

# Mais que uma Moda? Líquidos Iônicos à Temperatura Ambiente.

JOÃO M. NAVARRO Y ROSA\*

Em todos os textos de química geral, são referidos os diferentes tipos de ligação que podem ocorrer em sistemas químicos, as mais fortes das quais são a covalente, iónica e metálica.

A classe de solventes conhecidos como Líquidos Iónicos Orgânicos tem recebido nos últimos tempos uma grande atenção, pois, ao contrário dos solventes "comuns", são meios constituídos apenas por iões, nos quais as moléculas em solução podem exibir propriedades distintas daquelas que se verificam noutros solventes.

## Estrutura e Propriedades Gerais dos Líquidos Iónicos

Em geral, a presença de fortes interações iónicas confere a uma substância um elevado ponto de fusão e ebulição, pois estas forças não são direccionais e têm um alcance muito maior que a ligação covalente. É por este motivo que, por exemplo, os aminoácidos, que cristalizam na forma zwitteriónica, têm um ponto de fusão muito maior que subs-

tâncias neutras de massa molecular comparável.

Para compreender como certas substâncias iónicas podem ser líquidas à temperatura ambiente, podemos observar as tendências de ponto de fusão apresentadas na tabela 1.

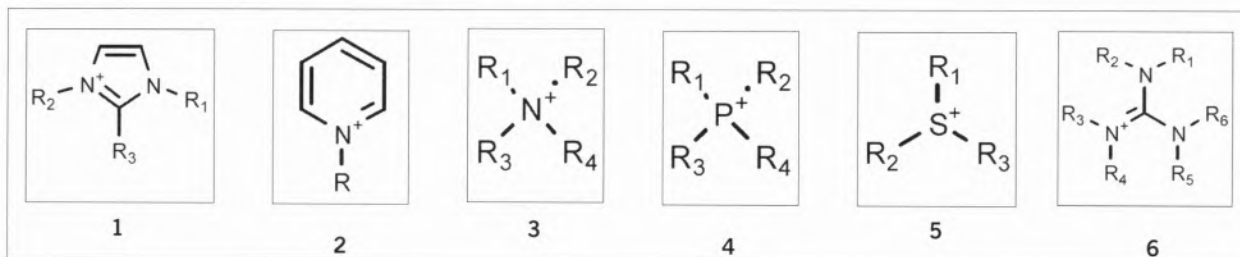
Pode observar-se que o ponto de fusão destes sais de potássio se reduz à medida que aumenta o tamanho do contra-íão, o que é natural pois a maior distância vai reduzir as forças iónicas. No entanto, constata-se que uma redução da simetria do contra-íão tem um efeito muito mais acentuado no ponto de fusão (está a admitir-se que as interações entre os iões são puramente iónicas, o que é apenas uma aproximação). Este efeito deve-se à dificuldade de empacotamento na estrutura cristalina de iões assimétricos, que reduz a quantidade de desordem que deve ser introduzida no sistema para que este atinja o estado líquido.

A introdução de um catião orgânico no lugar de um ião metálico permite au-

mentar quer a dimensão do catião quer a sua assimetria. Os líquidos iónicos preparados até hoje têm sido obtidos com catiões orgânicos pertencentes às classes apresentadas na figura 1<sup>1</sup>. Como solventes, os líquidos iónicos apresentam em relação aos solventes convencionais a vantagem de não terem pressão de vapor mensurável à temperatura ambiente, e mesmo a temperaturas bastante elevadas, geralmente até se decomporem, o que por vezes não ocorre até >400 °C<sup>2</sup>. Estas propriedades permitem o seu uso numa vasta gama de temperaturas e/ou em vácuo sem que haja perdas de solvente ou emissão de vapores.

Os líquidos iónicos contendo catiões do tipo polialquil imidazólio são sem dúvida os mais bem estudados e caracterizados, por possuírem diversas propriedades favoráveis, incluindo facilidade de síntese, baixa viscosidade e boa estabilidade electroquímica<sup>3</sup>. Por esse motivo as suas propriedades serão discutidas em maior detalhe.

**figura 1** Catiões que vulgarmente constituem os líquidos iónicos orgânicos. 1 polialquil imidazólio. 2 alquil piridínio. 3 polialquil amónio. 4 polialquil fosfónio. 5 trialquil sulfónio. 6 polialquil guanidínio. Rn pode ser H.



\* REQUIMTE/CQFB, Dep. de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal

Tabela 1 – Ponto de fusão de alguns sais de potássio.

Sal	KF	KCl	KBr	KI	KClO <sub>4</sub>	KPF <sub>6</sub>	KCN	KHCO <sub>2</sub>	KSCN	KNO <sub>3</sub>
p.f. (°C)	858	770	734	681	610	575	634	166	173	334

**Propriedades dos Líquidos Iônicos Baseados em Cátions Polialquil Imidazólio**

No contexto da síntese química, interes-sam em particular as propriedades des-tes compostos como solventes, nomea-damente a polaridade, capacidade de solvatação, viscosidade e âmbito de temperaturas em que podem ser utiliza-dos. As propriedades deste tipo de líqui-do iônico são fortemente influenciadas pela natureza quer do catião quer do anião.

Em geral, a viscosidade dos líquidos i-ônicos aumenta paralelamente ao com-primento das cadeias laterais do catião. Já a contribuição do anião é algo irregu-lar e bastante difícil de prever à partida com base na sua estrutura. Empirica-mente, pôde estabelecer-se para os aniões a ordem de viscosidade  $PF_6^- > BF_4^- > TfO^- > TFA^- > Tf_2N^- > (CN)_2N^-$ .

