

Artigo

Piperileno Sulfona: Um Solvente Inteligente

Rezende, C. M.;* da Silva, F. C.; da Rocha, D. R.; Ferreira, V. F.

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (1), 131-141. Data de publicação na Web: 19 de dezembro de 2013

<http://www.uff.br/rvq>**Piperylene Sulfone: A Smart Solvent**

Abstract: The replacement of traditional solvents, used in chemical processes, is a real need due to environmental issues. Supercritical fluids, ionic liquids, liquefied gases, solvents and perfluorinated substances capable of undergoing structural change under controlled conditions of temperature and pressure are among the most common substitutes. Piperylene sulfone features as a polar aprotic solvent and has physicochemical properties similar to dimethylsulfoxide, and can be classified in the last group of solvents. Above 100 °C piperylene sulfone decomposes into *trans*-1,3-pentadiene and sulfur dioxide, which at 25 °C produce piperylene sulfone again. This article reviews the general aspects and applications of this smart solvent.

Keywords: Green Chemistry; smart solvents; piperylene sulfone.

Resumo

A substituição dos solventes tradicionais empregados em processos químicos é uma necessidade premente, haja vista o impacto dos produtos químicos no meio ambiente. Fluidos supercríticos, líquidos iônicos, gases liquefeitos, solventes perfluorados e substâncias capazes de sofrer alteração estrutural sob condições controladas de temperatura e pressão estão entre os substitutos mais recorrentes. A piperileno sulfona, um solvente polar aprótico e de propriedades físico-químicas semelhantes ao dimetilssulfóxido, encontra-se no último grupo pois, acima de 100 °C, se decompõe em *trans*-1,3-pentadieno e dióxido de enxofre, e pode ser recuperada novamente com o abaixamento da temperatura. Este artigo faz uma revisão dos aspectos gerais e aplicações deste solvente inteligente.

Palavras-chave: Química Verde; solventes inteligentes; piperileno sulfona.

* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149, Centro de Tecnologia Bloco A, 6º andar - Sala 626^A, CEP: 21941-909, Cidade Universitária - Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Telefone: +55-21-2562-7370.

✉ claudia.rezendeufrj@gmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20140010](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140010)

Piperileno Sulfona: Um Solvente Inteligente

Claudia M. Rezende,^{a,*} Fernando de C. da Silva,^b David R. da Rocha,^b
Vitor F. Ferreira^b

^a Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149, Centro de Tecnologia Bloco A, 6º andar - Sala 626^A, CEP: 21941-909, Cidade Universitária - Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Telefone: +55-21-2562-7370.

^b Universidade Federal Fluminense, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Campus do Valonguinho, CEP 24020-150, Niterói-RJ, Brasil.

* claudia.rezendeufri@gmail.com

Recebido em 9 de outubro de 2013. Aceito para publicação em 10 de dezembro de 2013

1. Introdução
2. Piperileno sulfona, um solvente inteligente
3. Algumas aplicações da piperileno sulfona
4. Síntese da piperileno sulfona
5. Conclusão

1. Introdução

Os solventes são de grande importância nos processos químicos, sejam de transformação, separação ou purificação, e interferem diretamente no mecanismo e na velocidade de uma reação, assim como na transferência de calor e massa de um sistema reacional.^{1,2}

Os solventes são usualmente classificados como polares, podendo ser apróticos, como o dimetilssulfóxido (DMSO) e a dimetilformamida (DMF) ou próticos (como o metanol), em função da polaridade e capacidade de formar ligações hidrogênio, e ainda como apolares e apróticos (como o hexano).

Buscas sistemáticas por processos químicos mais limpos têm introduzido reagentes e solventes de menor toxidez. Apesar do parâmetro toxidez ser de grande relevância, a substituição de um solvente tóxico por um atóxico não torna um processo químico necessariamente limpo, ou verde.³⁻⁹

Ao pensar em empregar um solvente num processo químico de menor impacto ambiental, deveríamos buscar respostas para as seguintes questões: Qual a energia necessária para remover o solvente ao final do processo?; Qual o consumo energético na agitação e pressurização do sistema?; O solvente pode ser reciclado?; Ele favorece um caminho mecanístico que produz subprodutos tóxicos?; Ele favorece a separação do produto principal do meio reacional?; Qual a eficiência atômica do

processo favorecida pelo solvente?; O solvente é inflamável e explosivo, persiste no ambiente e é tóxico?; E seu processo de produção é ambientalmente amigável?. Estas questões estão intrinsecamente ligadas ao desenvolvimento de um processo químico, e passam a ser vitais quando se busca desenhar um processo ambientalmente amigável.¹⁰

