

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**Alisson Vasques Paz**

**PROPRIEDADES DE AGREGAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS  
DICATIONICOS COM ÂNIONS DE INTERESSE FARMACOLÓGICO**

Santa Maria, RS

2018

**Alisson Vasques Paz**

**PROPRIEDADES DE AGREGAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICOS  
COM ÂNIONS DE INTERESSE FARMACOLÓGICO**

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado ao Curso de Bacharelado  
em Química, da Universidade Federal  
de Santa Maria (UFSM, RS) como  
requisito parcial para obtenção do título  
de **Bacharel em Química**

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Clarissa PiccininFrizzo

Santa Maria, RS

2018

## RESUMO

### PROPRIEDADES DE AGREGAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS DICATIÔNICOS COM ÂNIOS DE INTERESSE FARMACOLÓGICO

AUTOR: Alisson Vasques Paz

ORIENTADORA: Clarissa PiccininFrizzo

Líquidos iônicos (LIs) são compostos formados por um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico. O estudo das interações cátion/ânion nesses compostos permite que se conheça algumas propriedades desses LIs e seja possível utilizá-los em processos específicos. O estudo dessas interações pode ser feito por vários métodos. Neste trabalho se empregou a espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) para determinar os valores de energia de centro de massa ( $E_{cm}$ ) e constante de dissociação cátion-ânion para os LIs baseados no cátion 1,8-bis(3-metilimidazol-1-il)octano com o ânion ibuprofenato e ascorbato. O ânion ascorbato, porém não apresentou resultados conclusivos para o experimento de ESI-MS. A partir desses valores se determinou a constante de dissociação desses LIs. Análises térmicas, TGA e DSC, também foram realizadas para caracterização térmica desses compostos. Ambos os LIs apresentaram duas temperaturas de transição vítrea e o LI com ânion ibuprofenato se mostrou termicamente mais estável. Foi realizado também o experimento para avaliar a agregação por RMN  $^1H$ . A concentração crítica de agregação (CAC) dos compostos foi determinada mostrando que o líquido iônico com o ânion ascorbato possui maior CAC.

Palavras-chave: Líquidos Iônicos Dicatiônicos. Espectrometria de massas. Energia de Interação. Análises Térmicas. Agregação. Ressonância Magnética Nuclear.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura dos líquidos iônicos estudados. ....	3
Figura 2 - Cátions e ânions citados da referência (WANG <i>et al.</i> , 2011). ....	9
Figura 3 - Representação da formação de gotículas carregadas no ESI-MS. Adaptado da referência (HO <i>et al.</i> , 2003). ....	11
Figura 4 - Representação estrutural do cátion $[C_8(MIM)_2]^{2+}$ , dos ânions ibuprofenato (IBU) e ascorbato (ASC) e suas respectivas numerações. ....	19
Figura 5 - Curva de TGA para o LI $[C_8(MIM)_2][2ASC]$ relacionando variação de massa e temperatura e a derivada da variação massa em relação a temperatura. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. ....	25
Figura 6 - Curva de TGA com isoterma inicial de 30 minutos a 100 °C para o LI $[C_8(MIM)_2][2ASC]$ relacionando variação de massa e temperatura e a derivada da variação massa em relação a temperatura. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. ....	26
Figura 7 - Curva de TGA para o LI $[C_8(MIM)_2][2IBU]$ relacionando variação de massa e temperatura e a derivada da variação massa em relação a temperatura. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. ....	26
Figura 8 - Curva de TGA com isoterma inicial de 30 minutos a 100 °C para o LI $[C_8(MIM)_2][2IBU]$ relacionando variação de massa e temperatura e a derivada da variação massa em relação a temperatura. Taxa de aquecimento: 10 °C/min. ....	27
Figura 9 - Curva de DSC do segundo ciclo térmico para o LI $[C_8(MIM)_2][2ASC]$ . Taxa de aquecimento: 10 °C/min. ....	29
Figura 10 - Comparativo das curvas de DSC dos três ciclos térmico para o LI $[C_8(MIM)_2][2ASC]$ . Taxa de aquecimento: 10 °C/min. ....	29
Figura 11 - Curva de DSC do segundo ciclo térmico para o LI $[C_8(MIM)_2][2IBU]$ . Taxa de aquecimento: 10 °C/min. ....	30
Figura 12 - Comparativo das curvas de DSC dos três ciclos térmico para o LI $[C_8(MIM)_2][2IBU]$ . Taxa de aquecimento: 10 °C/min. ....	30

Figura 13 - Variação de abundância relativa do íon precursor ( $[\text{C}_8(\text{MIM})_2][\text{IBU}]^+$ ) com o aumento da $E_{\text{lab}}$ .	32
Figura 14 - Gráfico $E_{\text{cm}}$ vs Intensidade Relativa ( $I/\Sigma I$ ) para a espécie ( $[\text{C}_8(\text{MIM})_2][\text{IBU}]^+$ .	33
Figura 15 - Curva do inverso da concentração (mM) vs variação de deslocamento químico do LI $[\text{C}_8(\text{MIM})_2][2\text{ASC}]$ .	36
Figura 16 - Curva do inverso da concentração (mM) vs variação de deslocamento químico do LI $[\text{C}_8(\text{MIM})_2][2\text{ASC}]$ .	37
Figura 17 - Sobreposição do espectro de $^1\text{H}$ do LI $[\text{C}_8(\text{MIM})_2][2\text{ASC}]$ ampliado sobre o sinal do núcleo H1, H1' e suas determinadas concentrações (mM).	38
Figura 18 - Curva de CAC obtida pelo método de Carpena para o LI $[\text{C}_8(\text{MIM})_2][2\text{ASC}]$ .	39
Figura 19 - Curva de CAC obtida pelo método de Carpena para o LI $[\text{C}_8(\text{MIM})_2][2\text{IBU}]$ .	40

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Temperatura de fusão dos LIs contendo o cátio [EtMIM] <sup>+</sup> . Adaptado da referência (BENDER, 2014). .....	8
Tabela 2 - Temperatura de transição vítrea e porcentagem de água de LIs derivados de aminoácidos. Adaptada da referência. (WANG <i>et al.</i> , 2011). .....	9
Tabela 3 - Temperatura de transição vítrea de LIs mono e dicatiônicos. Adaptada da referência. (SHIROTA <i>et al.</i> , 2011). .....	10
Tabela 4 - Dissociação de ânions da espécie do tipo [Bis(Oct(MIM) <sub>2</sub> 2XY)] <sup>-</sup> para energia de 5 eV. Adaptado da referência (HENNEMANN <i>et al.</i> , 2017). .....	12
Tabela 5 - Variação da CAC em função da temperatura para [BisOct(MIM) <sub>2</sub> ]Br <sub>2</sub> . Adaptado da referência. (BENDER <i>et al.</i> , 2016). .....	15
Tabela 6 - Estrutura e nomenclatura dos compostos 1 e 2. ....	19
Tabela 7 - Fórmula, massa molar e íon molecular para os LIs estudados. ....	23
Tabela 8 - Dados de RMN de <sup>1</sup> H dos compostos 1 e 2. ....	23
Tabela 9 - Dados de RMN de <sup>13</sup> C dos compostos 1 e 2. ....	24
Tabela 10 - Valores das temperaturas de decomposição dos LIs 1 e 2 observados a partir das curvas de TGA com isoterma. ....	28
Tabela 11 - Média das temperaturas de transição vítrea (T <sub>g</sub> ) de 1 e 2. Ambos apresentam duas transições observáveis. ....	31
Tabela 12 - Valores obtidos do experimento com ESI-MS. ....	35
Tabela 13 - Valores de CAC para os LIs 1 e 2. ....	40
Tabela 14 - Valores de CAC para LIs e surfactantes. ....	41

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Representação de síntese dos Lisdicatiônicos derivados do imidazol..	4
Esquema 2 - Representação da reação de metátase. ....	5
Esquema 3 - Representação do processo com resina de troca iônica. ....	6
Esquema 4. Síntese do [BisC <sub>8</sub> (MIM) <sub>2</sub> ][2Cl].....	20
Esquema 5. Reação da resina de troca iônica para obtenção de [BisC <sub>8</sub> (MIM) <sub>2</sub> ][2ASC].....	21
Esquema 6. Reação de metátase para obtenção de [BisC <sub>8</sub> (MIM) <sub>2</sub> ][2IBU].....	21

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
2.1. SÍNTESE.....	4
2.1.1. Reação de obtenção dos LIs.....	4
2.1.2. Reação de troca de ânion.....	5
2.1.3. Resina de troca iônica.....	6
2.2. CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	6
<b>2.2.1. Reflexo de modificações estruturais nas propriedades térmicas de LIs.....</b>	<b>7</b>
2.3. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE INTERAÇÃO ENTRE CÁTIOS E ÂNION POR ESI-MS.....	10
2.4. AGREGAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS POR RMN <sup>1</sup> H.....	13
<b>2.4.1 Agregação de Líquidos Iônicos Dicatiônicos por RMN <sup>1</sup>H.....</b>	<b>13</b>
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>16</b>
3.1. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	16
<b>3.1.1. Síntese de [C<sub>8</sub>(MIM)<sub>2</sub>][2Cl].....</b>	<b>16</b>
3.1.2. Síntese do LI 1.....	16
3.1.3. Síntese do LI 2.....	17
3.2. PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA OS EXPERIMENTOS COM LÍQUIDOS IÔNICOS PUROS.....	17
3.3. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA COM IONIZAÇÃO POR ELECTROSPRAY(ESI).....	17



3.4. TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL(DSC).....	18
3.5. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	18
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>19</b>
4.1. NUMERAÇÃO E NOMECLATURA.....	19
4.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	20
<b>4.2.1. Espectrometria de massa com ionização por <i>electrospray</i>.....</b>	<b>22</b>
<b>4.2.2. Ressonância Magnética Nuclear.....</b>	<b>23</b>
<b>4.2.3. Caracterização térmica.....</b>	<b>24</b>
4.2.3.1. <i>Análise termogravimétrica</i> .....	24
4.2.3.2. <i>Análise de calorimetria exploratória diferencial</i> .....	28
4.3. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE INTERAÇÃO CÁTION-ÂNION POR MEIO DA $E_{cm1/2}$ .....	31
4.4. COMPORTAMENTO DE AGREGAÇÃO POR RMN $^1H$ .....	35
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>41</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>42</b>
<b>ANEXO.....</b>	



## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Líquidos iônicos (LIs) são sais orgânicos compostos por um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico que são líquidos a temperatura ambiente ou próxima a 100 °C (MARTINS et al., 2015). Os LIs possuem diversas propriedades como, alta estabilidade térmica, pressão de vapor desprezível, alta condutividade elétrica e habilidade de dissolver outros compostos químicos. Uma das principais vantagens dos LIs é que eles podem ser sintetizados e ou modificados para que sua aplicação seja direcionada simplesmente variando substituintes tanto do cátion como do ânion (FRIZZO, TIER, *et al.*, 2015).

Uma propriedade importante de muitos líquidos iônicos é a capacidade de formar agregados em solução como micelas e microemulsões devido a sua natureza anfifílica (porção polar carregada e cauda alquílica apolar), tendo em vista que esta propriedade pode ser ajustada por modificações estruturais no LI como tamanho da cadeia ligada ao cátion, natureza da cabeça catiônica, natureza e tamanho do contra-íon, pois estas características na estrutura estão diretamente relacionadas com o tipo de interações que irão ocorrer em solução para formação dos agregados e diretamente relacionado com a concentração crítica de agregação (CAC). O conhecimento destas propriedades de agregação é de suma importância para a aplicação dos LIs, como por exemplo, é notório que muitos líquidos iônicos possuem propriedades catalíticas, aliada a propriedade de formação de micelas é possível o uso de um LI com estas propriedades para unir reagentes de naturezas distintas (hidrofóbico e hidrofílico) em um meio reacional macroscopicamente homogêneo utilizando o mesmo como solvente (BLESIC *et al.*, 2007).

A determinação do comportamento de agregação dos LIs pode ser feita através de métodos utilizados para avaliar estes mesmos comportamentos em surfactantes convencionais, como, por exemplo, por meio de condutividade elétrica na qual é feita uma relação entre a variação de concentração do LI em solução e a variação de condutividade específica em uma dada temperatura (Zhang *et al.*, 2012). Outro método explorado é a titulação através da ressonância magnética nuclear (RMN) na qual o deslocamento químico de um núcleo específico, como  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , em função de uma dessas concentrações tendo em vista que a formação de agregados

em solução leva a uma mudança do ambiente químico a que esses determinados núcleos estão sujeitos conseqüentemente uma mudança no deslocamento químico (ZHAO *et al.*, 2007).

A espectrometria de massas com ionização por eletrospray é uma técnica utilizada para avaliar a interação entre cátion e ânion, tendo a vantagem de gerar um íon molecular estável em fase gasosa sem a fragmentação completa do composto inicial. Essa técnica fornece informações interessantes sobre a abundância de determinada espécie em relação à energia empregada para formá-la, dessa forma, pode-se relacionar esses valores de energia com a força das interações entre os íons que compõe os líquidos iônicos. Essa relação pode ser obtida calculando-se a energia de centro de massa desses líquidos iônicos e, a partir desse parâmetro, determinando-se a constante de dissociação desses compostos (HENNEMANN, 2016).

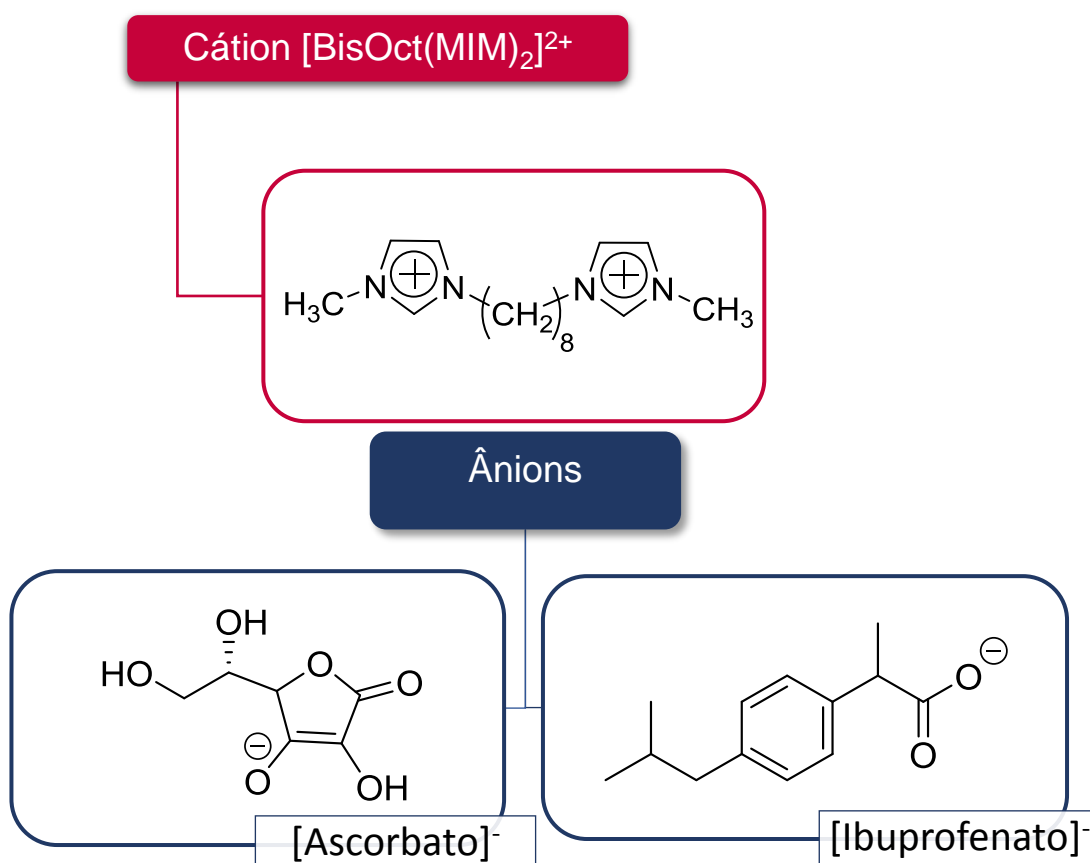
Dentro dos domínios dos líquidos iônicos existe a classe dos LIs dicatiônicos, esta classe é caracterizada pela presença de duas unidades catiônicas unidas por uma cadeia alquílica de tamanho variável e dois monoânions ou um diânion como contra-íon, exemplificado na figura 1. Esta classe de compostos é de especial interesse devido a suas propriedades em comparação com os LIs monocatiônicos, como menor concentração de agregação crítica, maior eficiência em reduzir a tensão superficial da água, estrutura micelar não usual e comportamento de agregação variado (BALTAZAR *et al.*, 2007; DING E HAO, 2010).

