



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de:

Doctora en Química

Título de la tesis:

Diseño de 'Nuevos Materiales Iónicos' sobre la base estructural de Líquidos Iónicos. Síntesis de *Templates iónicas* para 'tareas específicas'.

Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL, (UNL-CONICET))

Autora: Lic. María Belén Martini

Directora de la Tesis: Dra. Claudia Guadalupe Adam

Codirector de la Tesis: Dra. María Virginia Bravo

Jurados de tesis:

Dr. Guillermo Moyna Borthagaray

Dra. Alejandra Suarez

Dr. Marcelo Murguía

- 27 de julio de 2022-

*“Un científico en su laboratorio
no es sólo un técnico:
es también un niño colocado
ante fenómenos naturales
que le impresionan como un cuento de hadas”*

Marie Curie
Química y Física (1867-1934)

Agradecimientos

A Dios por darme la vida. Por darme la perseverancia y voluntad durante este trayecto. Porque sin Él no hubiese llegado a este gran momento.

A mi Directora la Dra. Claudia Adam, por haberme dirigido y formado tanto en el campo de la investigación como en el de docencia. Por tener la idea que le dio origen a esta Tesis y por confiar en mi para llevarla a cabo. Por demostrarme que ante un resultado no tan bueno, siempre hay algo positivo, que hay grises en la ciencia. Gracias! Y a mi Codirectora la Dra. María Virginia Bravo, por acompañarme y ayudarme ante lo que necesitaba durante mi formación.

A todo el grupo de compañeros del Laboratorio de Físicoquímica Orgánica, incluyendo aquellas personas que pasaron por el durante estos años. Gracias por las charlas, las risas y los mates compartidos, por la ayuda y los consejos brindados. Todos aportaron algo para que pueda llevar adelante este trabajo de Tesis.

A mi gran sostén, mi familia: mi Papá, mi Mamá, mis hermanos Rodrigo y Antonella. Los amo con todo mi corazón. Sin ellos no sería nada. Gracias por creer en mí siempre y por enseñarme cuales son las cosas importantes en la vida. Gracias por tanto y por estar siempre!

Al Dr. José Luis Fernández por su colaboración y su buena predisposición en todo momento.

A la Universidad Nacional del Litoral, a la Facultad de Ingeniería Química, al Instituto IQAL (Instituto de Química Aplicada del Litoral) y a CONICET, por el apoyo económico brindado.

A mis amigas y amigos y a todas las personas que conocí a lo largo de todo este camino. Gracias por estar y apoyarme siempre con sus palabras. Por la buena energía, por los ánimos, por los ratos compartidos. Y a todos los que fueron mis alumnos, también gracias. Ellos aprendieron de mí, pero también aprendí de ellos.

Los resultados presentados en esta tesis doctoral dieron origen a las publicaciones y trabajos presentados en congresos que se detallan a continuación:

Publicaciones

- Martini, M.B; Adam, C. G. .Fernandez, J.L Significant effects of the anion on the catalytic behaviour of sulfonic acid-functionalized ionic liquids in transesterification reactions – A combined electrochemical/catalytic study. *Molecular Catalysis*, 2021, 513, 111821.
- Martini, M.B; Fernandez, J.L; Adam, C. G. Insights on the catalytic behaviour of sulfonic acid-functionalized ionic liquids (ILs) in transesterification reactions – voltammetric characterization of sulfonic task-specific ILs with bisulfate anions. *Phys.Chem.Chem.Phys.*,2021, 23, 2731.

Conferencia Electrónica

- Martini, M.B; Bravo, M. V; Adam, C. G Analysis of the relationship between the composition of a bronsted acidic task-specific ionic liquid: 1- (4-sulfonic acid)-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ([bsmim] [HSO₄]), and its behavior on reactive systems. *Chem. Proc.* 2021, 3, 127. <https://doi.org/10.3390/ecsoc-24-08375> MDPI. Basel, Suiza.

Congresos

- XXII Congreso Argentino de Catálisis. “Líquidos iónicos incluidos en una matriz de sílice: Caracterización y aplicación en síntesis orgánica” María Belén Martini, Valeria Palermo, Claudia Adam, Gustavo Romanelli. Marzo 2022- La Plata.
- XXIII Simposio Nacional de Química Orgánica XXIII (SINAQO 2021). Título del trabajo: “Correlación entre la naturaleza del anión y el comportamiento catalítico de líquidos iónicos funcionalizados con ácido sulfónico en reacciones de transesterificación”. María Belén Martini, José Luis Fernández, Claudia Adam. Noviembre 2021- Mendoza.

- XXIII Simposio Nacional de Química Orgánica XXIII (SINAQO 2021). Título del trabajo: "Evaluación del comportamiento de líquidos iónicos diseñados con características ácidos de Brønsted en la deshidratación de fructosa". Rocío Borgia, María Fernanda Plano, María Belén Martini, Claudia Adam. Noviembre 2021- Mendoza.
- XXII Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica. Título del trabajo: Estudios del comportamiento catalítico de líquidos iónicos alquilimidazólicos funcionalizados con ácido sulfónico en reacciones de transesterificación - efecto del anión. José Luis Fernández, Claudia Adam, María Belén Martini. Marzo 2021- Buenos Aires.
- XXII Simposio Nacional de Química Orgánica XXII (SINAQO 2019). Título del trabajo: "Avances en la correlación existente entre la estructura del líquido iónico y su comportamiento químico". María Belén Martini, Celeste Onaindia, María Fernanda Plano, Claudia Adam.
- XXXII Congreso Argentino de Química 2019. Título del trabajo: "Análisis del comportamiento de materiales iónicos diseñados con características ácido de Brønsted sobre reacciones de esterificación". María Belén Martini, María Fernanda Plano, Virginia Bravo, Claudia Della Rosa, Claudia Adam.
- XXI Simposio Nacional de Química Orgánica XXI (SINAQO 2017). 1) Título del trabajo: "Líquidos iónicos diseñados para la catálisis Ácida en procesos orgánicos". María Belén Martini y Claudia Adam. 2) Título del trabajo: "Líquidos iónicos funcionalizados: análisis de sus propiedades específicas". María Belén Martini y Claudia Adam. Noviembre 2017 San Luis.
- III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental: Ambiente y desarrollo. Organizadores UNL. Santa Fe. Título del trabajo: "Nuevos solventes verdes con propiedades dirigidas". María Belén Martini, Claudia Adam. 2017 Santa Fe.
- 4° Taller Argentino de Ciencias del Ambiente (IV TACA- 2016). 1) Título del trabajo: "Líquidos iónicos funcionalizados. Análisis de su comportamiento en sistemas reactivos". María Belén Martini, Claudia Adam. 2) Título del trabajo: Química sustentable. Aplicación de líquidos iónicos al desarrollo de nuevas estrategias sintéticas. Bravo, M. Virginia; Martini, María Belén; Adam, Claudia. Buenos Aires 2016

Índice

Resumen	9
Acrónimos	12
Objetivos	15
Objetivo general.....	16
Objetivos específicos.....	16
Capítulo I: Introducción	17
El surgimiento de un nuevo concepto....	18
Los Líquidos Iónicos, algo más que un solvente.....	20
Síntesis de LIs.....	24
La pureza de los LIs.....	28
Líquidos iónicos para tarea específica (TSILs).....	29
Aplicaciones.....	31
Bibliografía.....	34
Capítulo II: Metodología	37
2.1. Materiales y reactivos químicos.....	38
2.1.1. Síntesis del 1-butil imidazol (bim).....	38
2.2. Síntesis de LIs.....	40
2.2.1. Bromuro de 1-butil-3-metil imidazolio: [bmim]Br.....	40
2.2.2. Síntesis de cloruro de 1-butil-3-metil imidazolio: [bmim]Cl.....	41
2.3. Caracterización de los TSILs y LIs caracterizados por ¹ H RMN y FT-IR.....	42
2.4. Caracterización y experimentos por Voltametría Cíclica (VC).....	42
2.5. Experimentos por espectroscopia Uv-visible.....	43
2.6. Sistemas reactivos.....	45
2.6.1. Reacción de benzoxantonas.....	45
2.6.2. Reacción de Biginelli.....	45
2.6.3. Reacciones de esterificación.....	46
2.6.4. Reacción de Pechmann.....	46
2.7. Reacción de Claisen- Schmidt.....	47
2.8. Preparación de los materiales por inclusión líquidos iónicos en sílice.....	47
Bibliografía.....	49
Capítulo III: Síntesis y Purificación de los TSILs y sus precursores	51

3.1. Búsqueda bibliográfica sobre síntesis de TSILs.....	52
3.2. Síntesis de los TSILs	57
3.2.1. Etapa 1: Síntesis de los zwitteriones Precusores (4-(1-metil Imidazolio -3-yl)-1-butano sulfonato (Zbsmim) y (4-(1- Imidazolio-1-yl)-1-butano sulfonato (ZbsHim)).....	57
3.2.2. Etapa 2: Síntesis de los TSILs con contraión bisulfato: bisulfato de 1-(4-ác. sulfonilo) butil-3-metilimidazolio ([bsmim]HSO ₄) y bisulfato de 1-(4-ác. sulfonilo) butil imidazolio ([bsHim]HSO ₄).....	59
3.2.3. Etapa 2: Síntesis de los TSILs con contraión cloruro: cloruro de 1-(4-ác. sulfonilo) butil-3-metil imidazolio ([bsmim]Cl) y cloruro de 1-(4-ác. sulfonilo) butil imidazolio ([bsHim]Cl).....	61
3.3. Síntesis de los LIs precursores de los TSILs con base imidazólica.....	63
3.3.1. Síntesis de bisulfato de 1-butil-3-metil imidazolio ([bmim]HSO ₄)	63
3.3.2. Síntesis de bisulfato de 1-butylimidazolio ([bHim]HSO ₄)	65
3.3.3. Síntesis de cloruro del LI 1-butil imidazolio ([bHim]Cl).....	66
Conclusiones Parciales	68
Bibliografía.....	69
Capítulo IV: Caracterización por Voltametría Cíclica	70
4.1. Introducción.....	71
4.2. Análisis de los LIs y TSILs con contraión bisulfato.....	73
4.2.1. Análisis voltamétrico de [bmim]Br y [bmim]HSO ₄	73
4.2.2. Análisis voltamétrico de [bsmim]HSO ₄	78
4.2.3. Análisis voltamétrico de [bHim]HSO ₄	84
4.2.4. Análisis voltamétrico de [bsHim]HSO ₄	85
4.3. Análisis de los LIs y TSILs con contraión cloruro	88
4.3.1. Análisis voltamétrico de [bmim]Cl vs. [bmim]Br	88
4.3.2. Análisis voltamétrico de [bsmim]Cl vs [bsHim]Cl.....	90
Conclusiones parciales.....	98
Bibliografía.....	100
Capítulo V: Aplicaciones en sistemas reactivos	102
5.1. Introducción.....	103
5.2. Comportamiento como catalizador	104
5.2.1. Reacción modelo: Transesterificación en TSIL/LIs con contraión bisulfato ..	104

5.2.2. Reacción modelo: Transesterificación en TSIL/LIs con contraión cloruro.....	116
5.2.3. Comparación de resultados entre TSILs y LIs con contraiones bisulfato y cloruro.....	120
5.3. Comportamiento como solvente y catalizador.....	122
5.3.1. <i>Reacción de obtención de benzoxantonas</i>	122
5.3.2. <i>Reacción multicomponente de Biginelli</i>	124
5.3.3. <i>Reacción de condensación de Pechmann: Obtención de cumarinas</i>	126
5.3.4. <i>Reacción de condensación de Claisen-Smith (síntesis de chalconas)</i>	128
5.4. Comportamiento como catalizador: Reacción de esterificación a Macroescala...	130
Conclusiones parciales.....	139
Bibliografía.....	141
Capítulo VI: Preparación de TSILs/ LIs soportados en sílice	146
6.1. Introducción.....	147
6.2. Síntesis de los LIs soportados en sílica gel por el método de sol-gel.....	149
6.3. Caracterización de los materiales iónicos	150
6.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	150
6.3.2. Resultados de difracción por rayos X (DRX)	152
6.3.3. Resultados espectroscopia infrarroja (FT-IR)	153
6.3.4. Resultados propiedades texturales.....	154
6.3.5. Resultados titulación potenciométrica.....	158
6.4. Ensayos catalíticos con los LIs soportados.....	160
6.5. Conclusiones parciales	162
Bibliografía.....	163
Conclusiones	164
Perspectivas a futuro	169
Anexos	171

Resumen

Los líquidos iónicos (LIs) surgen inicialmente como una alternativa a los solventes moleculares, están compuestos por cationes y aniones orgánicos, por lo que con solo intercambiar los iones que componen este material es posible cambiar las propiedades físicas y químicas del LIs. Como resultado, esta capacidad hace que estos materiales sean extremadamente versátiles modelando sus propiedades. Debido a que los LIs a menudo exhiben presiones de vapor extremadamente bajas, son resistentes a altas temperaturas y pueden reciclarse, han tomado la denominación de “solventes verdes”. En este trabajo de Tesis Doctoral se plantea optimizar la síntesis de una línea nueva de LIs, estos LIs surgen de decorar la estructura base catiónica (*N*-butilimidazol y *N,N*-metilbutilimidazol) con un grupo funcional que permita la obtención de LIs con propiedades ‘dirigidas’ hacia una acción específica dentro de un proceso reactivo y, el análisis de su versatilidad de acción son algunas de las premisas de esta tesis. Esta nueva línea de ‘LIs funcionalizados’ o materiales iónicos funcionalizados identificados en la literatura como TSILs permiten la posibilidad de reemplazar solventes contaminantes y peligrosos por materiales que presenten una acción dual como solvente y catalizador ácido. El grupo funcional seleccionado es el grupo sulfónico, con el objeto de otorgarle al LIs propiedades ácido de Brønsted. Se pusieron a punto la síntesis de cuatro TSILs y sus cuatro LIs análogos sin este grupo funcional. Si bien la síntesis de los TSILs resulta simple desde un punto de vista del diseño, obtenerlos con calidad espectroscópica no resultó sencillo. Se sintetizaron el bisulfato de 1-(4-ácido sulfónico)-butil-3-metilimidazolio ([bsmim]HSO₄), bisulfato de 1-(4-ácido sulfónico)-butil-imidazolio ([bsHim]HSO₄), cloruro de 1-(4-ácido sulfónico)-butil-3-metilimidazolio ([bsmim]Cl), cloruro de 1-(4-ácido sulfónico)-butil-imidazolio ([bsHim]Cl). Además, la síntesis de los LIs [bmim]HSO₄, [bmim]Cl, [bHim]Cl, [bHim]HSO₄ análogos sin la presencia del grupo funcional también fue puesta a punto.

Es reconocido que el cambio en la estructura de estos líquidos modifica las propiedades de los mismos por lo que, en algunos casos es imposible el simple análisis comparativo en el comportamiento de estos materiales. Por ejemplo, todos los LIs sintetizados fueron solubles en agua, pero la solubilidad en solventes moleculares es limitada y variable. Esta característica puede ser buena desde el punto de vista químico, o limitante a la hora de analizar y comparar las propiedades microscópicas de los mismos o seleccionar un sistema reactivo para su estudio.

Si bien la optimización de las técnicas de síntesis y purificación fue evaluada por FT-IR y ¹HMRN fue necesario la búsqueda de una técnica que nos permita asegurar una calidad constante en estos materiales. La etapa de purificación fue seguida por

espectroscopia UV-vis.

Dada su sensibilidad, la técnica de voltametría cíclica nos permitió profundizar en el estudio de la composición real de estos líquidos. La detección de las especies electroactivas presentes tanto en los TSILs como y en sus LIs análogos sin grupo funcional nos permite comprender el mecanismo de la performance de estos materiales. A partir de estos resultados se pudo ajustar tiempos de reacción y pasos de purificación, además de la detección de agua. Pudimos comprender que la composición real de estos TSILs es dependiente en algunos casos del equilibrio de autoprotólisis que se plantea entre las especies precursoras del LIs y el par iónico, es decir el TSILs/LIs. Además, este equilibrio es dependiente del método de síntesis incluso de la absorción o no de agua. La combinación particular de iones y especies neutras naturales en estos materiales determinan finalmente las propiedades de los mismos. Por lo que, su desempeño en una aplicación en particular está influenciado por todas las interacciones que se establecen dentro del sistema reactivo e incluso pueden modificar el equilibrio de autoprotólisis y, consecuentemente la composición real del TSIL/LIs. Esto último genera contribuciones en este campo de investigación ya que permiten relacionar su comportamiento químico con el cambio estructural realizado en el LI, y así poder sentar bases para el diseño de 'materiales inteligentes'.

Las propiedades catalíticas de estos TSILs fueron evaluadas en una reacción con este requerimiento (la catálisis ácida) tal como, la transesterificación del *p*-nitrofenil acetato (PNFA) con metanol. Esta reacción fue monitoreada por espectroscopia UV-vis, observándose en particular que los TSILs con bases catiónicas decoradas con el grupo SO₃H resultan excelentes catalizadores ácidos, pero la actividad intrínseca depende en gran medida del contraión. Por ejemplo, la actividad catalítica de los TSILs con bisulfato está directamente asociado al ácido sulfúrico libre contenido dentro del mismo. Sin embargo, en condiciones de bajo contenido de ácido libre, los protones que se almacenan en los grupos del ácido sulfónico que constituyen la red del LI funcionalizado pueden ser entregados a través del equilibrio de autoprotólisis inverso, manteniendo así una actividad catalítica aceptable.

La acción de los TSILs como solvente y catalizador fue analizada para diferentes reacciones enmarcadas dentro de los principios de la Química Verde y para esto se trabajó en condiciones de temperaturas moderadas y libre de solventes moleculares. Se testearon en las reacciones síntesis de benzoxantonas, Biginelli, Pechmann y Claisen-Schmidt. La reacción de esterificación fue seleccionada para testear el comportamiento del TSIL como catalizador, pero en condiciones de macroescala respecto a la de transesterificación. En esta última se varió las características estructurales del ácido y

alcohol obteniendo muy buenos rendimientos, notando a diferencia del catalizador inorgánico (ácido sulfúrico), una cierta independencia respecto a la estructura tanto del alcohol como del ácido orgánico involucrado.

Adicionalmente, dentro de las aplicaciones a estudiar, los TSILs sintetizados se soportaron sobre sílica por el método de sol-gel (TSILs@S) y se caracterizaron por diferentes técnicas como TEM, IR, superficie BET, DRX. Estos sólidos se aplicaron en reacciones de esterificación tomadas como modelos. Los resultados muestran rendimientos muy buenos y prometedores a nivel industrial.

Finalmente, esta tesis permitió avanzar en el conocimiento sobre una nueva línea de TSIL/LIs, diseñando metodologías de síntesis con un seguimiento 'online' del proceso. Además, tanto los TSILs como los TSILs@S pueden ser usados como 'templates' para la síntesis de ésteres con muy buenos resultados.

Acrónimos

LI	liquido iónico
NO ₃ ⁻	anión nitrato
BF ₄ ⁻	anión tetrafluorborato
CH ₃ COO ⁻	anión acetato
PF ₆ ⁻	anión hexafluorofosfato
SO ₃ H ⁻	grupo ácido sulfónico
NH ₂ ⁻	grupo amino
CO ₂	dióxido de carbono
OH ⁻	grupo oxhidrilo
Al ₂ Cl ₁₇ ⁻	anión heptaclorodialuminato
OR ⁻	grupo éter
SH ⁻	grupo tiol
HSO ₄ ⁻	anión bisulfato
HBD	hydrogen bond donor (donor de puentes de hidrógeno)
PILs	protic ionic liquids (líquidos iónicos próticos)
AILs	aprotic ionic liquids (líquidos iónicos apróticos)
ZI	zwitterión
TSIL	task specific ionic liquid
[emim]	1-etil-3-metil-imidazolio
Zbsmim	4-(1-metil Imidazolio-3-yl)-1-butano sulfonato
ZbsHim	4-(1- Imidazolio-1-yl)-1-butano sulfonato
Him	imidazol
Mim	metil imidazol
MeOH	metanol

TLC	placas cromatográficas de silica gel
AcEt	acetato de etilo
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico
HCl	ácido clorhídrico
HNO ₃	ácido nítrico
HBF ₄	ácido fluorobórico
HPF ₆	ácido hexafluorofosfórico
CuCl ₂	cloruro de cobre (II)
SnCl ₂	cloruro de estaño (II)
FeCl ₃	cloruro de hierro (III)
AlCl ₃	cloruro de aluminio (III)
AgNO ₃	nitrate de plata
Ag ₂ (SO ₄)	sulfato de plata
[bsmim]HSO ₄	bisulfato de 1-(4-ác. sulfonilo) butil-3-metil imidazolio
[bsHim]HSO ₄	bisulfato de 1-(4-ác. sulfonilo) butil imidazolio
[bsmim]Cl	cloruro de 1-(4-ác. sulfonilo) butil-3-metil imidazolio
[bsHim]Cl	cloruro de 1-(4-ác. sulfonilo) butil imidazolio
[bmim]HSO ₄	bisulfato de 1-butil-3-metil imidazolio
[bmim]Br	bromuro de 1-butil-3-metil imidazolio
NaHSO ₄	bisulfato de sodio
[bmim]Cl	cloruro de 1-butil-3-metil imidazolio
bim	1-butil imidazolio
[bHim]HSO ₄	bisulfato de 1-butil imidazolio
[bHim]Cl	cloruro de 1-butil imidazolio
NaHSO ₄ .H ₂ O	bisulfato de sodio hidratado
NaBr	bromuro de sodio

VC	voltograma cíclico
ME	micro electrodo
E	potencial
V	voltaje

The background features abstract green shapes in the top and bottom corners, with yellow and teal dots scattered throughout. The word "OBJETIVOS" is centered in a dark blue, serif font.

OBJETIVOS

Objetivo general:

El objetivo general de esta tesis es diseñar LIs que se comporten como '*Materiales Inteligentes*' dentro de un sistema fisicoquímico desarrollando tareas específicas previamente ideadas. Se pretende generar conocimientos científicos que permitan al químico y/o tecnólogo entender el comportamiento de estos LIs diseñados para desarrollar la selección criteriosa de los mismos y apuntar al diseño de estrategias sintéticas dentro de los principios de la Química Verde.

Objetivos específicos:

- ✓ Decorar químicamente la estructura base imidazólica y *N*-metil imidazólica con un grupo funcional sulfónico. Diseñar TSILs funcionalizados en la estructura catiónica del tipo 1-(4-ácido sulfónico) butil-3-metilimidazolio.
- ✓ Realizar cambios mínimos (*tailoring*) en la estructura química-base que permitan obtener una amplia variedad de TSILs/LIs abarcando LIs próticos y apróticos y así entender el efecto de los mismos sobre sus propiedades.
- ✓ Variar el contraión en busca de un comportamiento específico emanado de la combinación catión-anión.
- ✓ Caracterizar los TSILs/LIs emergentes por métodos *espectroscópicos* tales como: Uv-vis; FT-IR y ¹HMRN.
- ✓ Analizar y caracterizar el comportamiento electroquímico de estos TSIL/LIs. (voltametría cíclica).
- ✓ Correlacionar los resultados voltamétricos con el comportamiento observado en distintos sistemas reactivos seleccionados.
- ✓ Relacionar las propiedades de estos TSIL/LIs con su respuesta sobre la velocidad de una reacción tomada como modelo.
- ✓ Analizar la influencia de los TSILs y LIs sobre reacciones "verdes" tales como multicomponentes, síntesis de benzoxantonas, Pechmann, etc.
- ✓ Relacionar los resultados obtenidos con la estructura de los TSILs/LIs diseñados.
- ✓ Soportar en sílica los LIs sintetizados y caracterizar estos materiales por técnicas como IR, TEM, DRX.
- ✓ Aplicar los LIs soportados sobre sistemas reactivos.
- ✓ Analizar el conjunto de los resultados.



CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El surgimiento de un nuevo concepto....

En los últimos años, la contaminación ambiental se ha convertido en un problema que trasciende las fronteras de un país en particular, resultando así un problema mundial. La preservación de nuestro planeta pasó a ser el objetivo primordial de la ciencia, y dentro de ella la Química juega un rol fundamental. Si bien la Química ha llevado consigo la etiqueta de ser uno de los mayores contribuyentes a la contaminación, el cambio no solo depende de nosotros, dado que el desarrollo económico, tecnológico e incluso la sociedad de consumo actual, y todos en su conjunto, han colaborado al proceso de contaminación. De continuar en este ritmo, todas nuestras acciones se convertirán en un futuro en nuestras mayores barreras para el desarrollo.

En 1987 surge el concepto de *desarrollo sostenible* (World Commission on Environmental and Development. "Our Common Future". Oxford University Press. 1987): *"El desarrollo sostenible es aquel que satisface las necesidades actuales sin poner en peligro la capacidad de las generaciones futuras de satisfacer sus propias necesidades, lo que incorpora dos conceptos clave: el concepto de "necesidades", en particular las necesidades esenciales de los más pobres del mundo, a los que debe concederse la mayor prioridad, y la idea de limitaciones impuestas por el estado de la tecnología y la organización social sobre la capacidad del medio ambiente para satisfacer las necesidades presentes y futuras"*. Evidentemente, para lograr esto el cambio debe ser general, proponiendo un nuevo modelo de desarrollo que suponga el progreso humano sostenido no solamente en unos pocos lugares durante poco tiempo, sino para todo el planeta en un futuro lejano.

Los primeros indicios de cambio en la Química fueron con el surgimiento de la Química Verde (QV) en los años 90, término incorporado por los profesores P. Anastas y J.C. Warner en el libro "Green chemistry: Theory and Practice" [1].

La QV se suele definir como la aplicación de la ciencia y la manufactura química de manera sustentable, segura, no contaminante, consumidora de cantidades mínimas de materia y energía y productora de poco o ningún material de desecho. Así pues, la Química y la Ingeniería Química se pueden considerar verdes cuando modifican o rediseñan totalmente procesos y productos químicos con el objetivo de minimizar los residuos y el uso o generación de materiales potencialmente peligrosos. Esta nueva filosofía trata de prevenir la contaminación al ofrecer alternativas de mayor compatibilidad ambiental. La QV definida así es una química que resulta de la combinación entre la Química, la Toxicología, las Ciencias Ambientales y las Ciencias Sociales, por lo que no es una disciplina en sí misma sino que necesita generar conocimiento a partir de otras ciencias.

En su libro, Anastas y Warner desarrollaron 12 principios de la QV [2]. Estos son la clave para conseguir la sustentabilidad, y hasta el momento se aplican en el desarrollo de una amplia gama de productos y procesos con el objetivo de minimizar los riesgos a la salud y del medio ambiente, reducir la generación de desechos y prevenir la contaminación. Resumidamente podemos citar:

1) *Prevención*: Es preferible evitar la producción de un residuo que reciclarlo, tratarlo o disponer de él una vez que se haya formado.

2) *Economía de átomos*: Los métodos de síntesis deberán diseñarse de manera que se incorporen al máximo todos los reactivos empleados en el producto final, minimizando la formación de subproductos, lo que favorece también al principio N° 1.

3) *Síntesis química menos peligrosa*: Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán ser diseñadas para emplear y producir sustancias que tengan poco o ninguna toxicidad, tanto para la salud del ser humano como para el medio ambiente.

4) *Diseñar productos químicos más seguros*: Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan la eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.

5) *Solventes y auxiliares más seguros*: Se evitará, en lo posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles (solventes, reactivos para llevar a cabo separaciones, etc.) y en el caso de que se utilicen, que sean lo más inocuos posible.

6) *Diseño para la eficiencia energética*: Los requerimientos energéticos de los procesos químicos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, y deberían minimizarse. Si es posible, los métodos sintéticos deberán llevarse a cabo a temperatura y presión atmosférica.

7) *Uso de materias primas renovables*: Las materias primas deberían ser preferiblemente renovables en vez de agotables, siempre que sean técnica y económicamente viables.

8) *Reducción de derivados*: Se minimizará o evitará en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos), debido a que se requieren reactivos adicionales, y por lo tanto se pueden generar más residuos.

9) *Catálisis*: Se emplearán catalizadores (lo más selectivos), reutilizables en lo posible, en lugar de reactivos estequiométricos.

10) *Diseño para la degradación*: Los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente, si no que se degraden a productos inocuos.

11) *Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación*: Las metodologías analíticas serán desarrolladas para permitir el monitoreo y control en tiempo real de los procesos, previo a la formación de productos secundarios peligrosos.

12) *Una química más segura para la prevención de accidentes*: Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

Los 12 principios de Anastas fueron el puntapié para dar inicio a una concientización ambiental global a nivel científico y tecnológico que instaura el pensamiento de cambio. Y en este sentido la fuerza impulsora del cambio somos nosotros, los químicos. El sentido del cambio abarca desde el diseño y búsqueda de nuevas tecnologías mucho más limpias y económicamente rentables basadas en la prevención, hasta la necesidad de un cambio de hábitos y de consumo en la sociedad. Sugerir nuevos productos que se enmarquen dentro de la QV salvaguardando el medio en el que se vive resulta un compromiso creciente y constante.

Los Líquidos Iónicos, algo más que un solvente...

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los principios de la QV propone reducir y/o reemplazar el uso de solventes y/o sustancias auxiliares usados en procesos químicos por alternativas más limpias, por lo que la búsqueda de opciones más satisfactorias resulta de gran interés. En los últimos años, los químicos han asumido la responsabilidad de sustituir los solventes orgánicos volátiles, inflamables y tóxicos utilizados tradicionalmente en la industria, por otros considerados “más verdes”. Este cambio requiere el desarrollo de nuevas tecnologías y procesos más respetuosos y benignos que minimicen el impacto ambiental.

Los líquidos iónicos (LIs) surgen como una alternativa a los solventes moleculares [3-4], y desde la propuesta del primer LI hecha por Walden en 1914 hasta ahora [5], los LIs han evolucionado enormemente, no solo por la gran variedad de estructuras propuestas, sino por la gran extensión en sus aplicaciones. Incluso según sea la investigación en esta temática pueden ser considerados solventes, solventes-catalizadores, o nuevos materiales iónicos. Una definición bastante ambigua es la de sales orgánicas con temperatura de fusión por debajo de 100°C, que da cuenta de su naturaleza iónica y del estado en que se pueden encontrar según sea la temperatura de uso. La principal característica que diferencia a los solventes iónicos de las sales fundidas, es el amplio margen de temperaturas en el que los LIs se encuentran en estado líquido en comparación con las sales tradicionales. El punto de fusión depende

principalmente de la simetría catión-anión. Al aumentar el tamaño del anión y del catión disminuye el punto de fusión. Del mismo modo un incremento en la simetría de los iones, supone un aumento en el punto de fusión ya que permite un mayor empaquetamiento de los mismos. En el caso de los cationes de base imidazólica con sustituyentes alquilo, un incremento en la longitud de la cadena del mismo da lugar a una menor simetría, lo que refleja en un menor punto de fusión por cuestiones de empaquetamiento [6-9].

Los LIs han sido ampliamente estudiados, utilizados y reconocidos como alternativas prometedoras para diversas aplicaciones, algunas de ellas con alto potencial industrial. Poseen propiedades particulares que los diferencian de los solventes moleculares, las que le dieron el mote de “Solventes verdes” (Green Solvent), tales como: baja presión de vapor (mejor manipulación y más seguros), amplio intervalo de estabilidad térmica (depende de la naturaleza de los iones que conforman la estructura del LI), estabilidad química (son compuestos no inflamables y químicamente inertes), algunos poseen densidad superior a la del agua, amplia ventana electroquímica (gran estabilidad a la oxidación / reducción) y buena conductividad eléctrica, elevado poder de solubilidad para una amplia gama de solutos, posibilidad de reciclado y viscosidad elevada.

Los LIs están compuestos por cationes orgánicos y aniones orgánicos/ inorgánicos; las posibilidades de combinación son infinitas, y como consecuencia de esto las propiedades resultantes pueden modularse o modificarse según las necesidades del químico o del proceso, adquiriendo la denominación de “*solventes de diseño*”. Todos los años se presentan nuevos LIs con propiedades diseñadas, moduladas o pensadas previamente para cumplir una determinada función, de acuerdo a las demandas u objetivos buscados en relación a un sistema reaccionante dado, o como medios de reacción, o como catalizadores en síntesis verdes, o como electrolitos. No solo son medios prometedores viables para síntesis potencialmente “*verdes*”, sino que han demostrado ser útiles en diversas aplicaciones únicas, y denominarlos así, hacen que sean materiales con importantes propiedades químicas y físicas.

Los LIs más comunes y estudiados suelen ser de base catiónica imidazolio, amonio o piridinio, combinados con una gran variedad de aniones inorgánicos (Fig. 1.1).

Catión	Estructura	Anión	Estructura
1-alquil-3-metilimidazolio		Hexafluorofosfato	
1-alquil-2, 3-dimetilimidazolio		Tetrafluoroborato	
1-alquil-1-metilpiridinio		Acetato	
Tetralquilfosfonio		Cloruro / bromuro / yoduro	Cl^- , Br^- , I^-
Tetralquilamonio		Maleato de hidrógeno	
Trialquilsulfonio		Trifluoroacetato	
		AlCl_4^-	

Fig. 1.1: Algunos de los cationes y aniones empleados en la síntesis de LIs.

La combinación cation-anión genera un LI con propiedades únicas, y en esta dirección diversos estudios indican que la estabilidad térmica y miscibilidad dependen principalmente del anión [9-11], mientras que propiedades como la viscosidad, tensión superficial y densidad dependen en la longitud de la cadena alquílica sobre el catión y su forma o simetría. La elección del anión determina en gran medida la relación de los LIs con las moléculas de disolventes en el caso de formar sistemas de dos fases o con el resto de reactivos. Por ejemplo, los LIs con contraión $\text{NO}_3^-/\text{BF}_4^-$ son completamente miscibles en agua, parcialmente miscibles con contraión CH_3COO^- y completamente inmiscibles con PF_6^- . Estos comportamientos tan radicales están a su vez relacionados con la estructura química del catión, por lo que, largas cadenas alquílicas en el catión limitan la solubilidad en agua del LI y los contraiones que generalmente son solubles en agua pasan a ser insolubles.

También pueden clasificarse en base en su capacidad donora de enlace de hidrógeno (HBD), dividiéndolos en LIs próticos (PILs), aquellos que poseen un protón

disponible para interactuar vía enlace de H, y apróticos (AILs), aquellos que no tienen esta habilidad como HBD [12-13]. En los LIs, los cationes y los aniones se mueven de forma independiente bajo la influencia no solo de las fuerzas electrostáticas sino también de los enlaces de hidrógeno y las fuerzas de dispersión de otros iones. Hay muchas posibilidades de intercambiar pares de iones en tales LIs. Por otro lado, los zwitteriones (ZI) refieren a un par de iones donde el catión y el anión están unidos covalentemente, y se mantienen a pesar de interacciones con otros iones. Esta es una gran diferencia entre los ZIs y los LIs (Fig. 1.2).

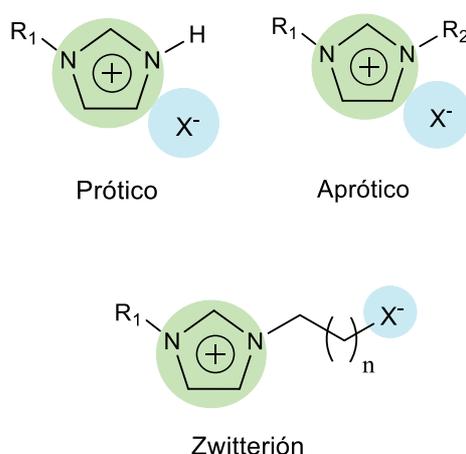


Fig. 1.2: LIs imidazólicos próticos, apróticos, y zwitteriónicos

Históricamente, se pensó que los LIs se encontraban dentro de la categoría tradicional de líquidos moleculares como homogéneos y esencialmente sistemas irregulares [14]. La mayoría de los investigadores consideraban que la estructura bulk del LI era similar a una solución de sal altamente concentrada o una sal fundida. Recientemente, los modelos utilizados para describir los LIs han sugerido cada vez más que son solventes estructurados, de escala de longitud supramolecular (pares de iones, grupos de iones) a longitud mesoscópica (redes de puentes de H, micelas y morfologías bicontinuas). Comprender esta estructura es clave para desentrañar sus complejos procesos físicos, químicos y conducta dinámica [12].

Uno de los modelos propuestos plantea pares de iones y es el más simple para representar a los LIs. Debido a que los LIs representan una solución iónica infinitamente concentrada o sin solvente, se esperarían pares de iones estrechos (o íntimos/de contacto) en este modelo. El modelo de red de enlaces de H postula una interacción entre los sitios dadores y aceptores de protones que presentan los iones que conforman

el LI, y debido a esta interacción los iones se encuentran formando una red de puentes de H parecida al agua. El agrupamiento de moléculas en una fase líquida está asociado con las propiedades del sistema (capacidad de calor, expansividad y compresibilidad) como así también, fenómenos críticos. También se ha descrito la estructura bulk de los LIs como una población (neutra o cargada) de clusters o agregados de iones. Kennedy y Drummond propusieron que la mayor parte de los PILs se componen de clusters de iones cargados [15]. Dupont, postuló que los LIs forman una estructura supramolecular o cluster para mantener una red 3D de puentes de H [16]. Por otro lado, el modelo de nanoestructuras autoensabladas considera que el anión atrae los cationes tales que las cabezas imidazólicas solvaten la carga negativa y las cadenas alquílicas sean expulsadas hacia el exterior, produciendo agregados dinámicos casi esféricos con un interior polar y exterior apolar [17]. La presencia de vacíos o cavidades entre las moléculas a menudo se ha asociado con la microheterogeneidad del sistema, de este modo, se generan zonas dentro del líquido con características polares y apolares que coexisten en el LI. Las dimensiones del vacío aumentan con la longitud de la cadena alquílica (Fig. 1.3).

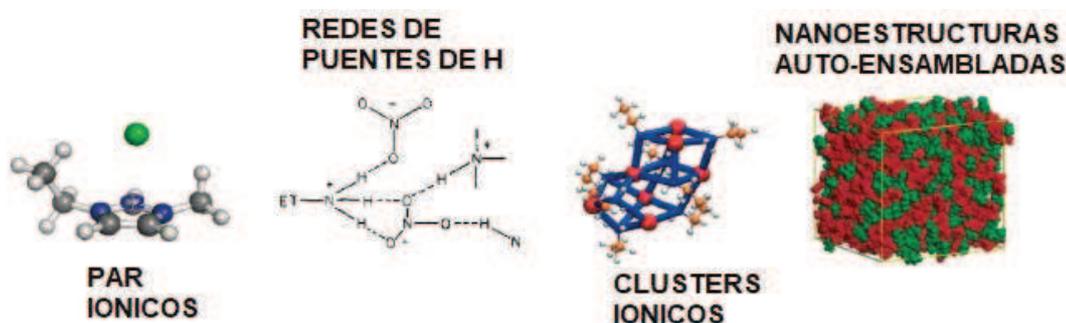


Fig.1.3: Diferentes modelos propuestos para la estructura bulk de los LIs.

Síntesis de LIs

Desde un punto de vista sintético, la síntesis de LIs suele ser simple, consta generalmente de dos pasos: la formación del catión y el intercambio del anión si es necesario. Muchos LIs se obtienen directamente cuando se genera el catión, pero en

ocasiones cuando se quiere es posible variar el anión. Se pueden dividir en dos grandes grupos a) Formación del catión, y b) Intercambio del anión [18].

a) *Formación del catión*

- i) Reacciones de cuaternización de aminas por un haloalcano
- ii) Protonación de aminas por un ácido

b) *Intercambio del anión*

- i) Neutralización ácido-base
- ii) Reacción de Metátesis

a) i) Reacciones de cuaternización:

La síntesis de LIs por cuaternización de una amina, fosfina o sulfuro, normalmente se lleva a cabo con el empleo de un haloalcano (Fig. 1.4). Las cadenas laterales se introducen sobre los heteroátomos para conformar el catión, y pueden ser de diferente complejidad.



Fig.1.4: Ejemplo de reacción de cuaternización.

En general, la reacción se lleva a cabo usando cloro, bromo o yodoalcanos. Cuanto mayor es el haluro, resulta ser un mejor grupo saliente y se requieren por lo tanto condiciones suaves de reacción. En cuanto a las cadenas alquílicas, hacen decrecer la reactividad cuanto mayor es su longitud. La cuaternización es un proceso sencillo a una determinada temperatura. Por lo general, las sales obtenidas tras este proceso suelen ser sólidas a temperatura ambiente. El requerimiento más importante es que la mezcla de reacción se mantenga libre de humedad, ya que los productos de reacción son a menudo muy higroscópicos, especialmente cuando los sustituyentes alquílicos son de cadena corta. Cuando el proceso de síntesis finaliza, comienza el proceso de purificación que normalmente involucra lavados con un solvente molecular inerte e

inmiscible en el LIs para la eliminación de exceso de reactivos. Finalmente, un tratamiento en bomba de vacío al producto final para eliminar las trazas de agua.

a) ii) Protonación de aminas

Los llamados líquidos iónicos próticos o PILs están formados por la transferencia de protones a partir de un ácido de Brønsted a una base de Brønsted de acuerdo al esquema de síntesis presentado en la Fig. 1.5, los cuales tienen la capacidad de promover enlaces de hidrógeno [12].



Fig.1.5: Formación de un PIL (nitrato de etil amonio (NEA)) a través de la transferencia protónica de un ácido de Brønsted (ácido nítrico) a una base de Brønsted (amina).

La formación del catión se suele llevar a cabo mediante protonación de la molécula (base de Brønsted) que constituirá la parte catiónica del LI con un ácido que cede su carga aniónica como anión del LI así formado. Los ácidos más empleados para este caso son el ácido clorhídrico (HCl), nítrico (HNO₃), tetrafluorobórico (HBF₄) o el hexafluorofosforico (HPF₆). Los PILs suelen tener características distintivas con respecto a los AILs, ya que, al tener un protón disponible, poseen presión de vapor generalmente no despreciable, y algunos son medios destilables [13], donde su punto de ebullición se produce a una temperatura inferior a la descomposición. El proceso de transferencia de protones se puede mejorar mediante el uso de ácidos y/o bases más fuertes, por lo tanto, lleva a una mayor fuerza de conducción para la transferencia de protones.

b) *Reacciones de intercambio aniónico:*

En algunos casos es requerido un anión diferente al obtenido a partir del haloalcano correspondiente, por lo que se requiere realizar un intercambio por otro anión. Se han desarrollado dos vías de intercambio, una implica la reacción directa entre el LI original formado con un haloalcano con ácidos de Lewis, y la otra supone la formación de nuevos LIs vía metatesis del anión.

i) Neutralización /Reacción con ácidos de Lewis:

Fue la vía más utilizada en el desarrollo de los primeros LIs [18]. En general es una reacción entre una sal de haluro cuaternaria y un ácido de Lewis (CuCl, SnCl₂, FeCl₃). (Fig.1.6).

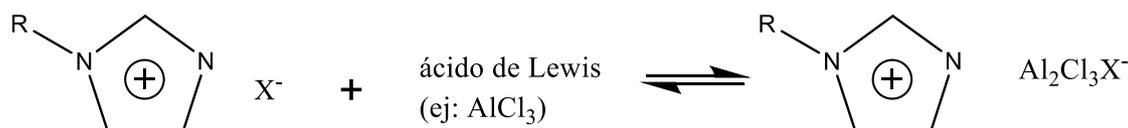


Fig.1.6: Ejemplo de reacción de intercambio aniónico vía reacción con ácido de Lewis

ii) Metátesis de aniones:

Implica el intercambio del anión con el que se llevó a cabo la cuaternización (por lo general un haluro) por otro de mayor interés, mediante el empleo de distintas sales. Los primeros experimentos se hicieron con sales de plata como por ejemplo Ag (NO₃), Ag₂(SO₄), etc. (Fig.1.7). Pero el uso de estas sales presenta la desventaja del costo de las mismas o los residuos generados. Pocos años después comenzaron a surgir diversidad de uso de sales que permitieron obtener LIs con alta pureza y estabilidad.

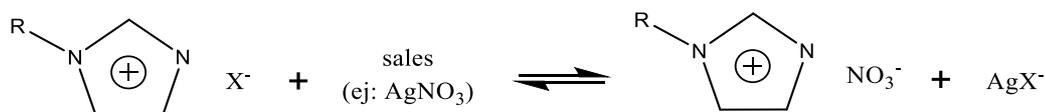


Fig.1.7: Ejemplo de metátesis de aniones

Resulta interesante notar que los AILs no comparten una característica estructural común al igual que los PILs, estos pueden abarcar una amplia gama de estructuras de aniones y cationes químicos. En la mayoría de casos, se obtiene un disolvente que es térmicamente y electroquímicamente más estable que el correspondiente PILs [19-20].

Usualmente, existen dos etapas en la síntesis de AILs: la formación del catión y la reacción de intercambio iónico.

La pureza de los LIs

En general la síntesis de los LIs resulta ser sencilla, pero obtenerlos con calidad espectroscópica resulta una tarea muchas veces tediosa. Además, no es recomendable extender el comportamiento observado en un LI a otros con características similares e incluso dentro de una misma familia.

La pureza requerida de cualquier solvente varía con su aplicación. En muchos casos la pureza del LI no es importante. Sin embargo, en aplicaciones tales como biología, electroquímica, catálisis, transferencia de electrones y espectroscopia, la mayor pureza posible es deseable y necesaria. Los LIs que se pueden comprar actualmente y los que se preparan usando los procedimientos sintéticos encontrados en la literatura no son particularmente de alta calidad.

La presencia de color en materiales incoloros es una clara indicación de impurezas (Fig. 1.8). Es probable, por lo tanto, que algunos trabajos publicados aproximadamente hasta el año 2000, presenten datos discrepantes dado que fueron obtenidos del empleo de LIs impuros por lo que muchas conclusiones arribadas no son fiables y se encuentren en revisión. Por ejemplo, se han descrito LIs con base imidazólica que poseen una fluorescencia inherente [21], pero esto no es así. Además, algunas fuentes comerciales de LIs son de calidad dudosa y casi todos los LIs comerciales a menudo tienen olores fuertes. Sin embargo, los LIs son inodoros y la mayoría son incoloros [22].



Fig.1.8: Calidad comercial del LI 1-etil-3-metilimidazolio de Bis(trifluorometanosulfonilo) amida (izquierda) y una muestra sintetizada en laboratorio [22].

Líquidos iónicos para tarea específica (TSILs)

En los últimos años, se ha estudiado la incorporación de grupos funcionales adicionales en alguno de los componentes del LI denominándolos “líquidos iónicos para tarea específica” o “task-specific ionic liquids (TSILs)”. El objetivo en estos casos es realizar una propiedad en particular como: aumentar su acidez o, su capacidad catalítica, o su capacidad de reciclado. Como consecuencia, es posible dirigir la acción de estos TSILs de modo inteligente hacia un propósito o tarea específica dentro del proceso fisicoquímico donde se aplica [23]. Las tareas específicas para lo que los TSILs se diseñan es variada, abarcan los diseñados y sintetizados para catálisis, síntesis orgánicas, para técnicas de separación, materiales nanoestructurales, materiales conductivos, etc. Muchos de estos TSILs se basan en la incorporación de un grupo funcional unido covalentemente al catión, generalmente a la base imidazólica (Fig. 1.9).

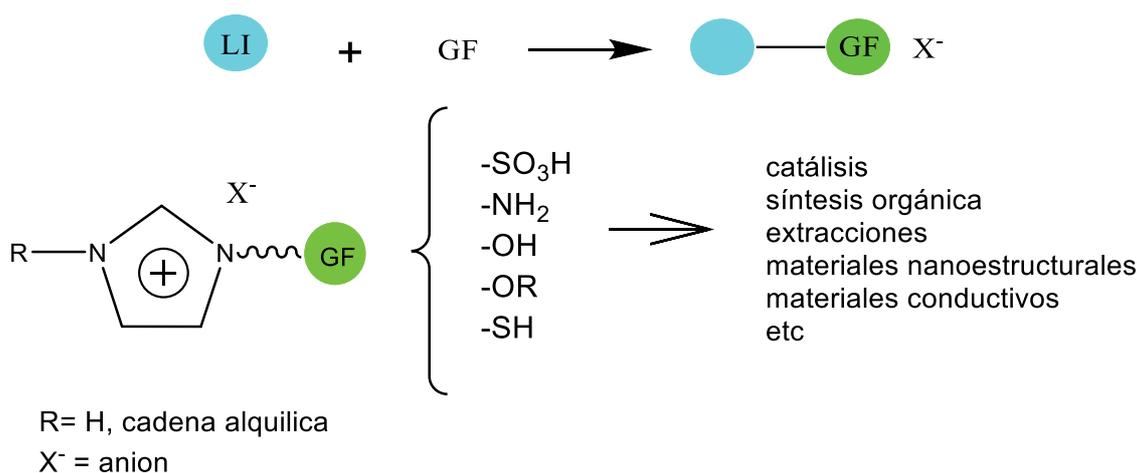


Fig.1.9: Sales iónicas funcionalizadas para obtener los TSILs.

La incorporación específica de un grupo funcional genera un TSIL e indudablemente altera los parámetros fisicoquímicos respecto al mismo sin grupo funcional, es decir, su precursor. Las Fig. 1.10 y 1.11 muestran ejemplos de aniones y cationes funcionalizados respectivamente.

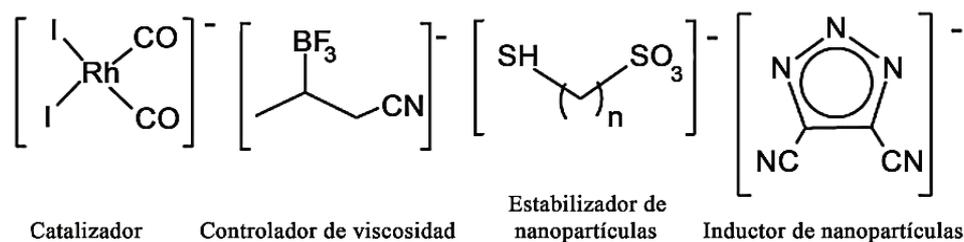


Fig.1.10: Aniones funcionalizados.

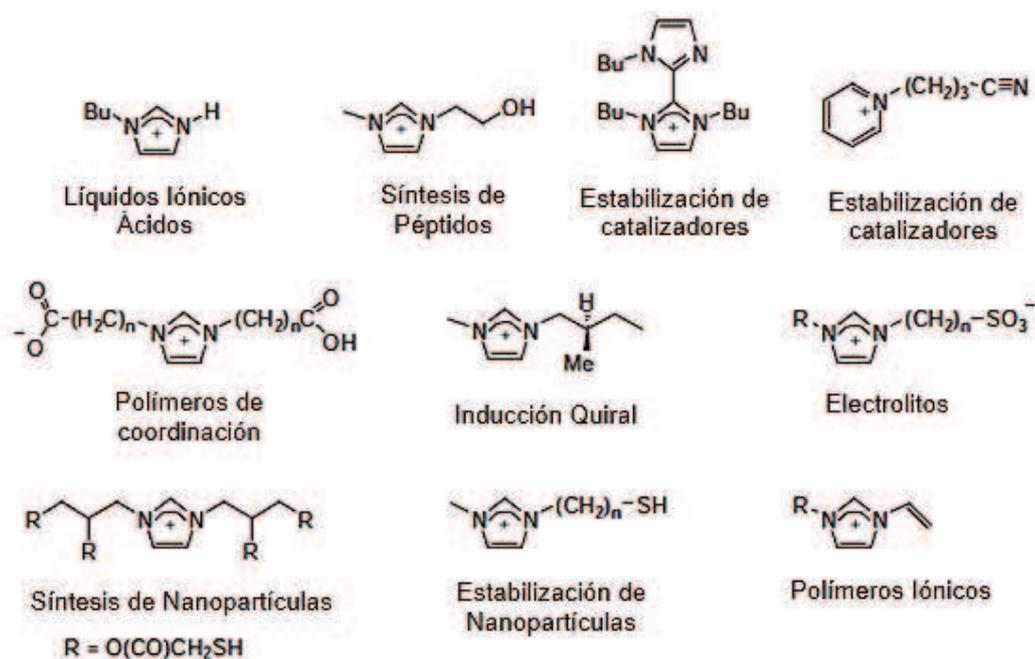


Fig. 1.11: Cationes Funcionalizados.

Por ejemplo, la incorporación de un grupo de tiourea permite obtener TSILs que podrían actuar como agentes quelantes de metales. Por lo que cuando se soportan estos TSILs en sólidos absorbentes como nanotubos, le otorgan al soporte una gran selectividad permitiendo ser empleados como medio de extracción de iones plomo [24].

Los TSILs pueden actuar en procesos de síntesis orgánica como medio de reacción o disolvente, como catalizador o como ligando. Incluso es posible diseñarlo de modo de favorecer, por ejemplo, la transferencia de fase del producto que se va formando en el transcurso de la reacción [25-28]. Se pone de manifiesto así su activa participación, dejando de lado *el concepto de solvente inerte*, algo que también sucede con algunos LIs convencionales.

El grupo funcional nitrilo se incorporó a bases imidazólicas con diferente longitud de la cadena alquílica, en este caso se evaluó su eficiencia en la captura de CO₂. Por otro lado, la incorporación de un grupo funcional oxhidrilo (-OH) le confiere un carácter básico débil al TSIL, por lo que fue aplicado con éxito en reacciones de condensación de Knoevenagel de aldehídos aromáticos con etilcianoacetato o malononitrilo [29]. El reordenamiento de cetoximas de Beckmann (como ε-caprolactama) fue realizado con un TSIL diseñado con cloruro de sulfonilo [30]. En este caso se aprovechó la inmiscibilidad del TSIL en agua, logrando la transferencia de los productos a otra fase diferente.

Aplicaciones

Los LIs/TSILs están siendo aplicados tanto en el ámbito académico como en la industria como catalizadores, soportes o intermedios de reacción [31-34]. Incluso algunas empresas han invertido en el rediseño de sus plantas industriales para emplear LIs debido a las ventajas que estos ofrecen.

Como solventes en reacciones químicas se han empleado y muchas veces se ha concluido a partir de su comportamiento que su rol deja de ser pasivo. En la reacción de Diels-Alder, una herramienta poderosa en síntesis orgánica, se ha demostrado que la eficacia y la selectividad están influenciadas por la acidez del medio. Debido a esto, el uso de LIs en estas reacciones se ha incrementado notoriamente, expandiendo su aplicación como medios alternativos y como catalizadores ácidos [35]. La reacción entre ciclopentadieno y un acrilato de alquilo en nitrato de etilamonio [36] demostró la potencialidad de influir en los cicloadductos de la reacción, permitiendo el desarrollo de síntesis más verdes y amigables con el medio ambiente. LIs basados en cloroaluminato [37] (por ejemplo el anión Al₂Cl₇⁻) y determinados LIs como el nitrato de etilamonio, fueron utilizados para aumentar aún más el rendimiento de los productos *endo* en la reacción de Diels-Alder. No obstante, aún sigue siendo escasa la investigación en esta dirección.

Como medios de extracción los LIs tienen un campo de aplicación amplio, debido a que la presencia de contaminantes como solventes halogenados, insecticidas, pesticidas, herbicidas, hidrocarburos y fertilizantes en fuentes de agua potable como así también en efluentes municipales e industriales, conduce a la búsqueda continua de tecnologías de tratamiento innovadora, rentable y más verdes. En esta dirección, se ha estudiado la posibilidad de aplicarlos como solventes para extracciones líquido-líquido para el tratamiento de aguas residuales con metales en suspensión, reemplazando solventes moleculares tales como el benceno, tolueno y cloroformo. A su vez, la

aplicación de los LIs para extracción líquido-líquido de hidrocarburos aromáticos, ácidos inorgánicos y compuestos orgánicos en plantas y en agua, está siendo estudiada con mayor atención en este último tiempo. Tales aplicaciones incluyen la extracción de glicerina a partir de biodiesel basado en aceite de palma, o extracción de flavonoides, de proteínas o de pigmentos naturales. Otros estudios han involucrado la extracción y la recuperación de colorantes azoicos de aguas residuales empleando LIs hidrofóbicos [38-43].

Como electrolitos en dispositivos de conversión y almacenamiento de energía, los LIs han captado la atención debido fundamentalmente a dos de sus propiedades: el amplio rango en el que se encuentran en estado líquido y su alta estabilidad térmica. Esto les da ventajas para ser utilizados en electroquímica. Actualmente el interés apunta al desarrollo de baterías de litio no acuosas (Li/Na, Li-O₂, Li-S), siendo los LIs un posible reemplazo de los medios convencionales. Por una parte, ha ganado gran aceptación la idea de introducir LIs en las membranas de las celdas de combustible para que estas funcionen a mayores temperaturas (> 100°C) y así de evitar problemas asociados a los procesos de humidificación, facilitar la eliminación de contaminantes, y mejorar la cinética de las reacciones. Así, por ejemplo, se están investigando membranas compuestas basadas en la impregnación de LIs en diferentes polímeros porosos (polifluoruro de vinilideno, Nafion®, entre otros) con gran potencialidad para celdas que operan a temperaturas superiores a los 100°C [44-52]. Por otra parte, varios reportes han demostrado la potencialidad de los LIs como modificadores de la superficie electroactiva de los electrodos, dando lugar a lo que hoy se conoce como SCILLs (solid catalysts with ionic liquid layer) [53-54]. Se han reportado claras evidencias de efectos sinérgicos verificados en reacciones catalíticas y electrocatalíticas (especialmente en la reacción de reducción de oxígeno (orr)) al recubrir nanopartículas metálicas con PILs hidrofóbicos, pero no hay una explicación clara de este fenómeno. Estos dos aspectos demuestran la potencialidad de estos solventes en esta área, y resaltan la necesidad de estudios fundamentales que aporten evidencias sobre los mecanismos de cada una de las reacciones involucradas.

Indudablemente los LIs son solventes altamente promisorios en el campo de la química y en especial en la QV. Sin embargo, sigue siendo difícil predecir el comportamiento de estos materiales iónicos en las distintas aplicaciones estudiadas. Existen pocos reportes en los que se analice y se establezca ***una relación entre las estructuras de estos materiales iónicos, las propiedades que presentan y su comportamiento frente a un sistema reactivo seleccionado***. Resultados de interés se encuentran dispersos en revistas de diferentes áreas: química, física, cristalografía,

electroquímica, etc. Estos resultados específicos no interpretan en algunos casos la naturaleza dinámica de los procesos reactivos y/o fisicoquímicos.

Dada la diversidad de comportamientos observada en los LIs resulta bastante compleja la sistematización de su estudio. Por lo que de lo anterior se desprende el siguiente interrogante **¿es posible abordar el estudio de los LIs manteniendo el orden clásico de estructura-propiedad-aplicación?** *En esta tesis se intenta echar luz a ciertas afirmaciones que por lejos dejan de ser triviales.*

Bibliografía

1. P. T. Anastas P. T y J. C. Warner, "Green Chemistry: Theory and Practice", Oxford University Press, New York, 1988.
2. P. T. Anastas and T. C. Williamson, ACS Sym. Ser., 2000, 626, 1-19.
3. D. Inman and D. G. Lovering, Ionic Liquids, Plenum Press, New York, NY, 1981.
4. J. L. Copeland, Transport Properties in Ionic Liquids, Gordon and Breach Science Publishers, New York, NY, 1974.
5. P. Walden. Bull Acad Imp Sci Saint Petersburg 1914; 1800: 405–422.
6. S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch. Chem. Commun., 2001, 1466.
7. K. Bernardino, Y. Zhang, M.C.C. Ribeiro y E.J. Maginn, 2020. The Journal of Chemical Physics, 153(4), 044504.
8. A. J. Carmichael; K. R. Seddon, Phys. Org. Chem. 2000, 13, 591-595.
9. R. Hagiwara, Y. Ito Journal of Fluorine Chemistry, 105, 2, 2000, 221-227.
10. J. Holbrey, K. Seddon. Clean Products and Processes, 1999, 1, 223–236.
11. P. Bonhôte, A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kuppaswamy y M. Grätzel. Inorg. Chem. 1996, 35, 5, 1168–1178.
12. R. Hayes; G. G. Warr; R. Atkin, Chemical Reviews 2015, 115, 6357-6426.
13. T. Greaves; C. Drummond. Chem Rev 2008, 108, 206-237.
14. J. D. Bernal. Proc. R. Soc. London, Ser. A 1964, 280, 299–322.
15. D. F. Kennedy, C. J. Drummond. Phys. Chem. B 2009, 113, 5690.
16. J.J. Dupont. Braz. Chem. Soc. 2004, 15, 341–350.
17. C. J. Margulis. Mol. Phys. 2004, 102, 829.
18. R. Ratti. Adv. Chem, 2014(3), 1-16.
19. T-M. Chang; L. X. Dang. Chemical Reviews 2006, 106, 1305-22.
20. M. A. Martins; C. P. Frizzo; A. Z. Tier; D. N. Moreira; N. Zanatta, H. G. Bonacorso, Chemical Reviews 2014, 114.
21. A. Paul, P. Mandal, A. Samanta. Chem. Phys. Lett., 2005,402, 375–379.
22. A. K. Burrell, R. Del Sesto, S. Baker, M. McCleskey, G. Green Chem., 2007,9, 449-454.
23. H. James, Jr. Davis. Chemistry Letters Vol.33, No.9 (2004).
24. A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, R. D. Rogers. Chemical Communications, 2001,(1), 135-136.
25. S. G. Lee. Chemical Communications, 2006,(10), 1049-1063.
26. L. Wang, H. Li, y P Li. Tetrahedron, 2009,65(1), 364-368.
27. C. Yue, D. Fang, L. Liu, y T. F. Yi. Journal of Molecular Liquids,2011, 163(3), 99-121.