Em 2007, Capello e colaboradores¹¹ propuseram as quatro diretrizes que deveriam ser adotadas para a implementação de processos químicos mais limpos, sob a ótica dos solventes. São elas: 1. Substituir solventes perigosos por outros amigáveis ao ambiente, a saúde e a segurança, como os biodegradáveis e aqueles com menor nocividade à camada de ozônio; 2. Usar biossolventes, ou oriundos de fontes renováveis, como o etanol produzido da fermentação de fontes ricas em carboidratos e lignocelulósicos, reduzindo o uso de combustíveis fósseis; 3. Substituir solventes orgânicos por fluidos supercríticos menos danosos ao ambiente, como o CO₂; 4. Usar líquidos iônicos, de menor pressão de vapor, levando a menor emissão de poluentes como os compostos orgânicos voláteis (COV) que apresentam alta pressão de vapor e são capazes adentrar na atmosfera causando danos ambientais.¹² Embora os líquidos iônicos possam apresentar toxidez elevada em alguns casos,¹³ o fato de não serem volatilizados com facilidade e a possibilidade

de reaproveitamento do mesmo ao final do processo no qual é utilizado os tornam atrativos do ponto de vista ambiental.

As propostas de solventes que atendem os princípios da química verde estão baseadas no uso de fluidos supercríticos, líquidos iônicos, gases liquefeitos, solventes perfluorados e solventes capazes de sofrer alteração estrutural sob condições específicas de temperatura e pressão.¹⁴ Em 2011, Jessop publicou no periódico *Green Chemistry*¹⁵ suas perspectivas e desafios para a redução do impacto ambiental dos solventes associados às atividades humanas. Entre os solventes acima mencionados, com destaque para a água, nas suas diferentes condições de temperatura e pressão, o autor destacou a importância de se achar alternativas para solventes polares apróticos. Estes solventes são de grande utilidade nos processos químicos, já que são capazes de dissolver tanto substâncias orgânicas quanto sais inorgânicos. Entretanto, são de difícil remoção e, quando misturados à água, tornam-se problemáticos para a incineração empregada ao final do processo de descarte ou reaproveitamento por separação. Uma alternativa que se coloca perante este desafio é o uso da piperileno sulfona (**1**, PS, Figura 1), tema deste artigo, cujas propriedades e aplicações serão aqui discutidas.

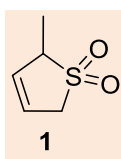


Figura 1. Estrutura Química da piperileno sulfona (**1**)

2. Piperileno sulfona, um solvente inteligente

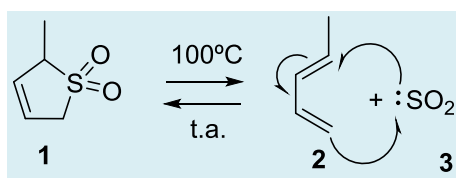
A piperileno sulfona (**1**), fórmula molecular C₅H₈SO₂ e massa molar 132,18 g/mol, é identificada no *Chemical Abstracts* sob o número CAS 16713-02-3. Outros nomes

são 1,3-pentadieno sulfona, 1,1-dióxido-2,5-di-hidro-2-metiltiofeno e 2-metil-3-sulfoleno. Possui densidade 1,25 g/cm³, é líquida a temperatura ambiente, com ponto de fusão de - 12 °C e características de solvente polar aprótico.¹⁶

Acima de 100 °C, a piperileno sulfona (**1**) se decompõe em *trans*-1,3-pentadieno (**2**,

ponto de ebulição 42 °C) e dióxido de enxofre (**3**, ponto de ebulição -10 °C), através de uma eliminação retro-queletrópica, envolvendo a ligação pi C=C e um par de elétrons livres do enxofre, que se reorganizam através de um estado de transição cíclico e concertado,

sendo assim considerada uma reação pericíclica. Reações queletrópicas são aquelas onde as ligações sigma produzidas no processo pericíclico ocorrem no mesmo átomo (Esquemas 1).



