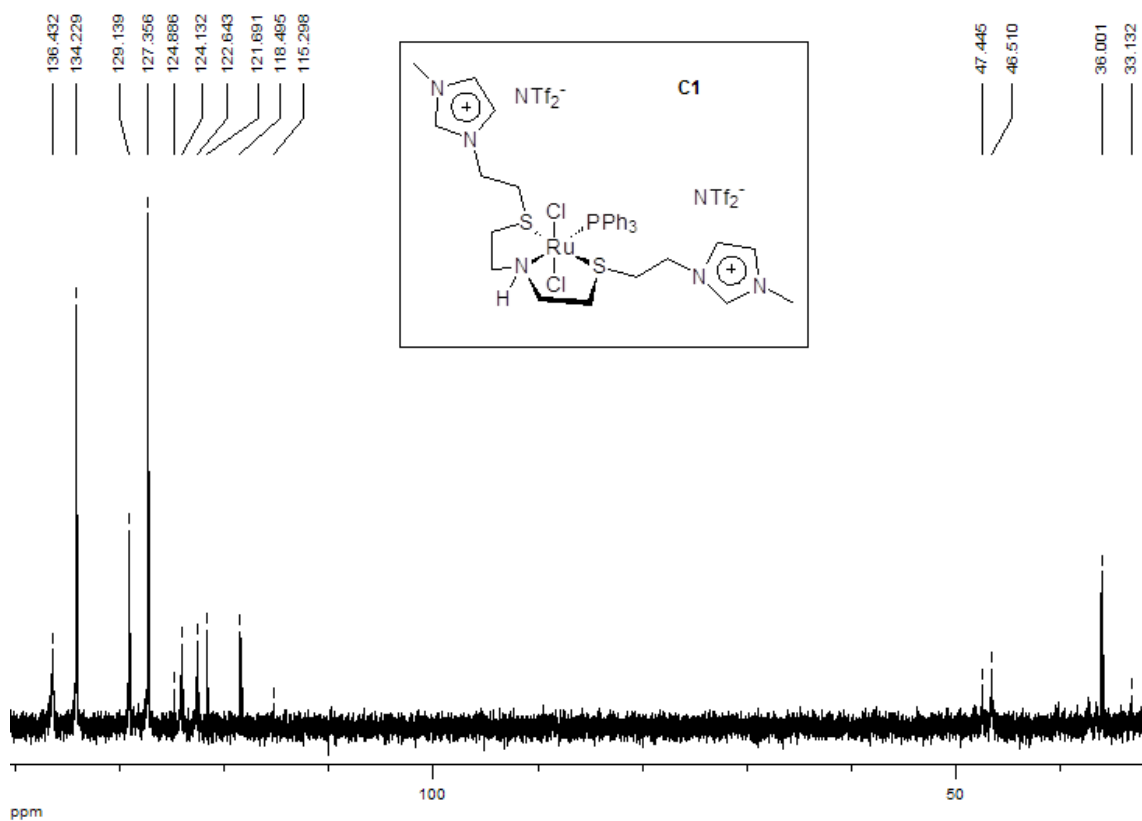


Figura 32. ¹³C RMN do complexo C₁ em acetona-d₆.

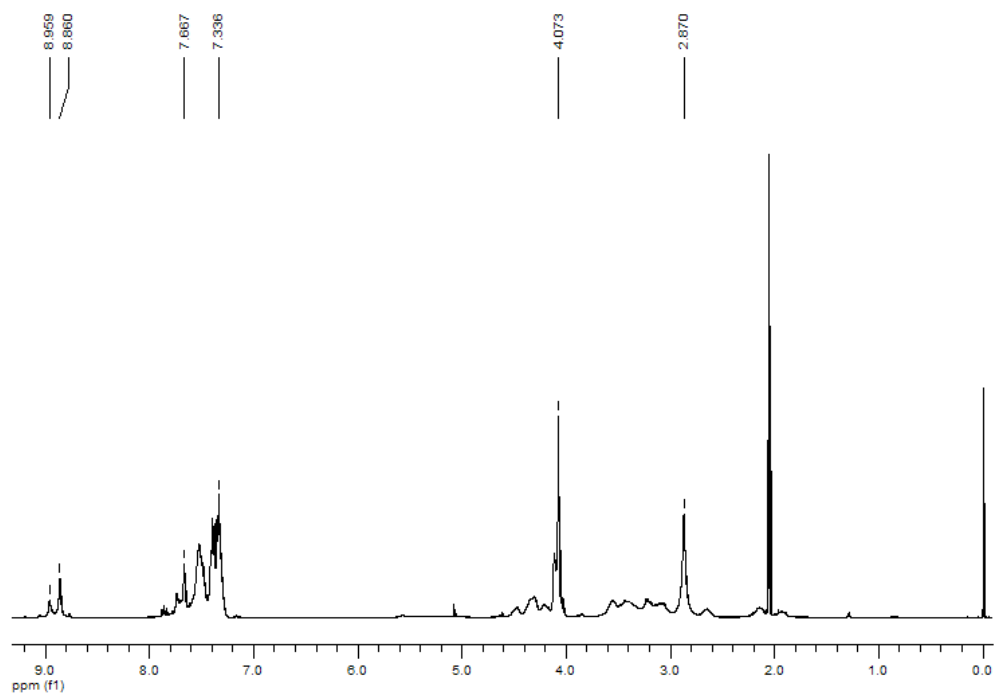


Figura 33. ¹H RMN do complexo C₁ em acetona-d₆ a 298 K.

Foi também proposta a síntese de complexos de paládio com os ligantes obtidos, levando em consideração que complexos de paládio são aplicados como catalisadores em diversas reações, e que eles geralmente são obtidos de forma mais simplificada do que os de rutênio, principalmente por serem reações que utilizam precursores estáveis ao ar.

Foram então sintetizados complexos de paládio com os ligantes L₁, complexo C₂, e L₄, complexo C₃ (Figura 34), de maneira mais simples através de um método já bastante utilizado em nosso laboratório.⁵⁹ Uma solução do ligante em metanol é vertida em uma solução de Li₂PdCl₄ também dissolvido em metanol, resultando na precipitação imediata dos complexos.

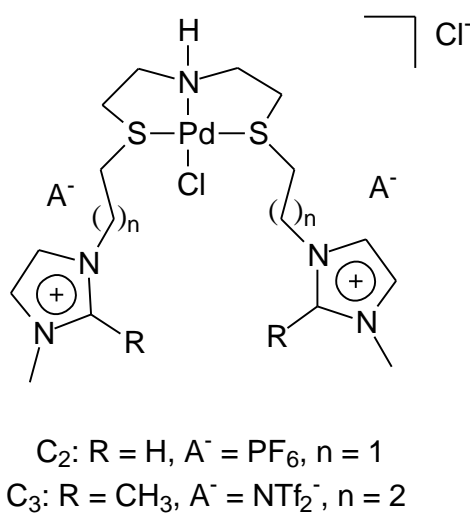


Figura 34. Complexos de Paládio.

Foram realizadas análises de ¹H e ¹³C RMN e espectro de massas de alta resolução ESI-MS. Foi possível confirmar a estrutura dos complexos por ESI-MS, apesar das análises de RMN apresentarem menos sinais.

Para o complexo de paládio C₂, um experimento de ¹³C RMN *overnight* foi realizado, nele foi possível atribuir sete dos oito sinais esperados (Figura 35). É possível observar também pequenos picos ao lado de picos maiores em 137,39 ppm, 133,99 ppm e 36,66 ppm que podem pertencer aos isômeros formados em solução pela inversão do enxofre. Nos complexos de paládio, como apenas um ligante Cl resta do PdCl₄²⁻ precursor além do ligante SNS introduzido, não existem

diversas possibilidades de coordenação como para o complexo de rutênio, então o ^{13}C RMN tem picos bem mais definidos, mesmo em experimento realizado a 298 K.