Outro aspecto importante dos líquidos iônicos é a sua caracterização térmica tendo em vista, a sua definição, que diz que os LIs devem apresentar-se líquidos a temperatura ambiente ou próxima a 100 °C. Além disso, a caracterização térmica incluindo determinação de temperatura de decomposição dos mesmos é feito a fim de direcionar a sua aplicação para campos específicos, muitos tipos de aplicações dependem da resistência térmica destes compostos, como na utilização como solvente de reação, então é necessário que as temperaturas de decomposição e transições térmicas destes LIs sejam devidamente elucidadas para saber quais aplicações serão ou não viáveis. Técnicas como a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são difundidas para caracterização do comportamento térmico dos LIs (MATON *et al.*, 2013).

Os líquidos iônicos mais comuns reportados na literatura normalmente possuem ânions do tipo haleto ou derivados de flúor, o que embora os confira propriedades como alta viscosidade e resistência térmica pode tornar questionável sua toxicidade e dificultar sua biodegradabilidade. Tendo isto em vista, estudos de novos líquidos iônicos, como os derivados de ânions carboxilato, são importantes pois podem possuir propriedades únicas e uma menor toxicidade quando comparados aos LIs convencionais além de serem mais facilmente biodegradáveis (PANDA *et al.*, 2018).

O presente trabalho então tem como objetivo sintetizar e caracterizar os LIs derivados do imidazol com cadeia espaçadora de oito carbonos devido variando o ânion orgânico como mostrados na Figura 1 e analisar o comportamento de agregação em solução aquosa por meio do método de titulação por RMN de  $^1\text{H}$  além de fazer a caracterização térmica dos mesmos.

Figura 1. Estrutura dos líquidos iônicos estudados.



## 2. REVISÃO DA LITERATURA

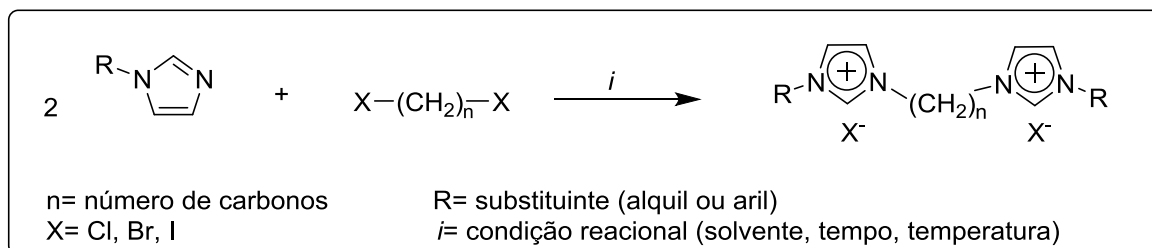
Nesta seção será apresentado um resumo das referências encontradas na literatura que estão diretamente relacionadas com os estudos realizados neste trabalho. Desta forma, esta revisão contempla: (i) síntese dos LIs, (ii) propriedades térmicas dos LIs, (iii) determinação da energia de interação entre cátions e ânion por ESI-MS, (iv) agregação de líquidos iônicos por RMN  $^1\text{H}$ .

### 2.1. SÍNTESE

#### 2.1.1. Reação de obtenção dos LIs

A síntese dos líquidos iônicos dicatiônicos já é bastante conhecida e baseia-se em uma reação de substituição nucleofílica bimolecular ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ), na qual, o par de elétrons do nucleófilo, neste caso o nitrogênio secundário do anel imidazol, ataca o carbono eletrofílico (diretamente ligado ao halogênio) do haleto de alquila, eliminando o halogênio e formando o produto de N-alkilação (Esquema 1) (ANDERSON *et al.*, 2004).

Esquema 1. Representação de síntese dos LIs dicatiônicos derivados do imidazol





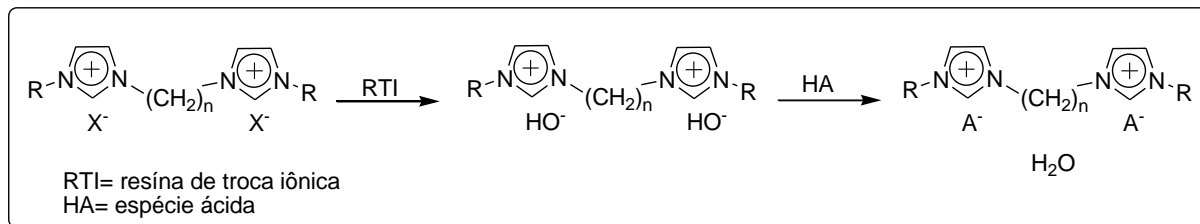
Neste tipo de reação, o LI precursor que possuem o brometo como contra-íon é preferencialmente utilizado devido sua facilidade para sofrer precipitação quando combinado com metais como sódio. Ao final da reação, o sal gerado como subproduto pode ser separado por simples filtração e caso necessário, o LI pode ser submetido a sucessivas lavagens com solventes que solubilizem o sal inorgânico seletivamente (KOHNEN *et al.*, 2009).

### **2.1.3. Resina de troca iônica**

O método utilizando a resina de troca iônica é convenientemente empregado quando o método de metátese não é eficaz devido à natureza do ânion de interesse, como acontece com a classe dos aminoácidos, no qual o ânion será disponibilizado a partir de um ácido. Este método baseia-se em colocar uma solução do LI que tenha como contra-íon cloreto, brometo ou iodeto em contato direto com a resina onde está portado o ânion hidroxila, no processo haverá a formação do LI com hidroxilas como contra-íon enquanto que o ânion originalmente presente se mantém preso a resina, neste caso uma alíquota da solução que esteve em contato com a resina pode ser separada para testar a presença de cloreto, brometo ou iodeto através da reação de precipitação com uma solução de  $\text{AgNO}_3$ . Para a obtenção do LI de interesse é então vertido lentamente sobre o LI derivado do ânion hidroxila uma solução contendo a espécie ácida que carrega o ânion alvo, esta etapa é simplesmente uma reação ácido-base formando água como subproduto (Esquema 3) (FUKUMOTO *et al.*, 2004).

Esquema 3. Representação do processo com resina de troca iônica





## 2.2. CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES TÉRMICAS

O direcionamento das aplicações dos LIs em diversas áreas depende do conhecimento de suas propriedades físicas e químicas, que estão diretamente relacionadas a estrutura do LI a variações do ambiente, tal como a temperatura, logo, modificações na estrutura química destes compostos acarreta em mudanças em suas propriedades físicas, assim, estas podem ser propositalmente moduladas para um fim específico. Esta seção tem como objetivo demonstrar como modificações estruturais podem causar alterações nas propriedades físico-químicas dos LIs.

### 2.2.1. Efeito de modificações estruturais nas propriedades térmicas de LIs

O comportamento térmico é uma informação de extrema relevância, tanto para a aplicação do LI quanto para caracterizá-lo pelo seu comportamento diferente de sais convencionais (temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea, dentre outras transições). Sais convencionais inorgânicos (NaCl, KBr) usualmente possuem temperaturas de fusão ( $T_f$ ) bastante altas enquanto que sais orgânicos como os LIs possuem temperaturas de fusão na faixa de até 100 °C (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2015).

Atabela 1 mostra a variação na  $T_f$  dos LIs conforme o ânion é modificado enquanto que o cátion é mantido o mesmo, foi observado que o aumento no tamanho do ânion leva a uma diminuição significativa na temperatura de fusão.

Tabela 1. Temperatura de fusão dos LIs contendo o cátio [EtMIM]<sup>+</sup>. Adaptado da referência (BENDER, 2014)

Líquido Iônico	Temperatura de fusão (°C)	Referência
[EtMIM]Cl	89	NGO <i>et al.</i> , 2000
[EtMIM]I	79	
[EtMIM]NO <sub>3</sub>	38	WILKES <i>et al.</i> , 1992
[EtMIM]BF <sub>4</sub>	15	
[EtMIM]CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	-45	

Outra propriedade característica dos LIs é a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) que é definida como a temperatura em que um material passa de uma fase sólida ou líquida para uma fase vítrea (sólido amorfo) reversível, que caracteriza o estado em que o material não está ordenado como um cristal, mas sim em um estado metaestável. Esta propriedade é observável pela mudança na capacidade calorífica ou no coeficiente de expansão térmica da amostra, a qual pode ser detectada pela técnica de calorimetria exploratória diferencial, cuja abreviatura usada neste trabalho é derivada do termo em inglês - Differential Scanning Calometry - DSC (PAULECHKA *et al.*, 2006; DEL SESTO *et al.*, 2009).

Shirota e col. observaram que LIs di- e monocatiônicos contendo o ânion *N,N*-bis(trifluormetano)sulfonamida ([NTf<sub>2</sub>]) apresentaram uma tendência a não cristalizar, principalmente quando a estrutura do cátion era flexível, esta flexibilidade também resulta em dificuldade de organização periódica e conseqüentemente ausência de fusão ( $T_f$ ), enquanto que os LIs com cátions menores e com menor flexibilidade estrutural apresentam ponto de fusão (SHIROTA *et al.*, 2011).

Em um estudo de propriedades térmicas de LIs com derivados de carboxilatos de aminoácidos, Wang e col. observaram que os mesmos apresentam valores de  $T_g$  baixos comparados aos líquidos iônicos convencionais como por exemplo, derivados de haletos, o que resulta em propriedades como baixa viscosidade e alta condutividade iônica, tendo em vista que a  $T_g$  representa a densidade de energia coesiva do líquido (tabela 2) (WANG *et al.*, 2011).

Tabela 2. Temperatura de transição vítrea e porcentagem de água de LIs derivados de aminoácidos. Adaptada da referência.(WANG *et. al.*, 2011).

LI	% H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	Estado Físico	Tg <sup>b</sup> (°C)
AlaM(CH <sub>3</sub> COO)	0,83	sólido	-42
AlaM(OHCH <sub>2</sub> COO)	0,18	líquido	-48
PheE(HCOO)	0,45	sólido	-48
ProM(HCOO)	0,74	líquido	-75
ProM(CH <sub>3</sub> COO)	0,70	líquido	-90

<sup>a</sup>Porcentagem de água contida no LI. <sup>b</sup>Temperatura de transição vítrea.

Figura 2. Cátions e ânions citados da referência (WANG *et. al.*, 2011).

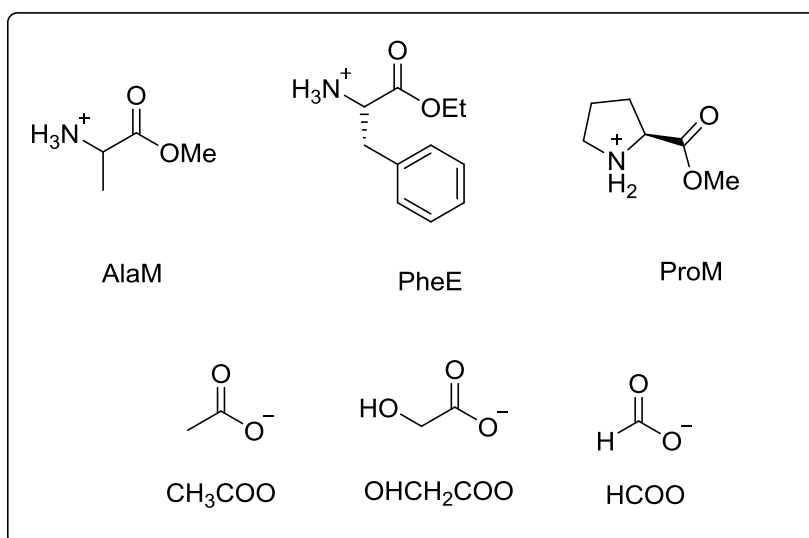


Tabela 3. Temperatura de transição vítrea de LIs mono e dicatiônicos. Adaptada da referência. (SHIROTA *et al.*, 2011).

Líquido Iônico	T <sub>g</sub> (°C)
[C <sub>4</sub> (MIM)][NTf <sub>2</sub> ]	188,1
[C <sub>5</sub> (MIM)][BF <sub>4</sub> ]	185,9
[C <sub>6</sub> (MIM)][BF <sub>4</sub> ]	190,0
[C <sub>4</sub> (MIM) <sub>2</sub> ][NTf <sub>2</sub> ]	<sup>a</sup> n.o.
[C <sub>8</sub> (MIM) <sub>2</sub> ][NTf <sub>2</sub> ]	212,0
[C <sub>10</sub> (MIM) <sub>2</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	228,6

<sup>a</sup> não observado.

As tabelas 2 e 3 trazem valores de temperatura de transição vítrea reportados na literatura, é possível observar que os LIs derivados de aminoácidos com ânions carboxilato possuem valores de T<sub>g</sub> muito mais baixos do que LIs mais convencionais tanto mono quanto dicatiônicos, isso irá refletir em outras propriedades como viscosidade e condutividade iônica como já mencionado. A figura 2 traz as estruturas dos LIs mencionados na tabela 3.

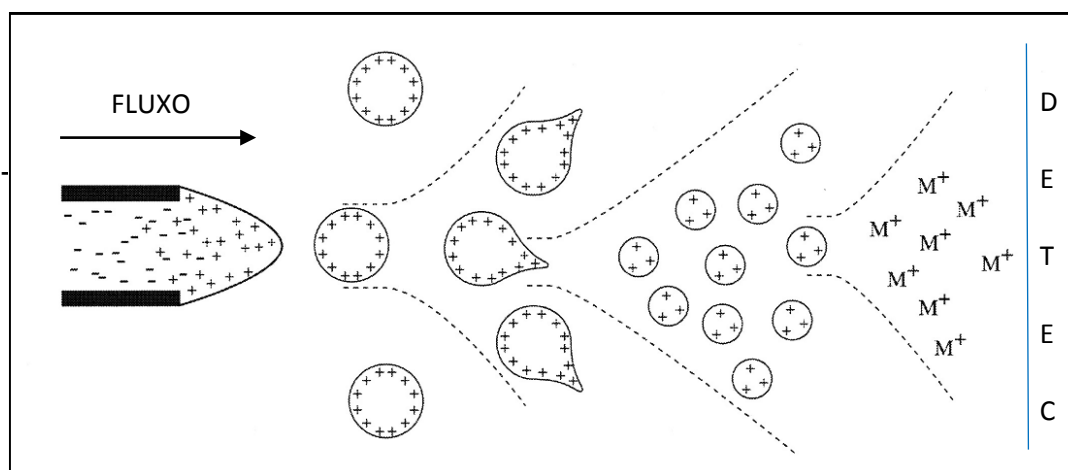
### 2.3. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE INTERAÇÃO ENTRE CÁTIONS E ÂNION POR ESI-MS

Uma concepção essencial no desenvolvimento de novos líquidos iônicos é o conhecimento a força com que os ânions e os cátions que os compõem interagem entre si, ou seja, sua energia de interação. Estas forças de interação têm reflexo direto nas propriedades dos LIs, tanto físicas quanto químicas (WANG *et al.*, 2008).

A espectrometria de massas com modo de ionização por eletrospray (ESI-MS) é uma técnica utilizada para a observação e determinação de energias de interação do tipo que ocorre entre cátion e ânion, isso é possível pois a técnica de ESI-MS possui uma ionização branda na qual é possível que as interações sejam preservadas quando amostra passa da fase líquida para a fase gasosa antes de atingir o detector de massas. Este processo basicamente acontece, pois, a espécie ionizada é conduzida na forma de gotículas na ponta de um capilar, devido a diminuição desta gota por conta da evaporação do solvente por temperatura, as

espécies carregadas ficam cada vez mais próximas até que a repulsão entre as cargas faz com que a gota sofra fissão, assim as espécies carregadas com solvente são aceleradas até o detector (Figura 4) (FERNANDES *et al.*, 2008).

Figura 3. Representação da formação de gotículas carregadas no ESI-MS. Adaptado da referência (HO *et al.*, 2003).



Tendo em vista que os líquidos iônicos já são espécies carregadas, os mesmos não precisam de uma ionização prévia e podem ser vaporizados apenas em conjunto com o solvente. Assim, a interação entre cátion e ânion pode ser observada identificando a massa molar do cátion e do ânion correspondentes no espectro de ESI-MS, na ocorrência de interações podem haver agregados do tipo  $[C_1A_2]$ ,  $[C_2A_1]$ , etc. Onde C representa o cátion e A representa o ânion, estes agregados podem ser observados pela soma das massas das respectivas espécies iônicas, contanto que este agregado tenha uma carga final não neutra para que possa ser observada pelo ESI-MS, além do que a variedade e magnitude destas interações vai depender diretamente da natureza do LI, como seu tamanho, sua geometria e seus centros ou átomos que podem estar suscetíveis a interações de natureza diversa (FRIZZO *et al.*, 2013; HENNEMANN, 2016).