Esquema 1. Reação reversível da piperileno sulfona (**1**) para produzir *trans*-1,3-pentadieno **2** e dióxido de enxofre **3** (adaptado da ref. 16)

A alta diferença entre o ponto de ebulição dos reagentes e produtos facilita sua separação, e a reversibilidade do sistema faz com que a piperileno sulfona (**1**) possa ser recuperada a temperatura ambiente. Sob as premissas da Química Verde, ela é um solvente bastante promissor, pois além de facilmente removível do meio reacional, pode ser reutilizada sem a necessidade de outra operação, desde que adequadamente recolhida.^{16,17}

A piperileno sulfona (**1**) tem propriedades que a assemelham ao solvente

dimetilsulfóxido (DMSO, **4**), como pode ser observado na Tabela 1. Seus momentos de dipolo são próximos (4,26D para o DMSO e 5,32D para a piperileno sulfona), assim como sua permissividade relativa ϵ , que expressa a constante dielétrica ou a medida da polaridade de um solvente. O mesmo se observa para o $E_T(30)$, parâmetro desenvolvido por Dimroth e Reichardt^{1,2} que reflete as interações solvente-soluto e também a polaridade do solvente. Ambos reforçam o aspecto fortemente dipolar dos dois solventes e sua similaridade.

Tabela 1. Comparação entre propriedades físico-químicas da piperileno sulfona (**1**) e do dimetilsulfóxido (**4**, DMSO), a 25 °C (adaptado da ref. 16).

| Propriedades | Piperileno sulfona (1) | Dimetilsulfóxido (4 , DMSO) |
|------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| | | |
| Temperatura de ebulição (°C) | 51 (7 torr) | 85 (7 torr) |
| Temperatura de fusão (°C) | 16-19 | -12 |
| Momento de dipolo (D) | 4,27 | 5,32 |
| α | 0 | 0 |
| β | 0,76 | 0,46 |
| π^* | 1,00 | 0,87 |
| $E_T(30)/\text{kJ mol}^{-1}$ | 189,0 | 189,0 |
| ϵ | 46,7 | 42,6 |

Os autores compararam ainda os solventes pela escala de Kamlet e Taft, que

contém os parâmetros π^* , α e β , aplicada quando se deseja prever o efeito do solvente

na velocidade da reação e no cálculo de constantes de equilíbrio, bem como na previsão da posição e intensidade da absorção máxima do solvente na espectroscopia de IV, UV-visível e fluorescência.¹⁸⁻²⁰ O parâmetro π^* é uma medida dos efeitos da polaridade e polarizabilidade do solvente; α se relaciona à acidez ou à função do solvente como doador de H^+ e β é um índice da basicidade ou de como o solvente funciona acceptor de H^+ . Os valores demonstram a proximidade de comportamento entre a piperileno sulfona (**1**) e o DMSO (**4**).

3. Algumas aplicações da piperileno sulfona

Atualmente, há poucas publicações na literatura sobre a piperileno sulfona (**1**), num

total de 38 na base de dados SciFinder até abril de 2013, onde 12 são artigos de revisão e somente 3 a empregam em experimentos, como um solvente inteligente em substituição aos solventes tradicionalmente empregados em determinados processos que serão discutidos a seguir.

Vinci e colaboradores mostraram o uso da piperileno sulfona (**1**) como solvente e estudaram a variação de velocidade da reação de substituição nucleofílica bimolecular S_N2 empregando nucleófilos aniônicos e cloreto de benzila, com o uso de DMSO (**4**) comparativamente a piperileno sulfona, partindo do entendimento geral que solventes polares apróticos são clássicos em reações S_N2 .¹⁶ O modelo geral do experimento, com foco na sustentabilidade do processo reacional, pode ser visto na Figura 2.