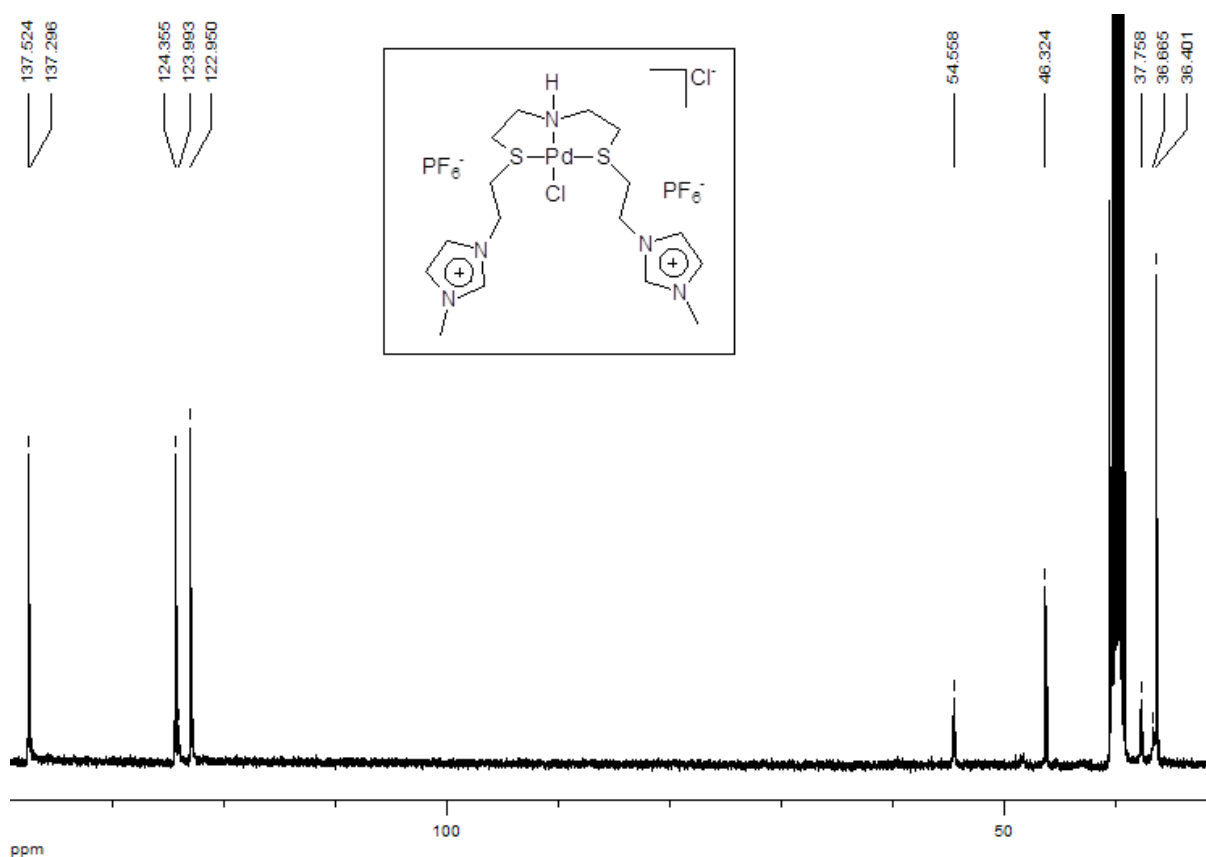


Figura 35. ^{13}C RMN do complexo C_2 em DMSO-d_6 .

Para o complexo de paládio C_3 , um experimento de ^{13}C RMN também foi realizado (Figura 36), e nele também uma quantidade menor de picos correspondentes à estrutura esperada aparece, isso pode ser pelo menor tempo de análise se comparado ao experimento de ^{13}C RMN *overnight* realizado para C_2 , sendo que não houve uma alteração no tempo de relaxação do experimento.

Os carbonos referentes ao anel imidazólio, 145,02 ppm, 122,96 ppm, e 121,24 ppm aparecem, isso pode ocorrer pelo fato de que essa estrutura está mais distante da parte *SNS* do ligante que se coordena ao paládio, diminuindo a sua rigidez não tendo uma influência tão significativa no tempo de relaxação de spin-rede para os átomos de carbono.

Para ambos os complexos, C_2 e C_3 , as análises de RMN de ^{13}C apresentaram menos sinais do que o esperado. Os sinais dos carbonos aromáticos dos anéis

imidazólio para C₂ 137,52 ppm, 124,35 ppm e 122,95 ppm e para C₃ 145,02 ppm, 122,96 ppm e 121,24 ppm são observados e distinguidos facilmente dos outros, isso já é esperado pois as unidades imidazólio estão mais distantes do centro metálico do complexo, o paládio, fazendo com que o seu comportamento no experimento de RMN seja próximo ao comportamento do líquido iônico, onde o tempo de relação do experimento não precisa ser alterado. É provável que ao aumentar o tempo de relaxação do experimento de RMN, eles possam ser observados nessa análise, visto que alguns dos carbonos estão mais rígidos, aumentando o tempo de relaxação spin-rede.

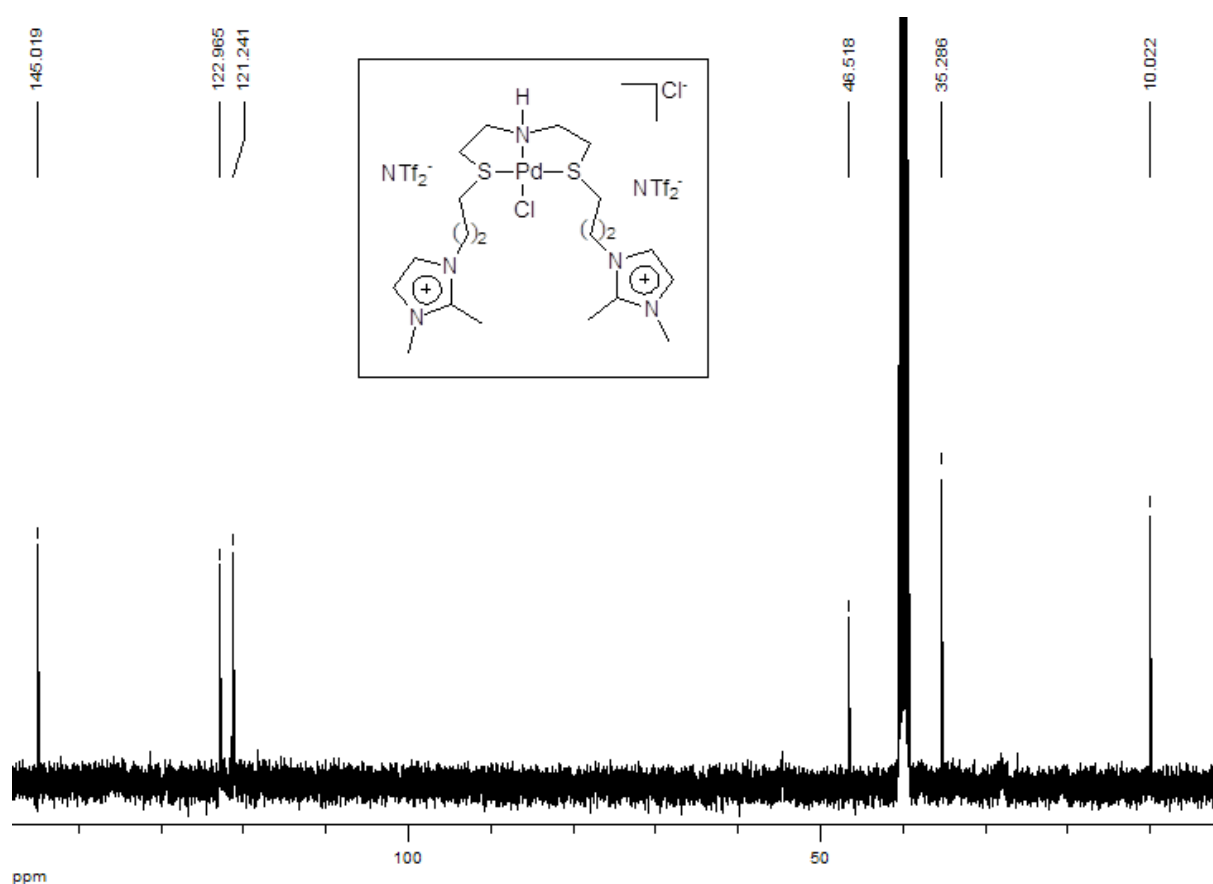


Figura 36. ¹³C RMN do complexo C₃ em DMSO-d₆.

Para confirmar a estrutura dos complexos sintetizados C_2 e C_3 foram utilizadas as análises de ESI-MS com um estudo detalhado dos picos observados. Para o complexo C_2 foi possível observar a perda de Cl^- , gerando o pico de abundância 100% com $m/z=788,0875$, e através de análise de massas desse pico (MS-MS), é observada a perda de HPF_6 , gerando o pico $m/z=642,0895$ (Figura 37), confirmando a estrutura esperada para o complexo. Para o complexo C_3 o pico da a estrutura majoritária, se refere ao complexo sem os dois ânions NTf_2^- e sem o Cl^- (Figura 38). Para as análises de ESI-MS, ao lado dos picos mais importantes estão desenhadas as estruturas correspondentes.

