

SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO HEXAFLUOROFOSFATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO [BMIM][PF₆].

Stanley N. S. Vasconcelos¹, Lucas Pizzuti^{1,2}

¹Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente (CEPEMA-USP), Universidade de São Paulo, 11573-000 Cubatão, SP, Brasil, ²Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, 79804-970 Dourados, MS, Brasil

RESUMO

Os solventes orgânicos empregados nos processos industriais são de difícil contenção, por serem voláteis. Como são de suma importância, surge a necessidade de optar por alternativas que sejam menos agressivas ao meio ambiente e uma alternativa promissora é o uso dos chamados Líquidos Iônicos (L.I.). Os L.I. são compostos salinos que a temperatura ambiente estão na fase líquida. Devido a não volatilidade, oferecem condições de reciclagem e reutilização, o que gera economia para a indústria e é ambientalmente correto. O presente trabalho propõe o desenvolvimento sintético e a caracterização estrutural do L.I. hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio.

Palavras-chave: líquidos iônicos, química verde, solventes, síntese orgânica.

1. Introdução

1.1 Química verde

A química tem uma grande participação nos dias atuais com os inúmeros produtos fundamentais à humanidade. A sua presença pode ser destacada desde diversos

combustíveis aos mais complexos medicamentos. Porém, a produção química também gera inúmeros inconvenientes, como a formação de subprodutos tóxicos e a contaminação do ambiente e do próprio homem exposto (PRADO, 2003).

A química verde ou química sustentável, tem como preocupação o desenvolvimento de tecnologias e processos incapazes de causar poluição. Idealmente, a aplicação dos princípios da química verde conduz à regulamentação, ao controle para não causar a remediação desnecessária, visto em seu conceito: "a criação, o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias tóxicas" (ANASTAS e KIRCHHOFF, 2002).

Além dos benefícios ambientais, tal pensamento apresenta também um impacto econômico graças à diminuição de custos com o armazenamento e tratamento de resíduos, a descontaminação e o pagamento de indenizações (TUNDO et al, 2000).

O primeiro desafio é a conscientização para o desenvolvimento de tecnologias limpas no lugar das atuais. As iniciativas da química verde englobam todas as áreas da ciência, sempre considerando os princípios fundamentais de sustentabilidade. O desenvolvimento desta química implica: i) no uso de reagentes alterna-

tivos e renováveis, com o objetivo central de diminuir os reagentes tóxicos e não-biodegradáveis no ambiente; ii) no uso de reagentes inócuos durante o processo de síntese para evitar perdas indesejáveis, aumentando o rendimento da produção; iii) na substituição de solventes tóxicos por outros solventes alternativos; iv) no melhoramento dos processos naturais, tais como biosínteses, biocatálises; v) no desenvolvimento de compostos seguros, isto é, com baixa toxicidade; vi) no desenvolvimento de condições reacionais para se obter maior rendimento e menor geração de subprodutos e, por final, vii) na minimização do consumo de energia (POLIAKOFF et al, 2002) e (CLARK, 1999).

1.2 Solventes

Por definição, solvente é um líquido capaz de dissolver um grande número de substâncias. O fenômeno da dissolução está fundamentalmente baseado na semelhança de polaridade entre soluto e solvente, e intrinsecamente relacionado ao tipo de forças intermoleculares presentes.

A água de caráter polar, considerada solvente universal, tem a capacidade de dissolução de um número muito grande de moléculas, principalmente minerais, mas de uma forma geral, os solventes são compostos orgânicos voláteis e muito inflamáveis, apresentando sérios riscos à saúde e à segurança de quem os manuseia. Sendo voláteis, são inalados facilmente (CORRÊA, 2009).

Os solventes estão presentes nos processos de produção de uma série de produtos industrializados, tais como cosméticos, tintas, vernizes, produtos de limpeza entre outros e sob esse ponto de vista sua importância é inegável.

O emprego de solventes orgânicos em laboratórios de química é usual e corriqueiro: são usados para lavar vidrarias (etanol e acetona), em purificações cromatográficas (hexano, acetato de etila, metanol e solventes clorados), em extrações de produtos orgânicos de fases aquosas de reações (éter etílico e diclorometano) e na dissolução de reagentes para facilitar o contato entre eles e promover uma reação química (ESIG, 2010).