-
28. A. D. Sawant, D. G. Raut, N. B. Darvatkar, y M.M. Salunkhe. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2011, 4(1), 41-54.
 29. C. Yue, A. Mao, Y. Wei, y M. Lü. *Catalysis Communications*, 2008,9(7), 1571-1574.
 30. J. Gui, Y. Deng, Z. Hu, y Z. Sun. *Tetrahedron letters*, 2004,45(12), 2681-2683.
 31. R. L. Vekariya. *Journal of Molecular Liquids*, 2017,227, 44-60.
 32. K. E. Gutowski. *Physical Sciences Reviews*, 2018,3(5).
 33. S. A., Padvi, y D.S Dalal. *Current Green Chemistry*, 2020,7(1), 105-119.
 34. S. K. Singh y A. W. Savoy. *Journal of Molecular Liquids*, 2020,297, 112038.
 35. D. Bruce, Y. Gao, J. N. Canongia Lopes, K. Shimizu, y J.M. Slattery. *Chemistry–A European Journal*, 2016,22(45), 16113-16123.
 36. K. Matuszek, A. Chrobok, P. Latos, M. Markiton, K. Szymańska, A. Jarzębski, y M. Swadźba-Kwaśny. *Catalysis Science & Technology*,2016, 6(22), 8129-8137.
 37. G. V. Kumar, y A. Rajendran. *Synthetic Communications*, 2016, 46(6), 483-496.
 38. Y. Fan, Li, X., Shen, P., Cai, H., Li, F., & Wang, Y. *Separation and Purification Technology*, 2017,179, 126-134.
 39. D. Wu, P.Cai, X. Zhao, Y. Kong, y Y. Pan. *Journal of separation science*, 2018, 41(1), 373-384.
 40. H. Zha., Baker, G. A., Wagle, D. V., Ravula, S., y Q. Zhang. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(9), 4771-4780.
 41. P. D. Diabate, L. Dupont, Boudesocque, S., & Mohamadou, A. *Metals*, 2018,8(6), 412.
 42. R. Turgis, G. Arrachart, S. Michel, S. Legeai, M. Lejeune, M. Draye, y S Pellet-Rostaing. *Separation and Purification Technology*, 2018,196, 174-182.
 43. M. S. Rajabi, M. Moniruzzaman, H. Mahmood, M. Sivapragasam, y M. A. Bustam. *Journal of Molecular Liquids*,2017, 227, 15-20.
 44. U. Rana, M. Forsyth, D. MacFarlane, J. Pringle. *Electrochim.*, 2012, 84, 213.
 45. A. Amarasekara. *Chem. Rev.*, 2016, 116, 6133.
 46. A. Khan, C. Gunawan, C. Zhao. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, 5, 3698.
 47. G. Zhang, B. Etzold, J. *Energy Chem.*, 2016, 25, 199.
 48. J. Snyder, T. Fujita, M.W. Chen, J. Erlebacher. *Nature Mat.*, 2010, 9, 904.
 49. A.A.J. Torriero en “*Electrochemistry in ionic liquids*”, Ed., Springer (New York) 2015, Vol. 1, C. 3, p.75.
 50. A.J. Bard, M.V. Mirkin, “*Scanning Electrochemical Microscopy*”, Eds., 2da ed., CRC Press (Boca Raton) 2012.
 51. D.A. Walsh en “*Electrochemistry in ionic liquids*”, A.A.J. Torriero, Ed., Springer (New York) 2015, Vol. 1, C. 4, p.113.

52. M. Simonetto, Pasantía de Investigación “Comportamiento de Líquidos iónicos próticos como electrolitos. Aplicación en celdas de combustible”, Facultad de Ing. Qca. (UNL), 2013-2015. Director: C.G. Adam. Co-director: J.L. Fernández.
53. H.P. Steinruck, J. Libuda, P. Wasserscheid, T. Cremer, C. Kolbeck, M. Laurin, F. Maier, M. Sobota, P.S. Schulz, M. Stark, *Adv. Mater*, 2011, 23, 2571.
54. O. Bartlewicz, I. Dąbek, A. Szymańska, y H. Maciejewski. *Catalysts*, 2020, 10(11), 1227.



CAPITULO II
METODOLOGIA

2.1. Materiales y reactivos químicos

- Precusores o reactivos utilizados para la síntesis de los TSILs o LIs como imidazol (Him), metilimidazol (mim), cloruro de butilo, 1,4-butanosultona, etóxido de sodio, acetato de *p*-nitrofenilo, ácido sulfúrico (97–98%) y bisulfato de sodio eran de Sigma-Aldrich.
- Solventes empleados como disolventes o eluyentes tales como metanol, dietiléter, acetato de etilo, hexano, acetona, alcohol butílico y diclorometano fueron de Sigma-Aldrich.
- El halogenuro de alquilo tal como bromuro de butilo, necesario para llevar a cabo la síntesis del LI imidazólico, fue sintetizado y purificado de acuerdo a la técnica utilizada en el laboratorio de docencia correspondiente a la asignatura Química Orgánica I (LQ-QA-PQ).
- El *p*-nitrofenol empleado como reacción modelo de transesterificación fue sintetizado en el laboratorio de docencia correspondiente a la asignatura Química Orgánica I (LQ-QA-PQ) y purificado mediante sucesivas recristalizaciones en etanol hasta verificación de su punto de fusión.

2.1.1. Síntesis del 1-butilimidazol (bim)

Para obtener el bim, en un balón de doble boca provisto de condensador de reflujo y agitación (Fig. 2.1), se coloca 1 mol de imidazol, diluido en etanol. Luego se adiciona de a porciones 1.1 mol de etóxido de sodio y la mezcla es agitada durante 1 h. Luego 1 mol de bromo butano fue adicionado durante 1 h (Fig. 2.2). La solución se lleva a reflujo por 30 min. Luego de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla es filtrada para remover el NaBr precipitado, y el líquido obtenido en el filtrado es concentrado.

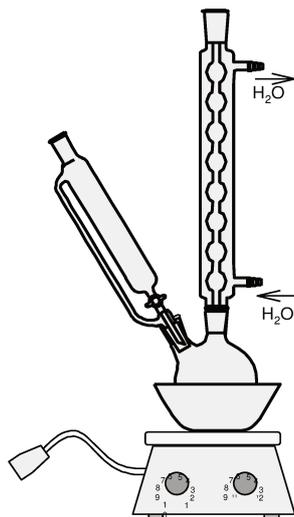


Fig. 2.1: Esquema del equipo utilizado en la síntesis de bim.

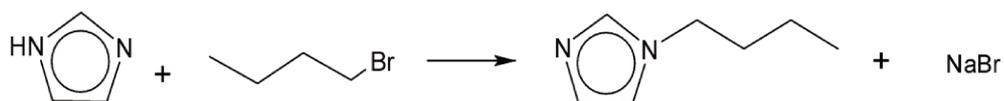


Fig. 2.2: Esquema de reacción de síntesis de 1-butimidazol (bim).

La mezcla se purificó por destilación al vacío a 20 mbar, colectando el bim puro a 118 °C (Fig. 2.3). El rendimiento de obtención del bim fue del 90 %. En Anexo se muestra un esquema resumido de los pasos seguidos para la obtención del bim.



Fig. 2.3: Fotografía correspondiente a bim purificado en el laboratorio.

2.2. Síntesis de LIs

2.2.1. Bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio: [bmim]Br

La síntesis de este LI ha sido sintetizado y publicado por nuestro grupo [1]. Fue obtenido por reacción entre mim con bromuro de butilo (Fig. 2.4).

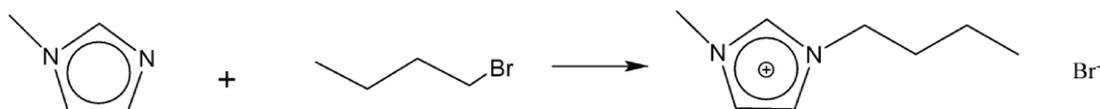


Fig. 2.4: Esquema de reacción de la síntesis de [bmim]Br.

En un balón de dos bocas provisto de condensador de reflujo y agitación (Fig. 2.1) y con atmósfera de nitrógeno, se colocó 1.85 mol de *N*-metilimidazol destilado, 100 mL de acetonitrilo seco y 2.4 mol de 1-bromobutano. Se calentó la mezcla a 75-80 °C, durante 48 h. Luego de transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se enfrió y se llevó a evaporador rotario a 68 °C durante 1 h para eliminar aquellos materiales volátiles, obteniendo así cristales amorfos blancos. Para la purificación del LI, se procedió a disolver los cristales en acetonitrilo seco (250 mL) y fueron adicionados lentamente vía cánula a la solución de acetato de etilo seco (1000 mL) provista de agitación y en baño de hielo, obteniendo cristales blancos de [bmim]Br. El sobrenadante fue eliminado por filtración y el sólido se secó al vacío durante 48 h (Fig. 2.5). El rendimiento de la obtención de este LI fue del 95 %. En el Anexo se muestra el diagrama de flujo que resume la técnica para la obtención del [bmim]Br.



Fig. 2.5: Fotografía correspondiente a LI [bmim]Br purificado en el laboratorio.

2.2.2. Síntesis de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio: [bmim]Cl

El LI [bmim]Cl fue obtenido por reacción entre mim con cloruro de butilo, de acuerdo a la Fig. 2.6, siguiendo el procedimiento anteriormente reportado [2].

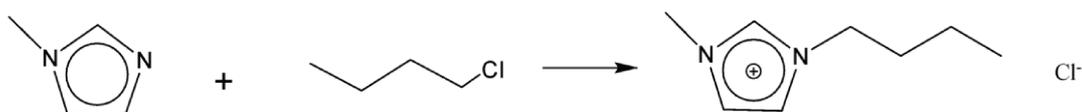


Fig. 2.6: Esquema de reacción de síntesis de [bmim]Cl.

En un balón de dos bocas provisto de condensador de reflujo y agitación (Fig. 2.1) y con atmósfera de nitrógeno, se colocaron 1.85 moles de *N*-metilimidazol destilado, 100 mL de acetonitrilo seco y 2.4 mol de 1-clorobutano. Se calentó la mezcla a 75-80 °C, durante 48 h. Luego de transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se enfrió y se llevó a evaporador rotario a 68 °C durante 1 h para eliminar aquellos materiales volátiles, obteniendo así una solución aceitosa amarilla. Este aceite se redisolvió en acetonitrilo seco (250 mL) y fue adicionado lentamente vía cánula a la solución de etilo acetato seco (1000 mL) provista de agitación y en baño de hielo, obteniendo cristales blancos de [bmim]Cl. El sobrenadante fue eliminado por filtración y el sólido se secó al vacío durante 48 h (Fig. 2.7). El rendimiento de la obtención de este LI fue del 80 %. En Anexo se presenta el diagrama de flujo que resume la técnica para la obtención del [bmim]Cl.

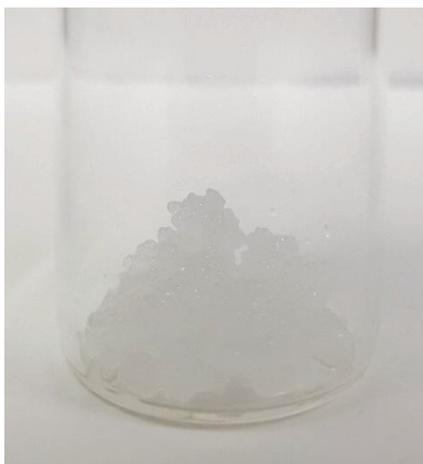


Fig. 2.7: Fotografía correspondiente al LI [bmim]Cl purificado en el laboratorio.

2.3. Caracterización de los TSILs y LIs caracterizados por $^1\text{HMRN}$ y FT-IR

Los espectros de $^1\text{HMRN}$ del set completo de TSILs/LIs se registraron utilizando un Espectrómetro Bruker Avance II (300 MHz). Además, se realizaron las caracterizaciones con un espectrofotómetro FT-IR Shimadzu modelo IRTracer-100, configurado con detectores DLATGS y NIR (InGaAs) y con protección anti-humedad interna cuádruple (Fuentes Infrarrojo medio (Cerámica de larga duración) y NIR (Lámpara de WI2)).

2.4. Caracterización y experimentos por Voltametría Cíclica (VC)

Los TSILs y LIs sintetizados fueron caracterizados por voltametría cíclica usando microelectrodos (MEs) de Pt de 25 μm de diámetro para analizar la electro-reducción de protones de diferentes fuentes disponibles, es decir, detectar especies electroactivas (por ejemplo, a partir de H_2SO_4 o HCl libre o de los grupos sulfónicos en los TSILs, o especies remanentes a partir de la síntesis de los mismos). Los experimentos fueron llevados a cabo usando un potenciostato marca CH Instruments modelo 1140B. Se empleó una celda hermética de bajo volumen (3 mL) con un capuchón de teflón soportando el electrodo de trabajo de Pt, el electrodo de referencia, un cable de Pt como contraelectrodo y una entrada de gas para saturar el medio con un gas inerte (N_2 a 1 atm) [3,4]. Todos los potenciales fueron medidos contra el electrodo de referencia que fue un hilo de PdH [5,6] colocado dentro de un capilar de Luggin-Haber que contenía

la misma celda electrolítica. Todos los potenciales (E) fueron medidos contra un electrodo de referencia de PdH.

Para la operación, la celda se cargó con el TSIL/LI a temperatura ambiente y se cerró con la tapa de teflón que soportaba todos los electrodos. Luego, para volver fluidos aquellos LIs que eran sólidos, la temperatura de la celda se elevó a 80 °C. El volumen resultante del LI fundido fue de ~1,5 ml. El electrolito se purgó con gas inerte (N₂ seco) por burbujeo continuo.

Los voltagramas cíclicos fueron medidos en un rango de E a partir de un valor catódico (donde la reducción del catión del LI [7] y/o la evolución de hidrógeno [4,6] fue verificada) hasta un valor anódico donde la oxidación de un componente del LI fue detectada, a una velocidad de escaneo (v) de 0.1 V s⁻¹.

Con el objetivo de confirmar la asignación de las ondas voltamétricas a la oxidación o reducción de especies libres específicas, cuando fue posible una cantidad definida de precursores puros (por ejemplo [bmim] Br y zwitteriones) fue adicionado durante los experimentos usando un frasco colocado en la tapa de la celda. La ausencia de picos voltamétricos que podrían ser asociados a la reducción del óxido de platino formado a partir de trazas de agua permitió confirmar la inexistencia de agua a niveles detectables [8-9].

2.5. Experimentos por espectroscopia Uv-visible

Una vez caracterizados los LIs/TSILs, fue evaluada la performance catalítica por espectroscopia UV-vis eligiendo como reacción modelo la transesterificación entre *p*-nitrofenil acetato (PNFA) y MeOH. Como producto de reacción se obtiene el *p*-nitrofenol (PNF) y acetato de metilo (MeAc) de acuerdo a la Fig. 2.8. La reacción fue llevada a cabo en una cubeta de cuarzo (2 mL) termostatzada a 25 °C, colocando en la misma una solución de PNFA en MeOH, con una concentración de PNFA (C°PNFA) = 0.1 mM y una concentración de LI/TSIL de 0.1 M.

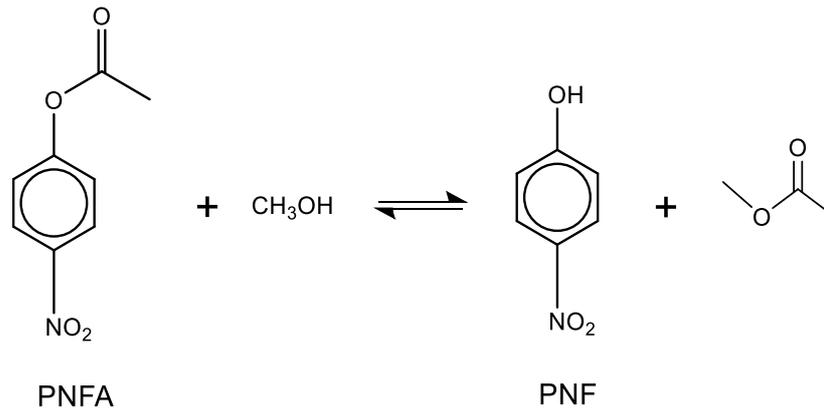


Fig. 2.8: Esquema de reacción de transesterificación de PNFA con MeOH.

Para comparar la actividad catalítica, se emplearon los ácidos minerales correspondientes (H₂SO₄, HCl) con una concentración de 0.1 M en lugar del LI. La reacción fue llevada a cabo a 25 ± 0.1 °C, aunque algunos experimentos fueron llevados a cabo a 60 ± 0.1 °C y 100 ± 0.1 °C. El curso de la reacción fue monitoreado por espectroscopía UV-vis registrando los espectros del medio de reacción en el rango de longitud de onda entre 220 y 500 nm durante intervalos de tiempos definidos.

La concentración de PNF (C_{PNF}) fue estimada usando los espectros tomados a diferentes tiempos (t_R) a partir de los valores de absorbancia medidos a 310 nm, y usando curvas de calibración obtenidas a partir de la medida de soluciones estándar de PNF en MeOH conteniendo los respectivos LIs. Esto permitió realizar los cálculos de rendimientos (Y%) y las conversiones correspondientes (X) a diferentes t_R a partir de las siguientes ecuaciones, (1) y (2) respectivamente:

$$Y\% = 100 \times C_{\text{PNF}}/C^{\circ}_{\text{PNFA}} \quad (1)$$

$$X = (C^{\circ}_{\text{PNFA}} - C_{\text{PNFA}}) / C^{\circ}_{\text{PNFA}} = C_{\text{PNF}}/C^{\circ}_{\text{PNFA}} = Y\%/100 \quad (2)$$

Los espectros UV-vis fueron tomados empleando un espectrofotómetro UV-visible Shimadzu UV-1800.

2.6. Sistemas reactivos

Las síntesis que se detallan a continuación fueron extraídas de fuentes bibliográficas en las cuales se aplicaron LIs, se adoptaron las variables como temperatura y tiempo de reacción, metodología de purificación de productos, etc.

2.6.1. Reacción de Benzoxantonas

La reacción general se presenta en la Fig. 2.9. La misma se desarrolla en un balón de dos bocas provisto de condensador de reflujo y agitación (Fig. 2.1), se colocan 10 mmol de β -Naftol, 5 mmol de aldehído (benzaldehído o 4-nitrobenzaldehído) y 0.25 mmol del TSIL/LI seleccionado, y se deja a 100 °C, 2 h siguiendo el avance de la reacción por placa cromatográfica utilizando una relación de solventes de hexano-acetato de etilo (1:1) [10]. El sólido obtenido se recristalizó en 10 mL de etanol, se secó en bomba al vacío y se determinó su pureza mediante espectroscopía IR y punto de fusión.

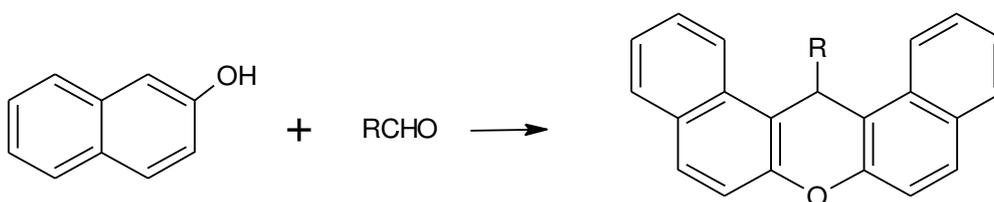


Fig. 2.9 Esquema de reacción general de síntesis de Benzoxantonas.

2.6.2. Reacción de Biginelli

En un balón de dos bocas y provisto de reflujo y agitación (Fig. 2.1), se coloca 10 mmol de aldehído, 10 mmol de etil acetoacetato, 12 mmol de urea, 0.2 mmol del TSIL/LI seleccionado y 15 mL de H₂O, y se lleva a 90 °C durante 2 h [11]. Se sigue el avance de la reacción por placa cromatográfica utilizando una relación de solventes de hexano- acetato de etilo (1:1).

El producto es filtrado y lavado con agua fría, y luego recristalizado con etanol. La reacción general se presenta en la Fig. 2.10.

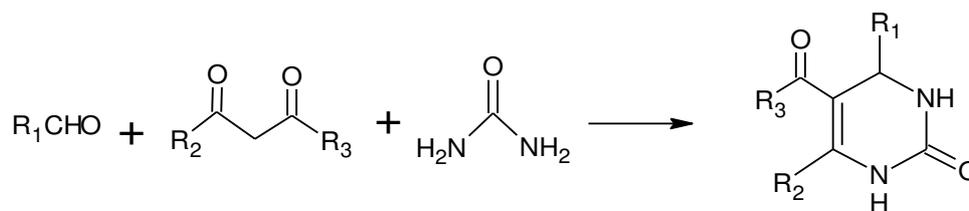


Fig. 2.10: Esquema de reacción general de Biginelli.

2.6.3. Reacciones de esterificación

Las reacciones de esterificación a macroescala fueron llevadas a cabo en un balón de dos bocas, provisto de condensador de reflujo y agitación (Fig. 2.1). Las reacciones se llevaron a cabo con una cantidad fija de catalizador (TSIL/LI) de 0,5 mmol, y empleando una relación de ácido carboxílico: alcohol de 1:2. La temperatura empleada fue de 60 °C. Los productos fueron monitoreados en un rango de 1h-72 h dependiendo del éster a obtener, utilizando un equipo de CG modelo Perkin Elmer equipado por un detector FID. La concentración de producto fue calculada de acuerdo a la relación de áreas del pico cromatográfico del producto y un estándar interno (1-bromooctano). Con el objetivo de comparar resultados, las reacciones también se llevaron a cabo con ácido sulfúrico concentrado [12-17]. La reacción general se presenta en la Fig. 2.11.

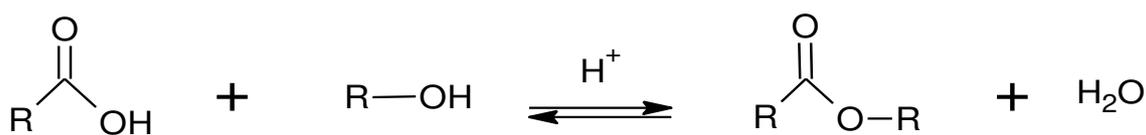


Fig. 2.11: Esquema de reacción general de esterificación.

2.6.4. Reacción de Pechmann

En un balón de doble boca provisto de condensador de reflujo y agitación (Fig. 2.1), se colocaron 15 mmol de acetoacetato de metilo y 0,75 mmol del TSIL/LI seleccionado. Luego por goteo, se agrega cuidadosamente una solución de 15 mmol de resorcinol previamente disueltos en EtOH. La reacción fue llevada a cabo durante 40 min a 80 °C, realizando el seguimiento por placa cromatográfica con una mezcla de solvente de corrida de hexano-acetato de etilo (1:1). La mezcla de reacción se enfría a temperatura

ambiente obteniéndose un sólido de color blanquecino amarillo. Se realizan lavados con EtOH frío y se filtra. Se secó en bomba al vacío [18-19]. La reacción general se presenta la Fig. 2.12.

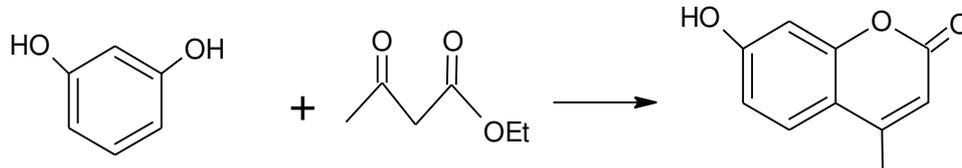


Fig. 2.12: Esquema de reacción general de Pechmann.

2.7. Reacción de Claisen- Schmidt

Una mezcla de benzaldehído (20 mmol), acetona (20 mmol) y 4 mmol de Li se colocan en un balón provisto de condensador de reflujo y agitación (Fig. 2.1), y se deja 24 h a $60\text{ }^\circ\text{C}$, siguiendo el avance de la reacción por TLC utilizando una relación de solventes de hexano-acetato de etilo (50:50). Se obtiene un sólido marrón [20].

Se realizan cuatro lavados con acetato de etilo (de 2 mL cada uno) obteniéndose un sobrenadante color marrón claro y un sólido color blanco. El sólido obtenido se lleva a rotavapor durante 30 min a $50\text{ }^\circ\text{C}$ para sacar restos del solvente utilizado en los lavados y se lleva a bomba al vacío durante 48 h. La reacción general se presenta en la Fig. 2.13.

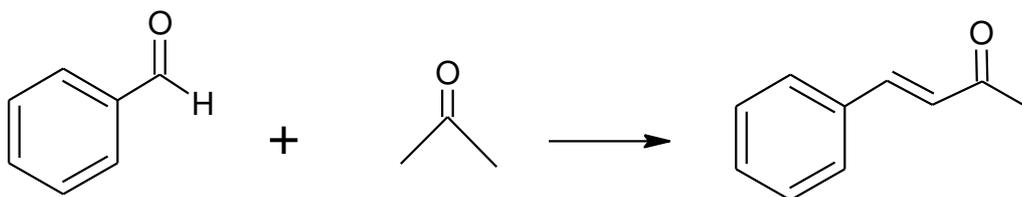


Fig. 2.13: Esquema de reacción general de Claisen-Schmidt.

2.8. Preparación de los materiales por inclusión líquidos iónicos en sílice

Los cuatro LI con contraión bisulfato fueron soportados en sílice [21-22]. En una cápsula de teflón y en atmósfera de nitrógeno se disolvieron 26,5 mL de tetraetoxisilano

(TEOS), 23,4 mL de etanol absoluto, 7,8 mL de ácido acético glacial y 1,17 g del LI, previamente disuelto en 10,5 mL de etanol y 7,8 mL de agua destilada. Luego, se retiró de la atmósfera de nitrógeno y se mantuvo con agitación magnética por 2 h a temperatura ambiente y se dejó gelificar. Se molieron en mortero y los sólidos obtenidos se denominaron bmim@S, bsmim@S, bHim@S y bsHim@S.

Para realizar los ensayos catalíticos, se tuvo en cuenta los resultados obtenidos tanto la reacción de transesterificación de PNFA con MeOH, como para la reacción de esterificación de alcohol isoamílico con ácido acético desarrollada en [bsmim]HSO₄ y [bsHim]HSO₄. Se seleccionaron bsmim@S y bsHim@S y se testearon bajo las mismas condiciones de las reacciones antes mencionadas: temperatura, concentración de catalizador y de reactivos. Las reacciones se llevaron a cabo en balones de doble boca, provisto de condensador de reflujo y agitación (Fig. 2.1). Las cuantificaciones se realizaron por espectroscopía UV-vis en caso de la transesterificación y por cromatografía gaseosa en caso de la esterificación (detalles experimentales en las secciones 2.5 y 2.6.3 respectivamente).

Bibliografía

1. C. G. Adam, M. V. Bravo, P. M. E. Mancini and G. G. Fortunato, *J. Phys. Org. Chem.*, 2014, 27, 841.
2. Y.A. Elsheikh, Z. Man, M.A. Bustam, S. Yusup, C.D. Wilfred, *Energy Convers. Manag.* (2011), 52, 804–809.
3. M.V. Bravo, J.L. Fernández, C.G. Adam, C.D. Della Rosa. *ChemPlusChem* 84 (2019) 919–926.
4. F. F. Fan, J. L. Fernández, B. Liu, J. Mauzeroll and C. G. Zoski, *Ultramicroelectrodes*, in *Handbook of Electrochemistry*, ed. C. G. Zoski, Elsevier, Amsterdam, 2007, ch. 6, pp. 189–197.
5. M. Fleischmann and J. N. Hiddleston, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1968, 1, 667.
6. J. A. Bautista-Martinez, L. Tang, J.-P. Belieres, R. Zeller, C. A. Angell and C. Friesen, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 12586.
7. R. Michez, T. Doneux, C. Buess-Herman and M. Luhmer, *ChemPhysChem*, 2017, 18, 2208.
8. A. García-Mendoza and J. C. Aguilar, *Electrochim. Acta*, 2015, 182, 238.
9. C. L. Bentley, A. M. Bond, A. F. Hollenkamp, P. J. Mahon and J. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 22439.
10. K. Gong, D. Fang, H. L. Wang, X. L. Zhou, y Z. L. Liu. *Dyes and pigments*, 2009, 80(1), 30-33.
11. F. Dong, L. Jun, Z. Xinli, Y. Zhiwen, y L. Zuliang. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 274(1-2), 208-211.
12. Y. Zhao, J. Long, F. Deng, X. Liu, Z. Li, C. Xia, y J. Peng. *Catalysis Communications*, 2009, 10(5), 732-736.
13. Y. Q. Cai, G. Q. Yu, C.D. Liu, Y. Y. Xu, y W. Wang. *Chinese Chemical Letters*, 2012, 23(1), 1-4.
14. J. Gui, X. Cong, D. Liu, X. Zhang, Z. Hu, y Z. Sun. *Catalysis Communications*, 2004, 5(9), 473-477.
15. D. Jiang, Y. Y. Wang, y L. Y. Dai. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2008, 93(2), 257-263.
16. Z. Yingwei, L. Zhen, y X. Chungu, *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, 32(3-4), 440-445.
17. H. Xing, T. Wang, Z. Zhou, y Y. Dai. *Industrial & engineering chemistry research*, 2005, 44(11), 4147-4150.
18. F. Dong, C. Jian, G. Kai, S. Qunrong, y L. Zuliang. *Catalysis letters*, 2008, 121(3), 255-259.

19. D. Song, J. Chen, y Y. M. Liang. *Synthetic Communications*, 2018, 48(6), 692-698.
20. H. Qian, D. Liu, y C. Lv. *Industrial & engineering chemistry research*, 2011, 50(2), 1146-1149.
21. V. Palermo, A.G. Sathicq, T. Constantieux, J. Rodriguez, P.G. Vazquez, G.P. Romanelli; *Catal. Lett.* 145 (2015) 1022-1032.
22. W. Ferreira de Paiva, I. Bastos Braga, J.V. de Assis, S.M. Bonilla Castañeda, Á.G. Sathicq, V. Palermo, G.P. Romanelli, R. Natalino, M.J. da Silva, F. Terra Martins, G. Senra Gonçalves de Carvalho, G.W. Amarante, S.A. Fernandes; *Tetrahedron* 75 (2019) 3740-3750.



CAPÍTULO III

**SÍNTESIS Y
PURIFICACIÓN
DE LOS TSILs Y SUS
PRECURSORES**

En este capítulo se presentan la puesta a punto de las síntesis de los TSILs propuestos. En el presente trabajo el grupo funcional elegido se integran a la base catiónica para modificar sus propiedades originales, dirigiendo así su comportamiento hacia una tarea específica predefinida dentro de un proceso fisicoquímico y/o sistema reactivo. Particularmente, en este trabajo de tesis se decidió incorporar un grupo sulfónico (SO_3H) a la base alquilimidazólica y así analizar su comportamiento. Se espera que esta modificación en la estructura provea propiedades ácidas de Brønsted permitiendo su acción como catalizador ácido en sistemas fisicoquímicos y/o reactivos que así lo requieran.

3.1. Búsqueda bibliográfica sobre síntesis de TSILs

En el 2000, por primera vez Rogers y colaboradores [1] reportaron el primer uso de LIs con tarea específica, es decir, aquellos con funcionalidad específica diseñada dentro del LI empleado como solvente. En este caso fue para extraer iones de metales pesados (por ejemplo, Hg^{2+} y Cd^{2+}). Así prepararon LIs que incorporaron grupos tiourea, tioéter y urea en cationes de base imidazólica, con anión PF_6^- , con el objetivo de que funcionen como solvente hidrofóbico y extractantes de iones metálicos en separaciones líquido/líquido.

En el mismo año, Davis y Wierzbicki, en un procedding de un simposio de “avances en la selección y sustitución de solventes para extracciones” [2], introducen el término de “líquidos iónicos de tarea específica” (TSILs) para describir aquellos LIs que incorporan grupos funcionales diseñados para impartirles propiedades o reactividades particulares.

Existen varias razones para que se incorpore un grupo funcional en un LI. Resulta lógico pensar que cuando se incluye un grupo funcional a la base catiónica/aniónica, esta incorporación alterará los parámetros originales del LI, en relación con un análogo que no lleva dicho grupo funcional. Estos parámetros —dipolaridad, acidez y basicidad del enlace H, polarizabilidad, etc.—son los atributos que combinados dan lugar a la propiedad global de un solvente. La incorporación de una funcionalidad en un LI generalmente se logra mediante el inserto de grupos preexistentes en las estructuras iónicas. Hasta ese momento el método más empleado para llevarlo a cabo era el mismo que se usaba para formar un LI convencional, es decir el desplazamiento de un haluro de cadena carbonada por un precursor como el imidazol, fosfina, etc. (Fig. 3.1) [3]. En el caso de un TSIL, el haluro orgánico también incorpora el grupo funcional deseado.

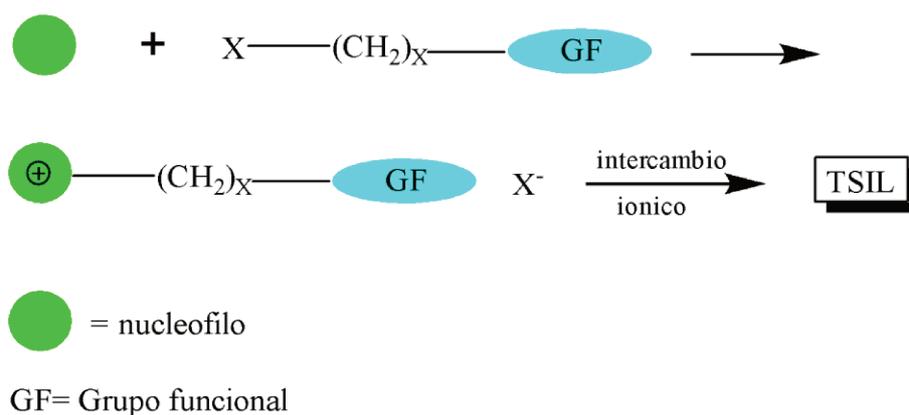


Fig. 3.1: Primer método de síntesis de un TSIL.

Obviamente, este paso requiere el uso de haluros orgánicos con grupos funcionales reactivos. Una vez que se aísla el producto inicial, normalmente se realiza un intercambio de iones para unir el nuevo catión con un anión útil para la formación del LI.

Luego Wasserscheid y colaboradores [4] introdujeron un método complementario para la síntesis de TSIL, haciendo uso de la reacción de Michael. En este enfoque, el imidazol u otro nucleófilo de interés se protona usando la forma ácida del anión que eventualmente se incorporará al LI (Fig. 3.2).

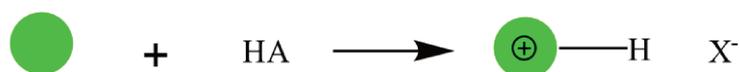


Fig. 3.2: Método de síntesis de un TSIL vía reacción de Michael.

A esta sal se le agrega el aceptor de Michael deseado, que se inserta mediante un enlace N-H (o elemento-H). Este método es ampliamente efectivo, dando TSILs en buenos rendimientos. Además, el procedimiento prescinde de la necesidad de etapa de metatesis y da lugar un LI libre de haluro. Esto último es un factor importante si el LI se va a utilizar con un metal de transición como catalizador. El único inconveniente aparente es la limitada estabilidad térmica de los cationes, que a temperaturas moderadamente elevadas experimentan una reacción retro-Michael.

En el 2001, Yoshizawa y colaboradores presentaban los primeros antecedentes de LIs con grupos ácidos en su estructura [5]. En ese momento propusieron “un nuevo diseño de sales fundidas” y sus polímeros relacionados, en los que los iones no podrían

migrar a lo largo de un gradiente de potencial, una característica única en una sal fundida. Sintetizaron una serie de cationes de imidazolio que contenían sitios aniónicos unidos covalentemente, como sulfonato o grupos sulfonamida formando sales fundidas al igual que las sales ordinarias.

Así, Col et al. [6] reportaron la síntesis de los *primeros líquidos iónicos diseñados para ser ácidos fuertes de Brønsted*. En cada uno de esos nuevos LIs, un grupo alquil sulfonato fue unido covalentemente al cation del LI, basándose en un enfoque sintético utilizado anteriormente, haciendo reaccionar nucleófilos neutros como alquilamónicos o trifenilfosfina con 1,4-butano- o 1,3-propanosultona, produciendo los zwitteriones requeridos con excelentes rendimientos. En el segundo paso, ocurre la acidificación de los zwitteriones para dar lugar los LIs. En la Fig. 3.3 se presenta a modo de ejemplo la síntesis de un LI alquilamónico con un grupo ácido en su estructura.

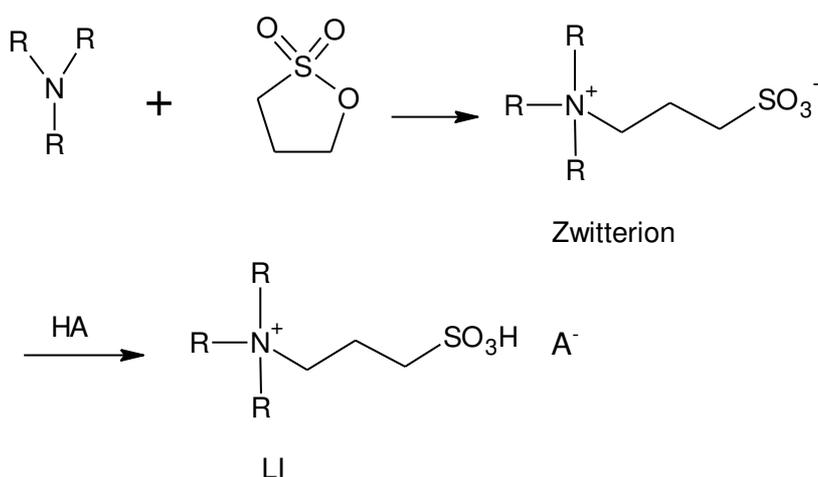


Fig. 3.3: Síntesis de los primeros TSILs con características ácidas de Brønsted.

Los rendimientos tanto para la formación del zwitterión como de los pasos de acidificación son esencialmente cuantitativos. Además, dado que ninguna reacción produce subproductos, las síntesis de los LIs son 100% eficientes atómicamente.

La acidificación de zwitterión se logra combinando cantidades equimolares de los zwitteriones con un ácido que posee un pKa suficientemente bajo para convertir el grupo sulfónico en la cadena alquílica en un ácido sulfónico, esperando que el pKa de este último sea < -2 . Dado que en estos sistemas efectivamente existen dos sitios de carga negativa formal en el grupo sulfónico los sistemas pueden considerarse como buffers internamente. Para las síntesis de los LIs reportados, los ácidos fueron ácido trifluorometanosulfónico e hidrato de ácido p-toluensulfónico. Estos ácidos fueron

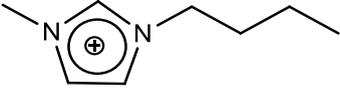
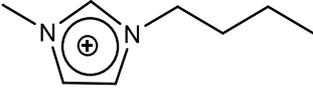
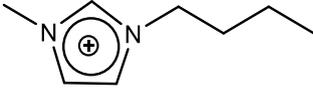
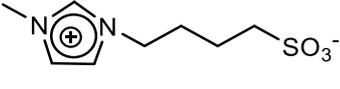
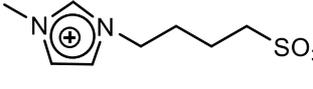
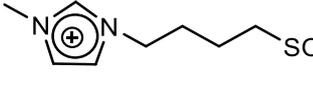
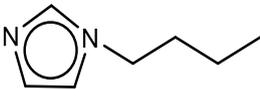
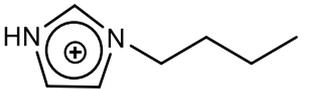
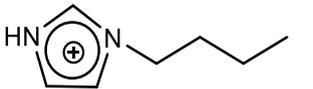
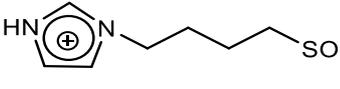
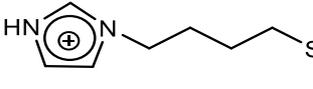
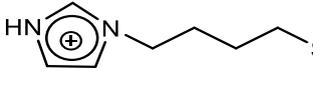
elegidos en gran parte debido a la resistencia de sus aniones a la descomposición hidrolítica, un problema común con algunos aniones ácidos fuertes (por ejemplo, PF_6^-).

Debido a la ausencia de detalles en las síntesis publicadas, que a nuestro criterio son fundamentales para el arribo a los TSILs con calidad y rendimientos aceptables es que se decidió después de un análisis bibliográfico exhaustivo el diseño, puesta a punto y purificación para obtener los TSILs deseados. La base imidazólica 1-metil-3-butylimidazolio ([bmim]) y 1-butylimidazolio ([bHim]) fue decorada con el grupo funcional SO_3H , obteniendo los cationes 1-(ácido 4-sulfónico)-butil-3-metilimidazolio [bsmim]) y 1-(ácido 4-sulfónico)-butil-imidazolio ([bsHim]), los que fueron combinados con aniones HSO_4 y Cl respectivamente. Se obtienen así cuatro TSILs.

Adicionalmente, con el objeto de profundizar en el análisis del comportamiento de los TSILs y sus propiedades fue necesario sintetizar los correspondientes LIs sin el grupo SO_3H en la estructura base imidazólica, es decir los LIs precursores. Esto llevó a la obtención de [bmim] HSO_4 y [bmim] Cl , y [bHim] HSO_4 y [bHim] Cl , respectivamente.

Dado que algunos de los TSILs/ LIs nunca fueron reportados, fue necesario adaptar técnicas de síntesis y purificación. Se presenta a continuación en la **Tabla 3.1**, las estructuras de los TSILs y LIs sintetizados con diferentes contraiones. Además, las síntesis que se detallan a continuación son las finales, es decir, las técnicas puestas a punto después de numerosas pruebas y cambios de variable para obtener la mejor calidad y rendimiento de los TSILs/LIs.

Tabla 3.1: Estructuras de los TSILs y LIs sintetizados, con sus nombres y acrónimos.

TSILs y LIs sintetizados		
Precusores Sintetizados	Con contraión HSO_4^-	Con contraión Cl^-
 1-butil-3- metil-imidazolio ([bmim])	 HSO_4^- Bisulfato de 1-butil-3- metil- imidazolio ([bmim] HSO_4)	 Cl^- Cloruro de 1-butil-3- metil- imidazolio ([bmim] Cl)
 1-(4-ácido sulfónico)-butil-3- metilimidazolio ([Zbsmim])	 HSO_4^- Bisulfato de 1-(4-ácido sulfónico)- butil-3-metilimidazolio ([bsmim] HSO_4)	 Cl^- Cloruro de 1-(4-ácido sulfónico)- butil-3-metilimidazolio ([bsmim] Cl)
 1-butylimidazolio (bim)	 HSO_4^- Bisulfato de 1-butylimidazolio ([bHim] HSO_4)	 Cl^- Cloruro de 1-butylimidazolio ([bHim] Cl)
 1-(4-ácido sulfónico)-butil- imidazolio ([ZbsHim])	 HSO_4^- Bisulfato de 1-(4-ácido sulfónico)- butil-imidazolio ([bsHim] HSO_4)	 Cl^- Cloruro de 1-(4-ácido sulfónico)- butil-imidazolio ([bsHim] Cl)

3.2. Síntesis de los TSILs

La síntesis de estos TSILs involucra dos etapas las que se resumen a continuación.

1era Etapa: Introducción de un grupo sulfónico covalente unido a la base imidazólica catiónica. En nuestro caso se parte de dos bases imidazólicas diferentes bmim y bHim (Tabla 3.1). En esta etapa se sintetiza un precursor con características de zwitterión como paso previo a la obtención del TSILs.

2da Etapa: Protonación del grupo funcional presente en el zwitterión correspondientes para así obtener finalmente los TSILs prediseñados. En nuestro caso esta etapa se realiza con dos ácidos diferentes dando lugar a TSILs con dos contraiones distintos. Así, se cumple con uno de los objetivos fijados en esta tesis que es analizar el efecto del cambio de contraión sobre las propiedades y el comportamiento de los TSILs diseñados.

3.2.1. Etapa 1: Síntesis de los zwitteriones precursores (4-(1-metil Imidazolio-3-yl)-1-butano sulfonato (Zbsmim) y (4-(1-Imidazolio-1-yl)-1-butano sulfonato (ZbsHim).

Se llevó a cabo la reacción partir de Him o mim con 1,4-butanosultona de acuerdo a la Fig. 3.4:

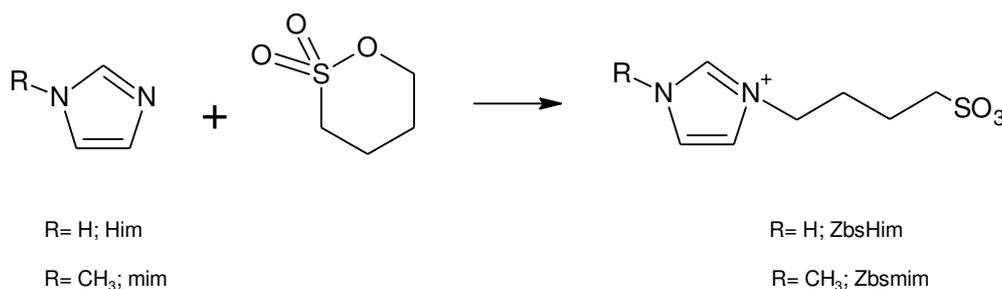


Fig. 3.4: Esquema de reacción de síntesis de los zwitteriones ZbsHim y Zbsmim.

Se mezcló 0.05 mol de Him/mim y 0.05 mol de 1,4-butanosultona disueltos en 7 mL de metanol (MeOH) en un balón provisto de condensador a reflujo y agitación magnética (ver Fig. 3.5), durante 12 h a 68 °C para el caso del Zbsmim, y durante 72 h a 35 °C para ZbsHim. Las reacciones fueron monitoreadas por placas cromatográficas de silica gel (TLC) empleando mezcla de elución de hexano-acetato de etilo (2:1). Luego de

transcurridos los tiempos de reacción, se llevó a evaporador rotatorio a 70 °C durante 2 h. Se obtuvo un sólido blanco para Zbsmim (Fig. 3.6) y un líquido viscoso blancuzco para ZbsHim (Fig. 3.7).

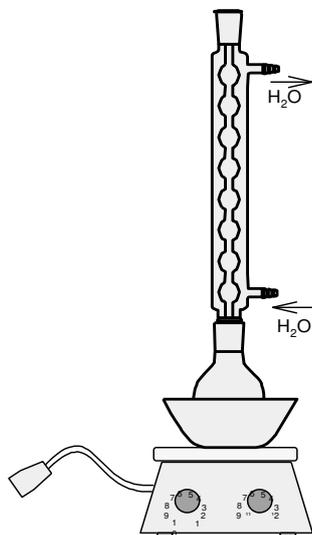


Fig. 3.5: Esquema del equipo utilizado en la síntesis de los precursores de todos los TSILs y LIs.

La purificación de estos productos fue llevada a cabo realizando cuatro pasos de lavado empleando éter sulfúrico como solvente. Mientras Zbsmim se obtuvo puro luego de esos lavados, para ZbsHim fue necesario aplicar una recristalización en baño de hielo. El ZbsHim recristalizado fue disuelto en 5 mL de MeOH y goteado en acetato de etilo (10 mL). Esta solución fue evaporada en rotavapor aplicando vacío, a 65 °C durante 1 h. El proceso de purificación también se monitorea por el método UV- vis. Ambos zwitteriones fueron sólidos blancos higroscópicos que se sometieron a secado bajo bomba de alto vacío durante 48 h. Los rendimientos obtenidos para cada zwitterión fueron del 97% para Zbsmim y del 60 % para ZbsHim.



Fig. 3.6: Fotografía del sólido blanco Zbsmim purificado en nuestro laboratorio

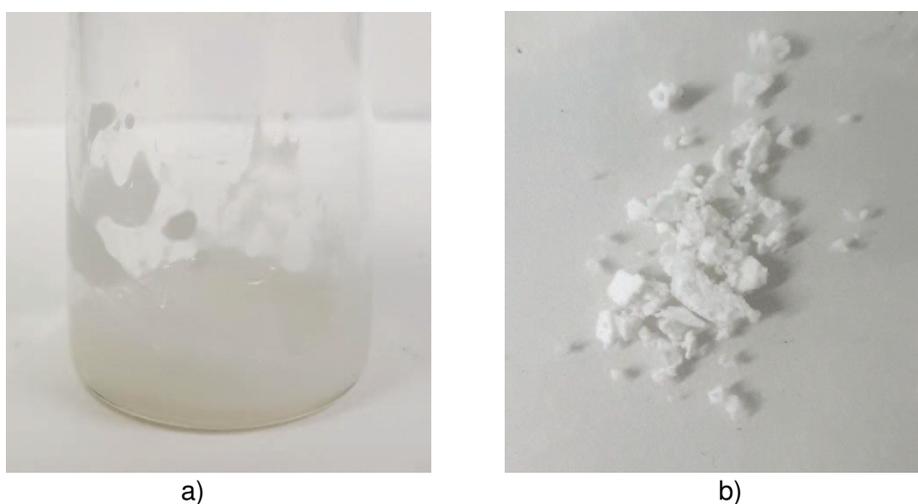


Fig. 3.7: Fotografías (a) ZbsHim antes del proceso de purificación (b) después del proceso de purificación (sólido blanco).

En anexo se presentan los diagramas de flujo que resumen la síntesis de correspondiente a Zbsmim y ZbsHim.

3.2.2. **Etapa 2: Síntesis de los TSILs con contraión bisulfato: bisulfato de 1-(4-ácido sulfónico) butil-3-metilimidazolio ([bsmim]HSO₄) y bisulfato de 1-(4-ácido sulfónico) butilimidazolio ([bsHim]HSO₄)**

Esta etapa corresponde al último paso para la obtención de los TSILs con el contraión bisulfato. En este caso en particular se obtienen luego del proceso de neutralización del zwitterión correspondiente con ácido sulfúrico. Las Fig. 3.8 y 3.9 muestran las

reacciones de neutralización correspondiente a la obtención de los TSILs con contraión bisulfato.

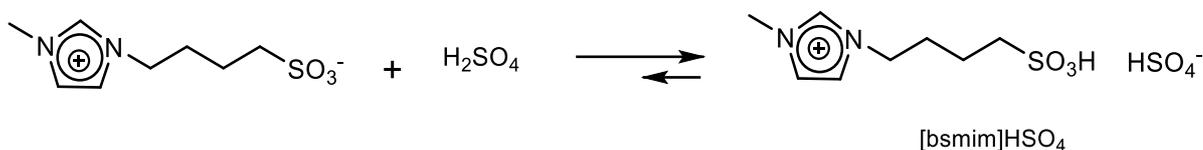


Fig. 3.8: Esquema de reacción de síntesis del TSIL [bsmim]HSO₄.

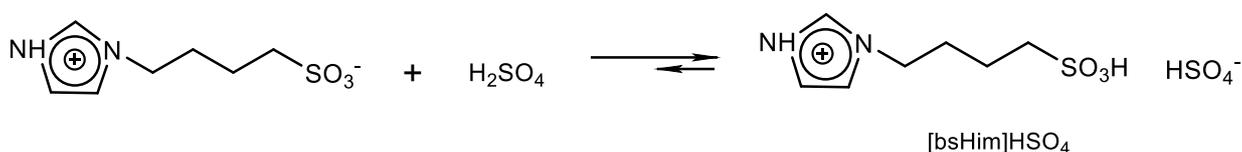


Fig. 3.9: Esquema de reacción de síntesis del TSIL [bsHim]HSO₄.

Los pasos de neutralización para ambos TSILs fueron llevados a cabo en un balón de dos bocas, provisto de condensador de reflujo y agitación (Fig. 3.10). A una solución con 0.05 mol del zwitterión correspondiente (Zbsmim o ZbsHim) en 5 mL de MeOH se adicionó 0.05 mol de H₂SO₄ concentrado. Luego se lo dejó reaccionar la mezcla de reacción durante 20 h a 40 °C. La reacción fue monitoreada por TLC de silica gel usando como eluyentes la mezcla de acetato de etilo-MeOH (1:1) para [bsmim]HSO₄ y hexano-acetato de etilo (1:2) para [bsHim]HSO₄. El producto de reacción en ambos casos fue un líquido viscoso de color amarillo claro, se llevó a evaporación en un evaporador rotatorio provisto de agitación durante 1 h a 65 °C. El método de purificación involucra dos pasos de extracción, primero con alcohol butílico y luego con éter sulfúrico, luego un paso en evaporador rotatorio durante 2 h y luego un paso final de secado a temperatura ambiente bajo alto vacío durante 48 h. Los rendimientos para la obtención de ambos LIs fueron del 98-99 %. En la Fig. 3.11 se muestran los dos TSILs finales. En Anexo se presenta el diagrama de flujo correspondiente a la síntesis de [bsmim] y [bsHim] con contraión HSO₄.

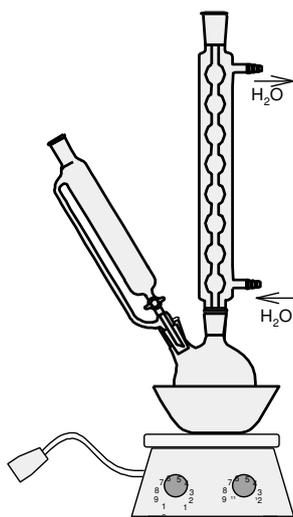
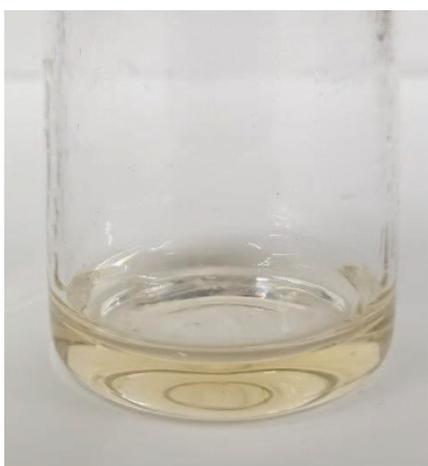
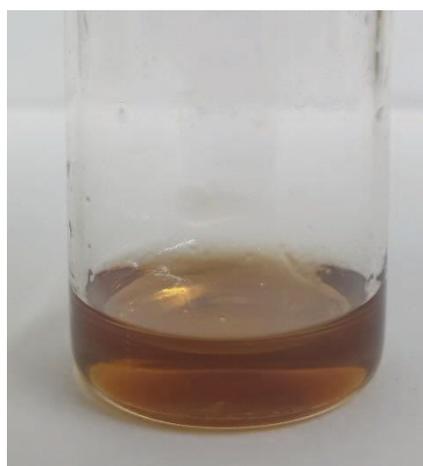


Fig. 3.10: Esquema del equipo utilizado en la síntesis de todos los TSILs y LIs finales, en donde se le agrega el contraión elegido, mediante el empleo de los ácidos minerales correspondientes.



A)



B)

Fig. 3.11: Fotografía del LI A) [bsmim]HSO₄ y B) [bsHim]HSO₄. Ambas después del proceso de purificación.

3.2.3. Etapa 2: Síntesis de los TSILs con contraión cloruro: cloruro de 1-(4-ácido sulfónico) butil-3-metilimidazolio ([bsmim]Cl) y cloruro de 1-(4-ácido sulfónico) butilimidazolio ([bsHim]Cl)

La etapa de neutralización para la obtención de los TSILs [bsmim] y [bsHim] con contraión cloruro fue realizada del mismo modo que se explicó para el contraión bisulfato. En estos casos se lleva a cabo a partir de los correspondientes zwitteriones con HCl como se indica en las Fig. 3.12 y 3.13.



Fig. 3.12: Esquema de reacción de síntesis del TSIL [bsmim]Cl.



Fig. 3.13: Esquema de reacción de síntesis del TSIL [bsHim]Cl.

En un balón de dos bocas provisto de un condensador de reflujo y agitación magnética (Fig. 3.10), conteniendo 10 mL de H₂O destilada y 0.05 mol del correspondiente zwitterión (ZbsHim o Zbsmim) se adicionó una cantidad equimolar (0.05 mol) de HCl concentrado (37 %) adicionado lentamente manteniendo el balón bajo refrigeración en un baño de hielo (0 °C). Luego de la adición total de HCl, la mezcla se dejó reaccionar durante 19 h a temperatura ambiente. La reacción fue monitoreada por TLC de silica gel usando una mezcla de hexano-acetato de etilo (1:2) como eluyente. Los productos de reacción, líquidos viscosos, finalmente se llevaron a evaporar en un evaporador rotatorio con agitación durante 2h a 80 °C para remover el H₂O. Se purificaron por extracción (cuatro veces) con éter sulfúrico (5 mL cada uno) con el fin de remover las impurezas y posible exceso de HCl sin reaccionar. Nuevamente se evaporó en evaporador rotatorio durante 30 min. Se secaron a temperatura ambiente en bombas de alto vacío durante 48 h. Los rendimientos de la obtención de ambos LIs fueron del 98-99 %. La Fig. 3.14 muestra las fotos correspondientes a los dos TSILs finales y en Anexo se presenta a modo de diagrama la síntesis del [bsmim]Cl y [bsHim]Cl.

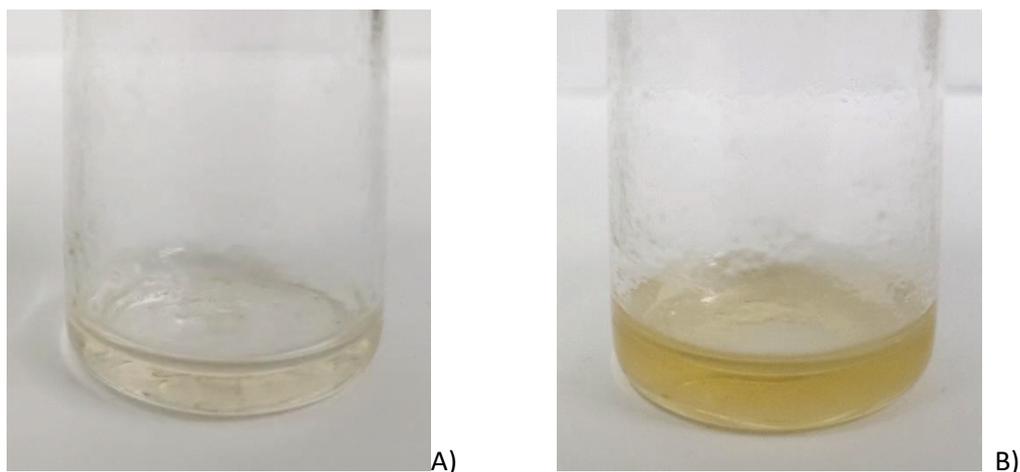


Fig. 3.14: Fotografía de: A) LI [bsmim]Cl y B) [bsHim]Cl. Ambas después del proceso de purificación.