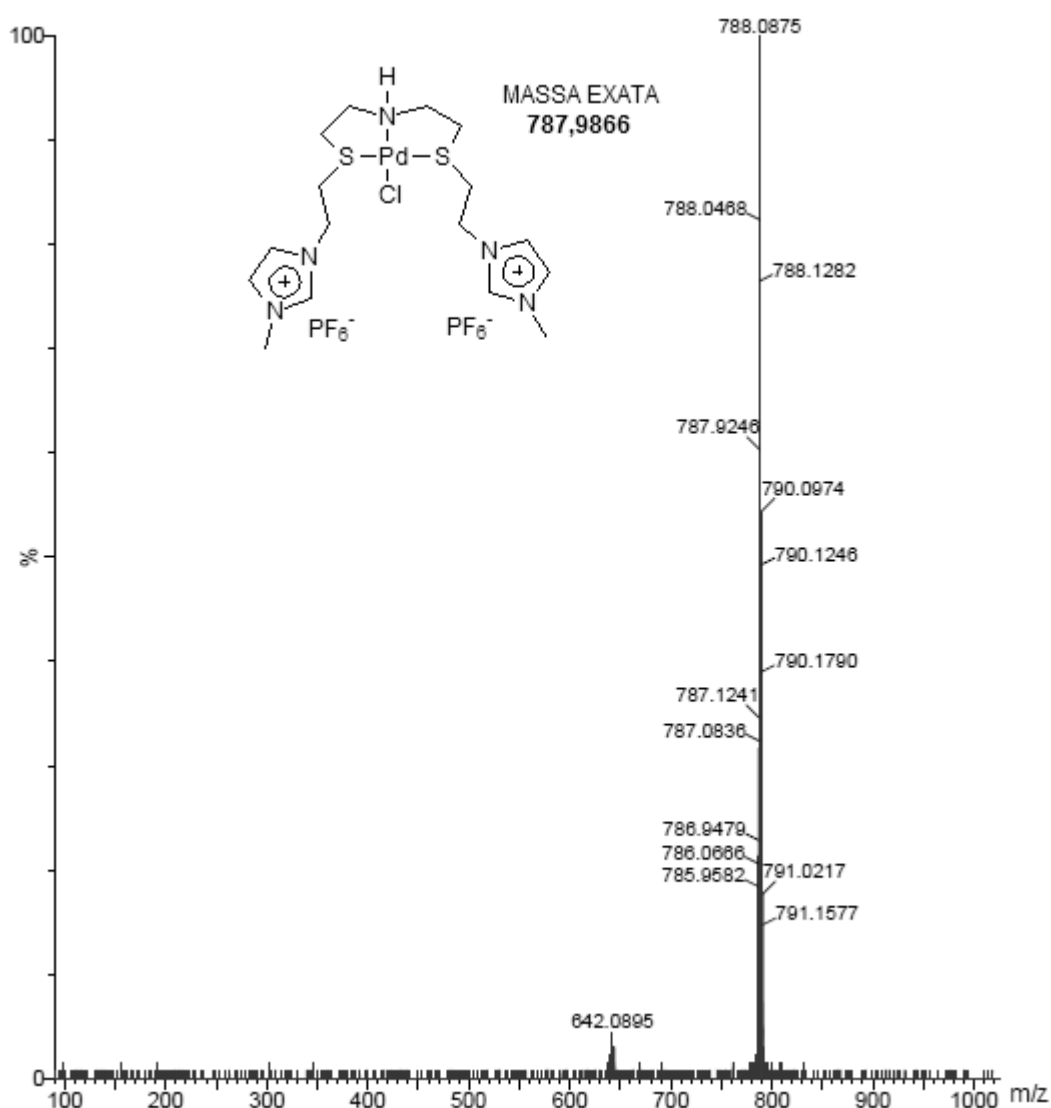


Figura 37. ESI MS-MS do pico $m/z=788,0875$ do complexo C_2 .

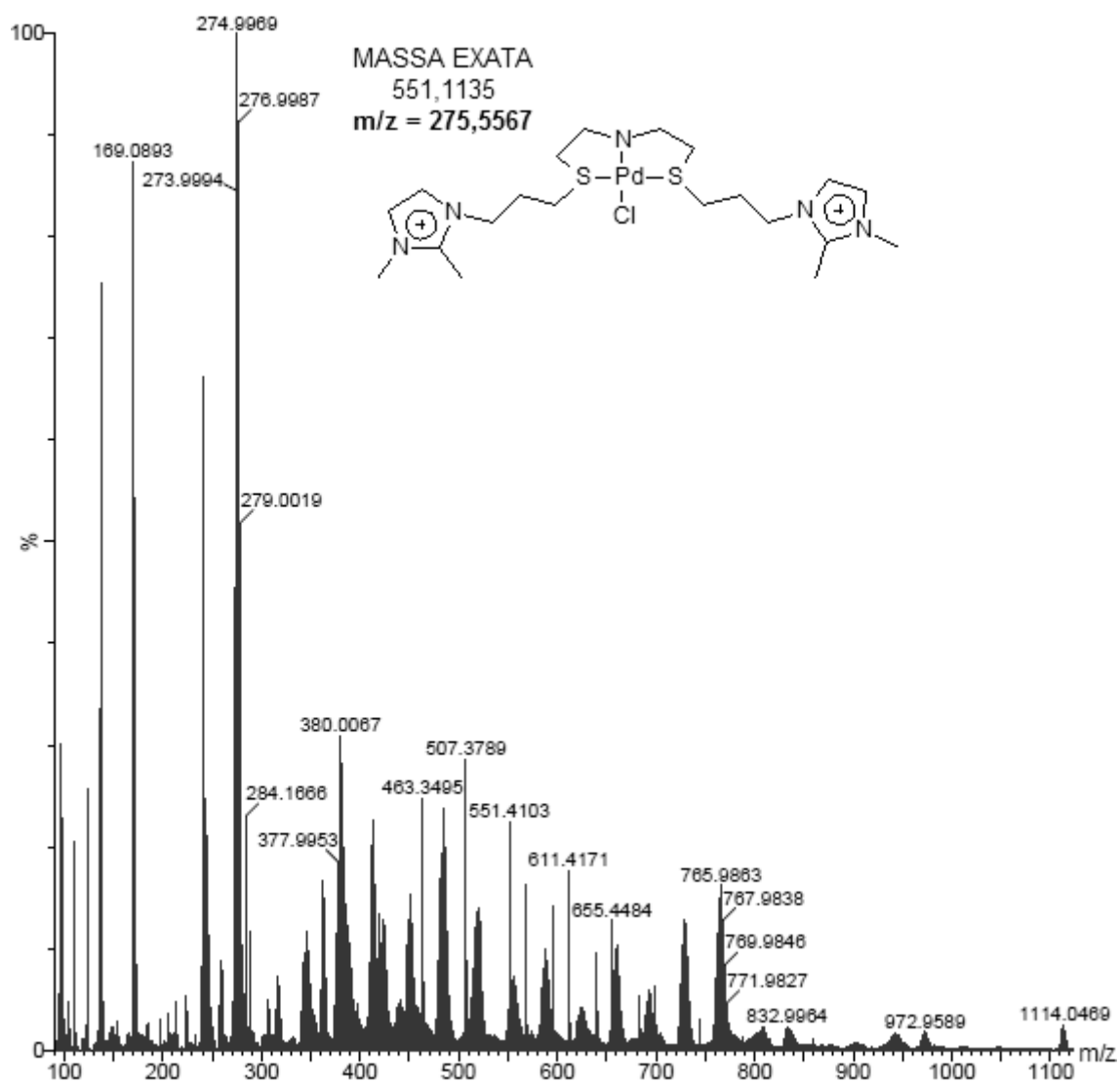


Figura 38. ESI-MS do complexo C₃.

6 CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi desenvolvido um método rápido e eficiente de síntese de líquidos iônicos sulfurados, a partir do sal precursor de isotiourônio, no qual é possível utilizar a água como solvente e com recuperação dos produtos obtidos com simples extração.

Foram sintetizados e caracterizados três novos sais de isotiourônio, T₁, T₂ e T₃ contendo o imidazol em sua estrutura. A partir desses precursores foram obtidos quatro novos líquidos iônicos sulfurados L₁, L₂, L₃ e L₄, que poderão ser utilizados como ligantes SNS para formação de complexos de diferentes metais como Cu, Cr, Ru, Pd, entre outros.

Os líquidos iônicos sintetizados foram caracterizados e L₁, L₂ e L₄ foram aplicados com sucesso como ligantes na obtenção de novos complexos de rutênio, C₁, e de paládio, C₂ e C₃.

Apesar de líquidos iônicos serem materiais relativamente caros, a possibilidade de reciclo do sistema catalítico quando utilizados como ligantes ionofílicos é um grande atrativo. Além do mais, a utilização dos ligantes ionofílicos diminui consideravelmente o lixiviamento do complexo metálico catalisador, que acarreta na diminuição da contaminação do produto com metais, onde muitas vezes são gastas grandes quantidades de recursos financeiros na obtenção de um produto que possa ser comercializado, com contaminações dentro dos limites exigidos por lei.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