1.3 Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos (LI) demonstram ser o solvente alternativo mais explorado nos últimos anos. O interesse por LI está no fato de possuírem várias propriedades atrativas, tais como baixa pressão de vapor, estabilidade térmica e química, baixa inflamabilidade, alta condutividade iônica, capacidade de atuarem como catalisadores e de serem reciclados e reutilizados.

Constituídos de íons, apresentam baixo ponto de fusão (geralmente abaixo de 100° C). Sua natureza líquida é devida à fraca interação entre os íons volumosos. Os LI mais comuns apresentam um cátion orgânico (íons amônio, dialquilimidazólio e alquilpiridínio) e um anion inorgânico (haletos, PF₆ e BF₄) (CORRÊA, 2009).

As aplicações de LI são amplas (MARSZALL e KALISZAN, 2003). A indústria química sinaliza que o uso de LI como solventes e em processos extrativos será bastante comum em um futuro próximo (WEYER-SHAUSEN, HELL e HESSE, 2005). Em reações orgânicas, LI não estão restritos a substitutos de solventes

orgânicos como meio reacional. Em alguns casos eles podem atuar como reagentes ou catalisadores, ou na indução de quiralidade em uma reação (CORRÊA, 2009).

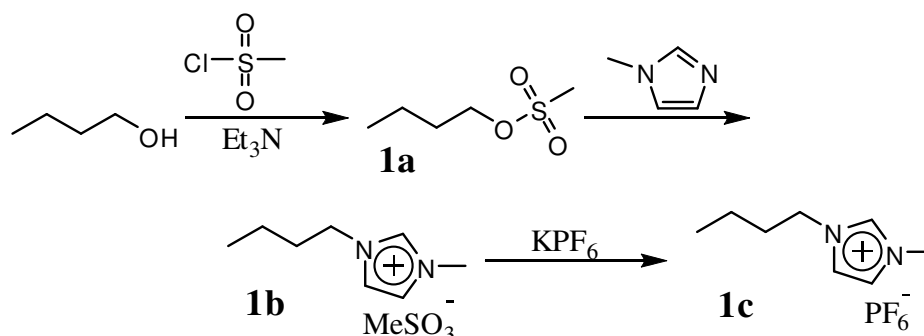
2. Metodologia

2.1 Aparelhos

Os espectros de RMN ¹H foram obtidos de um espectrômetro BrukerDRX500 a temperatura de 300 K, tubos de 5 mm, dimetilsulfóxido (DMSO-d₆) como solvente delterado e TMS como referência. LC/MS 2010 Shimadzu, espectrômetro de massas equipado com fonte de Eletrospray (ESI), analisador de massas do tipo quadrupolo, o fluxo de solvente 0,2 mL/min. – metanol/água (1:1). A análise foi realizada em modo scan com intervalo de varredura entre m/z 100 e m/z 600.

2.2 Procedimento experimental a partir do n-butanol

A rota sintética propõe, inicialmente, a mesilação do grupo hidroxila do n-butanol, transformando-o em bom grupo de saída (1a). Posteriormente ocorreu a substituição nucleofílica com um equivalente de 1-metilimidazol, obtendo-se o líquido iônico intermediário (1b) e o último passo da rota compreendeu na troca iônica com o KPF₆ para a obtenção do hexafluorofosfato (1c) (Esquema 1).



Esquema 1. Síntese do líquido iônico a partir do n-butanol.

2.2.1 Síntese do n-butilmetanosulfonato (1a)

O cloreto de mesila (10,83 mL, 0,14 mol) em diclorometano (40 mL) foi adicionado, lentamente e com agitação constante, na solução de n-butanol (9,14 mL, 0,10 mol) e trietilamina (19,40 mL, 0,14 mol) em diclorometano (45 mL). Um banho de água-gelo foi usado para manter a temperatura da solução entre 10 e 20 °C. Após a adição, continuou a agitação constante por 24 horas a temperatura ambiente. Uma solução saturada de bicarbonato de sódio (60 mL) foi adicionada, a fase aquosa contendo o cloreto de trietilamônio como subproduto foi separada; a fase orgânica foi lavada com água (40 mL) e secada com sulfato de sódio. O solvente foi evaporado por redução de pressão, restando um líquido levemente amarelo, o n-butil metanosulfonato (152,21g.mol.L-1); rendimento: (13,60 g, 0,089 mol) (89,3%).