3.3. Síntesis de los LIs precursores de los TSILs con base imidazólica

Con el fin de realizar un análisis comparativo y analizar el efecto del agregado del grupo funcional, fue necesario sintetizar LIs con las mismas bases imidazólica, pero *sin* la presencia del grupo funcional sulfónico manteniendo los contraiones.

3.3.1. Síntesis de bisulfato de 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim]HSO₄)

El LI sin el grupo funcional sulfónico [bmim]HSO₄ se sintetizó a partir de la reacción de metátesis del [bmim]Br, cuya síntesis se detalla en el capítulo correspondiente a metodología.

La reacción de metátesis para la obtención del LI [bmim]HSO₄ se llevó a cabo entre el precursor [bmim]Br con la sal NaHSO₄ como se muestra en la Fig. 3.15.

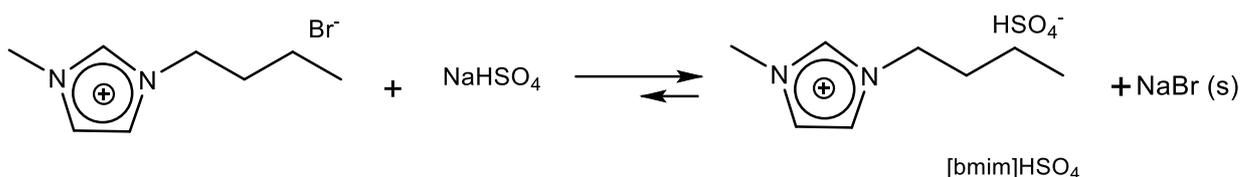


Fig. 3.15: Esquema de reacción de síntesis del LI [bmim]HSO₄.

Una solución de 0.05 mol de [bmim]Br y 0.05 mol de NaHSO₄ en MeOH (6mL) fue calentada a 68 °C por 72 h en un balón de dos bocas equipado con condensador de reflujo y agitación (Fig. 3.10). El intercambio fue monitoreado por TLC de silica gel usando hexano-acetato de etilo (2:1) como eluyente. Por filtración al vacío se separó el NaBr(s) y el líquido viscoso filtrado se llevó a evaporador rotatorio a 65 °C durante 2 h para remover el MeOH. Finalmente, el LI se secó en bomba de alto vacío durante 48 h para obtener un LI de color naranja amarillo claro. El rendimiento obtenido en la síntesis de este LI fue del 98 %.

La Fig. 3.16 muestra las fotografías del [bmim]HSO₄ puro. En el Anexo se presenta el diagrama de flujo correspondiente a la síntesis de [bmim]HSO₄.



Fig. 3.16: Fotografía del LI [bmim]HSO₄ puro.

Además de la técnica tradicional de metátesis se probó alternativamente una vía que involucra energía alternativa como es el calentamiento por microondas. Se mezcló 0.05 mmol [bmim]Br y 5 mmol de NaHSO₄.H₂O en un tubo de vidrio que se introdujo en el microondas, previamente calibrado según referencia [7]. Las condiciones de reacción fueron 70 W correspondiente a 25 °C durante 30 min. Se dejó enfriar el recipiente, y se realizaron cuatro extracciones con 2 mL de diclorometano cada una. Se separa la fase orgánica, se seca con sulfato de sodio anhidro y el solvente se evapora en evaporador rotatorio. El LI resultante se secó en bomba de alto vacío durante 48 h. La metátesis también fue confirmada pesando la cantidad formada de bromuro de sodio y relacionando con la cantidad equimolar que debería obtenerse estequiométricamente. El rendimiento de la reacción vía este método fue del 98 %.

3.3.2. Síntesis de bisulfato de 1-butimidazolio ([bHim]HSO₄)

Para la síntesis de este LI es necesario obtener previamente el bim, a partir del cual se lleva a cabo la neutralización y la obtención del LI final. Para ello se reprodujo la síntesis del bim ya publicada anteriormente en el grupo [8-9] y descrita en el Capítulo II de Metodología.

El LI finalmente se obtiene cuando se hace reaccionar 0,05 mol de bim disueltos en MeOH (5 mL) con 0.05 mol de H₂SO₄ adicionados lentamente en un balón de dos bocas bajo reflujo y agitación (Fig. 3.10) durante 20 h a 40 °C. La reacción global se muestra la Fig. 3.17.

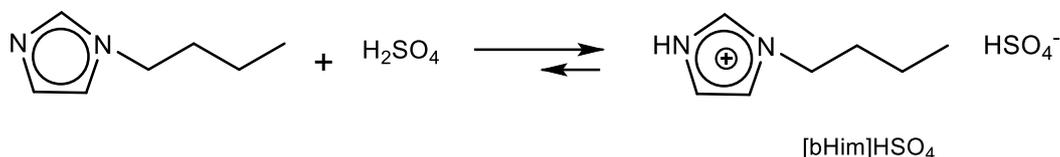


Fig. 3.17: Esquema de reacción de síntesis del LI [bHim]HSO₄.

La reacción fue monitoreada por TLC de sílica gel usando acetato de etilo-MeOH (1:1) como eluyente. El producto de reacción fue un líquido viscoso amarillo claro que fue llevado a evaporador rotatorio a 80 °C durante 2 h. Luego se lavó con cuatro extracciones con éter sulfúrico, se llevó a evaporador rotatorio durante 2 h y secado bajo alto vacío durante 48 h (Fig. 3.18). El rendimiento de la reacción fue del 98-99 %. En Anexo se presenta el diagrama de flujo correspondiente a la síntesis para el [bHim]HSO₄.



Fig. 3.18: Fotografía del LI [bHim]HSO₄ después del proceso de purificación.

3.3.3. Síntesis de cloruro del LI 1-butylimidazolio ([bHim]Cl)

El LI [bHim]Cl fue obtenido por protonación directa de bim con HCl según la reacción que se muestra en la Fig. 3.19:

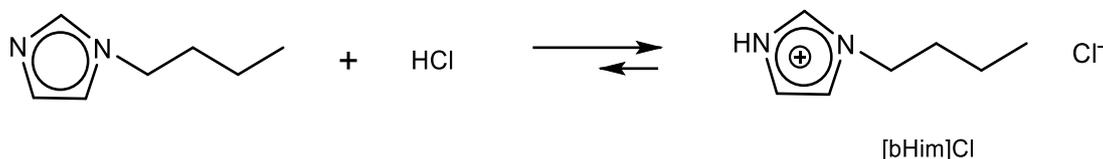


Fig. 3.19: Esquema de reacción de síntesis del LI [bHim]Cl.

La neutralización fue llevada a cabo en un balón de dos bocas provisto de un condensador de reflujo y agitación magnética, conteniendo 10 mL de H₂O destilada y 0.05 mol del correspondiente bim. Una cantidad equimolar (0.05 mol) de HCl concentrado (37 %) fue adicionado lentamente manteniendo el balón en baño de hielo (0 °C). Luego de la adición total de HCl, la mezcla se dejó reaccionar durante 19 h a temperatura ambiente. La reacción fue monitoreada por TLC de sílica gel usando una mezcla de hexano-acetato de etilo (1:2) como eluyente. El producto de reacción, un líquido viscoso, fue llevado a evaporador rotatorio durante 2 h a 80 °C para remover el H₂O. La purificación final involucró cuatro pasos de lavado con éter sulfúrico (5 mL cada uno) con el fin de remover las impurezas disueltas y HCl sin reaccionar. Luego se llevó

a evaporador rotatorio durante 30 min y se secó el LI a temperatura ambiente al vacío durante 48 °C. El rendimiento de la reacción fue del 98-99 %. El LI final fue un sólido de color naranja claro (Fig. 3.20). En Anexo se presenta en forma de diagrama de flujo un resumen de los pasos síntesis de [bHim]Cl.



Fig. 3.20: Fotografía del LI [bHim]Cl después del proceso de purificación.

En anexos se presentan los espectros de $^1\text{HMRN}$ y de FT-IR del set de TSILs/LIs sintetizados en este trabajo de tesis. A modo de ejemplo, también se presenta espectros UV-vis del seguimiento de la purificación de [bsmim]HSO₄.

Conclusiones Parciales

En la Fig. 3.21 se presenta el resumen general de síntesis y las estructuras de los zwitteriones de los LIs sintetizados en esta tesis de posgrado:

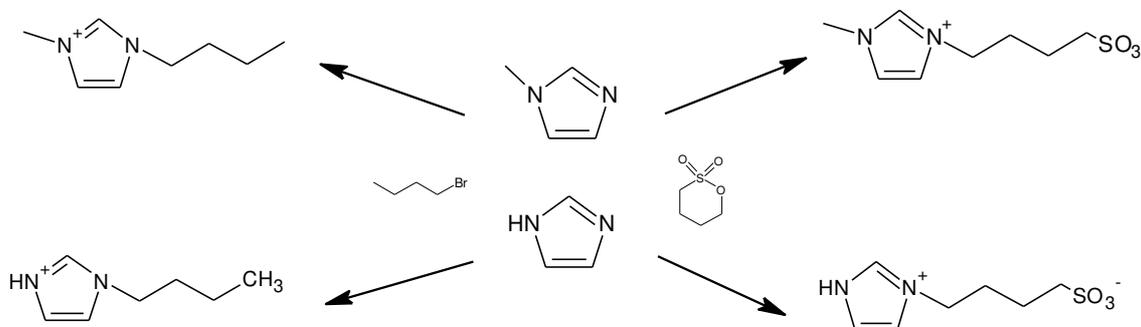


Fig. 3.21: Resumen general de síntesis y estructuras de zwitteriones de TSILs y LIs sintetizados en este trabajo de tesis.

Para la puesta a punto de todas las síntesis aquí desarrolladas se variaron los tiempos de reacción (24, 48 y 72 h), las etapas de neutralización se realizaron con/sin hielo, alternativamente se calentó o no esta etapa para completar el proceso. Los solventes de elución de las placas se variaron y se acondicionó para cada proceso de síntesis de modo de obtener la mejor relación Rf. Los procesos de purificación y cristalización se adaptaron para cada proceso de síntesis, modificando solventes de extracción y la cantidad de extracciones a realizar para minimizar la pérdida de producto. La evaporación de los solventes de extracción que se realizó en evaporador rotatorio se llevó a cabo a diferentes tiempos (1--2 h) y temperaturas (60-80 °C), tratando de lograr la mejor relación con mejor calidad. El tiempo de secado final en bomba de alto vacío se varió (24-48-72 h). Todas las modificaciones fueron testeadas, pero si bien la síntesis de los TSILs/LIs fue monitoreada por TLC y ¹HMRN, durante el transcurso de la síntesis notamos la necesidad de constar con una técnica *on line*, que nos indique hasta cuando purificar, hasta cuándo realizar extracciones con solventes, etc. En el Capítulo IV, se realizará una caracterización exhaustiva de los productos obtenidos, para determinar las composiciones globales que se derivan de los métodos de síntesis y su purificación.

Bibliografía

1. A. E. Vissera, R. P. Swatloskia, W. M. Reicherta, R. Maytonc, S. Sheffc, A. Wierzbickic, J. H. Davis, R. D. Rogers. *Chem. Commun.*, 2001, 135-136.
2. A. Wierzbicki and J. H. Davis, Jr. in "Proceedings of the Symposium on Advances in Solvent Selection and Substitution for Extraction," AIChE, New York (2000).
3. H. James, Jr. Davis, Jr. *Chem. Letters*. 33, (2004) 1072 – 1077.
4. P. Wasserscheid, B. Driessen-Hoßscher, R. van Hal, H. C. Steffers, and J. Zimmerman, *Chem. Commun.*, 2003, 2038.
5. M. Yoshizawa, M. Hirao, K. Ito-Akita, and H. Ohno, *J. Mater. Chem.*, 11, 1057 (2001).
6. A. C. Cole, J. L. Jensen, I. Ntai, K. L. T. Tran, K. J. Weaver, D.C. Forbes, J. H. Davis. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 21, 5962–5963.
7. V. Singh, S. Kaur, V. Sapehiya, J. Singh, G.L. Kad. *Catalysis Communications* 6 (2005) 57–60.
8. C. G. Adam and G. Fortunato, *J. Surfactants Deterg.*, 2019, 22, 501.
9. P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 1168.



CAPÍTULO IV

**CARACTERIZACIÓN
POR
VOLTAMETRÍA
CÍCLICA**

4.1. Introducción

Los LIs resultan ser electrolitos atractivos para variadas aplicaciones electroquímicas. Dos de sus propiedades, el amplio rango de temperaturas en el que se encuentran en estado líquido y su alta estabilidad térmica, son las responsables de captar la atención de los investigadores en esta área, que identifican a estos compuestos como una puerta de entrada a un sinnúmero de nuevas posibilidades de desarrollos. A la hora de evaluar la performance de un LI en cualquiera de estas aplicaciones, la técnica de voltametría cíclica (VC) es una herramienta imprescindible, muy utilizada desde hace mucho tiempo para estudiar materiales de electrodo y medios de reacción por su capacidad de reflejar procesos con transferencia de carga (iones y electrones), tanto directa como indirectamente. La técnica puede proveer evidencias no sólo de las reacciones con transferencia de electrones que ocurren en una superficie electródica, sino también de las propiedades de sustancias en solución que pueden sufrir estas reacciones, con lo cual resulta una técnica complementaria de caracterización de materiales muy útil en muchos trabajos de investigación. La técnica se destaca por sus ventajas de simplicidad, sensibilidad, velocidad y bajo costo, entre otras, lo que da como resultado que hoy por hoy encuentre utilidad en una amplia gama de aplicaciones.

En trabajos previos del grupo [1] se ha demostrado que el comportamiento reactivo de PILs (LIs derivados de alquilamonio) está gobernado no sólo por sus estructuras químicas, sino también por sus composiciones globales, que incluyen la presencia de ácidos y bases libres en equilibrio con pares iónicos. En principio, algunos autores consideraban que las especies libres presentes en estos PILs eran reactivos remanentes de la síntesis de estos líquidos. La presencia de estas especies libres fue demostrada aplicando la técnica de VC en PILs derivados de alquilamonio con contraiones nitrato o acetato. De este modo queda en evidencia que estas 'posibles impurezas' no son tales, todo lo contrario, son especies neutras debido al equilibrio de autoprotólisis que se plantea entre el par iónico (PILs) y sus precursores, derivado en parte por el método de obtención (neutralización ácido-base). No todos los PILs presentan este equilibrio. El nitrato de tributilamonio por ejemplo, está principalmente compuesto en su mayoría solo por el par iónico, otros PILs pueden contener cantidades variables de ácido libre y amina. Este hallazgo explica muchos de los comportamientos observados en los sistemas reactivos donde se los aplica dado que estas especies libres determinan los productos de la reacción. En este sentido, con el previo conocimiento de la composición real del PILs, uno puede dirigir la reacción hacia un producto específico con buenos rendimientos, asegurar la catálisis ácida, e incluso disminuir la presencia de

subproductos de reacción. Estos resultados establecieron algunas guías útiles para el diseño racional de PILs.

En este trabajo de tesis aplicamos la VC como técnica de caracterización de los TSIL/LIs sintetizados, en este sentido nuestra investigación nos llevó a profundizar en el estudio relacionado con la estructura de los TSILs y su aplicación posterior, dos aspectos íntimamente relacionados. Dada la sensibilidad de esta técnica, resulta adecuada para la detección de las especies electroactivas presentes en el TSIL/LIs y así comprender, al menos en parte, el mecanismo de su performance. Además, indirectamente esta técnica permite monitorear las condiciones y parámetros seleccionados en la puesta a punto de la técnica de síntesis del TSILs/LI, permitiendo ajustar tiempos de reacción, pasos de purificación y/o presencia de agua. La combinación particular de iones y especies neutras determina las propiedades del LI sintetizado, y su desempeño en una aplicación está influenciado por todas las interacciones que se establecen dentro del sistema reactivo. En este contexto, nuestro interés es contribuir al diseño de TSILs imidazólicos que relacionen las modificaciones estructurales realizadas sobre las bases catiónicas de los LIs, con sus composiciones químicas y comportamientos como disolventes y catalizadores ácidos. El objetivo de este estudio es arrojar un poco de luz sobre el rol del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ que está presente en la estructura de los TSILs y así determinar su desempeño global dentro de un sistema reactivo. La performance de estos líquidos podría estar gobernada por muchas variables dependientes de la estructura, como las interacciones específicas y no específicas que pueden tener lugar entre el catalizador, reactivos y productos, como así también la solubilidad, la estabilidad, entre otros.

Al respecto nos surge la pregunta: Si el agregado de un grupo sulfónico mejora la catálisis ácida cuando es confrontado a un sistema reactivo adecuado, ¿Es posible afirmar que esta modificación realizada en la estructura del LI es la responsable de dicha catálisis?

Si los LIs conforman redes compactas que se construyen a partir de las interacciones entre los diferentes grupos funcionales dentro de la base catiónica y el contraión aniónico ¿Cuál será la disponibilidad real de los protones a la catálisis ácida, y qué variables la afectan?

Muchas son las variables (estructurales y de composición) que pueden afectar la respuesta del LI, por lo que es difícil extender un comportamiento particular a otros LIs similares en estructura química, incluso dentro de una misma familia de LIs/PILs/AILs. En esta dirección, otro de nuestros objetivos es analizar el efecto del cambio del

contraíón sobre las propiedades del TSILs, la red que conforma, para así interpretar o seleccionar el mejor TSILs para una dada reacción.

4.2. Análisis de los LIs y TSILs con contraíón bisulfato

Dado que no se dispone de información acerca del comportamiento voltamétrico de los TSIL, se decide realizar primero el análisis en las bases catiónicas sin grupo funcional y el efecto del cambio de contraíón sobre los voltagramas. Seguidamente se analiza la variación de los voltagramas cuando se agrega el grupo funcional, de este modo se intenta asignar correctamente las bandas y sus variaciones.

4.2.1. Análisis voltamétrico de [bmim]Br y [bmim]HSO₄

Teniendo en cuenta lo expresado en el ítem 4.2, para el análisis voltamétrico del [bmim]HSO₄ se analiza en primera instancia la respuesta voltamétrica del LI [bmim]Br debido a que se emplea como precursor en la síntesis de [bmim]HSO₄.

i) [bmim] Br

La Fig. 4.1 presenta la estructura química del LIs [bmim]Br. Podemos observar en la estructura molecular del catión que, el átomo de H en la posición 2 (de color rojo en la figura 4.1) *a priori* debería ser el hidrogeno más lábil y los otros menos lábiles serían los H presentes en los carbonos en posición 4 y 5 (C4/5) [2-4]. Esto está de acuerdo con varios estudios realizados por cristalografía e incluso por modelado y cálculos ab initio [5]. Otros trabajos profundizan en el estudio de la labilidad de los H del cation para el caso del [bmim]Cl aplicando la técnica de ¹HRMN, en este caso se determinó que los átomos de H presentes en los átomos de carbono saturados específicamente, en los sustituyentes metilo y butilo, difícilmente sean lábiles [6].

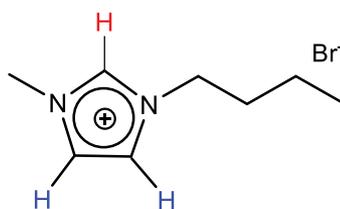


Fig. 4.1: Estructura del [bmim]Br.

En rojo el hidrógeno del C-2 y azul los correspondientes a C-4 y C-5.

Los comportamientos catódicos de los LIs con este catión son muy relevantes para así identificar la posible fuente de protones con electroactividad dentro de los diferentes tipos de hidrógenos presentes en la base imidazólica. El resultado indicaría la posibilidad que estos presentan de participar en procesos reactivos y/o fisicoquímicos que requieran dicha catálisis ácida. Los valores de potenciales de las ondas voltamétricas catódicas observadas para la descarga de H_2 a partir de diferentes tipos de átomos de H, indican qué tan fácil es disponer de estas fuentes de protones. Es importante tener en cuenta además, que el contraión bisulfato es también una potencial fuente de protones. Debido a esto, se analizó en primer lugar el LI con bromuro como contraión para identificar la reducción exclusiva de los hidrógenos electroactivos presentes en el cation bmim.

El voltagrama cíclico de un microelectrodo (ME) de Pt en [bmim]Br se muestra en la Fig. 4.2. El barrido anódico muestra un crecimiento exponencial de corriente a $E > 0.3$ V, que nunca alcanzó un valor límite difusional (curva azul). Esto indica que esta corriente fue generada por la oxidación de un reactivo presente en gran cantidad. Así, casi con seguridad esto se asocia a la oxidación de aniones bromuro que forman parte del par iónico del LI, generando bromo.

También fue detectado un pico voltamétrico de oxidación en el rango de $-1 \text{ V} < E < 0$ V, cuya carga aumentó ligeramente cuando se realizaron escaneos sucesivos. La inspección de la superficie del ME de Pt por SEM luego de ser sometido a más de 50 ciclos (fotografía inserta en la Fig. 4.2) permitió detectar un proceso de facetado en la superficie del Pt, que es típicamente causado por la electrodisolución usando señales periódicas [7].

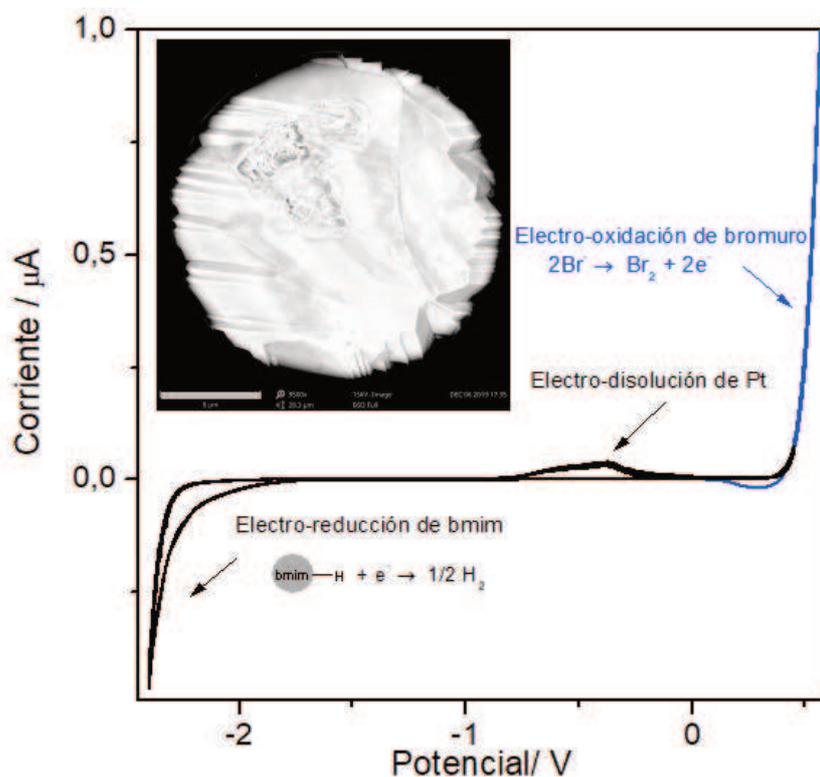


Fig. 4.2: Voltagrama cíclico de un microelectrodo de Pt en [bmim]Br. En la figura inserta se muestra además una fotografía SEM del microelectrodo luego del análisis voltamétrico (barra de escala: 8 mm). $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\nu = 0.1\text{ V s}^{-1}$.

Así, se concluye que este pico fue causado por la fácil disolución electro-oxidativa del Pt en esta solución altamente concentrada de bromuro, presumiblemente conduciendo a complejos de bromuro de platino disueltos. Aunque hay reportes acerca de este comportamiento en Au [8], no se encontraron antecedentes similares para esta respuesta en Pt. Por lo tanto, estos resultados son muy promisorios dado que sugieren una potencial utilidad del [bmim]Br como electrolito para la recuperación de metales nobles por disolución anódica [9,10].

En cambio, el barrido de potencial en dirección catódica solo muestra un incremento exponencial de la corriente a $E < -2.3\text{ V}$ que, de acuerdo a reportes previos [11-12], es causada por la electroreducción del cation imidazólico al radical imidazol-2-il, y su posterior descomposición. En conclusión, la ventana de potencial para analizar las posibles descargas catódicas a partir de fuentes adicionales de protones que estarían presente en los demás LIs que se estudian en este trabajo, se amplía hasta -2.3 V (por debajo de este límite, el catión [bmim] se electro-reduce).

ii) **[bmim]HSO₄**

Con la determinación del voltagrama para en [bmim]Br estamos en condiciones de comprender el voltagrama cíclico de un LI/TSIL con una o más fuentes adicionales de protones presente en el diseño de su estructura. En esta dirección, se analizó el comportamiento voltamétrico de un ME de Pt en [bmim]HSO₄, y el voltagrama cíclico obtenido a 80 °C se muestra en la Fig. 4.3 (i).

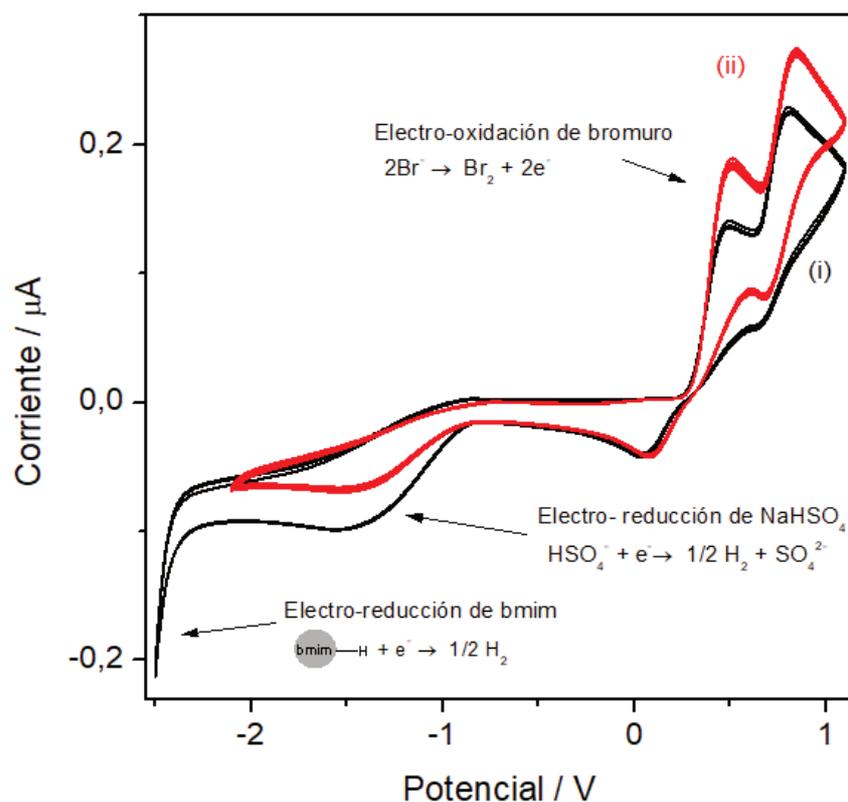
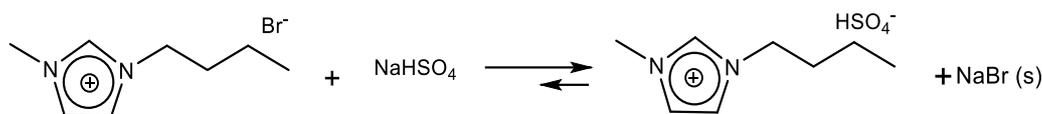


Fig. 4.3: Voltagrama cíclico de un microelectrodo de Pt en [bmim]HSO₄, antes (i) y después (ii) de la adición de [bmim] Br puro. T = 80 °C; $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$

Con el fin de entender este voltagrama cíclico, debemos tener en mente que este LI tiene dos importantes diferencias respecto a su análogo con bromo. Primero, el contraión bisulfato es una fuente adicional de protones cuya descarga catódica podría ocurrir a potenciales por encima del límite de reducción de [bmim]. Segundo, como fue detallado en el Capítulo III correspondiente a la síntesis de los LIs, la síntesis de [bmim]HSO₄ involucra una reacción de intercambio. Esta comprende el tratamiento del [bmim]Br con NaHSO₄(s), que lleva a la formación de NaBr(s) y el par iónico a través de la reacción que se muestra en la Fig. 4.4 (ya detallado en el Capítulo III).

Fig. 4.4: Esquema de reacción de síntesis del LI [bmim]HSO₄.

Como el NaBr tiene muy baja solubilidad, precipita y es separado por filtración, lo que permite desplazar el equilibrio de intercambio hacia el par iónico. Tomando en cuenta estos dos aspectos, puede interpretarse las ondas voltamétricas en el VC (i) que se muestra en la Fig. 4.3. Dos picos de oxidación fueron detectados a 0.5 V y 0.8 V, los cuales podrían asociarse a la electro-oxidación del bromuro a Br₂ a través de un intermediario de tribromuro (que explica la presencia de dos picos) [13-14]. Estos procesos alcanzan corrientes límites de transporte de masa, lo que indica que la concentración de bromuro es baja. La fuente más probable de estas cantidades bajas (pero detectables) de bromuro debería ser el [bmim]Br que queda en el equilibrio con el par iónico a través de la reacción (1). Esto fue verificado por la adición in situ de [bmim]Br puro al LI analizado ([bmim]HSO₄), lo que causó un incremento inmediato de ambos picos anódicos, como se pudo ver en la Fig. 4.3 (ii). Se debería notar que, de la misma forma que hay una cantidad de [bmim]Br libre, también podría haber una cantidad de NaHSO₄ en equilibrio. Relacionado a esto, el scan catódico muestra una onda de reducción controlada por transporte de masa a $E < -0.8$ V, el que es tentativamente causado por la reducción de esta cantidad libre de NaHSO₄. Esta hipótesis fue confirmada mediante la disminución de la corriente observada en esta onda en la Fig. 4.3 (ii) luego de la adición de [bmim] Br puro, el cual reaccionó con parte de este NaHSO₄ libre a través de la reacción (1) y disminuyó su concentración. A potenciales más catódicos ($E < -2.3$ V) se observa un incremento exponencial de la corriente (como fue detectada en [bmim]Br), que es probablemente causado por la electroreducción del cation imidazolio. Cabe señalar que el anión bisulfato que forma el par iónico no fue electroreducido en el rango del potencial analizado, lo que indica que el átomo de hidrógeno de este grupo está fuertemente ligado en la estructura altamente compactada del LI, por lo que difícilmente estaría disponible para la catálisis ácida. En resumen, el LI [bmim]HSO₄ conforma un arreglo compacto de cationes y aniones con fuentes potenciales de hidrógenos que están profundamente involucrados en la estructura del LI [15-16], entonces su disponibilidad es muy limitada.

La única fuente factible de protones en este LI es el NaHSO_4 libre que queda presente a partir de la síntesis (junto con el $[\text{bmim}]\text{Br}$ libre).

4.2.2. Análisis voltamétrico de $[\text{bsmim}]\text{HSO}_4$

En la estructura molecular de $[\text{bsmim}]$ (Fig. 4.5), el grupo sulfónico ácido presente en el catión podría ser una fuente potencial de protones para la catálisis ácida. Sin embargo, teniendo en cuenta las redes enlace hidrógeno que los LIs y en especial las que forman estos TSILs, no está claro cómo se encuentran estos átomos de hidrógeno ya que podrían estar comprometidos en la formación de la estructura de la red compacta de enlaces de hidrógeno que forman estos TSILs.

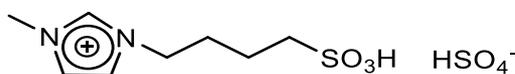


Fig. 4.5: Estructura molecular del TSIL $[\text{bsmim}]\text{HSO}_4$.

Como se analizó previamente para el $[\text{bmim}]\text{HSO}_4$, los átomos de H a partir del anión están fuertemente comprometidos en la construcción de la red del TSIL, por lo tanto, tienen una reactividad completamente diferente a los mismos átomos de H pero en el anión libre. Si los grupos sulfónicos ácidos son fuentes utilizables de protones, debería ser posible detectar a través de VC la evolución de hidrógeno a partir de estos grupos. Esto constituirá una fuerte evidencia para argumentar sobre cuán accesibles se encuentran estos protones en el TSIL. Además, debe tenerse en cuenta que la presencia de otras especies libres conteniendo H, pueden ser también detectadas por esta técnica.

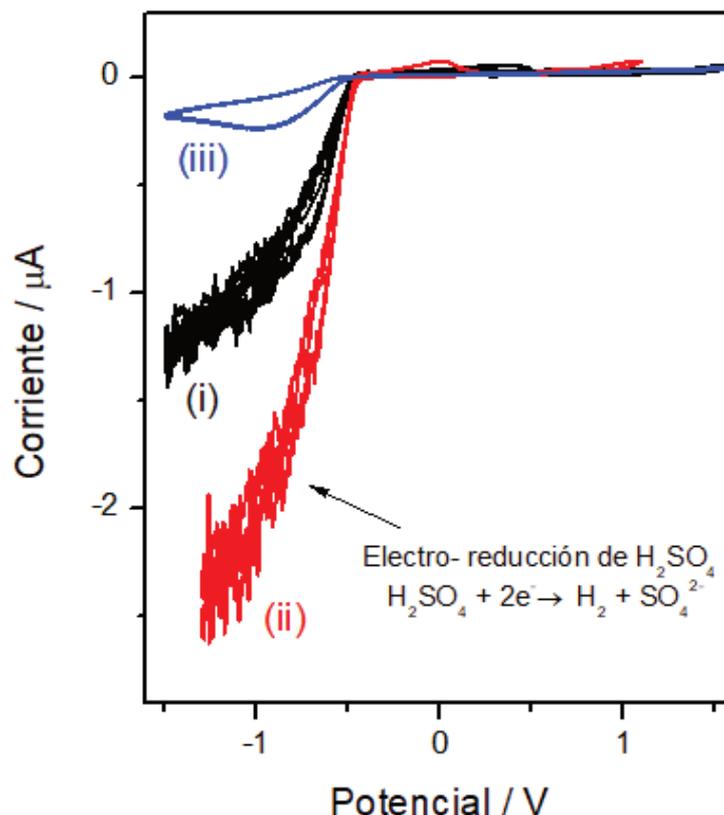


Fig. 4.6: Voltagramas cíclicos de un ME de Pt en [bsmim]HSO₄ a 80 °C. (a) VCs en [bsmim]HSO₄ purificado con dos pasos de extracción (i), en [bsmim]HSO₄ crudo (ii), y en [bsmim]HSO₄ purificado con seis pasos de extracción (iii).

En este contexto, la Fig. 4.6 (i) muestra un voltagrama cíclico medido en un ME de Pt en [bsmim]HSO₄ que fue sintetizado y purificado como se describió en el capítulo III de síntesis de LIs. Este voltagrama cíclico muestra que en el scan catódico, hay un incremento significativo de la corriente a $E < -0.5$ V (que no es de gran magnitud), indicando la descarga de hidrógeno a partir de especies protonadas en una concentración relativamente alta. La electro-reducción de protones lleva a la generación de hidrógeno disuelto, el cual puede acumularse en la superficie dependiendo del balance entre la velocidad de generación y la velocidad de difusión hacia el seno de la solución. Esta última está afectada por el coeficiente de difusión del hidrógeno disuelto, que en este medio altamente viscoso debería ser más bajo que en medio acuoso [17]. Así, cuando se alcanzan densidades de corriente altas, debería ocurrir la sobresaturación de hidrógeno disuelto [18], con la consecuente nucleación de burbujas de hidrógeno en la superficie del electrodo. El tamaño y el comportamiento dinámico de estas burbujas están gobernadas por la viscosidad del fluido entre otros parámetros [19]. En este caso, la formación y evacuación de burbujas en la superficie del ME genera

variaciones aleatorias de la corriente del electrodo [20], lo que lleva a medir una señal de corriente ruidosa en los voltagramas cíclicos mostrados en la Fig. 4.6.

Tomando en cuenta que en [bmim]HSO₄ fue detectada una descarga similar (pero con una corriente mucho más pequeña) a partir de NaHSO₄ en el mismo rango de potencial, es probable que esta corriente es causada por la descarga del ácido libre remanente que fue usado para neutralizar los zwitteriones, que específicamente en este TSILs es el H₂SO₄. Este ácido sulfúrico libre podría estar presente en el LI no solo a partir de las cantidades remanentes que no fueron extraídas, sino también a partir del desplazamiento reversible del equilibrio de neutralización dada por la reacción que se muestra en la Fig. 4.7.

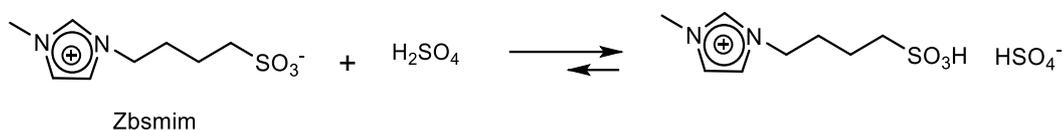


Fig. 4.7: Esquema de reacción de síntesis del LI [bsmim]HSO₄.

Con el fin de verificar esta hipótesis, se realizaron los voltagramas cíclicos de muestras correspondientes al TSILs cambiando deliberadamente las cantidades presumibles de ácido libre. Para lograrlo, estas muestras fueron tratadas de diferentes formas. Una primera estrategia fue modificar el número de los pasos de extracción usados en la purificación. Así, los voltagramas cíclicos fueron medidos en tres muestras de [bsmim]HSO₄ con diferentes números de pasos de extracción, uno de los VC representa al TSILs purificado con dos pasos de extracción, Fig. 4.6 (i). Se debe notar que la extracción de H₂SO₄ libre causa el desplazamiento hacia atrás del equilibrio de neutralización (Fig. 4.7), llevando a un aumento de la concentración de Zbsmim libre. La misma experiencia que derivó en la Fig. 4.6 se llevó a cabo por espectroscopia UV-vis con el agregado de un indicador (*p*-nitroanilina) a una concentración fija de 5x10⁻⁵M. el espectro correspondiente se presenta en Anexos, observándose que disminuye la absorbancia del indicador con la concentración de H₂SO₄ libre en el TSIL.

Los voltagramas cíclicos medidos en un LI crudo (sin pasos de extracción) y en un LI con seis pasos de extracción (donde la saturación y precipitación de Zbsmim fue evidente) se muestran en la Fig. 4.6 (ii) y (iii), respectivamente. El voltagrama cíclico medido en el LI crudo muestra una evolución de la corriente significativa de H₂, lo que indica la presencia de una gran cantidad de H₂SO₄ libre remanente. El voltagrama cíclico

tomado en el TSILs con dos pasos de extracción muestra que esta corriente es mucho más pequeña, siendo un indicativo de la buena eficiencia del método de purificación para eliminar el H_2SO_4 libre. El último voltagrama cíclico (Fig. 4.6 (iii)) muestra que la aplicación repetitiva de extracciones (hasta seis veces en este caso) conduce a una disminución de la corriente de reducción a niveles muy bajos, lo que indica que, si bien fue factible extraer gran parte de H_2SO_4 libre, no fue posible eliminarlo por completo. Es más, la saturación del TSILs con Zbsmim fue evidente al detectar su precipitación, lo cual es razonable teniendo en cuenta que una disminución de la concentración de ácido libre conduce a un aumento de concentración de Zbsmim libre por desplazamiento del equilibrio de la reacción de la Fig. 4.7 hacia la izquierda. De hecho, una vez alcanzada la saturación del TSILs con Zbsmim, la concentración de H_2SO_4 libre quedó fijada por la constante de equilibrio y no se podría disminuir más.

Por otro lado, una segunda estrategia para modificar la concentración del ácido libre fue agregar cantidades crecientes de Zbsmim puro al LI crudo. Por lo tanto, los voltagramas cíclicos medidos en el TSILs [bsmim] HSO_4 crudo con diferentes adiciones de Zbsmim se muestran en la Fig. 4.8. Se verifica una disminución de la corriente de descarga de H_2 para cantidades crecientes de Zbsmim añadido, lo que revela el desplazamiento de la reacción (Fig. 4.7) generando el par iónico con el consecuente consumo de H_2SO_4 libre, en consonancia con los resultados de la estrategia anterior.

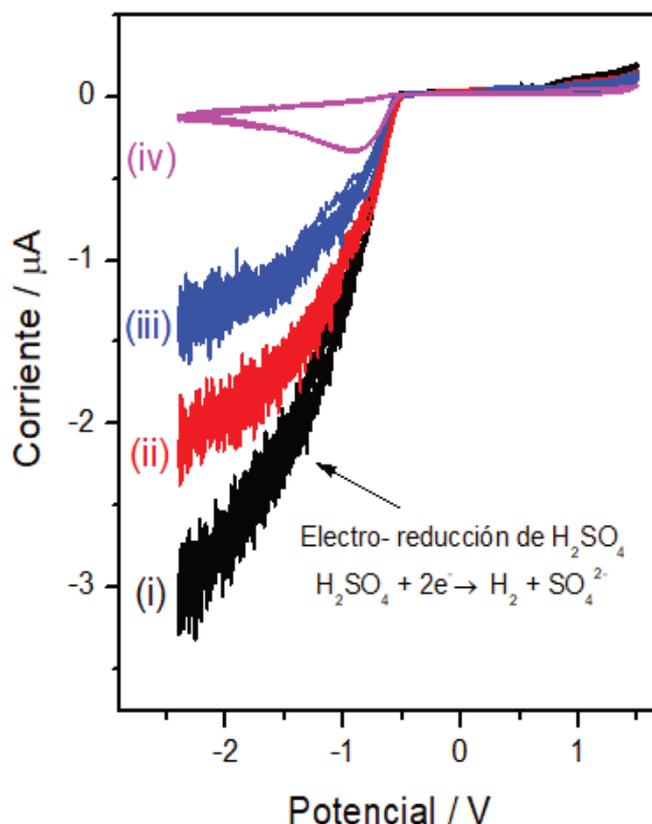


Fig. 4.8: Voltagramas cíclicos en [bsmim] HSO_4 crudo (i), y luego de tres adiciones sucesivas (18mg cada una) de Zbsmim puro (ii-iv).

Los resultados mostrados en la Fig. 4.6 y 4.8 constituyen evidencias muy sólidas de que el TSILs [bsmim] HSO_4 siempre contiene H_2SO_4 libre, en concentraciones que pueden variar desde un pequeño valor en equilibrio con Zbsmim saturado hasta valores muy grandes (dependiendo del número de pasos de purificación). Este H_2SO_4 libre es la fuente de protones más accesible en este LI y quizás el responsable de la catálisis ácida en una reacción modelo.

La electroreducción de H_2SO_4 libre en muestras que contienen grandes cantidades de esta especie implica una corriente importante que impide detectar cualquier otro proceso de reducción paralelo que puede ocurrir en $E < -0.5$ V. Sin embargo, los voltagramas cíclicos medidos en el LI con la mínima cantidad posible de H_2SO_4 libre que se muestran en las Fig. 4.6 (iii) y 4.8 (iv) permitieron confirmar que ninguna otra especie se reduce sobre el rango de potencial analizado. De igual modo se consideró necesario extender el límite de potencial catódico a valores más negativos (hasta -4 V).

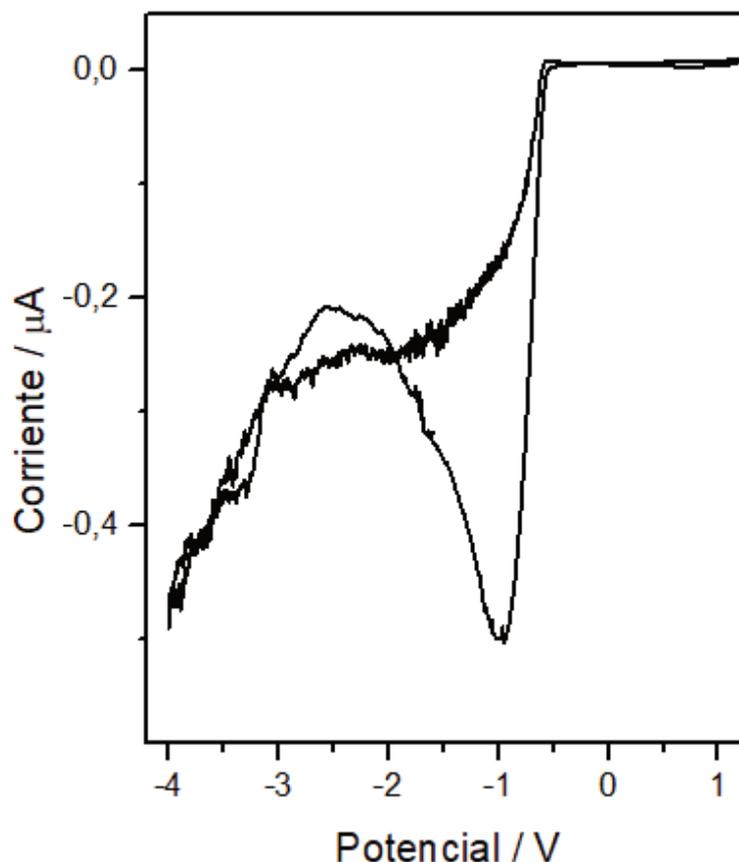


Fig. 4.9: Voltograma cíclico altamente catódico en [bsmim]HSO₄ purificado con seis pasos de extracción. T= 80 °C; $\nu= 0.1 \text{ V s}^{-1}$.

Como se observa en el voltograma cíclico mostrado en la Fig. 4.9 medido en el TSIL [bsmim]HSO₄ purificado, solo una descarga catódica adicional se verifica en $E < -2.5 \text{ V}$. Al comparar esta respuesta con las medidas en los LIs basados en [bmim] que se describieron anteriormente (Fig. 4.3), se puede inferir que esta misma descarga catódica estaría asociada a la reducción del grupo imidazolio [11-12].

Por lo tanto, los resultados que se muestran en la Fig. 4.9 indican que el protón del grupo ácido sulfónico que se encuentra en el catión de este TSIL no se electro-reduce en un rango de potencial muy amplio, de manera similar a lo que ya se detectó para los protones que constituyen el anión bisulfato y que conforman la red de este TSIL. En resumen, se concluye que si bien este TSIL tiene dos fuentes potenciales de protones para catálisis ácida (grupos sulfónicos ácidos en el catión y bisulfato en el anión), estos protones están fuertemente unidos a la macroestructura del TSIL, posiblemente desempeñando un papel importante en el mantenimiento de su integridad. Así, la única fuente de hidrógeno que está fácilmente disponible para uso químico y reacciones

electroquímicas es el H_2SO_4 libre que está en equilibrio con $[\text{bsmim}]\text{HSO}_4$ y Zbsmim disueltos.

4.2.3. Análisis voltamétrico de $[\text{bHim}]\text{HSO}_4$

El catión $[\text{bHim}]$, cuya estructura se puede visualizar en la Fig. 4.10, contiene un átomo de hidrógeno en el nitrógeno imidazólico en posición 3 del anillo imidazólico. A priori, uno podría pensar que este hidrógeno es lo suficientemente lábil para participar en reacciones que requieran catálisis ácida.

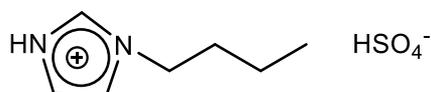


Fig. 4.10: Estructura molecular del TSIL $[\text{bHim}]\text{HSO}_4$.

Como fue detallado en la parte experimental en el capítulo III correspondiente a la síntesis de los LIs, este átomo de hidrógeno (en la posición 3) proviene de un ácido fuerte, que en este caso es H_2SO_4 , a través de la reacción que se muestra en la Fig. 4.11.

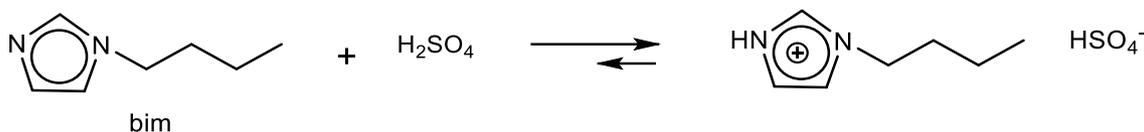


Fig. 4.11: Esquema de reacción de síntesis del LI $[\text{bHim}]\text{HSO}_4$.

El voltagrama cíclico de un ME de Pt en $[\text{bHim}]\text{HSO}_4$ (Fig. 4.12 (i)) evidencia dos procesos catódicos.

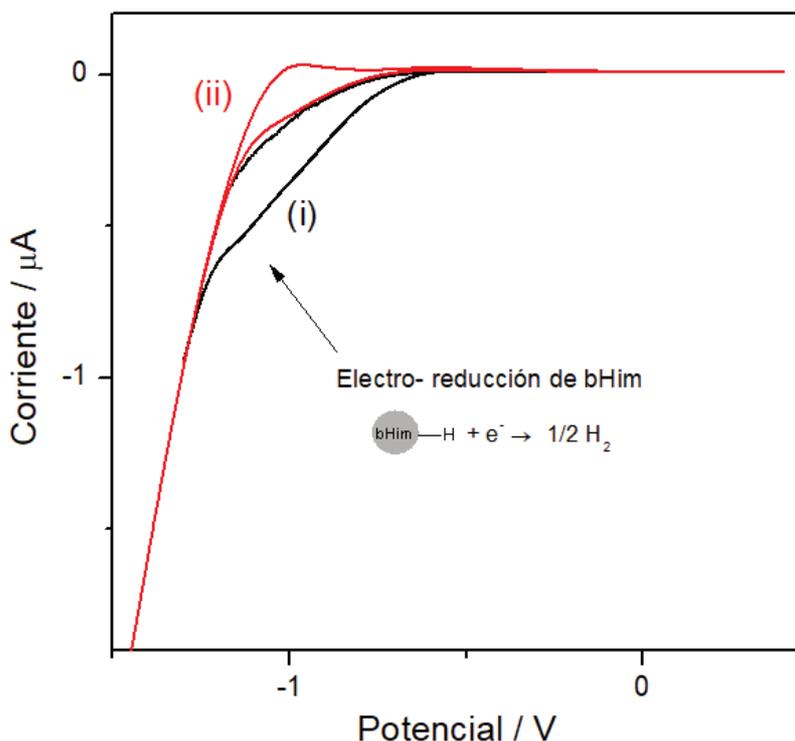


Fig. 4.12: Voltogramas cíclicos de un ME de Pt en [bHim]HSO₄ a 80 °C antes (i) y después (ii) de adicionar bim puro. T=80 °C; $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$.

La primera onda detectada a $E < -0,6 \text{ V}$ corresponde a un proceso controlado por transporte de masa, que podría estar asociado a la descarga de hidrógeno proveniente de H₂SO₄ libre presente en bajas cantidades. La adición de bim puro condujo a la desaparición de esta onda (Fig. 4.12 (ii)) debido a su reacción con H₂SO₄ libre, confirmando la hipótesis anterior. La segunda descarga a $E < -1.2 \text{ V}$ es un aumento exponencial de la corriente de una especie en exceso. Esta es mucho menos catódica que la descarga de bmim que ocurrió a $E < -2.5 \text{ V}$, y probablemente es causada por evolución de hidrógeno a partir del átomo de H imidazólico en el catión bHim (H3). Estos resultados indican que el LI [bHim]HSO₄ contiene cantidades muy pequeñas de H₂SO₄ libre y una fuente potencial adicional de hidrógeno que, aunque no es muy lábil, podría estar disponible para catálisis ácida en una reacción modelo.

4.2.4. Análisis voltamétrico de [bsHim]HSO₄

La estructura del catión [bsHim], que se visualiza en la Fig. 4.13, contiene dos fuentes potenciales de hidrógeno: las del hidrógeno presente en el Nitrógeno imidazólico (N-H3) y el protón en el grupo ácido sulfónico. En base a los resultados previos obtenidos en

[bsmim]HSO₄ y en [bHim]HSO₄, parecería que el hidrógeno presente en la posición 3 es más fácil de reducir que el protón del grupo sulfónico, pero esto también debe verificarse en este TSIL que contiene ambas fuentes simultáneamente.

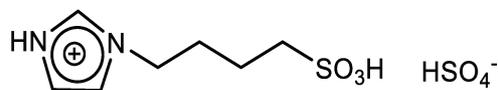


Fig. 4.13: Estructura molecular del TSIL [bsHim]HSO₄.

Como se detalló en el Capítulo III correspondiente al capítulo de síntesis de LIs, el grupo sulfónico recibe el protón de un ácido fuerte, que en este caso es H₂SO₄, a través de la reacción que se muestra en la Fig. 4.14, por lo que es muy probable que puede estar presente una cierta cantidad de H₂SO₄ libre.

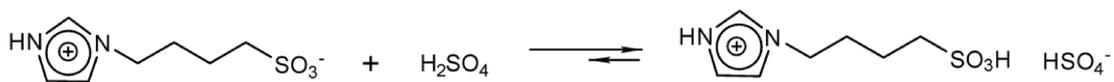


Fig. 4.14: Esquema de reacción de síntesis del LI [bsHim]HSO₄.

El voltagrama cíclico de un ME de Pt en [bsHim]HSO₄ se muestra en la Fig. 4.15 (i).

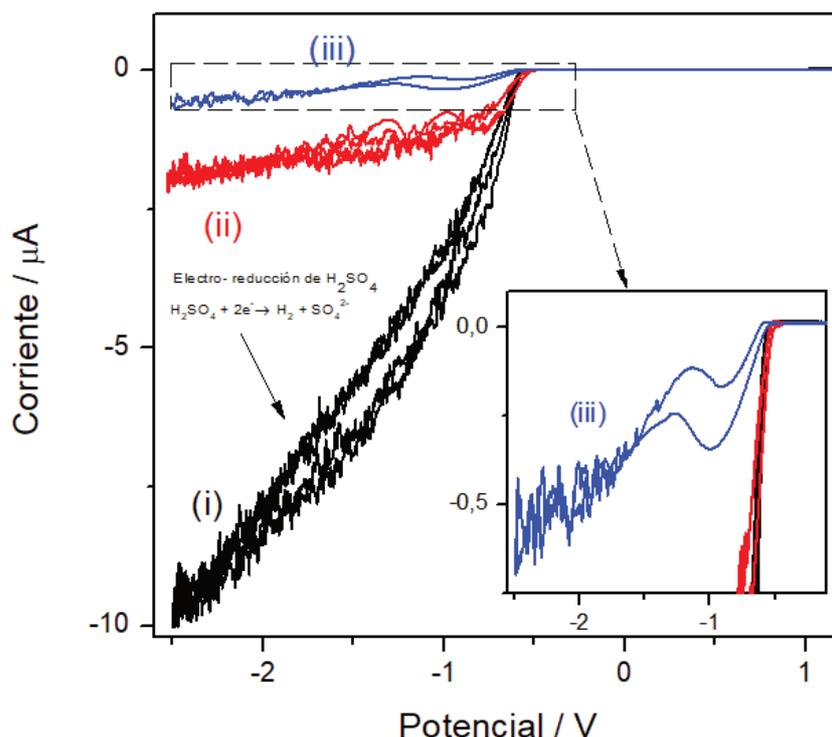


Fig. 4.15: Voltagramas cíclicos de un ME de Pt en [bsHim]HSO₄ antes (i) y luego de uno (ii) y dos adiciones (iii) de 15 mg de ZbsHim puro. El gráfico inserto muestra una escala de corriente expandida sobre el intervalo de potencial $-2.5\text{V} \leq E \leq 0.0\text{V}$.

$T=80^\circ\text{C}$; $\nu=0.1\text{V s}^{-1}$.

Una gran corriente catódica es verificada a potenciales $E < -0.5\text{V}$ que, de acuerdo con los resultados anteriores, muy probablemente esté relacionada con la descarga de hidrógeno desde un exceso de H_2SO_4 libre.

Esto se comprobó mediante la adquisición de VCs después de sucesivas adiciones de cantidades crecientes de ZbsHim puro, causando el consumo de H_2SO_4 libre por la reacción de la Fig. 4.14 y la consiguiente caída de las corrientes catódicas, como se observa en los voltagramas cíclicos (ii) y (iii) de la Fig. 4.15.

De hecho, el voltagrama cíclico (iii) se midió en una solución saturada con ZbsHim, donde una cantidad de zwitterión sólido permanece sin disolver, por lo que esto muestra la cantidad más baja de H_2SO_4 libre que se puede alcanzar. Precisamente en esta última solución con un contenido tan bajo de H_2SO_4 libre fue posible detectar un segundo aumento de la corriente catódica en $E < -1.3\text{V}$ (como se observa mejor en el gráfico inserto de la Fig. 4.15). Este proceso catódico aparece en el mismo rango de potencial, no muy catódico, de una corriente de reducción que también se observó en [bHim]HSO₄ (Fig. 4.12 (ii)) y se asignó a la descarga del protón del nitrógeno (N-H3). No se

detectaron otras descargas catódicas, al menos hasta un potencial de -3 V. Teniendo en cuenta estas evidencias, se puede concluir que el protón en el grupo ácido sulfónico en [bsHim]HSO₄ no es lábil en absoluto, de manera similar a lo que se verificó en [bsmim]HSO₄.

4.3. Análisis de los LIs y TSILs con contraíón cloruro

En esta instancia del trabajo es necesario recordar que uno de nuestros objetivos es analizar el efecto del cambio de contraíón sobre las propiedades del TSILs y la red que conforma, para así interpretar o seleccionar el mejor TSILs para una dada reacción. Del mismo modo que para el caso de TSILs con contraíón bromuro, para analizar los comportamientos voltamétricos de los TSILs con contraíón cloruro es necesario conocer primeramente el comportamiento VCs de un ME de [bmim]Cl, sin grupo funcional. La finalidad es conocer la respuesta voltamétrica de la base catiónica [bmim] con cloruro como contraíón, siendo este voltagrama la base de análisis de los TSILs. Posteriormente, se evaluarán las diferencias debido al efecto del cambio de contraíón sobre el conjunto de los voltagramas obtenidos.

4.3.1. Análisis voltamétrico de [bmim]Cl vs. [bmim]Br

La estructura química del catión es la misma que fue analizada en el LI [bmim]Br correspondiente al ítem 4.1. El catión [bmim] contiene un átomo de H en el átomo de C en la posición 2 (C-2), el cual podría interactuar muy cercanamente con contraiones haluros tales como, bromuro [21] y yoduro [22]. Además, los otros átomos de H en los átomos de C en posiciones 4 y 5, deberían ser menos lábiles. Debido a que este LI es obtenido por reacción directa de mim con cloruro de butilo, debería esperarse la ausencia de HCl libre. En este contexto, la Fig. 4.16 muestra el voltagrama cíclico de un ME de Pt en [bmim]Cl.

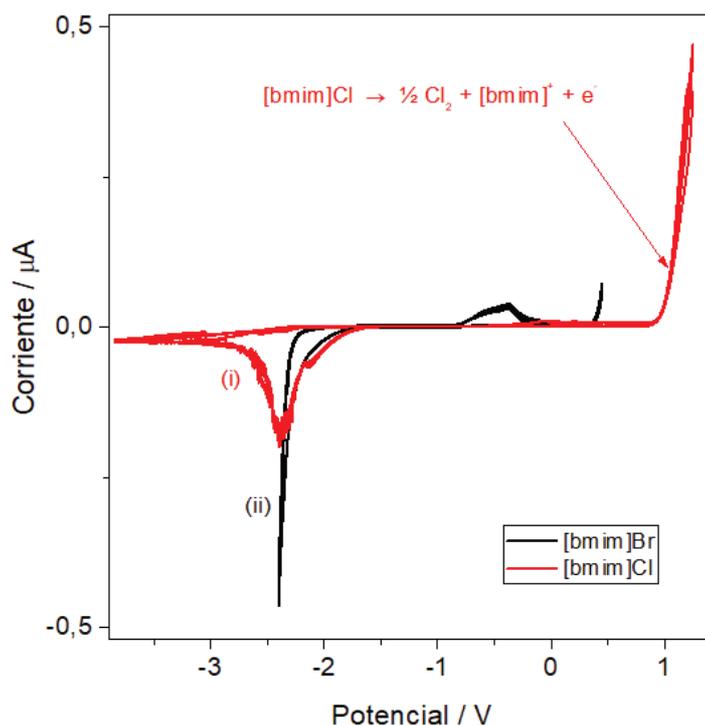


Fig. 4.16: Voltagramas cíclicos de un ME de Pt [bmim]Cl (i) y en [bmim]Br (ii).
 $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\nu = 0.1\text{ V s}^{-1}$.