Em 2017 Hennemann e col. (HENNEMANN *et al.*, 2017) avaliaram a força de interação entre cátion e ânion de líquidos iônicos dicatiônicos pela variação da Energia de Colisão Induzida (ECI). Assim, por meio de ESI-MS, a tensão de ativação colisional, que é a energia aplicada para que as espécies sejam fragmentadas, foi variada em pequenos intervalos, ao passo que a abundância relativa de íons precursores e fragmentos foi monitorada, íons estes relativos aos agregados já mencionados como  $[C_1A_1]^+$ , onde C refere-se ao dicátion. Na medida que a energia colisional é aumentada, é esperado que a fragmentação destas espécies monitoradas aumentem e seus fragmentos oriundos aumentem proporcionalmente. Então por meio da Eq. 1 discutida por Sleno e Volmer (SLENO, VOLMER, 2004) foi determinada a energia de interação entre cátion e ânion dos LIs, onde  $E_{cm}$  é dada como a energia da interação cátion-ânion,  $E_{lab}$  é a energia colisional aplicada,  $m_t$  é a massa do gás presente na célula de colisão do equipamento e  $m_p$  é a massa do íon precursor sendo monitorado.

$$E_{cm} = E_{lab} \left( \frac{m_t}{m_p + m_t} \right)$$

Hennemann e col. (2017) relacionaram a energia de interação de diferentes ânions e cátions com sua natureza e geometria dos ânions. A Tabela 4 mostra a dissociação de diferentes íons em um mesmo dicátion apresentando forças de interação diferentes para LIs dicatiônicos.

Tabela 4. Dissociação de ânions da espécie do tipo  $[Bis(Oct(MIM)_2XY)]^-$  para energia de 5 eV. Adaptado da referência. (HENNEMANN *et al.*, 2017).

X	Y	Íon Perdido <sup>a</sup>
Br	Cl	Br
Br	BF <sub>4</sub>	BF <sub>4</sub>
NO <sub>3</sub>	SCN	SCN
SCN	BF <sub>4</sub>	BF <sub>4</sub>

<sup>a</sup>Primeiro íon a ser dissociado em 5 eV.

Fernandes e col. (FERNANDES *et al.*, 2008) observaram por meio da atribuição da energia de interação de diferentes ânions para o mesmo cátion [C<sub>4</sub>MIM]<sup>+</sup> que para um agregado do tipo [C<sub>5</sub>A<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, o ânion PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, comparado com os demais (Cl<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> e (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>) apresentava uma maior abundância observada e atribuíram isto a alta simetria octaédrica do mesmo que favoreceria a formação deste agregado.

## 2.4. AGREGAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS POR RMN <sup>1</sup>H

Esta seção busca explorar o uso da ressonância magnética nuclear como ferramenta para determinação de propriedades de agregação de LIs em solução, tendo em vista que RMN é uma técnica capaz de ser usada para observar variações na vizinhança magnética de núcleos como <sup>1</sup>H. Estes exemplos da literatura serão importantes no embasamento do estudo realizado neste trabalho.

### 2.4.1 Agregação de Líquidos Iônicos Dicatiônicos por RMN <sup>1</sup>H

Líquidos iônicos cuja estrutura do cátion ou ânion possui uma longa cadeia alquílica ligada a uma cabeça polar, podem apresentar características hidrofóbicas e serem consideradas substâncias anfífilas. Devido a isso, podem apresentar propriedades tensoativas e habilidade de se auto organizar em solução formando estruturas micelares, nas quais tipos distintos de ambientes podem ser formados como, o domínio formado pela cabeça catiônica e ânions em arranjo tridimensional suportado por fortes forças eletrostáticas e também o ambiente não polar no qual as cadeias alquílicas se orientam em agregados por fracas forças intermoleculares como as de van der Waals (SMIRNOVA, SAFONOVA, 2010).

Tendo em vista o interesse nas propriedades surfactantes de alguns LIs, estudos são desenvolvidos para observar a natureza de sua agregação em solução, como a ionização por eletrospray já citada, medidas de condutividade, tensão interfacial, entre outros. A ressonância magnética nuclear também pode ser utilizada

na investigação da formação de agregados de líquidos iônicos em solução. O experimento de RMN  $^1\text{H}$  é feito então por um experimento que relaciona a variação da concentração de LI e a variação de deslocamento químico observado em cada concentração. Tendo em vista variações diferentes para núcleos diferentes, é feita uma normalização dos valores do deslocamento por meio da equação 2, onde  $\delta_{\text{obsd}}$  é o deslocamento químico observado e  $\delta_{\text{obsd,m}}$  é o deslocamento químico observado para o mesmo núcleo na concentração mais baixa estudada (ZHAO *et al.*, 2007).

$$\Delta\delta_{\text{obsd}} = \delta_{\text{obsd}} - \delta_{\text{obsd,m}}$$

Este valor normalizado é então utilizado em função da concentração para traçar uma curva. A concentração de agregação crítica (CAC), ou seja, a concentração onde o primeiro agregado observável acontece é caracterizada por uma mudança mais pronunciada no deslocamento químico, tendo em vista que as vizinhanças dos núcleos do LI observados em solução irão sofrer uma alteração à medida que agregados são formados, tendo como reflexo uma alteração no deslocamento químico (BLESIC *et al.*, 2007).

Blesic e col. observaram por meio de RMN  $^1\text{H}$  o comportamento de agregação de LIsmonocatiônicos derivados do imidazol, que cátions com a cadeia alquílica menor do que 8 carbonos apresentam capacidade surfactante bastante reduzida devido ao seu caráter anfifílico ser menos pronunciado, a formação de agregados é desfavorecida (BLESIC *et al.*, 2007).

No mesmo ano, Zhao e col. fizeram um estudo de agregação no RMN com as espécies  $[\text{C}_n\text{MIM}]\text{Br}$  onde  $n = 4, 6, 8, 10$  e  $12$ , concluindo que o aumento da CAC é proporcional ao aumento da cadeia alquílica do cátion ou do ânion (ZHAO *et al.*, 2007).

Bender e col. estudaram a variação da CAC de líquidos iônicos dicatiônicos em água em função da temperatura do meio, e concluíram que a formação de agregados é um processo exergônico ( $\Delta G^\circ_{\text{agg}} < 0$ ) e se torna menos favorável com o



aumento da temperatura e que este sendo um processo entalpicamente dirigido, o aumento de temperatura e conseqüente maior desorganização pela agitação térmica dificultam a formação de agregados. A Tabela 5 traz valores de CAC relativos a temperaturas diferentes estudadas

Tabela 5. Variação da CAC em função da temperatura para [BisOct(MIM)<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub>. Adaptado da referência.(BENDER *et al.*, 2016).

Temperatura (K)	CAC (mM)
288,15	287
298,15	311
308,15	354

A concentração de agregação crítica é determinada pelo traçar de duas retas sobre a curva antes e depois do ponto de quebra, e a CAC então é dada como o ponto em que estas retas se interceptam, tornando então este um processo empírico que depende do julgamento do observador para determinação, tornando o processo empírico e totalmente dependente do julgamento do observador. Entretanto, o valor de CAC pode ser mais precisamente obtido pela aplicação do método de Carpena (CARPENA *et al.*, 2002). Este método consiste em um ajuste experimental dos dados a partir de uma função obtida pela integração direta de uma função sigmoïdal de Boltzmann (ZANA,1980), que é a função resultante da derivada de uma função de retas, ou seja, a CAC é obtida por tratamento de dados sem depender do julgamento do observador para determinar a CAC, que é método o qual este trabalho se baseia.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

##### 3.1.1. Síntese de $[C_8(MIM)_2][2Cl]$

1,8-Diclorooctano (25 mmol, 4,5 mL) foi gradualmente adicionado a uma solução de acetonitrila HPLC (30 mL) e 1-metilimidazol (50 mmol, 4 mL) em um balão de uma boca (100 mL) acoplado a um condensador de refluxo, munido de agitação magnética. A mistura reacional foi agitada sob temperatura de 60-65 °C por 72 horas. Após, a solução foi condensada por evaporação e o produto foi lavado com dietil éter (3 x 20 mL) para remover possíveis resquícios de haleto de alquila (1,8-diclorooctano) e 1-metilimidazol utilizados como precursores. O produto foi secado sob alto vácuo por 48 horas a 50 °C e foi obtido na forma de um sólido branco. (Rendimento: 80,3 %)

##### 3.1.2. Síntese de $[C_8(MIM)_2][2ASC]$

Uma solução de  $[C_8(MIM)_2][2Cl]$  (10 mmol, 3,47g) em etanol (15 mL) foi passada através de uma resina de troca iônica (IRN 78, -OH) onde os íons cloreto são trocados pelos íons hidroxila. A solução etanólica de  $[C_8(MIM)_2][2OH]$  é gotejada sobre uma solução etanólica de ácido ascórbico (20 mmol, 3,52g). A mistura é mantida sob agitação constante a temperatura ambiente por 24 horas. Após este tempo, o solvente é parcialmente evaporado sob pressão reduzida e armazenado a 0 °C por 12 horas para que o produto decante e possíveis resquícios de ácido ascórbico fiquem retidos no solvente. O solvente é então decantado e o produto é seco sob alto vácuo, a 50 °C, durante 24 horas e foi obtido na forma de um líquido viscoso castanho. (Rendimento: 85,0 %)

### 3.1.3. Síntese de $[C_8(MIM)_2][2IBU]$

Em um balão (250 mL) munido de agitação magnética,  $[C_8(MIM)_2][2Cl]$  (10 mmol, 3,47g) foi dissolvido em etanol (30 mL). Após, ibuprofenato de sódio (20 mmol, 4,56g) dissolvido em etanol (15 mL) foi vertido sobre a solução. A mistura reacional foi agitada por 24 horas a temperatura ambiente. Após, a solução foi filtrada e o solvente evaporado sob pressão reduzida. O produto final foi lavado com etanol a frio, seco sob alto vácuo e isolado como um líquido viscoso amarelo. (Rendimento: 72,4 %)

### 3.2. PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA OS EXPERIMENTOS COM LÍQUIDOS IÔNICOS PUROS

Para a análise das amostras no ESI-MS foram preparadas soluções de LIs na concentração de 2,0 mM. Para isso, em uma balança Sartorius M2P, foi pesada a massa do LI referente à concentração desejada. A massa pesada foi transferida para um balão volumétrico de 2,0 mL e o volume foi aferido com água ultra-pura (Mili-Q). As soluções dos LIs foram transferidas para vials de 2 mL. Após essa etapa, foi realizada a análise das amostras.

### 3.3. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA COM IONIZAÇÃO POR *ELECTROSPRAY*(ESI)

Espectros de massa por ionização por *electrospray* (ESI-MS) foram adquiridos em um equipamento Agilent Technologies 6460 Triplo quadrupolo 6460 (LC/MS-MS) (Agilent Technologies, USA). A temperatura do gás foi de 300 °C e o fluxo de gás seco foi de 5L min<sup>-1</sup>. O nebulizador permaneceu em 45 psi. A voltagem do capilar foi de 3500 eV e do fragmentador 3 eV. Soluções de LIs em água foram introduzidas a um taxa de fluxo de 5 µl min<sup>-1</sup>. Nitrogênio foi usado como gás de nebulização e como gás de colisão. Íons moleculares foram detectados usando o modo positivo e negativo, onde a razão *m/z* é dada para um dication e um ânion e, somente para um ânion. Os experimentos com variação da energia de colisão induzida por dissociação (ECI) foram realizados no modo

positivo para os líquidos iônicos puros.

### 3.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As análises de TGA e DSC foram realizadas em equipamentos TA Instruments modelos 5500 e 2500, respectivamente. A massa medida para os LIs foi na faixa de 1-5 mg. As taxas de aquecimento foram de 10 °C/min e o gás de arraste utilizado foi  $\text{O}_2$ .

### 3.5. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , bem como, curvas de agregação foram obtidos em um espectrômetro Bruker 600 AVANCE III HD. As amostras foram analisadas em um tubo de 5 mm. O equipamento opera na frequência de 600,13 MHz para  $^1\text{H}$  e 150,32 MHz  $^{13}\text{C}$  (Departamento de Química – UFSM). Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) demonstrados na discussão dos resultados, estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão externo no interior de um capilar selado contendo  $\text{CDCl}_3$ , para os espectros de  $^1\text{H}$  em  $\text{D}_2\text{O}$ . O número de hidrogênios foi deduzido da integral relativa.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. NUMERAÇÃO E NOMECLATURA

Os LIs abordados neste trabalho são compostos dicatiônicos, nos quais os dois anéis imidazolíneos positivamente carregados, são interligados por uma cadeia alquílica espaçadora de oito carbonos. Os ânions selecionados para este trabalho foram o ascorbato, oriundo do ácido L-ascórbico e o ibuprofenato proveniente do ibuprofeno (ácido isobutilfenilpropanóico). A nomenclatura dos compostos foi dada

segundo critério da IUPAC para hidrocarbonetos, de forma que a cadeia principal é a cadeia localizada entre os dois anéis imidazólineos. A figura 4 traz a numeração utilizada para a estrutura dos LIs 1 e 2 que compartilham o mesmo cátion e diferem em seu ânion também numerado. A tabela 6 dispõem a estrutura e nomenclatura correspondente de cada LI.

Figura 4. Representação estrutural do cátion  $[C_8(MIM)_2]^{2+}$ , dos ânions ibuprofenato ( $IBU^-$ ) e ascorbato ( $ASC^-$ ) e suas respectivas numerações.

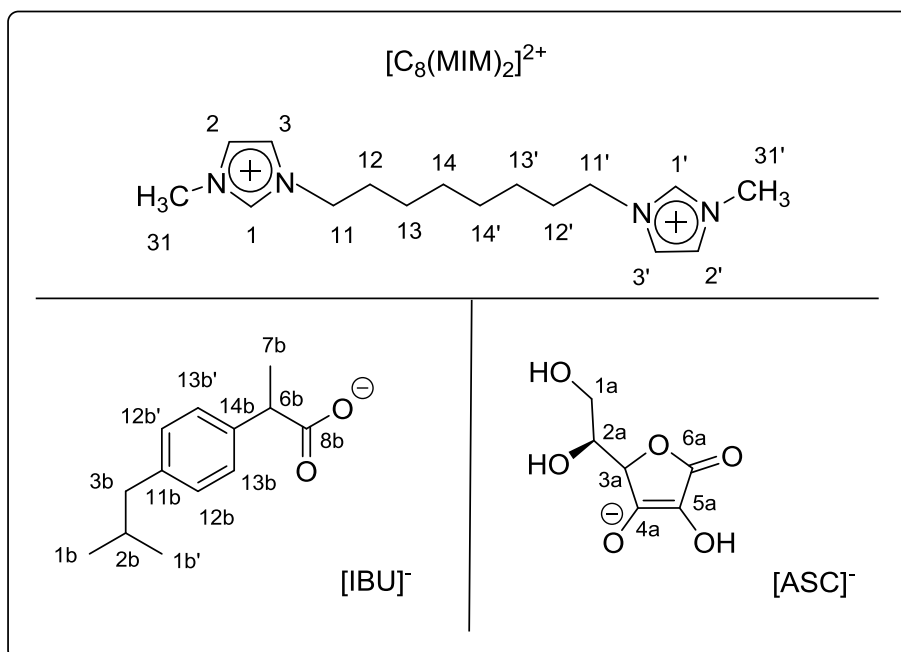
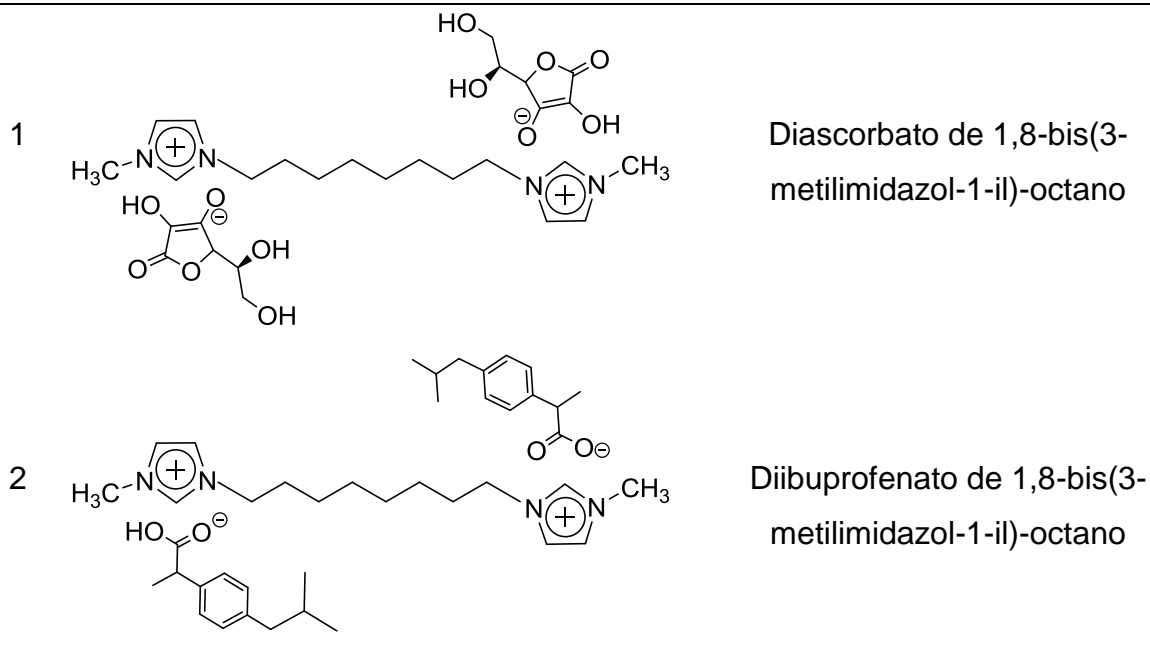


Tabela 6. Estrutura e nomenclatura dos LIs 1 e 2.