2.2.2 Substituição nucleofílica com 1-metilimidazol (1b)

A mistura de butil-metanosulfonato (1.00 equiv.) e 1-metilimidazol (1.00 equiv.) foi mantida a temperatura ambiente por 24 horas. O líquido iônico foi dissolvido em diclorometano (50 mL). Ácido metanosulfônico (3 mL) foi adicionado para remover o excesso de 1-metilimidazol e a mistura foi agitada por 15 minutos a 25 °C. A filtração foi realizada em coluna celite. O líquido iônico foi dissolvido em acetona quente. Foi levado a geladeira para a formação de cristais brancos e posterior adição de éter dietílico para a cristalização. O sal foi secado em vácuo a 30 °C por 8 horas. MS-ESI+ m/z (%): C₈H₁₅N₂ [M-CH₃O₃S]⁺ 139 (100), C₁₇H₃₃N₄O₃S [M+C₈H₁₅N₂]⁺ 373 (0,05).

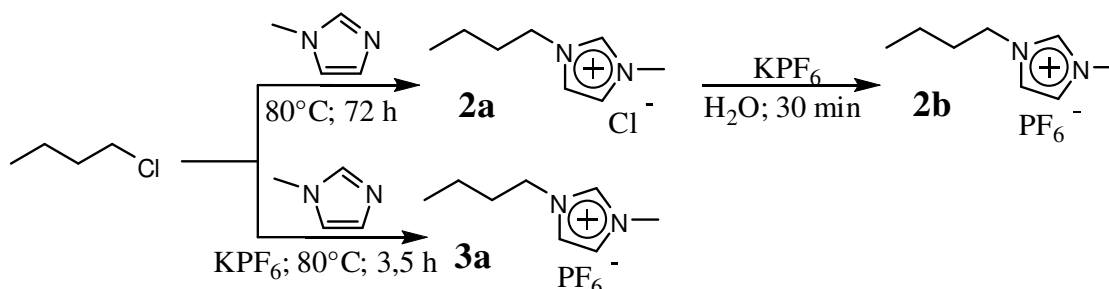
2.2.3 Troca iônica com o KPF₆ (1c)

A mistura de metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio (0,01 mol), hexafluorofosfato de potássio (0,01 mol) e água destilada (40 mL) foi agitada por 30 minutos. A fase aquosa superior formada foi separada e descartada, ao líquido remanescente foi adicionado água destilada (20 mL) e agitado por mais 15 minutos, diclorometano (40 mL) foi adicionado. A fase orgânica formada foi separada, secada com carbonato de sódio e filtrada em coluna celite (3 cm). O solvente foi evaporado restando um líquido viscoso com coloração levemente amarela de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM][PF₆] (284,18g.mol.L⁻¹); rendimento: (2,56 g, 0,009 mol) (90,00%). 1H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ (ppm) (m, n° H, JHH (Hz), identificação): 9,08 (s, 1H, H aromático); 7,74 (t, 1H, J = 1,8, H aromático); 7,67 (t, 1H, J

= 1,7, H aromático); 4,15 (t, 2H, J = 7,2, H₄); 3,84 (s, 3H, H₅); 1,76 (quint, 2H, J = 7,2, H₃); 1,26 (sext, 2H, J = 7,2, H₂); 0,90 (t, 3H, J = 7,3, H₁). MS-ESI+ m/z (%): C₈H₁₅N₂ [M-PF₆]⁺ 139 (100), C₁₆H₃₀F₆N₄P [M+C₈H₁₅N₂]⁺ 423 (0,05).

2.3 Procedimento experimental a partir do n-cloro-butano

Partindo do n-cloro-butano, foram realizadas duas vias sintéticas diferentes. A primeira compreende na obtenção do líquido iônico intermediário cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM][Cl] (2a). Seguindo da troca iônica com o KPF₆ gerando o [BMIM][PF₆] (2b). A segunda via sintética é chamada de one-pot (síntese de apenas um passo), compreende na adição de todos os reagentes participantes da síntese ao mesmo tempo no balão (3a) (Esquema 2).



Esquema 2. Síntese do líquido iônico a partir do n-cloro-butano.

2.3.1 Obtenção do líquido iônico intermediário cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (2a)

Em um balão de fundo redondo foi misturado 1-metilimidazol (8,21 g, 0,10 mol) e 1-cloro-butano (9,25g, 0,10 mol). A mistura foi agitada e mantida em refluxo (80°C) por 72 horas. Foi obtido um líquido viscoso de cor amarela, lavado por duas vezes com acetato de etila. O [BMIM][Cl] foi secado sob vácuo a 100°C por 6 horas e levado a geladeira para a formação de cristais. [BMIM][Cl] sólido altamente higroscópico (174,67g.mol.L⁻¹); rendimento: (15,89 g, 0,091 mol) (91,00%). MS-ESI+ m/z (%): C₈H₁₅N₂ [M-Cl]⁺ 139 (100), C₁₆H₃₀N₄Cl [M+C₈H₁₅N₂]⁺ 313 (0,6).

