



**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 Posgrado Académico de:*  
*Doctora en Química*

**En el campo de Fisicoquímica Orgánica**

**Título de la Tesis:**

***“Líquidos Iónicos: Caracterización de sus mezclas binarias con solventes moleculares/agua. Análisis de los efectos de solvatación sobre procesos solvatocrómicos y cinéticos. Aplicaciones sintéticas”.***

**Institución:**

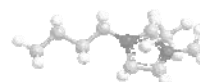
**Departamento de Química. Área Química Orgánica**  
**Facultad de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Litoral**

**Miembros del Jurado:**

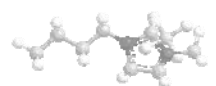
**Dr. Alejandro Granados**  
**Dra. Mariana A. Fernández**  
**Dr. José Luis Fernández**

**Tesista: Lic. María Virginia Bravo**  
**Director: Prof. Ingeniero Pedro Mancini**  
**Co Director: Dra. Claudia G. Adam**

**Año de Presentación: 2015**



*A mis padres, a Antonio  
y a mis hermanos...*

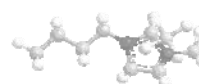


## *Agradecimientos*

*A todas aquellas personas que, de alguna forma, son parte de la culminación de esta tesis.*

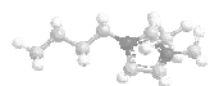
*Mis sinceros agradecimientos están dirigidos en primer lugar al Profesor Ingeniero Pedro Mancini por hacer posible la realización de mi tesis en el área de fisicoquímica orgánica y haberme dirigido en dicho trabajo. A la Dra. Claudia Adam por haberme codirigido y orientado en el desarrollo de este trabajo, por haber confiado en mí y apoyarme desde el principio, por su enseñanza y sus constantes consejos tanto profesionales como personales. A Antonio por su cariño, contención y comprensión. A mi familia por alentarme y acompañarme en esta etapa, principalmente a mi madre por motivarme y por brindarme su apoyo incondicional. A mis compañeros del laboratorio y de docencia, por su compañerismo y su ayuda. A mis amigas y amigos por estar siempre presentes...*

*A la Facultad de Ingeniería Química - Universidad Nacional del Litoral y a sus autoridades, por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo.*



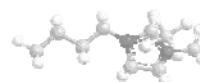
*En la vida no hay cosas que temer  
sólo hay cosas que comprender.*

*Marie Curie*



## Índice

	Pág.
Glosario de Abreviaturas.....	1
Glosario de Símbolos.....	2
Resumen.....	3
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>4</b>
I.I. El Solvente.....	5
I.II. Solventes de Diseño: Mezclas Binarias de Solventes.....	7
I.III. Caracterización Microscópica de los Solventes.....	8
I.III.1. Solvatocromismo y Compuestos Solvatocrómicos.....	8
I.III.2. Parámetros empíricos de Polaridad del Solvente. Medidas espectroscópicas.....	9
I.III.3. Relaciones Lineales de Energía Libre.....	15
I.IV. Solventes Neotéricos: Líquidos Iónicos.....	17
I.IV.1. Líquidos Iónicos Surfactantes.....	20
I.V. Conducta de los Líquidos Iónicos en procesos reactivos.....	22
<b>CAPÍTULO II. OBJETIVOS.....</b>	<b>25</b>
II.I. Objetivo General.....	25
II.II. Objetivos Específicos.....	25
<b>CAPÍTULO III. METODOLOGÍA Y MODELOS.....</b>	<b>27</b>
III.I. Espectroscopía Ultravioleta y Visible.....	27
III.I.1. Parámetros Solvatocrómicos.....	27
III.I.2. Determinación de la Constante de Acidez de los LIs. Método del Indicador.....	28
III.II. Espectroscopía de Fluorescencia.....	32
III.III. Espectroscopía de Infrarrojo.....	33
III.IV. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.....	33
III.V. Conductividad.....	37
III.VI. Aplicación de Modelos.....	37
III.VI.1. Modelo de Deconvolución.....	37
III.VI.2. Modelo de Solvatación.....	38
III.VI.3. Modelo de Correlación de parámetros solvatocrómicos. Ecuación de Redlich - Kister.....	39
III.VI.4. Modelo Cinético.....	40
III.VI.4.1. Modelo de Pseudofases.....	42



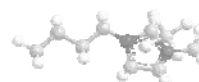
III.VII.	Reacción de Aminólisis.....	44
III.VIII.	Reacción a diferentes escalas. Nitratos de Alquilamonio.....	45

## **CAPÍTULO IV. CARACTERIZACIÓN DE SOLVENTES CONTENIENDO LÍQUIDOS IÓNICOS..... 46**

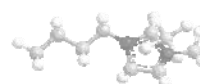
IV.I.	Introducción.....	46
IV.II.	Caracterización Físicoquímica de mezclas binarias de solventes integradas por LIs.....	46
IV.II.1.	Análisis del comportamiento de microsensores de polaridad en sistemas de solventes compuestos por distintos LIs.....	46
IV.II.1.1.	Mezclas binarias que incluyen un LI Imidazólicos y solventes moleculares apróticos y próticos.....	46
IV.II.1.2.	LIs Imidazólicos. Mezclas binarias del tipo (Alcoholes + LI).....	53
IV.II.1.3.	LIs Imidazólicos. Mezclas binarias del tipo (W + LI).....	68
IV.II.1.3.1.	Respuesta Solvatocrómica: Sistemas acuosos del tipo (W + [C <sub>4</sub> mim][Br]/[BF <sub>4</sub> ]).....	69
IV.II.1.3.2.	Respuesta Solvatocrómica: Sistemas acuosos del tipo (W+[C <sub>8-12</sub> mim][Br]/[BF <sub>4</sub> ]).....	81
IV.II.1.4.	LIs Alquilamónicos y sus Mezclas Binarias.....	89
IV.II.1.4.1.	Nitratos de Alquilamonio. Mezclas binarias del tipo (SM + LI).....	92
IV.II.1.4.2.	Nitratos de Alquilamonio. Mezclas binarias del tipo (W + LI).....	97
IV.II.1.4.3.	Acetatos de Alquilamonio. Mezclas binarias del tipo (SM+LI).....	98
IV.II.1.4.4.	Acetatos de Alquilamonio. Mezclas binarias del tipo (W+LI).....	101
IV.III.	Determinación de la Constante de Acidez de los LIs.....	111
IV.III.1.	LIs Imidazólicos.....	112
IV.III.2.	LIs Alquilamónicos.....	115
IV.IV.	Estudio de difusión y acidez en sistemas acuosos de LIs Imidazólicos por Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.....	119
IV.IV.1.	Determinación de la CMC de los LIs Imidazólicos.....	119
IV.IV.2.	Acidez de LIs Imidazólicos en sistemas acuosos.....	120