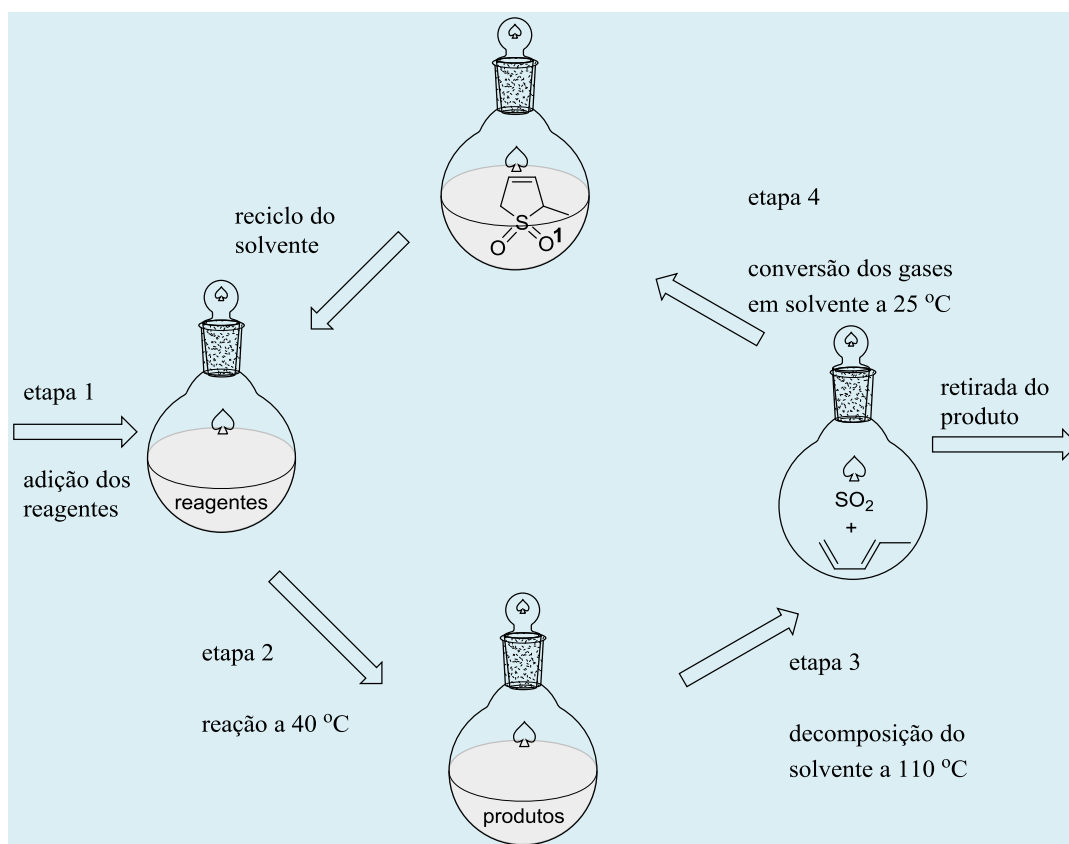
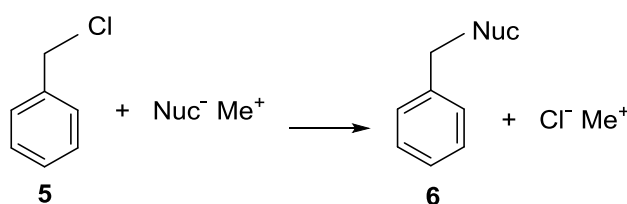


Figura 2. Esquema representativo da capacidade comutadora da piperileno sulfona (**1**) fornecendo *trans*-1,3-pentadieno (**2**) e dióxido de enxofre (**3**) (etapa 3), e a recomposição de **1** a temperatura ambiente (adaptado da ref. 16)

A Tabela 2 apresenta as constantes de velocidade das reações de S_N2 com cloreto de benzila (**5**), realizadas a 40 °C, empregando DMSO (**4**) e piperileno sulfona (**1**) com e sem água. Foi observado que, embora as reações

com DMSO sejam mais rápidas, a ordem de magnitude comparativamente à piperileno sulfona é a mesma, o que sugere competitividade deste solvente.

Tabela 2. Constantes de velocidade das reações de cloreto de benzila e nucleófilos por S_N2 em DMSO, DMSO (3 % de H₂O), PS e PS (1 % de H₂O) (adaptado da ref. 16)



| Nu ⁻ Me ⁺ | k x 10 ⁴ / L mol ⁻¹ .s ⁻¹ (constante de velocidade) | | | |
|------------------------------------|--|----------------------------|---------------|---------------------------------------|
| | DMSO | DMSO (3% H ₂ O) | PS | PS ^a (1% H ₂ O) |
| Tioacetato de potássio | >1800 | >1800 | >1800 | >1800 |
| Pirrolidinaditiocarbamato de sódio | >1800 | >1800 | >1800 | >1800 |
| KSCN | 1,4 ± 0,1 | 1,7 ± 0,1 | 2,1 ± 0,1 | 2,3 ± 0,2 |
| KOAc | 3,4 ± 0,1 | 11,0 ± 0,1 | 0,013 ± 0,004 | 0,19 ± 0,1 |
| KCN | 5,8 ± 0,1 | 17 ± 0,1 | não reage | 0,15 ± 0,01 |
| CsN ₃ | 69 ± 0,8 | 16,7 ± 5 | 2,4 ± 0,9 | 5,8 ± 0,9 |
| CsOAc | 22,7 ± 0,6 | 16,4 ± 0,9 | 0,35 ± 0,04 | 0,35 ± 0,06 |

Os autores observaram que, devido à insolubilidade dos nucleófilos salinos no meio, a adição de uma pequena quantidade de água (0,1%), especialmente à piperileno sulfona, foi capaz de aumentar a velocidade da reação. Isto levou à comparação do sistema reacional em diferentes teores de água/solvente (DMSO/ 3 % de H₂O e piperileno sulfona entre 0,1 e 10 % de H₂O). As melhores condições reacionais estão descritas na Tabela 2. A justificativa proposta para a maior velocidade alcançada com o DMSO **4** parece estar relacionada a sua melhor capacidade solvatadora de cátions comparativamente ao piperileno sulfona, o que facilitaria a separação do par iônico e aumentaria a nucleofilicidade do ânion.

