(11) Número de Publicação: **PT 1660457 E**

(51) Classificação Internacional:
C07D 233/61 (2011.01) ***C07F 5/02*** (2011.01)
B01J 31/22 (2011.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2004.08.25**

(30) Prioridade(s): **2003.08.26 US 497776 P**

(43) Data de publicação do pedido: **2006.05.31**

(45) Data e BPI da concessão: **2011.09.28**
236/2011

(73) Titular(es):
ECOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE (EPFL)
null 1015 LAUSANNE **CH**

(72) Inventor(es):
PAUL DYSON **CH**
DONGBIN ZHAO **CH**
ZHAOFU FEI **CH**

(74) Mandatário:
ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS
RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **LÍQUIDOS IÓNICOS COM BASE EM SAIS DE IMIDAZÓLIO, INCORPORANDO UMA FUNCIONALIDADE NITRILO**

(57) Resumo:
NOVOS COMPOSTOS QUÍMICOS DE FÓRMULA GERAL K+A-, EM QUE K+ É UM ANEL HETEROCÍCLICO COM 5 OU 6 MEMBROS, POSSUINDO 1¿3 HETEROÁTOMOS, QUE PODEM, INDEPENDENTEMENTE, SER N, S OU O; COM A SALVAGUARDA QUE PELO MENOS UM DOS HETEROÁTOMOS DEVE SER UM ÁTOMO DE AZOTO QUATERNARIZADO POSUINDO UM SUBSTITUINTE ¿R'CN, EM QUE R' É ALQUILO (C1 A C12); POSSUINDO O ANEL HETEROCÍCLICO ATÉ 4 OU 5 SUBSTITUINTES INDEPENDENTEMENTE ESCOLHIDOS ENTRE OS GRUPOS: (I) H; (II) HALOGÉNEO OU (III) ALQUILO (C1 A C12), QUE PODE SER NÃO SUBSTITUÍDO, PARCIALMENTE OU TOTALMENTE SUBSTITUÍDO POR OUTROS GRUPOS, PREFERENCIALMENTE, F, CL, N(CNF(2N+1-X)HX)2, O(CNF(2N+1-X)HX), SO2(CNF(2N+1-X)HX)2 OU CNF(2N+1-X)HX, EM QUE 1<N<6 E0<N<13; E (IV) UM ANEL FENILO, QUE PODE SER NÃO SUBSTITUÍDO, PARCIALMENTE OU TOTALMENTE SUBSTITUÍDO POR OUTROS GRUPOS, PREFERENCIALMENTE, F, CL, N(CNF(2N+1-X)HX)2, O(CNF(2N+1-X)HX), SO (CNF(2N+1-X)HX)2 OU CNF(2N+1-X)HX, EM QUE 1<N<6 E0<N≤13; E A- É QUALQUER ANIÃO QUE PROPORCIONE UM SAL COM UM BAIXO PONTO DE FUSÃO, INFERIOR A CERCA DE 100ºC; A- PODE SER HALETO, BF4 -, PF6 -, NO3 -, CH3CO2 -, CF3SO3 -,(CF3SO2)2N-, (CF3SO2)3C, CF3CO2 - OU N(CN)2 - OU [BF3RCN]-. ESTES COMPOSTOS PODEM SER UTILIZADOS COMO SOLVENTES INDUSTRIAIS, ESPECIALMENTE COMO LIGANDOS PARA RECICLAGEM EFICIENTE DE CATALISADORES.

RESUMO

"LÍQUIDOS IÓNICOS COM BASE EM SAIS DE IMIDAZÓLIO, INCORPORANDO UMA FUNCIONALIDADE NITRILO"

Novos compostos químicos de fórmula geral K^+A^-, em que K^+ é um anel heterocíclico com 5 ou 6 membros, possuindo 1-3 heteroátomos, que podem, independentemente, ser N, S ou O; com a salvaguarda que pelo menos um dos heteroátomos deve ser um átomo de azoto quaternarizado posuindo um substituinte -R'CN, em que R' é alquilo (C_1 a C_{12}); possuindo o anel heterocíclico até 4 ou 5 substituintes independentemente escolhidos entre os grupos: (i) H; (ii) halogéneo ou (iii) alquilo (C_1 a C_{12}), que pode ser não substituído, parcialmente ou totalmente substituído por outros grupos, preferencialmente, F, Cl, $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ou $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$, em que $1<n<6$ e $0<n<13$; e (iv) um anel fenilo, que pode ser não substituído, parcialmente ou totalmente substituído por outros grupos, preferencialmente, F, Cl, $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ou $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$, em que $1<n<6$ e $0<n\leq13$; e A- é qualquer anião que proporcione um sal com um baixo ponto de fusão, inferior a cerca de 100°C; A^- pode ser haleto, BF_4^-, PF_6^-, NO_3^-, $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C$, $CF_3CO_2^-$ ou $N(CN)_2^-$ ou $[BF_3RCN]^-$. Estes compostos podem ser utilizados como solventes industriais, especialmente como ligandos para reciclagem eficiente de catalisadores.

DESCRIÇÃO

"LÍQUIDOS IÓNICOS COM BASE EM SAIS DE IMIDAZÓLIO, INCORPORANDO UMA FUNCIONALIDADE NITRILO"

Área da Invenção

Esta invenção relaciona-se como novos líquidos iónicos. Os líquidos iónicos podem ser utilizados como solventes para imobilizar catalisadores para a síntese bifásica ou multifásica de produtos químicos, tais como medicamentos.

Antecedentes da Invenção

Os líquidos iónicos são sais com um ponto de fusão inferior à temperatura de ebulição da água. Os líquidos iónicos úteis como solventes em aplicações industriais, também são líquidos à temperatura ambiente.

Os líquidos iónicos à temperatura ambiente ou sais fundidos foram descritos pela primeira vez na Pat. U.S. N°. 2 446 331. O inconveniente dos líquidos iónicos descritos nesta patente, consiste em o componente aniónico se poder decompor por contacto com a humidade atmosférica.

Mais recentemente foram preparados líquidos ió-

nicos estáveis ao ar e humidade, tendo sido realizados numerosos estudos em duas áreas principais:

1. Desenvolvimento de novos líquidos iónicos com base em muitas combinações diferentes de catião e anião.

2. Aplicação de líquidos iónicos como meio de imobilização para as séries de lantanídeos e actinídeos e de catalisadores com metais de transição.

Actualmente, os líquidos iónicos atraem considerável atenção como novos solventes para síntese orgânica e catálise, devido à pressão colocada sobre a indústria química para substituição de solventes orgânicos voláteis lesivos para o ambiente por alternativas mais benignas. Os "líquidos iónicos à temperatura ambiente", especialmente os baseados em catiões de 1,3-dialquilimidazolium, surgiram como competidores de topo dado que possuem uma pressão de vapor desprezável, são estáveis ao ar e à humidade e são muito solvatantes tanto para as espécies iónicas como moleculares, sendo por consequência adequados para a catálise multifásica. Apesar de terem sido muito exploradas as suas utilizações em síntese e catálise com o primeiro processo à escala industrial, em execução há um ano, os líquidos iónicos também têm encontrado utilizações em processos de separação, em electroquímica, como electrólitos, em células solares, como lubrificantes e como matrizes em espectrometria de massa MALDI.

Uma das características atractivas dos líquidos

iónicos em síntese e catálise, consiste em tanto o componente catiónico como o aniónico poderem ser variados e modificados, de modo a poder-se obter um líquido para aplicações específicas. O termo "líquidos iónicos para tarefas específicas" tem sido utilizado para descrever sais de baixo ponto de fusão com grupos funcionais, tais como amina e amida e funcionalidades ácido sulfónico, éter e álcool, carboxílico, ureia e fosfina, assim como cadeias fluoradas ligadas a cadeias laterais alquilo. A definição de líquidos iónicos para tarefas específicas abrange os líquidos iónicos com aniões funcionais, como os carboranos, aniões carbonilo com metais, como $[Co(CO)_4]^-$, o catalisador registado $[Rh(CO)_2I_2]^-$ e selenitos de alquilo.

Se os líquidos iónicos se destinam a ser utilizados na imobilização de catalisadores em reacções multifásicas, o desenho e a síntese de líquidos iónicos específicos são extremamente importantes. Podem ser catalisadas muitas reacções diferentes utilizando líquidos iónicos como solventes de imobilização, incluindo hidrogenação, hidroformilação e reacções de ligação C-C. A natureza não nucleofílica de muitos líquidos iónicos parece ser vantajosa, proporcionando um ambiente protector para o catalisador que pode prolongar a sua vida útil, tendo também sido notado que os líquidos iónicos que incorporam um centro de coordenação podem ser extremamente úteis, dado que o líquido iónico serve tanto como solvente de imobilização como de ligando para o catalisador. Wasserscheid *et al.* foram os primeiros a descrever este conceito, introduzindo

um grupo difenilfosfina na posição 2 do catião imidazólio; o sal resultante não era um "líquido iónico à temperatura ambiente" e tinha de ser dissolvido noutro líquido iónico para utilização eficaz em catálise bifásica. O ligando, em virtude de ser um sal, é muito solúvel em líquidos iónicos e é fortemente retido durante a extracção do produto. Grupos, tais como NH2 e OH, também têm sido introduzidos com sucesso nos grupos catião imidazolium, mas a sua capacidade para coordenar para as séries de lantanídeos e actinídeos e de metais de transição para proporcionar complexos cataliticamente úteis é algo limitada. Têm sido experimentados grupos funcionais sofisticados, como tio-ureias e tioéteres, nos líquidos iónicos com base em imidazolium e foi demonstrado que extraem iões de metais tóxicos de soluções aquosas.

Constitui um objecto da presente invenção proporcionar a síntese e caracterização de compostos heterocíclicos contendo azoto quaternarizado, e.g., especialmente heterocíclicos de imidazolium ou de piridinium, tais como sais, em que um grupo nitrilo está ligado à cadeia lateral do alquilo. O grupo nitrilo é escolhido devido a ser um dador promitente de metais dos grupo principal, como lítio e potássio, assim como das séries de lantanídeos, actinídeos e metais de transição, tais como paládio e platina. São descritas as propriedades físico-químicas destes novos líquidos iónicos. É, ainda, objecto desta invenção, proporcionar informação acerca das relações entre o comprimento da unidade alquilo ligada ao anel hete-

rocíclico contendo o azoto quaternarizado e o grupo CN, e como essa relação influencia o ponto de fusão do líquido iónico. Um outro objecto da presente invenção é a produção de líquidos iónicos que proporcionem centros de coordenação (*i.e.*, actuando como ligandos), mantendo um ponto de fusão baixo, inferior a cerca de 100°C, idealmente, à temperatura ambiente ou inferior (*i.e.*, actuando como solvente). Ainda outro objecto da invenção consiste em demonstrar a aplicabilidade destes novos líquidos iónicos em catálise; dado possuírem valor particular na imobilização de catalisadores, permitem a recuperação e reciclagem eficiente do catalisador.