## **CAPÍTULO V. LÍQUIDOS IÓNICOS Y SISTEMAS REACCIONANTES..... 122**

V.I.	Introducción.....	122
V.I.1.	Reacción de Hidrólisis del cloruro de p-metoxibencensulfonilo (CMBS). Empleo de sistemas binarios del tipo (W + LIs Imidazólicos). Determinaciones Cinéticas.....	122
V.I.1.1.	Empleo de mezclas binarias del tipo (W + [C <sub>4</sub> mim][Br]/[BF <sub>4</sub> ]).....	123
V.I.1.2.	Sistemas micelares. Empleo de mezclas binarias del tipo (W + [C <sub>8-12</sub> mim][Br] / [C <sub>12</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]).....	124
V.I.1.2.1.	Determinación de las Constantes del Modelo de Pseudofases en los Sistemas Micelares.....	130

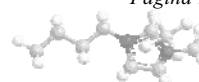


V.I.2.	Relaciones Lineales de Energía Libre. Correlación entre el Proceso Solvatocrómico y la Reactividad.....	132
V.I.2.1.	Mezclas binarias del tipo (W + [C <sub>4</sub> mim][Br]/[BF <sub>4</sub> ]).....	132
V.I.2.2.	Sistemas micelares. Mezclas binarias del tipo (W + [C <sub>8-12</sub> mim][Br]/[C <sub>12</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]).....	134
V.II.	Aplicación de LIPs en Síntesis Orgánica.....	135
V.II.1.	Aminólisis de esteres.....	135
V.II.1.1.	Acetatos de Alquilamonio. Mezclas binarias.....	135
V.II.1.1.1.	Sistema de solvente del tipo (AcOpyrr + MeOH).....	136
V.II.1.1.2.	Sistema de solvente del tipo (AcOpyrr + DMSO).....	138
V.II.1.2.	Nitratos de Alquilamonio.....	140
V.II.1.2.1.	Reacción de Aminólisis a microescala.....	140
V.II.1.2.2.	Reacción de Aminólisis a macroescala.....	141
V.II.1.2.2.1.	Cuantificación del producto de Aminólisis a macroescala.....	142
<b>CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES GENERALES.....</b>		<b>147</b>
<b>CAPÍTULO VII. REACTIVOS Y MATERIALES.....</b>		<b>150</b>
VII.I.	Solventes.....	150
VII.II.	Reactivos.....	150
VII.III.	Síntesis de LIs.....	152
VII.III.1.	LIs de base Imidazólica.....	152
VII.III.2.	LIs de base Alquilamonio.....	153
VII.IV.	Síntesis de N-Acpyrr Patrón.....	155
VII.V.	Síntesis de AcOMe.....	155
Anexo.....		156
Bibliografía.....		199



## Glosario de Abreviaturas

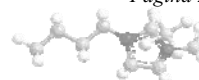
Abreviatura	Significado
Abs	Absorbancia
AcOMe	Acetato de Metilo
N-Acpyrr	N-Acetilpirrolidina
AEH	Aceptor de Enlace Hidrógeno
AcN	Acetonitrilo
APE	Aceptor de Pares de Electrones
BTTA	Bromuro de <i>n</i> -cetiltrimetilamonio
CAC	Concentración de Agregación Crítica
CI	Complejo Intersolvente
CMBS	Cloruro de <i>p</i> -metoxibencensulfonilo
CMC	Concentración Micelar Crítica
[C <sub><i>n</i></sub> mim] <sup>+</sup>	Catión 1-alkil-3-metilimidazolio
[C <sub><i>n</i></sub> mim][X]	Líquidos Iónicos Imidazólicos
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ] / [PF <sub>6</sub> ] / [Cl] / [Br]	Tetrafluoroborato / Hexafluorofosfato / Cloruro/ Bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio
[C <sub>8</sub> mim][Br] / [BF <sub>4</sub> ]	Bromuro / Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio
[C <sub>10</sub> mim][Br] / [BF <sub>4</sub> ]	Bromuro / Tetrafluoroborato de 1-decil-3-metilimidazolio
[C <sub>12</sub> mim][Br] / [BF <sub>4</sub> ]	Bromuro / Tetrafluoroborato de 1-dodecil-3-metilimidazolio
DEH	Dador de Enlace Hidrógeno
DMSO	Dimetilsulfóxido
[D <sub><i>n</i></sub> ]	Concentración de surfactante micelado
DPE	Dador de Pares de Electrones
DSS	Dodecil sulfato de sodio
AcOEt	Acetato de Etilo
EtOEtOH	Etoxi-etanol
EtOH	Etanol
IR	Infrarrojo
KAT	Aproximación multiparamétrica propuesta por Kamlet, Abboud y Taft
[LI]	Concentración de Líquido Iónico
LIA	Líquido Iónico Aprótico
LIP	Líquido Iónico Prótico
LIs	Líquidos Iónicos
MeOH	Metanol
N / AcODEA	Nitrato / Acetato de Dietilamonio
N / AcOEA	Nitrato / Acetato de Etilamonio
N / AcOpyrr	Nitrato / Acetato de pirrolidinio
N / AcOTBA	Nitrato / Acetato de Tributilamonio
NPs	Nanopartículas
[NR <sub>3</sub> H][X]	Líquidos Iónicos Alquilamónicos
PNF	<i>p</i> -nitrofenol
PNFAc	<i>p</i> -nitrofenilacetato
1-POH	1-Propanol
2-POH	2-Propanol
RLEL	Relaciones Lineales de Energía Libre
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
[S]	Concentración de Surfactante
SM	Solvente Molecular
TMS	Tetrametilsilano
TFA	Ácido Trifluoroacético
Vis	Visible
UV	Ultravioleta
W	Agua
x <sub>LI</sub>	Fracción Molar de Líquido Iónico