A segunda aplicação da piperileno sulfona (**1**) como solvente inteligente foi na oxidação de alcoóis primários a aldeídos, importantes

intermediários químicos na cadeia industrial de plásticos e resinas, fármacos e flavorizantes. Usualmente, esta conversão é realizada com oxidantes inorgânicos baseados em metais tóxicos como o MnO₂ e SeO₂, o que tem direcionado esforços para oxidações com oxigênio molecular, cujo subproduto é a água. Metais de transição como Cu, Pd, Ru e Vn, em combinação com acetamido-TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidil-1-oxi radical, **7**), tem se mostrado uma alternativa interessante para o reciclo catalítico destes metais em condição ambiente. Jiang e colaboradores¹⁷ propuseram a utilização da piperileno sulfona (**1**) como solvente num sistema oxidativo empregando sais de cobre I e II e acetamido-TEMPO, em substituição ao DMSO (**4**), juntamente com pentano.

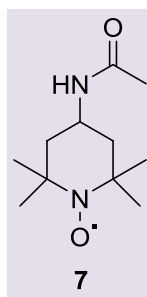
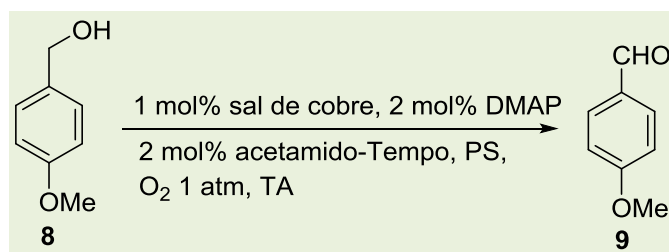


Figura 3. Estrutura Química do acetamido-TEMPO (7)

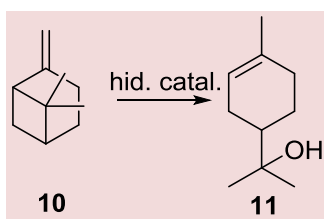
A otimização do processo empregando a mistura piperileno sulfona (1)/pentano como solvente foi realizada com álcool 4-metoxibenzílico e CuBr como catalisador, entre outros sais de cobre (Esquema 2). Observou-se um ótimo *turnover* do catalisador na presença da piperileno sulfona (1). Além disso, os autores descreveram que a imiscibilidade da mistura piperileno sulfona (1)/pentano facilitou o isolamento dos produtos e o reuso do catalisador e do solvente.

Otimizadas as condições reacionais, 11 alcoóis primários benzílicos e alílicos foram testados e mostraram bons resultados frente à oxidação (entre 84 e 98 % de rendimento e conversão por CG de 88 a 100 %) (Tabela 3)

O terceiro trabalho trata do emprego da piperileno sulfona (1) como solvente na hidrólise catalítica de β -pineno (10) a α -terpineol (11, Esquema 3).²¹

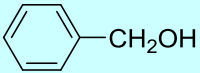
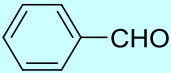
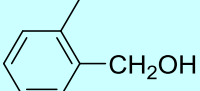
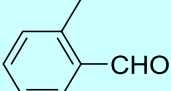
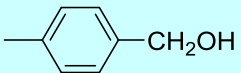
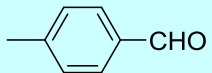
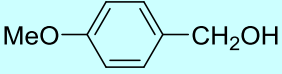
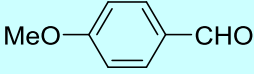
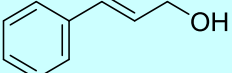
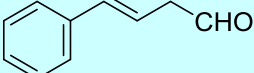
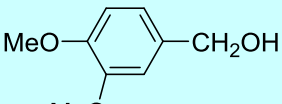
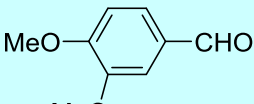
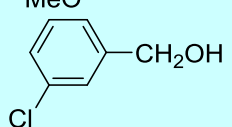
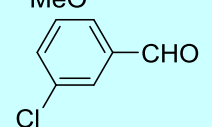
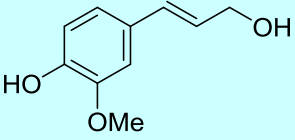
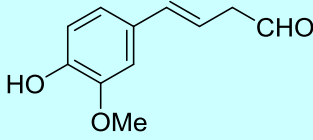
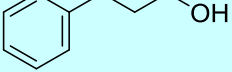
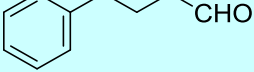
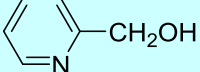
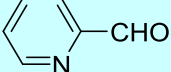
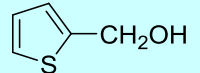
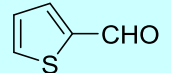