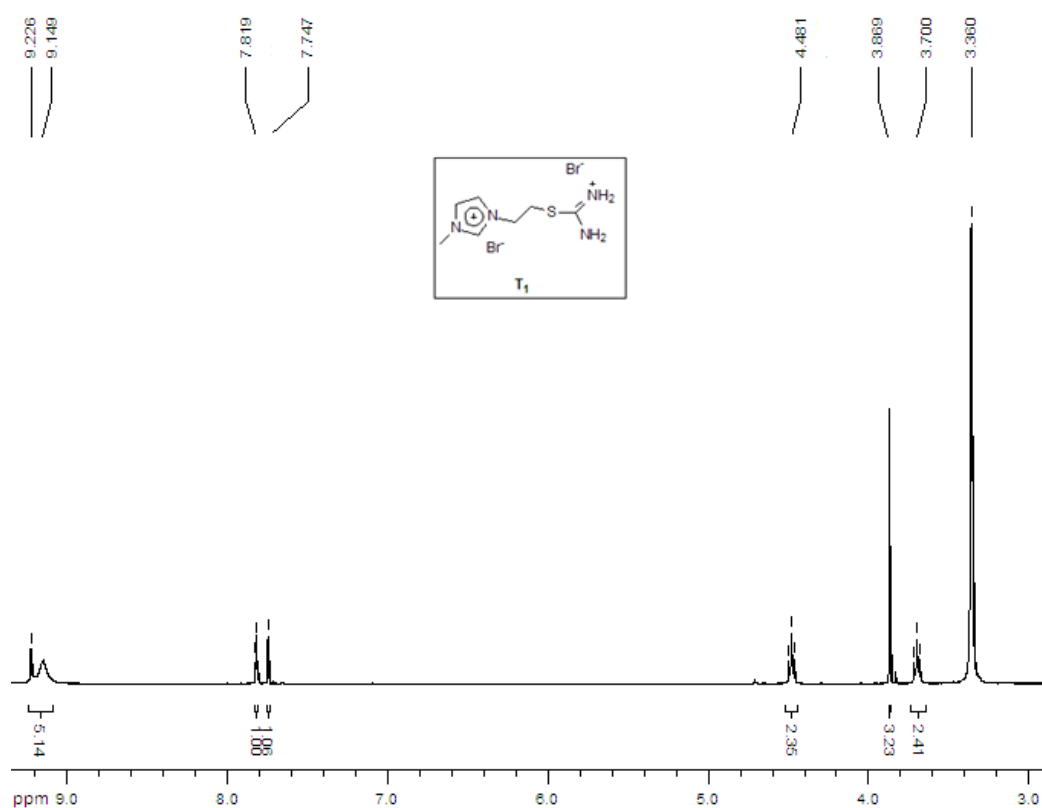
1. Benito-Garagorri, D.; Kirchner, K. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 201-213.
2. Gelman, D.; Musa, S. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2456-2466.
3. Kumar, A.; Rao, G. K.; Kumar, S.; Singh, A. K. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 5200.
4. McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Morgan, D.; Dixon, J. T.; Bollmann, A.; Maumela, H.; Hess, F.; Englert, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5272-5273.
5. Bayón, J. C.; Claver, C.; Masdeu-Bulto, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 73-145.
6. Spasyuk, D.; Smith, S.; Gusev, D. G. *Ang. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1-6.
7. Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667-3692.
8. Sebesta, R.; Kmentová, I.; Toma, S. *Green Chem.* **2008**, *10*, 484-496.
9. Dahlhoff, W. V.; Nelson, S. M. *J. Am. Soc. A: Inorg. Phys. Theor.* **1971**, 2184-2190.
10. Creaser, C. S.; Kaska, W. C. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *30*, 325-326.
11. Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837-1857.
12. Grützmacher, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814-1818.
13. Para uma excelente bibliografia sobre ligantes do tipo pinça ver: *The Chemistry of Pincer Compounds*; Morales, D. M.; Jensen, C. M.; Elsevier: 2007.
14. Nielsen, M.; Alberico, E.; Baumann, W.; Drexler, H.-J.; Junge, H.; Gladiali, S.; Beller, M. *Nature* **2013**, *495*, 85-89.
15. Dub, P. A.; Ikariya, T. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1718-1741.
16. Zhao, B.; Han, Z.; Ding, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4744 – 4788.
17. Carter, A.; Cohen, S. A.; Cooley, N. A.; Murphy, A.; Scutt, J.; Wass, D. F. *Chem. Commun.* **2002**, 858-859.
18. Mao, P.; Cai, Y.; Xiao, Y.; Yang, L.; Xue, Y.; Song, M. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **2010**, *185*, 2418-2425.
19. McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Hu, C.; Englert, U.; Dixon, J. T.; Grove, C. *Chem. Commun.* **2003**, 334-335.
20. Spasyuk, D.; Smith, S.; Gusev, D. G. *Ang. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2772-2775.
21. Abel, E. W.; Bhargava, S. K.; Kite, K.; Orrell, K. G.; Sik, V.; Williams, B. L. *Polyhedron* **1982**, *1*, 289-298.
22. Abel, E. W.; Bush, R. P.; Hopton, F. J.; Jenkins, J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 58-59.
23. Dupont, J.; Beydoun, N.; Pfeffer, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1715.

-
24. Page, M. J.; Wagler, J.; Messerle, B. A. *Organometallics* **2010**, *29*, 3790-3798.
25. Canovese, L.; Chessa, G.; Marangoni, G.; Pitteri, B.; Uguagliati, P.; Visentin, F. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *186*, 79-86.
26. McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Morgan, D. H.; Dixon, J. T. *Organometallics* **2005**, *24*, 552-556.
27. Konrad, M.; Meyer, F.; Heinze, K.; Zsolnai, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 199-205.
28. *Sulfur-containing Drugs and Related Organic Compounds - Chemistry, Biochemistry and Toxicology*, Damani, L. A., Ed.; Ellis Horwood: Chichester, 1989.
29. Dupont, J. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1223-1231.
30. He, X.; Chan, T. H. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 3389-3394.
31. Walden, P. *Bull. Acad. Impér. Sci. St. Pétersbourg*, **1914**, *8*, 405-422.
32. Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Reichert, W. M.; Mayton, R.; Sheff, S.; Wierzbicki, A.; Davis JR., J. H.; Rogers, R. D. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 2523-2529.
33. Forsyth, S. A.; Frölich, U.; Goodrich, P.; Gunaratne, H. Q. N.; Hardcare, C.; McKeown, A.; Seddon, K. R. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 723-731.
34. Sawant, A. D.; Raut, D. G.; Darvatkar, N. B.; Salunkhe, M. M. *Green Chem. Lett. Rev.* **2011**, *4*, 41-54.
35. Torriero, A. A. J.; Siriwardana, A. I.; Bond, A. M.; Burgar, I. M.; Dunlop, N. F.; Deacon, G. B.; MacFarlane, D. R. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 11222-11231.
36. Gandolfi, C.; Heckenroth, M.; Neels, A.; Laurency, G.; Albrecht, M. *Organometallics* **2009**, *28*, 5112-5121.
37. Bhadani, A.; Singh, S. *Langmuir* **2011**, *27*, 14033.
38. Fliedel, C.; Schnell, G.; Braunstein, P. *Dalton Trans.* **2009**, 2472-2476.
39. Taccardi, N.; Niedermaier, I.; Maier, F.; Steirück, H.-P.; Wasserscheid, P. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8288-8291.
40. Rogers, R. D.; Seddon, K. R. *Science* **2003**, *302*, 792.
41. Plechkovaa, N. V.; Seddonab, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123.
42. Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
43. Arduengo III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-362.
44. Pastre, J. C.; Correia, C. R. D. *Quim. Nova* **2008**, *31*, 872-884.

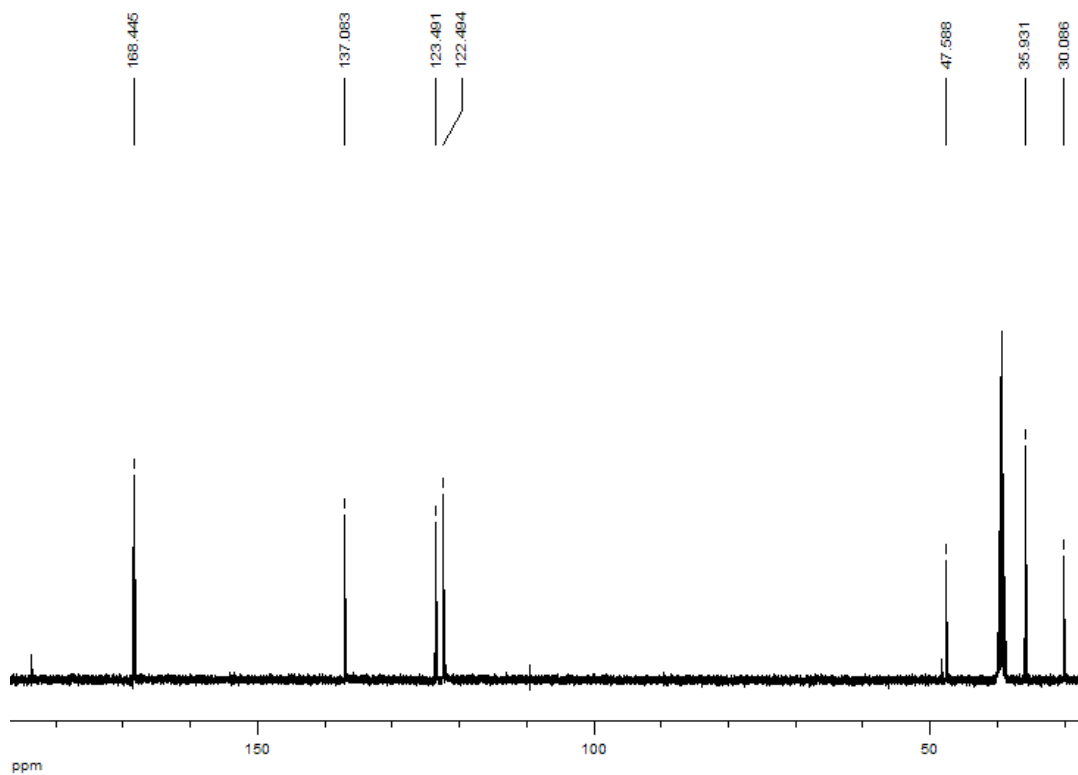
-
45. Corilo, Y. E.; Nachtigall, F. M.; Abdelnur, P. V.; Ebeling, G.; Dupont, J.; Eberlin, M. N. *RSC Adv.* **2011**, *1*, 73-78.
46. Vargas, V. C.; Rubio, R. J.; Hollis, T. K.; Salcido M. E. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4847-4849.
47. Pugh, D.; Danopoulos, A. A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610-641.
48. Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.
49. Lombardo, M.; Trombini, C. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 135-145.
50. Xiao, J.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3845-3847.
51. dos Santos, M. R.; Gomes, A. F.; Gozzo, F. C.; Suarez, P. A. Z.; Neto, B. A. D. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 2383-2389.
52. Consorti, C. S.; Aydos, G. L. P.; Ebeling, G.; Dupont, J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 237-240.
53. Neto, B. A. D.; Spencer, J. J. *Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 987-1007.
54. Field, L. D.; Messerle, B. A.; Vuong, K. Q.; Turner, P. *Organometallics* **2005**, *24*, 4241-4250.
55. Vicente, J. A.; Mlonka, A.; Gunaratne, H. Q. N.; Swadzba-Kwasny, M.; Nockemann, P. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6115-6117.
56. Hallman, P. S.; Stephenson, T. A.; Wilkinson, G. *Inorganic Synthesis* **1970**, *12*, 237-239.
57. Mann, F. J. *Chem. Soc.* **1934**, 461-466.
58. Abai, M.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D.; Srinivasan, G. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1981-1993.
59. Ebeling, G.; Meneghetti, M. R.; Rominger, F.; Dupont, J. *Organometallics* **2002**, *21*, 3221-3227.
60. Rose, D.; Wilkinson, G. *J. Chem Soc, Inorg. Phys. Theor.* **1970**, 1791-1795.
61. Serrano, I.; Rodríguez, M.; Romero, I. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2644-2651.