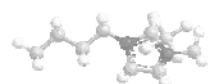


## Glosario de Símbolos.

Símbolos	Significado
$\alpha$	Parámetro empírico descriptor de la acidez del solvente
$\alpha_m$	Grado de disociación micelar
$\text{AcO}^-$	Acetato
$\beta$	Parámetro empírico descriptor de la Basicidad del medio
$\beta_m$	Grado de asociación micelar
$\text{Br}^-$	Bromuro
$\text{BF}_4^-$	Tetrafluoroborato
$\text{Cl}^-$	Cloruro
$\delta_p$	Polarizabilidad
$\delta$	Corrimiento químico
$\Delta$	Retraso 1
$D_T$	Coefficiente de Difusión
$E_T(30)$	Parámetro empírico descriptor de la dipolaridad / polarizabilidad y acidez del solvente
$\varepsilon$	Absortividad Molar
$\varepsilon$	Constante Dieléctrica
$\delta$	Retraso 2
$f$	Parámetro de solvatación preferencial
$Y$	Propiedad solvatocrómica calculada
$K_a$	Constante de Acidez
$K_{eq}$	Constante de Equilibrio Aparente
$K_s^m$	Constante de Asociación o Distribución
$k_{obs}$	Constante de velocidad observada
$k_{obs}^{CMC}$	Constante de velocidad observada a la concentración micelar crítica
$k_{obs}^{[L]>CMC}$	Constante de velocidad de hidrólisis observada a la Concentración de Líquido Iónico mayores a la Concentración micelar crítica
$k_w$	Constante de velocidad de hidrólisis de primer orden en la pseudofase acuosa
$k_m$	Constante de velocidad de hidrólisis de primer orden en la pseudofase micelar
$k$	Constante de proporcionalidad
$K$	Conductividad
$\lambda$	Longitud de onda
$\tilde{\nu}$	Número de onda
$N_{agg}$	Número de Agregación
$\text{NO}_3^-$	Nitrato
MPD	Desviación media porcentual
$\eta$	Índice de Refracción
$\text{PF}_6^-$	Hexafluorofosfato
$\pi^*$	Parámetro empírico descriptor de la dipolaridad / polarizabilidad del medio
$R$	Coefficiente de correlación
SE	Error estándar de la estimada
SP	Parámetro solvatocrómico empírico
ssr	Suma de cuadrados de la regresión
$\sigma$	Desviación Estándar
$\mu$	Momento Dipolar



# RESUMEN



## RESUMEN

En la presente tesis se aborda un tema de particular interés en el estudio de los Líquidos iónicos, sus propiedades fisicoquímicas y microscópicas moleculares, como así también las de sus mezclas binarias con solventes moleculares y agua.

Los líquidos iónicos surgen como una alternativa a los solventes moleculares pero su participación por lejos deja de ser pasiva. Algunos autores hablan del efecto del líquido iónico en su conjunto, por lo que a la hora de seleccionar un sistema se hace necesario conocer acabadamente su comportamiento.

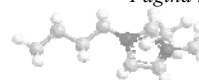
En definitiva, se pretende desarrollar sistemas de solventes a partir de la selección de las propiedades microscópicas moleculares más relevantes en los sistemas formados por líquidos iónicos con solventes moleculares / agua, denominándolos "*Nuevos Solventes de diseño*".

En este sentido, se varió sistemáticamente el solvente molecular según sus características donoras y/oceptoras de enlace hidrógeno, y teniendo en cuenta además la posibilidad que presentan estos líquidos iónicos de formar soluciones homogéneas hasta microheterogéneas, incluyendo sistemas organizados como son los micelares.

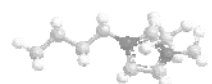
De acuerdo a la propiedad microscópica más relevante que caracteriza al solvente diseñado, los mismos fueron aplicados a distintos sistemas reactivos de manera de manifestar esta propiedad con claridad en dicho proceso. Se analizó la influencia de la mayor ó menor acidez de esta clase de solventes (próticos ó apróticos) sobre el desarrollo de una reacción modelo, especialmente si la catálisis fue relevante en el proceso. Para ello se seleccionaron sistemas reactivos, tales como reacciones de hidrólisis y aminólisis, discutiendo en cada caso el tipo de productos observados, los rendimientos, y tiempos de reacción, evaluando los resultados con relación a las mismas reacciones desarrolladas en condiciones convencionales.

En definitiva, y en base a procesos químicos de referencia, la tesis procuró alcanzar en términos de objetivo general, definiciones concretas sobre "propiedad de un solvente" desde las perspectivas y potencialidades de su empleo, incorporando a la discusión la comparación de las propiedades de los solventes moleculares y aquellas de los Líquidos iónicos, lo cual debería contribuir a una mejor selección del solvente, incluyendo la preservación del medio ambiente.

Por otro lado, fue analizada y/o corroborada exhaustivamente el tipo de participación de los solventes iónicos en los procesos fisicoquímicos en solución desarrollados, analizando la estabilidad de los líquidos iónicos bajo diferentes condiciones de reacción, constantes de acidez, organización en solución, etc.



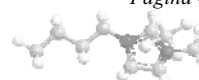
# CAPÍTULO I



## **CAPÍTULO I**

### **INTRODUCCIÓN**

En este Capítulo se realiza una presentación general de los solventes, indicando principalmente su importancia en los procesos químicos y utilizando sus principales características se detalla una clasificación de los mismos. Además, se hace referencia a los métodos usuales para la caracterización microscópica de los solventes. Complementariamente, se consideran los solventes mezclas (solventes de diseño), y en forma particular el fenómeno de la solvatación preferencial. A su turno, son presentados los solventes neotéricos mostrando en general sus principales propiedades y la manera en las que se las determina. Finalmente se detalla la participación de los solventes analizados en distintos procesos reactivos.



## I.I. El Solvente

Es conocida la notable influencia del solvente en los procesos físicos y químicos, por ejemplo velocidad y mecanismos de reacción, selectividad, equilibrio químico, posición e intensidad de las bandas de absorción espectral, separaciones cromatográficas líquidas, etc. En las últimas décadas las investigaciones de los procesos químicos en solución han sido objeto de preferencial atención. Estos estudios dejan en claro que los efectos del solvente sobre la reactividad y aun sobre los mecanismos de reacción, son importantes y por lejos dejan de ser pasivos.

