

Natureza das Espécies Envolvidas na Destilação de Líquidos Iônicos Imadazólicos

Fabiane M. Nachtigall (PG)*¹, Brenno A. DaSilveira Neto (PQ)², Leonardo S. Santos (PQ)³, Marcos N. Eberlin (PQ)¹ e Jariton Dupont (PQ)². *fmanke@iqm.unicamp.br*

¹ Laboratório Thomson de Espectrometria de Massas – Instituto de Química – Unicamp – Campinas/SP – Brasil

² Laboratório de Catálise Molecular – Instituto de Química – UFRGS – Porto Alegre/RS – Brasil

³ Laboratório de Síntese Assimétrica – Instituto de Química de Recursos Naturais – Universidade de Talca – Chile

Palavras Chave: Líquidos iônicos, destilação, APCI-MS

Introdução

Entre as várias qualidades singulares apresentadas por líquidos iônicos, duas das mais peculiares são sua baixa pressão de vapor e sua auto organização tanto em fase condensada¹ quanto em fase gasosa². Estas propriedades tornam os LIs alternativas muito atrativas aos solventes orgânicos e água, abrindo também uma gama de outras aplicações. A não-volatilidade dos LIs permite também muitas investigações atípicas de propriedades moleculares em solução sob condições de alto vácuo. No entanto, muito recentemente, o paradigma da não-volatilidade foi contestado. Earle e colaboradores observaram que alguns LIs com alta estabilidade térmica baseados em sais de amônio, como cátions imidazolidínicos, podem destilar sob alto vácuo³. Neste trabalho são reportadas evidências experimentais do mecanismo de destilação de LIs. Para este estudo foram utilizados experimentos de espectrometria de massas com ionização química a pressão atmosférica (APCI-MS/(MS)).

Resultados e Discussão

Utilizando espectrometria de massas com ionização por APCI no modo positivo foram observadas espécies do tipo $(\text{BMI})_2\text{NTf}_2^+$ de m/z 557 além do sinal do correspondente ao cátion BMI^+ em m/z 139 (Figura 1(a)).

Já no espectro de APCI(-)-MS foi observada a formação do cluster $(\text{BMI})_2(\text{NTf}_2)_3^-$ de m/z 1118 além dos sinais correspondentes ao cluster $(\text{BMI})_2(\text{NTf}_2)_2^-$ de m/z 699 e do ânion NTf_2^- de m/z 145 (Figura 1(b)).

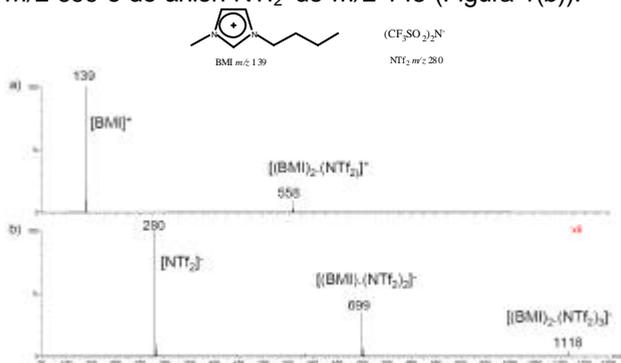
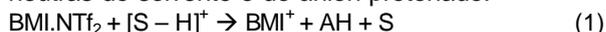
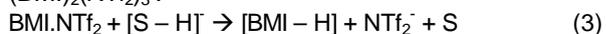


Figura 1. Espectro de APCI(+)-MS de BMI.NTf₂ (a) no modo positivo e (b) no modo negativo

O processo de APCI(+) pode ser explicado pelas equações 1 e 2, onde as moléculas de solvente protonadas reagem por uma reação de protonação com as espécies BMI.NTf₂ e (BMI)₂(NTf₂)₂ gerando os cátions BMI⁺ e (BMI)₂(NTf₂)₂⁺ além das moléculas neutras do solvente e do ânion protonado.



Um processo semelhante ocorre no caso de APCI(-) (equações 3-5), onde o solvente, desta vez desprotonado, reage com as espécies neutras BMI.NTf₂, (BMI)₂(NTf₂)₂ ou (BMI)₃(NTf₂)₃, retirando um próton e levando aos ânions NTf₂⁻, (BMI).(NTf₂)₂⁻ e (BMI)₂(NTf₂)₃⁻.



Com o intuito de comprovar o mecanismo de destilação proposto foram realizados experimentos nos quais a voltagem da descarga corona foi desligada ou foram aplicadas voltagens muito baixas. Em nenhum dos casos ocorreu detecção de íons pelo MS, o que comprova que são as espécies neutras (BMI)_n(NTf₂)_n que evaporam (destilam) da gota e sofrem ionização através de reação de protonação ou desprotonação dentro do plasma de APCI, como nas equações apresentadas acima. Todas as espécies detectadas foram caracterizadas estruturalmente por experimentos de APCI(±)-MS/MS.

Conclusões

Utilizando APCI(±)-MS e APCI(±)-MS/MS foi possível provar o mecanismo de destilação de líquidos iônicos, ou seja, que líquidos iônicos destilam na forma de pares iônicos (BMI)_n(NTf₂)_n, onde n = 1, 2 e 3.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

¹ Dupont, J. J. *Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

² Gozzo, F. C.; Santos, L. S.; Augusti, R.; Consorti, C. S.; Dupont, J.; Eberlin, M. N. *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 6187.

³ Earle, M. J. ; Esperanca, J.; Gilea, M. A.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, J. A. *Nature* **2006**, *439*, 831.