Del análisis del voltagrama cíclico de [bmim]Cl, se puede notar que las medidas realizadas en un ME de Pt, son similares a los voltagramas cíclicos medidos usando otros materiales como electrodos, tales como el carbón vitreo [23]. El voltagrama correspondiente al [bmim]Br (Fig. 4.2) se incluye en la Fig. 4.16 a fines comparativos y, como puede observarse no son totalmente idénticos.

La principal diferencia es que mientras en [bmim]Br hubo un pico de oxidación entre -1 y 0 V que fue asociado a la electrodisolución de Pt, en el voltagrama cíclico de [bmim]Cl este proceso no fue detectado. Ninguna señal de electrodisolución fue observada aún por inspección por SEM del ME de Pt en [bmim]Cl después de varios ciclos.

El scan anódico evidenció únicamente la descarga de cloro a partir del anión cloruro correspondiente al par iónico ($[bmim]Cl \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + [bmim]^+ + e^-$) a $E > 0.8\text{ V}$. Esta descarga fue 0.5 V más anódica que la descarga de bromo detectada en [bmim]Br (Fig. 4.16).

Por otro lado, el scan catódico mostró un incremento de la corriente a $E < -1.7\text{ V}$, similar a lo observado en [bmim]Br, que probablemente fue causado por electroreducción del catión imidazolio en el sitio del C-2 que conduce a la formación del radical imidazol-2-il, y a su posterior descomposición a imidazol-2-ilideno (y asociado a

la evolución de H₂) [11-12]. Sin embargo, al barrer el potencial hacia valores más catódicos en [bmim]Cl, esta corriente cayó a valores pequeños, indicando la inhibición de la superficie del electrodo de Pt, probablemente por especies absorbidas a partir de reacciones posteriores del radical imidazol-2-il [11-12]. En resumen y lo más importante, fue verificado que el catión en el LI [bmim]Cl no es electroreducido a potenciales menos catódicos que -1.7 V.

4.3.2. Análisis voltamétrico de [bsmim]Cl vs [bsHim]Cl

Del mismo modo que con los TSILs conteniendo el grupo funcional sulfónico y anión bisulfato, los análogos correspondientes con contraión cloruro fueron analizados por VC con el objetivo de comprender el rol del contraión en las propiedades de los TSILs tal como la acidez. A diferencia de [bmim]Cl, los TSILs con contraión cloruro resultaron altamente viscosos a 80 °C lo que causó problemas con la estabilidad de las corrientes voltamétricas (particularmente en procesos con evolución gaseosa). En este contexto, el voltagrama cíclico de un ME de Pt en [bsmim]Cl después del proceso de síntesis, es decir sin la etapa de purificación (llamado aquí crudo de síntesis) se muestra en la Fig. 4.17 (voltagrama cíclico (i)).

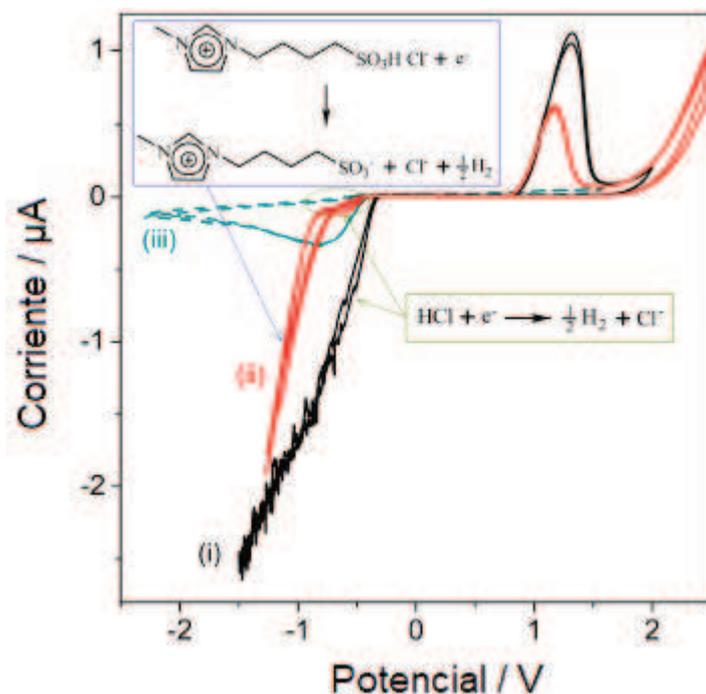


Fig. 4.17: Voltagramas cíclicos de MEs de Pt en [bsmim]Cl crudo (i) y en [bsmim]Cl con adición de un exceso de Zbsmim hasta saturación (ii). $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. $\nu = 0.1\text{ V s}^{-1}$. El VC (iii) fue medido en [bsmim]HSO₄.

El scan anódico muestra un pico de oxidación entre 0.8 y 1.5 V. El potencial donde comienza a apreciarse este proceso coincide con la electrooxidación de cloruro a Cl₂ detectada en [bmim]Cl, pero en este caso la corriente cayó probablemente debido a la inhibición de la superficie del electrodo (que no fue verificada en [bmim]Cl, por lo tanto, es probable que esto esté relacionado a los grupos ácido sulfónico). Además, ningún indicio de electrodisolución del Pt fue observada luego de ciclos prolongados, a través de la inspección del electrodo por SEM. A mayores potenciales anódicos ($E > 1.8\text{ V}$), una segunda corriente de oxidación fue detectada, que tendió a incrementarse con el potencial.

Por otro lado, el scan catódico muestra un incremento de la corriente a $E < -0.4\text{ V}$, muy ruidosa debido a la formación de burbujas de H₂ formadas por la electroreducción de protones ($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$). Fue verificado que la fuente de estos protones fue HCl libre que quedó en equilibrio con el par iónico y Zbsmim disuelto a través de la reacción que se muestra en la Fig. 4.18.

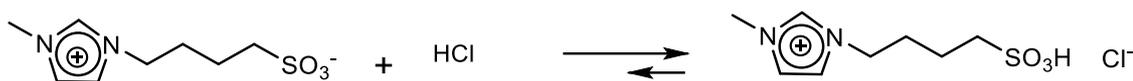


Fig. 4.18: Esquema de reacción de síntesis del TSIL [bsmim]Cl.

Por adición de Zbsmim puro al TSIL correspondiente, fue posible consumir el HCl libre y así desplazar el equilibrio de la reacción. Así, se detectó una disminución de la corriente catódica de electroreducción de protones hasta valores casi indetectables, pero una segunda corriente catódica fue detectada a $E < -0.9$ V, aproximadamente $-0,5$ V separada de la descarga de HCl. De hecho, en el voltagrama cíclico correspondiente a la Fig. 4.17 (ii) la solución contenía Zbsmim precipitado, por lo tanto, este voltagrama cíclico mostró una mínima cantidad de HCl en equilibrio con el Zbsmim saturado. Esto fue una cantidad muy pequeña en comparación con la cantidad mínima detectada de H_2SO_4 para [bsmim]HSO₄ saturado con Zbsmim, mostrado en el voltagrama cíclico de la Fig. 4.17 (iii). La doble descarga catódica mostrada en el voltagrama cíclico Fig. 4.17 (ii) es típicamente encontrada en los ácidos débiles [24] y en medios acuosos con ácidos fuertes en bajas concentraciones [25], donde tanto los protones ácidos (solvatados) y el ácido no disociado (o el agua) que están en equilibrio ($AH \rightleftharpoons A^- + H^+$) descargan a diferentes potenciales. Esto fue también observado en la evolución de hidrógeno a partir de LIs práticos [1], donde la descarga de hidrógeno ocurrió a partir del precursor ácido y a partir del par iónico en el equilibrio de autoprotólisis. Cabe señalar que es poco probable que esta segunda descarga catódica sea la electroreducción del catión imidazolio en el radical imidazol-2-ilo [25], como se mostró en la Fig. 4.16, ya que esto ocurre a potenciales más catódicos ($E < -1.7$ V). Luego, en el voltagrama cíclico (ii) de la Fig. 4.17, la segunda corriente catódica observada a $E < -0.9$ V debería ser compatible con la descarga de protones que están presentes en la estructura del par iónico. En el [bsmim]Cl analizado, tal fuente de protón podría ser únicamente del grupo ácido sulfónico. Notablemente, esa segunda descarga no fue detectada en [bsmim]HSO₄ sobre este rango de potencial (voltagrama cíclico (iii) en Fig. 4.17). Esta evidencia muestra que, a diferencia de su análogo bisulfato, la conformación del par iónico en [bsmim]Cl deja los protones de los grupos ácidos sulfónicos menos involucrados en la red del TSIL, haciendo que ellos estén más disponibles para participar como catalizador frente a reactivos adecuadamente seleccionados (en este caso para su electroreducción a hidrógeno).

Por otro lado, el comportamiento voltamétrico de un ME de Pt en [bsHim]Cl fue también analizado, y puede verse en el voltagrama cíclico (i) de la Fig. 4.19.

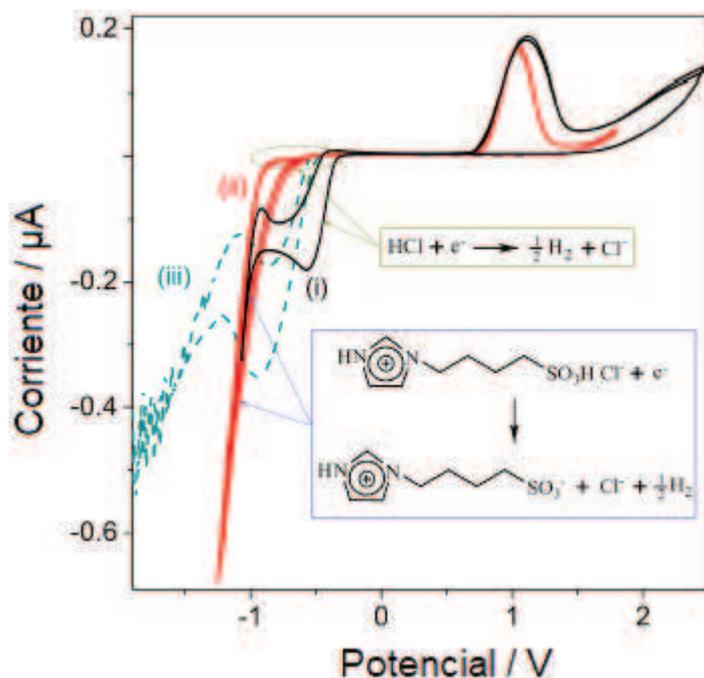


Fig. 4.19: Voltagramas cíclicos de un ME de Pt en [bsHim] Cl crudo (i), y en [bsHim]Cl con adición de un exceso de ZbsHim hasta saturación (ii). $T=80\text{ }^\circ\text{C}$, $v=0.1\text{ V s}^{-1}$.

El voltagrama cíclico (iii) fue medido en [bsHim]HSO₄ (Fig. 4.15).

En este se detecta una corriente de reducción de HCl libre a $E < -0.3\text{ V}$, la cual disminuye al agregar ZbsHim (voltagrama cíclico (ii) en la Fig. 4.19) debido al consumo de HCl libre. Este comportamiento es similar al encontrado en [bsmim]Cl (voltagramas cíclicos (i) y (ii) en Fig. 4.17), aunque debería notarse que las cantidades de HCl libre fueron más pequeñas que la cantidad mínima posible de H₂SO₄ libre a encontrar en [bsHim]HSO₄ saturado con ZbsHim (voltagrama cíclico (iii) en la Fig. 4.15). Además, la segunda descarga catódica fue también observada en los mismos potenciales que en [bsmim]Cl ($E < -0.9\text{ V}$). Es relevante notar que el catión [bsHim] tiene otra fuente potencial de protones además de los grupos ácidos sulfónicos, que es el átomo de H en el nitrógeno en la posición 3 de la estructura imidazólica (N-H3), que podría ser lo suficientemente lábil para participar como reactivo en la evolución de hidrógeno. En ese sentido, la descarga de este protón fue detectada en [bsHim]HSO₄ a $E < -1.3\text{ V}$, como se muestra en el voltagrama cíclico (iii) de la Fig. 4.15. Contrariamente a los comportamientos disímiles de los TSILs con contraión bisulfato, ninguna diferencia significativa fue observada entre las descargas catódicas de [bsHim]Cl y de [bsmim]Cl. Esto podría indicar que la electro-reducción del protón imidazólico en [bsHim]Cl ocurre a potenciales que se superponen con la descarga de protones a partir de los grupos

sulfónicos ácidos. Con el fin de verificar este tema, fue llevado a cabo un análisis voltamétrico en [bHim]Cl, que es el respectivo LI sin el grupo ácido sulfónico.

4.3.3. Análisis voltamétrico de [bHim]Cl

El voltagrama cíclico (i) que se muestra en la Fig. 4.20 fue medido en un ME de Pt en [bHim]Cl. Este voltagrama cíclico presenta una corriente anódica que se incrementa hasta $E > 0.7$ V, provocada por una electrooxidación de cloruro a cloro sin ningún proceso de inhibición (similarmente a [bmim]Cl).

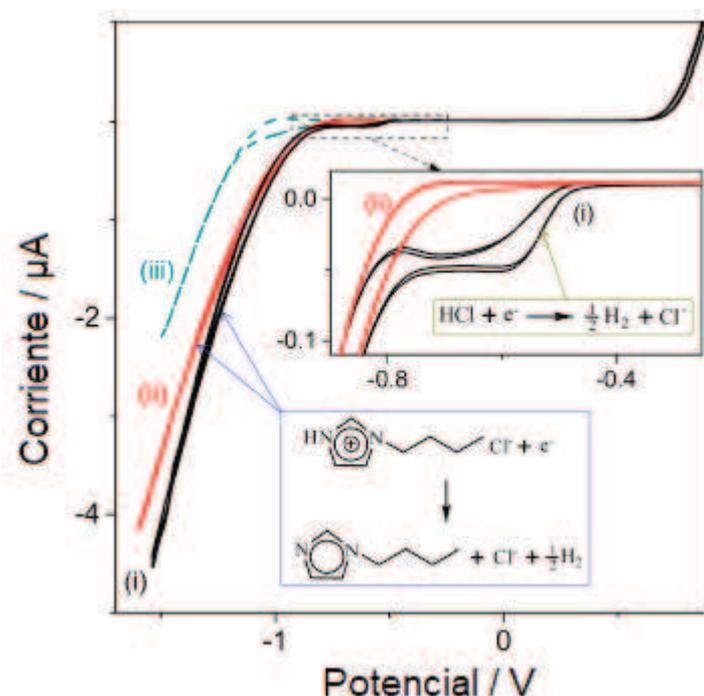


Fig. 4.20: Voltagramas cíclicos de un ME de Pt en [bHim]Cl antes (i) y después (ii) de la adición de bim puro. El VC (iii) mostrado con una línea discontinua se midió en [bHim]HSO₄ (Fig. 4.12). El gráfico insertado muestra una escala de corriente expandida sobre el intervalo de potencial de $-0.9 \text{ V} \leq E \leq -0.25 \text{ V}$ de los VCs (i) y (ii). $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$. $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$

A $E < -0.8$ V también se observa una corriente catódica de crecimiento exponencial, que indica la presencia de grandes cantidades de un reactivo que se electroreduce a potenciales no tan catódicos. Más aun, expandiendo la escala de potencial (entre -0.25 y -0.9 V) y la escala de corriente (como se muestra en el gráfico inserto de la Fig. 4.20), se detectó un proceso de reducción controlado por transporte de masa de baja corriente

a < -0.4 V. Al adicionar bim puro al LI (voltagrama cíclico (ii) en la Fig. 4.20), esta última onda voltamétrica se desvaneció, lo que indica que este proceso fue causado por HCl libre presente en el LI original en muy baja concentración. El bim adicionado reaccionó con este pequeño exceso de HCl generando el par iónico a través de la reacción que se presenta en la Fig. 4.21.

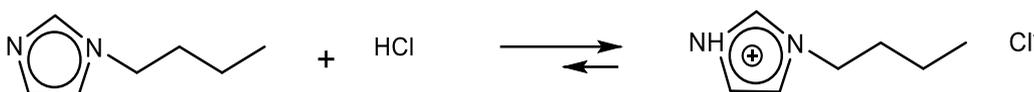


Fig. 4.21: Esquema de reacción de síntesis del [bHim]Cl.

Así, esta evidencia demuestra que este LI está compuesto mayoritariamente por el par iónico y contiene muy pocas cantidades de HCl libre. Por lo tanto, el incremento de la corriente catódica que procedió a $E < -0.8$ V debería ser causado por la electroreducción de protones a partir de la única fuente posible en el par iónico, que es el átomo de H (N-H3) presente en la posición 3 del imidazol ([bHim]Cl + $e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + \text{bim} + Cl^-$). La descarga fue también verificada en su análogo bisulfato [bHim]HSO₄ (voltagrama cíclico (iii) en Fig. 4.12), pero en ese caso fue observado a potenciales más catódicos, sugiriendo una menor disponibilidad de este átomo de H. Encontrar este proceso con un potencial catódico tan bajo en [bHim]Cl indica que este es un protón bastante lábil, y debería ser una fuente eficiente para la catálisis ácida. Esto también confirma que la descarga de hidrógeno previamente detectada a $E < -0.9$ V en [bsHim]Cl, probablemente involucra la contribución de dos fuentes de protones: los grupos ácidos sulfónicos y el átomo de H imidazólico (N-H3).

En resumen, estas evidencias muestran que los puentes de H que se establecen en la red de [bHim]Cl son bastante débiles en comparación con su análogo [bHim]HSO₄. Esto permite que los componentes de este LI (incluyendo el átomo de H imidazólico) pueden ser fácilmente extraídos y usados como reactivos en procesos químicos.

La Tabla 4.1 resume los procesos electroquímicos de los LIs y TSILs analizados en este capítulo con el fin de profundizar en el entendimiento acerca de la composición real que estos LIs/TSILs presentan.

Tabla 4.1: Resumen de los procesos catódicos y sus correspondientes rangos de potenciales detectados por voltametría cíclica en los TSILs y LIs estudiados.

LI	Procesos catódicos	Rango de potencial, magnitud de la corriente	
		A: Cl	B: HSO ₄
[bsmim]A crudo	Reducción de H ⁺ a partir de HA libre	E < -0.4 V, corriente elevada	E < -0.5 V, corriente elevada
	Reducción de H ⁺ a partir de SO ₃ H	Enmascarada por la reducción de HCl	Indetectable
[bsmim]A saturado con Zbsmim	Reducción de H ⁺ a partir de HA libre	E < -0.4 V, corriente muy baja	E < -0.5 V, corriente moderada
	Reducción de H ⁺ a partir de SO ₃ H	E < -0.9 V, corriente elevada	Indetectable
[bsHim]A crudo	Reducción de H ⁺ a partir de HA libre	E < -0.4 V, corriente moderada	E < -0.5 V, corriente elevada
	Reducción de H ⁺ a partir de SO ₃ H	E < -0.9 V, corriente elevada	Indetectable
	Reducción del H Imidazólico del N-3	Superpuesto a la reducción de SO ₃ H	Enmascarado por la reducción de H ₂ SO ₄
[bsHim]A saturado con ZbsHim	Reducción de H ⁺ a partir de HA libre	E < -0.4 V, corriente muy baja	E < -0.5 V, corriente moderada
	Reducción de H ⁺ a partir de SO ₃ H	E < -0.9 V, corriente elevada	Indetectable
	Reducción del H Imidazólico del N-3	Superpuesto a la reducción de SO ₃ H	E < -1.3 V, corriente elevada

[bHim]A crudo	Reducción de H ⁺ a partir de HA libre	E < -0.4 V, corriente muy baja	E < -0.5 V, corriente muy baja
	Reducción del H Imidazólico del N-3	E < -0.8 V, corriente elevada	E < -1.2 V, corriente elevada
[bHim]A con agregado de bim	Reducción de HA libre	Indetectable	Indetectable
	Reducción del H Imidazólico del N-3	E < -0.8 V, corriente elevada	E < -1.2 V, corriente elevada
[bmim]A	Reducción del H imidazólico del C-2	E < -1.7 V, corriente baja (inhibición)	E < -1.8 V, corriente elevada

Conclusiones parciales

Las técnicas electroquímicas se están utilizando intensamente para explotar las propiedades sobresalientes de los LIs como electrolitos, y particularmente en este trabajo hemos demostrado que la VC es extremadamente útil como técnica de detección de especies electroactivas presentes en los LIs. Es así que en principio se seleccionó esta técnica con el objeto de monitorear las condiciones y parámetros de la síntesis del LI (tiempo de reacción de síntesis, pasos de purificación) a partir de la detección de las especies presentes en los LIs por voltametría cíclica, debido a que el desempeño de los LIs depende de la composición global de los mismos.

Como se pudo observar en los distintos análisis llevados a cabo por VC, un aspecto muy importante es el método utilizado para la síntesis del TSIL/LIs, ya que determina las especies que pueden estar naturalmente presentes dentro del LI. Esta es información clave para proponer modificaciones en la estructura principal del LI con grupos funcionales hacia un objetivo específico.

En muchos casos, se registró que los reactivos precursores que fueron empleados para formar los pares iónicos permanecen dentro del líquido. Estos son generados espontáneamente por el equilibrio natural, o simplemente no se pueden eliminar durante el método de purificación dentro de la síntesis del LI. Este tema en particular resulta crítico, porque puede ser la razón de algunos comportamientos específicos de los LIs que determinan sus performances.

Las propiedades ácidas de Brønsted de los LIs se rigen por los diferentes grupos funcionales dentro de sus estructuras que pueden funcionar como donores de protones. Así, en principio, una forma de modificar las propiedades ácidas puede ser a través de la incorporación de un grupo ácido sulfónico en la estructura imidazólica catiónica. Hemos observado que en los trabajos reportados no se profundiza en estudiar el rol de estos grupos funcionales y su actividad 'real' cuando estos TSIL/LIs son confrontados en sistemas reactivos adecuadamente seleccionados. Esta podría ser una de las razones de la importante dispersión de resultados de la actividad de estos sistemas que se encuentra en la literatura.

Como hemos visto en este capítulo, un determinado comportamiento observado en un TSIL en un sistema reactivo no puede ser atribuido únicamente a la presencia del grupo SO_3H que funcionaliza la estructura del LIs, sino también que, al cambiar el contraión, los enlaces de hidrógeno que se manifiestan y por ende la fuerza de los mismos se ve modificada, por lo que la disponibilidad de los protones podría mejorarse desde el diseño de los TSILs. Todos los componentes del TSIL, incluidos los protones de los grupos de ácido sulfónico, están comprometidos en cierta medida en la

construcción de la red de enlaces de hidrógeno de los TSILs/LIs, y por ende su disponibilidad real se ve muy afectada por la naturaleza del contraión.

Como se verá en el Capítulo V, se busca correlacionar las respuestas voltamétricas (propiedades químicas) observadas en los TSILs/LIs, con su comportamiento intrínseco en reacciones químicas de variada naturaleza, analizando su comportamiento como solvente y como catalizador.

Bibliografía

1. M.V. Bravo, J.L. Fernández, C.G. Adam, C.D. Della Rosa. *Chem. Plus. Chem*, 84 (2019) 919–926.
2. R.A. Olofson, W.R. Thompson, J.S. Michelman *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964), p. 1865.
3. S. Chowdhury, R S.Mohan, J. L.Scotta. *Tetrahedron*, 63,11, (2007), 2363-2389.
4. P. V. Kortunov, L. S. Baugh , and M. Siskin. *Energy Fuels* 2015, 29, 9, 5990–6007.
5. K. Dong; S. Zhang; D. Wang; X. J. Yao. *Phys. Chem. A.*, 110, (2006), 9775-9782.
6. R. C. Remsing, J. L. Wildin, A. L. Rapp, G Moyna . *J. Phys. Chem. B*, 111,40, (2007), 11619-11621.
7. R. M. Cervino, A. J. Arvía and W. Vielstich, *Surf. Sci.*, 1985,154, 623.
8. C. Deferm, J. Hulsegge, C. Moïller and B. Thijs, *J. Appl. Electrochem.*, 2013, 43, 789.
9. M. Balva, S. Legeai, N. Leclerc, E. Billy and E. Meux, *ChemSusChem*, 2017, 10, 2922.
10. R. Michez, J. Vander Steen, T. Doneux, M. Luhmer and C. Buess-Herman, *Electrochim. Acta*, 2018, 270, 434.
11. R. Michez, T. Doneux, C. Buess-Herman and M. Luhmer, *ChemPhysChem*, 2017, 18, 2208.
12. R. Michez, J. Vander Steen, T. Doneux, M. Luhmer and C. Buess-Herman, *Electrochim. Acta*, 2018, 270, 434.
13. G. D. Allen, M. C. Buzzeo, C. Villagra'n, C. Hardacre and R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, 575, 311.
14. M. Tariq, *Z. Phys. Chem.*, 2019, 234, 295.4
15. J. Dupont and P. A. Z. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8, 2441.
16. J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2004, 15, 341.
17. *Electrochemistry in Ionic Liquids*, ed. A. A. J. Torriero, Springer, Cham, 2015, vol. 1.
18. S. Lubetkin, *Electrochim. Acta*, 2002, 48, 357.
19. Q. Chen, L. Luo, H. Faraji, S. W. Feldberg and H. S. White, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 3539.
20. J. Zhou, Y. Zu and A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, 491, 22.
21. C.G. Adam, M.V. Bravo, A.M. Granados, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 1214–1222.
22. J. Yoonnam, S. Jaeho, S. Choongwon, L. Hyunjin, C. Hyeonsik, K. Minhyuck, M. Bongjin, O. Yukio, K. Doseok, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 4735–4740.

23. (a) M. Jayakumar, K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2794–2801;
(b) P. Giridhar, K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3006–3012;
(c) Ch.Jagadeeswara Rao, K.A. Venkatesan, B.V.R. Tata, K. Nagarajan, T. G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, *Radiat. Phys. Chem.* 80 (2011) 643–649.
24. C.L. Bentley, A.M. Bond, A.F. Hollenkamp, P.J. Mahon, J. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 21828–21839.
25. M.D. Arce, H.L. Bonazza, J.L. Fernández, *Electrochim. Acta* 107 (2013) 248–260.

The background features a white central area surrounded by green abstract shapes. In the top-left and bottom-right corners, there are clusters of yellow and teal oval shapes, respectively, arranged in a radial pattern.

CAPÍTULO V

APLICACIONES EN SISTEMAS REACTIVOS

5.1. Introducción

En este capítulo nuestro objetivo es profundizar en el entendimiento acerca del comportamiento de estos TSIL/LIs en diferentes sistemas reactivos.

Hasta el momento hemos realizado la síntesis de una serie de TSILs y LIs que compartan ciertas características estructurales. De las pruebas de caracterización aplicadas a estos líquidos, la VC permite comprender la composición 'real' de estos líquidos, por lo que resultó ser una herramienta excelente para el cumplimiento de nuestros objetivos. Observamos que en ciertos líquidos el desplazamiento de la reacción de síntesis hacia el par iónico no resulta completo y, por ende el par iónico se encuentra en equilibrio con sus precursores. Este equilibrio está desplazado en mayor o menor medida dependiendo de las especies involucradas y, su magnitud dependerá de su K_{eq} . Cuando uno de estos TSILs/LIs se encuentra dentro de un sistema reactivo, la red estructural que ellos naturalmente forman se podría perturbar y, a su vez, algunos de los sustratos involucrado en el sistema reactivo seleccionado podrían desplazar este equilibrio natural y, consecuentemente, el comportamiento del TSILs/LIs sería el resultante de ese cambio dinámico en su composición real. Al respecto, nos preguntamos si la afirmación sobre la composición real de estos TSILs/LIs, a la cual arribamos a través de la interpretación del conjunto de técnicas fisicoquímicas, seguirá siendo válida cuando el comportamiento de estos líquidos se analiza dentro de un sistema reactivo. Es nuestra intención lograr relacionar el comportamiento de estos TSIL/LIs en diferentes sistemas reactivos con sus propiedades, desarrollando un criterio lógico que permita seleccionar un TSIL/LI con un fin predeterminado.

Para alcanzar nuestro objetivo se analizó el comportamiento de los TSIL/LIs como catalizadores ácidos tomando como reacción modelo la transesterificación del *p*-nitrofenil acetato (PNFA) con metanol (MeOH) y, en reacciones de esterificación, estas últimas realizadas a macroescala. Mientras que el comportamiento como catalizador y solvente se llevó a cabo con un set de reacciones, que involucran reacciones de obtención de benzoxantonas, reacciones multicomponentes de Biginelli, de Pechmann y de Claisen-Schmidt.

5.2. Comportamiento como catalizador

5.2.1. Reacción modelo: Transesterificación en TSIL/LIs con contraión bisulfato

Las reacciones de transesterificación están siendo ampliamente estudiadas en las últimas décadas debido a su aplicación tecnológica en la fabricación de biodiesel a partir de aceites vegetales [1-3]. El interés reciente en estos procesos se enfoca mayormente en la búsqueda de alternativas para cumplimiento de los principios de la Química Verde, que, entre otros aspectos, fomenta el uso de catalizadores amigables y reutilizables. Los TSILs/LIs sintetizados y caracterizados en la presente tesis se ajustan a este tipo de catalizadores y, nuestro interés particular es analizar y comprender su comportamiento catalítico.

El avance de la reacción de transesterificación del PNFA con MeOH se realizó por espectroscopía UV-vis, la reacción fue descrita en el Capítulo II: Metodología y, se presenta en la Fig. 5.1.

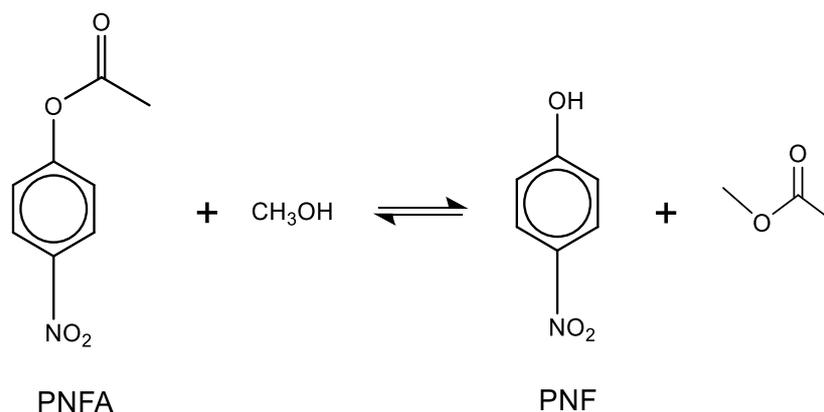


Fig. 5.1: Reacción de transesterificación del PNFA con MeOH para dar PNF.

Como el medio de reacción es ácido, se detecta el producto de reacción como PNF. Los espectros UV-vis de PNF y PNFA en soluciones metanólicas que contienen cualquiera de los LIs estudiados presentan picos de absorción a ~ 269 nm (para PNFA) [4] y ~ 310 nm (para PNF) [5]. La diferencia en la longitud de onda entre reactivo y producto resulta apropiada para el seguimiento de la reacción por UV-vis, para ello se tomaron muestras a diferentes tiempos de reacción (t_R). La Fig. 5.2 muestra los espectros de absorción UV-vis correspondiente a la reacción modelo adquiridos a valores sucesivos de t_R , para todos TSILs/LIs con contraión bisulfato.

En todos los casos se puede observar un punto isobéptico en el rango de longitud de onda entre 284 y 288 nm, dependiendo del TSILs/ LIs utilizado. Esto es indicativo de que la conversión de reactivos a productos procede por un proceso único y cuantitativo.

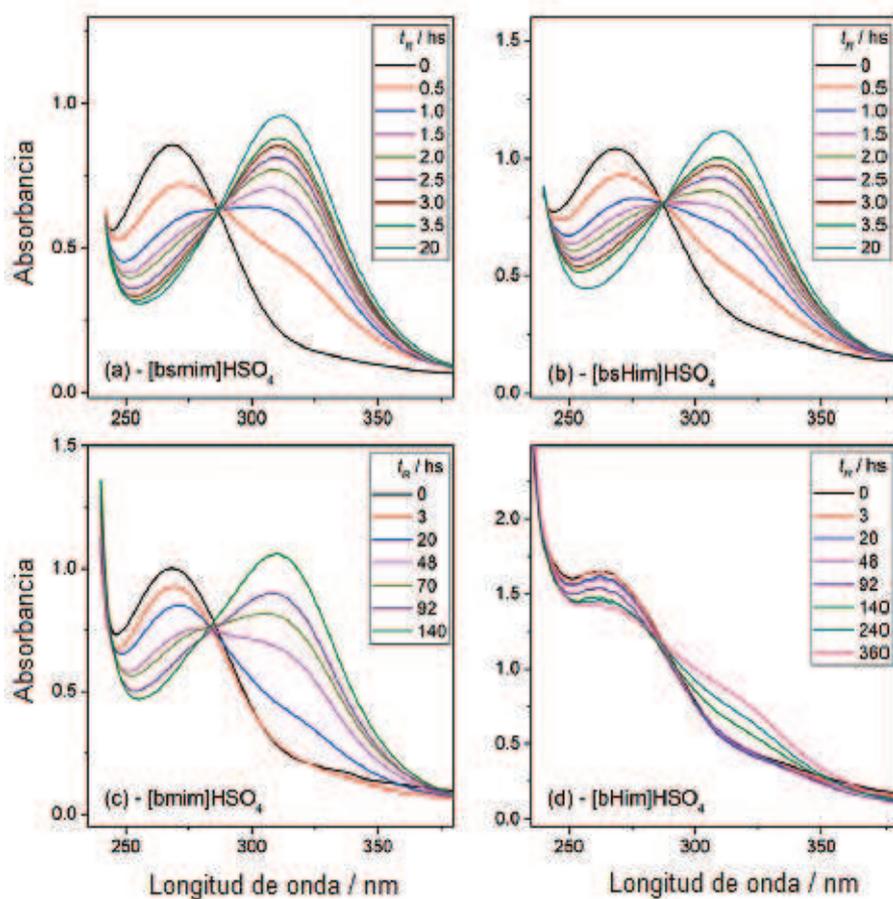


Fig. 5.2: Espectros UV-vis del medio de reacción para la transesterificación de PNFA con MeOH a 25°C en presencia de [bsmim]HSO₄ (a), [bsHim]HSO₄ (b), [bmim]HSO₄ (c) y (d) [bHim]HSO₄

Para medir la absorbancia del pico correspondiente al PNF ($\lambda = 310$ nm) se tuvo en cuenta la línea de base y además, dado que en algunos espectros la resolución de los picos no era completa, se decidió obtener el valor de absorbancia aplicando la función de análisis de picos y líneas de base (deconvolución) presente en el programa Origin 15. Se siguieron los siguientes pasos: se restó una línea de base y se deconvolucionó el espectro experimental en dos picos bien definidos, uno correspondiente al PNFA (269 nm) y el otro al PNF (310 nm). Finalmente, a partir del espectro obtenido por

deconvolución se midió la absorbancia máxima del pico correspondiente al PNF. Con este valor y la curva de calibrado correspondiente, se determinó la concentración del PNF para cada t_R . Todo el tratamiento se puede observar en la Fig. 5.3 donde se muestra el espectro de reacción obtenido para el [bsHim]HSO₄.

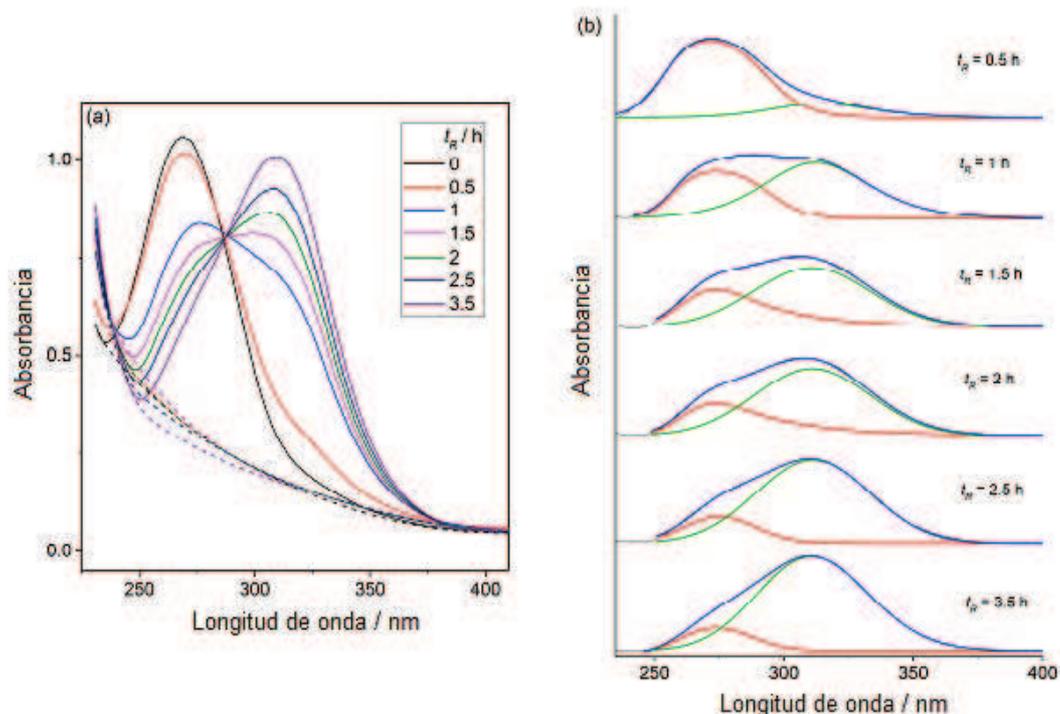


Fig. 5.3: Espectros UV-vis adquiridos. Deconvolución de los espectros de reacción para [bsHim]HSO₄. (a) Espectros sin procesar (líneas continuas) y líneas de base respectivas (líneas discontinuas). (b) Espectros después de la resta de la línea base (líneas negras) y curvas ajustadas (líneas azules). Picos desconvolucionados para PNFA (líneas rojas) y PNF (líneas verdes).

Para la determinación de las concentraciones de PNF (C_{PNF}) a los distintos t_R , se realizaron las curvas de calibrado midiendo la absorbancia en soluciones estándar de PNF en MeOH, a cada punto de la curva se adiciono una concentración fija del TSIL/LIs (o ácido mineral) correspondiente que fue 0.1 M. Esto se realizó con la intención de contemplar las interacciones específicas que pueden plantearse y que puedan modificar la absorción del PNF. A cada espectro experimental se le restó la línea de base. Los espectros UV-vis adquiridos en soluciones estándar de PNF en MeOH con los diferentes TSIL/LIs con contraión bisulfato/ácido sulfúrico y, las respectivas curvas de calibrado se muestran en la Fig. 5.4.

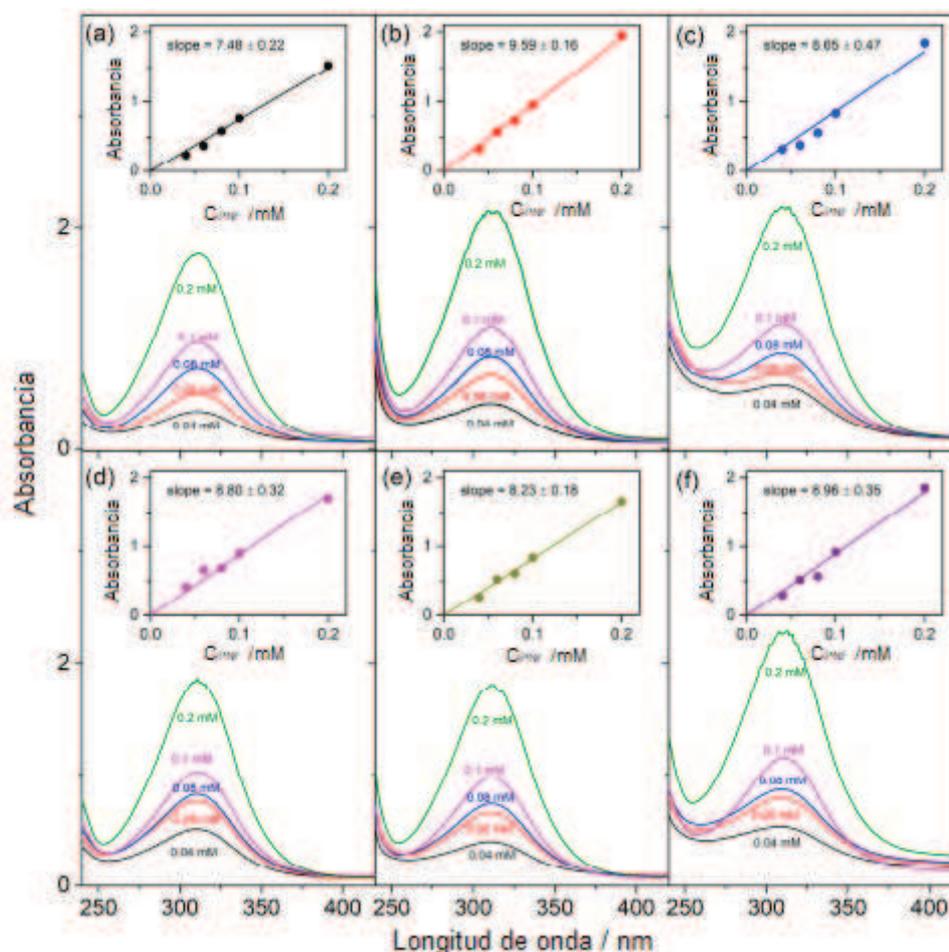


Fig. 5.4: Espectros UV-vis correspondientes a las diferentes soluciones patrón de PNF en MeOH, con y sin agregado de los TSIL/LI: (a) Sin agregado; (b) [bmim]HSO₄; (c) [bHim]HSO₄; (d) H₂SO₄; (e) [bsmim]HSO₄; (f) [bsHim]HSO₄. Las curvas de calibrado están insertadas en cada gráfico.

Observaciones

Cuando el sistema reactivo contiene los TSILs: [bsmim]HSO₄ y [bsHim]HSO₄ como catalizador, se observa que a $t_R < 4$ h se alcanza una concentración significativa e invariable de PNF (correspondiente a conversión casi completa). Contrariamente, para el LI [bmim]HSO₄, se necesitan más de 20 h. Mientras que la generación de PNF se detecta para el [bHim]HSO₄ 48 h después.

Para visualizar mejor estas diferencias, se calculó para todos los casos el rendimiento de la reacción a diferentes t_R . (Capítulo II: Metodología). Los resultados se grafican en la Fig. 5.5 para los cuatro LIs.

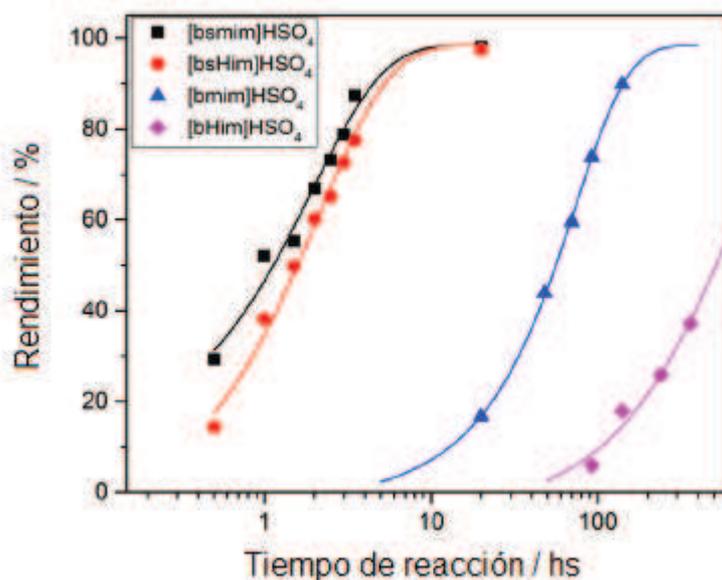


Fig. 5.5: Rendimientos para la reacción de transesterificación de PNFA con MeOH a 25°C calculados a partir de espectros UV-vis a diferentes tiempos de reacción para los cuatro TSIL/LIs con bisulfato. Las líneas se dibujan para una mejor percepción de la tendencia.

Esto muestra el rápido aumento de los rendimientos de la reacción cuando se utilizan TSIL sulfónicos, que tienden a valores máximos para t_R del orden de 20 h. Estos rendimientos contrastan con los valores bajos detectados al usar los respectivos LIs (sin grupo sulfónico), que solo comienzan a aumentar después de 20 h y siguen aumentando después de 100 h.

Mecanismo de reacción: Transesterificación de PNFA con MeOH

Los mecanismos de las reacciones de transesterificación han sido objeto de numerosas investigaciones durante más de sesenta años [6], y se describen en textos básicos de Química Orgánica. Con un interés renovado en el biodiesel, esta reacción ha recobrado importancia [7], y nuevos estudios han sido reportados recientemente incorporando análisis mecanísticos por modelado molecular [8-11]. A pesar de que el mecanismo puede variar dependiendo de la estructura química del éster y del impedimento estérico del intermediario formado, el camino más aceptado para una reacción general de transesterificación con alcoholes primarios y secundarios. El primer paso de protonación es rápido, por lo que puede considerarse siempre en equilibrio, y que el paso determinante de la velocidad es la adición nucleofílica lenta de MeOH al grupo carbonilo protonado.

El mecanismo se presenta en el Fig. 5.6. Este implica la protonación del éster y la posterior adición nucleofílica del MeOH al carbono carbonílico conduciendo a un

intermediario tetraédrico. Los últimos pasos involucran la escisión del enlace C-O acilo del intermediario y la consecuente eliminación de PNF.

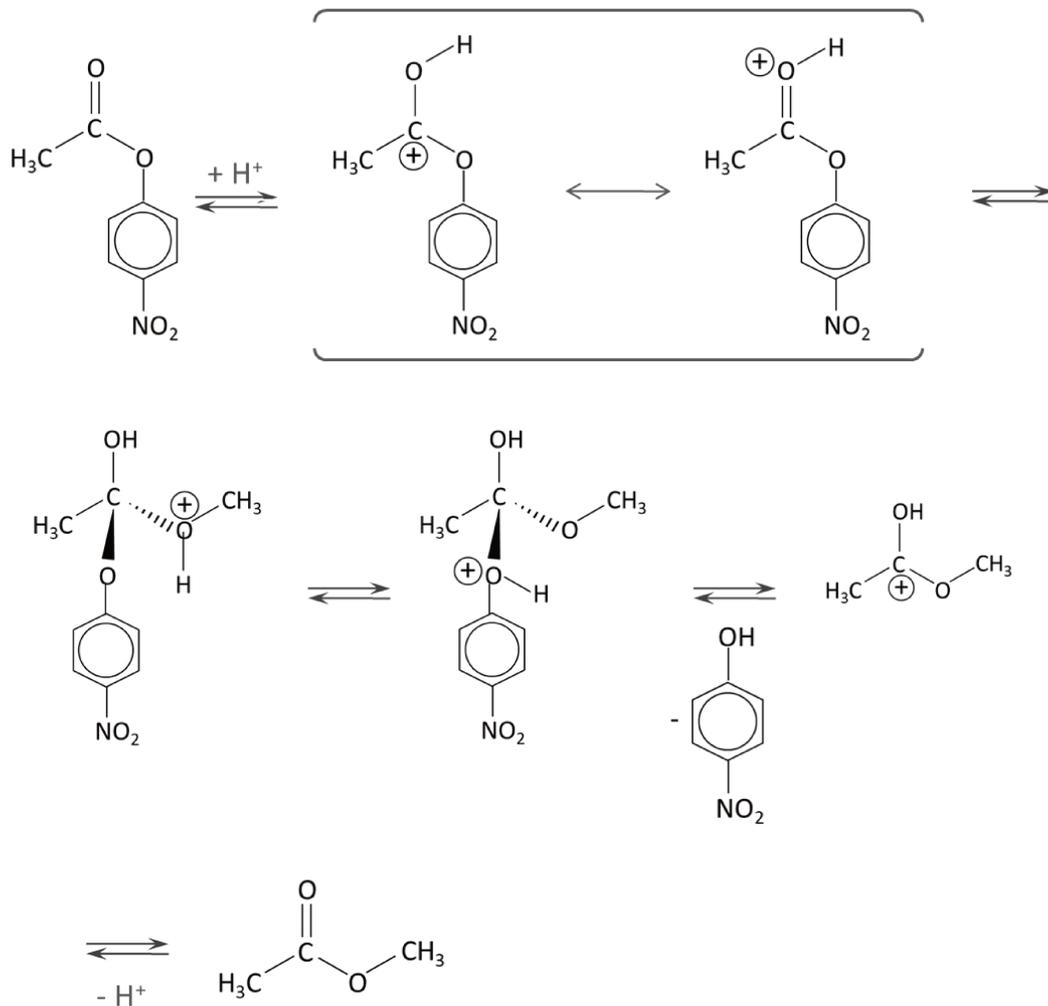


Fig. 5.6: Mecanismo de reacción adaptado a partir de las referencias [8-11]

Así, si la reacción se considera irreversible, y como procede con un exceso de metanol, la velocidad de reacción (r) queda descrita adecuadamente mediante una dependencia de primer orden respecto a la concentración de PNFA.

Teniendo en cuenta: $r = -d_{\text{CPNFA}}/dt = k^{\text{app}}C_{\text{PNFA}}$ ec. (1)

donde k^{app} es la constante cinética aparente de pseudo-primer orden.

La variación de la conversión de la reacción ($X = \text{rendimiento}/100$) en el tiempo (ec.2) se obtiene de la integración de la ec. 1. [7,12]

$$\ln(1 - X) = -k^{\text{app}} t_R \quad (1) \quad \text{ec. (2)}$$

De este modo, el cálculo a partir de estos datos experimentales obtenidos asumiendo una cinética de pseudo-primer orden con respecto a la concentración de PNFA nos permite obtener la constante aparente de velocidad (k^{app}). Así, es posible realizar una comparación más cuantitativa sobre el comportamiento de la reacción en estos TSIL/LIs.

Como los valores de X se pueden calcular a partir de los rendimientos representados en la Fig. 5.5, los valores k^{app} pueden ser obtenidos de las pendientes de los ajustes lineales de las dependencias $-\ln(1-X)$ vs. t_R , que se muestran en Fig. 5.7, para $t_R < 5$ h.

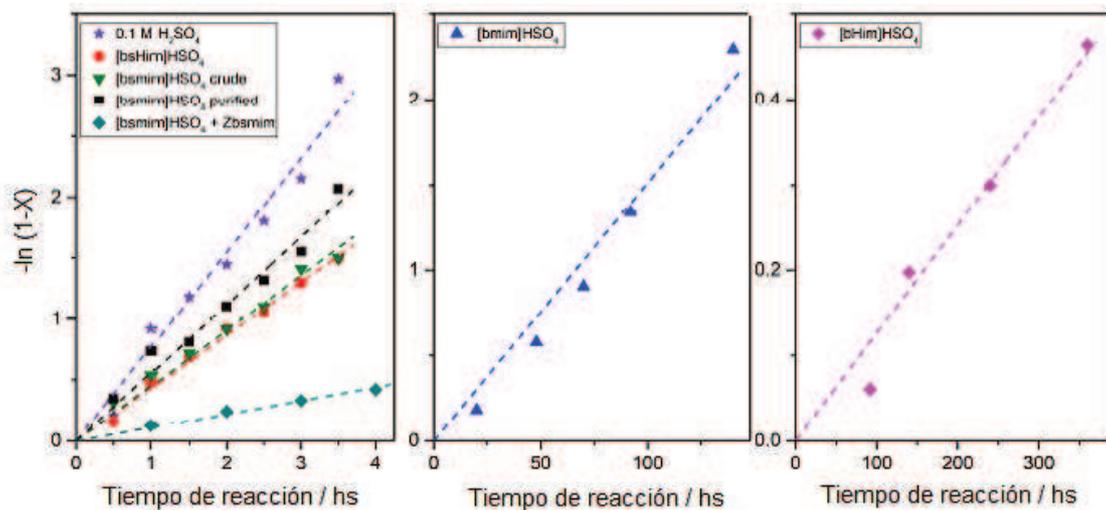


Fig. 5.7: Dependencias de la conversión de reacción (X) en función del tiempo para la reacción de transesterificación a 25 °C en presencia de los diferentes TSIL/LIs con contraíón bisulfato.

Las líneas discontinuas indican los ajustes lineales de las dependencias $-\ln(1-X)$ vs t .

En la tabla 5.1 se puede observar que los valores de k^{app} medidos en los LIs son dos órdenes de magnitud más pequeños que los medidos en los correspondientes TSILs

sulfónicos. Una primera hipótesis para esta diferencia catalítica entre los TSILs y sus correspondientes LIs es que el rendimiento catalítico en este sistema reactivo modelo podría estar asociado a las grandes cantidades de ácido sulfúrico libre que los TSIL poseen en su composición natural, algo que fue confirmado por VC. Allí se demostró que la otra posible fuente de protones -proveniente del grupo del ácido sulfónico en el TSIL- no está fácilmente disponible, y que difícilmente podría catalizar esta reacción.

Al respecto surge el siguiente interrogante, seguirá siendo válida la afirmación arribada con VC cuando el TSILs se encuentra dentro de un sistema reactivo? Las interacciones específicas que se presentan y que dan lugar a la formación de la macroestructura (red enlace hidrógeno) característica de estos TSIL, podrá verse afectada por el solvente (MeOH) a la concentración del TSIL utilizada para cumplir su función de catalizador?

Para corroborar esta hipótesis se tuvo en cuenta la experiencia desarrollada en el Capítulo IV de caracterización por VC. Cabe recordar que en esa experiencia se analizaron los VC del TSIL [bsmim]HSO₄ purificado con dos pasos de extracción, [bsmim]HSO₄ crudo (es decir sin purificar) y, [bsmim]HSO₄ con sucesivos agregados de Zbsmim para neutralizar el exceso de H₂SO₄ libre hasta la mínima concentración en equilibrio con Zbsmim saturado (Fig. 4.6 (i) Capítulo IV). Debemos tener presente que en estos voltagramas cíclicos la descarga del ácido sulfúrico libre podría estar presente en el TSIL no solo a partir de las cantidades remanentes que no fueron extraídas, sino también a partir del desplazamiento reversible del equilibrio de neutralización dada por la reacción de la Fig. 5.8.

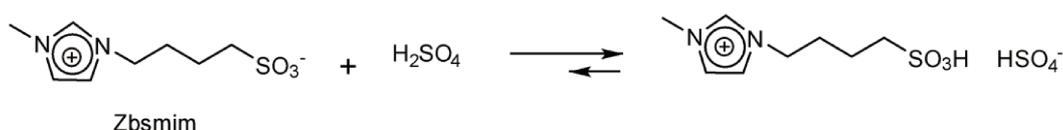


Fig. 5.8: Reacción de síntesis del TSIL [bsmim]HSO₄.

En los voltagramas cíclicos se verificó una disminución de la corriente de descarga de H₂ para cantidades crecientes de Zbsmim añadido, lo que reveló el desplazamiento de reacción hacia la formación del par iónico (Fig. 5.8), con el consecuente consumo de H₂SO₄ libre. Dado que el TSIL [bsmim]HSO₄ siempre contiene H₂SO₄ libre, en concentraciones que pueden variar desde un pequeño valor en equilibrio con Zbsmim

saturado hasta valores muy altas (dependiendo del número de pasos de purificación). Este H_2SO_4 libre es la fuente de protones más accesible en este TSIL y quizás el responsable de la catálisis ácida en esta reacción tomada como modelo. Si bien este TSIL tiene dos fuentes potenciales adicionales de protones para catálisis ácida (el del grupo sulfónico presente en el catión y el bisulfato en el anión), estos protones están fuertemente unidos a la macroestructura del TSIL, posiblemente desempeñando un papel importante en el mantenimiento de su integridad. Así, la fuente de hidrógeno con disponibilidad inmediata para uso químico y reacciones electroquímicas debería ser el H_2SO_4 libre que está en equilibrio con $[\text{bsmim}]\text{HSO}_4$ y Zbsmim disuelto.

Teniendo en cuenta lo anteriormente detallado, además de la reacción llevada a cabo en presencia del TSIL $[\text{bsmim}]\text{HSO}_4$ purificado se realizó la misma experiencia pero en otras dos muestras de $[\text{bsmim}]\text{HSO}_4$. Por un lado, el $[\text{bsmim}]\text{HSO}_4$ crudo (sin pasos de purificación) que contiene un exceso significativo de H_2SO_4 libre y, por otra parte, se utilizó el $[\text{bsmim}]\text{HSO}_4$ que recibió adiciones sucesivas de Zbsmim (54 mg) para neutralizar el exceso de H_2SO_4 libre hasta la mínima concentración en equilibrio con Zbsmim saturado (esto se verificó por el voltagrama cíclico).

Los espectros UV-vis se registraron a diferentes valores de t_R en los medios de reacción se muestran en la Fig. 5.9.

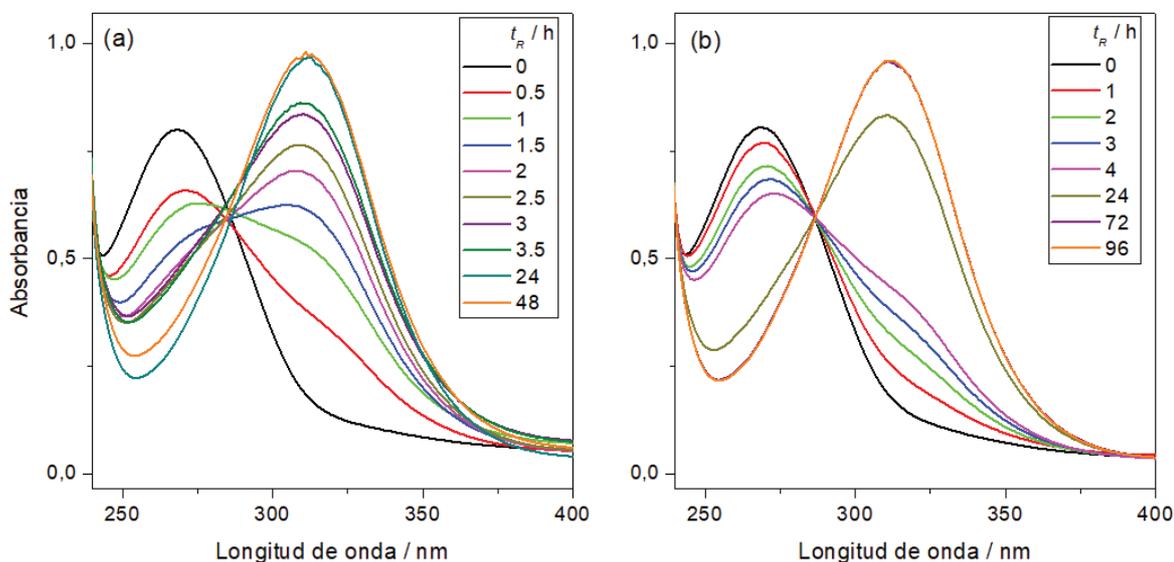


Fig. 5.9: Espectros de UV-visible de la reacción modelo de PNFA con MeOH a 25 °C (a) en la presencia de $[\text{bsmim}]\text{HSO}_4$ crudo. (b) en presencia de $[\text{bsmim}]\text{HSO}_4$ con sucesivos agregados de Zbsmim (54mg).

Los rendimientos de esta reacción para cada caso calculados a partir de los espectros experimentales UV-vis en función de t_R se muestran en la Fig. 5.10, además con fines comparativos se incluyen los rendimientos obtenidos al utilizar H_2SO_4 puro.