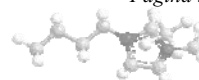
De acuerdo a las diferentes características estructurales y a las propiedades microscópicas que presentan los solventes orgánicos moleculares y el agua (W), se los puede clasificar en forma general como Solventes Próticos y Solventes Apróticos. En este sentido es frecuente hacer referencia a los solventes aceptores y dadores de enlace hidrogeno (AEH) (DEH), respectivamente. Como ejemplo, pueden citarse los siguientes tipos:

- Solvente aprótico AEH: acetato de etilo (AcOEt), ciclohexanona (CHE), acetona (AC), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF).
- Solvente aprótico DEH: cloroformo (CLF), diclorometano (DCM). (estos solventes son considerados pseudodonores de enlace hidrógeno)
- Solvente aprótico AEH / DEH: acetonitrilo (AcN), nitrometano (NM).
- Solvente prótico DEH/AEH: metanol (MeOH), agua.

En los primeros estudios realizados sobre los procesos físicos y químicos en solución se intentó explicar el efecto del solvente, sus interacciones con los solutos y su influencia en los procesos reactivos, a partir de los parámetros físicos surgidos de los modelos electrostáticos simples, tales como la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ), el momento dipolar permanente ( $\mu$ ) y el índice de refracción ( $n$ ), o mediante funciones de ellos. Esta interpretación consideraba al medio como un continuo, con la consecuente minimización de las interacciones microscópicas que se establecen entre las moléculas del solvente y entre éstas y los distintos solutos, todas las cuales afectan sustancialmente el desarrollo del proceso.

La presencia de las interacciones a nivel microscópico molecular posibilita pensar en un medio discontinuo y estructurado formado por moléculas individuales de solvente, capaces de producir interacciones mutuas (solvente-solvente), todo lo cual modifica el efecto de la "polaridad" del medio sobre un proceso reactivo o sobre las propiedades físicas de un dado soluto.<sup>1</sup>

El concepto de "polaridad" se define como la capacidad total de solvatación por parte de un solvente, la cual depende de todas las interacciones intermoleculares posibles,



específicas y no específicas, entre iones o moléculas del soluto y las moléculas del solvente, excluyendo aquellas interacciones que producen alteraciones químicas en el soluto.

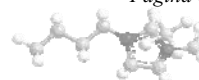
Dentro de las interacciones específicas se encuentran el enlace hidrógeno entre iones o moléculas: donador-aceptor de enlace hidrógeno, y donador-aceptor de par de electrones (DPE/APE).<sup>2-4</sup> En lo que respecta a las interacciones no específicas se observan las fuerzas puramente electrostáticas (ión/ión, ión/dipolo, dipolo/dipolo) y las de polarización (ión/molécula no polar, dipolo/molécula no polar, molécula no polar/molécula no polar).

La estructura de estos sistemas líquidos y concretamente su microestructura, resulta de especial interés con referencia al estudio de la formación de agregados moleculares originados por fuerzas intermoleculares no covalentes. Para ello se suelen emplear métodos físicos adecuados. Una forma de determinar las propiedades microscópicas moleculares es a partir del uso de indicadores solvatocrómicos como descriptores microscópicos, los que permiten evaluar las interacciones soluto-solvente que se producen en la microesfera de solvatación de los solutos en el medio estudiado.

La cuantificación de estas propiedades microscópicas a través de la determinación de parámetros empíricos tiene como objetivo describir los efectos de solvatación sobre los distintos tipos de solutos y los estados de transición, posibilitando así la predicción de los efectos del solvente en los procesos en solución. Esta cuantificación posibilita la elección de un solvente de manera tal que las propiedades y los efectos del mismo puedan ser aplicados en todo aquello que se desea resaltar en un proceso reactivo.

Para describir las propiedades más relevantes de un solvente es necesario tener en cuenta por lo menos tres parámetros independientes: la capacidad AEH, la habilidad DEH, y la dipolaridad / polarizabilidad. A ello suele agregarse la "rigidez" del solvente, una medida de la densidad de la energía cohesiva. Al uso tradicional de los indicadores solvatocrómicos para la determinación de estos parámetros, debe sumarse el empleo de las Relaciones Lineales de Energía de Solvatación (RLES) o Relaciones Cuantitativas Estructura/Reactividad, procesos que incluyen cinéticas y equilibrios de reacción junto al método de comparación solvatocrómica. Parece entonces posible relacionar los conceptos derivados del empleo de indicadores solvatocrómicos con los resultados cinéticos correspondientes a distintas reacciones, todo ello con el objeto de aportar a la dilucidación de los mecanismos de solvatación y así lograr un mejor conocimiento del efecto del medio.

En resumen, resulta atractivo comparar los sistemas de solventes seleccionados a partir de sus propiedades microscópicas moleculares más representativas con determinados procesos cinéticos con el fin de analizar los respectivos modelos de respuesta. En la dirección precedente, de éste tipo de procesos pueden resultar descriptores alternativos del efecto del medio, específicamente si se trata de procesos comparables.



## I.II. Solventes de Diseño: Mezclas Binarias de Solventes

Con el objeto de ampliar la disponibilidad y diversidad de los medios a utilizar en los diferentes procesos fisicoquímicos en solución, surge la necesidad de diseñar nuevos solventes -*Solventes de Diseño*-. En esta dirección una posibilidad compatible con los “*Solventes de Diseño*” se encuentra en el empleo de las “*Mezclas Binarias de Solventes*”. En principio y para su estudio estas mezclas se pueden dividir en dos grandes grupos, aquellas acuosas y las no acuosas. Originariamente se definió a los solventes tradicionales como solventes moleculares (SM), excepto el agua, la cual no es considerada un solvente molecular, aunque se observan controversias respecto a este punto. En la actualidad, se describen nuevos solventes, por ejemplo los solventes iónicos, ampliando el rango de solventes disponibles. En consecuencia resulta conveniente realizar una caracterización de estos sistemas.

Los componentes de las mezclas son solvente-activos formando especies asociadas a través de interacciones moleculares específicas, estos asociados moleculares son relevantes en el comportamiento de las mezclas. Dependiendo del tipo de solvente, se pueden formar distintas clases de mezclas como se detalla a continuación:

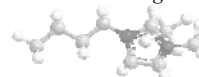
- Solvente AEH + Cosolvente DEH.
- Solvente AEH / DEH + Cosolvente DEH.
- Solvente AEH / DEH + Cosolvente AEH / DEH.