Muitos destes compostos apresentam uma forte tendência para vitrificar em vez de cristalizar ao serem arrefecidos. Abaixo de -10 a 0°C a maior parte dos líquidos iônicos conhecidos torna-se de-masiado viscosa para ser útil como sol-vente.

A natureza das cadeias laterais presen-tes no anel imidazólio conduz a intera-ções hidrofóbicas ou hidrofílicas que afectam a solubilidade do líquido iônico em solventes mais ou menos polares. Por outro lado, os prótons do anel imida-zólio, em especial o que se situa na po-sição 2, são capazes de formar pontes de hidrogénio. Neste aspecto, o próton 2 assemelha-se a um próton alcoólico<sup>9</sup>.

O anião tem uma grande influência nas características de solubilidade, sendo os líquidos iônicos contendo os iões  $PF_6^-$  e  $Tf_2N^-$  em geral pouco miscíveis com a água, ou mesmo insolúveis. Ao contrário, aqueles contendo os iões  $TFA^-$ ,  $BF_4^-$  e

outros iões mais propensos a formar pon-tes de hidrogénio são mais hidrofílicos.

Têm sido feitas tentativas para enqua-drar os líquidos iônicos nas classes de solventes já conhecidas, em termos de polaridade e afinidade para com diver-sos solutos. Diversos estudos com co-rantes solvatocrômicos tendem a indicar polaridades entre a acetona e DMSO, de acordo com o corante utilizado como sonda<sup>2,6</sup>. Por vezes compara-se a sua polaridade à de álcoois leves como o etanol<sup>7,8</sup>. No entanto, ao contrário de um álcool cujo grupo OH é anfotérico e pode formar pontes de hidrogénio tanto como doador como aceitador, e também sol-vatar quer aniões básicos como cátions, num líquido iônico as propriedades de doador de ponte de hidrogénio centram-se naturalmente na parte catiónica da molécula que é mais ácida devido à carga positiva que possui, e as de acei-tador na parte aniônica. Esta peculiari-dade permite, afinar as propriedades do líquido de modo a torná-lo mais seme-lhante a um álcool, ou a um solvente polar aprótico como DMF, ou ainda a tipos de solvente para os quais não há equivalentes, capazes de solvatar só aniões, ou incapazes de solvatar os so-lutos por ponte de hidrogénio, mas sendo polares de uma forma semelhan-te a por exemplo diclorometano.

Em geral, os líquidos iônicos revelam-se bons solventes para moléculas orgâni-cas contendo grupos polares tais como álcoois, aminas e compostos car-bonílicos, e também para diversos sais metálicos que sejam solúveis noutros solventes polares. Algumas moléculas orgânicas essencialmente apolares são também relativamente solúveis, em es-pecial alkenos e aromáticos, embora os alcanos sejam em geral pouco solú-veis, tendo-se atribuído esta diferença à maior polarizabilidade dos electrões  $\pi$  nas moléculas insaturadas<sup>9</sup>. Substân-

cias extremamente polares ou capazes de formar ponte de hidrogénio muito fortes, tais como poliálcoois (incluindo açúcares e inclusivamente polissacarí-deos como a celulose<sup>10</sup>) podem ser so-lubilizadas em líquidos iônicos contendo aniões como  $(CN)_2N^-$ .

A interacção dos líquidos iônicos com CO<sub>2</sub> supercrítico tem sido alvo de gran-de interesse<sup>11</sup>, sendo bastante invulgar na medida em que o CO<sub>2</sub> é significativa-mente solúvel em líquido iônico, mas este é insolúvel no CO<sub>2</sub> supercrítico. De facto, as fortes interações electrostáticas que mantêm a coesão do líquido iônico impedem que este se expanda significa-tivamente ao absorver o CO<sub>2</sub>, em vez disso a sua densidade aumenta en-quanto o soluto ocupa volumes mortos na estrutura do líquido iônico.

Tabela 2 Abreviaturas vulgares dos cátions 1.

R1	R2	R3	Nome
Et	Me	H	[emim]
n-Bu	Me	H	[bmim]
n-octilo	Me	H	[omim]
n-Bu	Me	Me	[bdmim]

**Aplicações Gerais**

Embora sejam conhecidos sais líquidos desde o início do século XX<sup>1</sup>, os líquidos iônicos modernos foram originalmente desenvolvidos por equipas ligadas à área da electroquímica e algumas das suas aplicações reflectem esse facto. Estes líquidos revelam propriedades que os tornam úteis como electrólitos em baterias e pilhas de combustível, pois exibem uma boa condutividade eléctrica e resistência electroquímica , além de não serem voláteis<sup>21</sup>. Também tem sido sugerido o seu uso como elec-

trólitos em certos tipos de células foto-voltaicas, com algumas vantagens em relação aos electrólitos baseados em solventes orgânicos voláteis como o acetónitrilo<sup>13</sup>, e na electrodeposição de metais e ligas metálicas<sup>14</sup> (galvanização).

O comportamento dos líquidos iónicos sob condições de irradiação<sup>15</sup> e de alta pressão ou temperatura<sup>16</sup> tem sido bastante estudado, pois estas propriedades são importantes para possíveis utilizações destes compostos como fluidos térmicos na indústria ou em reactores nucleares, ou como fluidos hidráulicos. Devido à sua natureza iónica que lhes confere grande coesão e densidade, o coeficiente de expansão térmica e, em particular, a compressibilidade dos líquidos iónicos são menores que as grandezas correspondentes de outros líquidos orgânicos.

A viscosidade relativamente elevada, resistência térmica, possibilidade de uso em vácuo e a capacidade de molhar diversos tipos de materiais tais como metais e cerâmicas levaram a propor a sua utilização como lubrificantes, com resultados aparentemente positivos<sup>17</sup>.