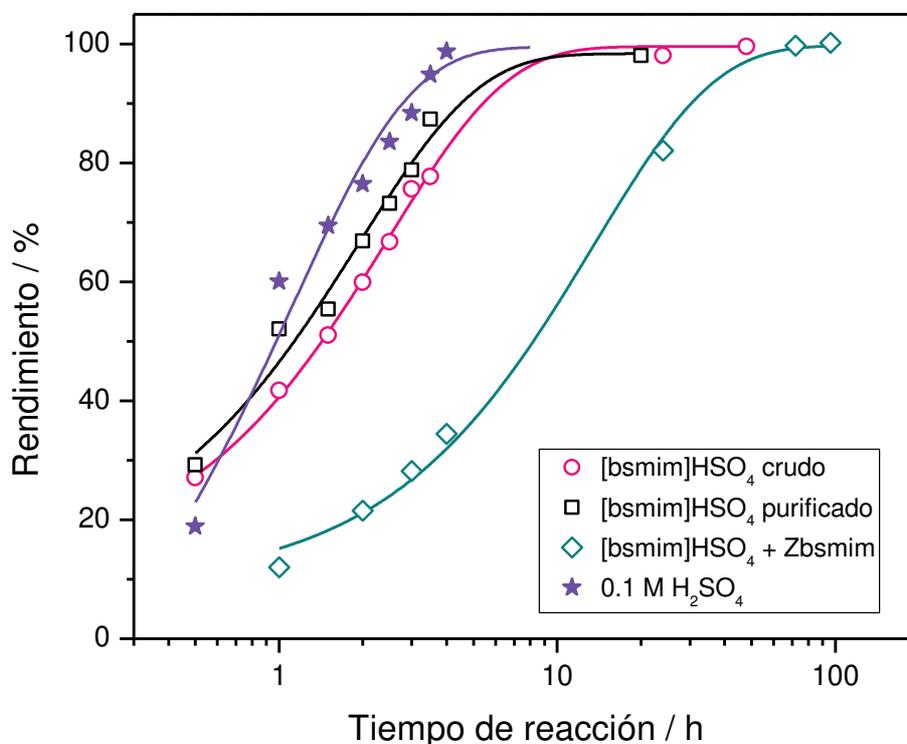


Fig. 5.10: Rendimientos de la reacción modelo a 25 °C en presencia de [bsmim]HSO₄ con contenidos diferentes de H₂SO₄ libre. Se incluyen los rendimientos para el H₂SO₄ 0.1 M y las correspondientes líneas de tendencia.

La Tabla 5.1 presenta los valores k^{app} calculados a partir de los valores obtenidos para todos los casos incluso los de la experiencia última detallada.

Tabla 5.1: Constantes de velocidad de pseudo primer orden aparentes (k^{app}) correspondientes a la reacción modelo a 25 °C.

LI	k^{app} / s^{-1}
[bHim]HSO ₄	$(3.5 \pm 0.2) \times 10^{-7}$
[bmim]HSO ₄	$(4.2 \pm 0.2) \times 10^{-6}$
[bsHim]HSO ₄	$(1.21 \pm 0.02) \times 10^{-4}$
[bsmim]HSO ₄ purificado	$(1.56 \pm 0.06) \times 10^{-4}$
[bsmim]HSO ₄ crudo	$(1.25 \pm 0.03) \times 10^{-4}$
[bsmim]HSO ₄ + Zbsmim	$(3.1 \pm 0.1) \times 10^{-5}$
0.1 M H ₂ SO ₄	$(2.14 \pm 0.08) \times 10^{-4}$

Se verifica que la eficiencia del catalizador de ambos TSILs con cantidades significativas de H₂SO₄ libre son similares al del H₂SO₄ puro (con valores k^{app} en mismo orden de magnitud), donde la conversión de la reacción es casi completa en alrededor de 10 h. Así, se concluye que la actividad catalítica de los TSILs sulfónicos para esta reacción es casi equivalente al del ácido sulfúrico puro, siempre que contenga cantidades apreciables de ácido libre coexistiendo en equilibrio con el par iónico. Sorprendentemente, el TSIL con cantidades mínimas de H₂SO₄ libre presentó una actividad catalítica solo ligeramente inferior a los casos anteriores (con un k^{app} solo un orden de magnitud más pequeño), verificando una conversión casi completa en alrededor de 40 h. Estos resultados demuestran que, aunque la presencia de grandes cantidades de H₂SO₄ libre acelera la reacción para alcanzar altos rendimientos en tiempos muy cortos, esto no es crítico y requiere sólo unas pocas horas más de reacción para que el TSIL proporcione los protones que catalizan la reacción para lograr la conversión completa.

El TSIL funciona como un reservorio eficiente para el ácido y es capaz de dosificar a demanda para mantener una catálisis ácida eficiente. Las ventajas de usar TSILs sulfónicos en lugar de ácido sulfúrico puro se asocian a su manejo mucho más seguro, reciclado y eliminación, propiedades que hacen que estos catalizadores sean muy amigables con el medio ambiente.

Por otro lado, los respectivos LIs imidazólicos-no sulfónicos contienen cantidades muy pequeñas de ácido libre, como fue verificado por VC, que conduce a velocidades de reacción muy bajas para la reacción de transesterificación catalizada a temperatura ambiente. Es evidente que la reacción de PNFA con MeOH implica la activa participación del ácido libre (bisulfato libre en [bmim]HSO₄ o ácido sulfúrico libre en [bHim]HSO₄), que debe ser liberado por los pares iónicos a través de un desplazamiento hacia atrás de las reacciones de neutralización o de intercambio que se utilizaron para sintetizar los pares iónicos (reacciones en las Fig. 5.11 y 5.12).

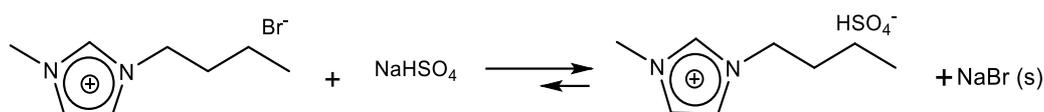


Fig. 5.11: Reacción de síntesis del LI [bmim]HSO₄.

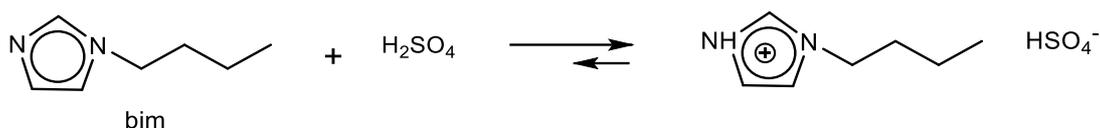


Fig. 5.12: Reacción de síntesis del LI [bHim]HSO₄.

Aunque en [bmim]HSO₄ la inversión de la reacción (Fig. 5.11) se ve impedida por la insignificante disponibilidad de NaBr, la liberación de H₂SO₄ de [bHim]HSO₄ debería ser posible desde atrás por el desplazamiento de la reacción (Fig. 5.12). Sin embargo, las pequeñas cantidades de H₂SO₄ verificadas incluso a 80 °C (Capítulo IV, Fig.4.9), indican que este proceso inverso parece ser termodinámica y cinéticamente desfavorecido, o, en otras palabras, el par de iones [bHim]HSO₄ es mucho más estable que [bsHim]HSO₄. Cabe recordar que en el voltagrama cíclico se confirmó que [bHim]HSO₄ contiene, además del H₂SO₄ libre, una fuente potencial adicional de hidrógeno que, aunque no es muy lábil, podría estar disponible para catálisis ácida en una reacción modelo.

A pesar de los resultados catalíticos obtenidos con los LIs ([bmim]HSO₄ y [bHim]HSO₄), estos catalizadores aún podrían ser útiles cuando se opera en condiciones de alta temperatura. Con el fin de analizar este efecto, las actividades catalíticas de los LIs se estudiaron midiendo los rendimientos en diferentes tiempos a 60 y a 100 °C. Se verificó un aumento notable en la velocidad para lograr la conversión completa, como se puede observar en Tabla 5.2 Esta evidencia demuestra la posibilidad

de utilizar a estos LIs como catalizadores ácidos eficientes a temperaturas sólo ligeramente por encima de las condiciones ambientales.

Tabla 5.2: Rendimientos medidos para la reacción de transesterificación de PNFA con MeOH usando [bmim]HSO₄ y [bHim]HSO₄ a diferentes temperaturas y tiempos de reacción.

Temperatura (°C)	LI	
	[bmim]HSO ₄	[bHim]HSO ₄
25	20 h: <20%	20 h: <10%
	92 h: 70–80%	360 h: 30–40%
	140 h: 90–95%	
60	20 h: 80%	20 h: <30%
	48 h: 95–99%	92 h: 80%
		168 h: 95–99%
100	20 h: 95-99%	—

5.2.2. Reacción modelo: Transesterificación en TSIL/LIs con contraión cloruro

La microestructura que estos TSIL/LIs forman es única de cada par anión-catión, tal es así que la constante del equilibrio natural observado con los líquidos con contraión HSO₄ será diferente para los mismos cationes pero con contraión cloruro. Consecuentemente la disponibilidad de ácido libre y/o de los protones plausibles de actuar como catalizadores ácidos también será diferente.

Cuando se utilizan TSILs/LIs como catalizadores ácidos, los protones requeridos podrían ser proporcionados por diferentes fuentes ubicadas tanto dentro de las estructuras moleculares de los pares iónicos (H del SO₃H presente en el TSIL y el H imidazólico) como en las especies libres (ácido libre) que permanecen en equilibrio de autoprotólisis con el par iónico.

En este contexto, se analizó el comportamiento catalítico de los cuatro TSIL/LIs con contraión cloruro del mismo modo que se hizo para los líquidos con bisulfato. Se siguió la misma metodología previamente descrita para el set de TSILs/LIs con contraión

bisulfato, pero adicionando el comportamiento de la reacción modelo en HCl con fines comparativos.

La Fig. 5.14 muestra el espectro UV-vis de la reacción modelo seleccionada a diferentes t_R para [bsmim]Cl. En anexo se presentan los gráficos correspondientes para el resto de los TSIL/LIs estudiados.

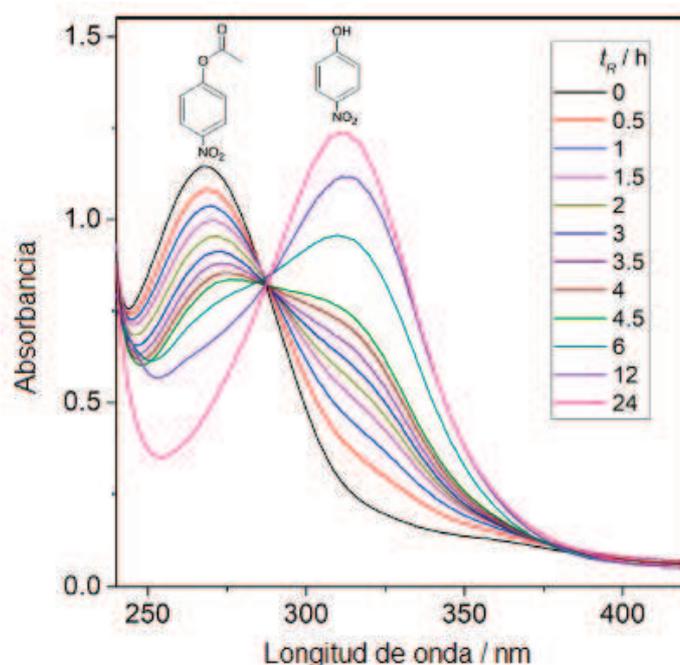


Fig. 5.14: Espectro de reacción para la reacción de transesterificación de PNFA con MeOH a 25 °C en presencia de [bsmim]Cl.

La Fig. 5.15 muestra los rendimientos de reacción calculados a diferentes valores de t_R para los cuatro LIs/TSILs y para HCl, con el fin de visualizar las diferencias entre los catalizadores estudiados. Además, para lograr una comparación más cuantitativa, las k^{app} se calcularon siguiendo la metodología precedente. La Fig. 5.16 muestra gráficos de $-\ln(1-X)$ frente a t_R calculados a partir de los datos que se muestran en la Fig. 5.15 (para $t_R < 5$ h) para los catalizadores analizados, cuyas pendientes se determinaron mediante ajuste lineal y se muestran en la Tabla 5.3.

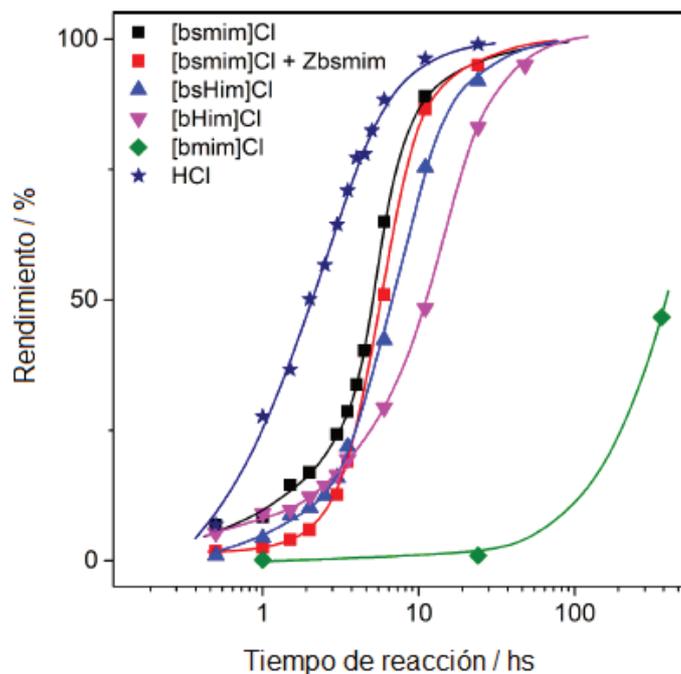


Fig. 5.15: Rendimientos para la reacción de transesterificación de PNFA con MeOH a 25°C a diferentes t_R para los TSILs/ LIs con contraión cloruro y HCl.

Como puede observarse, con excepción de [bmim]Cl, que evidenció prácticamente nula actividad catalítica solo detectable después de 30 h de reacción (similar a [bmim]Br), los otros LIs con cloruro analizados mostraron un rendimiento catalítico bastante bueno.

Más precisamente, mientras que superar el 90 % de rendimiento tomó menos de 10 h al usar HCl, esto ocurrió en menos de 20 h al usar ambos TSILs sulfónicos, y sorprendentemente, menos de 30 h cuando se usa el LI sin grupo sulfónico [bHim] Cl. Las gráficas en la Fig. 5.15 indican que la cantidad de HCl libre parece tener un efecto sobre el rendimiento sólo a tiempos de reacción bajos, como se evidencia al comparar el rendimiento frente a la curva t_R del [bsmim]Cl como fue sintetizado (cuadrados negros sólidos) frente al mismo TSIL, pero con agregado de exceso de Zbsmim (cuadrados rojos sólidos) conteniendo cantidades insignificantes de HCl libre (detectado por VC). Tales diferencias pueden observarse mejor en la Fig. 5.16, que grafica la conversión a bajos tiempos de reacción, y los valores k^{app} resultantes enumerados en la Tabla 5.3.

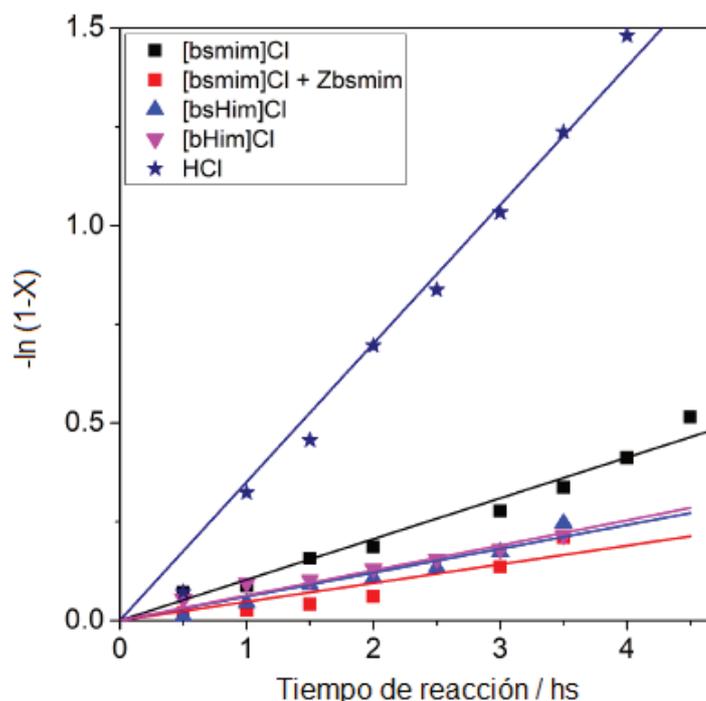


Fig. 5.16: Dependencias de la conversión de reacción (X) con el tiempo para la reacción de transesterificación de PNFA con exceso de MeOH a 25 °C para los TSILs/ LIs con contraión cloruro y HCl. Las líneas indican los ajustes lineales de las dependencias $-\ln(1-X)$ frente a t_R .

En general, los TSILs preparados que contenían cantidades apreciables de HCl presentaron valores de k^{app} sólo ligeramente mayores que los medidos en los correspondientes TSILs que contienen pequeñas cantidades de HCl. Sin embargo, la reacción tendió a alcanzar la conversión completa en todos los casos a valores similares de t_R , independientemente de la cantidad de HCl libre.

Tabla 5.3: Constantes de velocidad de pseudo primer orden aparentes (k^{app}) correspondientes a la reacción modelo a 25 °C

LI	k^{app} / s^{-1}
[bHim]Cl (contiene HCl libre)	$(1.75 \pm 0.08) \times 10^{-5}$
[bmim]Cl	$(4.8 \pm 0.2) \times 10^{-7}$
[bsHim]Cl	$(1.67 \pm 0.08) \times 10^{-5}$
[bsmim]Cl (contiene HCl libre)	$(2.86 \pm 0.08) \times 10^{-5}$
[bsmim]Cl saturado con Zbsmim	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
0.1 M HCl	$(9.8 \pm 0.2) \times 10^{-5}$

5.2.3. Comparación de resultados entre TSILs y LIs con contraiones bisulfato y cloruro

La tabla 5.4 compara las k^{app} calculadas para la misma reacción bajo estudio y ambos sets de TSILs/LIs. Del análisis de los resultados se puede observar una diferencia de un orden de magnitud mayor para el set de líquidos con contraión HSO_4 . Además, se nota claramente que el [bHim] Cl se escapa del comportamiento antes mencionado.

Tabla 5.4: Análisis comparativo de las k^{app} de pseudo-primer orden calculadas para la transesterificación reacción de PNFA con MeOH a 25°C para todos TSILs/ LIs.

LI	K^{app} / s^{-1}	
	A: Cl	A: HSO_4
[bsmim]A (contiene HA libre)	$(2.86 \pm 0.08) \times 10^{-5}$	$(1.56 \pm 0.06) \times 10^{-4}$
[bsmim]A saturado con Zbsmim	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	$(3.1 \pm 0.1) \times 10^{-5}$
[bsHim]A (contiene HA libre)	$(1.67 \pm 0.08) \times 10^{-5}$	$(1.21 \pm 0.02) \times 10^{-4}$
[bHim]A	$(1.75 \pm 0.08) \times 10^{-5}$	$(3.5 \pm 0.2) \times 10^{-7}$
[bmim]A	$(4.8 \pm 0.2) \times 10^{-7}$	$(4.2 \pm 0.2) \times 10^{-6}$
0.1 M HA	$(9.8 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	$(2.14 \pm 0.08) \times 10^{-4}$

Otra comparación interesante es a partir de los rendimientos catalíticos de los respectivos TSILs/LIs con contraiones bisulfato y cloruro. Estas se ilustran en la Fig. 5.17.

En primer lugar, los rendimientos catalíticos de [bsmim]Cl y [bsmim] HSO_4 cuyo contenido de ácido libre se redujo a la mínima cantidad posible son bastante similares (Fig. 5.17a), algo que también se observa comparando los valores de la k^{app} correspondientes. El empleo de [bsmim] HSO_4 conduce a un aumento más rápido del rendimiento de la reacción en tiempos cortos (un mayor valor de k^{app}), lo que podría estar asociado a las mayores cantidades de H_2SO_4 libre (verificado al comparar los voltagramas cíclicos (ii) y (iii) en la Fig. 4.13 del Capítulo IV de caracterización por VC). Comparativamente tomó menos tiempo alcanzar una conversión casi completa cuando se usó [bsmim]Cl.

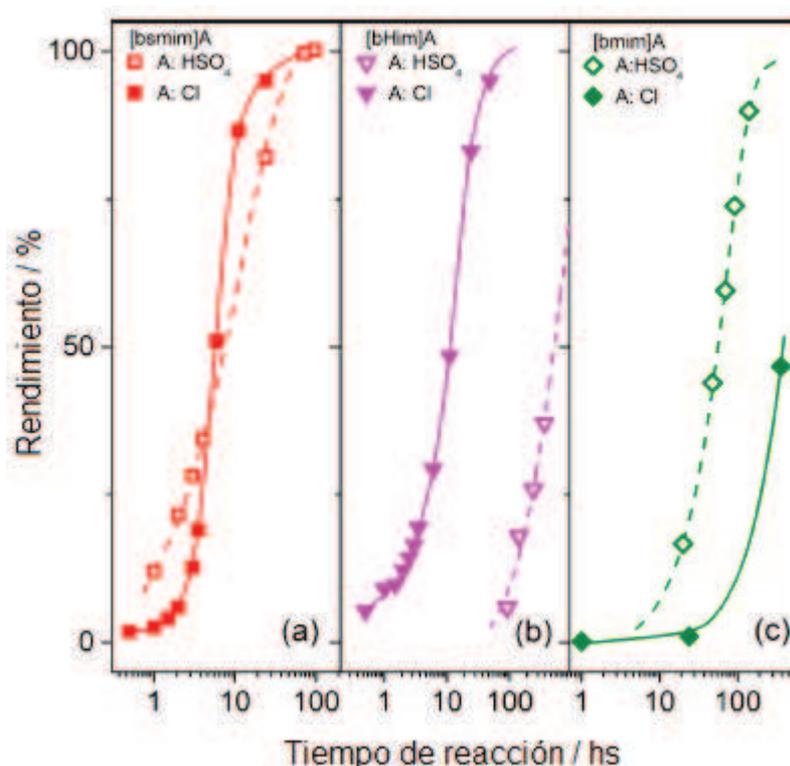


Fig. 5.17: Comparación de los rendimientos de transesterificación utilizando TSILs/LIs con anión cloruro (símbolos sólidos) frente a sus respectivos TSILs/LIs con anión bisulfato (símbolos círculo abierto). (a) TSILs basados en [bsmim] con un exceso de Zbsmim agregado. (b) LIs basados en [bHim]. (c) LIs basadas en [bmim]. Las líneas se dibujan para una mejor percepción de la tendencia.

Un segundo hallazgo a destacar es el buen comportamiento catalítico de [bHim]Cl, que es equivalente al de los TSILs analizados y bastante superior a la de su análogo bisulfato, como se muestra en la figura 5.17b. Esta buena actividad catalítica seguramente está relacionada con la mayor disponibilidad del protón imidazólico dado que este LI contiene muy poca cantidad de HCl libre (observado también por VC Fig. 4.15 del Capítulo IV).

Una tercera observación que se desprende de la Fig. 5.17c es la marcada diferencia entre la casi nula actividad de [bmim]Cl respecto a la modesta actividad de [bmim]HSO₄. Como la única fuente factible de H en estos LIs es el del H correspondiente al átomo imidazólico C-2, estos H se encuentran comprometidos interaccionando con el contraión, lo que justifica la diferencia en las actividades catalíticas de [bmim]Cl y [bmim]HSO₄ [13-14].

5.3. Comportamiento como solvente y catalizador

El estudio de estos TSIL/LIs se completó analizando su comportamiento como solvente y catalizador, es decir se aplicaron en reacciones de interés en síntesis. Poner a punto la síntesis de tan variadas reacciones optimizando las condiciones de reacción tales como: temperatura, aplicación de energías alternativas (convencional vs. microondas, por ejemplo), variar tiempos de reacción para ambos sets de TSIL/LIs estudiados supera ampliamente los objetivos de esta tesis. Por ello, se decidió seleccionar un TSIL y compararlo con el correspondiente LI (sin el grupo funcional en el catión). La acción dual de estos líquidos (solvente-catalizador) se testeó en TSIL/LIs HSO₄ dado que en cierta manera la presencia de H₂SO₄ libre garantiza la catálisis ácida. Se analizó en [bsmim]HSO₄ respecto a [bmim]HSO₄ y se comparó con los resultados bibliográficos y propios en H₂SO₄. En el Capítulo II correspondiente a Metodología se describieron las técnicas aplicadas para cada sistema reactivo estudiado.

5.3.1. Reacción de obtención de benzoxantonas

Las xantonas, más específicamente las benzoxantonas, son compuestos muy importantes que han sido objeto de muchas investigaciones en los últimos años debido a su amplio rango de propiedades biológicas y farmacéuticas. Son heterociclos de oxígeno que poseen actividades antibacterianas [15], antivirales [16] y antiinflamatorias [17]. Además, estos compuestos se pueden utilizar como colorantes [18], indicadores de pH intracelular [19], y en tecnologías láser [20]. Se han reportado diversos métodos para la síntesis de estos heterociclos, como la reacción de ciclocondensación de 2-hidroxiaromático aldehídos y 2-tetralona [21], la reacción de benzaldehídos y acetofenonas [22], etc. Además, se ha logrado la síntesis de benzoxantonas a través de la condensación de β-naftol con aldehídos de alquilo o arilo, que puede ser promovido por muchos catalizadores y métodos, incluyendo H₃PO₄ o HClO₄ a 0 °C con acético [23], ácido p-toluenosulfónico como catalizador en condiciones de reflujo o sin disolventes [24], ácido sulfámico bajo calentamiento convencional o, irradiación de microondas [25] y ácido toluenosulfónico bajo irradiación de microondas [26].

Sin embargo, estas metodologías poseen limitaciones, tales como bajos rendimientos, necesidad de grandes cantidades de reactivos o de catalizadores, procedimientos de purificación de los productos tediosos, o tiempos de reacción prolongados. En consecuencia, siempre se busca desarrollar una metodología más cómoda, económica y ecológica.

El mecanismo propuesto para la obtención de benzoxantonas se presenta en la Fig. 5.18.

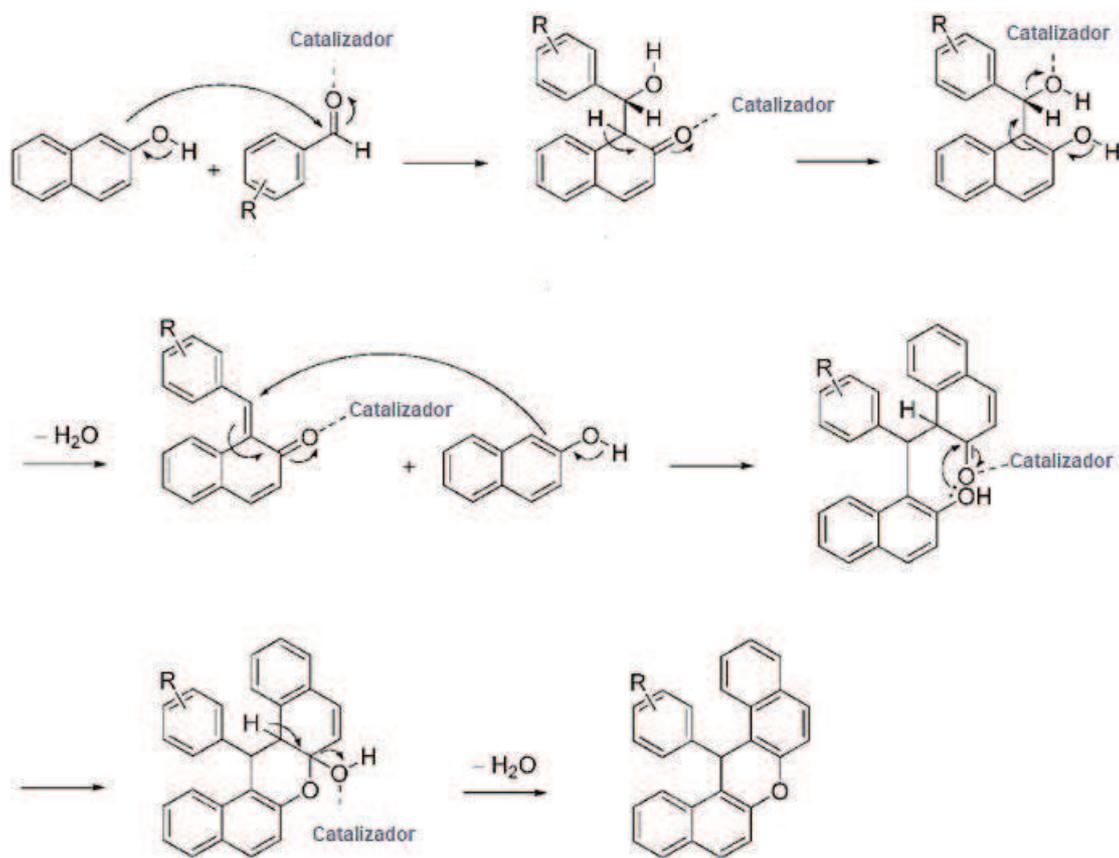
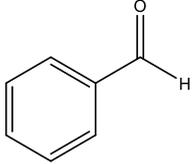
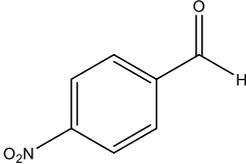
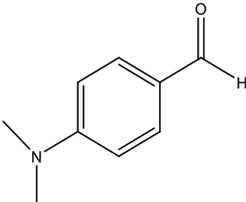


Fig. 5.18: Mecanismo para la reacción de síntesis de benzoxantonas [27].

Se seleccionaron benzaldehído con diferentes sustituyentes en el anillo bencénico para la obtención de 14-aryl-14-dibenzo[a,j] xantonas utilizando [bsmim] HSO₄, [bmim]HSO₄ y H₂SO₄ como referencia de un ácido mineral. La Tabla 5.5 presenta los resultados obtenidos del comportamiento de estos TSIL/LIs como solvente y catalizador analizando a su vez la capacidad de reciclado de estos líquidos.

Tabla 5.5 Resultados obtenidos en la síntesis de benzoxantonas.

R	Rendimiento (%)		
	[bsmim]HSO ₄	[bmim]HSO ₄	H ₂ SO ₄
	82	35	79
	70	20	59
	50	-	-

Del análisis de los resultados se desprende que [bsmim]HSO₄ presenta rendimientos similares al del ácido mineral, lo que indica que el H₂SO₄ presente en este TSILs es el responsable de la catálisis. Del mismo modo era de esperar que [bmim]HSO₄ no diera buenos resultados en este tipo de reacciones con respecto al correspondiente TSIL.

De los espectros de FT-IR presentados en Anexos, se observó la banda correspondiente del carbonilo lo que indica que sigue contaminado con el material de partida. Fue imposible mediante la técnica de purificación utilizada eliminar restos de los reactivos, concluyendo así que se debería emplear una columna cromatográfica para mejorar la etapa de purificación.

5.3.2. Reacción multicomponente de Biginelli

Las reacciones multicomponentes (MCRs) son de gran importancia tanto en la química orgánica como en el campo de la química medicinal [28-30]. Estas reacciones ofrecen ventajas importantes en comparación con las síntesis convencionales. Así, las

condensaciones MCR involucran tres o más compuestos que reaccionan en una reacción de un solo paso para formar un nuevo producto. La reacción Biginelli (descubierta en 1893) es una de las reacciones multicomponentes más importantes para la síntesis de dihidropirimidinonas, heterociclos cuya síntesis consiste en la reacción de ciclocondensación catalizada por ácidos de un aldehído, un β -cetoéster y una urea (o tiurea) [31].

Estos productos poseen un amplio rango de actividades biológicas o farmacéuticas, como antibacteriales, agentes antihipertensivos, antitumorales o antiinflamatorios [32-34]. Se destacan por ser reacciones que disminuyen el número de pasos y por lo tanto se reduce el consumo energético y la producción de residuos. El empleo de TSILs con base amónica y grupo sulfónico en este tipo de sistemas se reporta en diversos trabajos [35-39].

El protocolo de síntesis original de Biginelli para la preparación de dihidropirimidin-2(1H)-onas (DHPMs) consiste en calentar una mezcla de tres componentes (un equivalente de aldehído, un equivalente de un β -cetoéster y 1.5 equivalentes de urea) en etanol con una cantidad catalítica de HCl. Este procedimiento conduce a la reacción en un solo paso a los DHPM deseados, pero con bajos rendimientos, en particular para los aldehídos alifáticos y aromáticos sustituidos. También se probaron diversos ácidos de Lewis tales como $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, ésteres polifosfatos y reactivos como InCl_3 , ZrCl_4 , entre otros [40-56]. Sin embargo, muchos de estos métodos usan tiempos de reacción más largos, condiciones ácidas fuertes, cantidades estequiométricas de catalizadores, y además son difíciles de manipular, especialmente a gran escala.

El mecanismo propuesto para esta reacción se presenta en la Figura 5.19

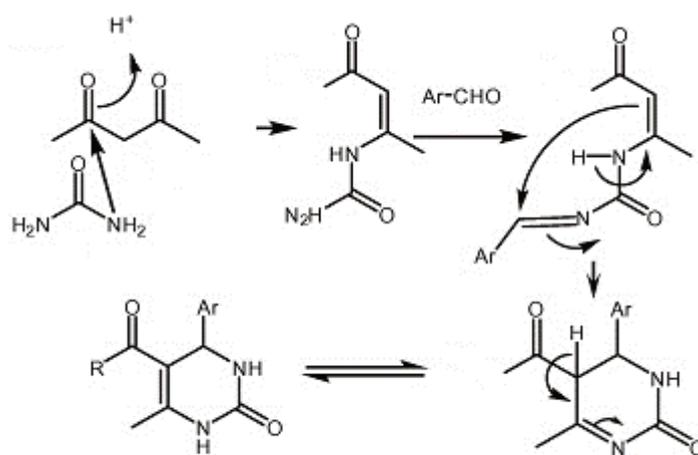
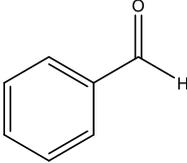
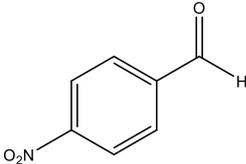
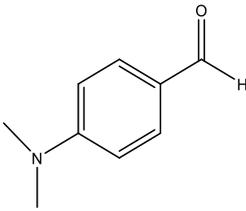


Fig. 5.19: Mecanismo propuesto en la reacción ciclocondensación de Biginelli [57].

La tabla 5.4 presenta los resultados obtenidos con [bsmim]HSO₄ y [bmim]HSO₄ y, a modo comparativo se incorporan datos extraídos de bibliografía.

Tabla 5.4: Resultados obtenidos en la reacción de Biginelli

R	Rendimiento (%)		
	[bsmim]HSO ₄	[bmim]HSO ₄	H ₂ SO ₄
	80	43	30 25 ^a
	50	-	-
	30	-	-

^a Referencia [58].

Se puede observar que el rendimiento baja notablemente cuando pasamos del TSIL al LI correspondiente. Debido a esto, el efecto del sustituyente en el anillo aromático se analizó únicamente con el TSIL. Por otro lado, el estudio de la posibilidad de reutilización del TSIL se realizó solo para la reacción del benzaldehído. Se comprobó al igual que la reacción anterior una leve disminución en el rendimiento después del 80% al 74%.

5.3.3. Reacción de condensación de Pechmann: Obtención de cumarinas

La reacción o de condensación de Pechmann de fenoles con ésteres β-cetónicos en presencia de diferentes tipos de reactivos ácidos es el método más empleado para la síntesis de cumarinas [59-60]. Los científicos han mostrado un gran interés en la síntesis

de cumarinas en vista a sus numerosas aplicaciones biológicas y farmacológicas. Estos compuestos actúan como anticancerígenos [61], antivirales [62], antibacterianos [63], anticonvulsivos [64], antiinflamatorios [65], inhibidores de la agregación plaquetaria [66] y esteroides 5 α -reductasa [67]. Además, se ha estudiado el uso de las cumarinas en cosméticos, aditivos alimentarios, perfumes, como así también en la síntesis de insecticidas y blanqueadores ópticos [68].

En la obtención convencional de cumarinas se utiliza H₂SO₄ concentrado como catalizador [69]. Este proceso provoca la formación de subproductos, necesita un tiempo de reacción prolongado e introduce problemas de corrosión. También se han empleado otros ácidos como catalizadores, como P₂O₅ [70], Bi(NO₃)₃ [71] y Cu ClO₄)₂ [72].

Por otro lado, se han empleado zeolitas u otros sólidos ácidos [73-74], y se han usado algunos ácidos orgánicos y ácidos metálicos de Lewis para la obtención de estos compuestos [75].

Por lo tanto, debido a la importancia de las cumarinas y la gran necesidad de llevar a cabo procesos ambientalmente benignos, siempre se busca desarrollar métodos sintéticos más verdes para obtener estos compuestos, en especial procesos libres de solventes. Es por esto que hemos decidido aplicar el TSIL [bsmim]HSO₄ y el LI [bmim]HSO₄ en la reacción de Pechmann a partir de resorcinol con etiloacetato, eligiendo la temperatura y las condiciones de reacción a partir de lo reportado en bibliografía. Además, se probaron dos tipos de sistemas: uno sin solvente de reacción y otro con solvente. Cabe destacar que durante esta reacción no se observó transferencia de fase.

La reacción general se presenta en el esquema siguiente en la Fig. 5.20.

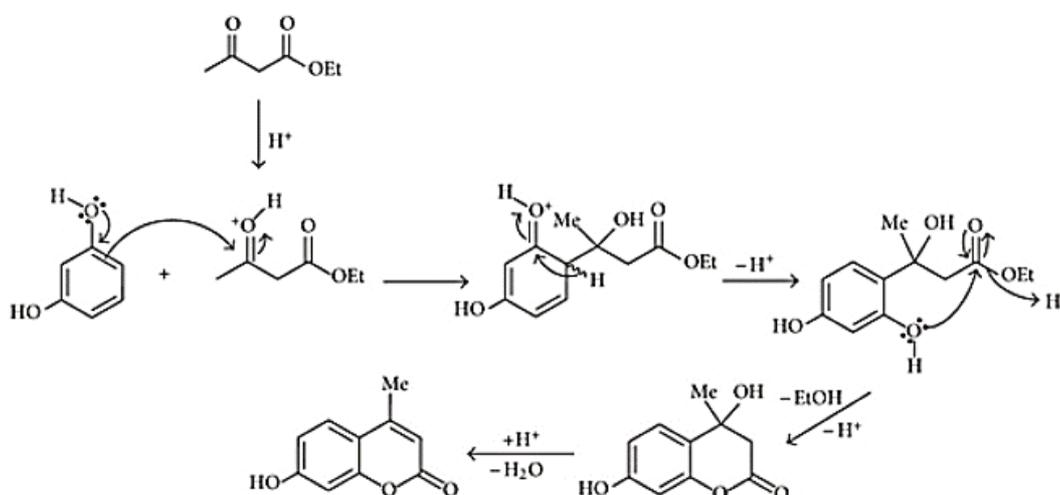


Fig. 5.20. Mecanismo de la reacción de Pechmann catalizada por ácidos [76].

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.5. Al observar que se formaba una pasta transcurrido un lapso de 40 min al aplicar [bsmim]HSO₄, se decidió agregar un solvente de reacción para favorecer la solubilización de los reactivos y productos, y por lo tanto asegurar la agitación y la continuidad de la reacción.

Tabla 5.5: Resultados obtenidos en la reacción de Pechmann para distintos LIs.

LI	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
[bsmim]HSO ₄ ^a	5	60
[bsmim]HSO ₄ ^b	0,8	45
[bsmim]HSO ₄ ^c	96	30
[bmim]HSO ₄	72	11
H ₂ SO ₄ ^d	0,5	20

^a Con solvente de reacción (EtOH). ^b Sin solvente de reacción.

^c Con solvente de reacción (H₂O) ^d Referencia [77].

Como se puede ver en la Tabla 5.5 sin un solvente como medio de reacción, el rendimiento es menor. El solvente EtOH fue seleccionado debido a que el mismo es empleado en la recristalización del producto. Cabe señalar que según la referencia [78] se obtuvo un rendimiento del 90% a 1 h de reacción cuando se aplicó [bsmim]HSO₄ como catalizador, bajo las mismas condiciones (temperatura, cantidad de reactivos, etc). Sin embargo, a pesar de los esfuerzos realizados, e implementando leves cambios a la metodología de síntesis de cumarinas, no pudimos llegar a ese resultado.

Por otra parte, como se puede observar el TSIL [bsmim]HSO₄ tiene mayor actividad catalítica a menor tiempo de reacción, en comparación con LI correspondiente. Como ya se observó, el TSIL [bsmim]HSO₄ es un reservorio de H₂SO₄ libre proveniente del equilibrio de autoprotólisis.

5.3.4. Reacción de condensación de Claisen-Smith (síntesis de chalconas)

Las chalconas y sus derivados han atraído la atención de los científicos debido a sus numerosas aplicaciones farmacológicas. Son los principales precursores para la biosíntesis de flavonoides y exhiben diversas actividades biológicas, como anticancerígenas, antiinflamatorias y como agentes antihiper glucémicos [79-81].

Tradicionalmente, las chalconas se pueden obtener a través de la condensación de Claisen-Schmidt llevada a cabo en medios ácidos o básicos bajo condiciones homogéneas, pero con muchos inconvenientes, como la eliminación de residuos y del catalizador. Se han empleado otros tipos de catalizadores incluyendo ácidos de Lewis [82-83], ácidos de Brønsted [84], sólidos ácidos [85-87] y bases sólidas [88-90].

La reacción general se presenta en el esquema siguiente en la Fig. 5.21:

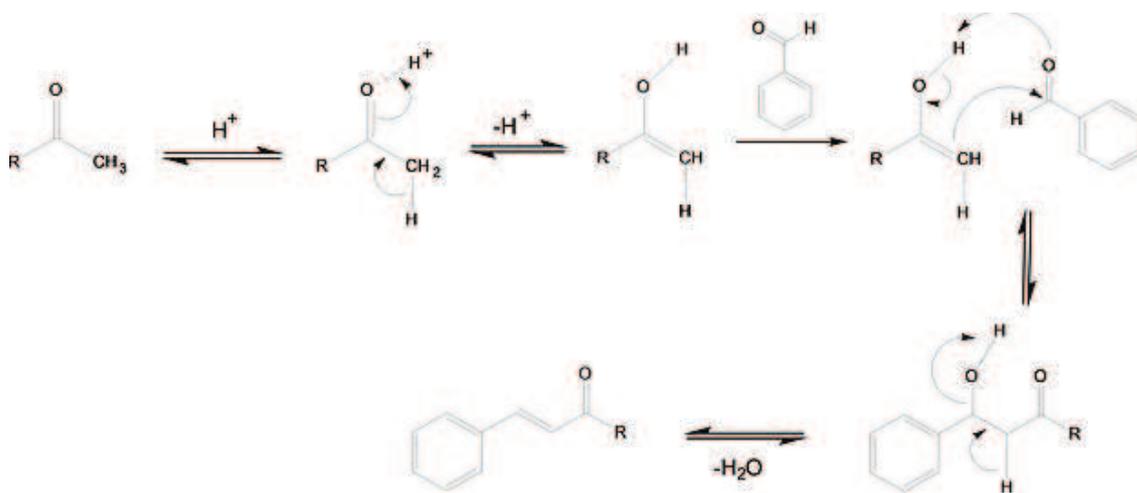


Fig. 5.21: Mecanismo de la reacción de Claisen-Smith catalizada por ácidos [91].

La Tabla 5.6 presenta los rendimientos obtenidos para el TSIL [bsmim]HSO₄. Como se puede observar los rendimientos son bajos y debido a esto se decidió no testear esta reacción en [bmim]HSO₄.

Tabla 5.6: Resultados obtenidos en la reacción de Claisen-Smith para [bsmim]HSO₄.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
60	24	10
120	12	10-15

5.4. Comportamiento como catalizador: Reacción de esterificación a Macroescala

La reacción de esterificación es una de las reacciones más importantes en el campo de la química orgánica, debido a que los ésteres poseen un gran valor como intermediarios en la industria de la química o farmacéutica, y se producen principalmente mediante reacciones de esterificación catalizadas por ácidos [92-93]. Los ésteres alifáticos o aromáticos son generalmente usados como plastificantes, solventes, perfumes y como aromatizantes químicos [94].

Para la obtención de ésteres se emplean catalizadores homogéneos o heterogéneos. Usualmente se utilizan ácidos minerales (como el H_2SO_4 , HCl , entre otros) como así también ácidos de Lewis ($AlCl_3$) o sales metálicas sobre soportes sólidos [95-98] pero presentan la desventaja de tener que neutralizar grandes cantidades luego de su empleo, siendo altamente corrosivo y perjudicial para el medio ambiente. Otros problemas que presentan es el aislamiento del producto, como así también la generación de reacciones paralelas (oxidación, esterificación) o la remoción de grandes cantidades de sal como residuo cuando se neutralizan los ácidos empleados.

Para superar los problemas antes mencionados, el uso de catalizadores heterogéneos como resinas y heteropoliácidos, por ejemplo [99-102], ha atraído mucha atención. Sin embargo, estos catalizadores también tienen sus desventajas, como la fácil desactivación y la alta resistencia a la transferencia de masa, lo que limita sus aplicaciones prácticas, además de ser muy costosos.

Además, la esterificación es una reacción que requiere remover el agua producida o emplear grandes excesos de alguno de los reactivos para que el grado de conversión sea elevado. Es por esto se busca reemplazar estos catalizadores por alternativas más benignas con el medio ambiente.

En vista de las ventajas y desventajas de los catalizadores homogéneos y heterogéneos, los LIs de Brønsted, considerados como medios de reacción verdes, se han introducido con gran éxito en el estudio de las reacciones de esterificación. En 2001, Deng y col. [103] informaron sobre la esterificación de ácidos carboxílicos con alcoholes en presencia de LIs ácidos con contraión cloroaluminato como catalizadores. Cuando se emplean LIs, especialmente LIs de Bronsted, como catalizadores, el sistema de esterificación es homogéneo en la etapa inicial de la reacción y, a menudo, forma una bifase líquido-líquido al final [104]. En consecuencia, se obtienen altas conversiones y selectividades, y los LIs pueden reciclarse y reutilizarse simplemente decantando el éster producido que existe principalmente en la fase superior de la mezcla resultante.

El mecanismo de reacción de esterificación se presenta en la Fig. 5.22:

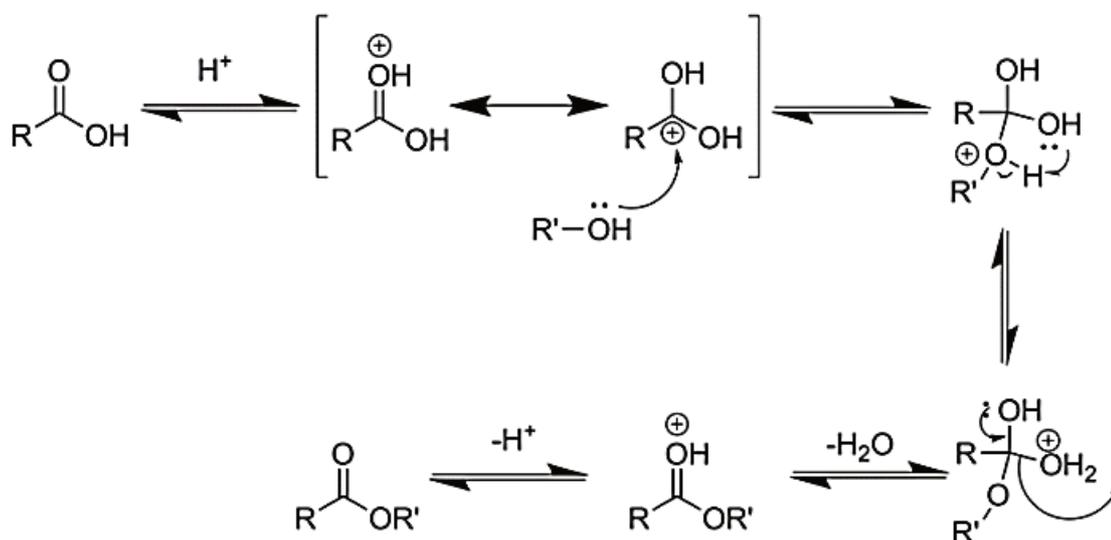


Fig. 5.22: Mecanismo de la reacción de Esterificación catalizada por ácidos [105].

Particularmente en esta reacción se estudió el comportamiento catalítico correspondiente al set TSIL/LI con bisulfato como contraíón. Los resultados fueron comparados con el correspondiente al H_2SO_4 como catalizador. Los productos fueron cuantificados por cromatografía gaseosa como se mencionó en el Capítulo II: Metodología. Además, en Anexos se puede observar un cromatograma como ejemplo correspondiente al acetato de isoamilo.

Cuando esta reacción se llevó a cabo a macroescala se observó la aparición de dos fases al finalizar la reacción para todos los TSIL/LIs, debido a esto se decidió seguir la metodología antes mencionada. Se corroboró que todos los ésteres son insolubles en este set de líquidos estudiados y que durante el transcurso de reacción el producto se transfiere junto con el exceso de reactivos a la capa orgánica superior, mientras que el agua de reacción junto con el TSIL/LI permanecen en la fase acuosa inferior. La Fig. 5.23 da muestra de esta observación experimental.

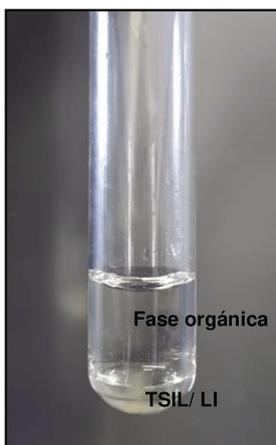


Fig.5.23: Visualización de la transferencia de fases del producto de la reacción de esterificación

La técnica general se puso a punto tomando como modelo la esterificación de alcohol isoamílico con ácido acético para obtener como producto acetato de isoamilo en presencia de $[\text{bsmim}]\text{HSO}_4$. Se evaluaron las variables temperatura y relación de ácido: alcohol. La Fig. 5.24 presenta el rendimiento de la reacción modelo en función del tiempo a temperaturas de 25 °C y a 60 °C empleando como relación ácido carboxílico-alcohol 1:2. El comportamiento es notorio para 60 °C los rendimientos en el TSIL son mayores que para el ácido mineral, por lo que esta temperatura fue la seleccionada además de ser considerada una condición suave de reacción.

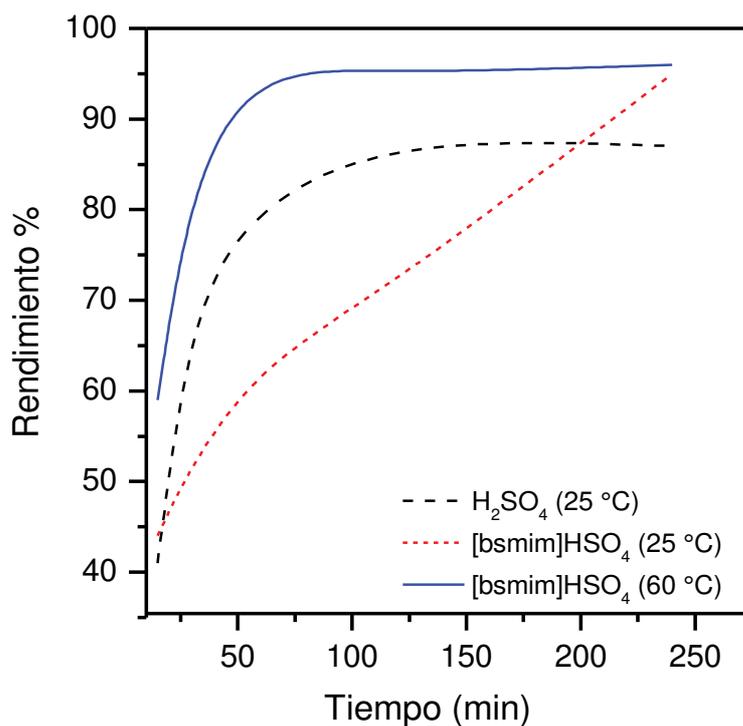


Fig. 5.24: Efecto de la temperatura en la reacción de obtención de acetato de isoamilo en presencia de [bsmim]HSO₄.

Para evaluar la relación ácido carboxílico-alcohol se llevó a cabo a 60 °C la misma reacción durante una hora de reacción a reflujo. La tabla 5.6 presenta los datos correspondientes, como se puede observar un rendimiento a del 90 % para la relación 1:1 y del 97 % para la 1:2.

A partir de estos resultados se optó para todos los TSIL/LIs con contraión bisulfato analizados una temperatura de reacción de 60 °C y una relación ácido carboxílico-alcohol de 1:2. Además, se varió tanto la estructura del ácido como la del alcohol.

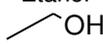
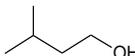
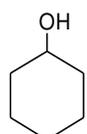
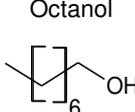
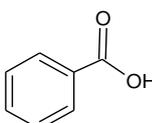
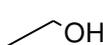
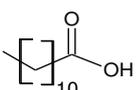
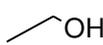
Tabla 5.6: Efecto de la relación ácido-alcohol en la reacción de obtención de acetato de isoamilo a 60 °C.

Tiempo (min)	Rendimiento (%)	
	1:1	1:2
15	30	59
30	74	82
45	84	91
60	90	97

La Tabla 5.7 presenta los resultados obtenidos bajo las condiciones antes mencionadas para todos los alcoholes y ácidos estudiados. Como se puede observar independientemente del catalizador utilizado, hay una disminución del rendimiento con el aumento del peso molecular (PM) del alcohol cuando se mantiene fijo el ácido (ácido acético). Específicamente [bsmim] y alcoholes de PM menor a 100 g/mol (etanol-isoamílico), el rendimiento promedio es del 93,5% situándose en el otro extremo el octanol con un rendimiento promedio del 51%. El mismo análisis para el alcohol fijo (etanol), al variar la estructura de ácido benzoico al Láurico el rendimiento baja de 91% a 50%. Algo similar se observa para los otros TSIL/LIs.

Si analizamos el catalizador convencional (H_2SO_4) una baja en el rendimiento de la reacción se observa cuando se varía el alcohol o cuando se hace lo propio con el ácido. Las Figuras 5.25 y 5.26 muestran la variación del rendimiento en un gráfico de barras comparando el [bsmim]HSO₄ y H₂SO₄, manteniendo fijo el ácido carboxílico o el alcohol respectivamente. Aparentemente los TSILs/LIs mantienen una catálisis efectiva y algo más independiente de la estructura del ácido y el alcohol. Siendo en promedio un rendimiento bueno a muy bueno en todas las reacciones.

Tabla 5.7: Resultados obtenidos en la reacción de esterificación con los TSIL/LIs con contraión HSO₄)

Ácido carboxílico	Alcohol	Éster	Rendimiento (%)					Tiempo de reacción
			H ₂ SO ₄	[bHim]	[bsHim]	[bmim]	[bsmim]	
Ácido acético 	Etanol 	Acetato de etilo	62	90	94	91	94	2h
	Isoamílico 	Acetato de isoamilo	86	94	96	92	97	1h
	Ciclohexanol 	Acetato de ciclohexilo	20	70	76	72	75	2h
	Octanol 	Acetato de octilo	35	49	50	48	57	24h
Ácido benzoico 	Etanol 	Benzoato de etilo	30	88	92	90	91	24h
Ácido láurico 	Etanol 	Laurato de etilo	15	46	51	48	50	24h

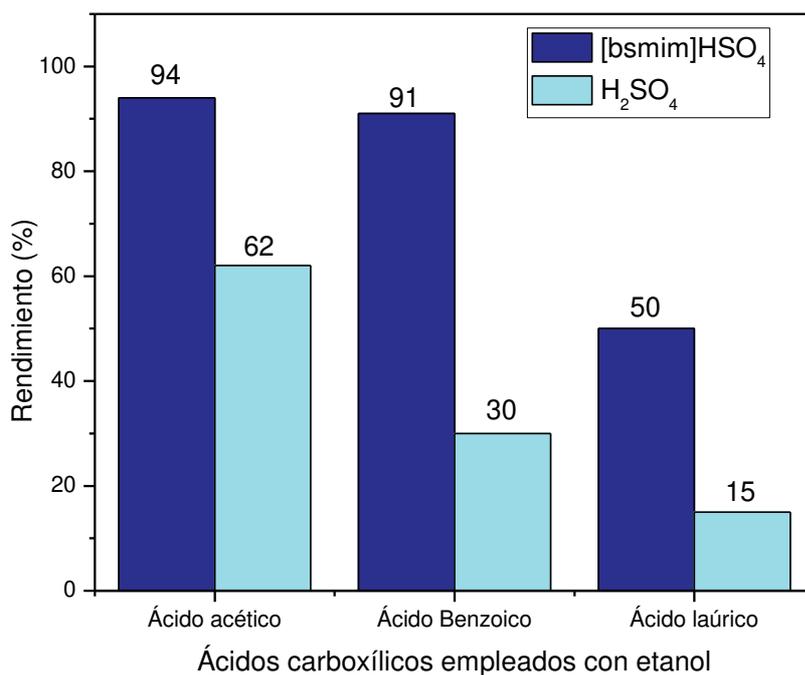


Fig. 5.25: Rendimientos obtenidos para [bsmim]HSO₄ y H₂SO₄ cuando se emplean diferentes ácidos carboxílicos con etanol.

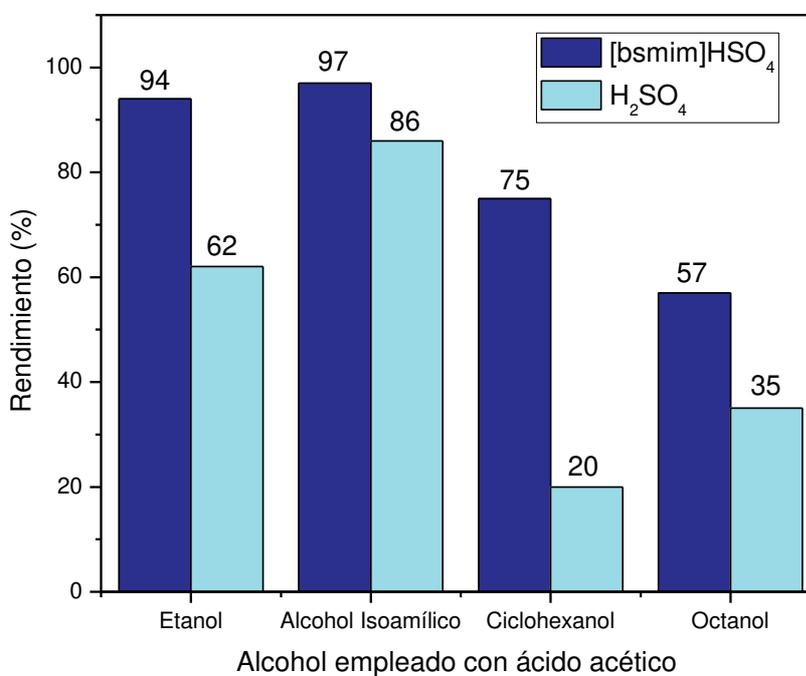


Fig. 5.26: Rendimientos obtenidos para [bsmim]HSO₄ y H₂SO₄ cuando se emplean diferentes alcoholes con ácido acético.

La transferencia de fase del producto de esterificación permitió un seguimiento por CG del producto en función del tiempo de reacción para los TSILs mientras que para los LIs la separación de fases se observó solo al finalizar la reacción no pudiendo seguir el curso de la misma. Estos LIs presentan muy poco ácido libre, pero a pesar de eso a la temperatura seleccionada logran catalizar la reacción, notando la aparición de la segunda fase cuando el sistema llega a temperatura ambiente. Esto estaría relacionado con lo observado también en la reacción de transesterificación, en este caso se observó que el TSIL con cantidades mínimas de H_2SO_4 libre presentaba una actividad catalítica solo ligeramente inferior que el caso de TSIL con mayor cantidad de H_2SO_4 libre.

El fenómeno de transferencia de fase amerita también el análisis de la reutilización del catalizador. Con fines comparativos se analizó el TSIL [bsmim]HSO₄ y el LI [bmim]HSO₄ en la reacción de esterificación de acetato de isoamilo. Los resultados luego de cuatro ciclos de reutilización se observan en la Tabla 5.8 y en la Fig. 5.27. Particularmente para esta reacción se observó que es posible reutilizar el TSIL hasta cuatro ciclos conservando la selectividad y conversión.