Frecuentemente las mezclas binarias presentan el fenómeno de solvatación preferencial. Este proceso resulta dependiente de la polaridad del medio, del número y tipo de moléculas (concentración) presentes en la zona cibotáctica del soluto. Debido a este fenómeno el estudio de las propiedades fisicoquímicas que dependen de las interacciones soluto-solvente es mucho más complejo en las mezclas binarias que en los solventes puros. Es decir, el soluto puede estar solvatado preferencialmente por uno de los solventes integrantes de la mezcla y complementariamente las interacciones solvente-solvente pueden afectar aquellas soluto-solvente.<sup>5</sup>

Las propiedades características de estos sistemas suelen determinarse de la misma manera que en el caso de los solventes puros, es decir, por medio de indicadores solvatocrómicos. Sin embargo la presencia de la solvatación preferencial complica el proceso de cálculo. Cuando la solvatación preferencial se manifiesta, la prueba química tiene en su zona cibotáctica\* (Región de una solución en la que el reordenamiento de las moléculas del disolvente está afectado por la presencia de la molécula de soluto)

---

\* Región de una solución en la que el reordenamiento de las moléculas del disolvente está afectado por la presencia de la molécula de soluto.





comparado con la masa del solvente, más de un solvente que del otro, y entonces la concentración de la microesfera puede variar de un indicador a otro. La presencia de la solvatación preferencial conduce a relaciones no lineales entre la propiedad solvatocrómica y la composición del solvente. Más aún determinados tipos de mezclas binarias suelen producir un efecto sinérgico sobre la propiedad solvatocrómica como consecuencia de la asociación de los solventes de la mezcla en una estructura común llamada “*complejo intersolvente*” (CI), cuyas propiedades no son intermedias respecto de las correspondientes a los solventes puros, lo cual se manifiesta en forma de desviaciones de la idealidad. El efecto sinérgico sobre los valores de los parámetros empíricos de polaridad significa que a algunas composiciones intermedias de la mezcla estos valores son mayores que aquellos medidos en los respectivos solventes puros parte de la mezcla. Este efecto fue interpretado en base a la posibilidad que presentan estos sistemas de formar complejos intersolventes vía enlace hidrogeno, los cuales resultan frecuentemente más polares que cualquiera de los solventes puros integrantes de la mezcla.

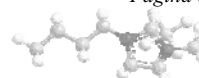
Este efecto sinérgico fue también observado en los valores de la constante de velocidad para ciertas reacciones de sustitución nucleofílica aromática ( $S_NAr$ ), a bajas concentraciones de amina y específicamente cuando participan del proceso aminas que ofrecen la posibilidad de catálisis básica.<sup>6</sup> En estos casos resulta interesante profundizar en la interpretación de los mecanismos de reacción, verificando la influencia del solvente en los equilibrios de basicidad.

### **I.III. Caracterización Microscópica de los Solventes.**

#### **I.III.1. Solvatocromismo y Compuestos Solvatocrómicos.**

El solvente ejerce su influencia sobre el espectro de absorción UV/Vis/IR-cercano de los compuestos químicos, pudiendo cambiar la posición, la intensidad y la forma de las bandas de absorción.<sup>7-9</sup> Este fenómeno fue llamado por Hantzschlater “*Solvatocromismo*”.<sup>10a</sup>

Generalmente se denomina “*solvatocromismo negativo*” al corrimiento hipsocrómico de la banda de absorción UV-Vis/IR-cercano con el incremento de la polaridad del solvente. En consecuencia, el correspondiente corrimiento batocrómico se designa “*solvatocromismo positivo*”. La solvatación diferente de los estados fundamental y excitado de la molécula que absorbe la luz (cromóforo) es la que origina el fenómeno. Si el incremento de la polaridad del solvente estabiliza mejor al estado fundamental que al estado excitado correspondiente, se produce un corrimiento negativo. Inversamente, si el que resulta mejor estabilizado es el estado excitado se observa un corrimiento positivo.



El fenómeno de solvatochromismo depende de la estructura química y de las propiedades físicas del cromóforo y de las moléculas de solvente, que también determinan la fuerza de las interacciones intermoleculares soluto-solvente en el estado fundamental y en el estado excitado. Generalmente, aquellas moléculas que cambian significativamente su momento dipolar permanente al pasar al estado excitado, presentan un fuerte solvatochromismo.<sup>10b,c</sup>

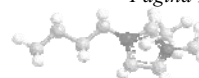
La búsqueda de una relación cuantitativa entre la influencia del solvente sobre el espectro UV-Vis/IR-cercano y sus parámetros físicos<sup>11a</sup> llevó a establecer numerosas relaciones cuantitativas entre la absorción de luz por parte de un soluto y las propiedades físicas de los solventes en los que se encuentra disuelto. Estas relaciones están basadas en los diferentes modelos de interacciones soluto-solvente.

Un compuesto resulta útil para establecer una escala de polaridad del solvente con origen espectroscópico, si cumple las siguientes características: ser un compuesto cristalino estable en solución, resultar soluble en la mayoría de los solventes, ser químicamente inerte en ellos, conducir a un gran corrimiento batocrómico o hipsocrómico con el aumento de la polaridad del solvente (mayor sensibilidad), presentar elevado coeficiente de extinción molar para poder trabajar en soluciones muy diluidas, y evitar las interacciones soluto-soluto dando lugar a diferentes tipos de asociaciones o agregaciones de la molécula prueba. Además, debe cumplir con la Ley de Beer Lambert en todos los solventes, presentar la banda de absorción en el espectro electromagnético preferentemente en la región del visible (o del infrarrojo cercano), y su estructura química debe posibilitar todas las interacciones (específicas y no específicas) soluto-solvente.<sup>11</sup>

### **I.III.2. Parámetros empíricos de Polaridad del Solvente. Medidas espectroscópicas.**

Muchos estudios han sido realizados para interpretar los efectos del solvente en términos del concepto de “polaridad”, la cual no puede ser descripta cuantitativamente por parámetros físicos que pueden emplearse como descriptores de la masa del solvente pero son incapaces de proveer una descripción correcta de la estructura del solvente alrededor del soluto en la esfera de solvatación. Es por ello que surgen los parámetros empíricos de “polaridad” debido a la necesidad de conocer los “efectos del solvente”.