Constitui ainda um outro aspecto da invenção, proporcionar líquido iónicos duplamente funcionalizados e suas propriedades.

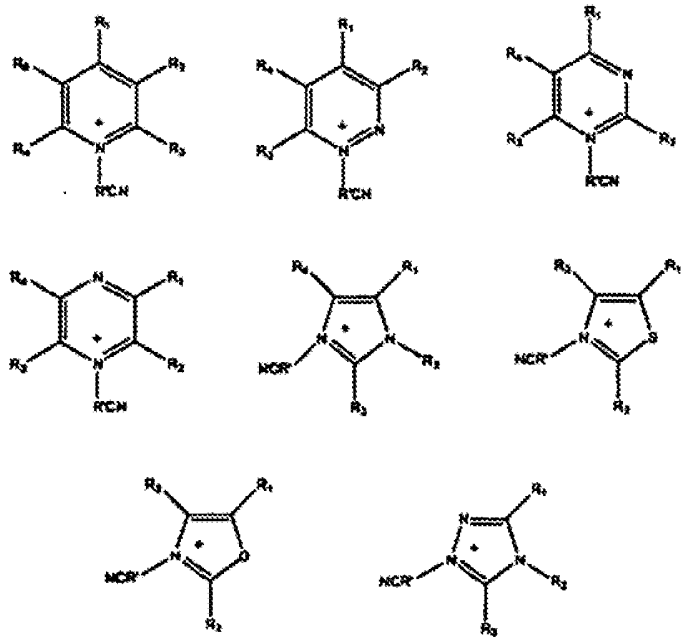
Descrição e Sumário da Invenção

São proporcionados compostos químicos inovadores, de acordo com a reivindicação 1.

Estes compostos são úteis na imobilização de catalisadores, em especial das séries de lantanídeos e actinídeos e de cloretos de metais de transição, para formar complexos solúveis no líquido iónico. O catalisador pode ser facilmente recuperado e reciclado a partir dos líquidos iónicos.

Nos compostos acima, o grupo R'C≡N, em que R' é um alquilo, actua como grupo funcional e deve estar sempre presente. Pode também ser incluído mais do que um grupo R'C≡N, tanto ligado ao azoto como a um carbono no anel.

Particularmente preferidos como anel K+ são os anéis pirrólio, pirazólio, pirazínio, pirimidínio, imadazólio, tiazólio, oxazólio e triazólio, alguns dos quais são estão ilustrados na série mostrada abaixo.



São mais particularmente preferidos os anéis imidazólio e piridinio. Essencialmente, estão incluídas quaisquer combinações de catião com um ou mais grupos R'C≡N com qualquer anião que resulte num sal com um ponto de fusão inferior a 100°C.

Num outro aspecto, a invenção proporciona líquidos iónicos com um anião funcionalizado, em substituição

dos aniões habituais, que incluí BF_4^-, PF_6^-, NO_3^-, $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3CO_2^-$, $N(CN)_2^-$. O anião funcionalizado é um anião nitrilo funcionalizado, $[BF_3RCN]^-$, em que R' é alquilo (C_1 a C_{18}, por exemplo, C_1 a C_{12}). O anião é, preferencialmente, $[BF_3CHCH_3CH_2CN]^-$.

COMO OBTER LÍQUIDOS IÓNICOS K^+A^-

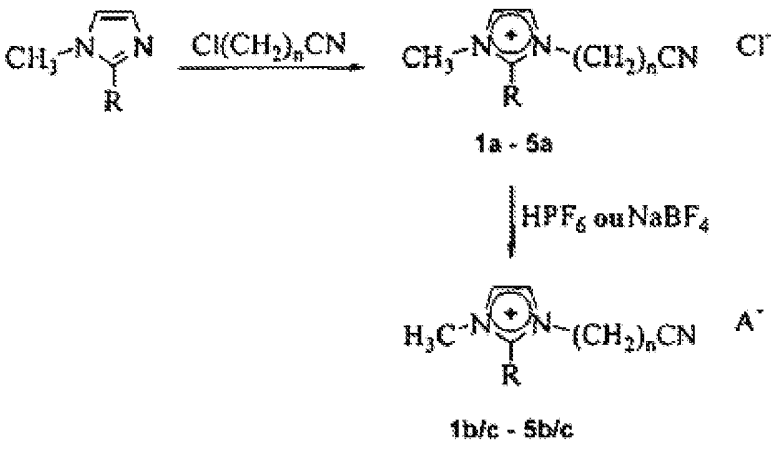
A via sintética para preparação de sais K+A-, utiliza como material de partida o composto heterocíclico alquil-substituído apropriado, que se faz depois reagir com o nitrilo de cicloalquilo apropriado. Os reagentes são empregues em quantidades aproximadamente equimolares, num solvente que pode ser qualquer um dos sistemas de solventes habituais em química heterocíclica, tal como tetra-hidrofurano, acetonitrilo e éter dietílico. A reacção processa-se a temperaturas desde a ambiente até cerca de 200°C.

17 A síntese de, *e.g.*, sais de 1-alquilnitrilo-3-metilimidazólio e de 1-alquilnitrilo-2,3-dimetilimidazólio é mostrada no Esquema 1, abaixo. Os cloretos de imidazólio, *e.g.*, [1-alquinitrilo-3-metilimidazólio][Cl], em que alquilo é C=1-12, especialmente, C=1-4, tal como ($C_n=(CH_2)_n$, n=1, **1a**; n=2, **2a**; n=3, **3a** e n=4, **4a**), são preparados com elevado rendimento a partir de 1-metilimidazole e do nitrilo de cicloalquilo apropriado, $Cl(CH_2)_nCN$, numa modificação dos procedimentos na literatura para os cloretos de 1-alquil-3-metilimidazólio aparentados. O sal 1-alquilnitrilo-2,3-dimetilimidazólio, [1-alquilnitrilo-3-metilimidazólio]Cl **5a** foi preparado de modo similar a partir de 1,2-

dimetilimidazole e $Cl(CH_2)_3CN$. A síntese de **1a** foi descrita anteriormente, utilizando um método alternativo algo mais complicado. Ambos os métodos são encontrados nas referências: (a) Hitchcock, P.B.; Seddon, K.R.; Welton, T.J., Chem. Soc. Dalton Trans., 1993, 2639. (b) Suarez, P.A.Z.; Dullius, J.E.L.; Einloft, S.; de Souza, R.F.; Dupont, J., Polyhedron, 1996, 1217 e Herrmann, W.A.; Goossen, L.J.; Spiegler, M., Organometallics, 17, 2162.

18 O efeito relativamente forte de retirada do electrão do grupo nitrilo activa o cloremetilacetonitrilo $ClCH_2CN$ em tal extensão que reage facilmente com o 1-metilimidazole em ausência de solvente para dar **1a.** Contudo, dado que a cadeia alquilo no precursor do cloroalquilnitrilo $Cl(CH_2)_nCN$, aumenta em comprimento, a temperatura necessária para se completar a reacção também aumenta.

Esquema 1



Esquema 1: Síntese de líquidos iónicos: **1a**, n=1, R=H; **2a**, n=2, R=H; **3a**, n=3, R=H; **4a**, n=4, R=H; **5a**, n=3, $R=CH_3$; **1b**, n=1, R=H,A=PF_6; **1c**, n=1, R=H,A=BF_4; **2b**, n=2, R=H,A=PF_6; **2c**, n=2, R=H,A=BF_4; **3b**, n=3, R=H,A=PF_6; **3c**, n=3, R=H,A=BF_4; **4b**, n=4, R=H,A=PF_6; **4c**, n=4, R=H,A=BF_4; **5b**, n=3, $R=CH_3$; **5c**, n=3, $R=CH_3$, A=BF_4.

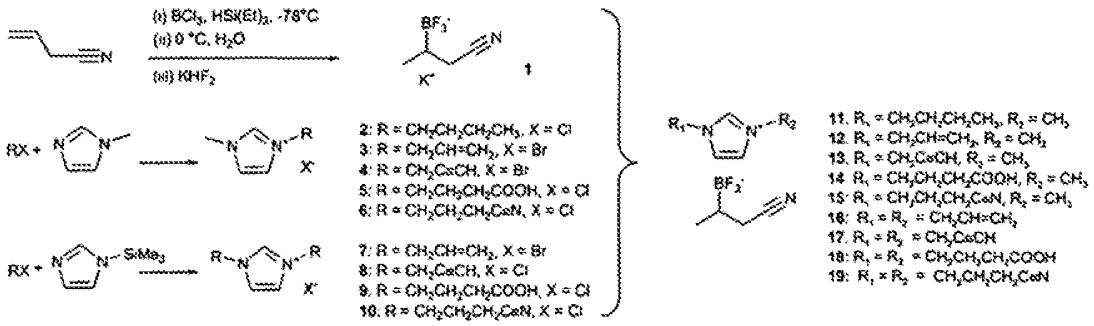
A reacção de **1a-4a** com um equivalente molecular de HPF_6 ou $NaBF_4$ dá os sais imidazólio [1-alquilnitrilo-3-metilimidazólio][PF_6](N = 1-4) **1b-4b** e [1-alquilnitrilo-3-metilimidazólio][BF_4](N = 1-4) **1c-4c**, respectivamente. Os sais de imidazólio [1-alquilnitrilo-3-metilimidazólio]PF_6 **5b** e [1-alquilnitrilo-3-metilimidazólio]BF_4 **5c**, são preparados a partir de **5a**, utilizando um método análogo. Para **1b-5b**, os sais são lavados com água, de modo a remover o cloreto de hidrogénio formado durante a reacção de troca de anião, enquanto que são utilizados tetra-hidrofurano e éter dietílico para lavar os **1c-5c**. Os sais são depois secos sob vácuo durante 1-2 dias. Os sais **2c**, **3c**, **4a**, **4b** e **3c** são líquidos à temperatura ambiente e foram adicionalmente purificados através de filtração em silica gel e deixados sob vácuo a 40-50°C durante vários dias. Obtiveram-se todos os sais de imidazólio com um rendimento médio a elevado. São estáveis ao ar e não mostraram sinais de decomposição até 150°C. Alguns dos líquidos iónicos do âmbito desta invenção estão listados nos exemplos e no apêndice.