8 ANEXOS

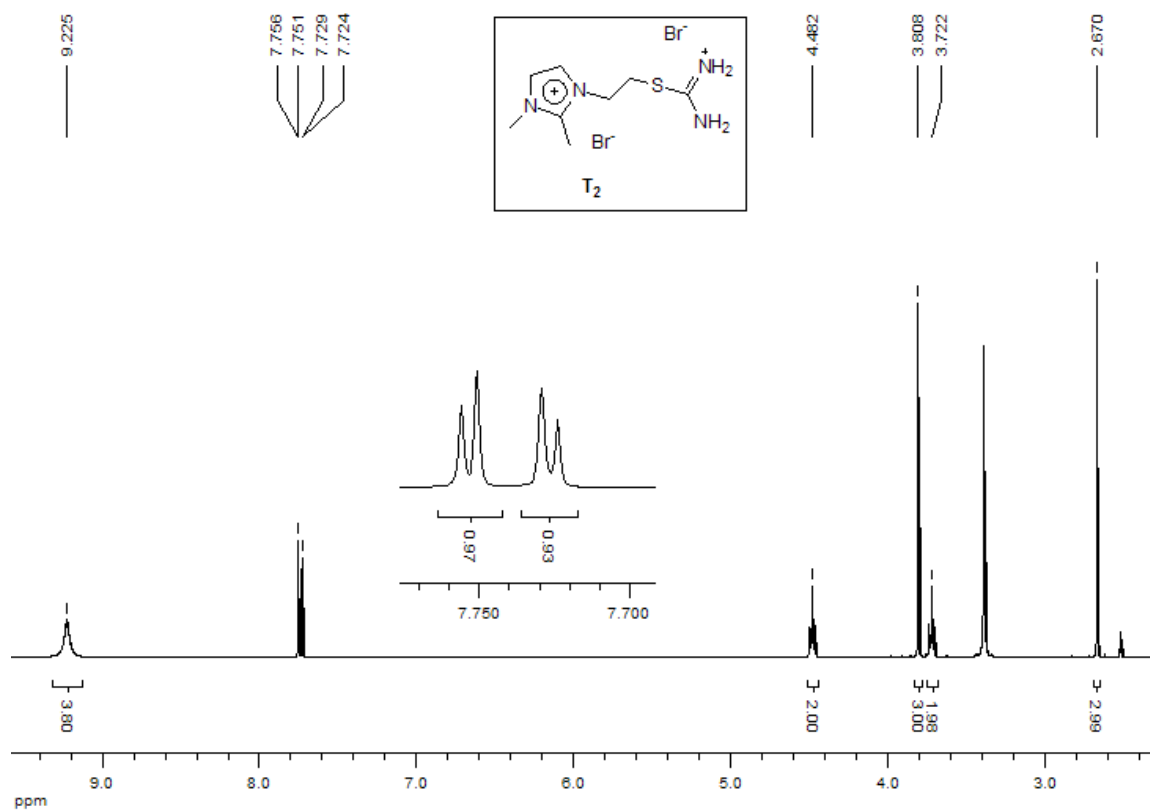
Anexo 1. A) Análise de ^1H RMN de T_1 em DMSO-d_6 .



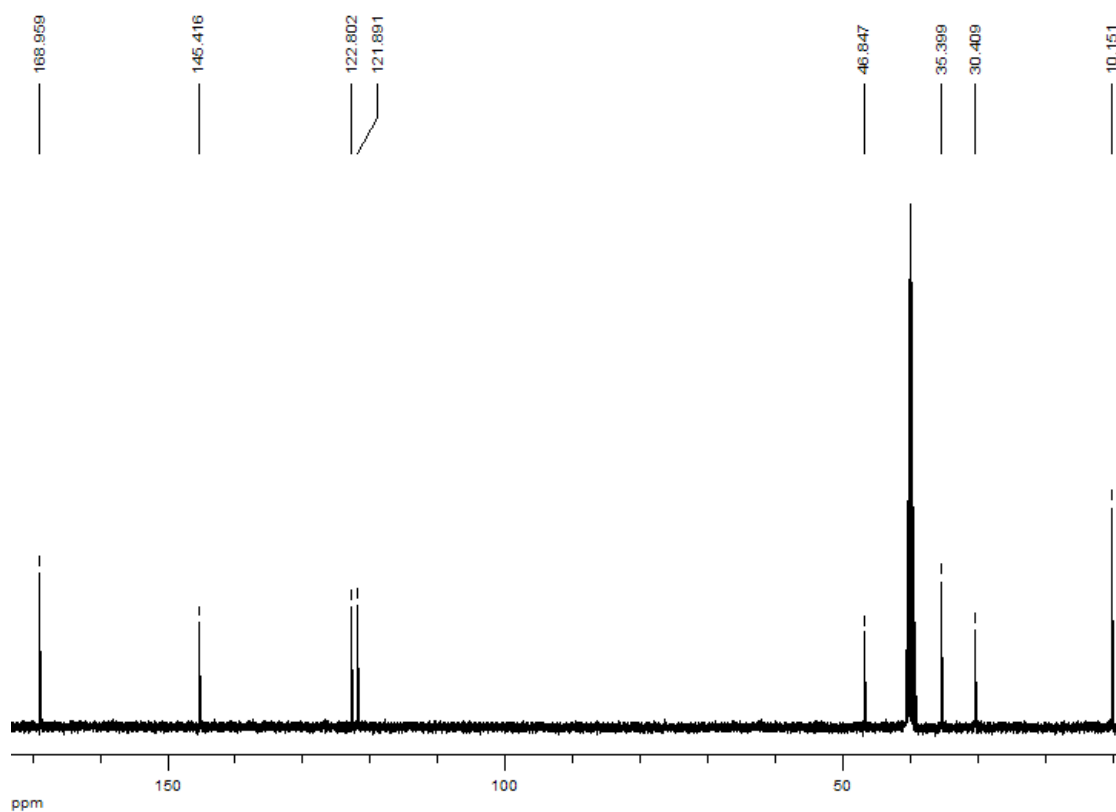
B) Análise de ^{13}C RMN de T_1 em DMSO-d_6 .