Tabla 5.8: Variación del rendimiento de la reacción de formación de acetato de isoamilo a 60 °C, con la reutilización del [bsmim]HSO₄ y [bmim]HSO₄

Rendimiento (%)		
Número de ciclo	[bsmim]HSO ₄	[bmim]HSO ₄
1	97	92
2	96	80
3	96	75
4	91	64

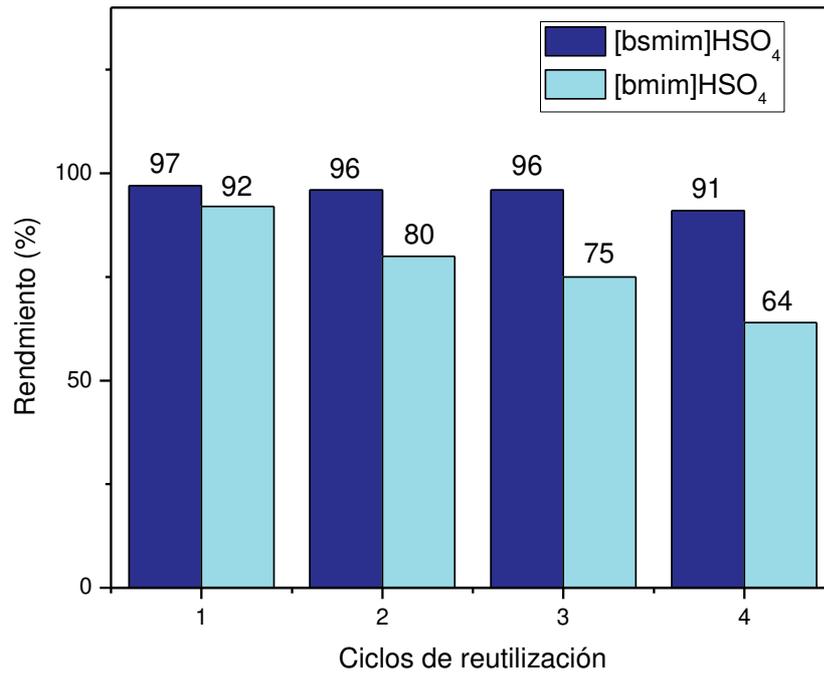


Figura 5.27: Rendimiento vs número de ciclo de reutilización del TSIL/LI [bsmim]HSO₄ y [bmim]HSO₄

Para [bmim]HSO₄ el rendimiento desciende sustancialmente, esto podría deberse a la particularidad del LI, el cual no posee ácido libre por su propio equilibrio de autoprotólisis.

Conclusiones parciales

I) Sobre el comportamiento como catalizadores:

- Para la reacción de transesterificación, cuando se usan TSILs/LIs con contraión bisulfato se observó que los rendimientos alcanzados son del orden al del ácido mineral correspondiente. Esto es debido a que estos TSIL/LIs actúan como reservorio de ácido mineral.
- La presencia de H_2SO_4 libre permite alcanzar altos rendimientos de reacción en tiempos cortos ($t_R < 5$ h). Para TSILs/LIs con contraión bisulfato que contienen menos ácido libre sólo se requieren unas pocas horas más de reacción para lograr la conversión completa.
- Por otro lado, para las mismas reacciones llevadas a cabo en los LIs $[\text{bmim}]\text{HSO}_4$ y $[\text{bHim}]\text{HSO}_4$ se observaron velocidades de reacción muy bajas pero cuando se opera en condiciones de alta temperatura (60-100 °C) se mejora notablemente su performance.

- Para la reacción de transesterificación, pero con los TSILs/LIs con contraión cloruro con excepción de $[\text{bmim}]\text{Cl}$, se observó que independientemente de la cantidad de HCl libre la reacción tendió a alcanzar la conversión completa a valores similares de t_R .
- En los TSILs con anión cloruro, la mayor actividad observada a tiempos de reacción mayores podría estar relacionada a la disponibilidad de protones del ácido sulfónico.
- El LI $[\text{bHim}]\text{Cl}$ mostró un rendimiento catalítico bastante bueno, debido a la fuente adicional de H presente en el anillo imidazólico.
- La casi nula actividad de $[\text{bmim}]\text{Cl}$, es debido a que la única fuente factible de H es el del H correspondiente al átomo imidazólico C-2 y estos se encuentran comprometidos interaccionando con el contraión

II) Sobre el comportamiento como catalizador y solvente:

- Cuando se aplicó el TSIL $[\text{bsmim}]\text{HSO}_4$, se observó un mayor rendimiento para todos los sistemas reactivos estudiados respecto su análogo $[\text{bmim}]\text{HSO}_4$.
- La reutilización del TSIL fue posible en los sistemas de Benzoxantona y Biginelli, conservando su capacidad catalítica.

III) Sobre el comportamiento como catalizador en reacción a macroescala:

- En todos los casos cuando se aplicaron los TSILs/LIs en la reacción de esterificación se pudo observar rendimientos similares y algo mayores que cuando se aplica el catalizador inorgánico.
- Los TSILs arrojaron excelentes rendimientos, mientras que los LIs tuvieron una performance muy buena para esta reacción incluso mejor que con H_2SO_4 .
- En todos los TSIL/LIs con anión HSO_4 se observó la transferencia del producto a una fase diferente a la del LI-agua, lo que favorece el desplazamiento del equilibrio en estas reacciones y la reutilización del TSIL/LI.
- Los TSIL pueden reutilizarse hasta cuatro ciclos de reacción manteniendo rendimientos altos de la reacción.

A partir de todo el estudio detallado en este capítulo, se puede concluir que la relación entre la estructura del material diseñado y su comportamiento es de interés ya que nos permite seleccionar el material de acuerdo a la necesidad del sistema reactivo, arribando a conclusiones más certeras.

Bibliografía

1. N. K. Patel and S. N. Shah, Biodiesel from plant oils, in *Food, Energy, and Water*, ed. S. Ahuja, Elsevier, Amsterdam, 2015, ch. 11, pp. 277–307.
2. D. A. Kotadia and S. S. Soni, *Monatsh. Chem.*, 2013, 144, 1735.
3. M. Koberg and A. Gedanken, Using Microwave Radiation and SrO as a Catalyst for the Complete Conversion of Oils, Cooked Oils, and Microalgae to Biodiesel, in *New and Future Developments in Catalysis*, ed. L. SuibS, Elsevier, Amsterdam, 2013, ch. 9, pp. 209–227.
4. <https://spectrabase.com/spectrum/LQ5aBGZth9Q>.
5. <https://spectrabase.com/spectrum/FNHzlrR4wS>.
6. L. Farkas, O. Schachter and B.H. Vromen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 1991.
7. J. M.N. Pauline, R. Sivaramakrishnan, A. Pugazhendhi, T. Anbarasan, A. Achary, *Fuel*, 2021, 285,119108.
8. X. Cui, J. Cai, Y. Zhang, R. Li, T. Feng, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50, 11521.
9. Z. Yang, X. Cui, X. Yu, Y. Zhang, T. Feng, H. Liu, *Catal. Lett.*,2015, 145, 1281.
10. Y. Peng, X. Cui, Y. Zhang, T. Feng, Z. Tian, L. Xue, *Appl. Catal.A: General*, 2013, 466, 131.
11. P.L. Silva, C.M. Silva, L. Guimarães, J.R. Pliego Jr., *Theor. Chem. Acc.*, 2015, 134, 1591.
12. A.V. Levashov, A.D. Ryabov, *Biochem. Ed.*, 1986, 14, 34.
13. C.G. Adam, M.V. Bravo, A.M. Granados. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 1214–1222.
14. J. Yoonnam, S. Jaeho, S. Choongwon, L. Hyunjin, C. Hyeonsik, K. Minhyuck, M. Bongjin, O. Yukio, K. Doseok, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 4735–4740.
15. J.M Jamison, K. Krabill, A. Hatwalkar. *Cell Biology International Reports* 1990;14(12):1075–84.
16. A .M El-Brashy, M.E. Metwally, F.A El-Sepai. *Farmaco* 2004;59(10):809–17.
17. K. Chibale, M. Visser, D.V.Schalkwyk, P.J Smith, Saravanamuthu A, A. H. Fairlamb. *Tetrahedron* 2003;59(13):2289–96.
18. B.B. Bhowmik; P. Ganguly. *Spectrochim. Acta, Part A* 2005, 61, 1997–2003.
19. C.G Knight; T. Stephens. *Biochem. J.* 1989, 258, 683.
20. G. Pohlers; J.C. Scaiano; R. Sinta. *Chem. Mater.* 1997, 9, 3222–3230.
21. A. Jha; J. Beal. *Tetrahedron Lett* 2004, 45, 8999.
22. C. W. Kuo; J. M. Fang. *Synth Commun* 2001, 31, 877.
23. A. Khoramabadi-zad; Z. Kazemi; H.A.Rudbari, H.A. *J. Korean Chem. Soc.* 2002, 46 (6), 541– 544.
24. A.R. Khosropour; M.M. Khodaei; H.A Moghannian, *Synlett* 2005, (6), 955– 958.

25. B. Rajitha; B.S.Kumar; Y.T. Reddy; P.N. Reddy; N. Sreenivasulu. *Tetrahedron Lett.* 2005, 46 (50), 8691–8693.
26. A. Khoramabadi-zad; S-A- Akbari.; A. Shiri; H. Veisi. *J. Chem. Res.* 2005, (5), 277–279.
27. A Bartolomeu*, M. Lima de Menezes, L. da Silva Filho. *Chemical Papers*, 2014, 68 (11) 1593–1600.
28. H. Bienayme, C. Hulme, G. Oddon, P. Schmitt *Chem. Eur. J.*, 6 (2000), pp. 3321-3329.
29. A. Domling, I. Ugi *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39 (2000), pp. 3168-3210.
30. D.J. Raman, M. Yus *Angew. Chem., Int. Ed.*, 44 (2005), pp. 1602-1643.
31. P. Biginelli. *Gazz. Chim. Ital.* 1893, 23, 360-413.
32. M. Aslam, S. Verma *Int. J. ChemTech Res.*, 4 (2012), pp. 109-111.
33. R.J. Nevagi, H.I. Narkhede *Der Pharma Chem.*, 6 (2014), pp. 135-139.
34. P.S. Kumar, A. Idhayadhullal, A.J. Abdul-Nasser, J. Selvin. *J. Serb. Chem. Soc.*, 76 (2011), pp. 1-11.
35. M. Abbasi.; *Res. Chem. Intermed.* 2016, 42, 3303.
36. A. Zare; Z. Nasouri; *J. Mol. Liq.* 2016, 216, 364.
37. X. Wang; Z. Quan; F. Wang; M. Wang; Z. Zhang; Z. Li; *Synth. Commun.* 2006, 36, 451.
38. T. C. Braga; T.F. Silva; T. M.Maciél; E. C. da Silva.; E. F. da Silva-Júnior; L. Modolo, I. Figueiredo, J. C. C. Santos, T. M. de Aquino, , Â. de Fátima. *New J. Chem.* 2019, 43, 15187
39. Z. L. Zhou; P. C. Wang; M. Lu; *Chin. Chem. Lett.* 2016, 27, 226.
40. a) D. R. Silder; R. D. Larsen; M. Chartrain.; N. Ikemote; C. M. Roerber, ; C. Taylor S.; W. Li; G. F. Bills. *PCT Int. WO* 1999, 07695. b) C.O. Kappe, W.M.F. Fabian, M.A. Semones. *Tetrahedron*, 53 (1997), pp. 2803-2816
41. M. A. Bruce; G. S. Pointdexter; G. Johnson. *PCT Int. Appl. WO* 1998, 33791.
42. (a) D.S. Bose, M. Sudharshan, S.W. Chavhan *Arkivoc*, iii (2005), pp. 228-236 (b) T.T.H. Hajelsiddig, A.E.M. Saeed *Int. J. Pharm. Sci. Res.*, 6 (2015), pp. 2191-2196
43. D. Russowsky, F.A. Lopes, V.S.S. da Silva, K.F.S. Canto, M.G. Montes D'Oca, M.N. Godoi *J. Braz. Chem. Soc.*, 15 (2004), pp. 165-169
44. Y.T. Reddy, B. Rajitha, P.N. Reddy, B.S. Kumar, V.P. Rao *Synth. Commun.*, 34 (2004), pp. 3821-3825
45. A.S. Paraskar, G.K. Dewkar, A. Sudalai *Tetrahedron Lett.*, 44 (2003), pp. 3305-3308
46. J. Lu, Y. Bai *Synthesis* (2002), pp. 466-470
47. J.S. Yadav, B.V.S. Reddy, R. Srinivas, C. Venugopal, T. Ramalingam. *Synthesis* (2001), pp. 1341-1345

48. Y. Ma, C. Qian, L. Wang, M. Yang. *J. Org. Chem.*, 65 (2000), pp. 3864-3868
49. E.H. Hu, D.R. Sidler, U.H. Dolling. *J. Org. Chem.*, 63 (1998), pp. 3454-3457
50. B.C. Ranu, A. Hajra, U. Jana. *J. Org. Chem.*, 65 (2000), pp. 6270-6272
51. C.V. Reddy, M. Mahesh, P.V.V.K. Raju, T.R. Babu, V.V.N. Reddy. *Tetrahedron Lett.*, 43 (2002), pp. 2657-2659.
52. N.Y. Fu, Y.F. Yuan, Z. Cao, S.W. Wang, J.T. Wang, C. Peppe. *Tetrahedron*, 58 (2002), pp. 4801-4807.
53. D.S. Bose, L. Fatima, H.B. Mereyala. *J. Org. Chem.*, 68 (2003), pp. 587-590
54. R.D. Carlos, D. Bernardi, G. Kirsch. *Tetrahedron Lett.*, 48 (2007), pp. 5777-5780
55. C.O. Kappe, D. Kumar, R.S. Varma. *Synthesis* (1999), pp. 1799-1803.
56. P. Salehi, M. Dabiri, M.A. Zolfigol, M.A. Bodaghi-Fard. *Tetrahedron Lett.*, 44 (2003), pp. 2889-2891.
57. L. Saher, M. Makhloufi-Chebli, L. Dermeche, B. Boutemour-Khedis, C. Rabia, A. M. Silva y M. Hamdi. *Tetrahedron Letters*, 2016, 57(13), 1492-1496.
58. P. Madivalappa Davanagere y B. Maiti. *ACS omega*, 2021, 6(40), 26035-26047.
59. S. Sethna, R. Phadke. *Org. React.*, 7 (1953), p. 1.
60. A. Russell, J.R. Frye. *Org. Synth.*, 21 (1941), p. 22.
61. C.J. Wang, Y.J. Hsieh, C.Y. Chu, Y.L. Lin, T.H. Tseng, *Cancer Lett.* 183 (2002) 163-168.
62. F.H. Dexeus, C.J. Logothetis, A. Sella, K. Fitz, R. Amato, J.M. Reuben, N.J. Dozier, *J. Clin. Oncol.* 8 (1990) 325-329.
63. D.E. Zembower, S. Liao, M.T. Flavin, Z.Q. Xu, T.L. Stup, R.W. Buckheit, A. Khilevich, A.A. Mar, A.K. Sheinkman, *J. Med. Chem.* 40 (1997) 1005-1017.
64. A. Maxwell, *Mol. Microbiol.* 9 (1993) 681-686.
65. M.A. Bhat, N. Siddiqui, S.A. Khan, *Indian J. Pharm. Sci.* 68 (2006) 120-123.
66. C.M. Lin, S.T. Huang, F.W. Lee, H. Sawkuo, M.H. Lin. *Bioorg. Med. Chem.* 14 (2006) 4402-4409.
67. G.J. Fan, W. Mar, M.K. Park, E. Wook Choi, K. Kim, S. Kim, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 11 (2001) 2361-2363.
68. M. Zahradnik, *The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents*, Wiley & Sons, 1992.
69. H. Valizadeh, A. Shockravi, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 3501-3503.
70. G.V.M. Sharma, R.J. Janardhan, L.P. Sree, K.P. Radha, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 6119-6121.
71. V.M. Alexander, R. P. Bhat, S. D. Samant, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 6957-6959.
72. S. Puri, B. Kaur, A. Parmar, H. Kumar, *Sonochemistry* 6 (2009) 705-707.

-
73. E. A. Gunnewegh, A. J. Hoefnagel, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1995, 100, 87.
74. B. M. Reddy, V. R. Reddy, D. Giridar, *Synth. Commun.* 2001, 31, 3603.
75. a) T. Sugino, K. Tanaka, *Chem. Lett.* 2001, 30, 110; b) P. R. Singh, D. U. Singh, S. D. Samant, *Synlett* 2004, 1909; c) D. S. Bose, A. P. Rudradas, M. H. Babu, *Tetrahedron Lett.* 2002, 43, 9195; d) S. S. Bahekara, D. B. Shindeb, *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 7999.
76. A. Amoozadeh, M. Ahmadzadeh, y E. Kolvari. *Journal of Chemistry*, 2013, 1–7.
77. M. Bulut y C. Erk. *Dyes and pigments*, 1996, 30(2), 99-104.
78. D. Song, J. Chen, y Y. M. Liang. *Synthetic Communications*, 2018, 48(6), 692-698.
79. Y. Xia; Z. Yang, K. F. Bastow, Y. Nakanishi; K. H. Lee. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2000, 10, 699.
80. H. K. Hsieh; L. Tsao; J. Wang; C. N Lin. *J. Pharm. Pharmacol.* 2000, 52, 163.
81. M. Satyanarayana; P. Tiwari, B. K. Tripathi; A. K. Srivastava. *Bioorg. Med. Chem.* 2004, 12, 883.
82. N. Iranpoor; F. Kazemi; N. Iranpoor; E. Kazemi. *Tetrahedron* 1998, 54, 9475.
83. T. Narender; K. P. Reddy. *Tetrahedron Lett.* 2007, 48, 3177.
84. T. Szell; I. Sohar, *J. Can. Chem.* 1969, 47, 1254
85. M. T; Drexler; J.J. Amiridis. *Catal.* 2003, 214, 136.
86. B. M. Choudary, K. V. Ranganath, J. Yadav, M. L. Kantam. *Tetrahedron Lett.* 2005, 46, 1369.
87. S. Saravanamurugan, M. Palanichamy; B. Arabindoo; V. J. Murugesan, *Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 218, 101.
88. J. B. Daskiewicz; G. Comte; D. Barron, A. D. Pietro; F. Thomasson. *Tetrahedron Lett.* 1999, 40, 7095.
89. S. Sebti; A. Solhy; A. Smahi; A. Kossir; H. Oumimoun. *Catal. Commun.* 2002, 3, 335.
90. X. Wang; S. Cheng. *Catal. Commun.* 2006, 7, 689.
91. G. D. Yadav y D. P. Wagh. *Chemistry Select*, 2020, 5(29), 9059-9085.
92. P. W. Greene, P. G. M. Wuts, in: *Protective Groups in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1999, Chapter 5.
93. R. C. Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, Second ed., VCH, New York, 1999.
94. K. Wessermel, H. J. Arpe *Industrial Organic Chemistry* (third ed), VCH, New York (1997).
95. J. Lilja; D. Murzin; T. Salmi; J. Aumo, P. Mäki-Arvela; M. Sundell. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2002, 182, 555–563.

96. S.A Fernandes; R. Natalino; P. A .R Gazolla; M. J. Da Silva; G. N. Jham, *Tetrahedron Lett.* 2012, 53, 1630–1633.
97. L. Câmara; D. Aranda. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 50, 2544–2547.
98. F-E Chen; J. Huang. *Reserpine. Chem. Rev.* 2005, 105, 4671–4706.
99. Y. Zheng, J.P. Li, N. Zhao, W. Wei, Y.H. Sun, *Micropor. Mesopor. Mater.* 92 (2006) 195–200.
100. X.W. Su, J.P. Li, F.K. Xiao, W. Wei, Y.H. Sun, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 3685–3691.
101. S.R. Kirumakki, N. Nagaraju, K.V.V.S.B.S.R. Murthy, S. Narayanan, *Appl. Catal. A: Gen.* 226 (2002) 175–182.
102. S.R. Kirumakki, N. Nagaraju, K.V.R. Chary, S. Narayanan, *Appl. Catal. A: Gen.* 248 (2003) 161–167.
103. Y. Deng, F. Shi, J. Peng, K. Qiao. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 165 (2001), p. 33.
104. H. Xing, T. Wang, Z. Zhou y Y.Dai, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005, 44, 11, 4147–4150.
105. N. A. Mohtar, S. H. Fauzi, Y. S. Kian, H.A y Z. Idris, *Z. Journal of Oil Palm Research*, 2017 29(1), 110-119.



CAPÍTULO VI

PREPARACIÓN DE
TSILs/ LIs
SOPORTADOS
EN SÍLICE

6.1. Introducción

Las propiedades que los LIs poseen los hacen interesantes para aplicaciones específicas. En tal sentido la combinación de propiedades únicas, como una presión de vapor insignificante, estabilidad térmica y no inflamabilidad, combinadas con una alta conductividad iónica y una amplia ventana de estabilidad electroquímica motiva a expandir el espectro de sus aplicaciones. La síntesis de materiales híbridos, en los que las propiedades del LIs se mezclan con las de otro componente, que puede ser orgánico (gelificante de bajo peso molecular, (bio)polímero), inorgánico (nanotubos de carbono, sílice, etc.) o híbridos orgánicos-inorgánicos (por ejemplo, polímeros y rellenos inorgánicos) resulta un interés desafiante. En este sentido, el desafío es inmovilizar el LIs en dispositivos sólidos y mantener sus propiedades específicas de interés químico y tecnológico.

Una nueva clase de materiales híbridos son los ionogeles, donde los LIs actúan como medios estructurantes durante la formación de ionogeles inorgánicos, y su organización intrínseca y propiedades fisicoquímicas influyen en la construcción de la red sólida anfitriona o receptora. Por el contrario, algunos efectos del confinamiento pueden modificar algunas propiedades del LI hospedado en dicha red, sin embargo, la dinámica y la movilidad de los iones se conservan. El uso de sílice como matriz está ampliamente desarrollado en varios campos de la química e ingeniería por su gran estabilidad, su alto valor de área superficial específica debido a su estructura porosa y su buena recuperabilidad [1]. Los ionogeles conservan las propiedades principales de los LIs, formando membranas sólidas de electrolitos. Esto amplía considerablemente la gama de aplicaciones de los LIs.

Además, estos materiales permiten una mayor estabilidad del LI (optimizando su reutilización), otorgan mayor hidrofobicidad a la superficie de la sílice y en algunos casos una activación del LI por los silanoles de la sílice [2]. Estos materiales conteniendo LI-sílice se han utilizado como adsorbentes sólidos de compuestos orgánicos y metales [3-5]; en procesos de separación como cromatografía [6]; extracción en fase sólida [7]; y en catálisis: adición de CO₂ a epóxidos, esterificación, transesterificación, adiciones electrofílicas aromáticas, condensación de benzoinas, reacciones de Knoevenagel, Michael, Hantzsch, Biginelli y desulfurización oxidativa [8-12]. Además, materiales híbridos conteniendo LI y sílice se emplearon como soportes para contener a otra fase activa (Cu, Pd, Pt, etc.) [11,13].

Otra ventaja de estos materiales híbridos es que, al estar incluido el LI en sílice, este catalizador sólido puede separarse con mayor facilidad, y de este modo aumenta la posibilidad de reciclado del catalizador, lo que lo hace más atractivo para utilizarlo a

escala industrial. En comparación con los catalizadores metálicos que se usan en síntesis orgánica, el uso de ionogel evita problemas de contaminación debido a la lixiviación (leaching) de metales y permite disponibilidad inmediata, procedimientos de trabajo sencillo con respeto al medio ambiente, buenos a excelentes rendimientos y reciclabilidad [2].

Los estudios sobre el confinamiento de LIs comenzaron cuando Dai y col. [14] por primera vez introdujeron LIs en geles de sílice porosos. Luego estos materiales fueron denominados "Ionogeles" [1]. Están formados por una sustancia que contiene un esqueleto sólido (en nuestro caso, SiO_2) que "atrapa" al LI [15-18], es decir el LI queda retenido mediante fuerzas electrostáticas en el interior de los poros. El LI evita que los esqueletos/redes/matrices sólidas se colapsen en una masa compacta y la red sólida evita que el LI fluya (como un solvente). El concepto clave para diseñar y sintetizar un sistema con un LI confinado en gel de sílice implica el confinamiento físico o la encapsulación de LI con un proceso sol-gel tradicional basado en la hidrólisis de ésteres de silicato para producir una matriz sólida con los tamaños deseados de poros o cavidades y canales deseadas, que deben ser lo suficientemente grandes para contener el LI (Fig. 6.1).

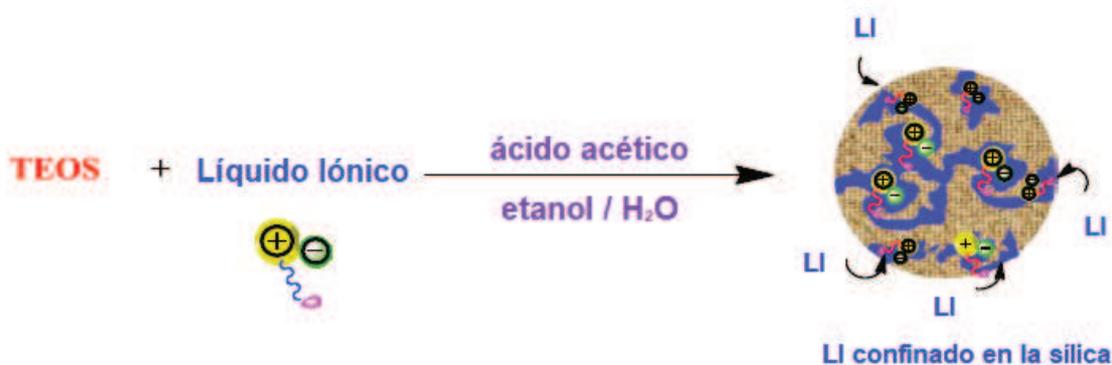


Fig. 6.1: Representación de la síntesis de los LIs en sílica por el método de sol-gel y posible ubicación de los LIs en la matriz.

En bibliografía se han reportado diversos métodos para soportar LI en sílice, como impregnación, grafting, encapsulación e inclusión [13,19]. En este trabajo de tesis, se utiliza la inclusión vía sol-gel debido a los excelentes resultados que se han obtenido al inmovilizar heteropoliácidos y calixarenos en sílice, especialmente evitando el lavado de la fase activa respecto a otros métodos de heterogenización [20,21].

Los materiales fueron preparados siguiendo la técnica detallada en el Capítulo II. Los mismos fueron caracterizados por diversas técnicas que a continuación se detallan: microscopía electrónica de barrido (SEM), rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja (FT-IR), determinación del área superficial específica (SBET) y titulación potenciométrica.

Con la finalidad de encontrar un sistema catalítico heterogéneo con recuperación de productos de manera sencilla, la actividad catalítica de estos materiales se analizó en reacciones de síntesis orgánica tales como la transesterificación de PNFA con MeOH y la esterificación de alcohol isoamílico con ácido acético.

6.2. Síntesis de los LIs soportados en sílica gel por el método de sol-gel

La síntesis de los LIs soportados consistió esencialmente en tres etapas: la gelificación del material a partir de los reactivos de partida y de los TSILs/ LIs, el envejecimiento o secado y por último la molienda del material para dar como resultado el ionogel: LI-sílice. La Fig. 6.2 muestra un esquema resumido de la síntesis por el método de sol-gel, los detalles de la misma se presentan en el Capítulo II de Metodología.

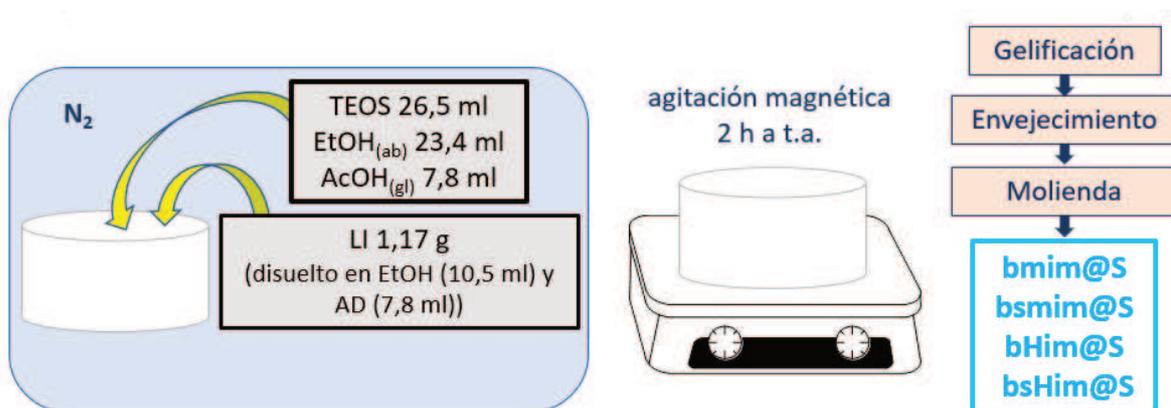


Fig. 6.2: Esquema del proceso de síntesis de los LIs incluidos en sílica gel: $bmim@S$, $bsmim@S$, $bHim@S$, $bsHim@S$

La Fig. 6.3 muestra a modo de ejemplo una fotografía del LI soportado por este método en nuestro laboratorio.



Fig. 6.3: Fotografía del TSIL [bsmim]HSO₄ soportado en sílice.

6.3. Caracterización de los materiales iónicos

6.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las micrográficas de los sólidos de los LIs-sílice se caracterizaron con un microscopio electrónico de barrido Philips Modelo 505, a un potencial de 15kV. Las muestras destinadas al SEM han de cumplir dos condiciones: deben estar secas y ser conductoras. El proceso de secado ha de llevarse a cabo preservando al máximo la estructura original de la muestra. Luego se lleva a cabo el recubrimiento con un material que la haga conductora (metalización con oro) y permita su observación en el microscopio.

Las figuras 6.4, 6.5, 6.6 y 6.7 muestran las micrográficas SEM correspondientes a los TSIL@S y los LIs@S. Mientras que la figura 6.8 corresponde a la sílice sin TSILs/LIs (blanco). En todos los casos se observan partículas de tamaños irregulares con la morfología laminar propia de la sílice. El tamaño de partícula del LI confinado en el ionogel es similar al del ionogel sin LI, lo que demuestra que las partículas del gel de sílice tuvieron una buena estabilidad mecánica durante el paso de síntesis y confinamiento del LI. Se puede concluir que los cristales de sílice no sufren variación en su morfología después del confinamiento. A continuación, se muestran en las micrográficas (con una magnificación x250) de los LIs soportados.

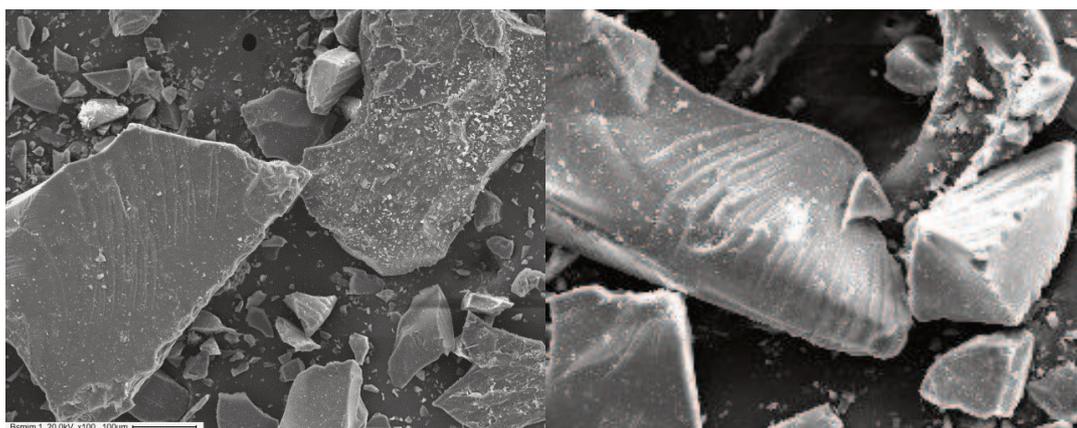


Fig. 6.4: Micrografía SEM de [bsmim]HSO₄ soportado en sílice.

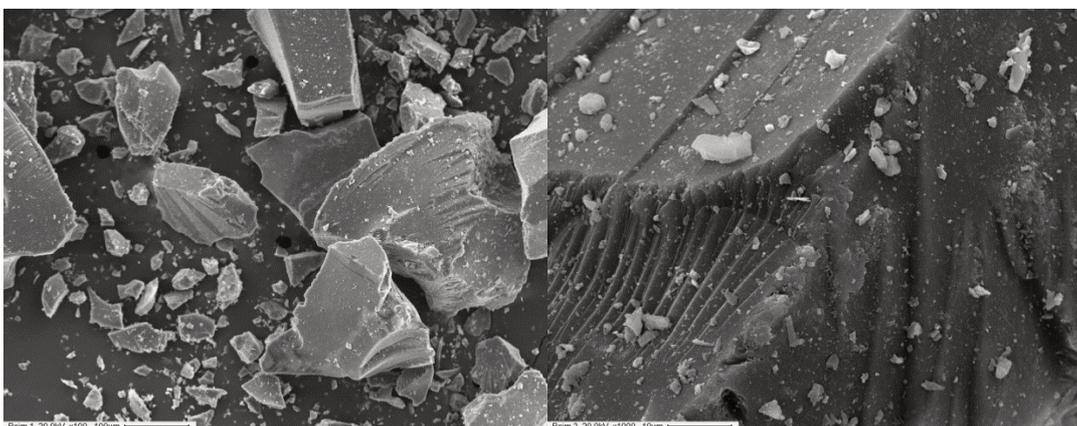


Fig. 6.5: Micrografía SEM de [bsHim]HSO₄ soportado en sílice.

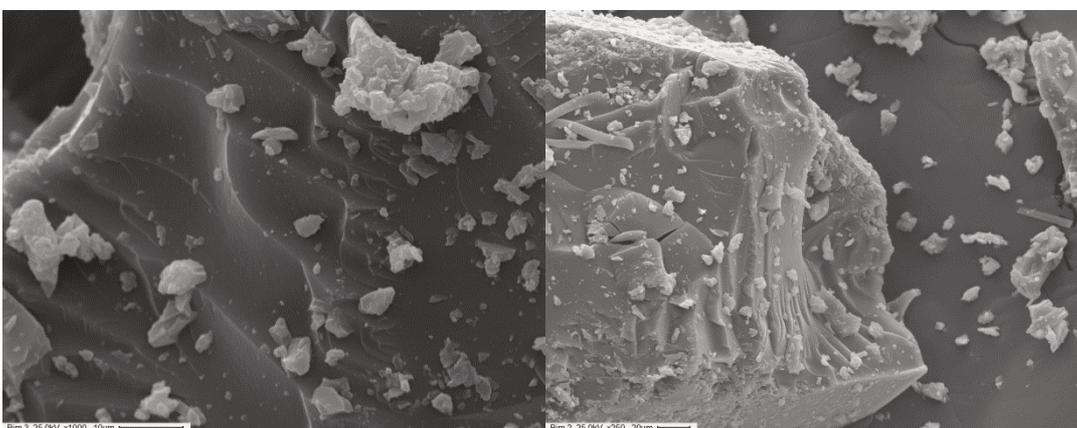


Fig. 6.6: Micrografía SEM de [bHim]HSO₄ soportado en sílice.

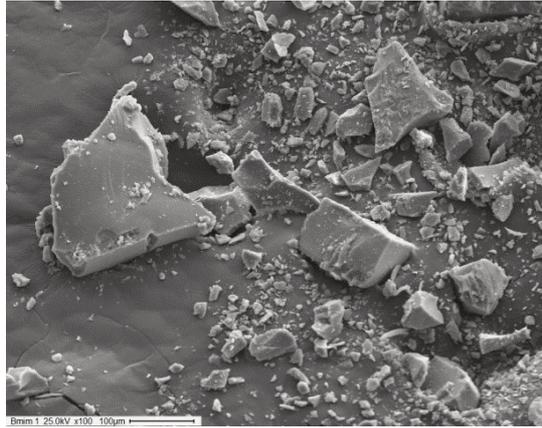


Fig. 6.7: Micrografía SEM de [bmim]HSO₄ soportado en sílice.

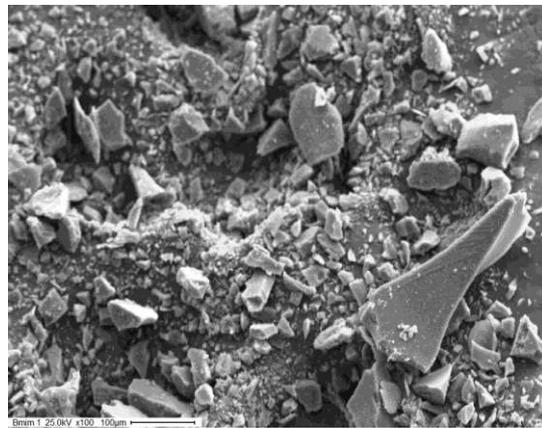


Fig.6.8: Micrografía SEM de sílice (blanco).

6.3.2. Resultados de Difracción por rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de los sólidos fueron recopilados en un equipo Philips PW-1730, con radiación Cu ($K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)) filtro de Ni, 20mA y 40 kV. Ángulo de barrido (2θ) entre 5° y 60° , velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$.

Los difractogramas obtenidos para todos los materiales presentan las bandas anchas correspondientes a la sílice amorfa, lo que indica que se forma la estructura silícea con una alta dispersión efectiva de los LI dentro de la matriz.

En la Fig. 6.9 se muestran a modo de ejemplo los difractogramas de bsmim@S, bsHim@S, bHim@S, y sílice (blanco).

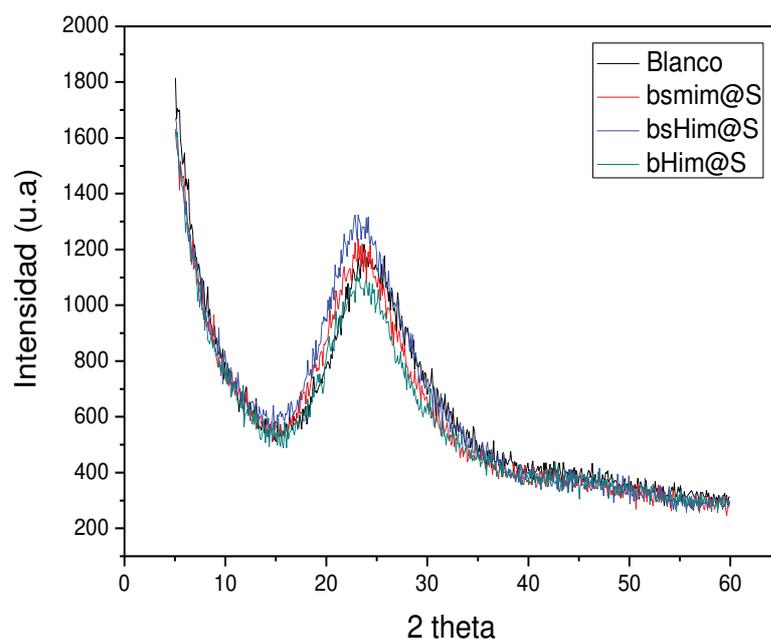


Fig. 6.9: Patrones DRX de los LIs soportados en sílice.

6.3.3. Resultados Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros FT-IR fueron obtenidos en rango de longitud de onda de 400–4000 cm^{-1} empleando pastillas de KBr, en un espectrómetro Thermo Bruker IFS 66.

La caracterización del catalizador también fue confirmada por espectroscopía FT-IR, se observan las bandas características de la sílice, las cuales se marcan en la figura. Además, están presentes los picos correspondientes al ácido acético, que se utiliza como catalizador para la síntesis de la sílice, en 1718 cm^{-1} . Es posible observar señales de bandas características de los TSILs/LIs a pesar de que se observan algo enmascarados por las bandas de la sílice, debido a la baja proporción del LI en relación al TEOS (precursor de la sílice). El espectro IR de los LI-sílice mostraron un pico amplio en 3100–3400 cm^{-1} y ~1636 cm^{-1} los cuales fueron relacionados con los grupos -OH de -SO₃H de los TSILs, pero también pueden asignarse al -O-H del agua adsorbida físicamente. La banda de ~1463 cm^{-1} para LI-sílice pertenece a la banda C-N del anillo de imidazolio de los TSILs/LIs, lo que demuestra la incorporación exitosa de los catalizadores en la sílice. Mientras tanto, los picos típicos de Si-O también se pudieron observar alrededor de ~800 y ~1070 cm^{-1} la vibración del enlace Si-OH fue de alrededor de ~956 cm^{-1} .

En Anexos se presentan a modo comparativo los espectros correspondientes a cada set de TSIL/LI puro, LI-sílice y sílice pura.

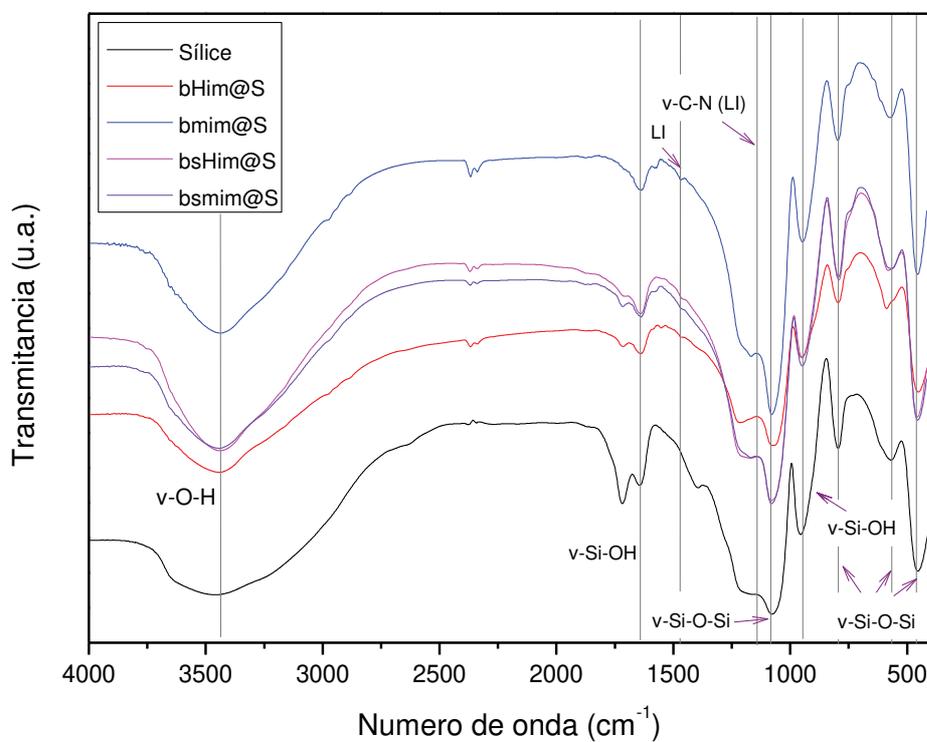


Fig. 6.10: Espectros FTIR de los LIs soportados en sílice.

6.3.4. Resultados Propiedades Texturales

La técnica Brunauer, Emmet y Teller (BET) de adsorción de nitrógeno es útil para la determinación de los parámetros de poro del material poroso a analizar, midiendo el volumen de gas adsorbido a una dada presión parcial. La cantidad de gas adsorbido depende de la porosidad dentro de la muestra y de la presión parcial del gas relativa a su presión de saturación. Según la clasificación IUPAC, se reconocen como microporos a aquellos poros con un diámetro inferior a 2 nm, los que tienen entre 2 y 50 nm son mesoporos, y con más de 50 nm son los llamados macroporos.

Las isothermas de adsorción son representaciones gráficas del comportamiento de una partícula adsorbida, sobre la superficie de un sólido o líquido cuando se incrementa su concentración. Si las partículas adsorbidas corresponden a las de un gas, entonces se toma en cuenta su presión. Según la forma de la isoterma obtenida puede inferirse cómo transcurre el proceso de adsorción, y por lo tanto, cómo son las interacciones

partículas-superficie, y de las características de la superficie. Del análisis de la misma se deduce si la superficie es lisa, porosa, o microporosa, así como de posibles condensaciones. Según el tipo de isothermas experimental obtenida es posible clasificar las adsorciones de partículas gaseosas sobre sólidos. Cada una describe un proceso de adsorción diferente. Asimismo, cada una posee modelos matemáticos que procuran deducir el comportamiento de sus curvas.

Por lo tanto, el área superficial específica (S_{BET}), el volumen y el tamaño de poro de los LIs-sílice se determinaron mediante adsorción-desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Las muestras previamente fueron desgasificadas a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 700 min a 30 mm de Hg.

Las Fig. 6.11, 6.12, 6.13 y 6.14 muestran la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno de la sílice sin TSIL/LIs y bsmim@S, bsHim@S, bHim@S respectivamente. Para la sílice pura se observa una isoterma Tipo I, (Fig. 6.11), en general este tipo de isothermas indican una cantidad máxima de partículas adsorbidas, esta cantidad no varía a pesar de un incremento en la presión. Este comportamiento se observa en los polvos microporosos, por lo que la figura 6.11 muestra una curva típica de sílice microporosa.

Otra observación que se desprende de las figuras 6.12, 6.13, 6.14 es que la isoterma del tipo I se ve modificada por la inclusión del LI por lo que se asemejan a isothermas Tipo II o sigmoide. Este tipo de isoterma describe procesos de fisisorción tanto para sólidos no porosos como para macroporosos, es decir las interacciones LI-sílice son débiles (no hay formación de enlaces químicos). Así, el LI terminaría entrando en los poros y cuando esta superficie porosa está cubierta, no hay más sitios para las siguientes adsorciones.

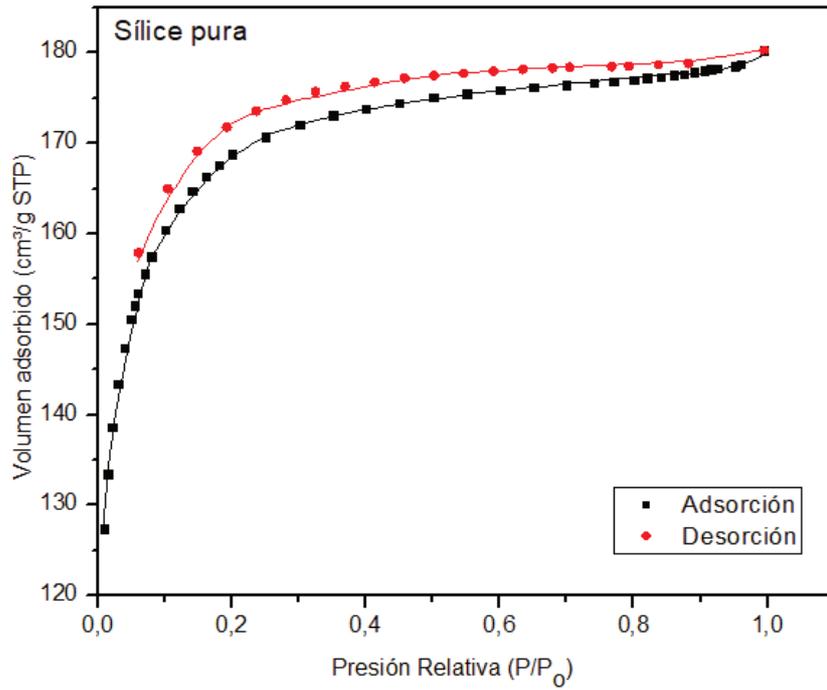


Fig. 6.11: Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de la sílice pura sin LI confinado. (Tipo I).

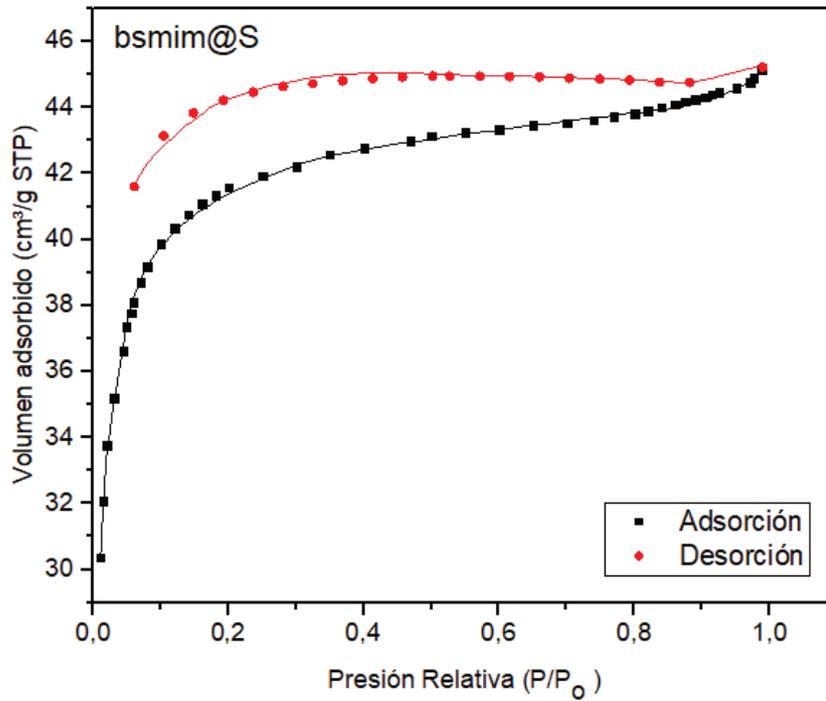


Fig. 6.12: Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para bsmim@S.

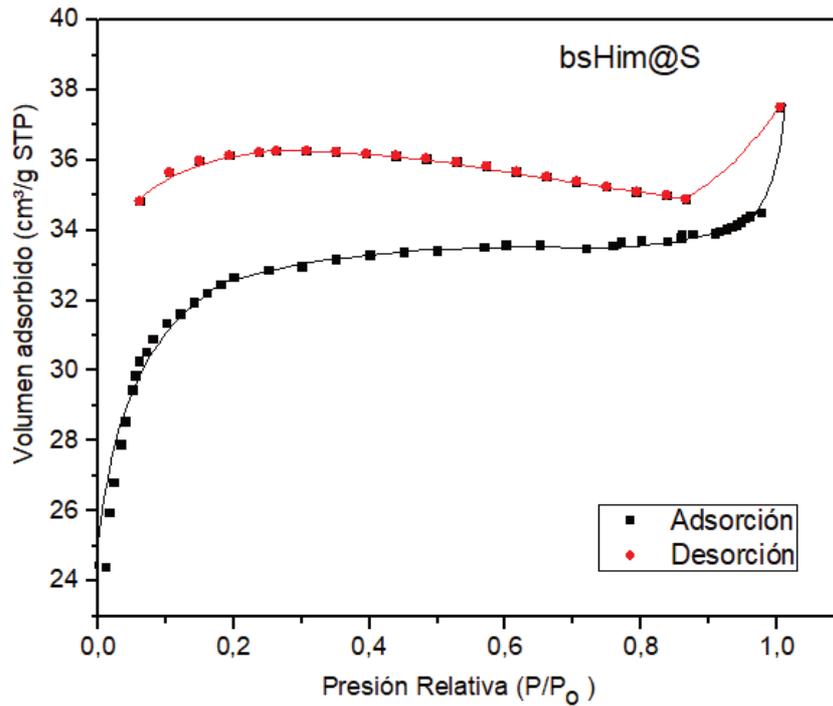


Fig. 6.13: Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para bsHim@S.

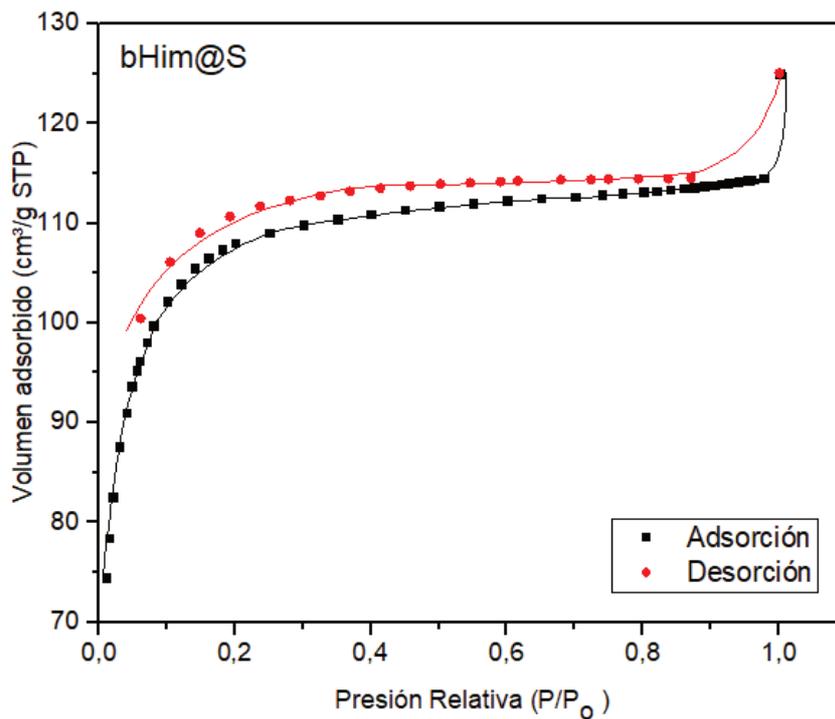


Fig. 6.14: Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para bHim@S.

Las superficies específicas disminuyen después de la introducción del LI debido al bloqueo de algunos micro o mesoporos de la sílice por las moléculas del LI. Al comparar los resultados S_{BET} del LI confinado en sílice y la sílice pura, se encontró que el área de

superficie del LI soportado es menor que la de la sílice pura. Además, el volumen de poro en comparación con la sílice pura (sin LI confinado) es menor. Esto se debe a la incorporación del LI. Por lo tanto, la oclusión de los poros de la sílice por las moléculas del LI se ve reflejado en los valores de S_{BET} que disminuyen considerablemente respecto a la sílice sin LI (sílice: 600; bHim@S: 387; bsmim@S: 148; bsHim@S: 116 m²/g), y en la disminución del volumen del poro (de 0,27 cm³/g para la sílice disminuye a 0,19 cm³/g para bHim@S; 0,069 cm³/g para bsmim@S y 0,058 cm³/g para bsHim@S). El tamaño de poro en todos los casos es cercano a 2 nm.

La tabla 6.1 resume los valores de S_{BET} para los LIs soportados.

Tabla 6.1: Propiedades texturales de los Lis soportados en sílice

Muestra	S_{BET} (m ² /g)
bsmim@S	148
bsHim@S	116
bHim@S	387
Sílice	600

6.3.5. Resultados Titulación Potenciométrica

Se determinaron los sitios ácidos para bsmim@S y bsHim@S por medio de titulación potenciométrica con n-butilamina, en un valorador de uso universal como es el equipo Metrohm 794 Basic Titrino. Se utilizó un electrodo de pH con electrodo de referencia con doble blindaje Ag/AgCl. Las muestras (50 mg) se suspendieron en acetonitrilo (90 ml) y se titularon con agregando 0,025 mL/min de una solución de n-butilamina en acetonitrilo (0,05 N). Esta técnica permite evaluar el número total de sitios ácidos de los LIs confinados en la sílice y por lo tanto la fuerza ácida de los mismos. La cantidad total de sitios ácidos está determinada por el área bajo la curva.

La Fig. 6.15 muestra las curvas de titulación potenciométrica para la sílice y para bsmim@S y bsHim@S. Los sitios ácidos de los LIs confinados (valor inicial, E_i) en ambos casos corresponde a sitios muy fuertes [22]. Se observa que la cantidad de sitios ácidos de la sílice ($E_i = 125$ mV) aumenta por la presencia de los LIs, debido a la naturaleza ácida de los mismos, siendo el sólido más ácido bsHim@S ($E_i = 659$ mV). Esto puede relacionarse con lo observado en el Capítulo IV (caracterización por VC), que permitió observar además del H_2SO_4 libre presente en ambos LIs la descarga del H del anillo imidazólico presente en [bsHim]HSO₄ siendo una posible fuente adicional de protones. Esto podría llegar a marcar una diferencia en la catálisis ácida frente a una reacción modelo. Así mismo, el plateau en la curva de bsHim@S indica la presencia de dos tipos diferentes de sitios ácidos: el H_2SO_4 proveniente del equilibrio de autoprotólisis del TSIL y el H del anillo imidazólico; mientras que para bsmim@S existe un solo tipo de sitios ácidos como ya se observó en el Capítulo IV de caracterización por VC.

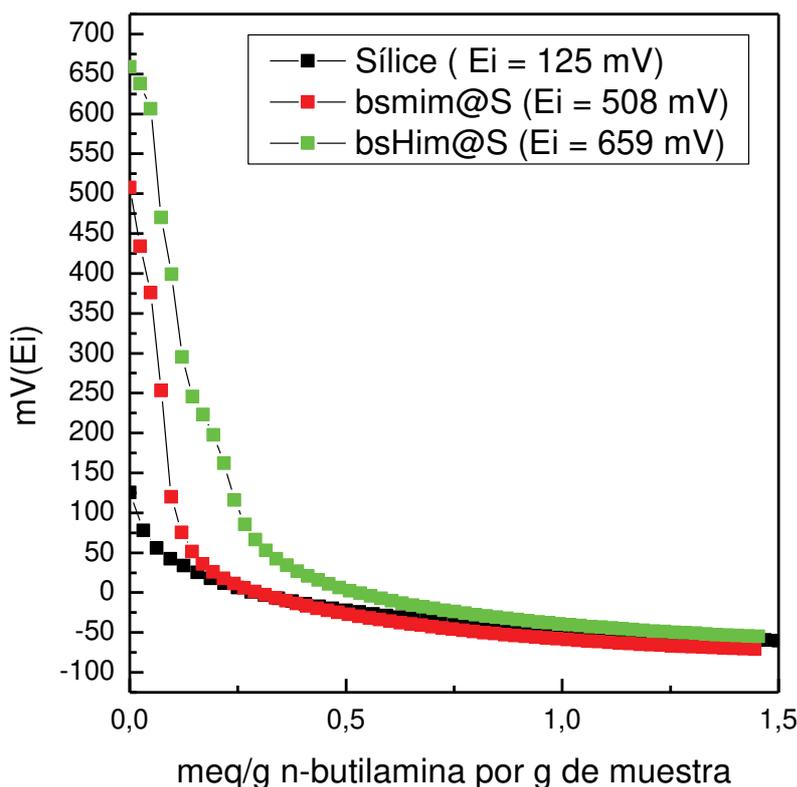


Fig. 6.15: Curvas de titulación potenciométrica de los catalizadores soportados.

6.4. Ensayos catalíticos con los LIs soportados

Una ventaja de estos materiales híbridos es que cuando se los aplica como catalizadores sólidos el producto de reacción puede separarse con mayor facilidad, aumentando la capacidad de reciclado, un parámetro importante cuando se trabaja a escala industrial. Debido a esto resulta de interés analizar la actividad catalítica de los ionogeles sintetizados. De este modo se seleccionaron las reacciones de transesterificación entre PNFA con MeOH y, la reacción de esterificación entre alcohol isoamílico y ácido acético. Ambas reacciones fueron testeadas con bsmim@S y bsHim@S. Los rendimientos para ambas reacciones se presentan en las tablas 6.2 y 6.3. Cabe aclarar que para la reacción de transesterificación fue necesario centrifugar la muestra antes de realizar las mediciones por UV-vis, debido a la opalescencia de la solución en el momento de realizar las cuantificaciones (Fig. 6.16). Esto dificulta el seguimiento de las reacciones por lo que sería de interés evaluar otra metodología de cuantificación, esto supera el alcance de esta tesis. Pero en un futuro se podría seguir trabajando.

Para las reacciones de esterificación, las cuantificaciones se realizaron mediante cromatografía gaseosa. Se observó una opalescencia leve en estas reacciones a la hora tomar las muestras a distintos t_R , pero esta variable no influyó en la cuantificación.

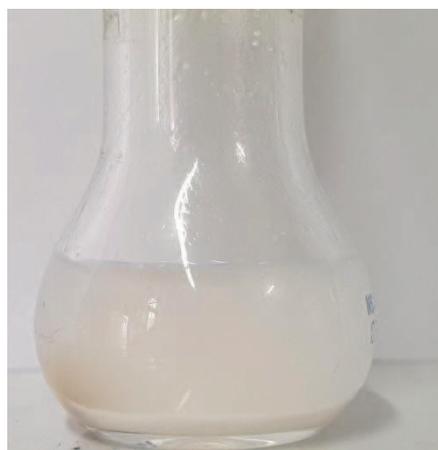


Fig. 6.16: Fotografía del sistema empleado en la reacción de transesterificación al momento de realizar la cuantificación.