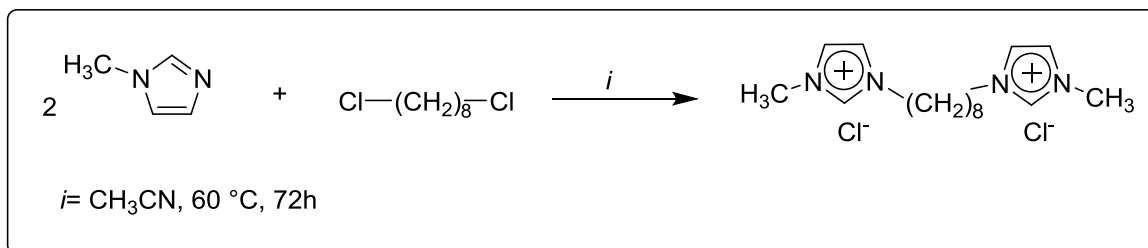
LI	Estrutura	Nomenclatura
----	-----------	--------------



#### 4.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Os LIs deste trabalho foram sintetizados seguindo a metodologia descrita a seguir. Ambos os LIs foram sintetizados a partir de um mesmo composto, o dicloreto de 1,8-bis(3-metilimidazol-1-il)-octano, ou  $[\text{Bis-C}_8(\text{MIM})_2][2\text{Cl}]$ . O LI 1 foi sintetizado utilizando a resina de troca iônica enquanto que o LI 2 foi obtido a partir da reação de metátese. Duas técnicas diferentes (metátese e troca iônica) foram empregadas devido a disponibilidade dos reagentes, enquanto que o ibuprofenato é comercialmente disponível na forma de sal de sódio ou potássio, o ascorbato é oriundo do ácido L-ascórbico que também é disponível nesta forma comercialmente.

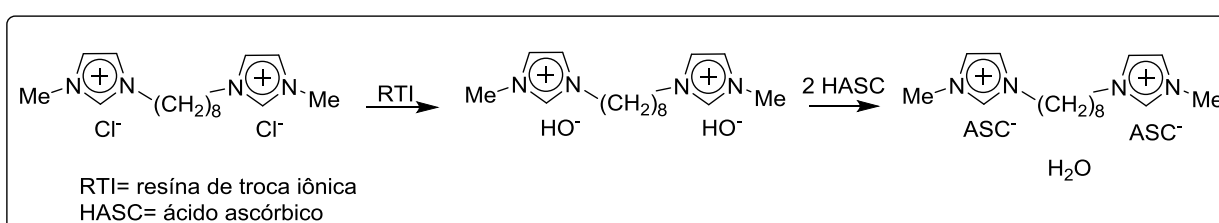
Esquema 4. Síntese do  $[\text{BisC}_8(\text{MIM})_2][2\text{Cl}]$ .



O líquido iônico  $[\text{BisC}_8(\text{MIM})_2][2\text{Cl}]$  foi sintetizado através da reação de substituição nucleofílica entre dois equivalentes de 1-metilimidazol e um equivalente de 1,8-diclorooctano (TADESSE *et al.*, 2012; WASSERSCHIED *et al.*, 2002) em acetonitrila a  $60^\circ\text{C}$  mostrado no esquema 4.

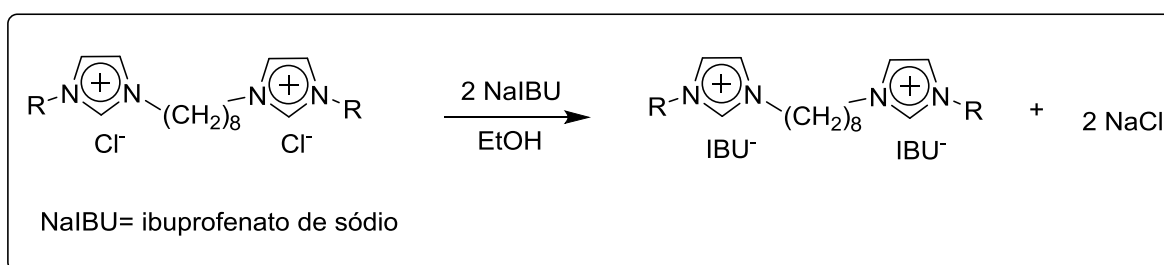
O líquido iônico 1 foi sintetizado a partir de  $[\text{BisC}_8(\text{MIM})_2][2\text{Cl}]$  pelo método da resina de troca iônica (FUKUMOTO *et al.*, 2004) (esquema 5), a técnica consiste em preencher uma coluna de vidro com a resina de troca iônica que tem em sua estrutura ânions hidroxila. Uma solução de  $[\text{BisC}_8(\text{MIM})_2][2\text{Cl}]$  em etanol é passada através da coluna de resina para que o ânion  $\text{Cl}^-$  seja substituído por  $\text{HO}^-$  pela afinidade com a resina. Por fim, sobre solução de  $[\text{BisC}_8(\text{MIM})_2][2\text{OH}]$  é vertido dois equivalentes de ácido ascórbico solubilizado em etanol e deixado sob agitação por 24h, a temperatura ambiente até que a reação ácido-base se complete formando  $[\text{BisC}_8(\text{MIM})_2][2\text{ASC}]$  e água.

Esquema 5. Reação da resina de troca iônica para obtenção de  $[\text{BisC}_8(\text{MIM})_2][2\text{ASC}]$ .



O LI 2 foi obtido através da reação de metátese (KOHEN *et al.*, 2009) entre  $[\text{BisC}_8(\text{MIM})_2][2\text{Cl}]$  e dois equivalentes de ibuprofenato de sódio em etanol por 24h a temperatura ambiente. A reação é favorecida pela precipitação de cloreto de sódio como mostra o esquema 6, o produto solúvel é então filtrado e o solvente é removido sob vácuo.

Esquema 6. Reação de metátese para obtenção de  $[\text{BisC}_8(\text{MIM})_2][2\text{IBU}]$ .



Os LIs 1 e 2 foram caracterizados por espectrometria de massa com ionização por *electrospray* (ESI-MS), ressonância magnética nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, e também análises térmicas pelas técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). A caracterização dos LIs por cada uma das técnicas é descrita a seguir.

#### 4.2.1. Espectrometria de massa com ionização por *electrospray*

A ESI-MS é utilizada na caracterização de LIs pois é possível a obtenção de espécies iônicas em fase gasosa. O ESI-MS é considerado como uma ionização branda, o que permite uma melhor avaliação estrutural. Este trabalho utiliza deste método de ionização mais branda para determinar interações entre cátion e ânion que são mantidas na fase gasosa. A tabela 7 traz os valores dos principais fragmentos observados para os LIs 1 e 2 que são caracterizados como espécies carregadas do tipo um dicátion e um ânion com carga total positiva.



Tabela 7. Fórmula, massa molar e íon molecular para os LIs estudados.

Líquido Iônico	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g/mol)	Íon Molecular <sup>a</sup> (m/z)
[C <sub>8</sub> (MIM) <sub>2</sub> ][2ASC]	C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	626,66	481,2
[C <sub>8</sub> (MIM) <sub>2</sub> ][2IBU]	C <sub>42</sub> H <sub>62</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	686,98	451,1

<sup>a</sup>Massa referente a um dicátion com um ânion

#### 4.2.2. Ressonância Magnética Nuclear

Os dados de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C para os LIs 1 e 2 foram descritos e tem seus valores de deslocamento químico apresentados na tabela 8 e 9, tanto para o cátion quanto para o ânion por sua numeração correspondente a figura 4. Os experimentos de RMN foram todos realizados em água deuterada (D<sub>2</sub>O) na presença de um capilar selado contendo uma solução de tetrametilsilano (TMS) em CDCl<sub>3</sub> como referência.

Tabela 8. Dados de RMN de <sup>1</sup>H dos compostos 1 e 2.

Núcleo <sup>a</sup>	LI 1	LI 2	Núcleo <sup>b</sup>	LI 1	LI 2
	δ	δ		δ	δ
H1a	3,71 (m)	-	H1 e H1'	8,65 (s)	8,55 (s)
H2a	4,01 (td)	-	H2 e H2'	7,42 (d)	7,29 (d)
H3a	4,66 (d)	-	H3 e H3'	7,39 (d)	7,28 (d)
H1b	-	0,71 (d)	H11 e H11'	4,13 (t)	4,02 (t)
H2b	-	1,66 (m)	H12 e H12'	1,81 (qui)	1,70 (qui)
H3b	-	2,25 (d)	H13 e H13'	1,26 (m)	1,22 (m)
H6b	-	3,54 (q)	H14 e H14'	1,23 (m)	1,17 (m)

H7b	-	1,32 (d)	H31 e H31'	3,85 (s)	3,74 (s)
H12b e H12b'	-	6,95 (d)			
H13b e H13b'	-	7,23 (d)			

<sup>a</sup>Núcleos referentes aos ânions. <sup>b</sup>Núcleos referentes ao cátion.

Tabela 9. Dados de RMN de <sup>13</sup>C dos compostos 1 e 2.

Núcleo <sup>a</sup>	LI 1	LI 2	Núcleo <sup>b</sup>	LI 1	LI 2
	δ	δ		δ	δ
C1 e C1'	135,85	135,75	C1a	62,40	-
C2 e C2'	122,23	122,07	C2a	69,35	-
C3 e C3'	123,54	123,54	C3a	77,51	-
C11 e C11'	49,56	49,33	C4a	167,41	-
C12 e C12'	29,22	28,33	C5a	135,85	-
C13 e C13'	27,90	25,37	C6a	175,81	-
C14 e C14'	25,31	28,03	C1b e C1b'	-	22,17
C31 e C31'	35,67	35,60	C2b	-	29,97
			C3b	-	44,81
			C6b	-	44,80
			C7b	-	17,00
			C8b	-	182,14
			C11b	-	138,73
			C12b e C12b'	-	127,56
			C13b e C13b'	-	128,76
			C14b	-	144,56

<sup>a</sup>Núcleos referentes aos ânions. <sup>b</sup>Núcleos referentes ao cátion.

### 4.2.3. Caracterização térmica

#### 4.2.3.1. Análise termogravimétrica

As análises de TGA foram feitas para os dois líquidos iônicos discutidos neste trabalho a fim de observar seus perfis de decomposição térmica. Duas análises foram realizadas, a primeira a amostra foi aquecida de 25- 900°C em uma taxa de aquecimento de 10°C/min, a segunda a amostra foi inicialmente submetida a uma isoterma que consiste em manter a amostra submetida a uma temperatura fixa, por um tempo fixo para que vestígios de água ou outros componentes voláteis sejam eliminados antes da observação da perda de massa do LI propriamente dito. No caso deste trabalho, a isoterma usada foi de 120°C por 30 minutos. Comparando as duas análises é possível observar que a presença de solvente não alterou significativamente as temperaturas de decomposição dos LIs 1 e 2. Os valores observados de temperatura de decomposição para 1 e 2 estão listados na tabela 10.

Figura 5. Curva de TGA para o LI  $[C_8(MIM)_2][2ASC]$  relacionando variação de massa e temperatura e a derivada da variação massa em relação a temperatura. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.

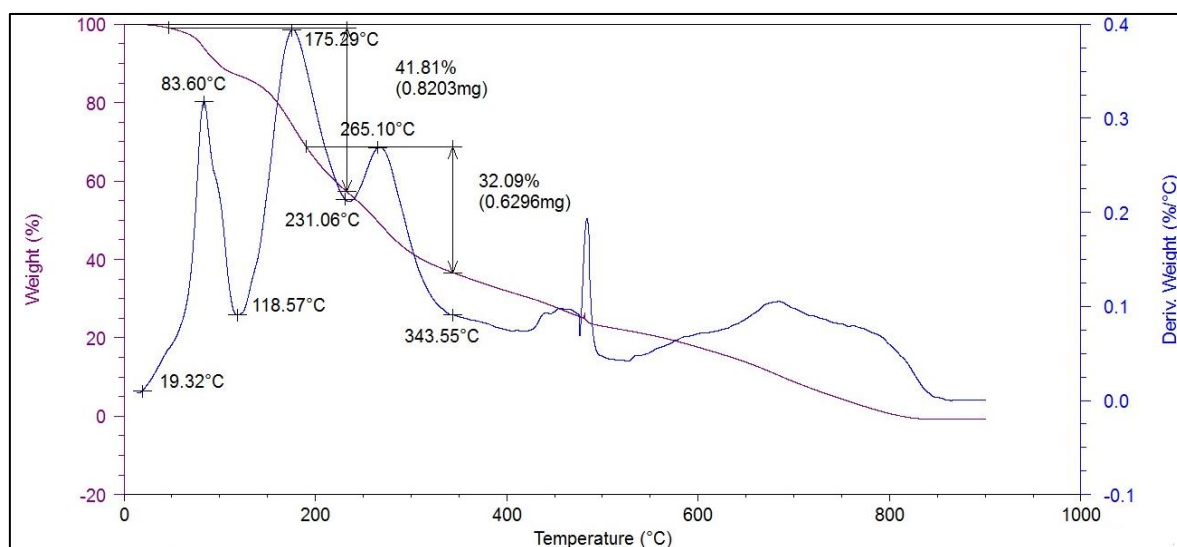
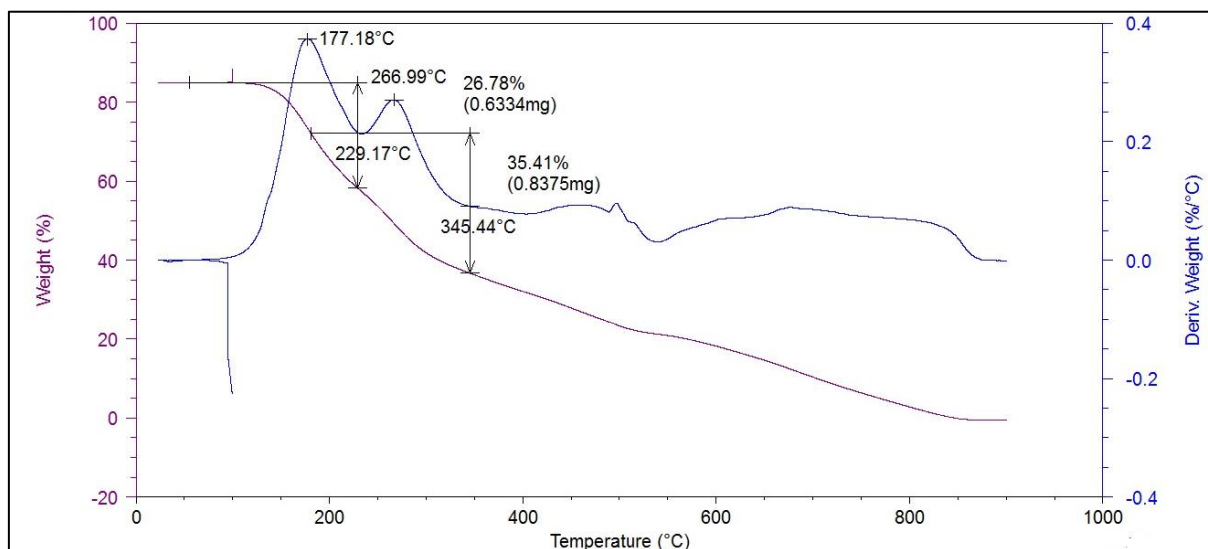


Figura 6. Curva de TGA com isoterma inicial de 30 minutos a 100 °C para o LI  $[C_8(MIM)_2][2ASC]$  relacionando variação de massa e temperatura e a derivada da variação massa em relação a temperatura. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.



Como pode ser observado, a presença de solvente (pico inicial com decomposição em 84 °C) nesta amostra não influenciou o perfil de decomposição do LI  $[C_8(MIM)_2][2ASC]$ , tendo em vista que a diferença da temperatura da primeira decomposição foi de apenas 2 °C enquanto que da segunda decomposição foi de apenas 1 °C.