### Aplicações em Processos Analíticos e Separações

Certos líquidos iónicos apresentam a propriedade especial de serem simultaneamente polares e imiscíveis com a água, mas também com solventes orgânicos apolares, formando um terceiro tipo de fase. Observou-se que vários sais metálicos são consideravelmente solúveis na fase do líquido iónico, e que essa solubilidade pode ser afinada alterando a sua estrutura<sup>18, 19</sup>. Por esse motivo, estes solventes podem ser utilizados na extracção de componentes desejáveis ou indesejáveis, incluindo metais pesados<sup>18, 20</sup>, de soluções aquosas (por exemplo águas residuais de diversas indústrias).

Os solutos, quer resultem de um processo extractivo ou de uma reacção, podem em certos casos ser recuperados do líquido iónico por meio de uma simples destilação, ou por técnicas mais elaboradas como a pervaporação<sup>20(b), 21</sup> ou extracção com CO<sub>2</sub> supercrítico<sup>22</sup>, eli-

minando-se em qualquer destes casos a utilização de solventes voláteis convencionais, com eventuais benefícios ambientais e económicos. Mediante um processo de pervaporação, é possível igualmente deslocar o equilíbrio de reacções numa direcção favorável através da remoção de um produto, em particular moléculas pequenas como a água<sup>23</sup> ou álcoois leves.

Os líquidos iónicos, quer na forma livre quer suportados em membranas, formam uma barreira selectiva à passagem de várias substâncias, propriedade que pode ser aproveitada em processos separativos à escala industrial. Em particular, observou-se uma grande selectividade para a passagem de amins secundárias em relação a outros tipos de amina e compostos orgânicos<sup>24</sup>.

Têm sido sugeridas aplicações para os líquidos iónicos em certas áreas da química analítica instrumental, aproveitando as suas propriedades invulgares.

No campo da cromatografia gasosa, por exemplo, os líquidos iónicos revelaram ser fases estacionárias promissoras<sup>25</sup> devido à sua resistência térmica e pressão de vapor essencialmente nula, além de exibirem uma selectividade significativa para um grande número de moléculas polares e apolares<sup>8</sup>.

Foi também sugerida a utilização de líquidos iónicos especialmente desenhados como suporte na técnica de espectroscopia de massa MALDI<sup>26</sup>, em que estes poderão substituir com vantagem os suportes sólidos actualmente em uso, por apresentarem uma menor pressão de vapor, vantajosa nas condições de alto vácuo utilizadas, e permitir obter soluções homogéneas com uma variedade de moléculas.

### Os líquidos iónicos como solventes em síntese orgânica

As vantagens dos líquidos iónicos sobre os solventes convencionais já foram referidas e são quase invariavelmente apresentadas na introdução de qualquer trabalho que envolva este meio, aliadas ao conceito de "química verde", ou seja, em que é minimizado o desper-

dício de compostos químicos (libertados geralmente para o ambiente) na forma de vapores de solvente, reagentes não consumidos, produtos secundários e coprodutos sem valor.

Por uma questão de justiça, devem referir-se também as desvantagens dos líquidos iónicos. A sua viscosidade dificulta a agitação e a homogeneização do meio reaccional, e torna lenta a dissolução de algumas substâncias, em particular sólidas, enquanto a sua pressão de vapor nula impede que possam ser removidos a pressão reduzida, de modo que os produtos têm muitas vezes de ser obtidos por extracção com solventes. Por outro lado, apresentam um custo maior que a maioria dos solventes convencionais, e a sua toxicidade é mal conhecida<sup>27</sup>.

Os primeiros líquidos iónicos que foram utilizados em reacções orgânicas<sup>28</sup>, nomeadamente em reacções de Friedel-Crafts, continham o anião AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> e um excesso de AlCl<sub>3</sub> como promotor, sendo infelizmente sensíveis à humidade atmosférica.

O introdução de aniões estáveis, tais como PF<sub>6</sub><sup>-</sup> e BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, levou a um grande crescimento da sua utilização, tendo sido e continuando a ser aplicados numa enorme variedade de reacções (para trabalhos nacionais não referidos no texto, ver ref. 29). Convém no entanto não esquecer que muitas vezes é possível encontrar na literatura precedentes de reacções em líquidos iónicos que foram esquecidas e redescobertas modernamente.

### Reacções com Mecanismo Iónico

De um modo geral, será de esperar que todas as reacções que envolvam maior polarização dos estados de transição, intermediários ou produtos corram bem nos líquidos iónicos. Por exemplo, a condensação aldólica (esquema 2a) apresenta tais características.

De facto, reacções deste tipo têm sido efectuadas com sucesso em líquidos iónicos, tanto com catálise ácida<sup>30</sup>, como básica<sup>31</sup>. Muitas outras reacções que

envolvem a adição de nucleófilos a carbonilos ou iminas podem ser realizadas em líquidos iônicos, incluindo esterificações com catálise ácida<sup>32</sup> ou promovidas por DCC<sup>33</sup>, formação de oximas e reações mais complexas.

Os alquenos com elevada densidade electrónica reagem prontamente com halogéneos em líquidos iônicos com estereosseletividade<sup>35</sup>, elevada indicando, tal como seria de esperar, um mecanismo iónico.

Observou-se que em líquidos iônicos a alquilação de nucleófilos bidentados (esquema 2b) ocorre preferencialmente no heteroátomo, à semelhança do que se observa em solventes apróticos fortemente polares como DMF e DMSO.