A via sintética para preparação de líquidos iónicos com um ião funcionalizado envolve a preparação do

anião como um sal potássico seguido pela metátese do anião com diversos haletos de imidazólio. A síntese de, *e.g.*, $K[BF_3CHCH_3CH_2CN]^-$ é mostrada no **Esquema 2.** O primeiro passo da síntese do anião envolve a hidroboração do cianeto de alilo utilizando tricloreto de boro e trietilsilano, adição de água para dar o ácido bórico que é subsequentemente agitado com KHF2 em éter/H2O, à temperatura ambiente. O produto, $K[BF_3CHCH_3CH_2CN]^-$ 1, é recristalisado a partir de acetona, pela adição de éter dietílico, como agulhas incolores, com um rendimento de 74%). Surpreendentemente, a hidroboração de alfa-alceno dá esteres bóricos ou ácidos na posição alfa.

Começando com 1-metilimidazole ou 1-trimetil-sililimidazole, prepararam-se uma série, **2-10**, de haletos de imidazólio. A subsequente metátese com 1 em acetona deu os líquidos iónicos com funcionalização dupla 11-19, com um rendimento de 80 a 90%.

Esquema 2



Esquema 2: Síntese de líquidos iónicos duplamente funcionalizados com o anião $[BF_3CHCH_3CH_2CN]^-$

UTILIZAÇÕES DE LÍQUIDOS IÓNICOS

Estes líquidos iónicos podem reagir com as séries dos lantanídeos e actinídeos com cloretos de metais de transição e outros sais metálicos ou compostos utilizados como catalisadores para formar complexos, por exemplo, com $PdCl_2$, $PtCl_2$, $RuCl_3$, $RhCl_3$ e $[Ru(areno)Cl_2]_2$. Incluídos no termo sais, estão não apenas os cloretos, mas outros sais conhecidos e empregues pelos técnicos da matéria. Os compostos moleculares contendo metais, utilizados como catalisadores, *e.g.*, catalisador de Wilkinson e catalisador de Grubb ou outros semelhantes, também podem ser empregues nesta invenção.

O processo de obtenção do complexo é linear, dissolvendo-se uma quantidade cataliticamente eficaz do catalisador desejado em líquido iónico suficiente para formar uma solução. Se o catalisador e a solução do líquido iónico se destinam a ser imediatamente utilizados numa reacção catalisada, as quantidade de ambos podem ser as necessárias para a reacção, servindo o líquido iónico como solvente para o passo reaccional imediatamente a seguir. O produto da reacção é, geralmente, separado dos reagentes por extracção com solventes, mas o catalisador imobilizado permanece no solvente líquido iónico, sendo recuperado e podendo ser utilizado para outra reacção. O catalisador também pode ser preparado em forma concentrada no líquido iónico, sendo posteriormente diluído com um excesso de líquido iónico, até à concentração de catalisador desejada.

Dado que estes complexos formam parte do líquido, são muito solúveis no láquido iónico. Muitos catalisarão uma grande variedade de transformações orgânicas, como hidrogenação, hidroformilação, metátese, reacções de ligação C-C, dimerização, oligomerização e polimerização.

As principais vantagens da invenção, são:

1. Os líquidos iónicos actuam tanto como ligando como solvente quando utilizados como meio para síntese orgânica em catálise multifásica, não sendo necessários, por consequência, outros ligandos.

2. Os catalisadores são fortemente imobilizados nos líquidos iónicos e podem ser facilmente reciclados sem perda (ou perda mínima) de catalisador.

Os líquidos iónicos com funcionalização dupla são particularmente vantajosos devido às suas baixas viscosidades, *e.g.*, como mostrado nas Tabelas 33 a 35.

Como notado acima, os líquidos iónicos desta invenção, derivatizados com nitrilo, são úteis como solventes para catálise multifásica, em termos de retenção de catalisador e separação do produto. A dissolução de $PdCl_2$ em $[C_3CNmim][BF_4]$ **3c**, dá $[Pd(NCC_3Nmim)_2Cl_2][BF_4]_2$ em rendimento quantitativo. A solução resultante é utilizada

para hidrogenar 1,3-ciclo-hexadieno em condições bifásicas, do que resulta ciclo-hexeno e ciclo-hexano. A conversão global é de 90% e a frequência de retorno, 247 $molmol^{-1}h^{-1}$: é formado ciclo-hexeno com uma selectividade de 97%. Isto é possivelmente devido ao monoeno se dissociar do catalisador e ser menos solúvel no líquido iónico do que o dieno, que é, consequentemente, preferencialmente hidrogenado. As reacções de hidrogenação em líquidos iónicos têm sido muito estudades, incluíndo o substrato 1,3-ciclo-hexadieno, mas esta parece ser a primeira vez que foi observada selectividade para o ciclo-hexeno. A hidrogenação selectiva de 1,3-ciclo-hexadieno utilizando complexos de paládio e platina, utilizando sulfito de ferrocenilamina quiral e ligandos selenito foi descrita anteriormente. É claramente vantajoso que o sistema de líquidos iónicos com paládio proporcione tal selectividade se a necessidade de co-ligandos adicionais. Contudo, a característica mais importante deste sistema consiste em o catalisador ser parte do líquido e, consequentemente, não ser perdido com facilidade durante a extracção do produto. Não se observou diminuição de actividade depois da reutilização da solução de catalisador. Não se detectaram resíduos de paládio na fase orgânica, utilizando análise por plasma ligado indutivamente.

Esta invenção é ilustrada pelos exemplos que se seguem.

EXEMPLOS

Os exemplos que se seguem são proporcionados para ilustrar a síntese de líquidos iónicos e aplicação em catálise.

Os 1-metilimidazole, 1,2-dimetilimidazole e cloronitrilos foram adquiridos à Fluka, o HPF_6 e o $NaBF_4$ foram adquiridos à Aldrich e foram utilizados tal como recebidos, sem purificação adicional. A síntese dos sais de imidazólio 1a-5a foi realizada sob atmosfera inerte de azoto seco, utilizando as técnicas padrão de Schlenk em solventes secos, utilizando os reagentes adequados e destilados antes da utilização. Todos os outros compostos foram obtidos sem precauções de excusão de ar ou de humidade. Os espectros de IR foram registados num sistema Perkin-Elmer FT-IR 2000. Os espectros de RMN foram medidos num Bruker DMX400, utilizando $SiMe_4$ para ^{1}H e 85% de H_3PO_4 para ^{31}P, como padrões externos, a 20°C. Os espectyros de massa de ionização *electrospray* (ESI-MS)foram registados num instrumento ThermoFinnigan LCQ™ deca XP Plus quadrupole ion trap, em amostras diluidas em metanol.[19] As amostras foram infundidas directamente na origem a 5 μL min^{-1} utilizando uma seringa com bomba, a voltagem da pulverização regulada para 5kV e a temperatura do capilar de 50°C. As amostras **2c**, **3c**, **4a**, **4b** e **4c** foram purificadas por filtração através de silica gel e deixadas em vácuo (ca. 0,1 mm Hg) a 40-50°C de modo a remover vestígios de impurezas nos sais e componentes voláteis. A calorimetria de varrimento diferencial foi realizada num SETARAM DSC

131. A densidade foi determinada com um picómetro, à temperatura ambiente (20 ± 1°C), em 1,0 mL de amostra. Repetiram-se as medições três vezes e utilizaram-se os valores médios. As viscosidades foram medidas num viscosímetro Brookfield DV-II+, em 0,50 mL de amostra. Manteve-se a temperatura das amostras a 25 ± 1°C por meio de um controlador externo de temperatura. Realizaram-se as medições em duplicado.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 1. *Síntese de [1-metil-nitrilo-3-metilimidazólio]Cl* ***1a***

Agitou-se uma mistura de 1-metilimidazole (8,21 g, 0,10 mol) e $ClCH_2CN$ (9,06 g, 0,12 mol) à temperatura ambiente, durante 24 horas, tendo a mistura reaccional tornado sólida, ao longo deste período. Lavou-se o sólido com éter dietílico (3 x 30 mL) e secou-se sob vácuo durante 24 horas; rendimento: 14,5 g, 92%; p.f. 170 °C. Obtiveram-se cristais adequados para difracção por raios X por difusão lenta de éter etílico numa solução do composto em acetonitrilo, à temperatura ambiente. ESI-MS (CH_3OH): ião positivo: 122 [CCNmim], ião negativo: 35 [Cl]. ^1H RMN (D_2O): δ = 9,06 (s, 1H), 7,72 (s, 1H), 7,61 (s, 1H), 4,65 (s, 2H), 3,96 (s, 3H). ^{13}C RMN(D_2O): δ = 140,40, 127,65, 125,52, 117,02, 74,82, 39,54. IR (cm^{-1}): 3177, 3126, 3033 (ν_{C-H} aromático), 2979, 2909, 2838, 2771 (ν_{C-H} alifático), 2261 ($\nu_{C\equiv N}$), 1769 ($\nu_{C=N}$). Anál. calc. para $C_6H_8ClN_3$ (%): C 45,73, H 5,12, N 22,66. Encontrada: C 45,86, H 5,26, N 22,58.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 2. *Síntese de [1-metil-nitrilo-3-metilimidazólio]PF_6* ***1b***

Adicionou-se, à temperatura ambiente, HPF_6 (8,03 g, 60% em peso, 0,033 mol) a uma solução de **1a** (4,73 g, 0,03 mol) em água (50 mL). Após 10 minutos, recolheu-se por filtração o sólido que se formou, lavou-se com água-gelo (3 x 15 mL) e secou-se sob vácuo. Rendimento: 5,61 g, 70%; p.f., 78 C°. ESI-MS (CH_3OH): ião positivo: 122 [CCNmim], ião negativo: 145 [PF_6]. ^1H RMN (CD_3CN): δ = 8,59 (s, 1H), 7,53 (s, 1H), 7,44 (s, 1H), 5,41 (s, 2H), 3,86 (s, 3H). ^{13}C RMN (CD_3CN): δ = 139,9, 127,6, 125,5, 120,5, 40,0, 39,3. ^{31}P RMN (CD_3CN): δ = - 145,25 (hept.). IR (cm^{-1}): 3180, 3133, 3027 (V_{C-H} aromático), 2983, 2938 (V_{C-H} alifático), 2274 ($V_{C\equiv N}$), 1602 ($V_{C=N}$). Anál. calc. para $C_6H_8N_3F_6P$ (%): C 26,98, H 3,02, N 15,73. Encontrada: C 27,02, H 3,09, N 15,66.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 3. *Síntese de [1-metil-nitrilo-3-metilimidazólio]BF_6* ***1c***

Agitou-se à temperatura ambiente, uma mistura de **1**a (4,73 g, 0,03 mol) e $NaBF_4$ (3,62 g, 0,033 mol) em acetona (80 mL). Após filtração e remoção dos solventes, o sólido ceroso amarelo claro resultante foi lavado com tetra-hidrofurano e éter dietílico para dar o produto. Rendimento: 5,76 g, 92%; p.f. 35°C. ESI-MS (CH_3OH): ião positivo: 122 [CCNmim], ião negativo: 87 [BF_4]. ^1H RMN (CD_3CN): δ = 8,67 (s, 1H), 7,56 (s, 1H), 7,47 (s, 1H), 5,26