Figura 7. Curva de TGA para o LI  $[C_8(MIM)_2][2IBU]$  relacionando variação de massa e temperatura e a derivada da variação massa em relação a temperatura. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.

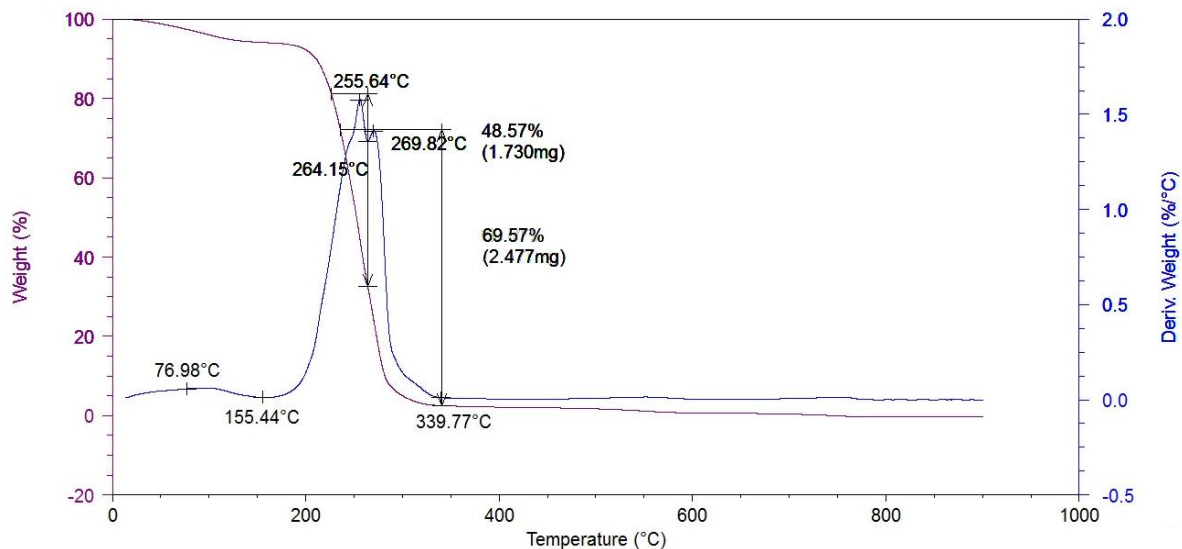
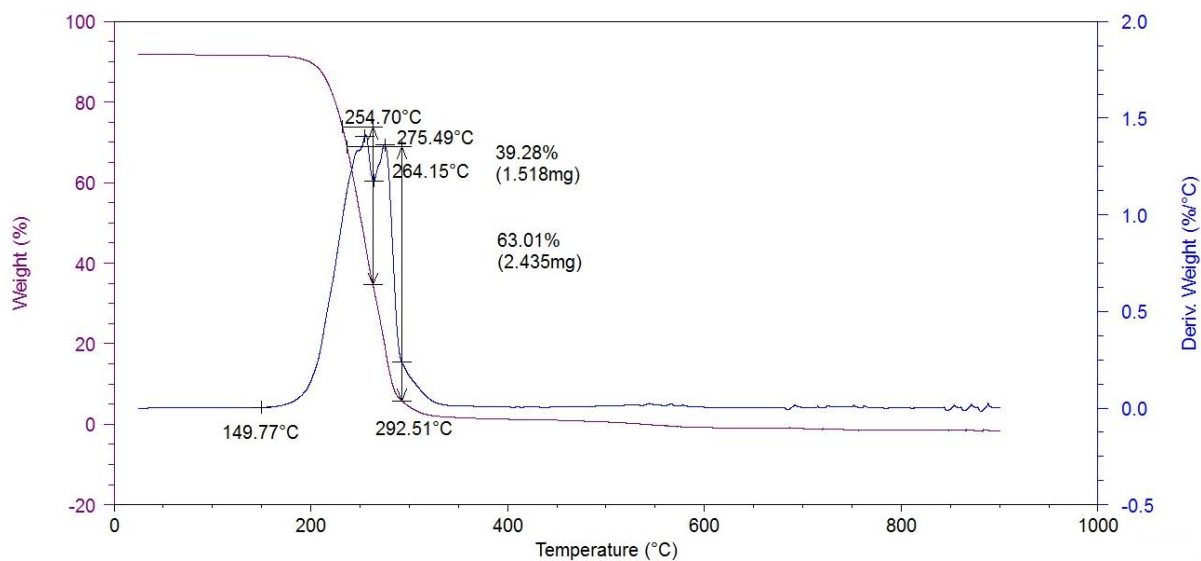


Figura 8. Curva de TGA com isoterma inicial de 30 minutos a 130 °C para o LI  $[C_8(MIM)_2][2IBU]$  relacionando variação de massa e temperatura e a derivada da variação massa em relação a temperatura. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.



O mesmo pode ser observado para o LI [C<sub>8</sub>(MIM)<sub>2</sub>][2IBU], a influência do solvente (77 °C) foi mínima variando em apenas 1 °C a primeira temperatura de decomposição.

Tabela 10. Valores das temperaturas de decomposição dos LIs 1 e 2 observados a partir das curvas de TGA com isoterma.

LIs	Etapas de decomposição	Temperatura (°C)		
		Inicial	Máxima <sup>a</sup>	Final
[C <sub>8</sub> (MIM) <sub>2</sub> ][2ASC]	1	118	177	229
	2	230	267	345
[C <sub>8</sub> (MIM) <sub>2</sub> ][2IBU]	1	150	255	264
	2	265	275	292

<sup>a</sup>Ponto máximo da decomposição

Ambos LIs possuem duas etapas de decomposição. Seus mecanismos de decomposição não podem ser determinados diretamente. Para tanto, o TGA deveria estar acoplado ao espectrômetro de massas e assim pode ser utilizado para identificar os fragmentos formados e propor mecanismos de decomposição. Tal técnica não foi utilizada neste trabalho. Pode-se observar pela primeira temperatura de decomposição de cada LI que o derivado do ibuprofenato possui uma maior estabilidade, possivelmente associado a sua estrutura que possui um anel aromático conferindo maior estabilidade.

#### 4.2.3.2. Análise de calorimetria exploratória diferencial

Os LIs tratados neste trabalho também foram submetidos a análise de DSC, na qual é possível observar temperaturas em que ocorrem transições de estado reversíveis como já abordado na revisão da literatura deste trabalho, as figuras a seguir mostram os resultados gráficos para as curvas de DSC dos LIs 1 e 2, pode-se

notar nas figuras 10 e 12 apresentam os três ciclos de aquecimento e resfriamento que a amostra é submetida para observar se há mudança significativa nas transições de um ciclo para outro.

O comparativo dos ciclos de DSC tanto do LI 1 quanto 2 apresenta uma diferença maior nas temperaturas de transição vítrea no primeiro ciclo (marcado com 1 no LI 1 e com 2 no LI 2), este comportamento é esperado pois o primeiro ciclo é o que a amostra ira ser submetida, enquanto que nos ciclos 2 e 3 o composto já está inserido no ciclo de temperatura. As figuras 9 e 11 apresentam a curva do segundo ciclo ampliada para os LI 1 e 2 respectivamente para mostrar em que região as transições vítreas observáveis ocorrem. A tabela 11 traz a média dos valores das transições dos LIs 1 e 2.

Figura 9. Curva de DSC do segundo ciclo térmico para o LI  $[C_8(MIM)_2][2ASC]$ . Taxa de aquecimento:  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

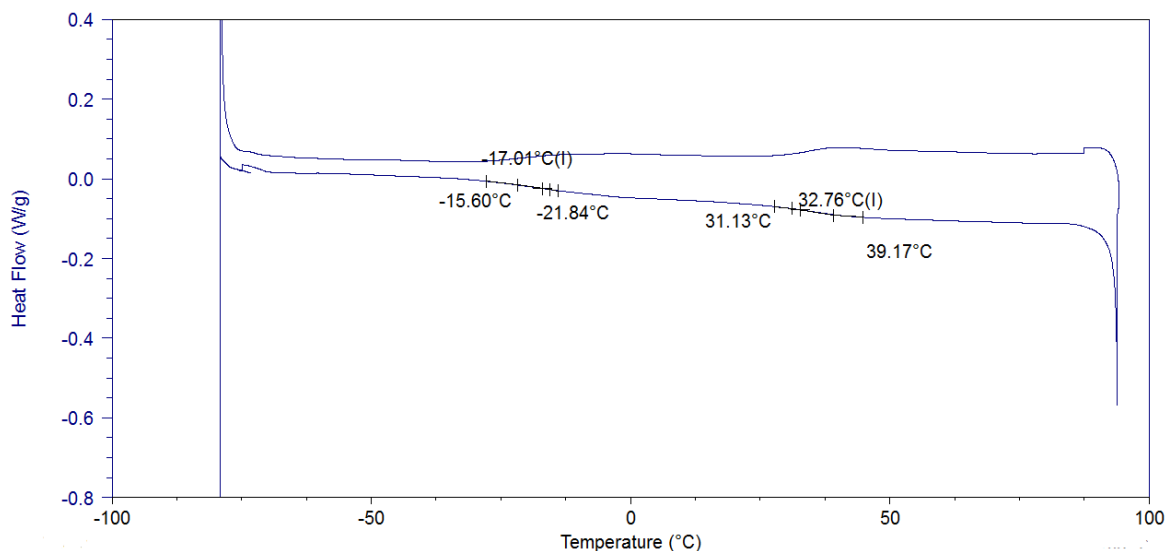


Figura 10. Comparativo das curvas de DSC dos três ciclos térmico para o LI  $[C_8(MIM)_2][2ASC]$ . Taxa de aquecimento:  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

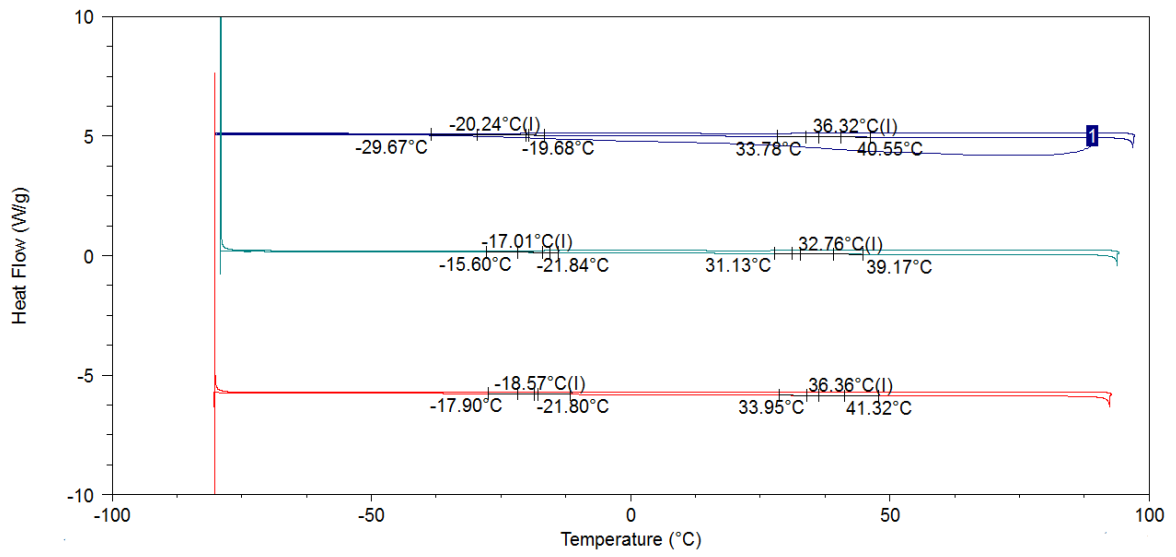


Figura 11. Curva de DSC do segundo ciclo térmico para o LI  $[C_8(MIM)_2][2IBU]$ . Taxa de aquecimento: 10 °C/min.

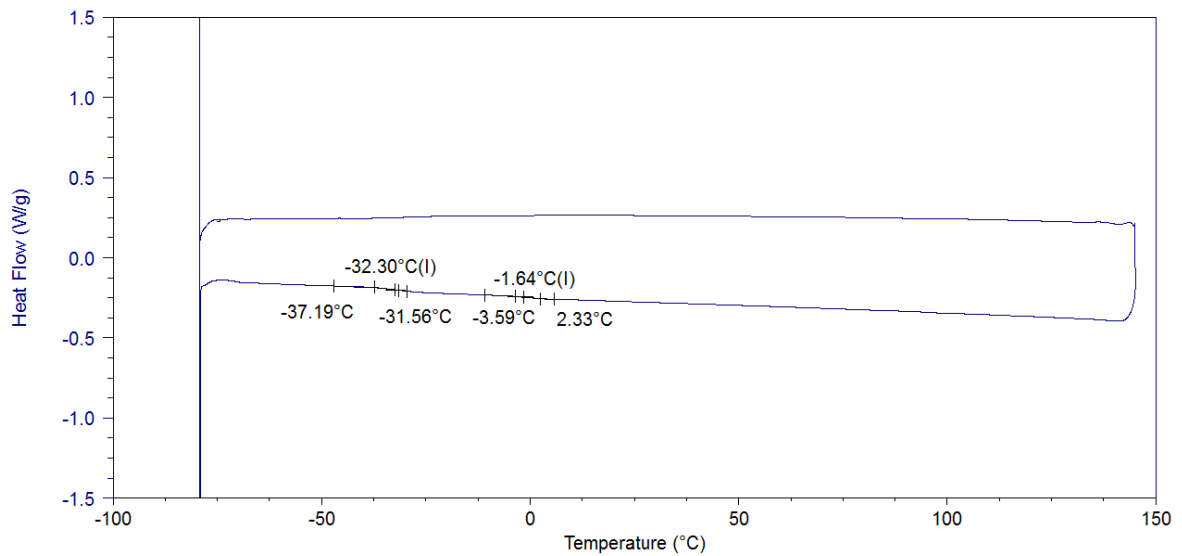


Figura 12. Comparativo das curvas de DSC dos três ciclos térmico para o LI  $[C_8(MIM)_2][2IBU]$ . Taxa de aquecimento: 10 °C/min.



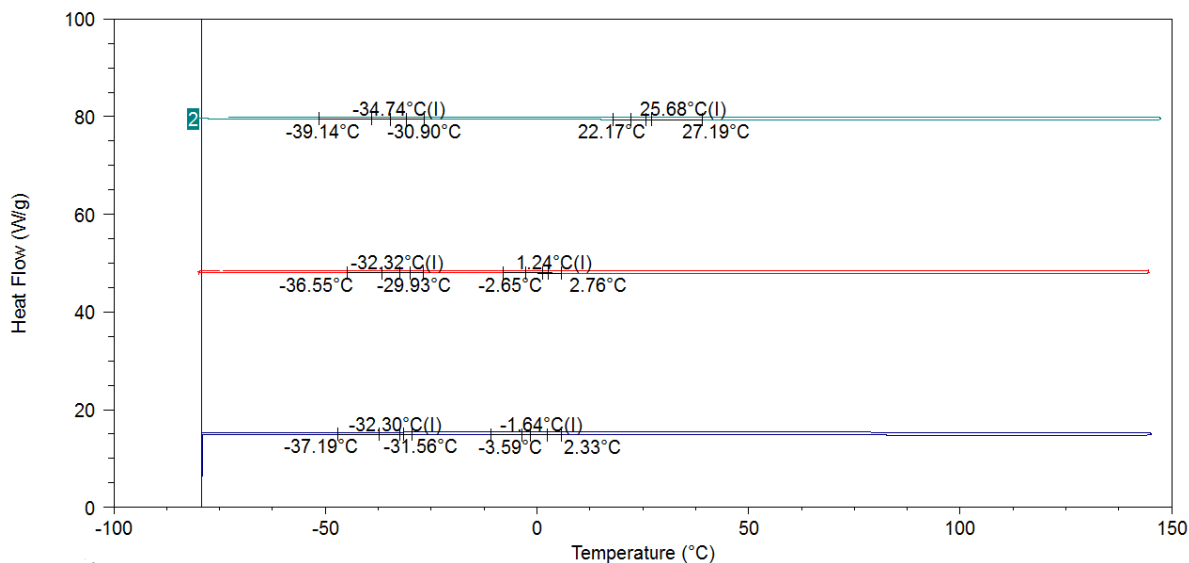


Tabela 11. Média das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) de 1 e 2. Ambos apresentam duas transições observáveis.