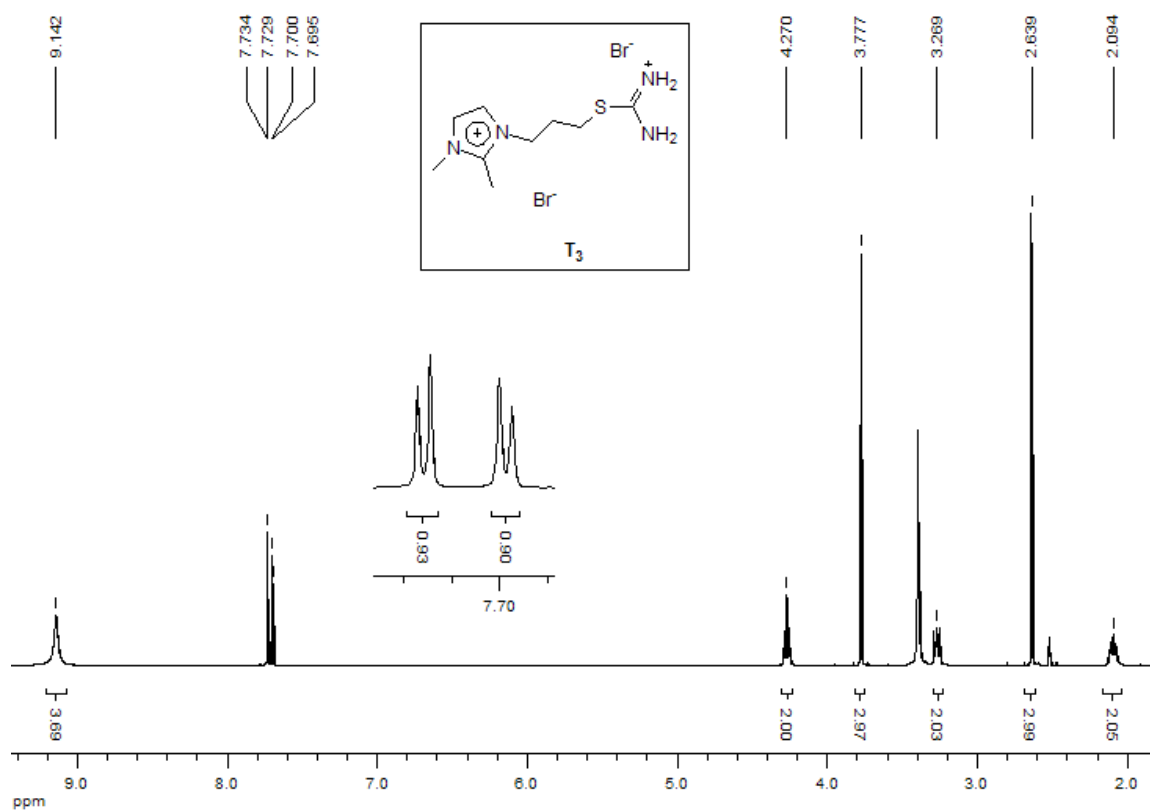
Anexo 2. A) Análise de ^1H RMN de T_2 em DMSO-d_6 .



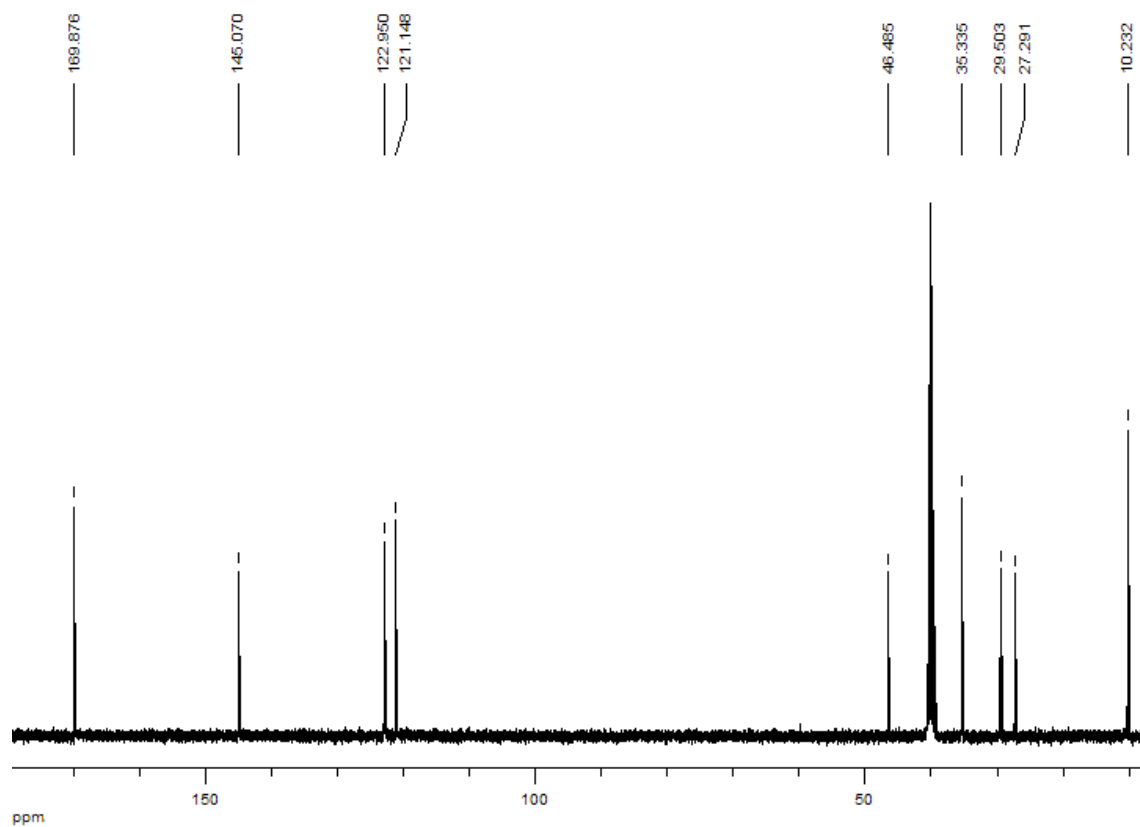
B) Análise de ^{13}C RMN de T_2 em DMSO-d_6 .



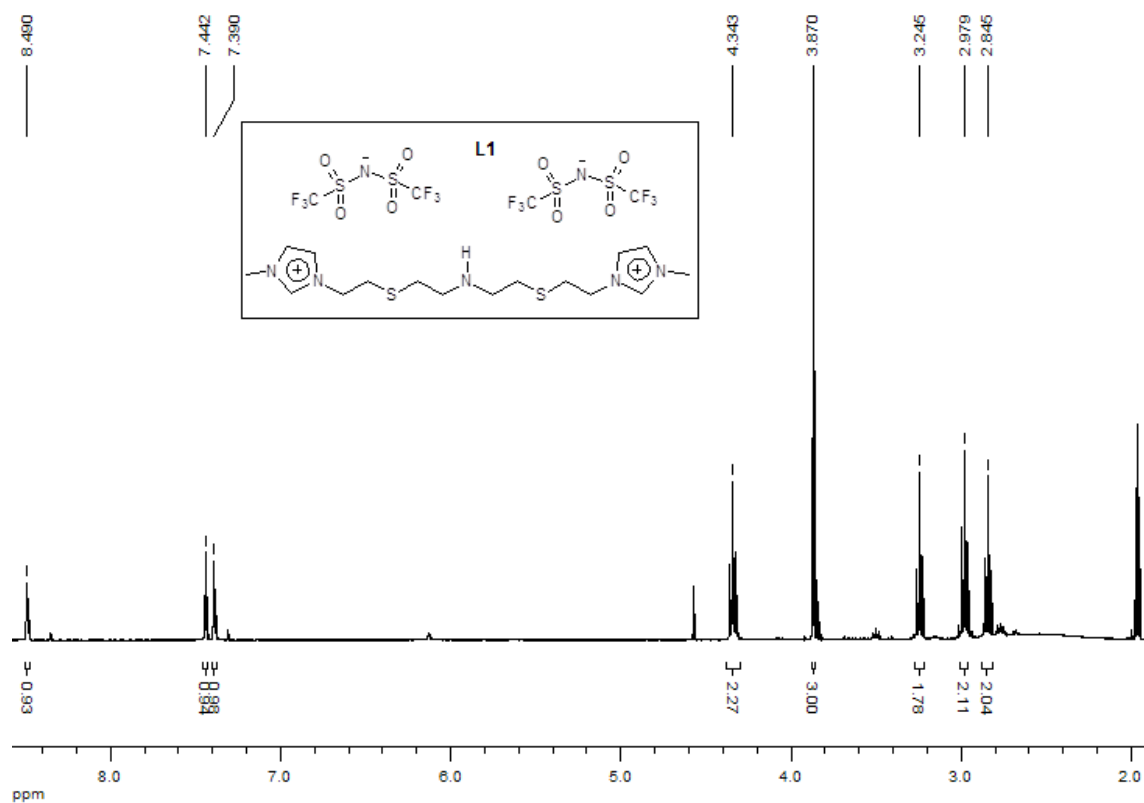
Anexo 3. A) Análise de ^1H RMN de T_3 em DMSO-d_6 .