(s, 2H), 3,87 (s, 3H). ^{13}C RMN ($CDCl_3$): δ = 140,35, 127,57, 125,46, 116,76, 39,79, 39,21. IR (cm^{-1}): 3171, 3124, 3015 (V_{C-H} aromático), 2977, 2845 (V_{C-H} alifático), 2253 ($V_{C\equiv N}$), 1588 ($V_{C=N}$). Anál. calc. para $C_6H_8BF_4N_3$ (%): C 34,48, H 3,86, N 20,11. Encontrada: C 35,52, H 3,82, N 20,26.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 4. *Síntese de [1-etil-nitrilo-3-metilimidazólio]Cl* ***2a***

Agitou-se uma mistura de 1-metilimidazole (8,21 g 0,10 mmol) e de $Cl(CH_2)_2CN$ (10,74 g, 0,12 mol) em tolueno (20 mL) a 70°C, durante 24 horas. Lavou-se o sólido branco resultante com éter dietílico (5 x 30 mL). Secou-se depois o produto *in vacuo* durante 24 horas. Rendimento; 15,5 g, 82%. ESI-MS (CH_3OH): ião positivo: 136 [C_2CNmim], ião negativo: 35 [Cl]. ^1H RMN (D_2O): δ = 8,73 (s, 1H), 7,48 (s, 1H), 7,46 (s, 1H), 4,64 (t, J(H, H) = 6,8 Hz, 2H), 3,94 (s, 3H), 3,03 (t, J(H, H) = 6,8 Hz, 2H); ^{13}C RMN (D_2O): δ = 139,58, 138,05, 126,16, 122,53, 47,86, 42,12, 38,83. IR (cm^{-1}): 3244 (V_{C-H} aromático), 2916, 2788, 2700 (V_{C-H} alifático), 2250 ($V_{C\equiv N}$), 1720 ($V_{C=N}$). Anál. calc. para $C_7H_{10}ClN_3$ (%): C 48,99, H 5,87, N 24,48. Encontrada: C 50,02, H 5,75, N 24,71.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 5. *Síntese de [1-etil-nitrilo-3-metilimidazólio]PF_6* ***2b***

Seguiu-se o procedimento como descrito acima para **1b**, excepto por se terem utilizado **2a** (5,15 g, 0,03 mol) e

HPF_6 (8,03 g, 60% em peso, 0,033 mol) e o produto ter sido obtido como um sólido branco. Rendimento: 6,83 g, 81%; p.f., 35°C. ESI-MS (CH_3OH): ião positivo: 136 [C_2CNmim], ião negativo: 145 [PF_6]. ^1H RMN (CD_3CN): δ = 8,64 (s, 1H), 7,50 (s, 1H), 7,43 (s, 1H), 4,46 (t, J(H, H) = 6,49 Hz, 2H), 3,89 (s, 3H), 3,03 (t, J(H, H) = 6,49 Hz, 2H); ^{13}C RMN (CD_3CN): δ = 139,36, 127,13, 125,34, 120,49, 47,87, 39,01, 21,92. ^{31}P RMN (CD_3CN): - 142,90 (hept.). IR (cm^{-1}): 3168, 3126, 3101 (V_{C-H} aromático), 2964, (V_{C-H} alifático), 2255 ($V_{C\equiv N}$), 1704 ($V_{C=N}$). Anál. calc. para $C_7H_{10}F_6N_3P$ (%): C 29,90, H 3,58, N 14,95. Encontrada: C 29,95, H 3,62, N 14,88.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 6. *Síntese de [1-etil-nitrilo-3-metilimidazólio]BF_4* ***2c***

Seguiu-se o procedimento como descrito acima para **1c**, excepto por se ter utilizado **2a** (5,15 g, 0,03 mol) em substituição de **1a**. Obteve-se o produto como um líquido amarelo claro à temperatura ambiente. Rendimento: 5,69 g, 85%; p.f., 20°C. ESI-MS (CH_3OH): ião positivo: 136 [C_2CNmim], ião negativo: 87 [BF_4]. ^1H RMN (CD_3CN): δ = 8,56 (s, 1H), 7,41 (s, 1H), 7,37 (s, 1H), 4,48 (s largo, 2H), 3,88 (s, 3H), 3,05 (s largo, 2H); ^{13}C RMN (CD_3CN): δ = 138,33, 126,22, 122,56, 121,04, 47,81, 42,12, 38,54, 21,81. IR (cm^{-1}): 3165 e 3124 (V_{C-H} aromático), 2955 e 2855 (V_{C-H} alifático), 2251 ($V_{C\equiv N}$), 1736 ($V_{C=N}$). Anál. calc. para $C_7H_{10}N_3BF_4$ (%): C 37,70, H 4,52, N 18,84. Encontrada: C 37,52, H 4,65, N 19,05.

EXEMPLO COMPARATIVO 7. *Síntese de [1-propil-nitrilo-3-metilimidazólio]Cl* ***3a***

Agitou-se a 80°C, uma mistura de 1-metilimidazole (8,21 g 0,10 mmol) e de $Cl(CH_2)_3CN$ (12,43 g, 0,12 mol), durante 24 horas. Lavou-se o sólido branco resultante com éter dietílico (5 x 30 mL). Secou-se depois o produto *in vacuo* durante 24 horas. Rendimento; 17,6 g, 95%; p.f. 80°C. ESI-MS (CH_3OH): ião positivo: 150 [C_3CNmim], ião negativo: 35 [Cl]. ^1H RMN ($CDCl_3$): δ = 8,73 (s, 1H), 7,45 (s, 1H), 7,39 (s, 1H), 4,27 (t, J(H, H) = 6,8 Hz, 2H), 3,82 (s, 3H), 2,50 (t, J(H, H) = 6,8 Hz, 2H), 2,20 (t, J(H, H) = 6,8 Hz, 2H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$): δ = 134,11, 130,49, 120,01, 116,19, 44,01, 30,87, 21,21, 9,87. IR (cm^{-1}): 3373, 3244, 3055 (V_{C-H} aromático), 3029, 2974, 2949, 2927 (V_{C-H} alifático), 2243 ($V_{C\equiv N}$), 1692 ($V_{C=N}$). Anál. calc. para $C_8H_{12}ClN_3$ (%): C 51,76, H 6,51, N 22,63. Encontrada: C 51,72, H 6,55, N 22,71.

EXEMPLO COMPARATIVO 8. *Síntese de [1-propil-nitrilo-3-metilimidazólio]PF_6* ***3b***

Seguiu-se o procedimento como descrito acima para **1b**, excepto por se ter utilizado **3a** (5,57 g, 0,03 mol) em substituição de **1a**. Obteve-se o produto como um sólido branco. Rendimento: 6,90 g, 78%; p.f., 75°C. ESI-MS (CH_3OH): ião positivo: 150 [C_3CNmim], ião negativo: 145 [PF_6]. ^1H RMN ($CDCl_3$): δ = 8,63 (s, 1H), 7,59 (s, 1H), 7,5 (s, 1H), 4,42 (t, J(H, H) = 7,0 Hz, 2H), 4,03 (s, 3H), 2,66 (t, J(H, H) = 7,0 Hz, 2H), 2,33 (m, 2H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$): δ

= 135,50, 131,80, 120,10, 116,50, 44,25, 33,30, 25,50, 9,98. ^{31}P RMN ($CDCl_3$): - 145,90 (hept.). IR (cm^{-1}): 3171, 3158, 3128 (V_{C-H} aromático), 2980, 2807, (V_{C-H} alifático), 2246 ($V_{C\equiv N}$), 1696 ($V_{C\equiv N}$). Anál. calc. para $C_8H_{12}F_6N_3P$ (%): C 42,55, H 4,10, N 14,24. Encontrada: C 32,59, H 4,11, N 14,30.

EXEMPLO COMPARATIVO 9. *Síntese de [1-propil-nitrilo-3-metilimidazólio]BF_4* ***3c***

Seguiu-se o procedimento como descrito acima para **1c**, excepto por se ter utilizado **3a** (5,57 g, 0,03 mol) em substituição de **1a**. Rendimento: 6,4 g, 90%; p.f., -71,9°C. ESI-MS (CH_3OH): ião positivo: 150 [C_2CNmim], ião negativo: 87 [BF_4]. ^{1}H RMN ($CDCl_3$): δ = 9,32 (s, 1H), 8,18 (s, 1H), 8,14 (s, 1H), 4,96 (s largo, 2H), 4,54 (s, 3H), 3,20 (s largo, 2H), 2,85 (s largo, 2H); ^{13}C RMN ($CDCl_3$): δ = 135,03, 131,17, 120,69, 116,71, 44,69, 33,78, 22,01, 10,15. IR (cm^{-1}): 3161, 3121 (V_{C-H} aromático), 2971 (V_{C-H} alifático), 2249 ($C_{C\equiv N}$), 1712 ($V_{C=N}$). Anál. calc. para $C_8F_4BH_{12}N_3$ (%): C 40,54, H 5,10, N 17,73. Encontrada: C 40,58, H 5,13, N 17,69.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 10. *Síntese de [1-butil-nitrilo-3-metilimidazólio]Cl* ***4a***

Agitou-se a 80°C,durante 4 horas, uma mistura de 1-metilimidazole (8,21 g 0,10 mmol) e de $Cl(CH_2)_4CN$ (14,1 g, 0,12 mol). Aumentou-se depois a temperatura para 110°C e agitou-se a mistura reaccional durante mais 2 horas. Depois

de arrefecer, lavou-se a mistura reaccional com éter dietílico (3 x 15 mL) e secou-se sob vácuo durante 24 horas. Obteve-se o produto como um líquido acastanhado viscoso. Rendimento; 17,9 g, 90%; p.f. 32°C. ESI-MS (CH_3OH): ião positivo: 164 [C_4CNmim], ião negativo: 35 [Cl]. ^1H RMN (CD_3CN): δ = 9,99 (s, 1H), 7,75 (s, 1H), 7,70 (s, 1H), 4,41 (t, J(H, H) = 7,2 Hz, 2H), 3,94 (s, 3H), 2,57 (t, J(H, H) = 7,0 Hz, 2H), 2,07 (m, J(H, H) = 6,8 Hz, 2H), 1,64 (m, J(H, H) = 6,8 Hz, 2H); ^{13}C RMN (CD_3CN): δ = 134,22, 129,29, 127,97, 125,81, 123,18, 41,50, 34,43, 27,47, 21,77. IR (cm^{-1}): 3138, 3088, 3082 (V_{C-H} aromático), 2948 (C_{C-H} alifático), 2241 ($V_{C\equiv N}$), 1701 ($V_{C=N}$). Anál. calc. para $C_9H_{14}ClN_3$ (%): C 54,13, H 7,07, N 21,04. Encontrada: C 54,21, H 7,09, N 21,09.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 11. *Síntese de [1-butil-nitrilo-3-metilimidazólio]PF_6* ***4b***