### Reacções Electrocíclicas

A adição de Diels-Alder (esquema 2d) é uma reacção bem conhecida, das primeiras a ser ensaiada em líquidos iônicos, não só pelo seu interesse sintético, mas também por ser sensível à natureza do solvente.

A razão *endolexo* na reacção do ciclopentadieno com o acrilato de metilo aumenta com a polaridade do solvente, observando-se em líquidos iônicos<sup>6,36</sup> resultados semelhantes aos obtidos em etanol ou metanol.

Outras reacções electrocíclicas foram efectuadas com sucesso em líquidos iônicos, incluindo hetero-Diels-Alder<sup>37</sup>, cicloadição 1,3-dipolar<sup>38</sup> e rearranjo de Claisen<sup>39</sup>.

### Reacções Catalisadas por Metais de transição

Muitos sais e complexos de metais de transição apresentam uma solubilidade significativa em líquidos iônicos, e desde o início dos anos 80 foram realizados diversos estudos na área da química de coordenação<sup>40</sup>.

Mais recentemente, estes solventes começaram a ser utilizados extensivamente em reacções catalíticas, ao se compreender que não só actuam como bons solventes para os catalisadores metálicos, como os retêm, permitindo a sua recuperação e reutilização. Por outro lado, os líquidos iônicos apresentam uma boa capacidade para solubilizar vários gases utilizados em reacções catalíticas, tais como  $H_2$ ,  $CO$  e  $O_2$ .

### Hidrogenação

Os líquidos iônicos apresentam a propriedade de dissolver bem hidrocarbonetos insaturados, mas não alcanos.

Foram realizadas hidrogenações de várias olefinas por meio de catalisadores metálicos "imobilizados" no líquido iónico, incluindo complexos de ródio<sup>43</sup>, ruténio<sup>44</sup>, paládio<sup>45</sup> e também irídio coloidal preparado *in situ*.

Em muitos casos, devido à solubilidade diferenciada, é possível a redução seletiva de dienos a olefinas simples (esquema 3a).

### Hidroformilação

A hidroformilação é uma reacção de grande importância industrial, sendo a

principal fonte de certos aldeídos alifáticos (esquema 3b). Esta reacção pode ser efectuada em condições de catálise homogénea, utilizando-se catalisadores de ródio/fosfina similares aos utilizados em reacções de hidrogenação. À escala industrial utiliza-se um processo bifásico, encontrando-se o catalisador imobilizado numa fase aquosa, enquanto a fase orgânica contém os reagentes e produtos.

A água apresenta no entanto a desvantagem de não poder dissolver com eficácia muitos substratos orgânicos potencialmente úteis. Utilizando líquidos iônicos como solventes, é possível contornar este problema, com a vantagem adicional de se poderem utilizar os mesmos ligandos hidrofílicos que foram desenvolvidos para o meio aquoso<sup>43b</sup>.

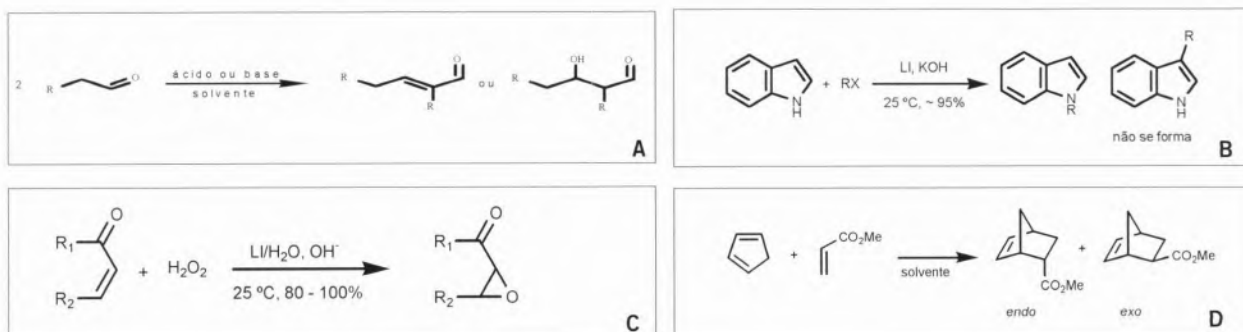
### Reacção de Heck

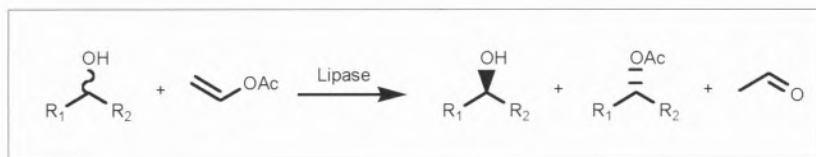
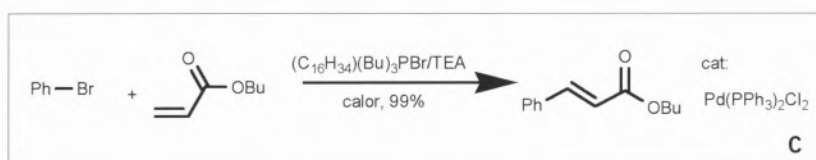
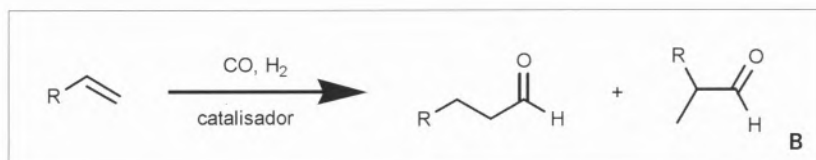
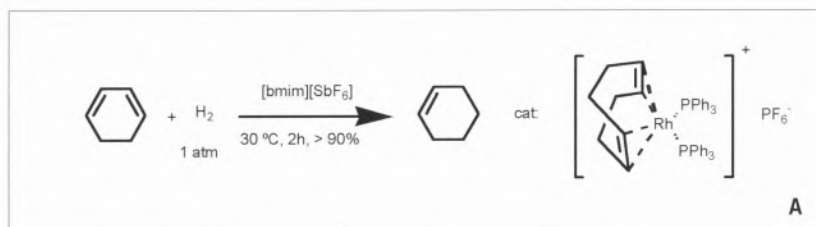
A reacção de Heck tem adquirido uma grande importância em química fina e farmacêutica, pois permite obter com facilidade estruturas complexas (esquema 3c).