Esquema 2. Oxidação do álcool 4-metoxibenzílico com catalisador de cobre, na presença de acetamido-TEMPO e piperileno sulfona (1) como solvente (adaptado da ref. 18)



Esquema 3. Conversão do β -pineno (10) a α -terpineol (11)

Tabela 3. Dados de conversão por cromatografia gasosa e rendimento de produto para a oxidação de alcoóis primários benzílicos e alílicos com catalisador de cobre, na presença de acetamido-TEMPO e piperileno sulfona como solvente (adaptado da ref.17)

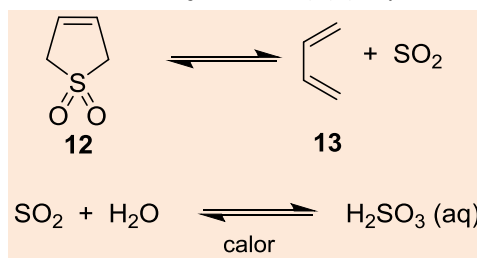
| Substância | Tempo(h) | Produto | Conversão/rendimento (%) |
|---|----------|--|--------------------------|
|  | 3 |  | 100/98 |
|  | 3 |  | 94/88 |
|  | 3 |  | 99/90 |
|  | 3 |  | 100/96 |
|  | 3 |  | 99/94 |
|  | 5 |  | 99/89 |
|  | 3 |  | 99/92 |
|  | 5 |  | - |
|  | 12 |  | - |
|  | 3 |  | 96/84 |
|  | 3 |  | 99/91 |

O β -pineno (**10**) é uma matéria prima importante obtida da terebentina, uma resina oriunda do pinheiro amplamente empregada como solvente para tintas, e a partir do qual são produzidos diversos aromatizantes, como o α -terpineol (**11**). O método industrial utiliza hidrólise catalisada com ácido forte, usualmente H_2SO_4 , e produz mistura de produtos que são separados por destilação após etapa de neutralização.

A proposta do trabalho foi empregar piperileno sulfona (**1**) (ou butadieno sulfona)

como solvente reacional e também como precursor do catalisador. Com a adição de água ao meio reacional e aquecimento da mistura β -pineno (**10**), piperileno sulfona (**1**) ou butadieno sulfona (**12**) e água, foi possível formar SO_2 a partir da decomposição de (**1**), produzindo H_2SO_3 *in situ*, que atuou como catalisador na hidrólise do β -pineno (**10**) a α -terpineol (**11**). Após a formação do produto, promoveu-se novo aumento da temperatura, levando à formação de SO_2 e H_2O a partir do

H₂SO₃, retornando assim o ciclo e a formação de **(1)** (Esquema 4).

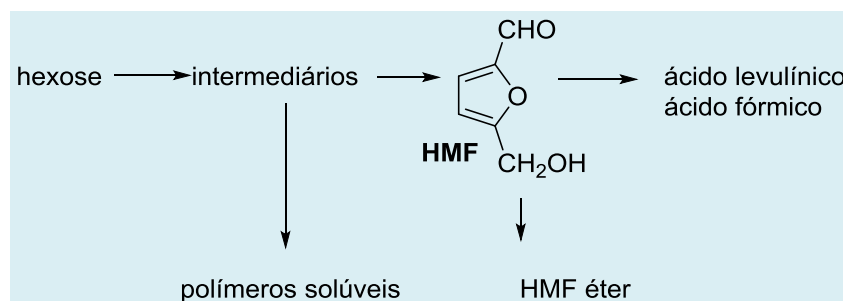


Esquema 4. Formação de ácido sulfuroso (H₂SO₃) a partir da reação reversível da butadieno sulfona (**12**)

O estudo investigou as condições de equilíbrio, teor de água, temperatura e tempo com o uso da piperileno sulfona (**1**) e da butadieno sulfona (**13**), sendo possível concluir que o *turnover* do catalisador foi eficiente e que a seletividade na produção de alfa-terpineol se manteve constante, na ordem de 50 %, em até 5 ciclos. Os autores reforçaram que a metodologia é promissora e equivalente à catálise com ácidos fortes.