Varias escalas de polaridad han sido desarrolladas sobre la base de una cuidadosa selección de reacciones químicas solvente dependientes. A su vez las absorciones en el espectro electromagnético pueden ser utilizadas como proceso modelo para registrar adecuadamente los efectos del medio. De este modo, una forma de estudiar el comportamiento de un líquido como solvente puede llevarse a cabo cuantificando sus

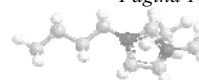


propiedades microscópicas más relevantes las cuales determinan cómo interactuará con distintos solutos.<sup>12</sup> Un método apropiado comprende el uso de indicadores solvatocrómicos en forma de moléculas prueba (sondas químicas) que reflejan las interacciones específicas y no específicas soluto-solvente sobre los corrimientos espectrales en la zona UV-Vis del espectro electromagnético ya que la energía de transición del indicador depende de la composición de la esfera de solvatación y de las propiedades del solvente, modificando las propiedades de la sonda a nivel molecular. En consecuencia, han sido propuestos diferentes parámetros empíricos con el fin de cuantificar estas propiedades. En la mayoría de los casos se emplea sólo un indicador para construir la respectiva escala.

Un ejemplo lo constituye la escala de polaridad  $E_T(30)$  que mide la dipolaridad / polarizabilidad del solvente, siendo también sensible a la acidez. Esta escala se define en función del máximo de absorción del espectro en el UV-Vis de la betaína de Dimroth-Reichardt, y es ampliamente utilizada.<sup>13-15</sup>

También han sido formuladas aproximaciones multiparamétricas que intentan resolver la influencia del solvente sobre un dado proceso fisicoquímico por medio de contribuciones separadas, asignables a las particulares características del solvente. Entre ellas, la más empleada es la propuesta por Kamlet, Abboud y Taft (KAT)<sup>16</sup> basada en el Método de Comparación Solvatocrómica, la cual asocia la dipolaridad y las capacidades donora y aceptora de enlace de hidrógeno con los parámetros  $\pi^*$ ,  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente. En base a ésta parametrización resulta posible construir relaciones lineales de energía de solvatación a partir de las cuales se intenta interpretar la influencia del solvente en los distintos procesos reactivos.<sup>6,17</sup> Esta escala es una de las más generalizadas, y se basa en el corrimiento del máximo de absorción  $\pi \rightarrow \pi^*$  de seis indicadores nitroaromáticos y de una benzofenona. En este caso la transición electrónica está relacionada a la transferencia de carga intramolecular, a través del sistema aromático, desde la porción donora de electrones (OMe, NR<sub>2</sub>, alquil) hacia la función aceptora (NO<sub>2</sub>, COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Una forma de evitar la inclusión de efectos soluto-solventes específicos como por ejemplo enlace hidrogeno, y anomalías espectrales como cambios en la forma de la banda espectral o de la estructura vibracional fina, consiste en seleccionar varios indicadores cuyos corrimientos solvatocrómicos se promedian.

La mayoría de las escalas empíricas de polaridad de los solventes se basaron en corrimientos solvatocrómicos originados en transiciones electrónicas de solutos de referencia con elevados momentos dipolares tanto en el estado fundamental como en el estado excitado. Sin embargo, Abe<sup>18</sup> presentó una escala basada en las transiciones electrónicas de solutos con momentos dipolares despreciables (o nulos) en ambos estados, como forma de cuantificar los efectos derivados principalmente de las interacciones dispersivas. En este caso, se utiliza como indicador al naftaleno. La banda de transición



electrónica en la región UV cercano del naftaleno es sensible al solvente. Los corrimientos de frecuencia inducidos por el solvente sobre esta banda, correlacionan con un alto grado de precisión con los efectos del medio sobre la banda del antraceno y con la longitud de onda ( $\lambda$ ) de máxima absorción del  $\beta$ -caroteno, posibilitando entonces que la escala  $\pi_2^*$  pueda ser extendida a un número considerable de solventes. Los valores de  $\pi_2^*$  correlacionan satisfactoriamente con el índice de refracción, cuya relación con los efectos del solvente originados en fuerzas dispersivas es bien conocido, lo cual aporta una segunda vía de estimación de ese parámetro a partir de una propiedad macroscópica de fácil determinación.<sup>19</sup>

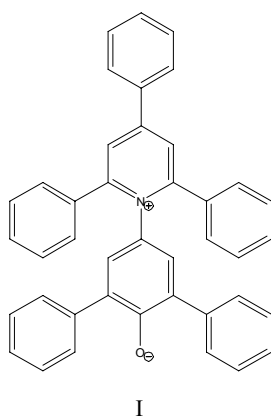
Los efectos de un solvente resultan influenciados por el tipo de soluto que contienen, el cual aumenta o minimiza, de acuerdo a su estructura, determinadas características del primero. Desde este punto de vista no parece posible lograr un grado de generalización muy significativo en términos de las propiedades de un solvente aplicables a cualquier proceso, situación que resulta todavía mucho más compleja al referirse a mezclas de solventes. En este contexto adquiere importancia la idea de agrupar a los solventes en base a los modelos de respuesta convergentes frente a distintos indicadores (solutos), lo cual podría ser de uso generalizado.<sup>20</sup>

El parámetro  $E_T(30)$  se determina a partir de la longitud de onda correspondiente al máximo de la banda de absorción UV-Vis de la betaína 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridinio)-1-fenolato (**Figura 1**) y se calcula aplicando la **Ecuación 1**:

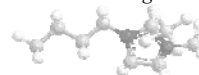
$$E_T(30)[\text{kcal mol}^{-1}] = h c \tilde{\nu} N = 2.859 \times 10^{-3} \times \tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz,  $N$  es el número de Avogadro y  $\tilde{\nu}$  es el número de onda en  $\text{cm}^{-1}$ .

Esta ecuación convierte la transición electrónica dentro de la sonda en la energía de transferencia de carga intramolecular correspondiente, indicada en kcal / mol.



**Figura 1:** Betaína 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-N-1-piridinio)-1-fenolato (I).



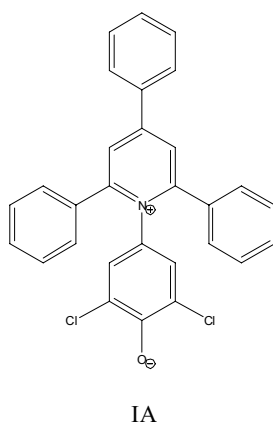
El parámetro  $E_T(30)$  es normalizado para ubicarlo en una escala adimensional entre 0 y 1, tomando como extremos de polaridad los valores de los parámetros en Tetrametilsilano (TMS) y en agua (W). El valor normalizado  $E_T^N$  dimensionalmente comparable con  $\pi^*$ ,  $\alpha$ , y  $\beta$ , se calcula según la **Ecuación 2**:

$$E_T^N = [E_T(30) - E_T(\text{TMS})] / E_T(\text{agua}) - E_T(\text{TMS}) = [E_T(30) - 30.7] / 32.4 \quad \text{Ecuación 2}$$

La betaína **I** presenta baja solubilidad en agua, consecuentemente se modificó la estructura de este sensor para obtener la betaína IA correspondiente al parámetro  $E_T(33)$ , el cual presenta mayor solubilidad en sistemas acuosos y en sistemas lipofílicos.