Na maioria dos casos, a reacção de Heck realizada em líquidos iônicos suporta a sua congénere em solventes polares como DMF, pois estes solventes são fortemente nucleofílicos e reagem com o catalisador, formando precipitados de paládio metálico inativos.

Embora a formação de paládio metálico também ocorra nos líquidos iônicos<sup>47</sup>, estes apresentam a propriedade de estabilizar suspensões coloidais de diversos metais, incluindo o paládio, verificando-se que em geral estas partículas

**Esquema 2** a) condensação aldólica e produtos com ou sem desidratação, respectivamente. b) Alquilação em meio básico de nucleófilos bidentados. c) Epoxidização em meio alcalino. d) Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o acrilato de metilo.





**Esquema 3** a) Hidrogenação catalítica selectiva de um dieno conjugado a uma olefina simples<sup>48</sup>. b) Hidroformilação. Em geral o produto linear é majoritário. c) Reacção de Heck em líquidos iónicos<sup>48</sup>

**Esquema 4** Transesterificação catalisada por lipase.

mantêm a actividade catalítica. Desta forma é possível utilizar catalisadores heterogéneos mais estáveis e fáceis de reciclar.

### Biocatalíse

As técnicas da engenharia genética permitem a expressão de genes úteis extraídos de diversos organismos raros ou pouco produtivos noutros seres mais bem conhecidos e manipuláveis como os bacilos *E. coli* e *B. subtilis*.

Em particular, é relativamente simples com estas técnicas obter proteínas individuais em grandes quantidades, sendo as enzimas de particular interesse em química orgânica, por razões óbvias. Embora tenham sido originalmente desenvolvidas com outros objectivos em mente (nomeadamente produtos de limpeza) certas lipases termicamente estáveis são as mais estudadas e disponíveis comercialmente. Verificou-se que, na ausência de água, estas enzimas catalisam a condensação de ácidos gordos com diversas substâncias e apresentam actividade em solventes orgânicos. A seu tempo, concluiu-se que muitas en-

zimas mantêm a sua actividade em meios não aquosos, embora necessitem geralmente de uma pequena quantidade de água com funções estruturais (moléculas de água intersticiais).

A resolução cinética de álcoois por transesterificação com acetato de vinilo é um dos principais usos destas enzimas (esquema 4). Esta reacção é efectuada em solventes orgânicos, na ausência de água, para que não ocorra a hidrólise dos esteres envolvidos. A tautomerização do acetato de vinilo para acetaldeído força a reacção a progredir no sentido directo.

Devido à selectividade da enzima, um dos enantiómeros do álcool reage muito mais velozmente que o outro, conduzindo à formação de uma mistura de álcool e éster em que ambos os componentes foram opticamente enriquecidos.

Quando efectuadas em líquidos iónicos, reacções deste tipo revelam uma grande sensibilidade quer à natureza do líquido iónico, quer ao seu grau de pureza. De facto, impurezas de natureza ácida geralmente presentes nos líquidos iónicos, em particular quando são preparados a

partir de ácidos como  $\text{HPF}_6$  ou  $\text{HBF}_4$ , interferem negativamente com a actividade enzimática<sup>49</sup>, bem como a presença de  $\text{Ag}^+$  proveniente de outros métodos de preparação.

A presença de resultados díspares ou mesmo contraditórios<sup>50, 51</sup> na literatura é provavelmente devida ao uso de lotes de líquido iónico com impurezas. Uma análise crítica dos resultados obtidos por vários autores permite concluir que, de um modo geral, esta reacção apresenta resultados comparáveis<sup>49-52</sup> aos obtidos em solventes convencionais quando efectuada em líquidos iónicos, em termos de velocidade<sup>53</sup>, rendimento e selectividade.

### Futuro

Como seria de esperar para qualquer nova classe de material, têm sido procuradas aplicações para os líquidos iónicos nos mais variados campos da engenharia e da química, à semelhança do que acontece com os fluidos supercríticos, com os "nanomateriais", ou com os materiais supramoleculares. Como sempre, apenas no futuro se poderá distin-

guir, em retrospectiva, aquilo que foi realmente útil do que não passou de uma "moda". Existe já um processo industrial, utilizado pela BASF, baseado nas propriedades dos líquidos iônicos, e outros estão a ser desenvolvidos. No fundo, para dar mais impulso a esta área, talvez seja necessário um prefixo apelativo, como bio, nano e afins. Talvez ionofluidos?

#### Agradecimentos

FEDER e Fundação para a Ciência e Tecnologia, Ref. PRAXIS XXI/BD/18286/98.