2.3.2 Troca iônica com KPF₆ (2b)

A mistura de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (1,74 g, 0,01 mol), hexafluorofosfato de potássio (1,84 g, 0,01 mol) e água destilada (40 mL) foi agitada por 30 minutos. A fase aquosa superior formada foi separada e descartada, ao líquido remanescente foi adicionado água destilada (20 mL) e agitado por mais 15 minutos, diclorometano (40 mL) foi adicionado. A fase orgânica formada foi separada, secada com carbonato de sódio e filtrada em coluna celite (3 cm). O solvente foi evaporado restando um líquido viscoso com coloração levemente amarela de hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM][PF₆] (284,18g.mol.L⁻¹); rendimento: (2,41 g, 0,0085 mol) (85,00%). 1H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ (ppm) (m, n° H, JHH (Hz), identificação): 9,08 (s, 1H, H aromático); 7,74 (t, 1H, J = 1,8, H aromático); 7,68 (t, 1H, J = 1,7, H aromático); 4,15 (t, 2H, J = 7,2, H₄); 3,84 (s, 3H, H₅); 1,76 (quint, 2H, J = 7,2, H₃); 1,26 (sext, 2H, J = 7,2, H₂); 0,90 (t, 3H, J = 7,3, H₁). MS-ESI+ m/z (%): C₈H₁₅N₂ [M-PF₆]⁺ 139 (100), C₁₆H₃₀F₆N₄P [M+C₈H₁₅N₂]⁺ 423 (0,02).

H₁). MS-ESI+ m/z (%): C₈H₁₅N₂ [M-PF₆]⁺ 139 (100), C₁₆H₃₀F₆N₄P [M+C₈H₁₅N₂]⁺ 423 (0,05).

2.3.3 Síntese one-pot do hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (3a)

1-metilimidazol (4,10 g, 0,05 mol), 1-clorobutano (4,63g, 0,05 mol) e KPF₆ (9,30g, 0,05 mol) foram agitados em um balão de fundo redondo sob refluxo (80°C) por 3 horas e meia. Água destilada (20 mL) foi adicionada para a formação de duas fases de água/líquido iônico. A fase imiscível de [BMIM][PF₆] foi separada da fase aquosa e lavada com água deionizada. Com éter dietílico, foi lavado por mais duas vezes. O líquido iônico foi secado em vácuo a 120°C por 5 horas. Líquido viscoso de cor amarela [BMIM][PF₆] (284,18g.mol.L⁻¹); rendimento: (9,23 g, 0,0325 mol) (65,00%). 1H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ (ppm) (m, n° H, JHH (Hz), identificação): 9,07 (s, 1H, H aromático); 7,74 (t, 1H, J = 1,8, H aromático); 7,67 (t, 1H, J = 1,7, H aromático); 4,15 (t, 2H, J = 7,2, H₄); 3,84 (s, 3H, H₅); 1,76 (quint, 2H, J = 7,2, H₃); 1,25 (sext, 2H, J = 7,2, H₂); 0,90 (t, 3H, J = 7,3, H₁). MS-ESI+ m/z (%): C₈H₁₅N₂ [M-PF₆]⁺ 139 (100), C₁₆H₃₀F₆N₄P [M+C₈H₁₅N₂]⁺ 423 (0,02).

3. Resultados e discussões

A mesilação de alcoóis é muito comum em sínteses orgânicas (SCHREKKER et al, 2008) portanto não foi realizada nenhuma análise para caracterizar esta etapa do trabalho. O butil-metanosulfonato (1a) é um líquido levemente amarelo, bastante viscoso e de cheiro característico. Por ser estável física e química-

mente, pode ser sintetizado em grandes quantidades e armazenado sem nenhum problema.

Nos espectros de ¹H NMR (1c, 2b e 3c) foi constatado a presença de água, Cassol e colaboradores (CASSOL et al, 2006), também indicaram a presença de água no líquido iônico após a sua síntese. Sugeriu ainda que o produto devesse permanecer por mais tempo sob vácuo e aquecimento para uma melhor remoção da água.