El parámetro  $E_T(33)$  se determina a partir de la longitud de onda correspondiente al máximo de la banda de absorción UV-Vis de la betaína 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-*N*-piridino)fenolato (**Figura 2**) y se calcula con la misma ecuación que para el  $E_T(30)$ . El valor de  $E_T^N$  puede estimarse empleando la ecuación precitada, incorporando el valor de  $E_T(33)$  correspondiente al agua como se indica en la **Ecuación 3**.

$$E_T^N = [E_T(33) - E_T(\text{TMS})] / E_T(\text{agua}) - E_T(\text{TMS}) = (E_T^N - 39.3) / (30.6) \quad \text{Ecuación 3}$$

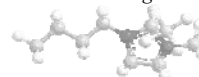


**Figura 2:** Betaína 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-*N*-1-piridino)fenolato (IA).

Por su parte en la parametrización propuesta por KAT se utilizan determinadas sondas para la determinación de los descriptores  $[\pi^*, \alpha \text{ y } \beta]$ , como así también los parámetros  $E_T(30)$  y  $E_T(33)$ .

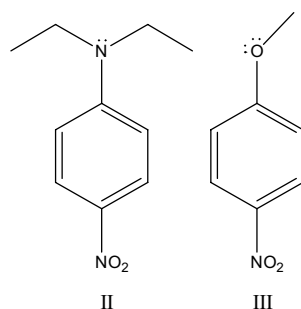
El parámetro  $\pi^*$  se calcula a partir de las longitudes de onda correspondientes a la absorción máxima de dos indicadores solvatocrómicos que se muestran en la **Figura 3**, y las ecuaciones siguientes:

Indicador: *N,N*-dietyl-4-nitroanilina  $\pi_{II}^* = 0.314[27.52 - \tilde{\nu}_{II}] \quad \text{Ecuación 4}$



Indicador: 4-nitroanisol

$$\pi_{III}^* = 0.427[34.12 - \tilde{\nu}_{III}] \quad \text{Ecuación 5}$$



**Figura 3:** a) *N,N*-dietil-4-nitroanilina (II) y b) 4-nitroanisol (III).

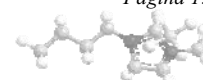
En este parámetro eventualmente se suma un término de corrección por polarizabilidad ( $\delta_p$ )<sup>21</sup>, el cual posee los siguientes valores: 0.00 para solventes alifáticos no clorados, 0.50 para los alifáticos clorados y 1.00 para los solventes aromáticos. Este término es variable y debe adicionarse si se correlacionan efectos del solvente donde la combinación de las interacciones de dipolaridad y polarizabilidad resulta significativamente diferente del proceso modelo.

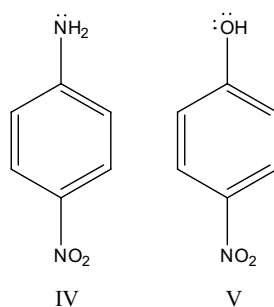
Adicionalmente, la estructura de la sonda clásica utilizada para medir el parámetro  $\pi_{II}^*$  ha sido modificada proponiendo como alternativa un indicador apto para sistemas micelares, la sonda solvatocrómica *N,N*-dibutil-4-nitroanilina (IIA) correspondiente al parámetro  $\pi_{IIA}^*$ .

El parámetro  $\alpha$  representa una medida de la habilidad del solvente como DEH. Por su parte el parámetro  $\beta$  indica la habilidad del solvente como AEH.<sup>22</sup> Este último se determina a partir de las diferencias en los corrimientos solvatocrómicos referidos a dos pares de pruebas homomórficas: 4-nitroanilina (IV) respecto de *N,N*-dietil-4-nitroanilina (II) y 4-nitrofenol (V) respecto de 4-nitroanisol (III). En la **Figura 4** se indican los indicadores IV y V. El cálculo se realiza a partir de las longitudes de onda correspondientes a la absorción máxima de acuerdo con las ecuaciones respectivas:

$$\text{Indicador: 4-nitroanilina} \quad \beta_{IV} = 0.358[31.10 - \tilde{\nu}_{IV}] - 1.125 \pi_{II}^* \quad \text{Ecuación 6}$$

$$\text{Indicador: 4-nitrofenol} \quad \beta_V = 0.346[35.045 - \tilde{\nu}_V] - 0.57 \pi_{III}^* - 0.12 \delta_p \quad \text{Ecuación 7}$$





**Figura 4:** a) 4-nitroanilina (IV) y b) 4-nitrofenol (V)

La aproximación introducida por KAT en 1976,<sup>16</sup> constituye una de las más exitosas para el tratamiento cuantitativo de los efectos del solvente y se basa como fuera ya indicado, en el Método de Comparación Solvatocrómica (MCS) (**Ecuación 8**),

$$\alpha = 0.0692 E_T(30) - 2.090 - 0.900 \pi^* - 0.147 \beta \quad \text{Ecuación 8}$$

Si se observa convergencia de los valores obtenidos para cada uno de los indicadores, los mismos para cuantificar los parámetros enunciados precedentemente se promedian. Ello representa la aplicación del método de comparación solvatocrómica.

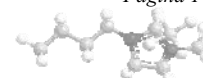
La expresión para el cálculo de  $\alpha$ , donde se emplea el parámetro  $E_T(33)$ , es la siguiente:

$$\alpha = 0.0694 E_T(33) - 2.713 - 1.004 \pi^* + 0.220 \delta_p \quad \text{Ecuación 9}$$

En general es posible postular indicadores complementarios a la escala anterior que puedan aportar información sobre un tipo de efecto particular del solvente, por ejemplo su polaridad, sin embargo en la mayoría de los casos también reflejan, aunque en menor medida, ciertos efectos específicos que deberán ser tenidos en cuenta. Como consecuencia de ello, es casi inevitable que al establecer una escala de polaridades se utilice un compuesto con características homomórficas que permita compensar la posible contribución de estos efectos espurios para lograr un parámetro puro del efecto en cuestión.