#### Referências

- 1 Thomas Welton, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2071.
- 2 Pierre Bonhôte, Ana-Paula Dias, Nicholas Papageorgiou, Kupuswamy Kalyanasundaram e Michael Grätzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168.
- 3 Jonh S. Wilkes, *Green Chem.*, **2002**, 4, 73.
- 4 Nuno M. M. Mateus, Luís C. Branco, Nuno M. T. Lourenço, Carlos A. M. Afonso, *Green Chem.*, **2003**, 5, 347.
- 5 Mark J. Muldoon, Charles M. Gordon e Ian R. Dunkin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2001**, 2, 433.
- 6 Sheila N. Baker, Gary A. Baker, Maureen A. Kane e Frank V. Bright, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 9663.
- 7 Sudir N. V. K. Aki, Joan F. Brennecke e Anunay Samanta, *Chem. Commun.*, **2001**, 413.
- 8 Sergei V. Dzyuba e Richard Bartsch, *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, 4657.
- 9 Andreas Heintz, Dmitry V. Kulikov e Sergey P. Verevkin, *J. Chem. Eng. Data*, **2001**, 46, 1526.
- 10 Richard P. Swatloski *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4974.
- 11 (a) L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman e J. F. Brennecke, *Nature*, **1999**, 399, 28. (b) Sergei G. Kazarian, Brian J. Briscoe e Thomas Welton, *Chem. Commun.*, **2000**, 20, 2047. (c) Lynnette A. Blanchard, Zhiyong Gu e Joan F. Brennecke, *J. Phys. Chem B*, **2001**, 105, 2437. (d) V. Najdanic-Visak, A. Serbanovic, J. M. S. S. Esperança, H. J. R. Guedes, L. P. N. Rebelo e M. Nunes da Ponte, *ChemPhysChem*, **2003**, 4, 520.
- 12 Joan F. Brennecke e Edward J. Maginn, *AIChE J.*, **2001**, 47, 2384.
- 13 (a) Peng Wang, Shaik M. Zakeeruddin, Ivan Exnar e Michael Grätzel, *Chem. Commun.*, **2002**, 2972. (b) Ryuji Kawano e Masayoshi Watanabe, *Chem. Commun.*, **2003**, 330.
- 14 (a) Jae-Joon Lee, Yibo Mo, Daniel A. Scherson, Barry Miller e Kraig A. Wheeler, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, 148, C799. (b) Frank Endres e Sherif Zein El Abedin, *Chem. Commun.*, **2002**, 2972.
- 15 Donald Allen, Graham Baston, Antonia E. Bradley, Tony Gorman, Andy Haile, Ian Hamblett, Justine E. Hatter, Matthew J. F. Healey, Brian Hodgson, Robert Lewin, Kevin. V. Lovell, Bill Newton, William R. Pitner, David W. Rooney, David Sanders, Kenneth R. Seddon, Howard E. Sims e Robert C. Thied, *Green Chem.*, **2002**, 4, 152.
- 16 Zhiyong Gu e Joan F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data*, **2002**, 47, 339.
- 17 Chengfeng Ye, Weimin Liu, Yunxia Chen e Laigui Yu, *Chem. Commun.*, **2001**, 2244.
- 18 (a) Luís C. Branco, João N. Rosa, Joaquim J. Moura Ramos e Carlos A. M. Afonso, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 3671. (b) Joaquim J. Moura Ramos, Carlos A. M. Afonso, Luís C. Branco, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2003**, 71, 659.
- 19 Ann E. Visser, Richard P. Swatloski, W. Matthew Reichert, Rebecca Mayton, Sean Sheff, Andrzej Wierzbiki, James H. Davis, Jr. e Robin D. Rogers, *Chem. Commun.*, **2001**, 135.
- 20 (a) Ann E. Visser, Richard P. Swatloski, W. Matthew Reichert, Rebecca Mayton, Sean Sheff, Andrzej Wierzbiki, James H. Davis, Jr. e Robin D. Rogers, *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, 36, 2523. (b) Antonia E. Bradley, Justine E. Hatter, Mark Nieuwenhuizen, William R. Pitner, Kenneth R. Seddon, e Robert C. Thied, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1692. (c) Jonh D. Holbrey, Ann E. Visser, Scott K. Spear, W. Matthew Reichert, Richard P. Swatloski, Grant A. Broker e Robin D. Rogers, *Green Chem.*, **2003**, 5, 361.
- 21 Thomas Schäfer, Carla M. Rodrigues, Carlos A. M. Afonso e João G. Crespo, *Chem. Commun.*, **2001**, 1622.
- 22 Lynnette A. Blanchard e Joan F. Brennecke, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 287.
- 23 László Gubicza, Nándor Nemestóthy, Tamás Fráter e Katalin Bélafi-Bakó, *Green Chem.*, **2003**, 5, 236.
- 24 (a) Luís C. Branco, João G. Crespo e Carlos A. M. Afonso, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 3865. (b) Luís C. Branco, João G. Crespo e Carlos A. M. Afonso, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 2771.
- 25 Daniel W. Armstrong, Lingfeng He, Y.-S. Liu, *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 3873.
- 26 Daniel W. Armstrong, Li-Kang Zang, Lingfeng He e Michael L. Gross, *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 3679.
- 27 Bernd Jastorff, Reinhold Störmann, Johannes Ranke, Kerstin Mölter, Fraucke Stock, Boris Oberheitmann, Wolfgang Hoffmann, Jens Hoffmann, Matthias Nüchter, Bernd Ondruschka e Juliane Filser, *Green Chem.*, **2003**, 5, 136.
- 28 (a) V. R. Koch, L. L. Miller e R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 5277. (b) J. Boon, J. Levisky J. Pflug e J. Wilkes, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 480.
- 29 (a) J. N. Rosa, C. A. M. Afonso e A. G. Santos, *Tetrahedron.*, **2001**, 57, 4189. (b) L. C. Branco e C. A. M. Afonso, *Tetrahedron.*, **2001**, 57, 4405. (c) C. Baleizão, B. Gigante, H. Garcia e A. Corma, *Green Chem.*, **2002**, 4, 272. (d) C. Baleizão, B. Gigante, H. Garcia e A. Corma, *Green Chem.*, **2002**, 4, 405. (e) L. C. Branco e C. A. M. Afonso, *Chem. Commun.*, **2002**, 3036. (f) N. M. T. Lourenço e C. A. M. Afonso, *Tetrahedron.*, **2003**, 59, 789. (g) P. M. P. Gois e C. A. M. Afonso, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 6571. (h) C. Baleizão, B. Gigante, H. Garcia e A. Corma, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 6813.
- 30 (a) Rajkumar V. Hangarge, Dilip V. Jarikote e Murlindhar S. Shingare, *Green Chem.*, **2002**, 4, 266. (b) Xinying Zhang, Xuesen Fan, Hingying Niu e Jianji Wang, *Green Chem.*, **2003**, 5, 267.
- 31 (a) Doug W. Morrison, David C. Forbes e James H. Davis, Jr., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 6053. (b) Christian P. Mehnert, Nicholas C. Dispenziere e Raymond A. Cook, *Chem. Commun.*, **2002**, 1610.
- 32 (a) Amanda C. Cole, Jessica L. Jensen, Ioanna Ntai, Kim Loan T. Tran, Kristin J. Weaver, David C. Forbes e James H. Davis, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(b) Huaping Zhu, Fan Yang, Jie Tang e Ming-Yuan He, *Green Chem.*, **2003**, 5, no prelo.
- 33 Christopher Imrie, Elago R. T. Elago, Cedric W. McClelland e Nadia Williams, *Green Chem.*, **2002**, 4, 159.
- 34 Rex X. Ren e Wei Ou, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 8445.
- 35 Cinzia Chiappe, Dario Capraro, Valeria Conte e Daniela Pieraccini, *Org. Lett.*, **2001**, 3, 1061.