Seguiu-se o procedimento como descrito acima para **1b**, excepto por se ter utilizado **4a** (5,99 g, 0,03 mol) em substituição de **1a**. Obteve-se o produto como um líquido castanho à temperatura ambiente. Rendimento: 7,6 g, 82%; p.f., -60,3°C. ESI-MS (CH_3OH): ião positivo: 164 [C_3CNmim], ião negativo: 145 [PF_6]. ^1H RMN (CD_3CN): δ = 8,45 (s, 1H), 7,38 (s, 1H), 7,35 (s, 1H), 4,15 (t, J(H, H) = 7,17 Hz, 2H), 3,83 (s, 3H), 2,44 (t, J(H, H) = 7,17 Hz, 2H), 1,93 (m, J(H, H) = 7,17 Hz, 2H), 1,64 (m, J(H, H) = 7,17 Hz, 2H); ^{13}C RMN (CD_3CN): δ = 138,95, 126,72, 125,16, 122,85, 120,80, 38,78, 31,61, 24,74, 18,93. ^{31}P RMN ($CDCl_3$): -

140,80 (hept.). IR (cm^{-1}): 3168, 3123 (V_{C-H} aromático), 2972, 2901 (V_{C-H} alifático), 2250 ($V_{C\equiv N}$), 1577 ($V_{C=N}$). Anál. calc. para $C_9F_8H_{14}N_3P$ (%): C 34,96, H 4,56, N 13,59. Encontrada: C 35,05, H 4,41, N 13,64.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 12. *Síntese de [1-butil-nitrilo-3-metilimidazólio]BF_4* ***4c***

Seguiu-se o procedimento como descrito acima para **1c**, excepto por se ter utilizado **4a** (5,99 g, 0,03 mol) em substituição de **1a**. Obteve-se este produto como um líquido castanho à temperatura ambiente. Rendimento: 6,4 g, 85%; p.f., -71,9°C. ESI-MS (CH_3OH): ião positivo: 164 [C_3CNmim], ião negativo: 87 [BF_4]. ^1H RMN (CD_3CN): δ = 8,54 (s, 1H), 7,43 (s, 1H), 7,39 (s, 1H), 4,17 (s largo, 2H), 3,83 (s, 3H), 2,44 (s largo, 2H), 1,92 (s largo, 2H), 1,60 (s largo, 2H); ^{13}C RMN (CD_3CN): δ = 139,24, 131,19, 128,02, 126,68, 123,72, 38,69, 31,64, 24,70, 18,64. IR (cm^{-1}): 3161, 3120 (V_{C-H} aromático), 2955, 2876 (V_{C-H} alifático), 2247 ($V_{C\equiv N}$), 1575 ($V_{C=N}$). Anál. calc. para $C_9H_{14}N_3BF_4$ (%): C 43,06, H 5,62, N 16,74. Encontrada: C 43,12, H 5,53, N 16,70.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 13. *Síntese de [1-metil-nitrilo-2,3-dimetilimidazólio]Cl* ***5a***

Agitou-se a 100°C, durante 24 horas, uma mistura de 1,2-dimetilimidazole (9,61 g, 0,10 mol) e $Cl(CH_2)_3CN$ (12,43 g, 0,12 mol). Formaram-se duas fases no final da reacção. Decantou-se a fase superior e lavou-se a fase

inferior com éter dietílico (3 x 30 mL). Formou-se um sólido amarelo claro durante a lavagem e secou-se o produto sob vácuo durante 24 horas, à temperatura ambiente. Rendimento: 18,6 g, 93%; p.f., 105°C. × ESI-MS (CH_3OH): ião positivo: 164 [C_3CNdimim], ião negativo: 35 [Cl]. ^{1}H RMN (CD_3CN): δ = 7,50 (s, 1H), 7,31 (s, 1H), 4,14 (t, *J*(H, H) = 7,17 Hz, 2H), 3,71 (s, 3H), 2,53 (s, 3H), 2,46 (t, *J*(H, H) = 7,17 Hz, 2H), 2,11 (m, *J*(H, H) = 7,17 Hz, 2H); ^{13}C RMN (CD_3CN): δ = 125,52, 123,70, 122,32, 120,73, 49,47, 37,66, 28,12, 16,50, 11,92. IR (cm^{-1}): 3182, 3098, 3046 (V_{C-H} aromático), 2989, 2898, 2834 (V_{C-H} alifático), 2240 ($V_{C\equiv N}$), 1631 ($V_{C\equiv N}$). Anál. calc. para $C_9H_{14}ClN_3$ (%): C 54,13, H 7,07, N 21,04. Encontrada: C 54,18, H 7,17, N 20,92.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 14. *Síntese de [1-metil-nitrilo-2,3-dimetilimidazólio]PF_6* ***5b***

Seguiu-se o procedimento como descrito acima para **1b**, excepto por se ter utilizado **5a** (5,99 g, 0,03 mol) em substituição de **1a**. Obteve-se o produto como um sólido branco à temperatura ambiente. Rendimento: 7,33 g, 79%; p.f., 85°C. ESI-MS (CH_3OH): ião positivo: 164 [C_3CNdimim], ião negativo: 145 [PF_6]. ^{1}H RMN (CD_3CN): δ = 7,34 (s, 1H), 7,32 (s, 1H), 4,18 (t, *J*(H, H) = 7,17 Hz, 2H), 3,75 (s, 3H), 2,55 (s, 3H), 2,51 (t, *J*(H, H) = 7,17 Hz, 2H), 2,14 (m, *J*(H, H) = 7,17 Hz, 2H); ^{13}C RMN (CD_3CN): δ = 144,91, 122,87, 120,99, 120,59, 46,85, 35,08, 25,02, 14,09, 9,37. ^{31}P RMN (CD_3CN): - 1405,80 (hept.). IR (cm^{-1}): 3150 (V_{C-H} aromático), 2966 (V_{C-H} alifático), 2249 ($V_{C\equiv N}$), 1628 ($V_{C=N}$).

Anál. calc. para $C_9F_6H_{14}N_3P$ (%): C 34,96, H 4,56, N 13,59. Encontrada: C 35,02, H 4,52, N 13,61.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 15. *Síntese de [1-metil-nitrilo-2,3-dimetilimidazólio]BF_4* ***5c***

Seguiu-se o procedimento como descrito acima para **1c**, excepto por se ter utilizado **5a** (5,99 g, 0,03 mol) em substituição de **1a**. Obteve-se o produto como um sólido branco ceroso à temperatura ambiente. Rendimento: 6,77 g, 90%; p.f., 40°C. ESI-MS (CH_3OH): ião positivo: 164 [C_3CNdimim], ião negativo: 87 [BF_4]. ^{1}H RMN (CD_3CN): δ = 7,31 (s, 1H), 7,30 (s, 1H), 4,15 (t, *J*(H, H) = 6,84 Hz, 2H), 3,72 (s, 3H), 2,59 (s, 3H), 2,47 (t, *J*(H, H) = 6,84 Hz, 2H), 2,13 (m, *J*(H, H) = 6,84 Hz, 2H); ^{13}C RMN (CD_3CN): δ = 125,54, 123,70, 122,08, 120,52, 49,51, 37,71, 28,04, 16,59, 11,98. IR (cm^{-1}): 3185, 3145 (ν_{C-H} aromático), 2966 (ν_{C-H} alifático), 2244 ($\nu_{C\equiv N}$), 1701 ($\nu_{C=N}$). Anál. calc. para $C_9H_{14}BF_4N_3$ (%): C 43,06, H 5,62, N 16,74. Encontrada: C 42,85, H 5,75, N 16,68.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 16. *Síntese de [Pd(1-metil-nitrilo-2,3-dimetilimidazólio)$_2$$Cl_2$][$BF_4$]$_2$*

Agitou-se à temperatura ambiente, durante 3 dias, uma mistura de **5c** (153 mg, 0,61 mmol) e de cloreto de paládio (54 mg, 0,305 mmol) em 5,0 mL de diclorometano. Extraíu-se o sólido amarelo resultante por filtração, lavou-se com éter dietílico (2 x 5,0 mL) e secou-se em

vácuo. Rendimento: 195 mg, 94%; p.f., 130 °C; ^{1}H RMN (DMSO): δ = 7,62 (s, 1H), 7,61 (s, 1H), 4,16 (t, *J*(H, H) = 7,17 Hz, 2H), 3,72 (s, 3H), 2,57 (s, 3H), 2,56 (s largo, 3H), 2,06 (m, *J*(H, H) = 7,17 Hz, 2H); ^{13}C RMN (DMSO): δ = 148,10, 125,91, 124,20, 123,16, 49,61, 38,09, 28,39, 16,81 e 12,60. Anál. calc. para $C_{10}H_{28}B_2Cl_2F_8N_6Pd$ (%): C 31,82, H 4,15, N 12,37. Encontrada: C 31,75, H 4,10, N 12,34. IR (cm^{-1}): 3152 e 3120 (V_{C-H} aromático), 2988, 2973 e 2901 (V_{C-H} alifático), 2325 ($V_{C\equiv N}$), 1692 ($V_{C=N}$).