LI	Ciclo 1 (°C)	Ciclo 2 (°C)	Ciclo 3 (°C)	Média (°C)
[C <sub>8</sub> (MIM) <sub>2</sub> ][2ASC]	-20,24	-17,01	-18,57	-18,6
	36,32	32,76	36,36	35,15
[C <sub>8</sub> (MIM) <sub>2</sub> ][2IBU]	-34,74	-32,32	-32,30	33,12
	-	1,24	-1,65	-0,20 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>A média para esta transição foi feita apenas para os valores do ciclo 2 e do ciclo 3 pois o ciclo 1 teve uma temperatura muito discrepante

Para realização das análises de DSC os valores das temperaturas de decomposição observados da análise de TGA foram levados em consideração na construção da rampa de temperatura para evitar que a temperatura em que o LI decompõe fosse atingida, o que iria inviabilizar a observação das  $T_g$  nos ciclos.

#### 4.3. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE INTERAÇÃO CÁTION-ÂNION POR MEIO DA $E_{cm1/2}$

Como já apresentado na revisão da literatura deste trabalho, a espectrometria de massa com ionização por *electrospray*(ESI-MS) é uma técnica que utiliza uma ionização branda e pode ser utilizada para avaliar a energia de interação cátion-ânion de forma semi-quantitativa. A equação abaixo nos fornece esses dados:

$$E_{cm} = E_{lab} \left( \frac{m_t}{m_p + m_t} \right)$$

O termo  $E_{cm}$  representa a energia de centro de massa, que é a energia correspondente da interação cátion-ânion,  $E_{lab}$  é a energia de colisão aplicada,  $m_t$  corresponde a massa da partícula do gás utilizado na ionização da técnica, no caso deste trabalho, o gás utilizado foi o  $N_2$  que possui  $m_t = 28,01$  proveniente da massa molecular do gás e  $m_p$  corresponde a massa do fragmento observado.

A energia de colisão ( $E_{lab}$ ) foi variada de 0 até 30 eV, o incremento da  $E_{lab}$  levou a uma diminuição na intensidade do sinal do íon precursor. Soluções aquosas dos LIs 1 e 2 foram preparadas e analisadas por ESI-MS, o íon precursor selecionado corresponde a um dicátion e um ânion, com carga global positiva, por exemplo,  $[(C_8(MIM)_2)[IBU]]^+$ . A curva de energia de centro de massa ( $E_{cm}$ ) relacionada a intensidade do íon precursor foi feita a partir da intensidade relativa expressa em porcentagem. Esta intensidade é dada pela razão entre a intensidade relativa ao íon precursor e o somatório das intensidades de todos os fragmentos observados na mesma energia de colisão ( $I/\Sigma I$ ) multiplicada por 100.

Figura 13. Variação de abundância relativa do íon precursor  $[(C_8(MIM)_2)[IBU]]^+$  com o aumento da  $E_{lab}$ .

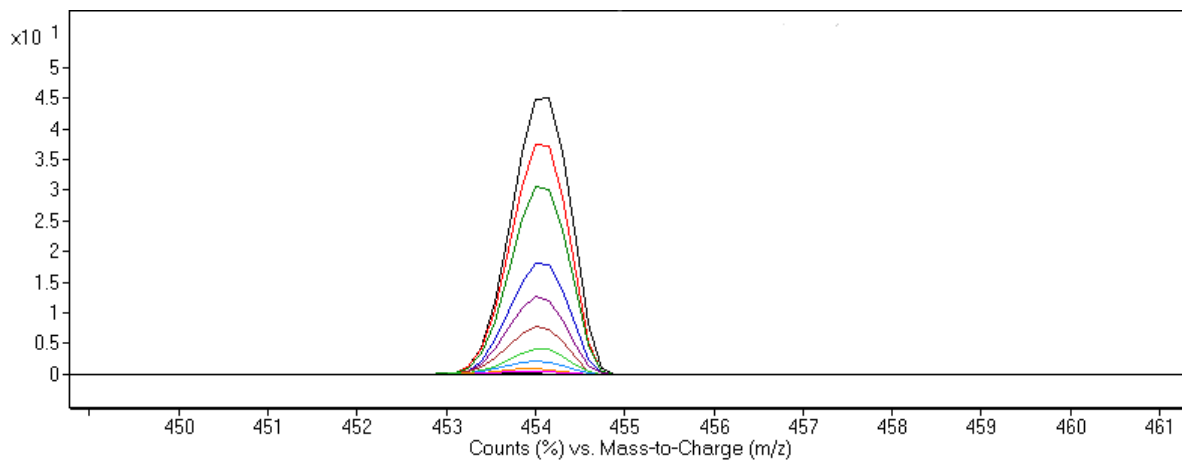
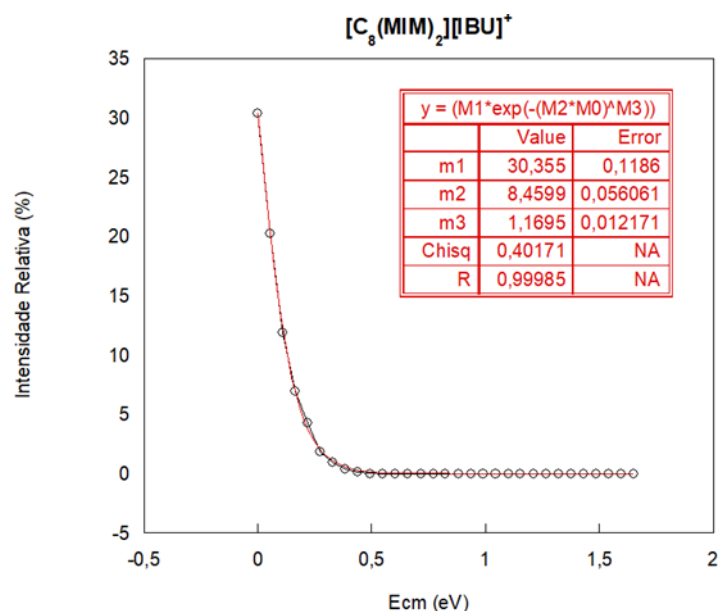


Figura 14. Gráfico  $E_{cm}$  versus Intensidade Relativa ( $I/\Sigma I$ ) para a espécie  $[(C_8(MIM)_2)[IBU]^+$



A partir dos dados do gráfico mostrado na figura 14, podemos determinar o parâmetro da  $E_{cm1/2}$  que é a energia necessária para promover a dissociação de 50%

do íon precursor que é evidenciado pelo *plateau* que representa um decaimento sigmoidal da intensidade relativa. Este comportamento é característico de um comportamento típico de primeira ordem estendida conhecida como função Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) e pode ser definida como:

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{kww}}\right)^\beta$$

No presente trabalho então foi utilizada uma adaptação conveniente da equação KWW para os dados, de acordo com o trabalho realizado previamente na dissertação de mestrado de Hennemann (2016), assim gerando o gráfico de  $I/\Sigma I$  em função da  $E_{cm}$  (Figura 14). A equação é descrita a seguir.

$$(I/\Sigma I) = (I/\Sigma I)_0 e^{(k_d \cdot E)^\beta}$$

Onde  $(I/\Sigma I)_0$  representa a intensidade relativa inicial,  $K_d$  indica a constante de dissociação,  $E$  a energia de colisão e  $\beta$  um parâmetro tal qual que  $\beta = 1$  quando o processo segue o modelo original (primeira ordem estendida) e  $\beta > 1$  quando equivale ao decaimento sigmoidal. Ajustando a equação para os gráficos de  $E_{cm}$  vs  $I/\Sigma I$ , é possível calcular a constante de dissociação para os LIs. Os ajustes matemáticos dos dados da equação (*fit*) foram feitos no gráfico utilizando o *software* KaleidaGraph®.

O valor de  $E_{cm1/2}$  foi determinado de forma direta através do gráfico, onde a energia em que 50% da abundância original do íon teria sido atingida, os valores de  $K_d$  e  $R^2$  (coeficiente de determinação linear) estão mostrados na tabela 12, tal qual o valor de  $\beta$  estipulado na adaptação da curva no *software*.

Tabela 12. Valores obtidos do experimento com ESI-MS

LI	$E_{cm1/2}$ (eV)	$K_d$	$\beta$	$R^2$
$[C_8(MIM)_2][2IBU]$	0,09	8,45	1,17	0,9997

A partir dos dados obtidos, o valor de  $R^2$  é considerado satisfatório, indicando que os valores encontrados podem ser explicados pelo modelo matemático proposto. O valor de  $\beta$  utilizado foi maior do que um devido ao comportamento sigmoidal da curva.

O  $[C_8(MIM)_2][2ASC]$  foi submetido ao mesmo método por ESI-MS, porém a abundância relativa de seus íons observados foi muito baixa e não foi observada uma correlação satisfatória entre a abundância dos íons e a energia de colisão aplicada para que seus dados fossem levados adiante no tratamento, A baixa abundância do íon precursor pode ser atribuída a sua menor estabilidade térmica como observado na análise de decomposição (TGA). Mesmo para uma ionização branda como o ESI-MS, é provável que o íon molecular de interesse não atravesse a fase gasosa até o detector com tanta eficiência.

#### 4.4. COMPORTAMENTO DE AGREGAÇÃO POR RMN $^1H$

A técnica de RMN de  $^1H$  é um dos métodos utilizados para monitorar comportamento de agregação de espécies como os Lis por ser uma técnica bastante sensível a variações no ambiente magnético dos núcleos de uma molécula. O método se baseia na observação da variação de deslocamento químico de núcleos na molécula em diferentes concentrações do LI. A técnica consiste em uma titulação na qual o analito é o LI e o titulante o solvente empregado, a partir disso é feita uma correlação da mudança do deslocamento químico dos núcleos em função da variação de concentração, essa variação no deslocamento químico se dá devido a mudanças no ambiente químico a que os núcleos estão sujeitos, a formação de um agregado em solução. A mudança drástica no ambiente dos núcleos é

considerada a concentração de agregação crítica (CAC) é a concentração mínima na qual o primeiro agregado é formado em solução, ou seja, o ponto de viragem (TAKAMUKU *et al.*, 2008; ZHAO *et al.*, 2007).

Para este trabalho foram preparadas soluções de 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 mM em água deuterada (D<sub>2</sub>O) para os LIs 1 e 2. Esta faixa de concentração foi estipulada a fim de obter um número satisfatório de pontos para observação de variações de deslocamento químico nas concentrações antes e depois da CAC.

Para o monitoramento da variação de deslocamento químico ( $\delta$ ) foram selecionados dois núcleos referentes ao cátion e dois núcleos referentes ao ânion e para a determinação da CAC foi selecionado o pico que corresponde aos três hidrogênios do grupo CH<sub>3</sub> (H31 e H31') ligado ao nitrogênio do anel imidazol. Este pico foi escolhido devido a seu padrão ser um singleto em todas as concentrações estudadas e principalmente pela sua visualização ser fácil. As tabelas 15 e 16 trazem o comportamento de dois núcleos observados para o cátion e dois núcleos observados para o ânion dos LIs estudados, mostrando que todos seguem uma mesma tendência de blindagem dos núcleos. Esta informação é importante para observar que tanto o cátion quanto o ânion participam da formação dos agregados em solução.

Figura 15. Curva do inverso da concentração (mM) *versus* variação de deslocamento químico do LI [C<sub>8</sub>(MIM)<sub>2</sub>][2ASC]. A= H1a (ânion), B= H3a (ânion), C=

H11 e  
(cátion)  
H31 e  
(cátion)

H11'  
e D=  
H31'

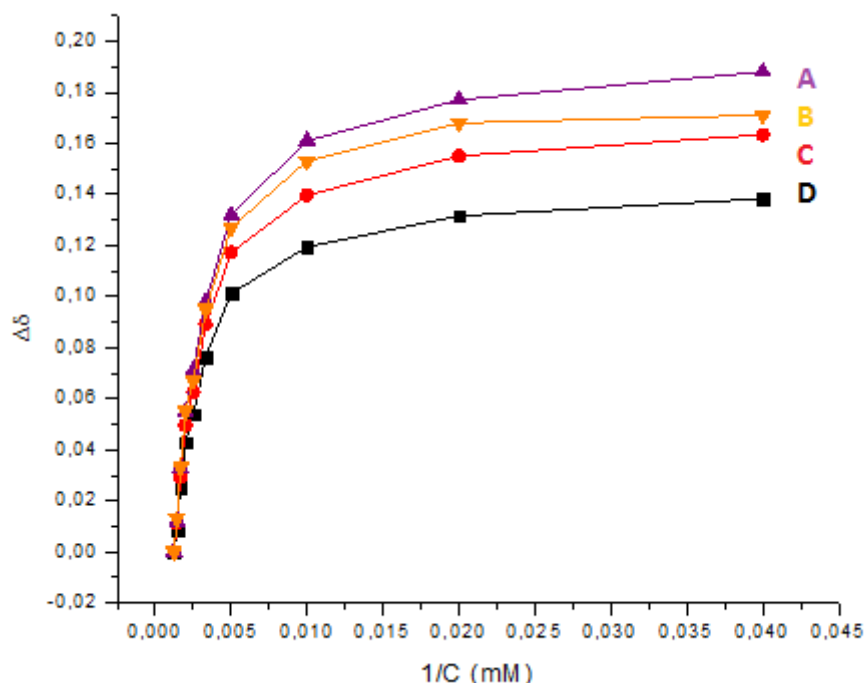
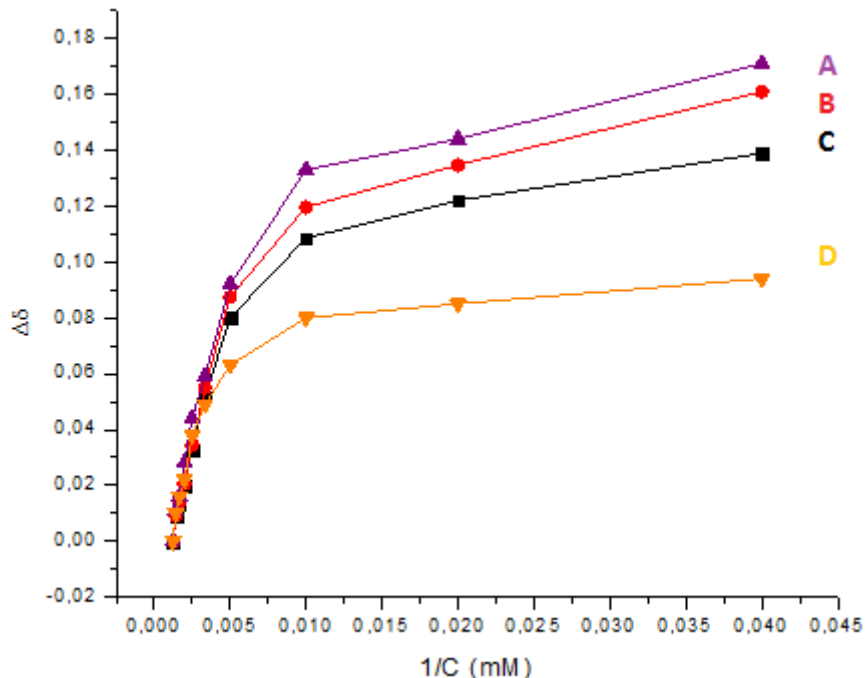


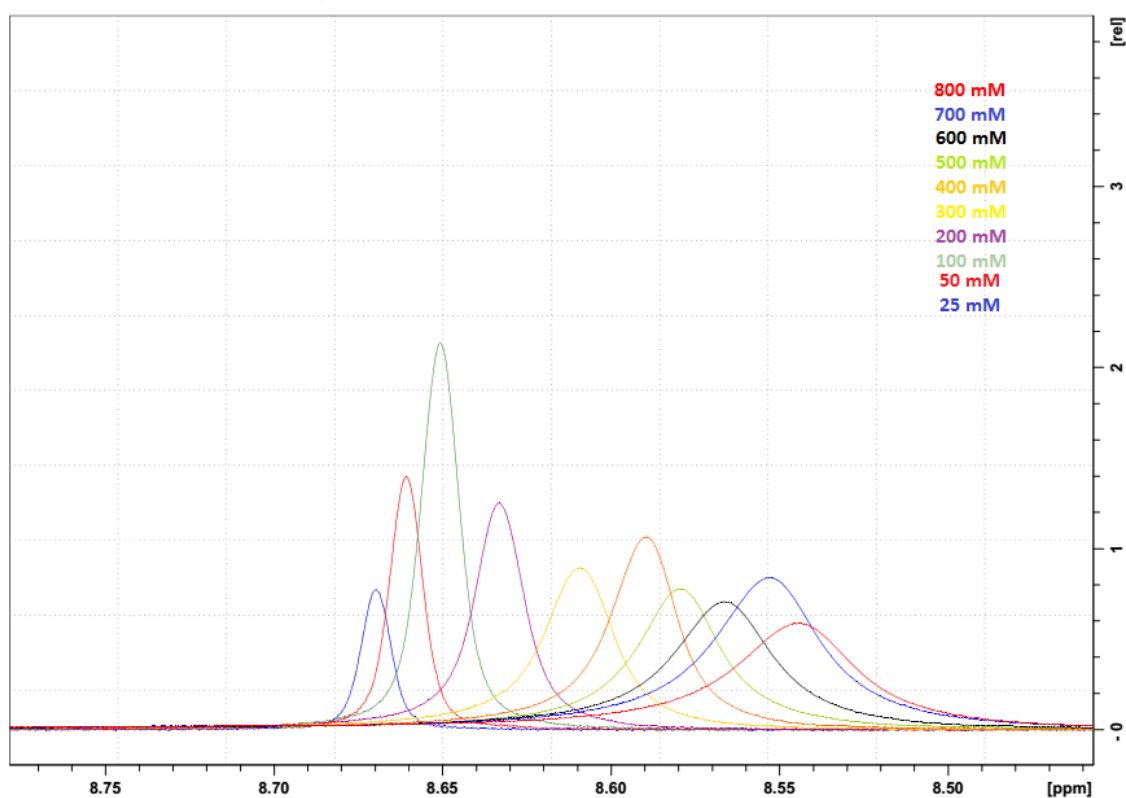
Figura 16. Curva do inverso da concentração (mM) *versus* variação de deslocamento químico do LI [C<sub>8</sub>(MIM)<sub>2</sub>][2IBU]. A= H1b e H1b' (ânion), B= H11 e H11' (cátion), C= H31 e H31' (cátion) e D= H7b (ânion)



Figura

17.