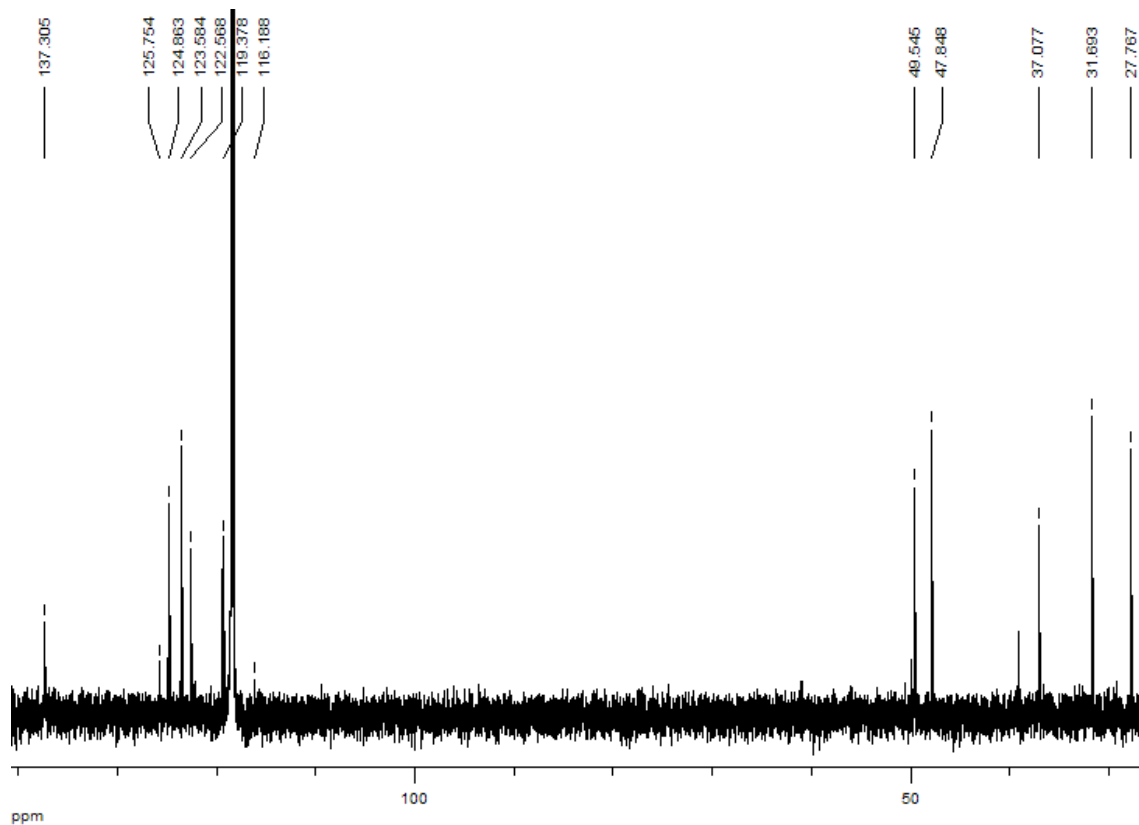
B) Análise de ^{13}C RMN de T_3 em DMSO-d_6 .



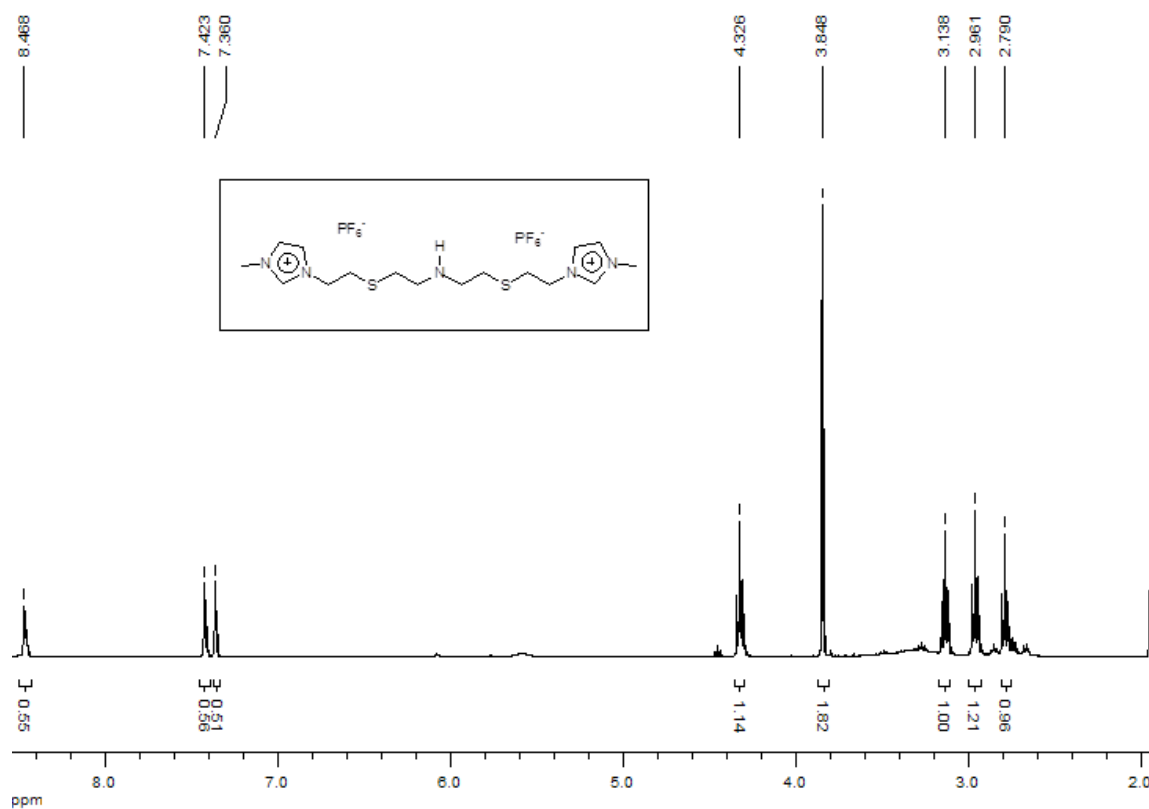
Anexo 4. A) Análise de ^1H RMN para o líquido iônico L_1 em CD_3CN .



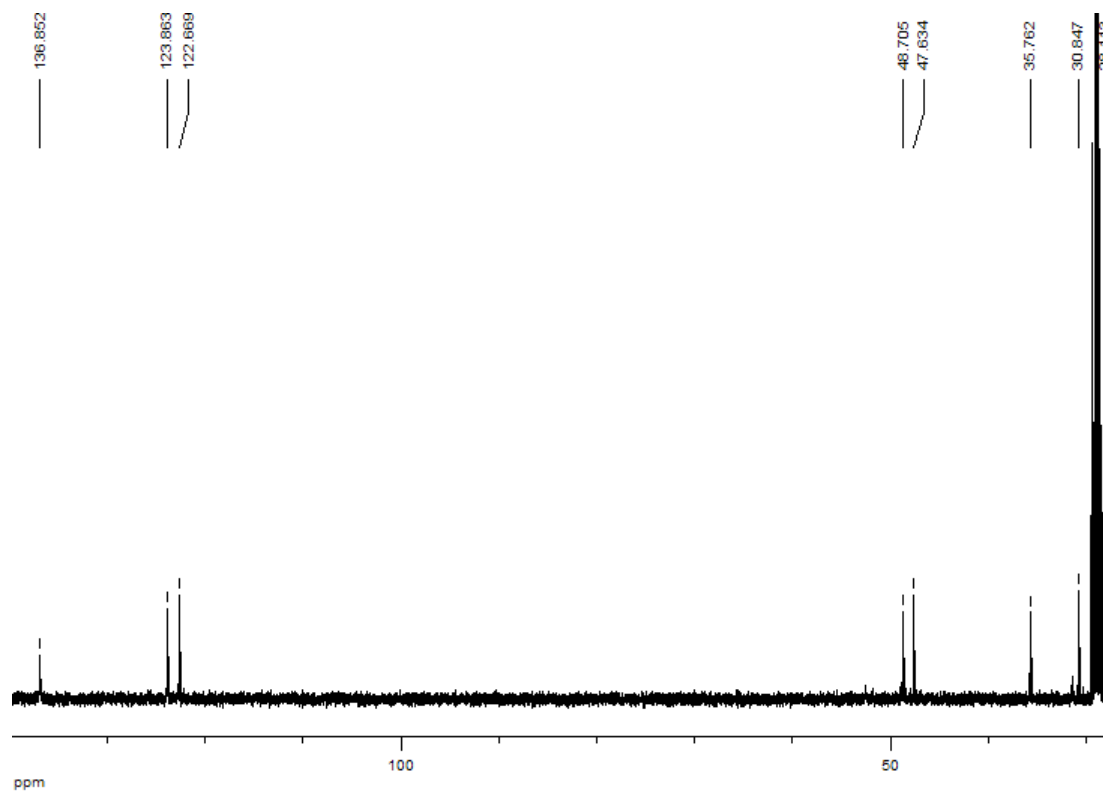
B) Análise de ^{13}C RMN para o líquido iônico L_1 em CD_3CN .



