

Síntese de sais N,N-dialquilimidazolium em meio aquoso.

Roberta.L.da Costa (PG),* Simon.J.Garden (PQ)

robertarural@gmail.

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT, Bloco A, Cidade Universitária - Ilha do Fundão, 21949-900 - Rio de Janeiro - RJ

Palavras Chave: água, líquidos iônicos, sais imidazolium, reação multicomponente; carbenos-N-heterocíclicos

Introdução

Os sais imidazolium tem resultado no desenvolvimento de duas grandes áreas de pesquisa. Os derivados N,N-dialquilimidazolium tem atraído a atenção dos pesquisadores, principalmente, por serem líquidos em temperaturas próximas à ambiente sendo conhecidos como líquidos iônicos.¹ Portanto, derivados N,N-diarilimidazolium tem sido o centro de atenção para a formação de complexos de carbenos-N-heterocíclicos com metais de transição.²

Resultados e Discussão

Como parte de uma investigação da síntese de sais imidazolium como precursores para obter carbenos-N-heterocíclicos precisavamos preparar alguns exemplos de sais imidazolium simétricos contendo grupos alquilas. Devido à experiências prévias na preparação de derivados N,N-diarilimidazolium investigamos a possibilidade de utilizar meio aquoso para a reação multicomponente.³

Síntese de sais N,N-dialquilimidazolium. Na preparação dos sais prepara-se uma solução de 68,85mmol amina primária(RNH₂) em 5mL de água. Em seguida adicionar 4mL glioxal 40% sob agitação durante 2 h. Após o tempo estabelecido adiciona 4mL de ácido acético, 3,3mL de formol e 7,0 mL de ácido clorídrico mantendo a agitação por mais 3h.

O produto foi extraído com 50mL de bicarbonato de sódio e 30mL de éter etílico. A fase aquosa foi evaporada, lavada com clorofórmio, filtrada a vácuo e concentrada.

O mesmo método experimental foi realizado substituindo o ácido clorídrico pelo ácido tetrafluorbórico.

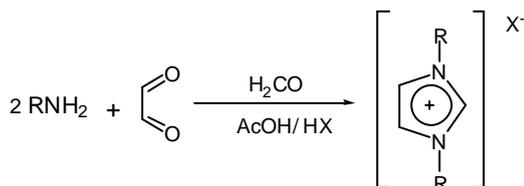


Figura 1. síntese de sais imidazolium.

Para fins comparativas mostramos os dados de RMN (¹H e ¹³C) dos sais cloreto e tetrafluoroborato de N,N-di-n-butylimidazolium.

Cloreto:¹HRMN:d1,09(t,6H);1,16(m,4H);1,31(m,4H);4,27(t,4H);7,4(s,2H); **10,7(s,1H).**

¹³C RMN: d13,34; 19,37; 32,09; 49,58; 121,81; **138,11**

Tetrafluoroborato: ¹H RMN: d 0,95(t,6H);1,34(m,4H); 1,79(m,4H); 4,21(t,4H); 7,36(s,2H); **8,90(s,1H)**

¹³C RMN: d13,37; 19,43; 32,02; 49,91; 122,35; **135,85**

Tabela 1. Rendimento dos sais cloreto e tetrafluoroborato de N,N-dialquilimidazolium.

| R | Rendimento(%) | |
|------------|----------------------|-------------------------------|
| | Cloreto ^a | BF ₄ ^{-b} |
| n-propil | 76 | |
| n-butyl | 66 | 90 |
| t-butyl | 80 | 80 |
| ciclohexil | 86 | 73 |
| benzil | 54 | 47 |

^a rendimento calculado como sendo o produto dihidratado.

^b rendimento calculado como sendo o produto anidro.

Os dados de RMN dos sais cloreto e tetrafluoroborato de N,N-dibutilimidazolium mostram o efeito do anion onde o cloreto provavelmente está formando uma ligação de hidrogênio com o H-2 do cation imidazolium.

Conclusões

As reações multicomponente em meio aquoso resultaram em ótimos rendimentos dos líquidos iônicos. Foi possível observar que os sais cloreto imidazolium possuem uma maior acidez, devido a ligação hidrogênio, quando comparado com os sais BF₄ imidazolium.

Agradecimentos

Agradecemos CNPQ pelas bolsas.

¹ Dupont J, de Souza RF, Suarez PAZ, W. M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.

² Diez-Gonzalez S., Nolan S.P., *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *874*, 251.

³ Gama, P.G., Wardell, J.L., Garden, S.J. 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.