Sobreposição do espectro de <sup>1</sup>H do LI [C<sub>8</sub>(MIM)<sub>2</sub>][2ASC] ampliado sobre o sinal do núcleo H1, H1' e suas determinadas concentrações (mM).



Para as Figuras 15 e 16, os valores no eixo x correspondem a variação de concentração e no eixo Y, a variação de deslocamento químico. Assim, o deslocamento químico é dado pela diferença entre o maior valor e o valor observado em cada concentração, resultando em uma variação, pode-se observar então que em concentrações mais baixas a variação no deslocamento químico é menos pronunciada até que próximo a concentrações mais altas ocorre uma mudança pronunciada (*plateau*) em que os núcleos se tornam mais blindados para ambos os LIs.

Os valores de CAC foram obtidos pelo método de Carpena (CARPENA *et al.*, 2002). Este método é um modelo matemático utilizado para encontrar um valor mais preciso de CAC, tendo em vista que o método direto que se baseia em traçar duas retas que se interceptam orientadas conforme a curva de agregação e encontrar o ponto de interseção das retas que é dado como a CAC, o que leva esta análise a ser muito empírica e dependente do observador, enquanto que o método de Carpena elimina esta variável e facilita na obtenção do ponto de interseção.



Figura 18. Curva de CAC obtida pelo método de Carpena para o LI  $[C_8(MIM)_2][2ASC]$

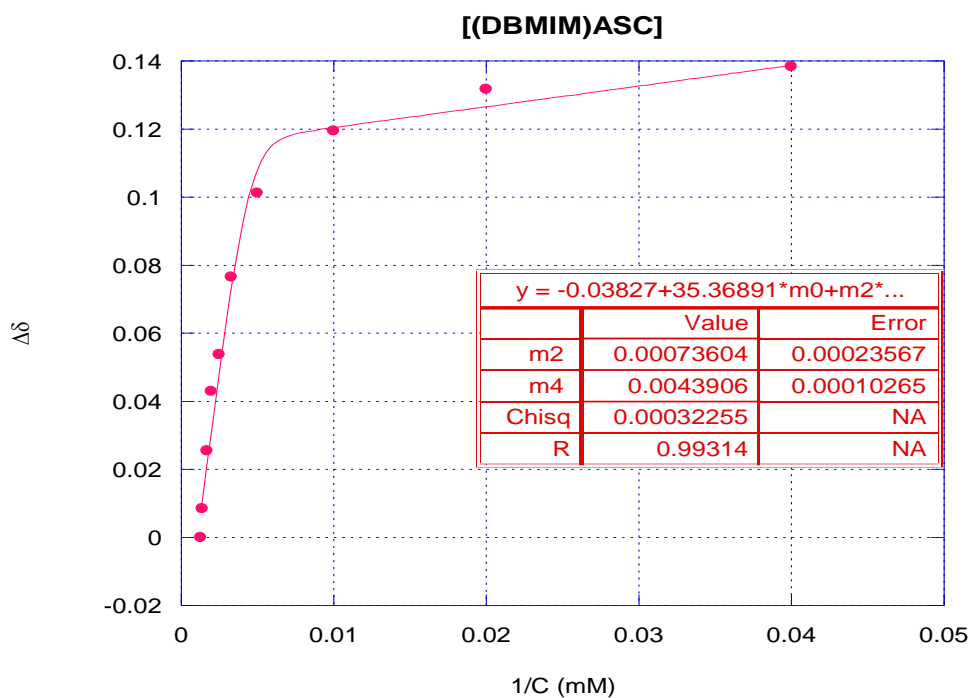
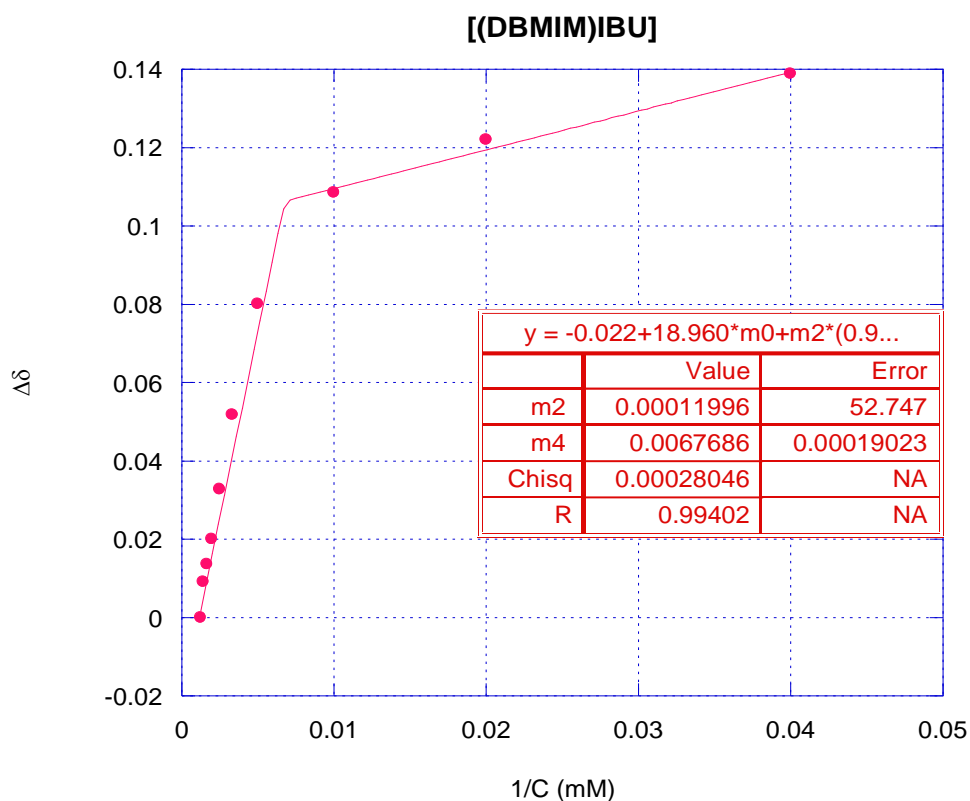


Figura 19. Curva de CAC obtida pelo método de Carpena para o LI  $[C_8(MIM)_2][2IBU]$



Os dados das curvas foram transferidos para o software KaleidaGraph® para o cálculo da CAC e a adaptação dos dados ao modelo matemático (CARPENA). Os valores de R das curvas foram satisfatórios, indicando que a correlação entre os dados é correta e o método de Carpena pode ser utilizado para a determinação da CAC para os LIs 1 e 2. Os valores estão mostrados na tabela 13.

Tabela 13. Valores de CAC para os LIs 1 e 2

LI	CAC (mM)	R
[C <sub>8</sub> (MIM) <sub>2</sub> ][2ASC]	228	0,99314
[C <sub>8</sub> (MIM) <sub>2</sub> ][2IBU]	148	0,99042

O valor de CAC encontrado para o LI 1 foi maior do que para o LI 2, o que era esperado tendo em vista que o ânion ascorbato possui uma maior hidrofiliçidade devido a seus vários átomos de oxigênio na estrutura, o que possibilita uma maior interação com o meio polar da água por ligações de hidrogênio, enquanto que o ânion ibuprofenato apresenta apenas um centro carbonílico que possa ter este tipo de interação com o meio aquoso. Os LIs dicatiônicos derivados de ânions orgânicos apresentam uma CAC mais alta quando comparada a surfactantes convencionais ou LIs moncatiônicos, porém suas propriedades diferentes tornam-se uma vantagem, devido a sua toxicidade mais baixa e possíveis aplicações como componentes farmacologicamente ativos (FRIZZO *et al.*, 2016; HOSSAIN *et al.*, 2011). A tabela 14 traz um comparativo entre alguns LIs moncatiônicos e surfactantes convencionais.

Tabela 14. Valores de CAC para LIs e surfactantes

Composto	CAC <sup>a</sup> (mM)	Referência
[C <sub>8</sub> (MIM) <sub>2</sub> ][2Br] <sup>b</sup>	125	(FRIZZO <i>et. al.</i> , 2016)
[C <sub>8</sub> (MIM)][CH <sub>3</sub> COO]	220	(WANG <i>et. al.</i> , 2008)
[C <sub>8</sub> (MIM)][Br]	160	(WANG <i>et. al.</i> , 2008)
[C <sub>8</sub> (MIM)][NO <sub>3</sub> ]	150	(WANG <i>et. al.</i> , 2008)
LABA	0,35	(KJELLIN <i>et. al.</i> , 2003)
C <sub>12</sub> -maltose-ester	0,24	(KJELLIN <i>et. al.</i> , 2003)
TEDAd	0,48	(KJELLIN <i>et. al.</i> , 2003)

<sup>a</sup>Concentração de Agregação Crítica. <sup>b</sup>Determinado a 25 °C.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese dos LIs 1 e 2 foi bem-sucedida e a espectrometria de massas e o RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram usados para sua caracterização estrutural. A caracterização térmica dos LIs estudados revelou que estes possuem apenas transições vítreas no intervalo de temperatura investigado, pôde-se também observar que o LI com ânion [ASC]<sup>-</sup> possui uma estabilidade térmica menor do que [IBU]<sup>-</sup>.

Os experimentos de ESI-MS possibilitaram a determinação da força de interação cátion-anion dada pela relação entre valores de  $E_{\text{cm}}$  e a intensidade do íon precursor. Só foram obtidos resultados para o LI 2, enquanto que o LI 1 teve resultados inconclusivos, possivelmente devido a sua estabilidade térmica menor. Dessa forma, conclui-se que a relação entre a energia de centro de massa,  $E_{\text{cm}}$ , e a intensidade do íon precursor pode ser utilizada para se verificar a força das interações cátion/ânion para o LI composto pelo cátion  $[\text{C}_8(\text{MIM})_2]^{2+}$  e o ânion [IBU]<sup>-</sup>.

Os experimentos de RMN  $^1\text{H}$  possibilitaram a identificação do valor da concentração crítica de agregação para ambos os LIs usando o método de Carpena através da relação entre a variação de deslocamento químico ( $\Delta\delta$ ) em função da concentração ( $1/C$ ) foi possível observar que de fato os núcleos dos LIs seguiram uma tendência de blindagem com o aumento da concentração e o *plateau* da agregação pôde ser observado.

Como perspectivas futuras deste trabalho, outras características podem ser avaliadas através destes métodos e o escopo dos ânions orgânicos utilizados pode ser aumentado para que se tenha uma melhor referência sobre o comportamento destas espécies, tendo em vista que esta classe de líquidos iônicos é recente na literatura.

## REFERÊNCIAS

- ANDERSON J. L., DING R., ELLERN A. & ARMSTRONG D. W. (2005). Structure and properties of high stability geminaldicationic ionic liquids. **Journal of the American Chemical Society**, 127(2), 593–604.
- AO M., HUANG P., XU G., YANG X. & WANG Y. (2009). Aggregation and thermodynamic properties of ionic liquid-type gemini imidazolium surfactants with different spacer length. **Colloid and Polymer Science**, 287(4), 395–402.
- APPERLEY D. C., HARDACRE C., LICENCE P., MURPHY R. W., PLECHKOVA N. V., SEDDON K. R., VILLAR-GARCIA I. J. (2010). Speciation of chloroindate(iii) ionic liquids. **Dalton Transactions**, 39(37), 8679–8687.
- BENDER C. R. (2014). Efeito dos ânions de líquidos iônicos dicatiônicos na formação de agregados em solução. **Universidade Federal De Santa Maria**, 1–175.
- BLESIC M., MARQUES M. H., PLECHKOVA N. V., SEDDON K. R., REBELO L. P. N., & LOPES A. (2007). Self-aggregation of ionic liquids: Micelle formation in aqueous solution. **Green Chemistry**, 9(5), 481–490.
- CARPENA P., AGUIAR J., BERNAOLA-GALVAN P., & CARNERO RUIZ C. (2002). Problems Associated with the Treatment of Conductivity-Concentration Data in Surfactant Solutions: Simulations and Experiments. **Langmuir**, 18(10), 6054–6058.
- FERNANDES, A. M., COUTINHO, J. A. P., & MARRUCHO, I. M. (2009). Gas-phase dissociation of ionic liquid aggregates studied by electrospray ionisation mass spectrometry and energy-variable collision induced dissociation. **Journal of Mass Spectrometry**, 44(1), 144–150.
- FERNANDES A. M., ROCHA M. A. A., FREIRE M. G., MARRUCHO I. M., COUTINHO, J. A. P. & SANTOS L. M. N. B. F. (2011). Evaluation of cation-

- anion interaction strength in ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, *115*(14), 4033–4041.
- FRIZZOC. P., BENDER C. R., SALBEGO P. R. S., BLACK G., VILLETTI M. A. & MARTINS M. A. P. (2016). Thermodynamic properties of the aggregation behavior of a dicationic ionic liquid determined by different methods. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, *494*, 1–8.
- HENNEMANN B. L., BENDER C. R., SALBEGO P. R. S., MEYER A. R., BELLADONA A. L., ZANATTA N., FRIZZO C. P. (2018). Models for understanding the structural effects on the cation-anion interaction strength of dicationic ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, *252*, 184–193.
- HO C. S., LAM C. W. K., CHAN M. H. M., CHEUNG R. C. K., LAW L. K., LIT L. C. W., TAI H. L. (2003). Electrospray ionisation mass spectrometry: principles and clinical applications. **The Clinical Biochemist**, *24*(1), 3–12.
- KJELLIN U. R. M., REIMER J. & HANSSON, P. (2003). An investigation of dynamic surface tension, critical micelle concentration, and aggregation number of three nonionic surfactants using NMR, time-resolved fluorescence quenching, and maximum bubble pressure tensiometry. **Journal of Colloid and Interface Science**, *262*(2), 506–515.
- KÖNNEN G., TOSONI M., TUSSETSCHLÄGER S., BARO A. & LASCHAT S. (2009). Counterion effects on the mesomorphic properties of chiral imidazolium and pyridinium ionic liquids. **European Journal of Organic Chemistry**, (32), 5601–5609.
- MATON C., DE VOS N. & STEVENS C. V. (2013). Ionic liquid thermal stabilities: Decomposition mechanisms and analysis tools. **Chemical Society Reviews**, *42*(13), 5963–5977.
- PLECHKOVA N. V. & SEDDON K. R. (2008). Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society Reviews**, *37*(1), 123–150.

- SEGNEANU A. E., ORBECI C., LAZAU C., SFIRLOAGA P., VLAZAN P., BANDAS C. & GROZESCU I. (2013). We are IntechOpen, the first native scientific publisher of Open Access books TOP 1 % Waste Water Treatment Methods. **Web of Science**, 29.
- SHIROTA H., MANDAI T., FUKAZAWA H. & KATO T. (2011). Comparison between dicationic and monocationic ionic liquids: Liquid density, thermal properties, surface tension, and shear viscosity. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 56(5), 2453–2459.
- SLENO L. & VOLMER D. A. (2004). Ion activation methods for tandem mass spectrometry. **Journal of Mass Spectrometry**, 39(10), 1091–1112.
- SMIRNOVA N. A. & SAFONOVA E. A. (2010). Ionic liquids as surfactants. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, 84(10), 1695–1704.
- TAKAMUKU T., HONDA Y., FUJII K. & KITAKA S. (2008). Aggregation of imidazolium ionic liquids in molecular liquids studied by small-angle neutron scattering and NMR. *Analytical Sciences: The International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 24(10), 1285–90.
- THORDARSON P. (2011). Determining association constants from titration experiments in supramolecular chemistry. **Chemical Society Reviews**, 40(3), 1305–1323.
- WANG H., WANG J., ZHANG S. & XUAN X. (2008). Structural effects of anions and cations on the aggregation behavior of ionic liquids in aqueous solutions. **The Journal of Physical Chemistry. B**, 112(51), 16682–16689.
- WANG J., GREAVES T. L., KENNEDY D. F., WEERAWARDENA A., SONG G. & DRUMMOND C. J. (2011). Amino acid-derived protic ionic liquids: Physicochemical properties and behaviour as amphiphile self-assembly media. **Australian Journal of Chemistry**, 64(2), 180–189.