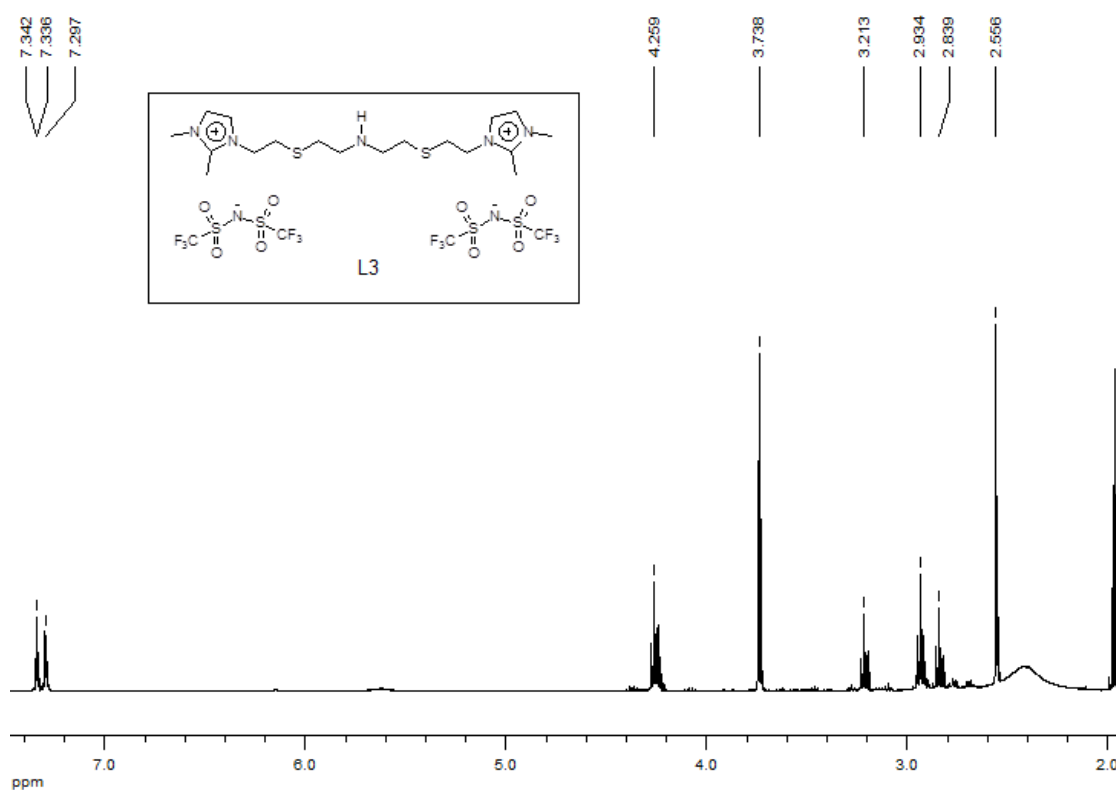
Anexo 5. A) Análise de ^1H RMN para o líquido iônico L_2 em acetona- d_6 .



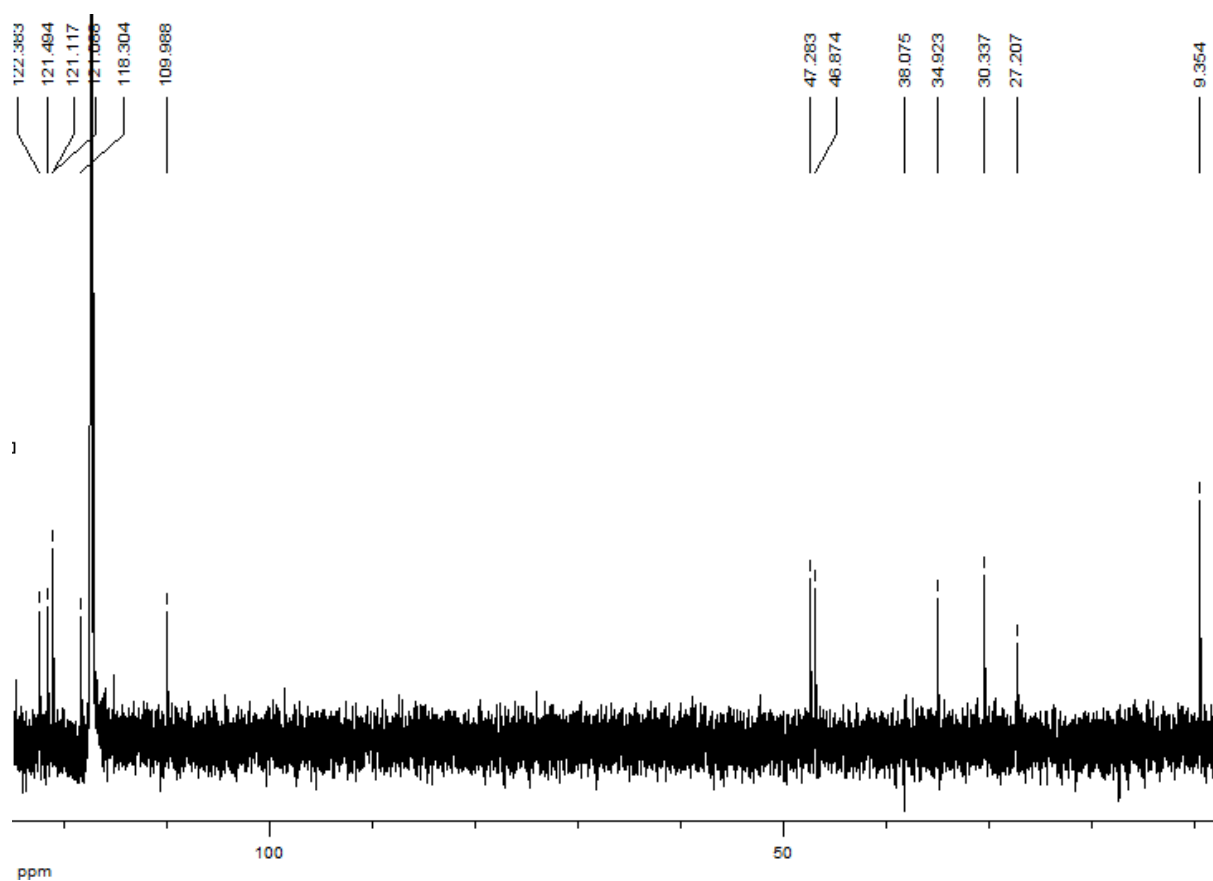
B) Análise de ^{13}C RMN para o líquido iônico L_2 em acetona- d_6 .



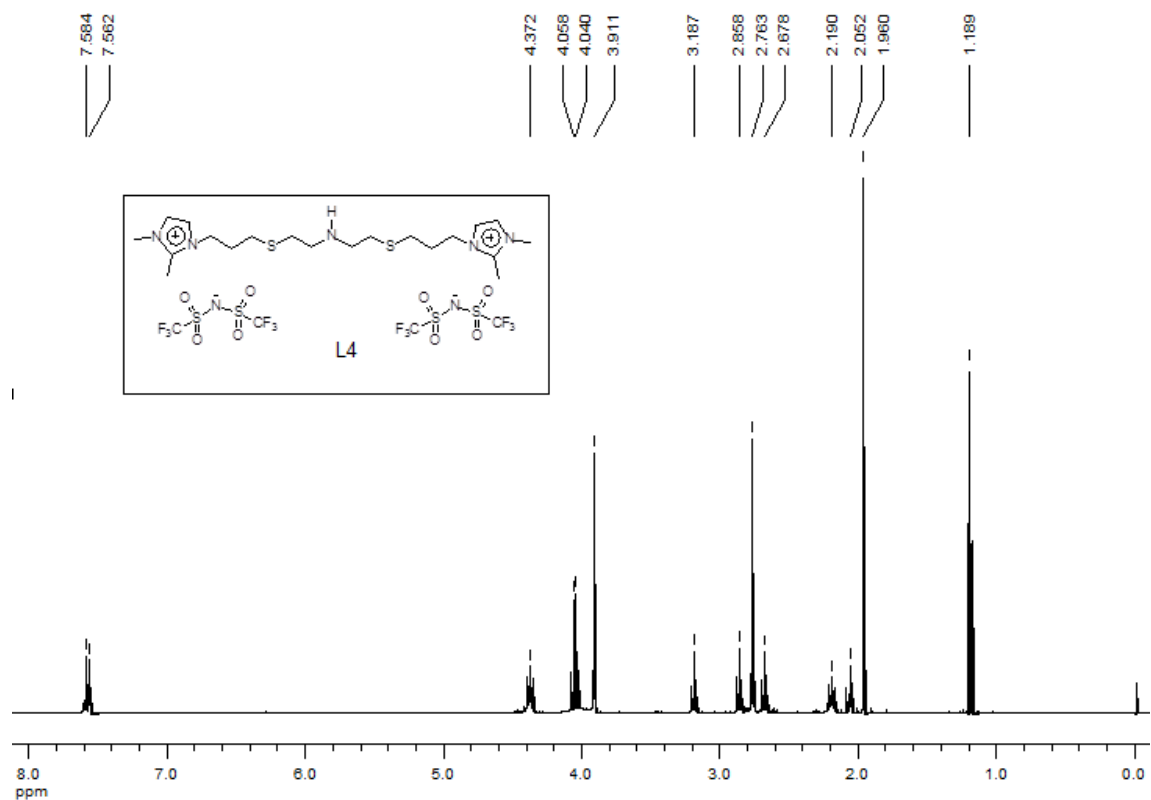
Anexo 6. A) Análise de ^1H RMN para o líquido iônico L_3 em CD_3CN .



B) Análise de ^{13}C RMN para o líquido iônico L_3 em CD_3CN .



Anexo 7. A) Análise de ^1H RMN para o líquido iônico L_4 em acetona- d_6 .



B) Análise de ^{13}C RMN para o líquido iônico L_4 em acetona- d_6 .