Em 2012, no 12º encontro da ACIhE (*American Institute of Chemical Engineers*),

foi descrito o mais recente uso da piperileno sulfona (**1**) como solvente inteligente, na obtenção de 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir da frutose, utilizando Amberlist-15 como catalisador e **1** em substituição ao DMSO (**4**), usualmente empregado no processo de conversão. O HMF é um importante intermediário químico produzido em biorefinarias a partir de carboidratos como frutose, glicose, sacarose, celulose e inulina (Esquema 5).



Esquema 5. Cadeia de produção simplificada do hidroximetilfurfural (HMF)

4. Síntese da piperileno sulfona

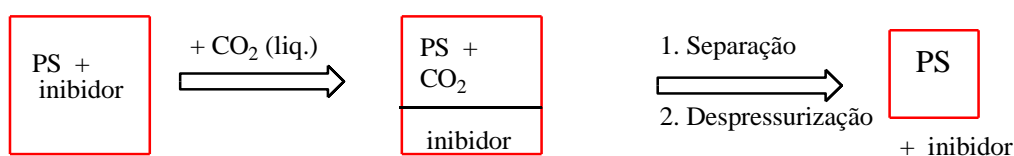
O piperileno sulfona (**1**) foi sintetizado, inicialmente, por meio de uma metodologia que tinha como foco a separação dos isômeros *cis* e *trans*-piperileno empregando dióxido de enxofre, já que é sabido que apenas o isômero *trans* reage com SO₂.^{22,23} Como o aquecimento da piperileno sulfona (**1**) só produz o isômero *trans*, o método é satisfatoriamente empregado para este fim, fazendo uso de um inibidor radicalar como a

hidroquinona, β-naftilamina, entre outros, para evitar a polimerização do piperileno, e de excesso de SO₂ em relação ao piperileno.²⁴

Em 2011,²⁵ o procedimento sintético da piperileno sulfona (**1**) foi otimizado e foi observado que, de acordo com a velocidade da agitação e a proporção dos reagentes, o rendimento variou de 45 a 83 %. A remoção do catalisador foi feita por extração líquido/líquido entre solução aquosa saturada de NaCl/diclorometano, um aspecto negativo do procedimento devido ao uso de solvente clorado. O estudo foi realizado

também à luz da cinética da reação, por RMN, com foco no efeito da diluição do *trans*-piperileno na obtenção de **1** e sua polimerização, bem como na influência de inibidores radiculares como a *N*-fenil-2-naftilamina e um inibidor iônico, o sal de magnésio do ácido 8-anilino-1-naftalenosulfônico. Após ajustar a concentração e a escolha pelo catalisador iônico, o procedimento sofreu um *scale-up*

na relação de 25 mL de piperileno (mistura industrial com 50 % *trans* e 40 % *cis*), 200 mL de SO₂ líquido e 2,75 g do inibidor de polimerização. A 20 °C e após 15 h, 75 % de **1** foram obtidos com base no teor do isômero *trans*. Os autores analisaram ainda o procedimento de separação do produto pelo método convencional x CO₂ líquido como solvente, onde foram apontados prós e contras em ambos os métodos (Esquema 6).



Esquema 6. Esquema demonstrativo do ciclo sustentável de produção da piperileno sulfona (**1**)

5. Conclusão

A Química Verde tem procurado solucionar ou minimizar os problemas causados pelos solventes das reações, que sem dúvida são importantes para o funcionamento das mesmas, mas que em muitos casos são danosos para o meio ambiente. O uso de líquidos iônicos como solventes tem encontrado problemas devido a toxicidade que não os habilitam a serem totalmente solventes ecológicos. A piperileno sulfona (**1**) é um solvente moderno que pode substituir diversos solventes com vantagens nitidas. Os avanços na síntese e aplicação da piperileno sulfona (**1**) como solvente limpo, aplicado em processos químicos, sinalizam para a possibilidade de seu uso industrial. A proposição de novos processos químicos menos poluentes vem ocupando as notícias de jornais e periódicos especializados, onde fica clara a necessidade de mudanças rápidas para atender os princípios da química verde. Muitas ações ainda precisam ser tomadas para que os processos tradicionais e supostamente eficientes sejam substituídos por outros que sejam sustentáveis e menos danosos ao meio ambiente.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelos recursos concedidos através do edital Apoio à Pesquisa Científica e Tecnológica em Química Verde – 27/2012, processo E26/112.198/2012.