Tabla 6.2: Rendimientos obtenidos con bsmim@S y bsHim@S en la reacción de transesterificación de PNFA con MeOH (25 °C)

Rendimientos (%)		
Tiempo (h)	bsmim@S	bsHim@S
1	24	23
24	30	28
48	83	89

Tabla 6.3: Rendimientos obtenidos con bsmim@S y bsHim@S en la reacción de esterificación para obtener acetato de isoamilo (60 °C).

Rendimientos (%)		
Tiempo (h)	bsmim@S	bsHim@S
1	25	28
5	60	65
10	80	83

Ambos sistemas reactivos se llevaron en las mismas condiciones que en los sistemas homogéneos estudiados en el Capítulo V. Como se puede observar, tanto en la transesterificación como en la esterificación, los rendimientos para ambos LIs-sílice son muy similares, a pesar de que en el ensayo de caracterización textural, bsHim@S mostró levemente una menor S_{BET} debido a una mayor cantidad de TSIL ocluido y en titulación potenciométrica demostró lo que ya se observó en VC en el Capítulo IV: tener dos fuentes potenciales de H.

Por otro lado, si se comparan los resultados obtenidos en ambos tipos de reacciones aplicando los LIs-sílice con los obtenidos en los sistemas homogéneos, se puede observar que los rendimientos disminuyen por una disminución de acidez al confinar los LIs en la sílice.

En un sistema homogéneo el TSIL actúa como "reservorio" para la liberación de ácido sulfúrico durante una reacción química, siendo la especie responsable de la catálisis observada (Capítulo IV). Los valores de rendimientos más bajos observados en el LI soportado podrían deberse a que tanto los grupos sulfónicos como el ácido sulfúrico

presentes en el LI se encuentren incluidos dentro de la estructura silíceo y menos disponibles, debido a la posible interacción con los silanoles de la sílice.

6.5. Conclusiones parciales

Se prepararon cuatro nuevos sólidos conteniendo diferentes LIs incluidos en una matriz de sílice. Los materiales presentan una estructura silíceo, pero con una acidez mayor que la sílice preparada sin LI. Estas propiedades hacen posible utilizarlos como catalizadores sólidos ácidos en reacciones de interés en síntesis orgánica.

Aunque los rendimientos en los ensayos catalíticos fueron menores a los obtenidos en los sistemas homogéneos, se alcanzarían rendimientos similares a mayor tiempo de reacción en las mismas condiciones de reacción. Esto comprueba que los materiales preparados son promisorios para su uso en catálisis heterogénea, especialmente en reacciones de transesterificación y esterificación, y nos alientan a continuar con este estudio para optimizar las condiciones de reacción y poder extender su uso a otras reacciones de síntesis orgánica, como las ya estudiadas en el Capítulo V: síntesis de benzoxantonas, Biginelli y Pechmann. Por otro lado, se continuará investigando el sistema catalítico LI-sílice para conocer cuáles son las especies activas presentes en el material (grupos sulfónicos, ácido sulfúrico) y si efectivamente existe una interacción entre esas especies y la superficie de la sílice.

Bibliografía

1. J. Le Bideau, L. Viaub y A. A Vioux. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 907–925
2. P. Hesemann; *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 10 (2018) 21-25.
3. H. Abdolmohammad-Zadeh, M. Galeh-Assadi, S. Shabkhizan, H. Mousazadeh; *Arab. J. Chem.* 9 (2016) S587-S594.
4. J. Cheng, X. Ma, Y. Wu; *Food Anal. Methods* 7 (2014) 1083-1089.
5. G. Fang, J. Chen, J. Wang, J. He, S. Wang; *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 1567-1574.
6. D. Elhamifar, S. Kazempoor; *J. Molec. Catal. A: Chem.* 415 (2016) 74-81.
7. Y. Wang, M. Tian, W. Bi, K.H. Row; *Int. J. Mol. Sci.* 10 (2009) 2591-2610.
8. J.F. De Conto, M.R.O. Santos, A.S. Carvalho, K.V. Campos, L.S. Freitas, E.V. Benvenuti, E.W. de Menezes, C.C. Santana, S.M. Egues; *Adsorpt.* 20 (2014) 917-923.
9. D. Elhamifar, P. Badin, G. Karimipoor; *J. Colloid Interface Sci.* 499 (2017) 120-127.
10. C. Qian, C. Yao, L. Yang, B. Yang, S. Liu, Z. Liu; *Catal. Lett.* 150 (2020) 1389-1396.
11. B. Karimi, M. Tavakolian, M. Akbari, F. Mansouri; *ChemCatChem* 10 (2018) 3173-3205.
12. H. Xu, J. Zhang, D. Zhang, Y. Guo, F. Wu; *Fuel* 288 (2021) 119655.
13. Y. Gu, G. Li; *Adv. Synth. Catal.* 351 (2009) 817-847.
14. S. Dai, Y. H. Ju, H. J. Gao. *Chem Commun.* 2000:243–244.
15. A. K. Gupta, Y. L. Verma, R. K. Singh. *J Phys Chem C.* 2014;118:1530–1539.
16. Y. L. Verma, R. K. Singh. *J Phys Chem C.* 2015;119:24381–24392.
17. A. K. Tripathi, R. K. Singh. *RSC Adv.* 2016;6:45147–45157
18. AK. Tripathi, Y. L. Verma, R. K. Sing. *J Mater Chem A.* 2015;3:23809–23820.
19. M. Kim, S. Choi, D. Kim, D. Park; *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 3102-3107.
20. V. Palermo, A.G. Sathicq, T. Constantieux, J. Rodriguez, P.G. Vazquez, G.P. Romanelli; *Catal. Lett.* 145 (2015) 1022-1032.
21. W. Ferreira de Paiva, I. Bastos Braga, J.V. de Assis, S.M. Bonilla Castañeda, Á.G. Sathicq, V. Palermo, G.P. Romanelli, R. Natalino, M.J. da Silva, F. Terra Martins, G. Senra Gonçalves de Carvalho, G.W. Amarante, S.A. Fernandes; *Tetrahedron* 75 (2019) 3740-3750.
22. R. Cid, G. Pecchi, G. Appl. *Catal.* 14 (1985) 15-21.



CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes obtenidas durante el desarrollo de esta tesis doctoral se presentan a continuación. Los objetivos propuestos inicialmente han sido alcanzados y el avance de la investigación marcó nuevos desafíos y problemas que se fueron resolviendo.

Nuestro objetivo general fue diseñar LIs que presenten la posibilidad de actuar dentro de un sistema reactivo con una tarea específica pre-ideada. En nuestro caso partimos de la hipótesis que el agregado de un grupo sulfónico a la estructura base imidazólica debería proporcionarle propiedades ácidas potenciadas respecto al LI sin ese grupo funcional en su estructura base.

- Se puso a punto la **síntesis** de ocho LIs, cuatro de ellos fueron TSILs con grupos SO_3H en las estructuras de base imidazólica [bsmim] y [bsHim] con contraiones HSO_4/Cl . Los otros fueron sus correspondientes LIs sin ese grupo funcional: [bmim] y [bHim] con los mismos contraiones. La puesta a punto de la síntesis de los TSIL/LIs involucró modificar variables como temperatura, tiempos de reacción, condiciones de evaporación, búsqueda de los mejores solventes para la etapa de purificación. Algunos interrogantes surgieron en este proceso. La necesidad de decidir, por ejemplo, cuántos pasos de extracción en la etapa de purificación son necesarios para obtener siempre la misma calidad de TSIL/LIs o, hasta cuando evaporar por rotavapor para asegurar la eliminación del agua de reacción hizo que se pensara en un principio en incorporar la VC como una técnica de control de pureza de estos líquidos.
- El análisis del **comportamiento voltamétrico** de estos líquidos resultó importante, no solo para resolver los interrogantes planteados sobre la síntesis, sino para comprender acabadamente el comportamiento de los mismos. A partir del análisis de los resultados obtenidos por VC se pudo confirmar la composición 'real' de estos TSILs. Se concluye que estos actúan como reservorio de H_2SO_4 libre debido al equilibrio natural intrínseco que se plantea desde el momento de su síntesis. Por ello es necesario tener en cuenta que el par iónico correspondiente al TSIL se encuentra en equilibrio con especies neutras (sus precursores).
- Adicionalmente la VC permitió determinar diferencias entre los H electroreducibles presentes en la estructura del TSIL/LI. Concluyendo que

cuando el anión es HSO_4 , el H correspondiente al grupo sulfónico está interactuando con el anión por lo que no es reducible, mientras que cuando el contraión es Cl, estos mismos H son fácilmente reducibles respecto al primero. Idéntico comportamiento se observó cuando se incorporó una fuente adicional de protones a la estructura base imidazólica, caso del [bsHim]Cl respecto a su homólogo con contraión HSO_4 .

- Por VC se pudo concluir que el contraión Cl en el bmim, interactúa solo con el H en el sitio imidazólico C-2 y que en la red de enlace H que estos conforman, los H están más disponibles (suelos). Por otro lado, el anión HSO_4 constituye redes de enlaces H mucho más estrechas involucrando los átomos de H en la construcción de estas estructuras a través de sus cuatro átomos de oxígeno.
- En la reacción de **transesterificación** tomada como modelo, lo observado por VC quedó en evidencia cuando se observó una conversión más rápida para los TSILs con contraión Cl debido a una mayor disponibilidad de los H en comparación con los respectivos HSO_4 .
- Sorprendentemente los TSIL Cl, son excelentes catalizadores ácidos para esta reacción modelo, con alta actividad catalítica intrínseca (algo mejores que los respectivos análogos de HSO_4). Además, la presencia inevitable de H_2SO_4 libre en los TSIL HSO_4 hace difícil evaluar sus actividades catalíticas intrínsecas y por ende su comparación.
- Si bien la redes que forman los LIs [bmim]/[bHim] HSO_4 son algo más fuertes que con contraion Cl, en reacciones de transesterificación se observaron rendimientos comparables a los TSILs con un aumento de la temperatura por encima de las condiciones ambientales (60 °C). Por lo que estos LIs podrían ser útiles como catalizadores ácidos si las reacciones se llevan a cabo a temperaturas mayores que 25 °C.
- Cuando se varió el sistema reactivo desde **reacciones de benzoxantona, Biginelli y Pechmann, a Claisen-schmidt** se observó un mayor rendimiento para [bsmim] HSO_4 respecto su análogo [bmim] HSO_4 . Los rendimientos fueron buenos, aunque en estos casos deberíamos tener en cuenta las características

estructurales diferentes de los derivados carbonílicos que condicionan la asistencia efectiva en la catálisis por parte del TSILs.

- Todos los TSILs/LIs HSO₄ ensayados en la **reacción de esterificación** tuvieron rendimientos algo superiores a los del catalizador inorgánico.
- En todos los TSIL/LIs HSO₄ se observó la transferencia del producto a una fase diferente a la del LI-agua, lo que favorece el desplazamiento del equilibrio en estas reacciones y la reutilización del TSIL/LI hasta cuatro ciclos de reacción manteniendo su performance.
- Esto evita el uso de ácidos minerales corrosivos como catalizadores representando un método eficaz y respetuoso con el medio ambiente.

- Confinar **los Lis en sílice** por el método de sol-gel nos permitió obtener materiales híbridos. Este material donde el TSIL/LI está confinado dentro de la matriz de sílice, presenta mayor acidez que la sílice sin LI y expande las aplicaciones del TSIL/LI: aumenta la estabilidad, posee un alto valor de área superficial específica debido a su estructura porosa y mejora su buena recuperabilidad. Particularmente en reacciones de transesterificación y esterificación se obtuvieron muy buenos rendimientos, aunque menores que cuando se desarrollan las mismas reacciones en medio homogéneos. A pesar de eso, este resultado alienta a seguir investigando en la temática dado que estos materiales híbridos presentan un futuro promisorio en el campo de la química e ingeniería por su gran estabilidad y su facilidad de separación del medio de reacción, lo que lo hace más atractivo para utilizarlo a escala industrial.

Finalmente, la acción de estos TSIL/LIs como catalizadores ácidos en sistemas homogéneos arrojaron resultados prometedores. Resulta ventajoso debido a la alta versatilidad para el diseño y síntesis de la base donadora de protones. No obstante, este trabajo de tesis demostró que la selección adecuada del contraión resulta tan importante como el diseño de la base catiónica, y es determinante para conseguir los efectos deseados.

Los TSILs HSO₄ funcionan como un reservorio eficiente para el ácido y son capaces de dosificar a demanda del sistema reactivo para mantener una catálisis ácida eficiente. Las ventajas de usar TSILs sulfónicos en lugar de ácido sulfúrico puro se asocian a su manejo mucho más seguro, reciclado y eliminación, propiedades que hacen que estos catalizadores sean muy amigables con el medio ambiente. Su confinamiento dentro de una red de sílice permite aumentar su aplicabilidad desde el punto de vista tecnológico.

The background features a white central area surrounded by abstract green shapes. In the top-left and bottom-right corners, there are clusters of small, yellow and teal oval shapes, respectively, arranged in a radial pattern. A thick yellow line curves through the green areas.

PERSPECTIVAS A FUTURO

A partir de las conclusiones obtenidas se propone:

- Evaluar la actividad catalítica de [bmim] Cl en las reacciones de transesterificación con el aumento de la temperatura. Analizar el efecto de la misma sobre la red de enlaces de H que ellos forman.
- Con fines exploratorios se desarrolló la síntesis de acetato de isoamilo en microondas con [bsmim]HSO₄, y se observó una disminución del tiempo de reacción a la mitad respecto a la misma reacción con calor convencional. Se propone aplicar esta fuente de energía alternativa a las reacciones de esterificación.
- Analizar el efecto del cambio de la relación ácido alcohol en las reacciones de esterificación que presentan transferencia de fase.
- Poner a punto reacciones de síntesis tales como: benzoxantonas, Biginelli y Pechmann con TSILs y contraión Cl. Modificar variables como el cambio de temperatura, energías alternativas, y concentración de catalizador. Se pretende analizar los rendimientos obtenidos dado que excepto para la reacción modelo de transesterificación, dieron siempre menores con respecto al HSO₄.
- Analizar el desempeño de estos TSIL/LIs en microextracciones selectivas de metales o pesticidas presentes en medios acuosos.
- Completar el estudio de los LIs encapsulados en sílice para optimizar las condiciones de reacción y poder extender su uso a otras reacciones de síntesis orgánica, como las ya estudiadas: síntesis de benzoxantonas, Biginelli y Pechmann, debido a que estos catalizadores muestran resultados promisorios para su uso en catálisis heterogénea.
- Investigar cuáles son las especies activas presentes en el material LI-sílice (grupos sulfónicos, ácido sulfúrico), y si efectivamente existe una interacción entre esas especies y la superficie de la sílice.
- Los TSIL@S fueron testeados con fines exploratorios en la deshidratación de azúcares, específicamente en la deshidratación de fructosa para obtener 5-hidroximetilfurfural. Si bien se obtuvieron rendimientos algo menores que la misma reacción en sistemas homogéneos, resulta de interés evaluar diferentes variables como la temperatura, tiempo, eliminación de solventes moleculares, etc.
- Dado que el cambio de contraión afecta las propiedades del TSIL/LIs se propone variar el mismo y testarlos en los sistemas reactivos seleccionados.
- Ampliar las reacciones donde se aplican los TSILs/LIs tal como Diels-Alder y carbonatación de epóxidos a presión reducida, esto último fue iniciado bajo un régimen de intercambio AUGM, Grupo Montevideo en el 2019 en Brasil.

The background features abstract, organic shapes in various shades of green and yellow. In the top-left corner, there is a cluster of yellow, pill-shaped dots. In the bottom-right corner, there is a cluster of teal, pill-shaped dots. The overall design is clean and modern, with a focus on geometric and organic forms.

ANEXOS

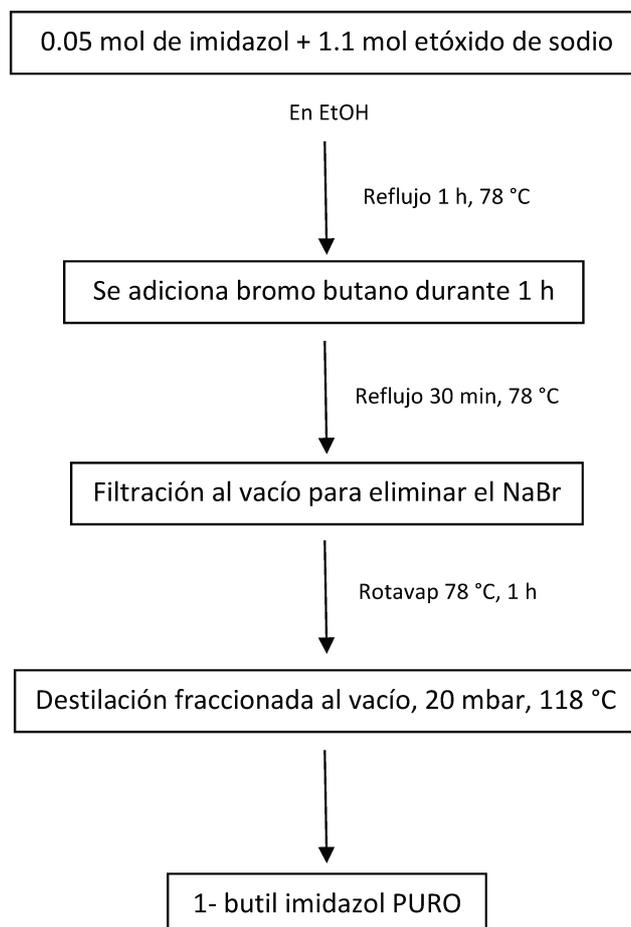


Diagrama de flujo de la síntesis de bim.

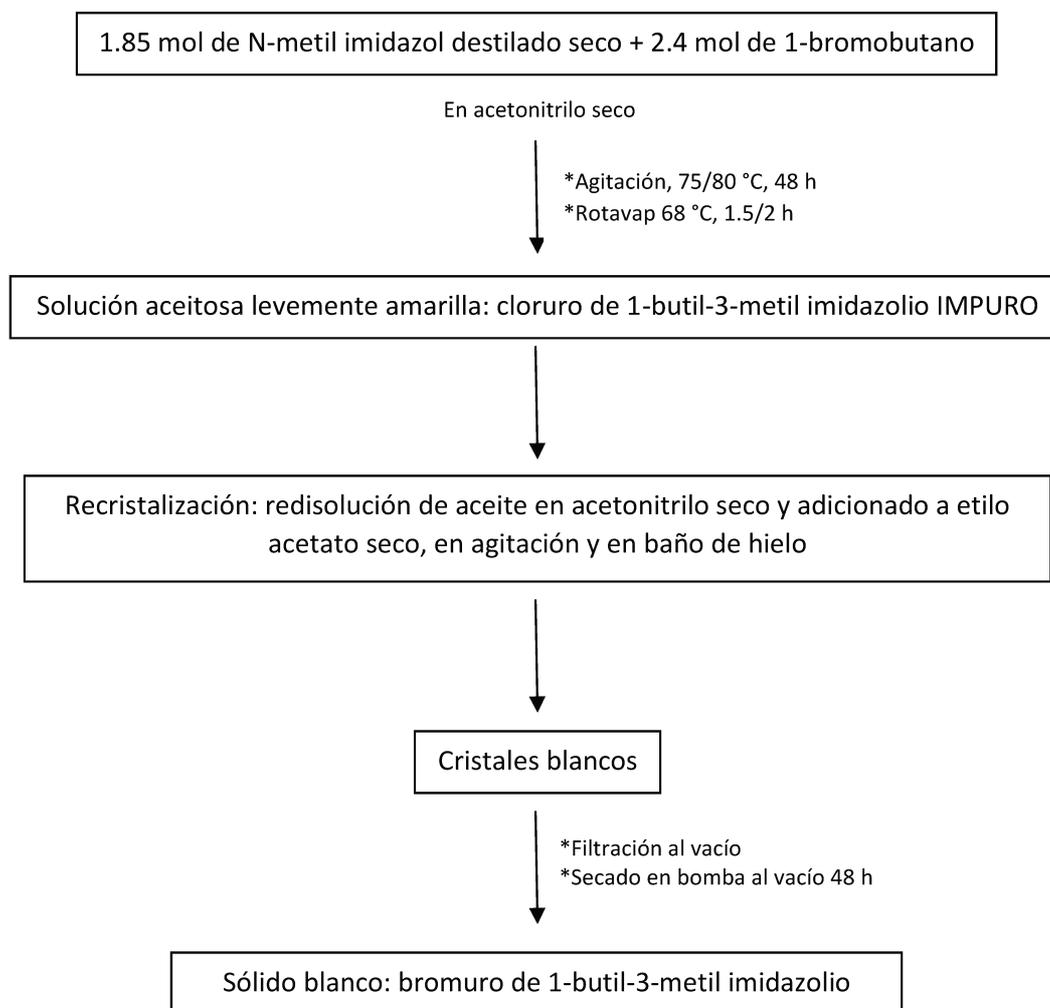


Diagrama de flujo de la síntesis del LI [bmim]Br.

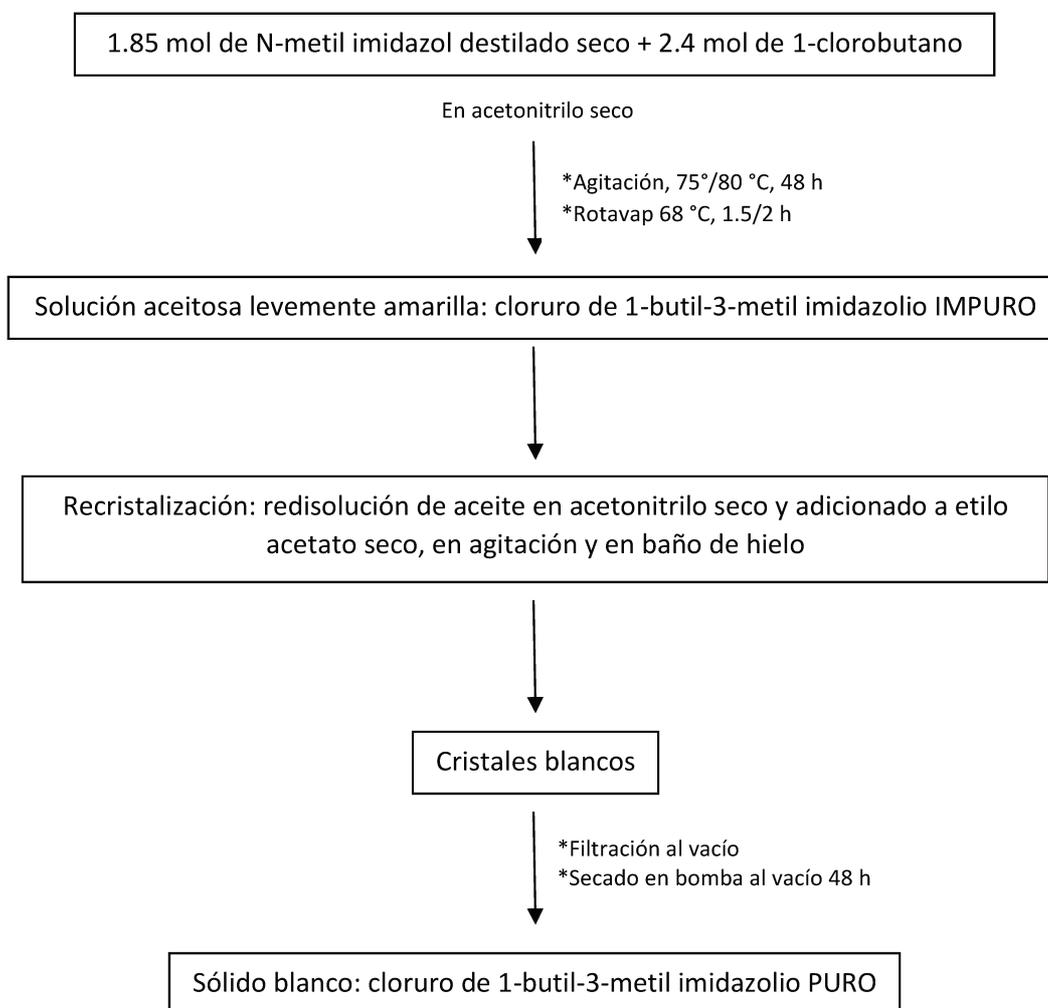


Diagrama de flujo de la síntesis del LI [bmim]Cl.

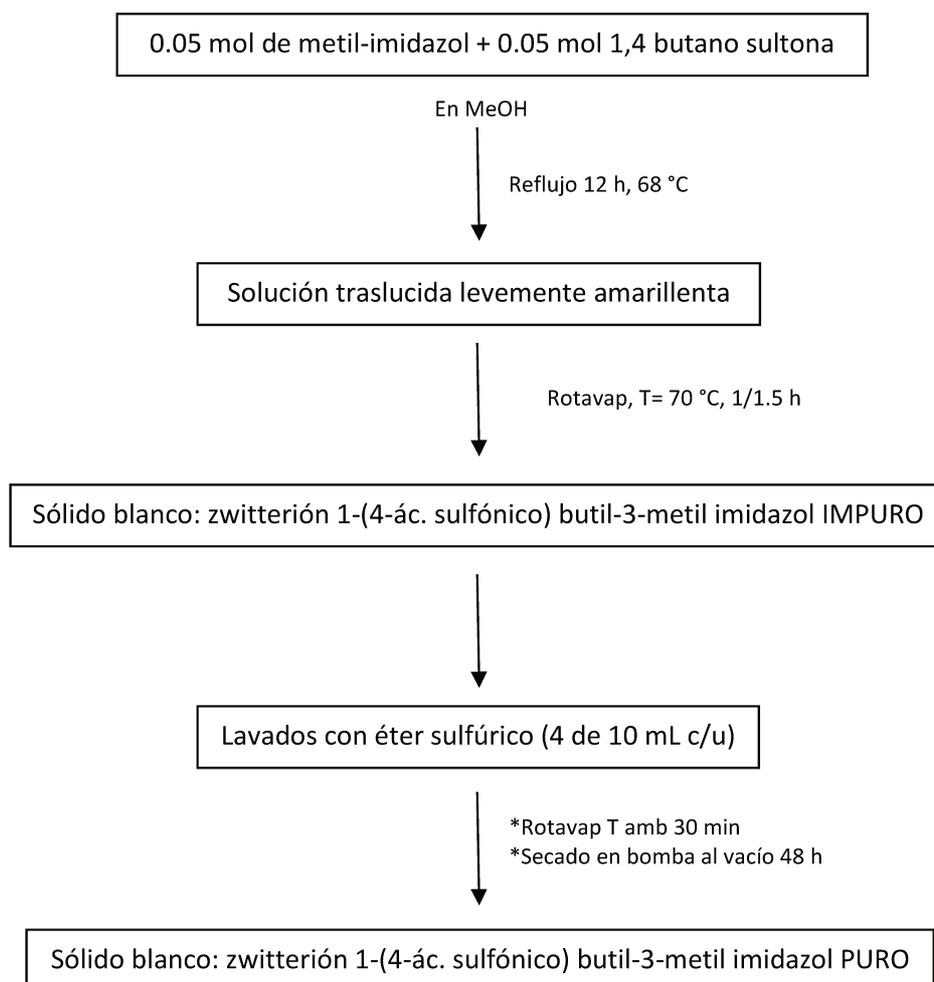


Diagrama de flujo de la síntesis del zwitterión Zbsmim.

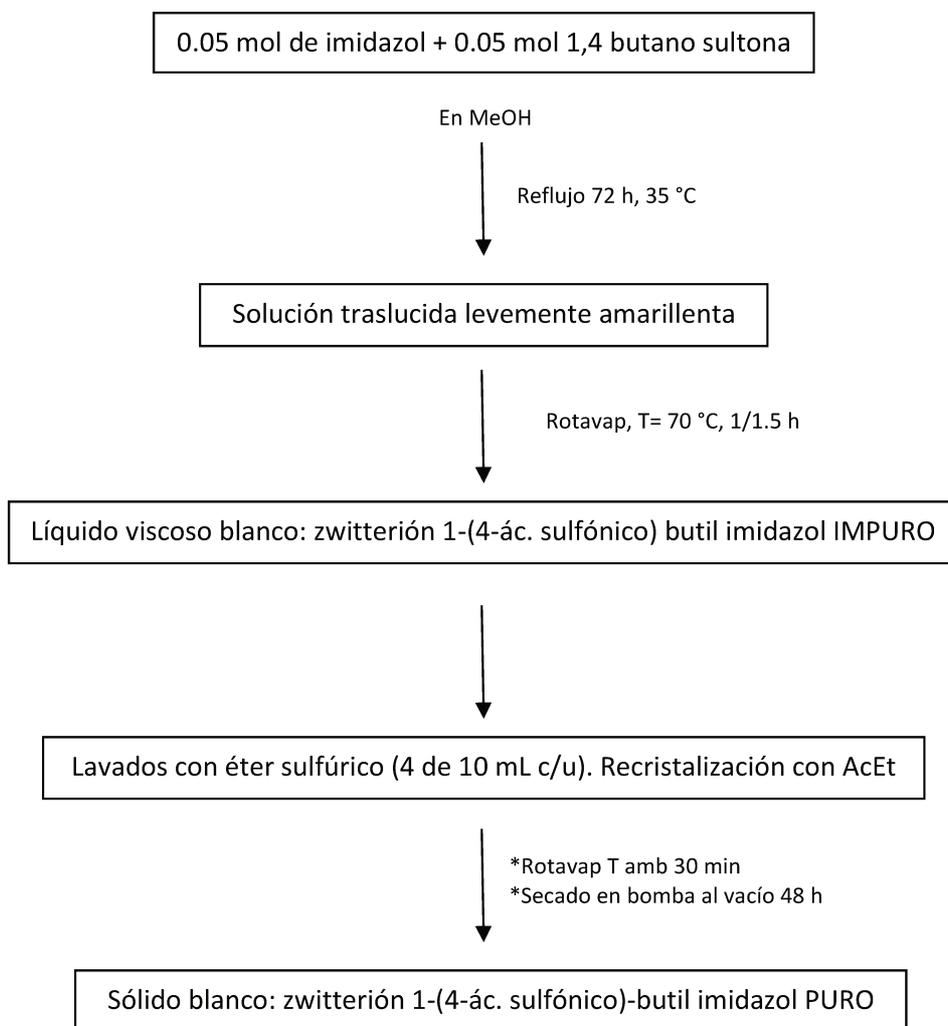


Diagrama de flujo de la síntesis del zwitterión ZbsHim.

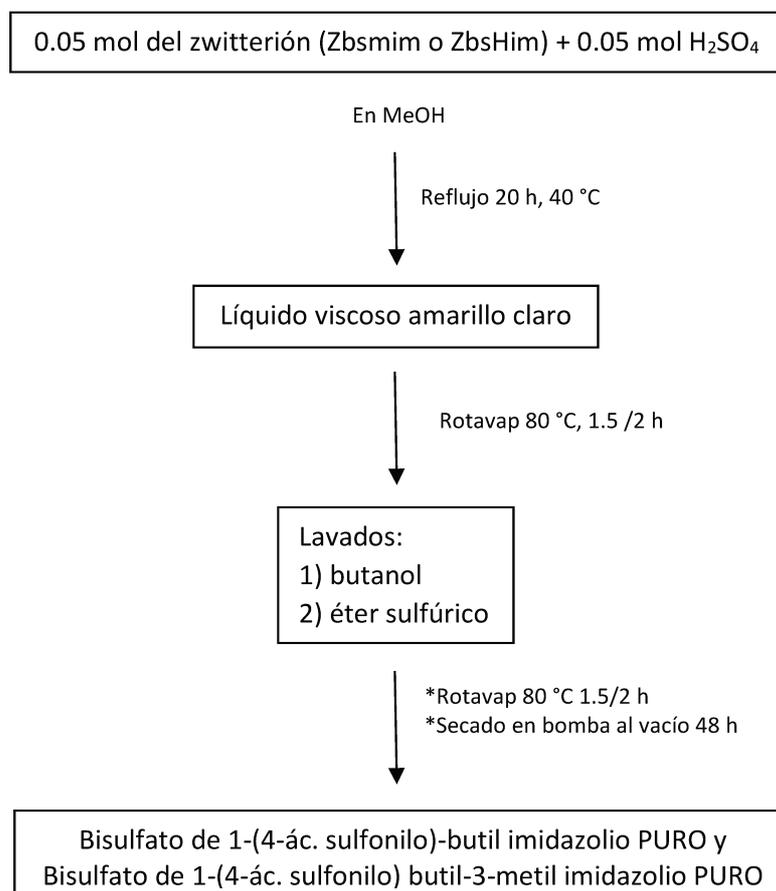


Diagrama de flujo correspondiente a la síntesis de [bsmim]HSO₄ y [bsHim]HSO₄.

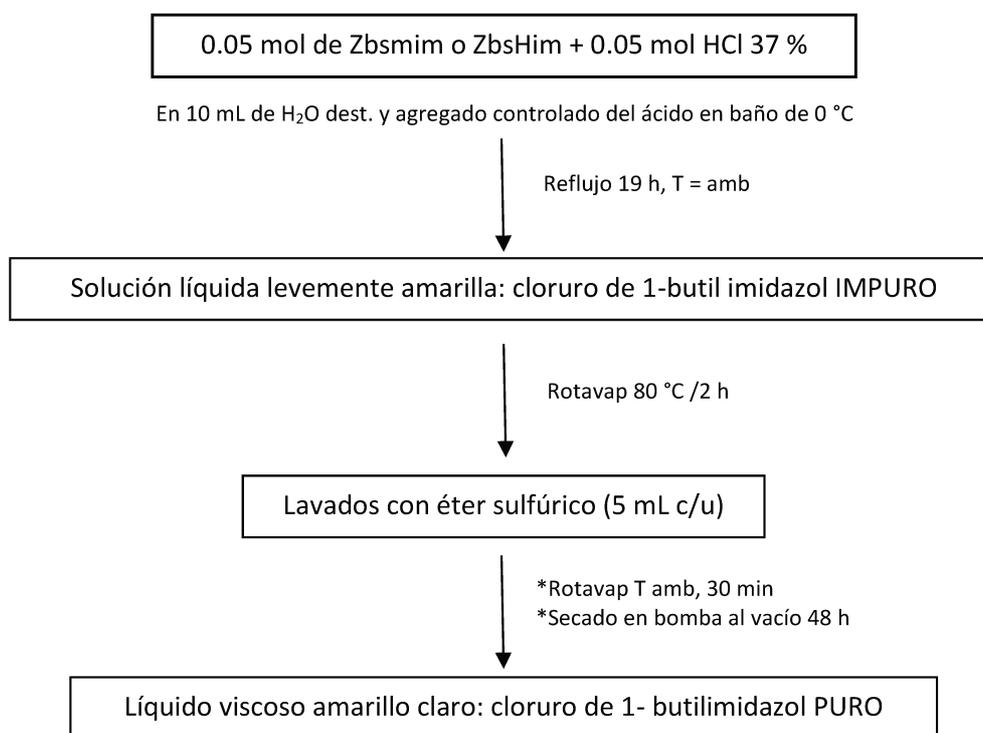
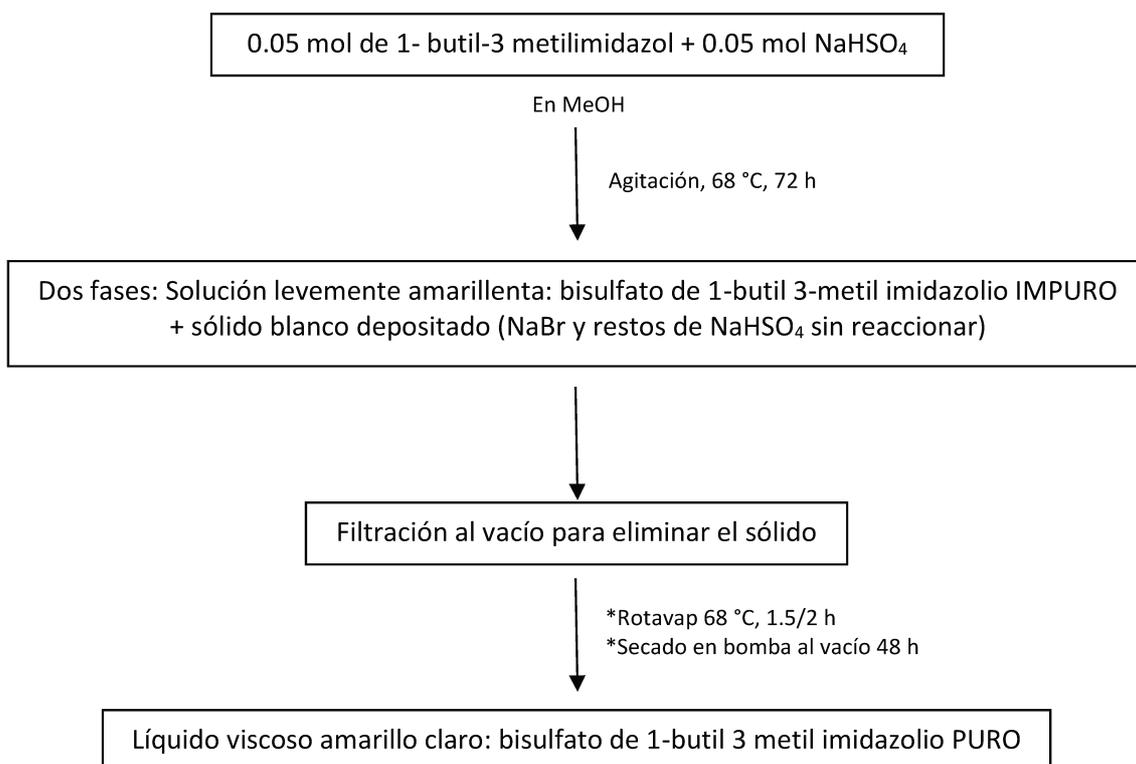


Diagrama de flujo correspondiente a la síntesis de
[bsmim]Cl y [bsHim]Cl.

Diagrama de flujo de la síntesis del LI [bmim]HSO₄.

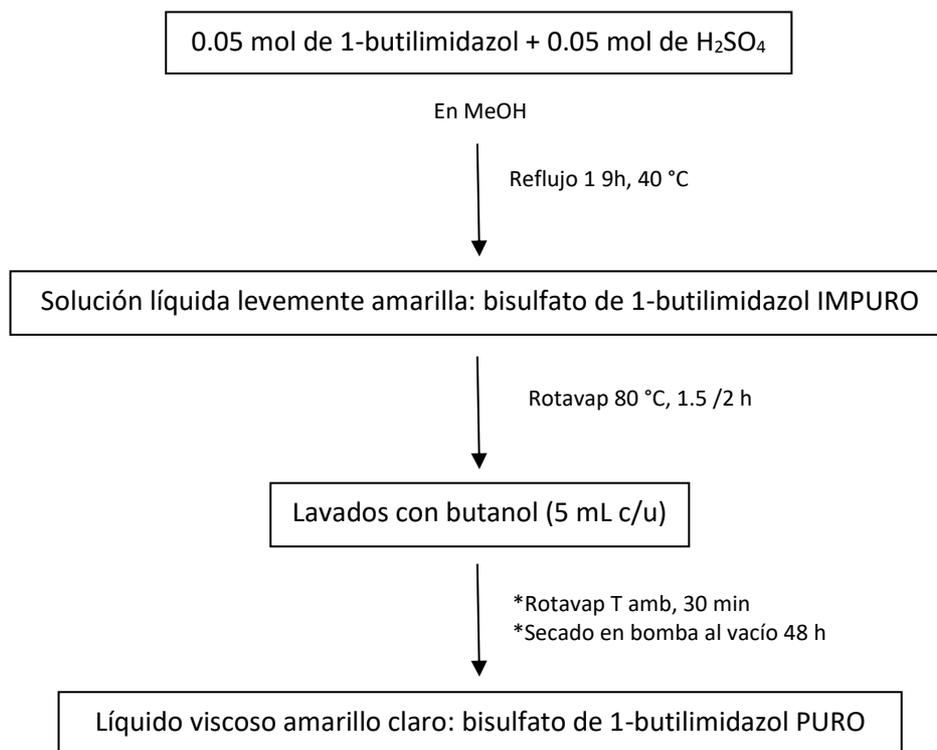


Diagrama de flujo de los pasos de síntesis del LI [bHim]HSO₄.

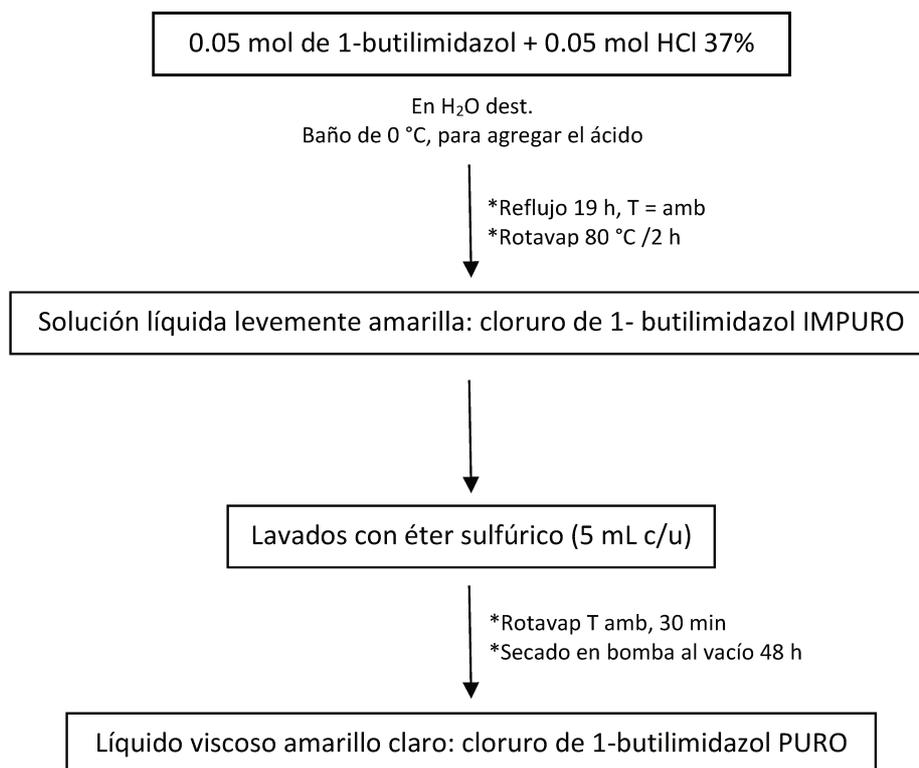
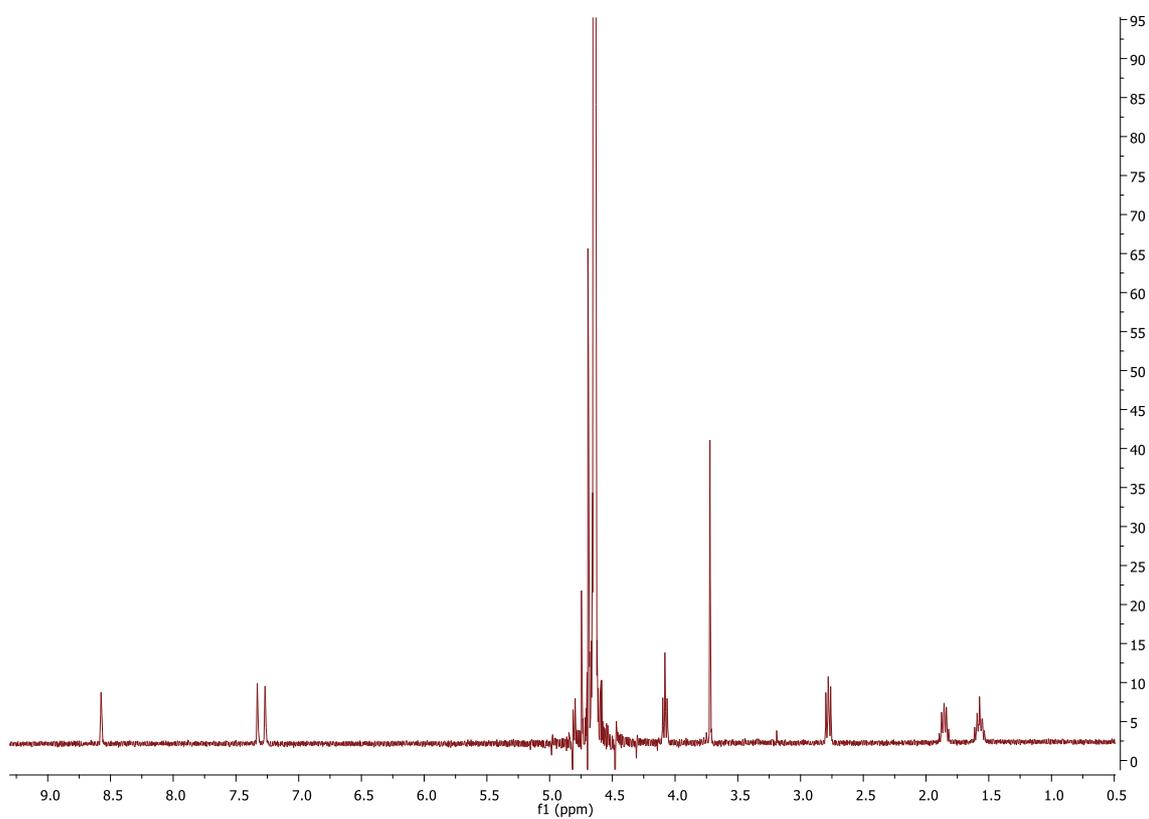
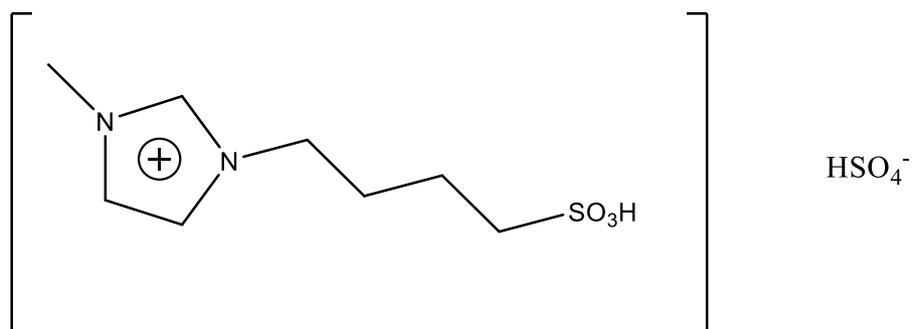
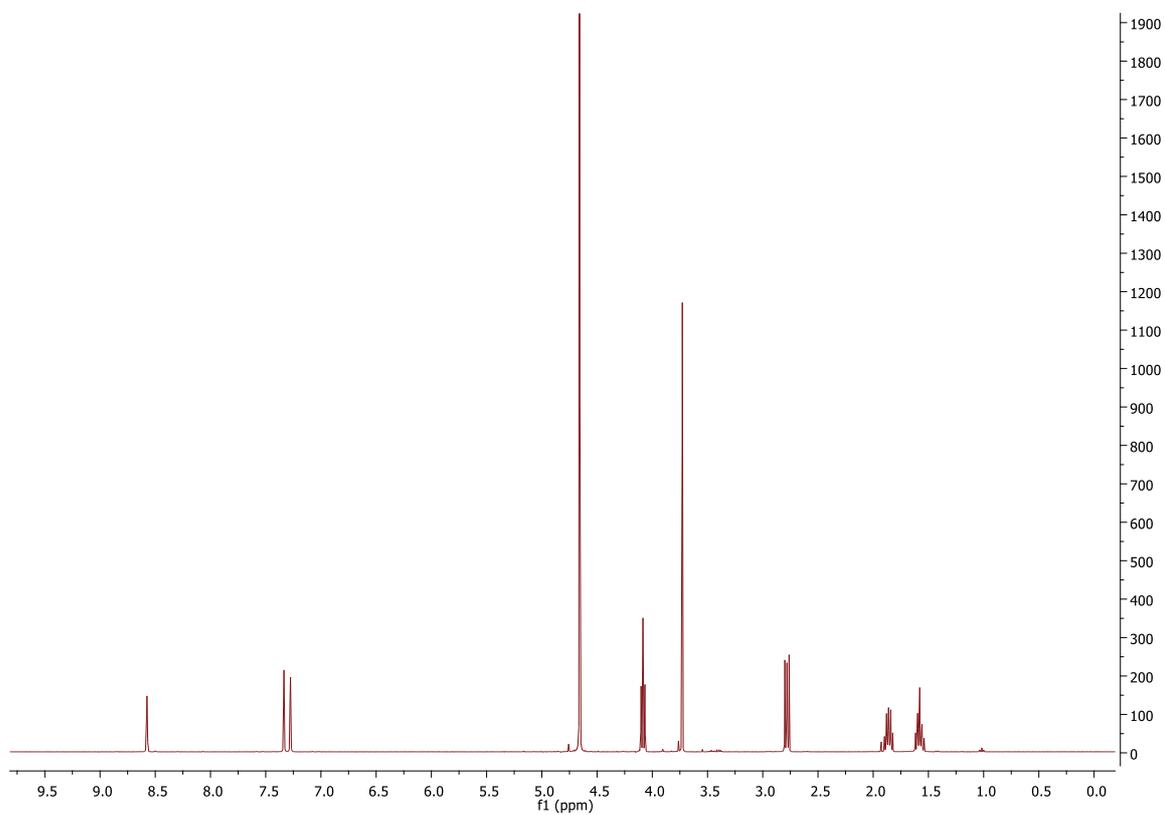
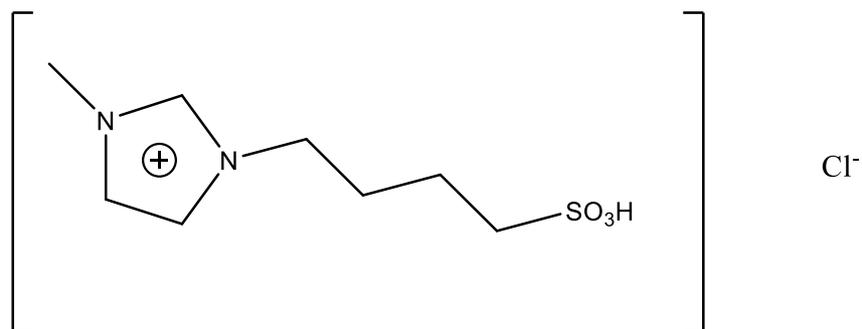


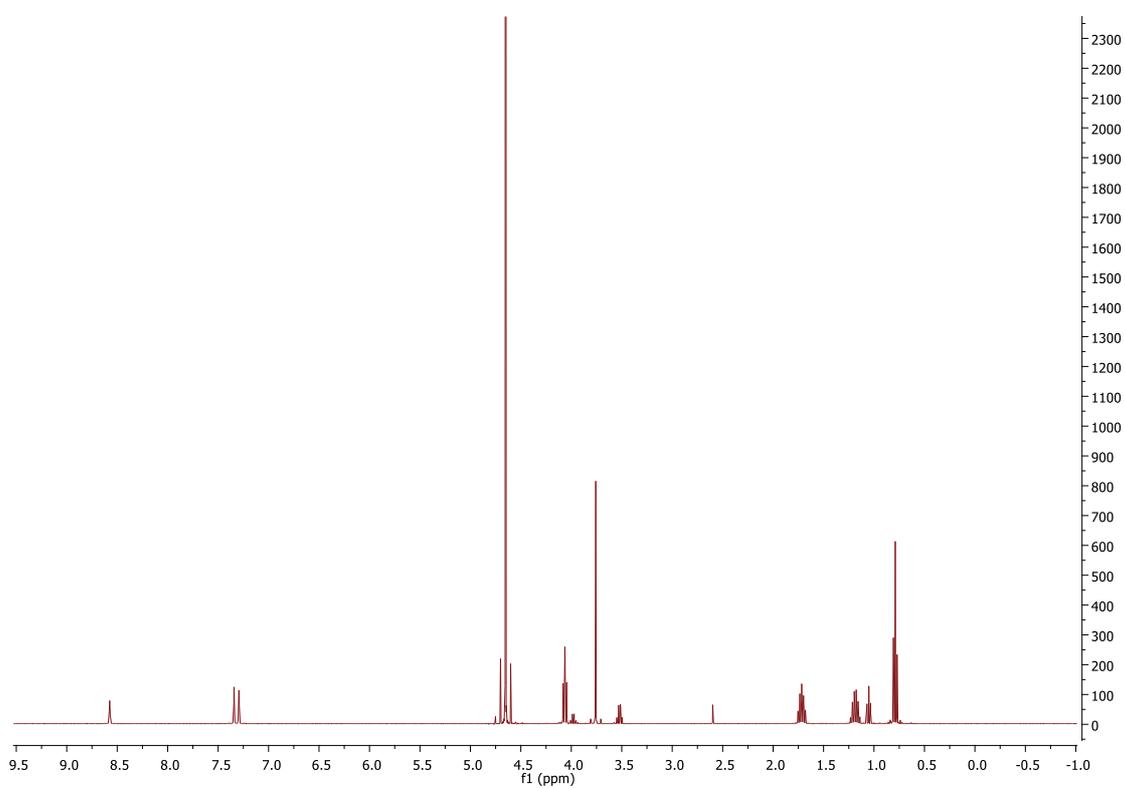
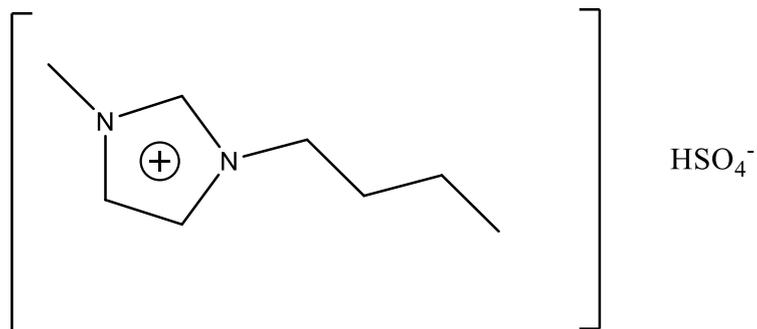
Diagrama de flujo de los pasos de síntesis del LI [bHim]Cl.

Espectro de $^1\text{HRMN}$ de $[\text{bsmim}]\text{HSO}_4$ 

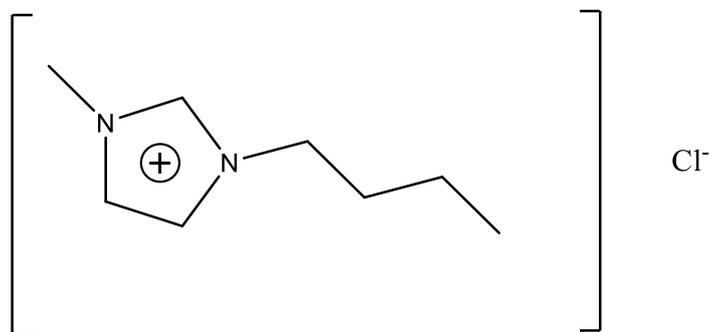
$^1\text{HNMR}$ (300 MHz, D_2O): δ 1.635 (m, 2H), 1.915 (m, 2H), 2.781 (t, 2H), 3.78 (s, 3H), 4.14 (t, 2H), 7.33 (m, 1H), 7.39 (m, 1H), 8.63 (s, 1H).

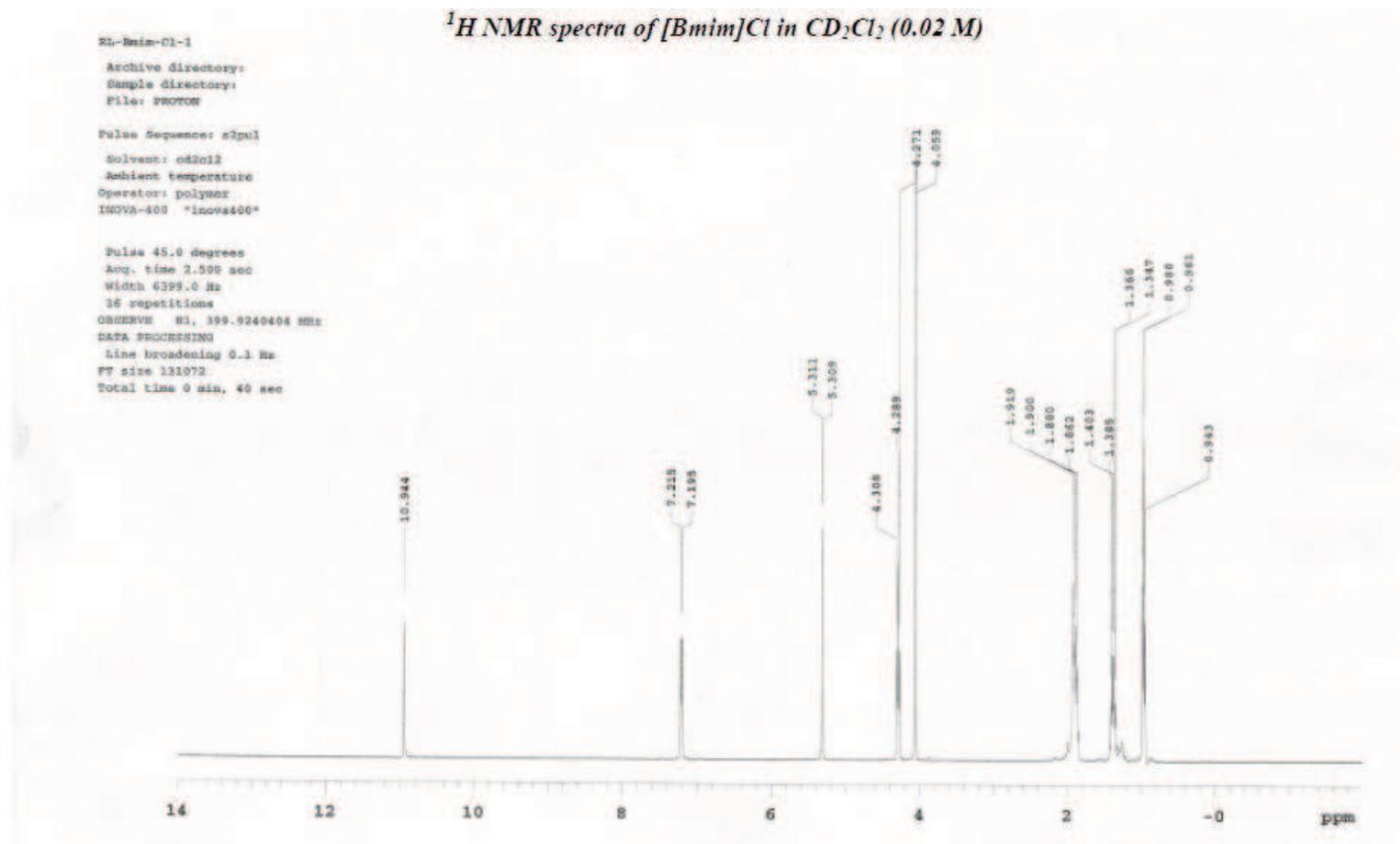
Espectro de ^1H RMN de [bsmim]Cl

^1H RMN (300 MHz, D_2O): δ 1.578 (m, 2H), 1.860 (m, 2H), 2.781 (t, 2H), 3.728 (s, 3H), 4.084 (t, 2H), 7.276 (m, 1H), 7.335 (m, 1H), 8.575 (s, 1H).