O composto (3a) apresentou um alto grau de pureza que pode ser explicado levando em consideração o número de etapas, visto de que o processo é one-pot. Não fosse por seu baixo rendimento, seria o processo mais compreensível no que diz respeito a tempo e gasto de reagentes/solventes para se obter o líquido iônico. O baixo rendimento pode ser explicado pelo fato de uma possível perda de produto no momento de isolar a síntese. Fang e colaboradores (FANG et al, 2008) conseguiram rendimentos superiores a 90% com o mesmo procedimento.

4. Conclusão

O objetivo final do trabalho foi alcançado com êxito, a revisão bibliográfica proporcionou o conhecimento necessário para a escolha das três vias sintéticas na obtenção do líquido iônico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio.

A obtenção do líquido iônico a partir do n-butanol previa como etapa inicial a mesilação da função hidroxila, transformando-a em bom grupo de saída e isso ficou claro ao realizar a substituição com o 1-metilimidazol, pois foi descartado o uso de solventes no meio reacional e o procedimento foi regido a temperatura e pressão ambiente. A troca iônica com o KPF6 foi obtida com facilidade em meio aquoso. A rota sintética descrita gerou resultados satisfatórios, produto com bom rendimento e grau de pureza.

A síntese a partir do 1-cloro-butano compreendeu na substituição nucleofílica direta do haleto pelo 1-metilimidazol, foram alcançados ótimos resultados, o produto gerado (cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio) precisou ser manuseado com cuidado devido a sua afinidade com a umidade (higroscópico), a troca iônica foi de fácil obtenção. Essa rota sintética apresentou os melhores resultados tanto de rendimento quanto de pureza se comparado ao número de passos necessários até o produto final.

Sinteticamente e ecologicamente, a rota dita one-pot é perfeita, menor gasto de solventes, menor tempo reacional e praticidade. Em contrapartida aos benefícios, foi relatado um baixo rendimento, isso pode ser explicado pelo fato da difícil extração do produto de interesse no meio, foi concluído que houve a perda do produto em meio às lavagens com solven-

tes no momento de isolar o líquido iônico. Foi alcançado 65% de rendimento, entretanto, com alto grau de pureza.

Os produtos obtidos são compatíveis aos descritos na literatura, quanto a sua cor e viscosidade. A prova real de suas estruturas foi demonstrada nos resultados de análises como RMN-1H e espectrometria de massas. O trabalho apresentou três rotas sintéticas importantes na química orgânica como um todo e gerou compostos com elevado interesse sócio/econômico.

5. Referências

- ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M. Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Acc. Chem. Res.* v.35, n.9, p.686. 2002.
- CASSOL, C. C. et al. A Simple and Practical Method for the Preparation and Purity Determination of Halide-Free Imidazolium Ionic Liquids. *Adv. Synth. Catal.* v.348, p. 243-248. 2006.
- CLARK, J. H. *Green Chem.* v.1, p.1. 1999.
- CORRÊA, A. G. *Química verde: fundamentos e aplicações*. 1.ed. São Carlos: EDUFSCar, 2009. V.1. 200p.
- ESIG. European Solvents Industry Group. Disponível em <<http://www.esig.org>>. Acesso em Julho de 2010.
- Fang, D. et al. A green and novel procedure for the preparation of ionic liquid. *Journal of Fluorine Chemistry.* v.129, p.108-111. 2008.
- MARSZALL, M. P.; KALISZAN, R. Application of ionic liquids in liquid chromatography. *Crit. Rev. Anal. Chem.* v.37, p.127. 2007.
- POLIAKOFF, M. et al. *Science.* v.297, p.807. 2002.
- PRADO, A. G. *Química verde, os desafios da química do novo milênio.* *Quim. Nova,* v.26, n.5, p.738-744. 2003.
- SCHEREKKER, H. S. et al. Preparation, Cation-Anion Interactions and Physicochemical Properties of Ether-Functionalized Imidazolium Ionic Liquids. *J. Braz. Chem. Soc.* v.19, n.3, p.426-433. 2008.
- TUNDO, P. et al. *Pure Appl. Chem.* v.72, p.1207. 2000.
- WEYERSHAUSEN, B.; HELL, K.; HESSE, U. Industrial application of ionic liquids as process aid. *Green Chem.* v.7, p.283. 2005.

6. Agradecimentos

Os autores são gratos a FAPESP, INCT de Estudos do Meio Ambiente, CEPEMA-Poli-USP e CNPq.