- 36 (a) David A. Jaeger e Charles E. Tucker, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 1785. (b) T. Fischer, A. Sethi, T. Welton e J. Wolf, *Tetrahedron Lett.*, 1999, 40, 792. (c) Martyn J. Earle, Paul b. McCormac e Kenneth R. Seddon, *Green Chem.*, 1999, 1, 23. (d) Carlos W. Lee, *Tetrahedron Lett.*, 1999, 40, 2461.
- 37 Fazira Zulfiqar e Tamoia Kitazume, *Green Chem.*, 2000, 2, 137.
- 38 Joan Fraga Dubreuil e Jean Pierre Bazu-reau, *Tetrahedron Lett.*, 2000, 41, 7351.
- 39 Fazira Zulfiqar e Tamoia Kitazume, *Green Chem.*, 2000, 2, 296.
- 40 Charles L. Hussey, *Pure & Appl. Chem.*, 1988, 60, 1763.
- 41 (a) Meryam Badri e Jean-Jacques Brunet, *Tetrahedron Lett.*, 1992, 33, 4435. (b) Martyn J. Earle, Paul McCormac e Kenneth R. Seddon, *Chem. Commun.*, 1998, 2245.
- 42 Olga Bortolini, Valeria Conte, Cinzia Chia-pe, Giancarlo Fantin, Marco Fogagnolo e Silvia Maietti, *Green Chem.*, 2002, 4, 94.
- 43 (a) Paulo A. Z. Suarez, Jeane E. L. Dul-lius, Sandra Einloff, Roberto F. de Sousa e Jairton Dupont, *Polyhedron*, 1996, 15, 1217. (b) Yves Chauvin, Lothar Mussman e Hélène Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 2699. (c) Paul J. Dyson, Davis J. Ellis e Thomas Welton, *Can. J. Chem.*, 2001, 79, 705.
- 44 (a) Adriano L. Monteiro, Fabiano K. Zinn, Roberto F. de Souza e Jairton Dupont, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1997, 8, 177. (b) Alessandro Berger, Roberto F. de Souza, Marcelo R. Delgado e Jairton Dupont, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2001, 12, 1825.
- 45 Jairton Dupont, Paulo A. Z. Suarez, Alexandre P. Umpierre e Roberto F. de Souza, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2000, 11, 293.
- 46 Jairton Dupont, Gledison S. Fonseca, Alexandre P. Umpierre, Paulo F. P. Fichtner e Sérgio R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 4228.
- 47 Noel A. Hamill, Christopher Herdacre e S. E. Jane McMath, *Green Chem.*, 2002, 4, 132.
- 48 D. E. Kaufman, M. Nouroozian e H. Henze, *Synlett*, 1996, 1091.
- 49 Seongsoon Park e Romas J. Kazlauskas, *J. Org. Chem.*, 2001, 66, 8395.
- 50 Sonja H. Schöfer, Nicole Kaftzik, Peter Wasserscheid e Udo Kragl, *Chem. Commun.*, 2001, 425.
- 51 Toshiyuki Itoh, Eri Akasaki, Kazutoshi Kudo e Shohei Shirakami, *Chem. Lett.*, 2001, 262.
- 52 Kwang-Wook Kim, Boyoung Song, Min-Young e Mahn-Joo Kim, *Org. Lett.*, 2001, 3, 1507.
- 53 Susheel J. Nara, Jitendra R. Harjani e Manikrao M. Salunkhe, *Tetrahedron Lett.*, 2002, 43, 2979.