ZHAO Y., GAO S., WANG, J.& TANG, J. (2008). Aggregation of ionic liquids [C(n)mim]Br (n = 4, 6, 8, 10, 12) in D<sub>2</sub>O: a NMR study. **J. Phys. Chem. B**, 112(7), 2031–2039.

FUKUMOTO, K.; YOSHIZAWA, M.; OHNO, H. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 8, p. 2398–2399; 2005.



## ANEXO

As numerações seguem o padrão estabelecido na figura 4

Figura 1A. RMN  $^{13}\text{C}$  para o composto  $[\text{C}_8(\text{MIM})_2][2\text{IBU}]$

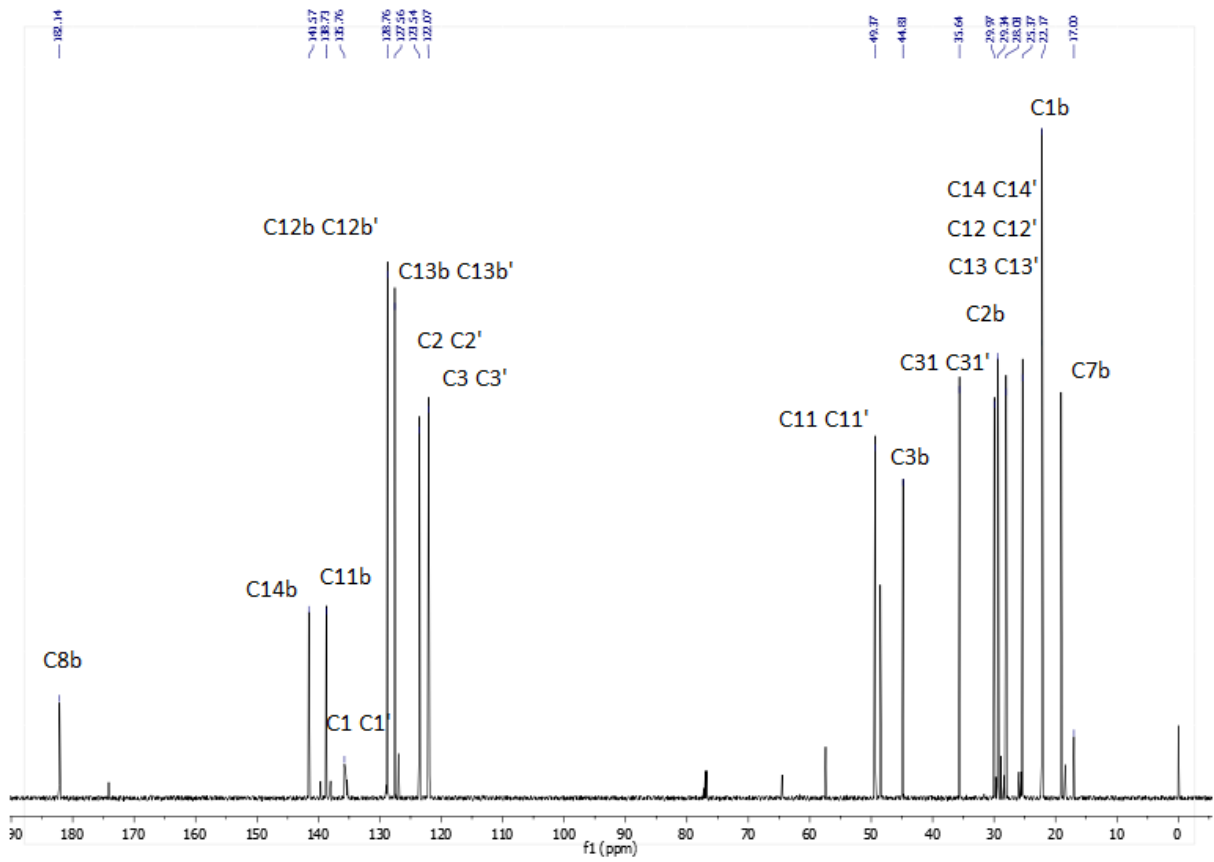


Figura 1A. RMN  $^{13}\text{C}$  para o composto  $[\text{C}_8(\text{MIM})_2][2\text{ASC}]$

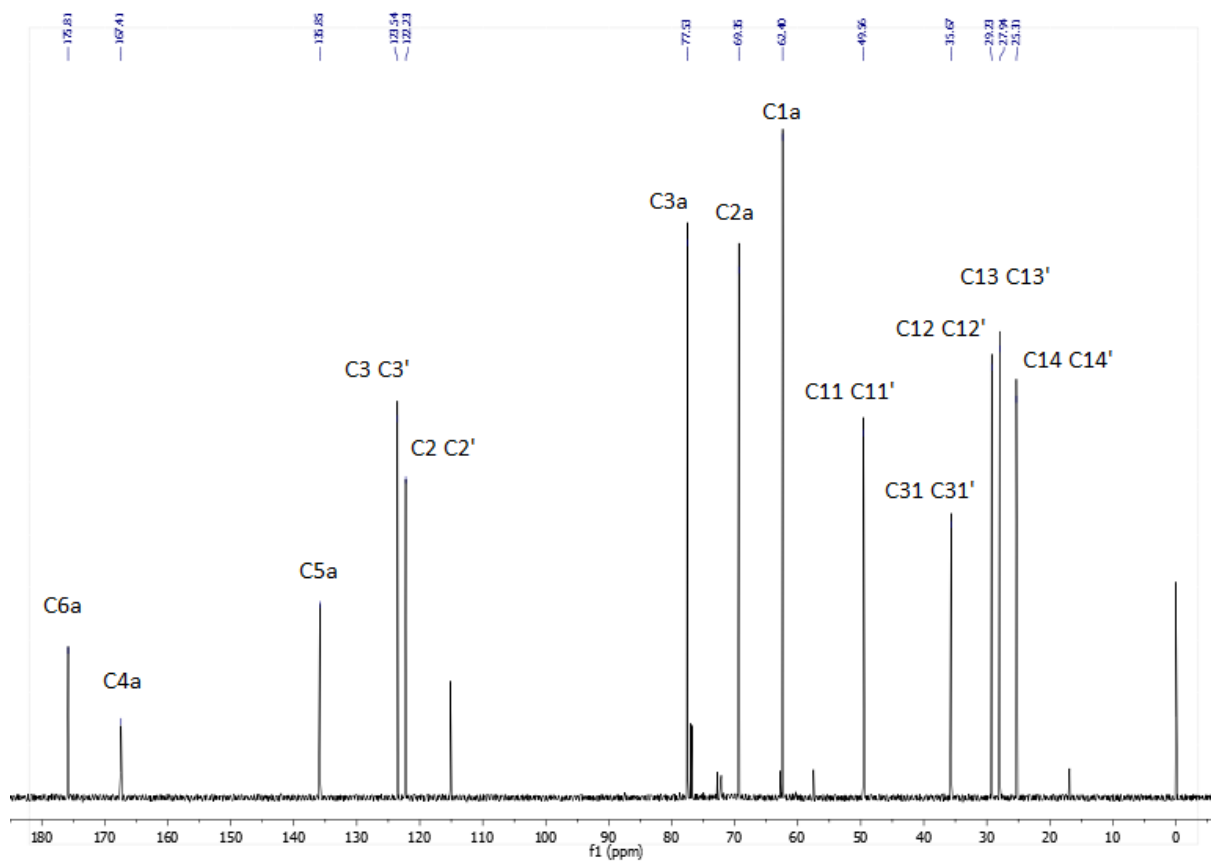


Figura 1B. RMN  $^1\text{H}$  composto  $[\text{C}_8(\text{MIM})_2][2\text{IBU}]$

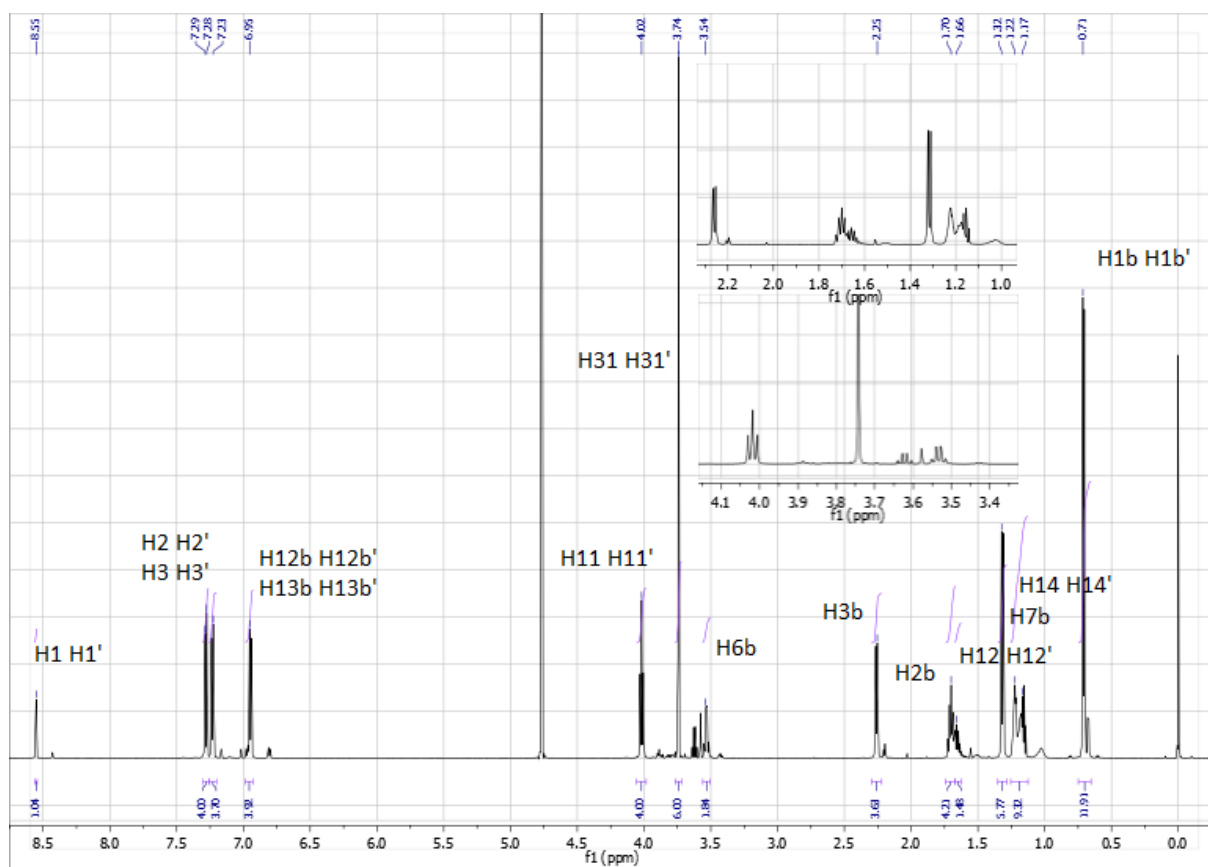


Figura 2B. RMN <sup>1</sup>H composto [C<sub>8</sub>(MIM)<sub>2</sub>][2ASC]

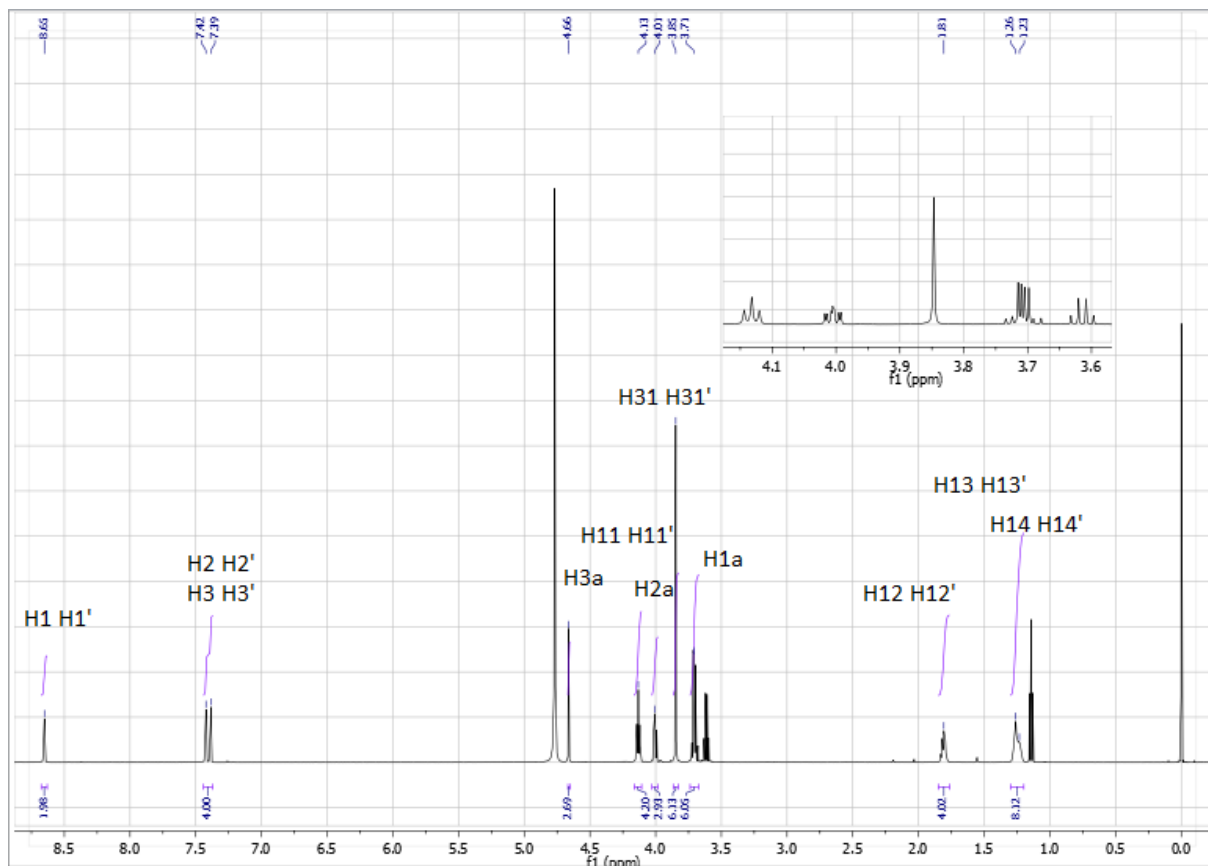


Figura 1C. Espectro de massas de [C<sub>8</sub>(MIM)<sub>2</sub>][2IBU] com íon precursor m/z = 481

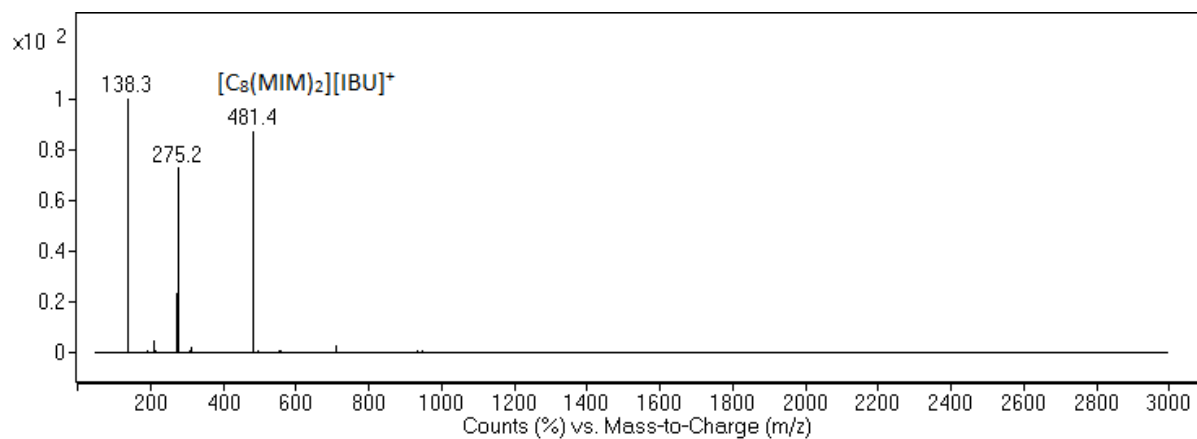


Figura 2C. Espectro de massas de  $[C_8(MIM)_2][2IBU]$ , com íon molecular  $m/z=451$  (abundância baixa).