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 17: *Síntese de [1-ciano-propil-3-metilimidazólio]$_2$[PdCl$_4$]*

Agitou-se durante 4 dias, à t.a., uma mistura reaccional de $PdCl_2$ (177 mg, 1,0 mmol) e **3a** (377 mg, 2,00 mmol) em diclorometano (2 mL). Recolheu-se o sólido laranja resultante por centrifugação e lavou-se com diclorometano (20 mL). A secagem em vácuo deu o produto em forma pura. Rendimento: 548 mg, 100%. P.f.: 178°C. ^{1}H RMN (DMSO-d_6): 2,18 (t, 2H), 2,64 (t, 2H), 3,89 (s, 3H), 4,32 (t, 2H), 7,79 (s, 1H), 7,87 (s, 1H), 9,37 (s, 1H). ^{13}C RMN (DMSO-d_6): 135,28, 131, 36, 120,13, 116,18, 44,02, 31,22, 21,77, 9,99. Microanálise: Encontrada (Calc.): C 35,03 (35,07), H 4,41 (4,44), N 15,32 (15,29) %. IR (cm^{-1}): U_{CN}, 2241(s). O composto pôde ser dissolvido em líquidos iónicos e ser utilizado como catalisador, sendo os resultados da hidrogenação de 1,3-ciclo-hexadieno similares aos obtidos no EXEMPLO 19.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 18. Síntese de *[(1-ciano-propil-3-metilimidazólio]$_2$PdCl$_2$[BF$_4$]2*

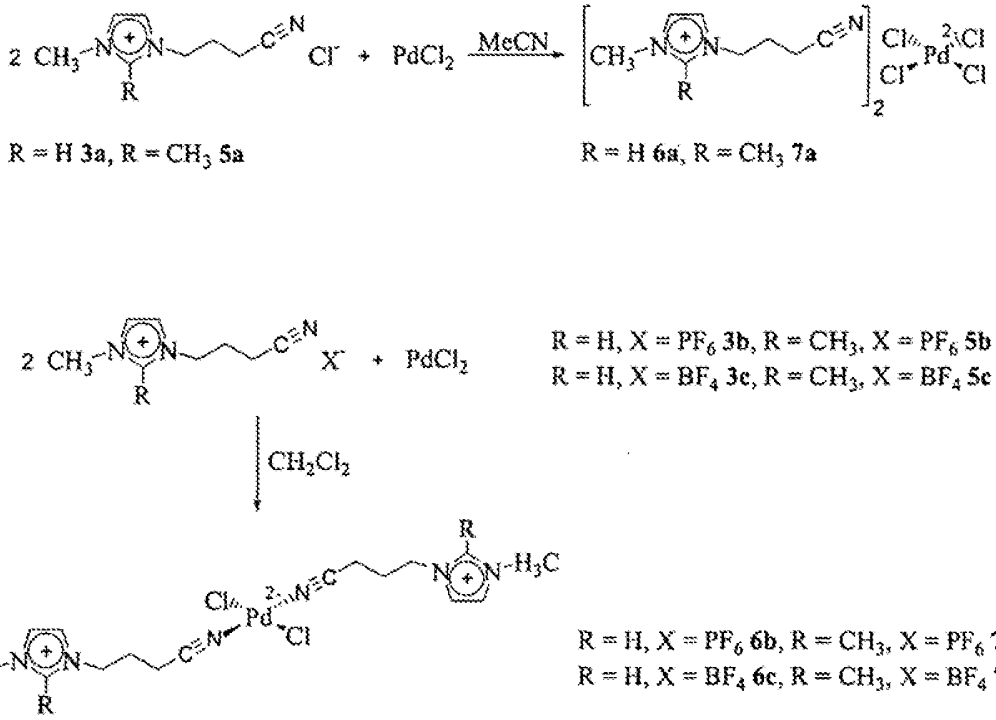
Agitou-se durante 4 dias, à temperatura ambiente, uma mistura reaccional de $PdCl_2$ (177 mg, 1,0 mmol) e [C_3CNmim][BF4] **3c** (474 mg, 2,00 mmol) em diclorometano (2 mL). Recolheu-se o sólido amarelo claro resultante por centrifugação e lavou-se com diclorometano (20 mL). A secagem *in vacuo* deu o produto em forma pura. Rendimento: 99%. P.f., 80°C. ^{1}H RMN (DMSO-d_6): 2,18 (t, 2H), 2,58 (t, 2H), 3,86 (s, 3H), 4,25 (t, 2H), 7,71 (s, 1H), 7,77 (s, 1H), 9,09 (s, 1H). ^{13}C RMN (DMSO-d_6): 131,12, 120,15, 118,69, 116,09, 44,08, 33,35, 27,87, 9,84. Microanálise: Encontrada (Calc.): C 29,51 (29,50), H 3,74 (3,71), N 12,88 (12,90) %. IR (cm^{-1}): 3159, 3112 (V_{C-H} aromático), 2933 (V_{C-H} alifático), 2324 ($V_{C\equiv N}$), 1721 ($V_{C=N}$). Este composto pôde ser dissolvido em líquidos iónicos e ser utilizado como catalisador, sendo os resultados da hidrogenação de 1,3-ciclo-hexadieno similares aos obtidos no EXEMPLO 19.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 19. *Hidrogenação de 1,3-ciclo-hexadieno por $PdCl_2$ em **3c***

Dissolveu-se $PdCl_2$ (~5 mg) em líquido iónico **3c** (1 mL) e adicionou-se 1,3-diciclo-hexadieno. A reacção foi pressurizada até 45 atm com H_2, selada e aquecida até 100°C durante 4 h, o que deu ciclo-hexeno com um rendimento de 90%.O produto foi simplesmente removido por decantação e não se detectou paládio (com base em análise ICP).

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 20. *Comparação entre reacções de Suzuki efectuadas em [C4mim][BF4] e [C3CNmim][BF4] (mostradas no Esquema 3)*

Esquema 3



Os complexos **7a**, **7b** e **7c** são utilizados para a reacção de ligação de iodobenzeno e ácido benzenobórico, como mostrado no Esquema 2, acima. Misturaram-se iodobenzeno (2,5 mmol, 1 equiv.), ácido benzenobórico (2,75 mmol, 1,1 equiv.), Na_2CO_3 (560 mg, 5,28 mmol, 2,1 equiv.), complexo de paládio (0,03 mmol) e água (2,5 mL), com $[C_4mim][BF_4]$ (5 mL). Aqueceu-se a mistura até 110°C, com agitação vigorosa, durante 12 horas, arrefeceu-se e

extraíu-se com éter dietílico (3 x 15 mL). Secou-se a fase orgânica combinada sobre $MgSO_4$ e filtrou-se. Obteve-se o produto, bifenilo, com um rendimento de 100%. Se se utilizar um líquido iónico com nitrilo, $[C_3CNmim][BF_4]$, em substituição de $[C_4mim][BF_4]$, obtém-se um rendimento similar. Significativamente, utilizando $[C_3CNmim][BF_4]$, os rendimentos podem ser mantidos acima de 90%, mesmo após seis ciclos de catálise, enquanto que o rendimento decresce rapidamente com $[C_4mim][BF_4]$. A dissolução $PdCl_2$ no $[C_3CNmim][BF_4]$ dá os mesmos resultados que se obtêm utilizando os complexos 6 e 7. Os Exemplos 21 a 32 descrevem líquidos iónicos com funcionalização dupla, com o anião $[BF_3CHCH_3CH_2CN]^-$.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 21: *Síntese de* ***3*** *(R = $CH_2CH=CH_2$, X = Br)*

Agitou-se à temperatura ambiente, durante 5 dias, uma mistura de 1-metilimidazole (8,21 g, 0,10 mol) e de brometo de propenilo (12,1 g, 0,10 mol) em metanol (50 mL). Removeu-se o solvente sob pressão reduzida. Lavou-se o líquido viscoso amarelo claro obtido, com éter dietílico (3 x 100 mL) e secou-se *in vacuo*. Rendimento: 18,67 g, 92%; p.f., -52,5°C; ESI-MS (H_2O, *m/z*): ião positivo, 123, $[CH_2CH=CH_2mim]^+$; ião negativo, 80 $[Br]^-$; ^1H RMN (D_2O): δ = 8,79 (s, 1H), 7,62 (s, 1H), 7,60 (s, 1H), 6,15 (m,1H), 5,50 (m, 1H), 4,96 (m, 2H), 4,05 (s, 3H); ^{13}C RMN (D_2O): 136,1, 130,7, 124,5, 122,8, 121,5, 51,8, 36,3. Anál. calc. para

$C_7H_{11}N_2Br$ (%): C 41,40, H 5,46, N 13,79. Encontrada: C 40,41, H 5,41, N 13,27.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 22: *Síntese de* ***7*** *(R = $CH_2CH{=}CH_2$, X = Br)*

Agitou-se à temperatura ambiente, durante 5 dias, uma mistura de 1-alilimidazole (10,8 g, 0,10 mol) e de brometo de propenilo (12,1 g, 0,10 mol) em metanol (50 mL). Removeu-se o solvente sob pressão reduzida. Lavou-se o líquido viscoso amarelo claro obtido, com éter dietílico (3 x 30 mL). Secou-se o produto *in vacuo* durante 24 h. Rendimento: 19,3 g, 95%; p.f., -26,5°C; ESI-MS (H_2O, *m/z*): ião positivo, 149, $[DiCH_2CH{=}CH_2mim]^+$; ião negativo, 80 $[Br]^-$; ^1H RMN (D_2O): δ = 9,20 (s, 1H), 7,85 (s, 2H), 6,20 (m, 2H), 5,55 (m,4H), 5,10 (m, 4H); ^{13}C RMN (D_2O): 135,5, 130,5, 123,1, 122,0, 51,9. Anál. calc. para $C_7H_{11}N_2Br$ (%): C 41,40, H 5,46, N 13,79. Encontrada: C 40,41, H 5,41, N 13,27.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 23: *Síntese de* ***10*** *(R = $CH_2CH_2CH_2C{\equiv}N$, X = Cl)*

Agitou-se a 80°C, durante 24 h, uma mistura de trimetilsililimidazole (14,03 g, 0,10 mol) e $Cl(CH_2)_3CN$ (24,86 g, 0,24 mol). Lavou-se o sólido branco resultante com éter dietílico (3 x 30 mL). Secou-se o produto *in vacuo* durante 24 h. Rendimento: 22,4 g, 94%; p.f., 100°C. ESI-MS (H_2O, *m/z*): ião positivo, 203, $[Di(CH_2)_3C{\equiv}Nim]^+$; ião

negativo, 35, 37 $[Cl]^-$; ^1H RMN (D_2O): δ = 8,56 (s, 1H), 7,52 (s, 2H), 4,48 (t, 4H, $^3J(H,H)$ = 7,15 Hz), 2,66 (m,4H), 2,35 (t, 4H, $^3J(H,H)$ = 7,15 Hz); ^{13}C RMN (D_2O): 137,10, 123,4, 119,2, 48,3, 29,3, 25,1. IR (cm^{-1}): 3166, 3075, 2939, 2895, 2839, 2241, 1781, 1669, 1570, 1559. Anál. calc. para $C_{11}H_{15}ClN_4$ (%): C 55,35, H 6,33, N 23,47. Encontrada: C 54,98, H 6,08, N 23,55.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 24: *Síntese de* ***11*** *(R_1 = $CH_2CH_2CH_2CH_3$, R_2 = CH_3)*