Referências Bibliográficas

- Dimroth, K.; Reichardt, C.; Siepmann, T.; Bohlmann, F. Pyridinium-N-phenol betaines and their application for the characterization of solvent polarities, extension of the solvent polarity scale by application of alkyl-substituted pyridinium-N-phenol betaines. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1969**, 727, 93. [CrossRef]
- Reichardt, C.; *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3a. ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- Prado, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. *Química Nova* **2003**, 26, 738. [CrossRef]

- ⁴ da Silva, F. M.; de Lacerda, P. S. B.; Jones Jr., J. Desenvolvimento sustentável e química verde. *Química Nova* **2005**, *28*, 103. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C. "Green chemistry" - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova* **2003**, *26*, 123. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Machado, A. A. S. C. Da gênese ao ensino da química verde. *Química Nova* **2011**, *34*, 535. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Farias, L. A.; Fávaro, D. I. T. Vinte anos de química verde: conquistas e desafios. *Química Nova* **2011**, *34*, 1089. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Marques, M. V.; Bisol, T. B.; Sa, M. M. Reações multicomponentes de Biginelli e de Mannich nas aulas de química orgânica experimental. Uma abordagem didática de conceitos da química verde. *Química Nova* **2012**, *35*, 1696. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Machado, A. A. S. C. Importância da logística da via de síntese em Química Verde. *Química Nova* **2011**, *34*, 1291. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Anastas, P. T.; Warner, J.; *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: Oxford, 1998.
- ¹¹ Capello, C.; Fischer, U.; Hungerbuhler, K. What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents. *Green Chemistry* **2007**, *9*, 927. [[CrossRef](#)]
- ¹² Machado, A. A. S. C. Dos primeiros aos segundos doze princípios da Química Verde. *Química Nova* **2012**, *35*, 1250. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Frade, R. F. M.; Afonso, C. A. M. Impact of ionic liquids in environment and humans: An overview. *Human & Experimental Toxicology* **2010**, *29*, 1038. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁴ Jessop, P. G.; Heldebrant, D. J.; Xiaowang, L.; Eckert, C. A.; Liotta, C. L. Green chemistry: reversible nonpolar-to-polar solvent. *Nature* **2005**, *436*, 1102. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁵ Jessop, P. G. Searching for green solvents. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 1391. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Vinci, D.; Donaldson, M.; Hallett, J. P.; John, E. A.; Pollet, P.; Thomas, C. A.; Grilliy, J. D.; Jessop, P. G.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. Piperylene sulfone: a labile and recyclable DMSO substitute. *Chemical Communications* **2007**, *99*, 1427. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁷ Jiang, N.; Vinci, D.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A.; Ragauskas, A. J. Piperylene Sulfone: A recyclable dimethyl sulfoxide substitute for copper-catalyzed aerobic alcohol oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 627. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Kamlet, M. J.; Abboud, J. L. M.; Taft, R. W. An examination of linear solvation energy relationships. *Progress in Physical Organic Chemistry* **1981**, *13*, 485. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Kamlet, M. J.; Abboud, J. L. M.; Taft, R. W. The solvatochromic comparison method. 6. The .pi.* scale of solvent polarities. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 6027. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Abboud, J. L. M.; Kamlet, M. J.; Taft, R. W. Regarding a generalized scale of solvent polarities. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 8325. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Donaldson, M. E.; Mestre, V. L.; Vinci, D.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. Switchable solvents for in-situ acid-catalyzed hydrolysis of β -pinene. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 2542. [[CrossRef](#)]
- ²² Marus, G. A.; Vyhmeister, E.; Pollet, P.; Donaldson, M. E.; Llopis-Mestre, V.; Faltermeier, S.; Roesel, R.; Tribo, M.; Gelbaum, L.; Liotta, C. L. Sustainable and scalable synthesis of piperylene sulfone: A "Volatile" and Recyclable DMSO Substitute. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50*, 23. [[CrossRef](#)]
- ²³ Craig, D. The geometric isomers of piperylene. *Journal of the American Chemical Society* **1943**, *65*, 1006. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Frank, R. L.; Emmick, R. D.; Johnson, R. S. *Cis- and trans-Piperlyenes*^{1,2}. *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 2313. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Fried, J. R.; *Polymer Science and Technology*; Prentice Hall: New Jersey, 1995.