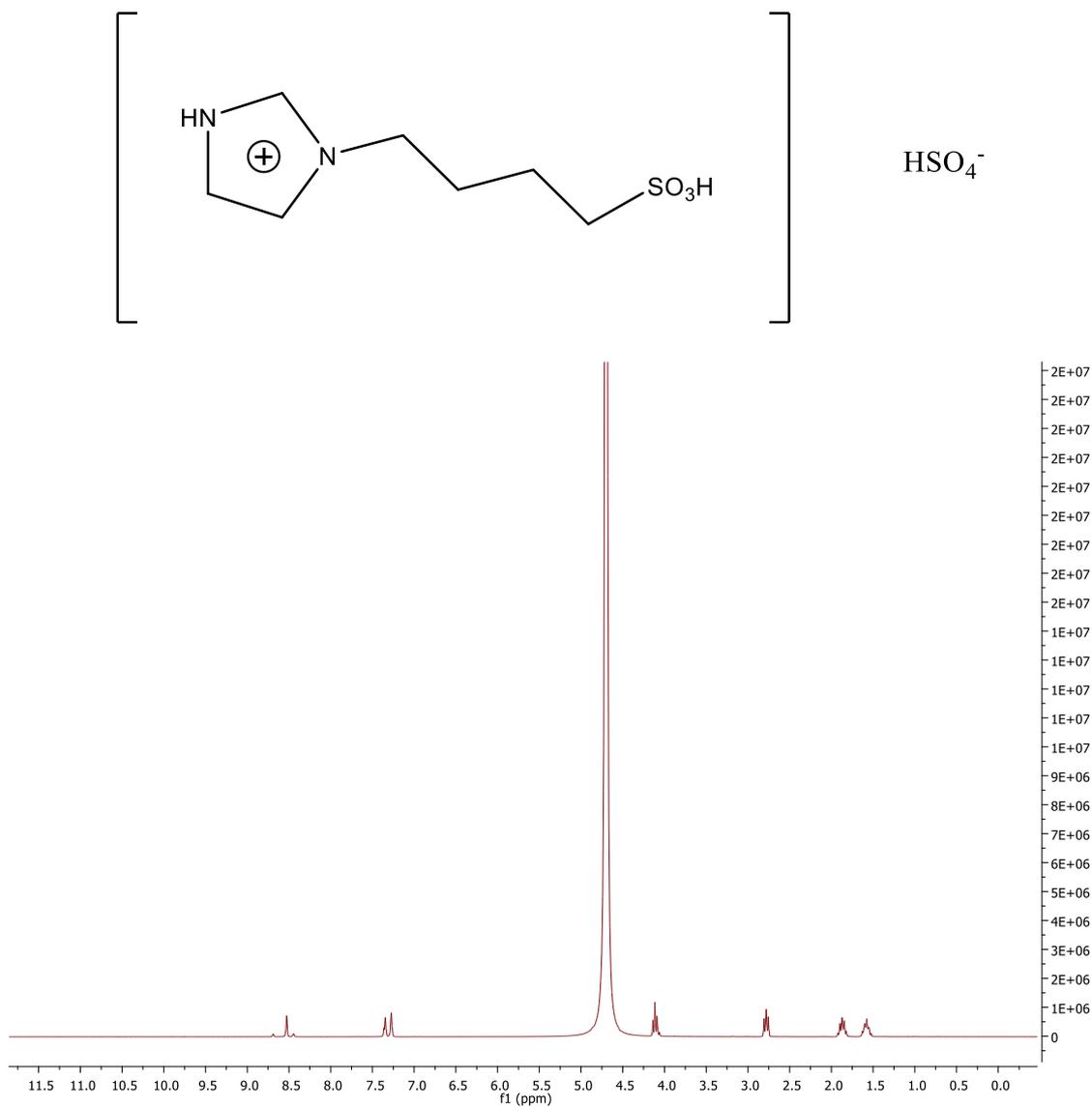
Espectro de $^1\text{HRMN}$ de $[\text{bmim}]\text{HSO}_4$ 

$^1\text{HRMN}$ (300 MHz, D_2O): δ 0.79 (t, 3H), 1.186 (m, 2H), 1.716 (m, 2H), 3.758 (s, 3H), 4.064 (t, 2H), 7.294(m, 1H), 7.343 (m, 1H), 8.575 (s, 1H).

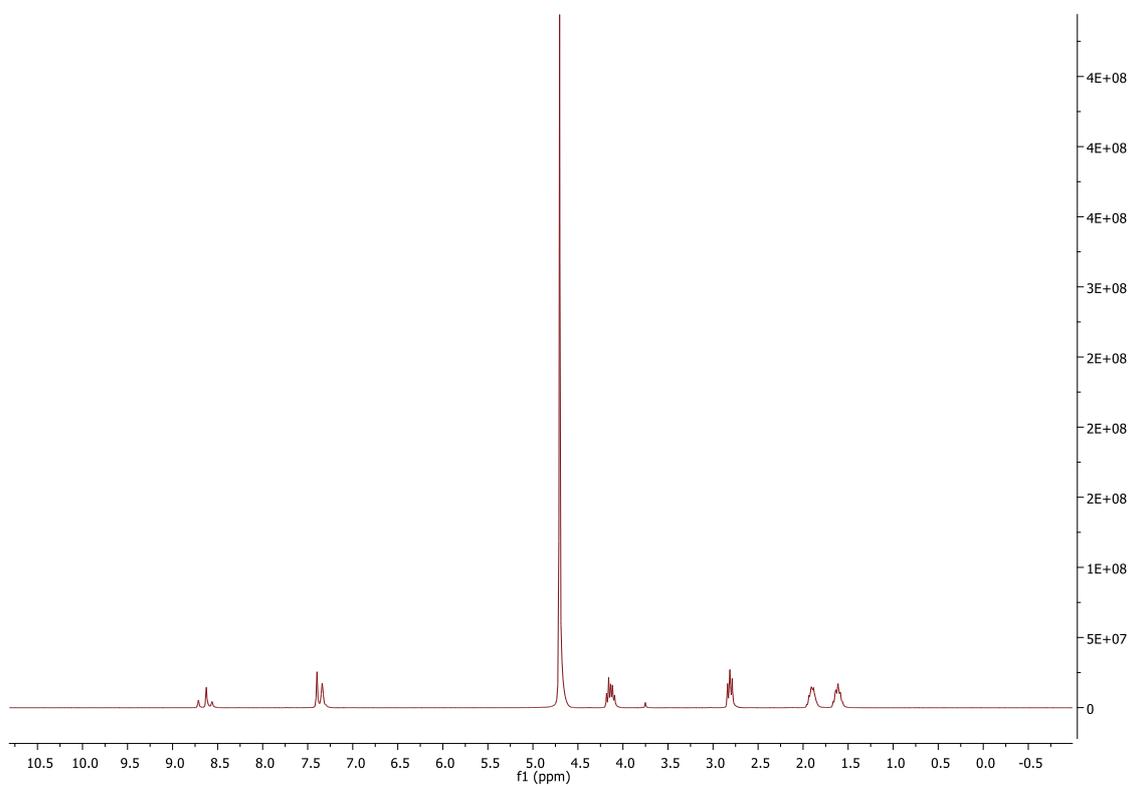
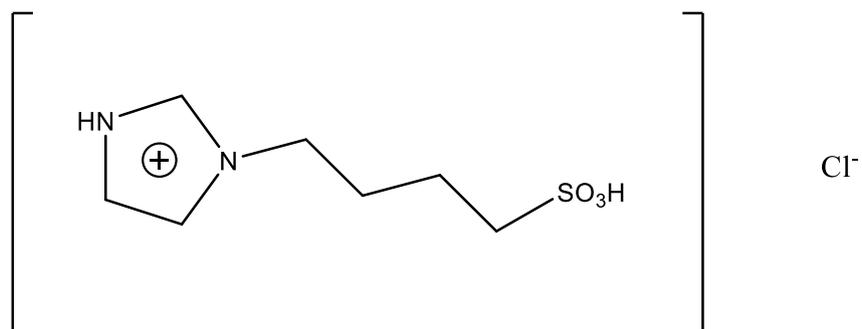
Espectro de $^1\text{HMRN}$ de [bmim]Cl



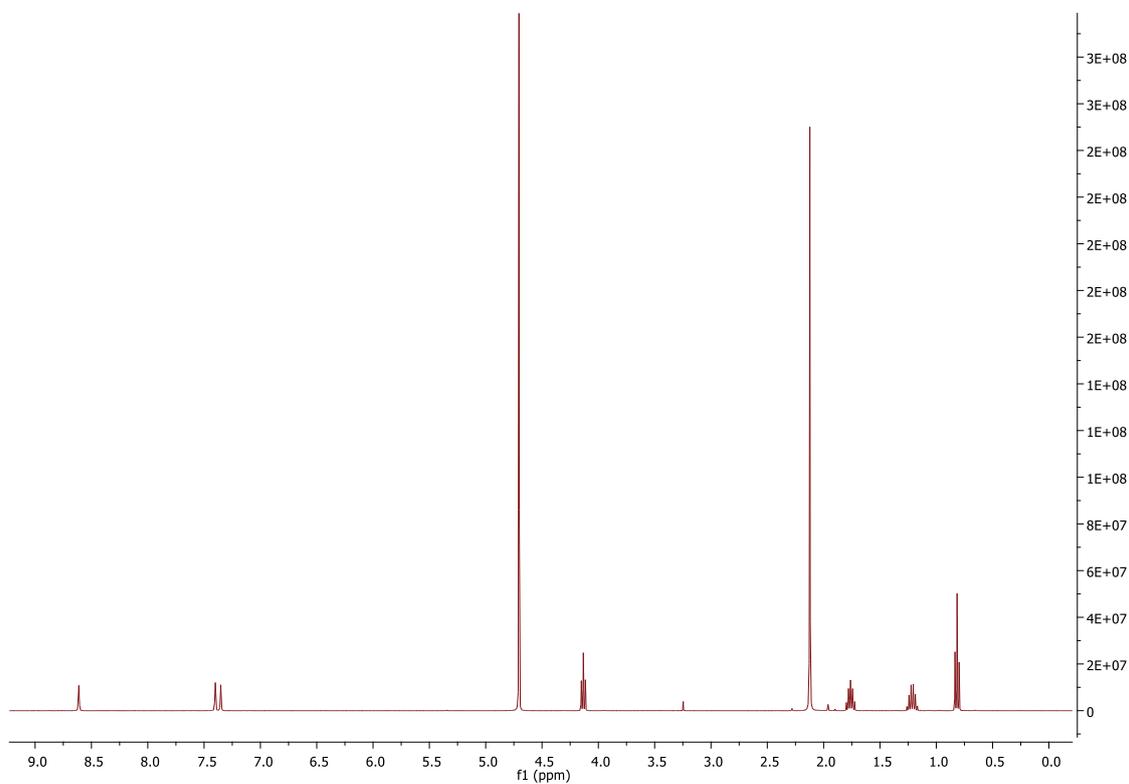
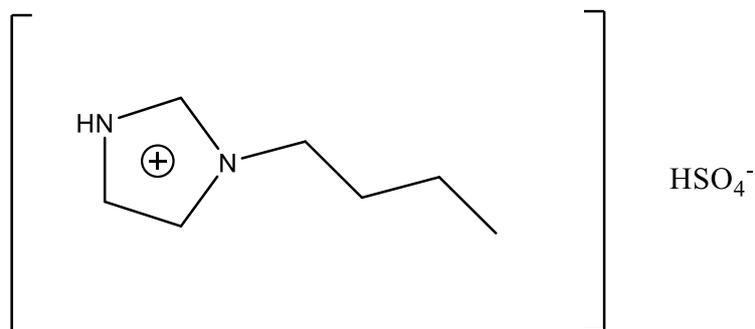
^1H RMN (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 0.946 (t, 3H), 1.375 (m, 2H), 1.890 (m, 2H), 4.059 (s, 3H), 4.289 (t, 2H), 7.195(m, 1H), 7.215 (m, 1H), 10.944 (s, 1H)

Espectro de $^1\text{HRMN}$ de $[\text{bsHim}]\text{HSO}_4$ 

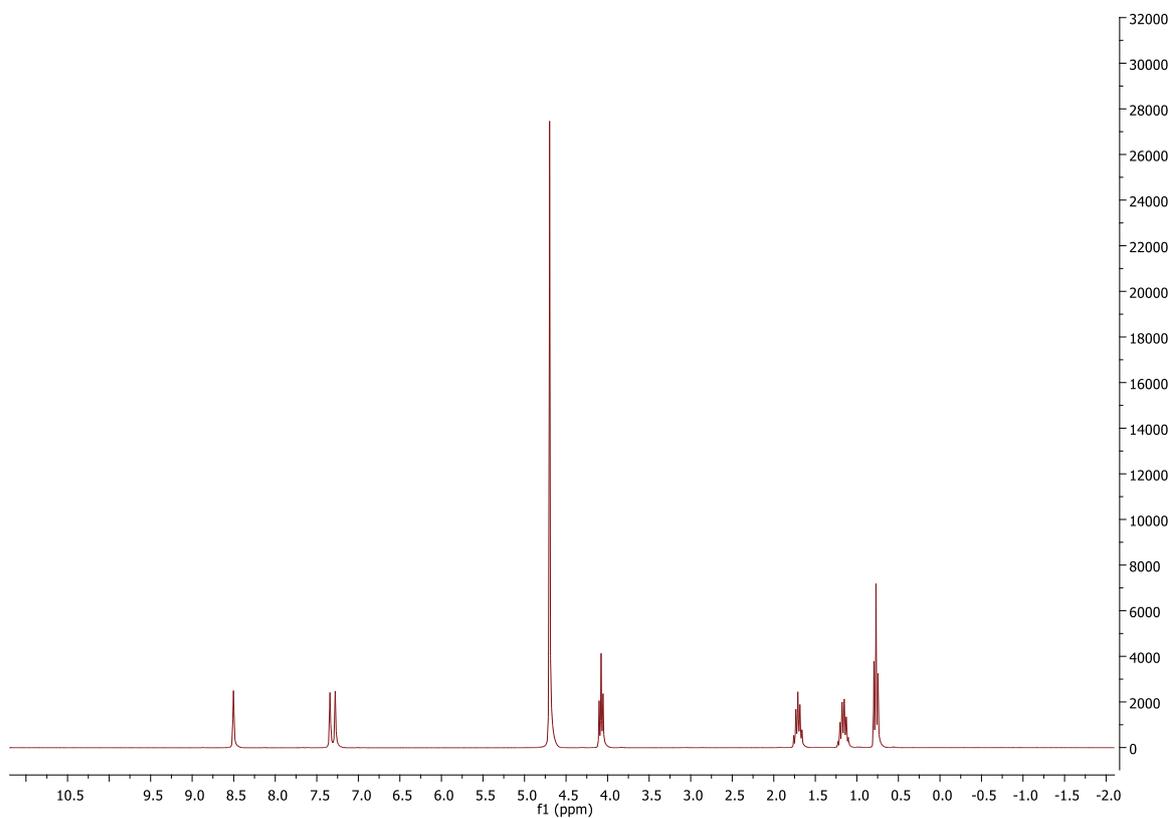
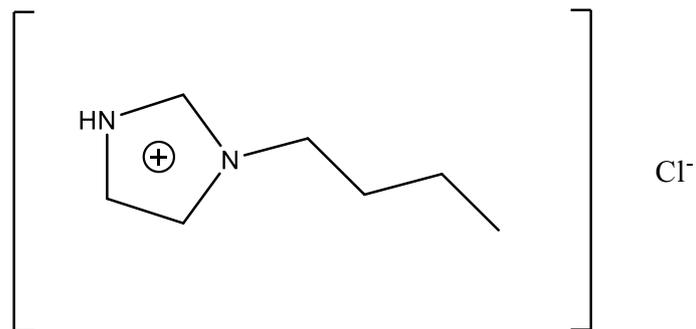
$^1\text{HRMN}$ (300 MHz, D₂O): δ 1.576 (m, 2H), 1.871 (m, 2H), 2.780 (t, 2H), 4.115 (t, 2H), 7.273 (m, 1H), 7.345 (m, 1H), 8.528 (s, 1H).

Espectro de $^1\text{HRMN}$ de [bsHim]Cl

$^1\text{HRMN}$ (300 MHz, D_2O): δ 1.614 (m, 2H), 1.903 (m, 2H), 2.814 (t, 2H), 4.137 (t, 2H), 7.335 (m, 1H), 7.398 (m, 1H), 8.626 (s, 1H).

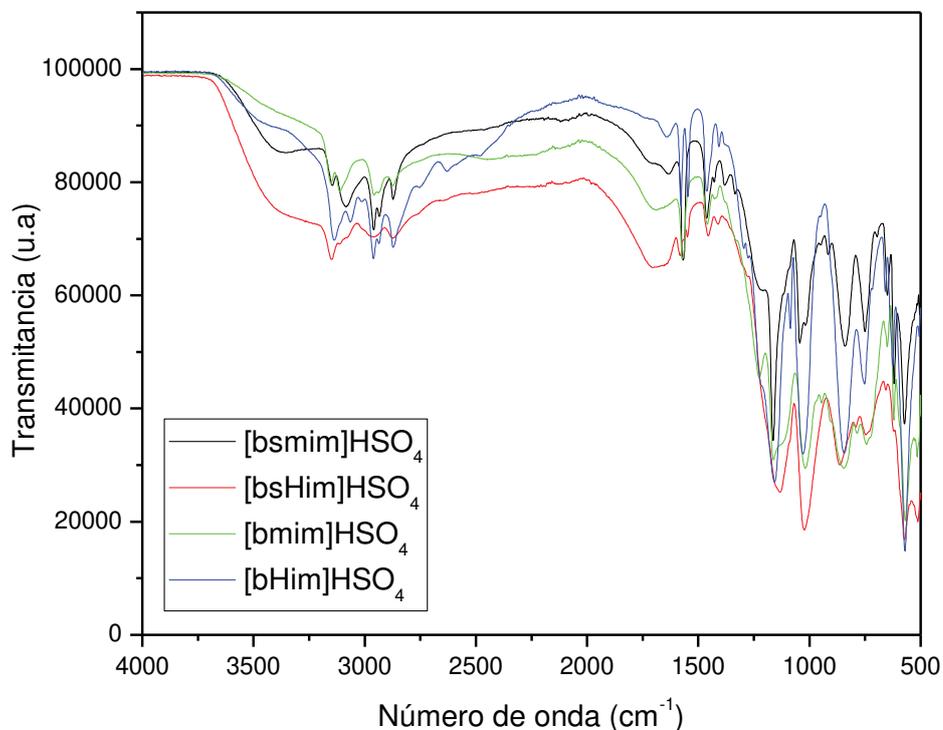
Espectro de $^1\text{HRMN}$ de $[\text{bHim}]\text{HSO}_4$ 

$^1\text{HRMN}$ (300 MHz, D_2O): δ 0.815 (t, 3H), 1.165 (m, 2H), 1.761 (m, 2H), 4.133 (t, 2H), 7.348 (m, 1H), 7.396 (m, 1H), 8.612 (s, 1H).

Espectro de $^1\text{HRMN}$ de [bHim]Cl

$^1\text{HRMN}$ (300 MHz, D₂O): δ 0.770 (t, 3H), 1.165 (m, 2H), 1.710 (m, 2H), 4.078 (t, 2H), 7.278 (m, 1H), 7.341 (m, 1H), 8.504 (s, 1H)

Espectros de FT-IR del set de TSILs/LIs con contraión bisulfato



Características del catión

~3148 y ~3114 (estiramiento C-H del anillo de imidazol), ~2961 y ~2932 CH, CH₂ y CH₃ estiramientos de la cadena lateral del anillo de imidazol, ~1569 y ~1463 (vibraciones del esqueleto del anillo imidazólico) y ~1158 (vibración en el plano de C-H del anillo de imidazol)

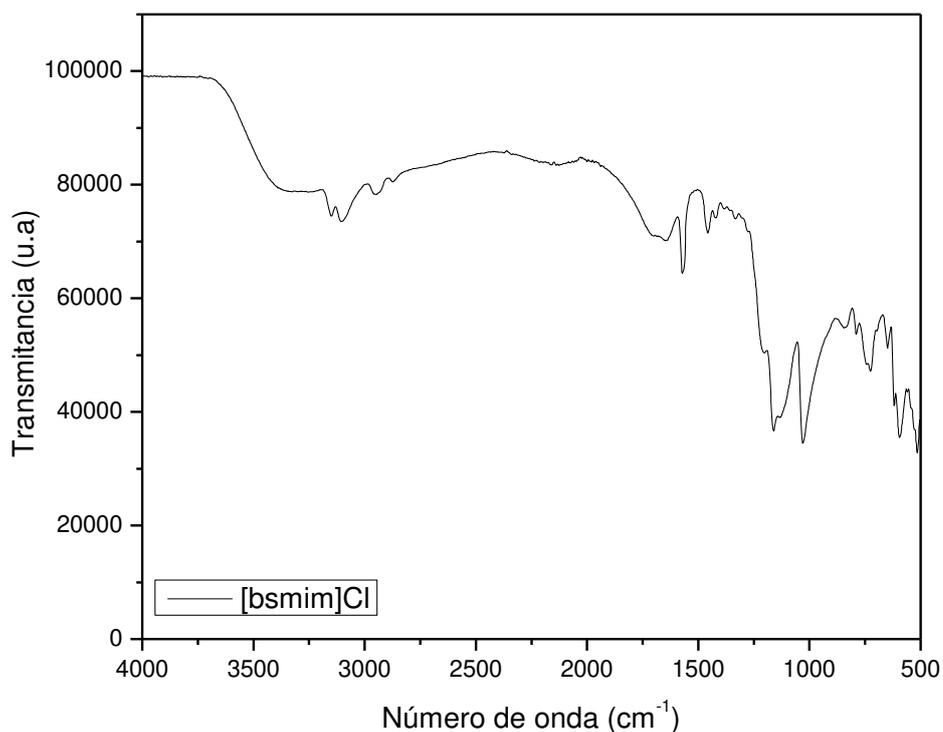
Para los TSILs (grupo sulfónico): ~1118-1087 (estiramiento asimétrico SO₂), ~695-648 (Estiramiento S-O)

Características del anión

~1337(S=O), ~1195 (SO₂ antisimétrico) y ~1167 (SOH)

Espectros de FT-IR del set de TSILs/LIs con contraión cloruro

Espectro de [bsmim] Cl obtenido en el marco de la pasantía realizada en la Universidad Federal de Rio Grande Do Sul, Laboratorio de Catálisis Molecular. Instituto de Química (2019).

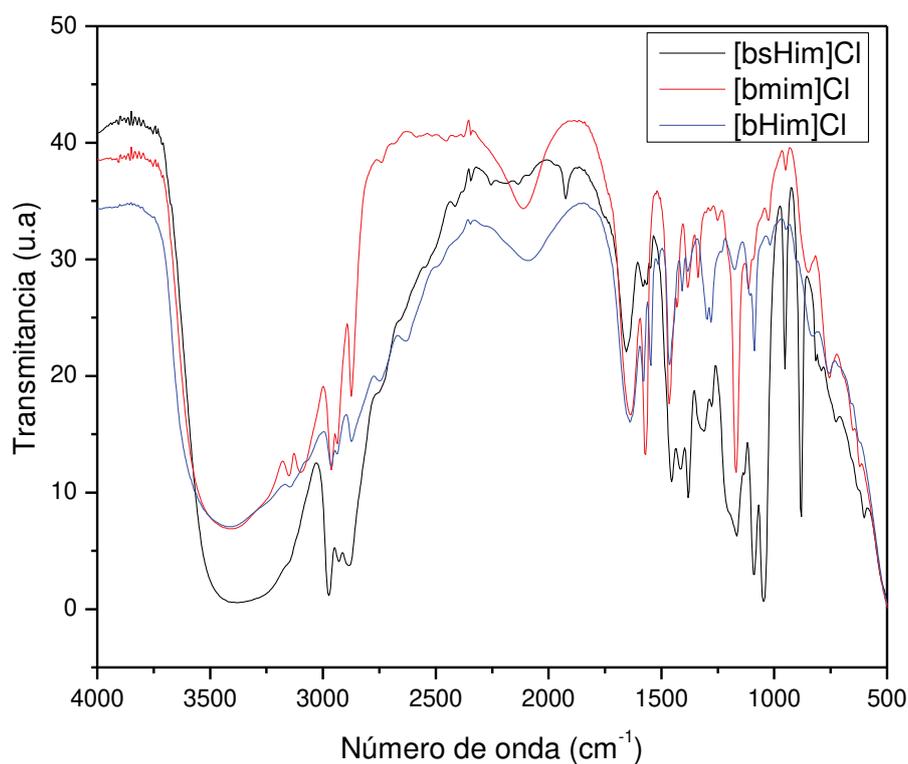


~3154 y ~3099 (estiramiento C-H del anillo de imidazol), ~2952 y ~2869 CH, CH₂ y CH₃ estiramientos de la cadena lateral del anillo de imidazol, ~1579 y ~1453 (vibraciones del esqueleto del anillo imidazólico) y ~1168 (vibración en el plano de C-H del anillo de imidazol)

(grupo sulfónico): ~1130-1052 (estiramiento asimétrico SO₂), ~696-670 (Estiramiento S-O)

Características del anión

~1333(S=O), ~1189 (SO₂ antisimétrico) y ~1161 (SOH)



Características del catión

~3154 y ~3099 (estiramiento C-H del anillo de imidazol), ~2952 y ~2869 CH, CH₂ y CH₃ estiramientos de la cadena lateral del anillo de imidazol, ~1579 y ~1453 (vibraciones del esqueleto del anillo imidazólico) y ~1168 (vibración en el plano de C-H del anillo de imidazol)

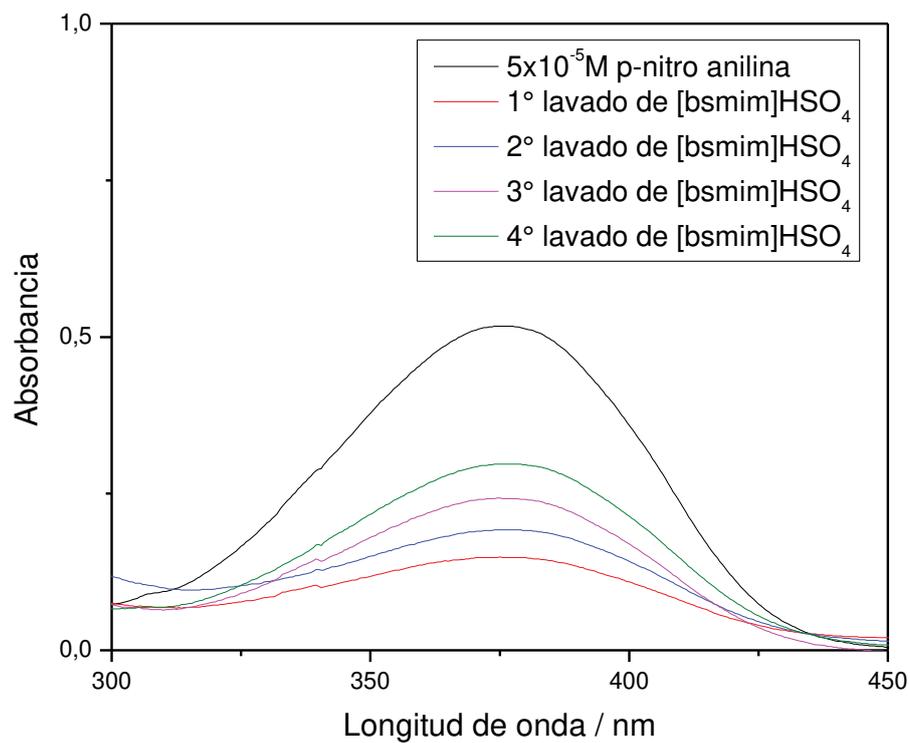
Para los TSILs (grupo sulfónico): ~1130-1052 (estiramiento asimétrico SO₂), ~696-670 (Estiramiento S-O)

Características del anión

~1333(S=O), ~1189 (SO₂ antisimétrico) y ~1161 (SOH)

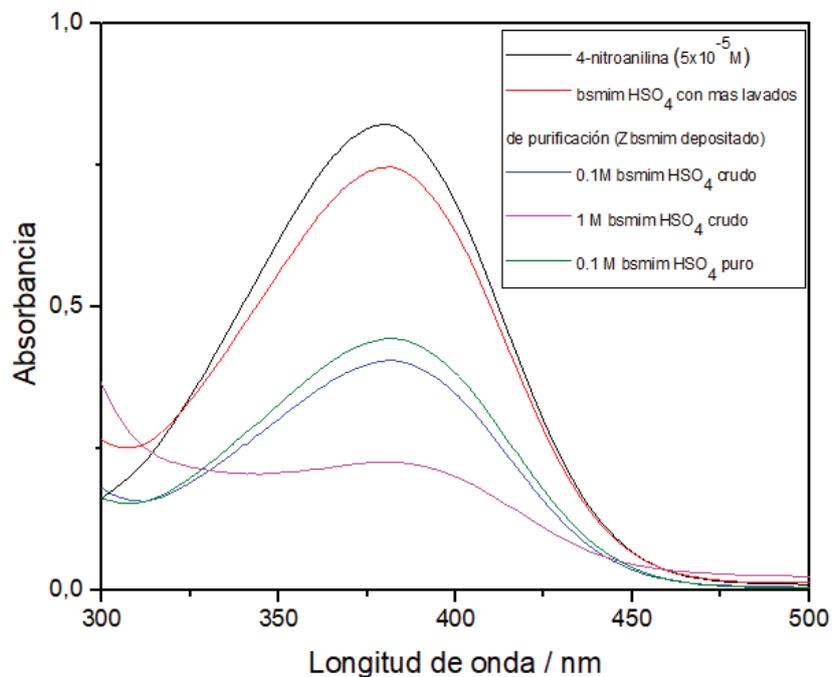
Ejemplo de Espectros UV- Vis del seguimiento de los lavados de extracción en el método de purificación de [bsmim]HSO₄

Indicador: *p*-nitroanilina ($5 \times 10^{-5} \text{M}$)



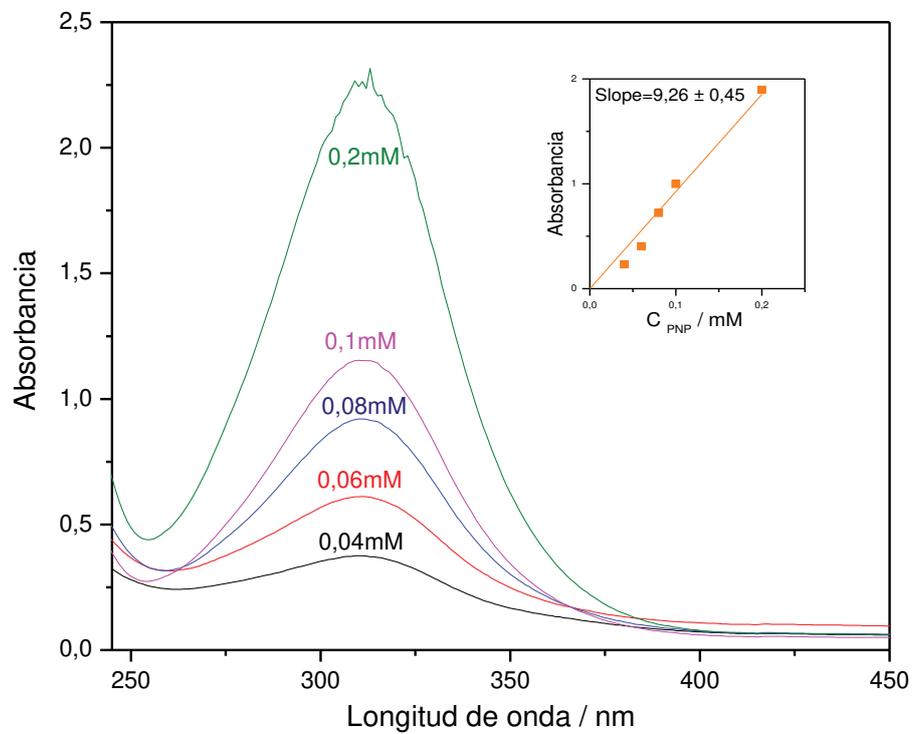
Espectro UV-vis de diferentes muestras del TSIL [bsmim]HSO₄

Indicador empleado: *p*-nitroanilina ($5 \times 10^{-5} \text{M}$)

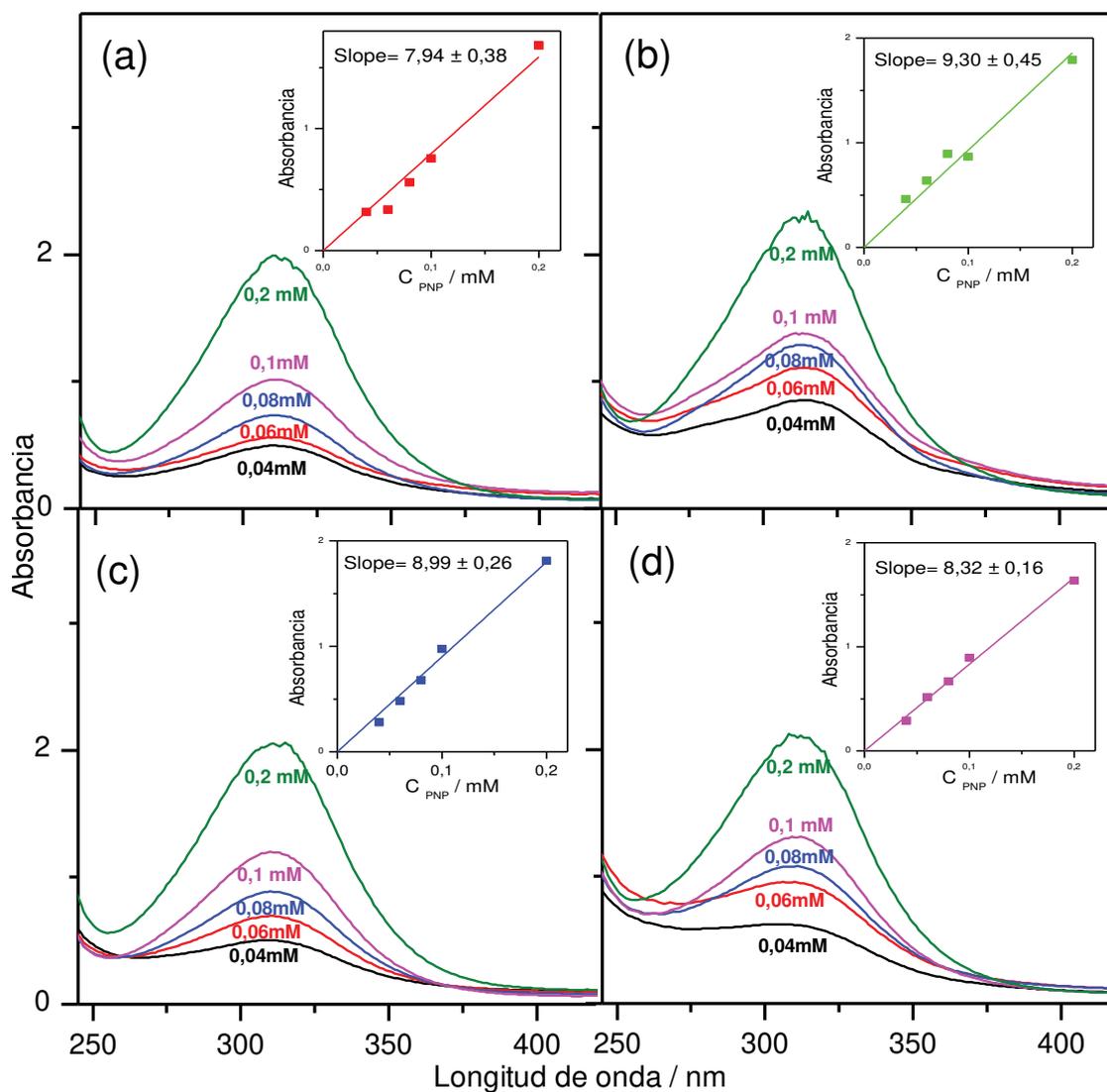


Espectros UV-vis del seguimiento de purificación del TSIL [bsmim]HSO₄.

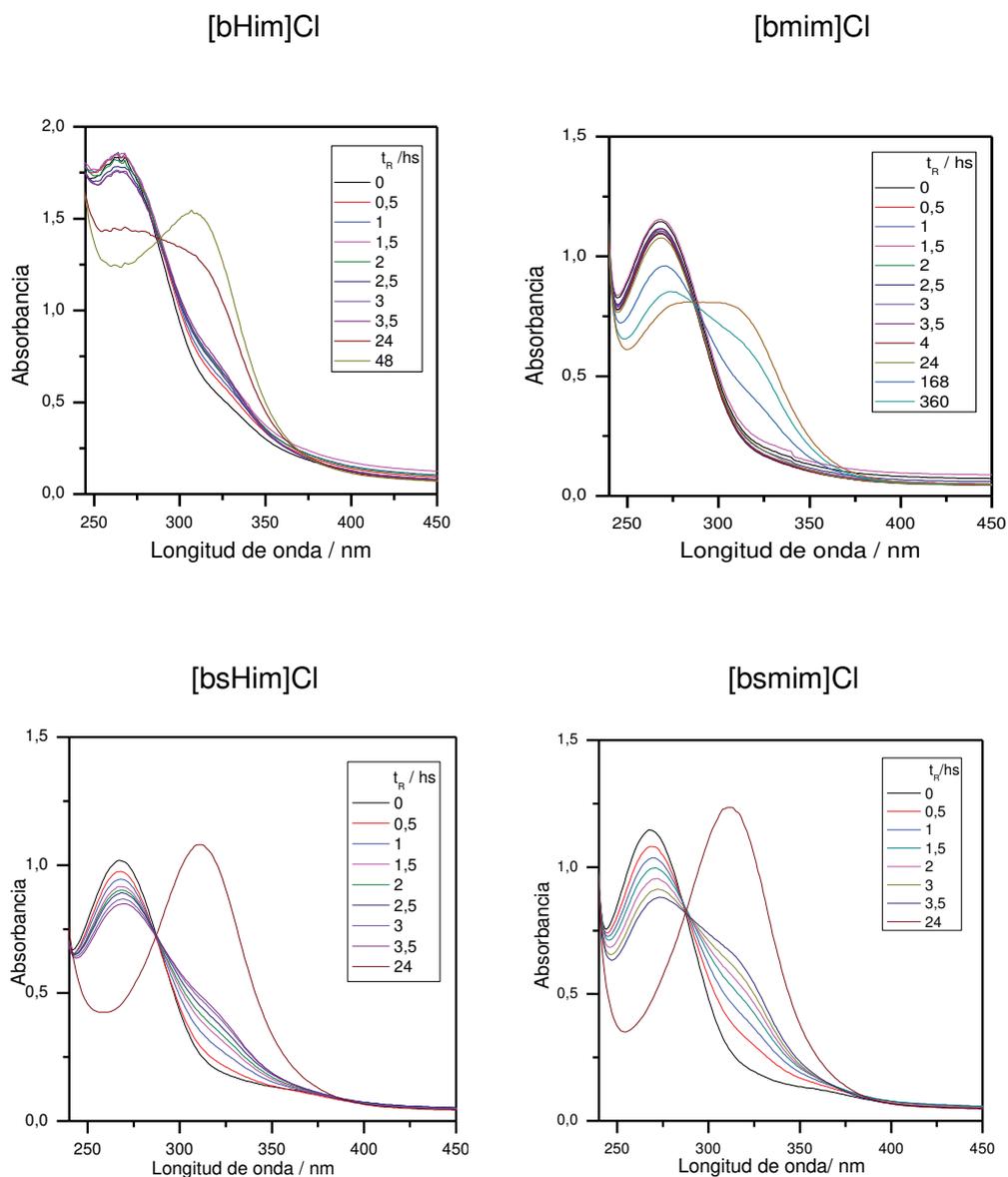
Como se puede observar en el gráfico, se registraron los espectros del TSIL [bsmim]HSO₄ utilizando el indicador *p*-nitroanilina en las mismas muestras que se analizaron por voltametría cíclica. Como se puede observar, a medida que aumenta la cantidad de H₂SO₄ libre en el TSIL disminuye la absorbancia del indicador.

Reacción de transesterificación

Curva de calibrado para HCl



Curvas de calibrado para el set de TSILs /LIs con contraión cloruro. a) [bmim]Cl, b) [bHim]Cl, c) [bsmim]Cl y d) [bsHim]Cl.

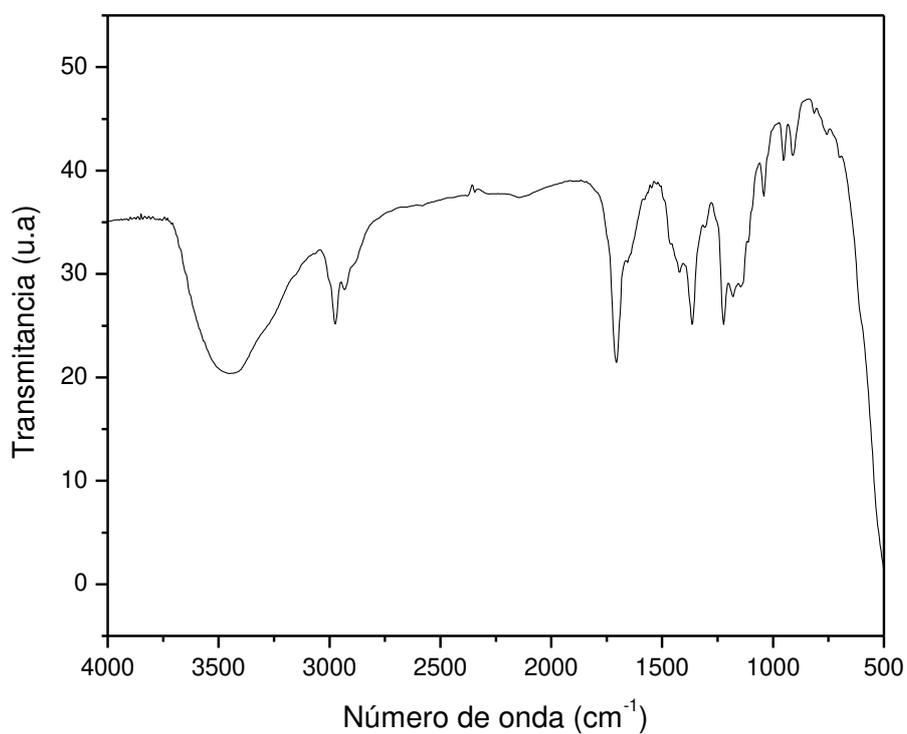


Espetros UV-vis del medio de reacción para la transesterificación de PNFA con MeOH a 25 °C en presencia del set de TSILs/ LIs con contraión cloruro.

Espectros de FT-IR de los productos obtenidos en los sistemas reactivos (Capítulo V)**Reacción de síntesis de Benzoxantonas**

R= benzaldehído

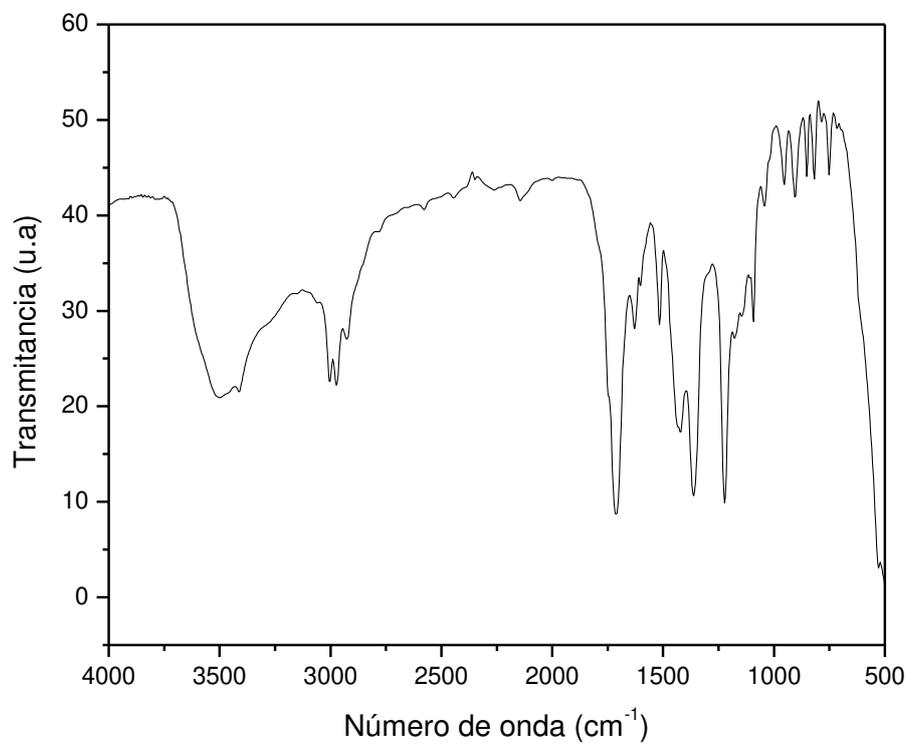
Producto: 14-fenil-14H-dibenzo[a,j]xantonas



IR (ν , cm^{-1}): 3042-3003 ($\text{CH}_2\text{-H}$); 1659, 1576 y 1547 ($\text{C}=\text{C}$); 1464-1420 ($\text{CH}_2\text{-H}$); 1111 y 1041 (C-O-C).

R= *p*-nitro benzaldehído

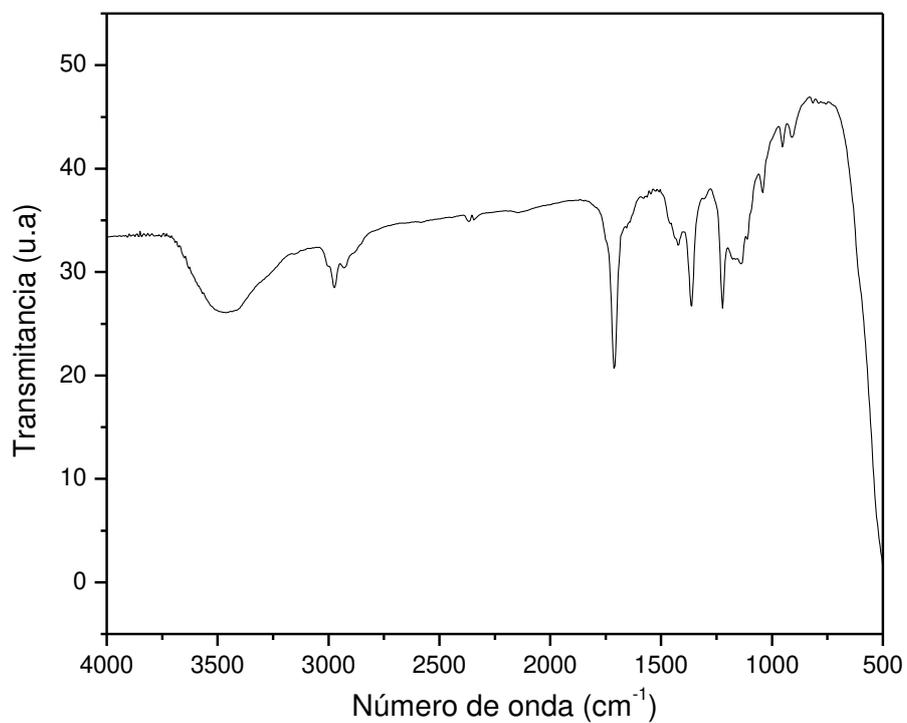
Producto: 14-(4-nitrofenil)-14H-dibenzo[a,j]xantonas



IR (ν , cm^{-1}): 3092-3065 ($\text{CH}_2\text{-H}$); 1628 y 1602 ($\text{C}=\text{C}$); 1516 ($\text{N}=\text{O}$); 1434-1420 ($\text{CH}_2\text{-H}$); 1222 (C-N); 1143 y 1092 (C-O-C).

R= N,N di metil amino benzaldehído

Producto: 4-(14H-dibenzo[a,j]xanton-14-yl)-N,N-dimetilanilina

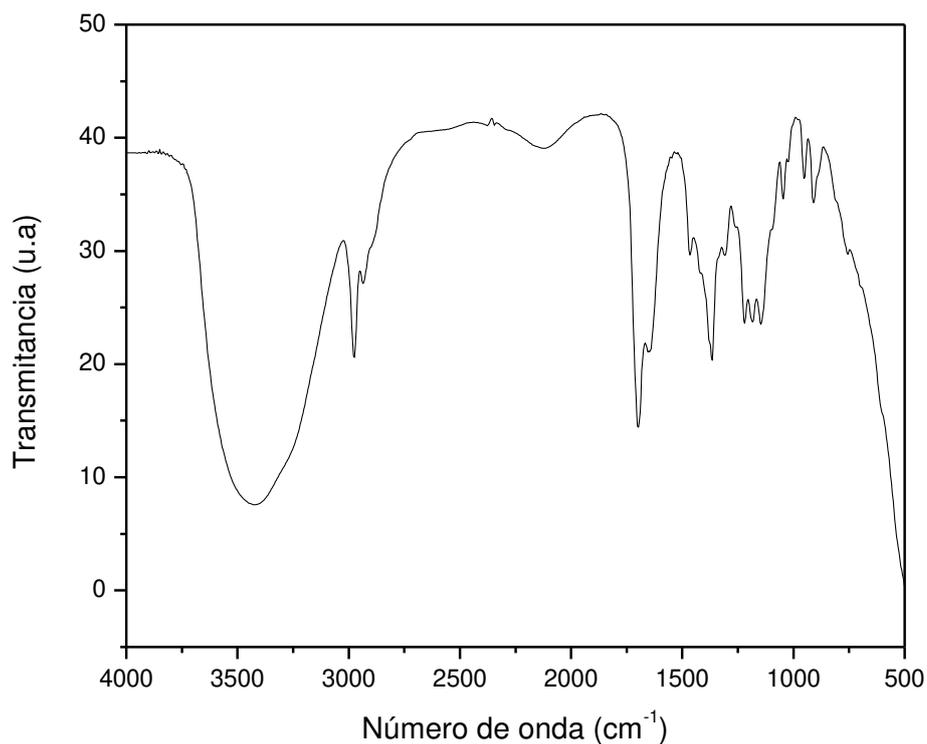


IR (ν , cm^{-1}): 3481 (N-H); 3035-3002 ($\text{CH}_2\text{-H}$); 1655 y 1639 ($\text{C}=\text{C}$); 1437-1421 ($\text{CH}_2\text{-H}$); 1222 (C-N) 1111 (C-O-C).

Reacción de síntesis de Biginelli

R= benzaldehído

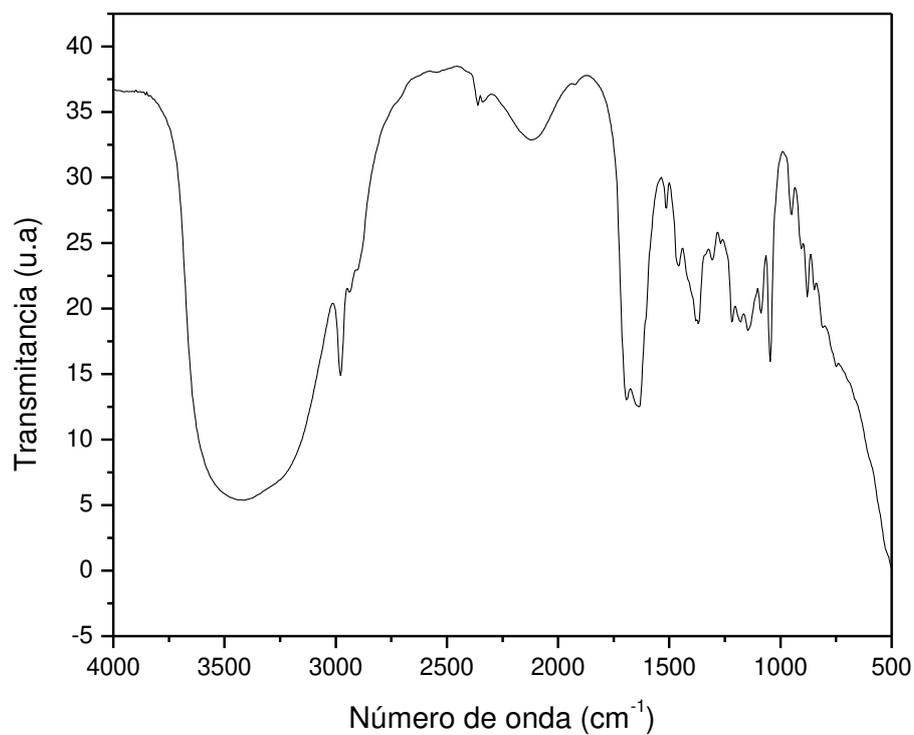
Producto: 5-acetil-6-metil-4-nitrofenil-3,4-dihidropirimidin-2(1H)-ona



IR (ν , cm^{-1}): 3426 (N-H); 1698 (C=O); 1651 (C=C); 1504-1466 (CH_2 -H); 1221, 1183 y 1146 (C-N).

R= *p*-nitro benzaldehído

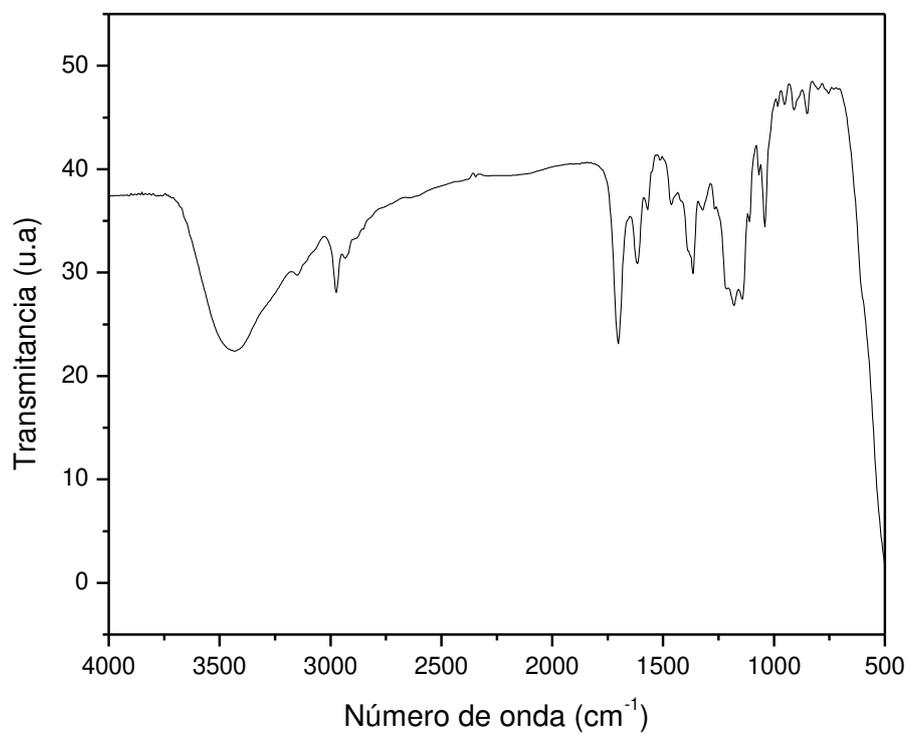
Producto: 5-acetil-6-metil-4-nitrofenil-3,4-dihidropirimidin-2(1H)-ona



IR (ν , cm⁻¹): 3439 (N-H); 1692 (C=O); 1637 (C=C); 1514 (N=O); 1269 y 1218 (C-N)

Reacción de Pechmann

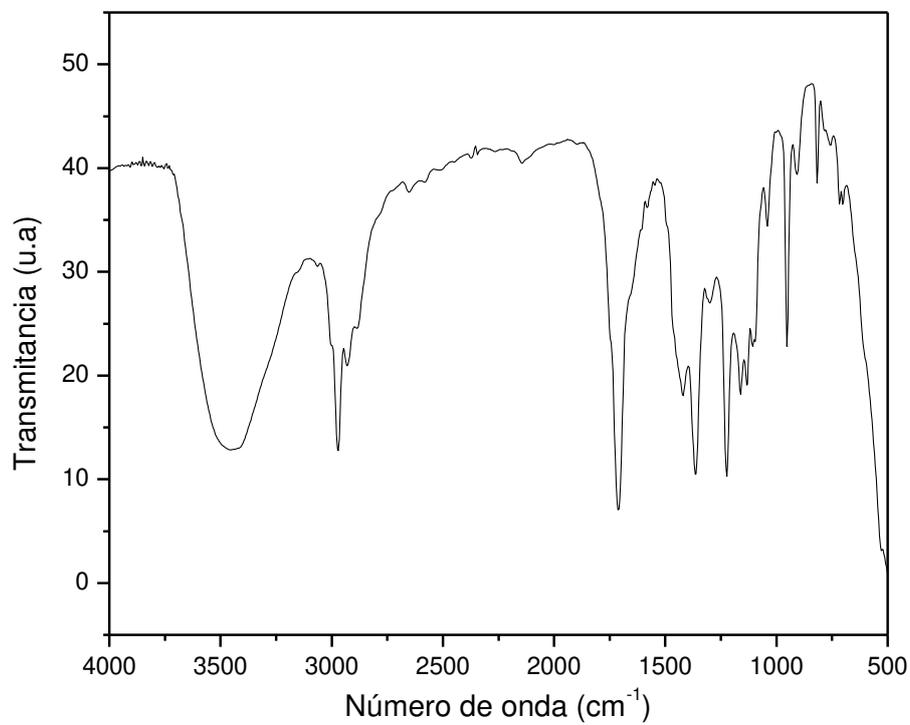
Producto: 7- hidroximetil-4-metilcumarina



IR (ν , cm^{-1}): 3400 (O-H); 3150-3031 ($\text{CH}_2\text{-H}$); 2929 ($\text{Csp}^3\text{-H}$); 1702 (C=O); 1616 (C=C); 1571-1549 ($\text{CH}_2\text{-H}$); 1218 y 1179 (C-O-C).

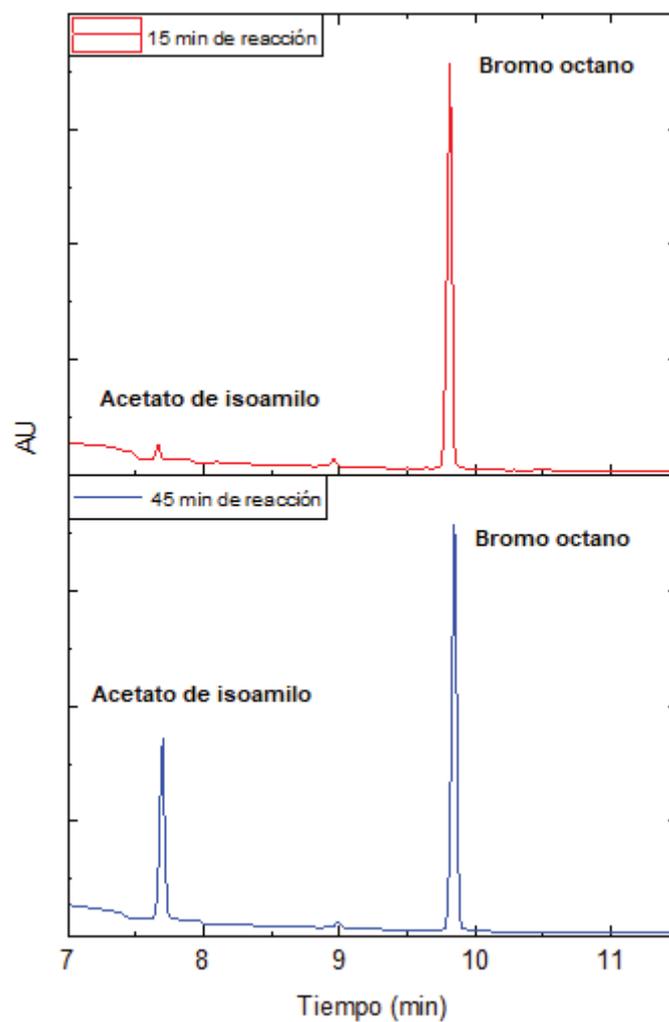
Reacción de Síntesis de Claisen-Schmidt

Producto: (E)-4-fenil-3-buten-2-ona E)-bencilacetona



IR (ν , cm^{-1}): 3064-2969 ($\text{CH}_2\text{-H}$); 2929 ($\text{Csp}^3\text{-H}$); 1713 (C=O); 1605 (C=C); 1582 ($\text{CH}_2\text{-H}$).

Ejemplo de cromatograma del acetato de isoamilo en la reacción de esterificación con [bsmim]HSO₄



Espectros FT-IR a modo comparativo correspondientes a cada set de TSIL/LI puro, LI-silice y silice pura (Capítulo VI)