Agitou-se, à temperatura ambiente e durante 24 h, uma mistura de **1** (1,0 g, 5,71 mmol) e **2** (1,0 g, 5,71 mmol) em acetona. Filtrou-se a suspensão resultante e secou-se o filtrado *in vacuo*. Purificou-se o líquido iónico resultante por lavagem com éter dietílico e removeu-se o solvente *in vacuo*. Rendimento, 1,32 g, 84%. Líquido amarelo claro, p.f., -84,5°C; ESI-MS (H_2O, *m/z*): ião positivo, 139, $[C_4mim]^+$; ião negativo, 136, 37 $[CH_3(BF_3)CHCH_2CN]^-$; ^1H RMN (d6-acetona): δ = 8,28 (s, 1H), 7,16 (s, 1H), 7,11 (s, 1H), 4,45 (t, $^3J(H,H)$ = 7,15 Hz, 2H), 3,85 (s,3H), 2,35-1,94 (m, 4H), 1,92-1,85 (m, 2H), 1,32 (t, 3H, $^3J(H,H)$ = 6,98 Hz), 1,20 (m, 2H), 0,89 (d, 3H, $^3J(H,H)$ = 7,3 Hz), 0,56 (m, 1H); ^{13}C RMN (d6-acetona): δ, 136,8, 126,3, 124,5, 121,7, 49,0, 35,7, 31,9, 29,2, 20,6, 19,6, 15,5, 13,0; ^{19}F RMN (d6-acetona): -149,8 (m); IR (cm^{-1}): 3154, 3117, 2962, 2872, 2239, 1574. Anál. calc. para $C_{12}H_{21}BF_3N_3$ (%): C 52,39, H 7,69, N 15,27. Encontrada: C 52,38, H 7,41, N 15,51.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 25: *Síntese de* ***12*** *(R_1 = $CH_2CH=CH_2$, R_2 = CH_3)*

Utilizou-se o método utilizado para a síntese de **11**, excepto por se ter utilizado **3** (1,16 g, 5,71 mmol), em substituição de **2**. Rendimento: 1,30 g, 88%. Líquido amarelo claro, p.f., -89,2°C; ESI-MS (H_2O, *m/z*): ião positivo, 123, $[CH_2CH=CH_2mim]^+$; ião negativo, 136, $[CH_3(BF_3)CHCH_2CN]^-$; ^1H RMN (d6-acetona): δ = 8,89 (s, 1H), 7,67 (s, 1H), 7,66 (s, 1H), 6,07 (m, 1H), 5,58 (m, 1H), 4,92 (m, 1H), 4,61 (s, 3H), 3,95 (s, 2H), 2,34 (dd, 1H, ^2J(H,H) = -17,1 Hz, ^3J(H,H) = 4,3 Hz), 1,96 (dd, 1H, ^2J(H,H) = -17,1 Hz, ^3J(H,H) = 10,7 Hz,) 0,87 (d, 3H, ^3J(H,H) = 7,3 Hz), 0,54 (m, 1H); ^{13}C RMN (d6-acetona): 139,01, 136,7, 124,89, 122,7, 121,5, 121,7, 51,3, 29,2, 35,9, 28,5, 20,2, 14,8; ^{19}F RMN (d6-acetona): -147,4 (m); IR (cm^{-1}): 3154, 3114, 1647, 2943, 2865, 2238, 1708, 1647, 1574; Anál. calc. para $C_{11}H_{17}BF_3N_3$ (%): C 51,00, H 6,61, N 16,22. Encontrada: C 51,21, H 6,45, N 16,17.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 26: *Síntese de* ***13*** *(R_1 = $CH_2C\equiv CH$, R_2 = CH_3)*

Utilizou-se o método utilizado para a síntese de **11**, excepto por se ter utilizado **4** (1,15 g, 5,71 mmol), em substituição de **2**. Rendimento: 1,20 g, 82%. Líquido amarelo claro, p.f., -80,4°C; ESI-MS (H_2O, *m/z*): ião positivo, 121, $[CH_2C\equiv CHmim]^+$; ião negativo, 136, $[CH_3(BF_3)CHCH_2CN]^-$; ^1H RMN (d6-acetona): δ = 9,49 (s, 1H), 7,87 (s, 1H), 5,40 (d, 2H,

^4J(H,H) = 2,80 Hz), 4,37 (s, 3H), 3,21 (d, 4H, ^4J(H,H) = 2,80 Hz), 2,36 (dd, 1H, ^2J(H,H) = -17,1 Hz, ^3J(H,H) = 4,3 Hz), 1,96 (dd, 1H, ^2J(H,H) = -17,1 Hz, ^3J(H,H) = 4,3 Hz) 1,91 (dd, 1H, ^2J(H,H) = -17,1, ^3J(H,H) = 10,7 Hz), 0,89 (d, 3H, ^3J(H,H) = 7,3 Hz), 0,54 (m, 1H); ^{13}C RMN (d6-acetona): δ 137,2, 124,2, 122,2, 121,2, 78,2, 75,2, 35,9, 29,3, 28,7, 20,5, 15,1; ^{19}F RMN (d6-acetona): -148,8 (m); IR (cm^{-1}): 3252, 3156, 3116, 2960, 2867, 2238, 2131, 1697, 1625, 1576, 1459, 1425; Anál. calc. para $C_{11}H_{15}BF_3N_3$ (%): C 51,40, H 5,88, N 16,35. Encontrada: C 51,21, H 5,75, N 16,32.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 27: *Síntese de* ***14*** *(R_1 = $CH_2CH_2CH_2COOH$, R_2 = CH_3)*

Utilizou-se o método utilizado para a síntese de **11**, excepto por se ter utilizado **5** (1,17 g, 5,71 mmol), em substituição de **2**. Rendimento: 1,53 g, 88%. Líquido incolor, p.f., -58,6°C; ESI-MS (H_2O, *m/z*): ião positivo, 169, $[CH_2CH_2CH_2COOHmim]^+$; ião negativo, 136, $[CH_3(BF_3)CHCH_2CN]^-$; ^{1}H RMN (d6-acetona): δ = 10,33 (largo, 1H), 9,01 (s, 1H), 7,75 (s, 1H), 7,72 (s, 1H), 4,35 (t, 2H, ^3J(H,H) = 7,05 Hz), 4,00 (s, 3H), 2,17 (t, 2H, ^3J(H,H) = 7,05 Hz), 2,39-1,96 (m, 2H), 0,89 (d, 3H, ^3J(H,H) = 7,3 Hz), 0,55 (m, 1H); ^{13}C RMN (d6-acetona): δ 173,7, 136,0, 124,6, 121,1, 48,46, 35,1, 30,9, 28,9, 20,5, 15,1; ^{19}F RMN (d6-acetona): -148,8 (m); IR (cm^{-1}): 3155, 3117, 2943, 2867, 2238, 1728, 1566, 1460; Anál. calc. para $C_{12}H_{19}BF_3N_3O_2$ (%): C 47,24, H 6,28, N 13,77. Encontrada: C 471,21, H 6,75, N 13,32.

EXEMPLO 28: *Síntese de* ***15*** *(R_1 = $CH_2CH_2CH_2C{\equiv}N$, R_2 = CH_3)*

Utilizou-se o método utilizado para a síntese de **11**, excepto por se ter utilizado **6** (1,06 g, 5,71 mmol), em substituição de **2**. Rendimento: 1,39 g, 85%. Líquido amarelo claro, p.f., -76,6°C; ESI-MS (H_2O, *m/z*): ião positivo, 150, $[CH_2CH_2CH_2CNmim]^+$; ião negativo, 136, $[CH_3(BF_3)CHCH_2CN]^-$; ^{1}H RMN (d6-acetona): δ = 8,75 (s, 1H), 7,44 (s, 1H), 7,39 (s, 1H), 4,45 (t, 2H, ^3J(H,H) = 7,15 Hz), 4,00 (s, 3H), 2,64 (t, 2H, ^3J(H,H) = 7,15 Hz), 2,31 (t, 2H, ^1J(H,H) = 7,14 Hz), 2,30 (m, 1H), 1,98 (dd, 1H, ^2J(H,H) = -17,1 Hz, ^3J(H,H) = 10,7 Hz), 0,87 (d, 3H, ^3J(H,H) = 7,3 Hz), 0,55 (m, 1H); ^{13}C RMN (d6-acetona): δ 134,11, 130,49, 120,0, 121,5, 116,1, 48,0, 30,8, 28,9, 25,9, 20,5, 13,6, 9,8; ^{19}F RMN (d6-acetona): -148,8 (m); IR (cm^{-1}): 3156, 3116, 2960, 2866, 2239, 1631, 1575, 1566, 1459, 1425; Anál. calc. para $C_{12}H_{18}BF_3N_4$ (%): C 50,38, H 6,34, N 19,58. Encontrada: C 50,21, H 6,45, N 19,32.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 29: *Síntese de* ***16*** *(R_1 = R_2 = $CH_2CH{=}CH_2$)*

Utilizou-se o método utilizado para a síntese de **11**, excepto por se ter utilizado **7** (1,31 g, 5,71 mmol), em substituição de **2**. Rendimento: 1,43 g, 88%. Líquido amarelo claro, p.f., -87,3°C; ESI-MS (H_2O, *m/z*): ião positivo, 149,

$[DiCH_2CH=cH_2CNim]^+$; ião negativo, 136, $[CH_3(BF_3)CHCH_2CN]^-$; ^1H RMN (d6-acetona): δ = 9,25 (s, 1H), 7,86 (s, 2H), 6,11 (m, 2H), 5,45-5,35 (m, 4H), 4,99 (m, 4H), 2,31 (dd, 1H, ^2J(H,H) = -17,1 Hz, ^3J(H,H) = 4,3 Hz), 1,95 (dd, 1H, ^2J(H,H) = -17,1, ^3J(H,H) = 10,7 Hz), 1,20 (m, 2H), 0,88 (d, 3H, ^3J(H,H) = 7,3 Hz), 0,56 (m, 1H); ^{13}C RMN (d6-acetona): δ 136,0, 131,7, 122,07, 121,7, 120,8, 51,4, 29,4, 20,6, 15,3; ^{19}F RMN (d6-acetona): -149,8 (m); IR (cm^{-1}): 3143, 3087, 2943, 2866, 2238, 1646, 1562, 1451, 1424; Anál. calc. para $C_{13}H_{19}BF_3N_3$ (%): C 54,76, H 6,72, N 14,74. Encontrada: C 54,21, H 6,85, N 14,41.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 30: *Síntese de* ***17*** *(R_1 = R_2 = $CH_2C\equiv CH$)*

Utilizou-se o método utilizado para a síntese de **11**, excepto por se ter utilizado **8** (1,03 g, 5,71 mmol), em substituição de **2**. Rendimento: 1,38 g, 86%. Líquido amarelo claro, p.f., -55,1°C; ESI-MS (H_2O, *m/z*): ião positivo, 145, $[DiCH_2C\equiv CHim]^+$; ião negativo, 136, $[CH_3(BF_3)CHCH_2CN]^-$; ^1H RMN (D_2O): δ = 9,36 (s, 1H), 7,90 (s, 2H), 5,97 (d, 4H, ^4J(H,H) = 4,0 Hz), 3,36 (t, 2H, ^4J(H,H) = 4,0 Hz), 2,35 (dd, 1H, ^2J(H,H) = -17,1 Hz, ^3J(H,H) = 4,3 Hz), 1,94 (dd, 1H, ^2J(H,H) = -17,1 Hz, ^3J(H,H) = 10,7 Hz), 0,89 (d, 3H, ^3J(H,H) = 7,3 Hz), 0,56 (m, 1H); ^{13}C RMN (D_2O): δ 138,9, 125,7, 121,7, 81,1, 74,8, 42,5, 29,2, 20,5, 15,4; ^{19}F RMN (d6-acetona): -149,8 (m); IR (cm^{-1}): 3255, 3145, 2944, 2867, 2239, 2131,