Só  
Edição Portuguesa  
R. de Mar Santos 15 - 1.º  
4100-175 Ourense Portugal  
Tel: (351) 22 609 3069  
Fax: (351) 22 600 0834

NÚMERO/Number 96/CEP.410

A Associação Portuguesa de Certificação (APCER)  
The Portuguese Association for Certification (APCER)  
certifica que o sistema da qualidade da  
certifies that the quality system of

**SOQUÍMICA – SOCIEDADE DE REPRESENTAÇÕES DE QUÍMICA, LDA.**  
Rua Coronel Santos Pedrosa, 15  
1500 - 207 LISBOA  
PORTUGAL

Implementado na comercialização, manutenção e calibração de equipamentos de laboratório, cumpre os requisitos da  
implemented in the supply, servicing and calibration of laboratory equipment, meets the requirements of

NP EN ISO 9002:1995

Sistemas da Qualidade. Modelo de garantia da qualidade na produção, instalação e assistência pós-venda.  
Quality Systems. Model for quality assurance in production, installation and servicing.

O presente certificado é emitido no âmbito do Sistema Português da Qualidade.  
This certificate is issued within the Portuguese System for Quality.

Data de emissão/Date of issue 1999-06-18 Válido até/Valid until 2002-06-17

Luís Fonseca  
Director Geral/General Director

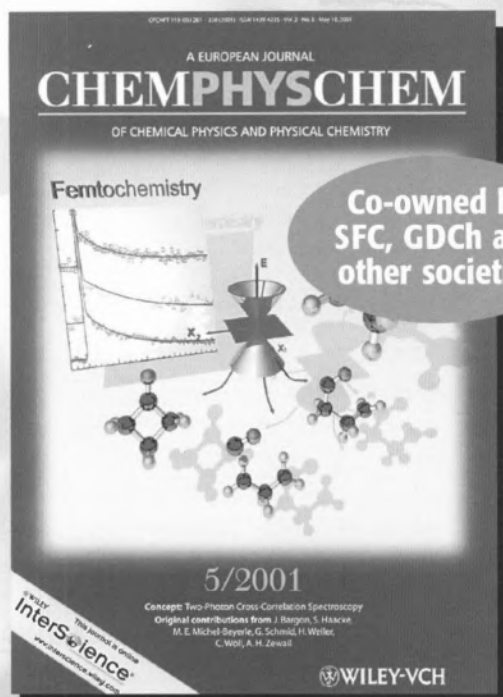


**SOQUÍMICA**  
Sociedade de Representações de Química, Lda

R. Coronel Santos Pedrosa 15 - 1500-207 Lisboa Tel 21 716 5160 - Fax 21 716 5169  
R. 5 de Outubro 269 - 4100-175 Porto Tel 22 609 3069 - Fax 22 600 0834  
E-mail: soquimica@mail.telepac.pt

[www.soquimica.pt](http://www.soquimica.pt)

# Subscribe Now!



## ChemPhysChem – Where Chemistry Meets Physics Meets Chemistry...

ChemPhysChem amalgamates the wide and flourishing field ranging – to name just a few topics –

- from atmospheric science to hard and soft condensed matter
- from femtochemistry to nanotechnology
- from complex biological systems to single molecule research
- from clusters and colloids to catalysis and surface science
- from electro- to photochemistry

## Papers from distinguished scientists worldwide, such as

Z. I. Alferov	G. Ertl	C. A. Mirkin
C. Amatore	C. Friend	C. N. R. Rao
C. D. Bain	J. S. Kilby	J.-M. Savéant
V. Balzani	H. Kroemer	R. J. Saykally
C. Bräuchle	R. Lavery	G. Wegner
E. A. Carter	J.-M. Lehn	C. Zannoni
A. Corma	R. D. Levine	R. N. Zare
F. C. De Schryver	H. Matsuhara	A. H. Zewail

### ChemPhysChem

A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry

2002 Volume 3, 12 issues per year,  
ISSN Print 1439-4235  
ISSN Electronic 1439-7641

Available as a separate journal and as a part of attractive packages with *Angewandte Chemie (Int. Ed.)*  
Please visit [www.chemphyschem.com](http://www.chemphyschem.com)

Virtual Sample Copy: FREE online access to full text of sample copy:  
[www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)

☐ Please enter my/our 2002 subscription to *ChemPhysChem*

At the institutional rate\*:

print	electronic
<input type="checkbox"/> € 598,-	<input type="checkbox"/> € 598,-
<input type="checkbox"/> sFr 1028,-	<input type="checkbox"/> sFr 1028,-
<input type="checkbox"/> US\$ 648,-	<input type="checkbox"/> US\$ 648,-

\* For a 5% premium, institutions can also choose both print and online access.

At the personal member rate:

print	
<input type="checkbox"/> € 148,-	Europe
<input type="checkbox"/> sFr 248,-	Switzerland
<input type="checkbox"/> US\$ 158,-	All other countries

Please tick: ☐ private ☐ business

Name
Address
City/Postcode
Country
Date/Signature

☐ Please send me a free sample copy

Please return this order form to your local bookseller or to:

**Customers in Germany, Austria, and Switzerland:**  
WILEY-VCH Reader Service  
P. O. Box 10 11 61,  
D-69451 Weinheim, Germany  
Phone: +49 (0) 6201-606 147  
Fax: +49 (0) 6201-606 172  
e-mail: [subservice@wiley-vch.de](mailto:subservice@wiley-vch.de)

**Customers in all other areas:**  
John Wiley & Sons, Ltd.  
Journals Administration Department  
1 Oldlands Way  
Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA, UK  
Phone: +44 (0) 1243-779 777  
Fax: +44 (0) 1243-843 232  
e-mail: [cs-journals@wiley.co.uk](mailto:cs-journals@wiley.co.uk)

WILEY-VCH