1559, 1445; Anál. calc. para $C_{13}H_{15}BF_3N_3$ (%): C 55,55, H 5,38, N 14,95. Encontrada: C 55,21, H 5,45, N 14,69.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 31: *Síntese de* ***18*** *(R_1 = R_2 = $CH_2CH_2CH_2COOH$)*

Seguiu-se o método como descrito acima para a síntese de **11**, excepto por se ter utilizado **9** (1,58 g, 5,71 mmol) em substituição de **2** como um sólido ceroso. Rendimento: 1,83 g, 85%; p.f., 40°C. ESI-MS (H_2O, *m/z*): ião positivo: 241, $[DiCH_2CH_2CH_2COOHim]^+$, ião negativo: 136 $[CH3(BF_3)CHCH_2CN]^-$. ^1H RMN (d6-acetona): δ = 8,76 (s, 1H), 7,44 (s, 2H), 4,08 (t, 4H, ^3J(H, H) = 7,05 Hz), 2,38-2,30 (m, 1H), 2,37 (t, 4H, ^3J(H, H) = 7,05 Hz), 2,08 (m, 4H), 1,97 (dd, 1H, ^2J(H, H) = -17,1, ^3J(H, H) = 10,7 Hz), 1,21 (m, 2H), 0,90 (d, 3H, ^3J(H, H) = 7,3 Hz), 0,59 (m, 1H); ^{13}C RMN (d6-acetona): δ = 179,7, 138,5, 125,5, 121,8, 51,6, 33,1, 28,4, 27,5, 20,3, 14,9. ^{19}F RMN (d6-acetona): - 149,8 (m). IR (cm^{-1}): 3607, 3454, 3151, 2946, 2873, 2246, 1727, 1651, 1565, 1460, 1421, 1308; Anál. calc. para $C_{15}H_{23}BF_3N_3O_4$ (%): C 47,77, H 6,15, N 11, 14. Encontrada: C 47,35, H 6,25, N 11,38.

EXEMPLO DE REFERÊNCIA 32: *Síntese de* ***19*** *(R_1 = R_2 = $CH_2CH_2CH_2C{\equiv}N$)*

Seguiu-se o método como descrito acima para a síntese de **11**, excepto por se ter utilizado **10** (1,39 g, 5,71 mmol) em substituição de **2**. Rendimento: 1,68 g, 87%.

Líquido incolor, p.f., -69,8°C. ESI-MS (H_2O, *m/z*): ião positivo: 203, $[Di(CH_2)_3C{\equiv}Nim]^+$, ião negativo: 136 $[CH_3(BF_3)CHCH_2CN]^-$. ^1H RMN (d6-acetona): δ = 9,30 (s, 1H), 7,83 (s, 2H), 4,46 (t, 4H, ^3J(H, H) = 7,10 Hz), 2,66 (m, 4H), 2,32 (t, 4H, ^3J(H, H) = 7,00 Hz), 2,34 (dd, 1H, ^2J(H, H) = -17,1, ^3J(H, H) = 4,3 Hz) 1,97 (dd, 1H, ^2J(H, H) = -17,1, ^3J(H, H) = 10,7 Hz), 0,91 (d, 3H, ^3J(H, H) = 7,3 Hz), 0,58 (m, 1H); ^{13}C RMN (d6-acetona): δ = 137,0, 123,4, 121,9, 119,2, 48,3, 29,3, 29,1, 25,1, 20,6, 13,6; ^{19}F RMN (d6-acetona): - 148,8 (m). IR (cm^{-1}): 3148, 3117, 2867, 2247, 1567, 1461, 1425; Anál. calc. para $C_{15}H_2BF_3N_5$ (%): C 53,12, H 6,24 , N 20,65. Encontrada: C 52,97, H 6,25, N 20,34.

Testou-se a estabilidade anião com funcionalização nitrilo em relação à hidrogenação catalítica, pressurizando uma solução de $K[CH_3CH(BF_3)CH_2CN]$ (8 mg) e $RuCl_2(PMe_3)_4$ (1 mg) em acetona (0,4 mL), com H2 (40 bar), a 35°C. Não se observou redução, mesmo após 48 horas.

Tabela 33

Dados de pontos de fusão

Entrada	**Catião**	**Anião**	**Ponto de Fusão (ºC)**
1a	[CCNmim]	Cl	170
1b	[CCNmim]	PF_6	78
1c	[CCNmim]	BF_4	35
2a	[C_2CNmim]	Cl	50
2b	[C_2CNmim]	PF_6	35

(continuação)

Entrada	Catião	Anião	Ponto de Fusão (ºC)
2c	$[C_2CNmim]$	BF_4	20
3a	$[C_3CNmim]$	Cl	80
3b	$[C_3CNmim]$	PF_6	75
3c	$[C_3CNmim]$	BF_4	-71,9
4a	$[C_4CNmim]$	Cl	32
4b	$[C_4CNmim]$	PF_6	-60,3
4c	$[C_4CNmim]$	BF_4	-74,5
5a	$[C_4CNdimim]$	Cl	105
5b	$[C_4CNdimim]$	PF_6	85
5c	$[C_4CNdimim]$	BF_4	40

Tabela 34

Densidade, viscosidade e solubilidade em solventes vulgares

Entrada	Líquidos Iónicos	Densidade	Viscosidade	Solubilidade em solventes vulgares				
		(g.mL-1)	(mpa.s)	H_2O	Et_2O	EtOH	Acetona	Hexano
1	[C2CNmim][Cl]	2,67	2856	miscível	imiscível	miscível	imiscível	imiscível
2	[C2CNmim][BF4]	2,15	65,5	miscível	imiscível	miscível	miscível	imiscível
3	[C3CNmim][BF4]	1,87	230	miscível	imiscível	imiscível	miscível	imiscível
4	[C4CNmim][Cl]	1,61	5222	miscível	imiscível	miscível	imiscível	imiscível
5	[C4CNmim][PF6]	1,99	2181	parcialmente miscível	imiscível	imiscível	miscível	imiscível
6	[C4CNmim][BF4]	1,71	552,9	miscível	imiscível	imiscível	miscível	imiscível
7	[C4mim][PF6]	1,37	320,3	parcialmente miscível	imiscível	parcialmente miscível	miscível	imiscível
8	[C4mim][BF4]	1,14	115,2	miscível	imiscível	imiscível	miscível	imiscível

Tabela 35

Comparação dos dados de ponto de fusão e viscosidade dos DF-ILs com as contrapartes tetrafluoroborato

Líquidos iónicos[a]	Ponto de Fusão (°C)	Viscosidade (cp, 20°C)
11	-84,5	101,4
$[C_4mim][BF_4]$[2]	-81,0	115,2
12	-89,2	25,8
$[CC{=}Cmim][BF_4]$[5b]	-81,1	6110
13	-80,4	175,1
14	-58,6	3047
$[C_3COOHmim][BF_4]$	-58,0	4415
15	-76,6	107,5
$[C_3CNmim][BF_4]$[4]	-71,9	230,0
16	-87,3	56,8
17	-55,1	1797
$[DiCC{\equiv}Cmim][BF_4]$[3b]	67,0	-
18	38,0	-
19	-69,8	402,4

[a] $[C_4mim][BF_4]$: tetrafluoroborato de 1-metil-3-butilimidazólio

$[CC{=}Cmim][BF_4]$: tetrafluoroborato de 1-metil-3-alilimidazólio

$[DiCC{\equiv}Cmim][BF_4]$: tetrafluoroborato de 1,3-di-alquilimidazólio

$[C_3COOHmim][BF_4]$: tetrafluoroborato de 1-metil-3-propilcarboxilimidazólio

Lisboa, 23 de Novembro de 2011

REIVINDICAÇÕES

1. Compostos químicos de fórmula geral

K^+A^-,

em que K+ é um anel heterocíclico com 5 ou 6 membros, possiondo 1-3 heteroátomos, que podem, independentemente, ser N, S ou O; com a salvaguarda que pelo menos um dos heteroátomos tem de ser um átomo de azoto quaternarizado possuindo um substituinte -R'CN, em que R' é alquilo (C_1 a C_{12});
anel heterocíclico possuindo até 4 ou 5 substituintes independentemente escolhidos dos grupos:

(i) H;

(ii) halogénio ou

(iii) alquilo (C_1 a C_{12}), que é não substituído ou parcialmente ou totalmente substituído por outros grupos; e

(iv) anel fenilo que é não substituído ou parcialmente ou totalmente substituído por outros grupos; e

A^- é $[BF_3RCN]^-$, em que R é alquilo (C_1 a C_{12}).

2. Composto químico de acordo com a reivindicação 1, em que A^- é $[BF_3CHCH_3CH_2CN]^-$.

3. Compostos químicos de acordo com as reivindicações 1 ou 2, em que, em (iii), o alquilo (C_1 a

C_{12}) é parcialmente ou totalmente substituído por F, Cl, $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ou $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$, em que $1<n<6$ e $0<n<13$; e, em (iv) o anel fenilo é parcialmente ou totalmente substituído por F, Cl, $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ou $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$, em que $1<n<6$ e $0<n\leq13$.

4. Compostos químicos de acordo com as reivindicações 1 ou 2, em que, em (iv), o anel fenilo é parcialmente ou totalmente substituído por F, Cl, $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ou $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$, em que $1<n<6$ e $0<n<13$; e, em (iv), o anel fenilo é parcialmente ou totalmente substituído por F, Cl, $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ou $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$, em que $1<n<6$ e $0<n\leq13$.

5. Compostos químicos de qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, em que o anel heterocíclico é pirrólio, pirazólio, piridínio, pirazínio, pirimidínio, pirazínio, imidazólio, tiazólio, oxazólio ou triazólio.

6. Composto químico da reivindicação 5 em que o anel heterocíclico é piridinio ou imidazólio.

7. Utilização de compostos de qualquer uma das reibindicações 1 a 6 na imobilização de catalisadores metálicos, por mistura dos compostos da Reivindicação 1 com as quantidades desejadas de compostos catalisadores das séries de lantanídeos, actinídeos ou de metais de

transição, tais como cloretos de paládio e platina, $PdCl_2$, $PtCl_2$, $RuCl_3$, $RhCl_3$ ou $[Ru(areno)Cl_2]_2$.

8. Composto de qualquer uma das reivindicações 1 a 6. complexado com $PdCl_2$, $PtCl_2$, $RuCl_3$ ou $[Ru(areno)Cl_2]_2$.

Lisboa, 23 de Novembro de 2011