También merecen ser citados otros tratamientos múltiple-paramétricos, por ejemplo la ecuación de Fawcett y Krygowski,<sup>23</sup> la relación determinada por Swain,<sup>24</sup> la ecuación de Katrizky,<sup>25</sup> y también las ecuaciones de Koppel y Palm,<sup>26</sup> Abraham,<sup>27,28</sup> Carr,<sup>29</sup> Poole,<sup>30</sup> Fonrodona<sup>31</sup> y Snyder.<sup>32</sup>

Por su parte, J. Catalán utilizó para la caracterización global de los efectos del medio un tratamiento solvatocrómico análogo al de KAT en cuanto a que todos los parámetros involucrados son de naturaleza solvatocrómica. Este tratamiento complementa la escala de polaridad / polarizabilidad SPP<sup>33</sup> con las escalas de acidez SA y de basicidad SB. La escala



SB se basa en el solvatocromismo de la prueba 5-nitroindolina y su homomorfa *N*-metil-5-nitroindolina, y su rango comprende desde 0.00 para la fase gas a 1.00 en tetrametilguanidina.<sup>34</sup> La escala SA se evalúa a partir del solvatocromismo de la betaína *o*-tert-butilestilbazolio y su homomorfa *o,o'*-ditert-butilestilbazolio y sus valores van desde 0.00 para la fase gas a 0.40 para el etanol (EtOH).<sup>35</sup> La acidez de aquellos solventes más ácidos que el metanol (SA=0.60) se evalúan aplicando el método de comparación solvatocrómica<sup>16a</sup> a la prueba de referencia 3,6-dietil-1,2,4,5-tetrazina.<sup>33c</sup> Catalán atribuyó a estos indicadores una menor contaminación por efectos específicos que los introducidos por KAT.

Finalmente, la ecuación de Drago<sup>36</sup> incluye procesos de referencia dependientes del solvente, y también presenta ventajas en cuanto a la contaminación de las pruebas químicas por efectos específicos.

### I.III.3. Relaciones Lineales de Energía Libre.

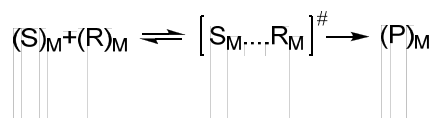
En la aplicación de escalas simples de polaridad se asume que la combinación de las interacciones soluto-solvente entre el soluto de referencia y el solvente es totalmente similar a las que tiene lugar entre dicho solvente y el sustrato bajo consideración. Evidentemente esta sobresimplificación impone serias limitaciones a las cuantificaciones del efecto del medio. Esto condujo al desarrollo de otras aproximaciones, las cuales combinan parámetros simples, cada uno de los cuales cuantifica un aspecto de la capacidad de solvatación global por parte del medio.

La complejidad del fenómeno de solvatación, causado por numerosas interacciones intermoleculares muy difícilmente queda reflejada por un único parámetro. Esta observación condujo a la introducción de modelos que cuantifican los distintos componentes del proceso de solvatación a través de la combinación de los valores de las propiedades individuales.

La combinación de parámetros empíricos, representativos de cada uno de los distintos mecanismos de interacción soluto-solvente lleva a establecer Relaciones Lineales de Energía Libre (RLEL) en la forma de ecuaciones múltiple-paramétricas, esto permite correlacionar los mecanismos de solvatación en procesos solvatocrómicos con un sistema reactivo, y de este modo interpretar la participación del solvente en diferentes procesos fisicoquímicos. Las RLEL involucran relaciones empíricas entre las velocidades de reacción o posiciones de equilibrio químico, que muestran similitudes dentro de las denominadas "series de reacciones".

Considerando una reacción química entre un sustrato S y un reactivo R en un medio M que conduce al producto P vía un complejo activado según el **Esquema 1**:





**Esquema 1**

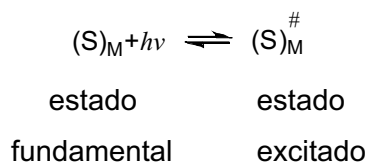
Pueden introducirse cambios en el **Esquema 1** que posibiliten establecer una serie de tres (3) reacciones,<sup>37,38</sup> de acuerdo a:

a) Cambiar el sustrato introduciendo diferentes sustituyentes, como por ejemplo, la ecuación de Hammett.<sup>39</sup>

b) Cambiar el reactivo, proceso equivalente a modificar el catalizador: ejemplos de este caso son las reacciones catalizadas por ácidos y bases, por ejemplo la ecuación de Bronsted y Pedersen que combina las fuerzas de los ácidos y las bases y su efectividad catalítica.<sup>40</sup>

c) Cambio del medio. Es el caso de las reacciones químicas dependientes del solvente que conducen a parámetros empíricos de polaridad, por ejemplo el parámetro Y de Winstein,<sup>41</sup> que deriva de un estudio cinético.

Una modificación al **Esquema 1** mediante la cual se reemplaza el reactivo R por fotones  $h\nu$  y el producto P por el sustrato S en un estado electrónicamente excitado, conduce a:



**Esquema 2**

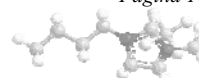
Se produce así una extensión de las RLEL desde las “serie de reacciones” a las llamadas “serie de absorciones”, la cual considera todas las regiones del espectro electromagnético (UV-Vis/IR-cercano, IR, etc.).

Para modificar los parámetros del **Esquema 2** se puede hacer uso de dos posibilidades:

a) Variar el sustrato introduciendo diferentes sustituyentes: de esta forma se obtiene una ecuación del tipo Hammett derivada espectroscópicamente, que relaciona el corrimiento del número de onda inducido por el sustituyente en sustratos convenientemente sustituidos, con la constante del sustituyente.<sup>42</sup>

b) Cambiar el medio. Si la posición de la banda espectral del sustrato es dependiente del solvente pueden establecerse escalas de polaridad del solvente derivadas espectroscópicamente.<sup>15,37</sup>

En principio, las escalas de polaridad del solvente derivadas de absorciones espectroscópicas y sus aplicaciones son ejemplos de RLEL.<sup>43,44</sup> Estas relaciones cuando involucran parámetros del solvente suelen denominarse RLES. Los parámetros de uso más



generalizado son los basados en absorciones de la luz en la región espectral UV-Vis/IR-cercano.

#### I.IV. Solventes Neotéricos: Líquidos Iónicos

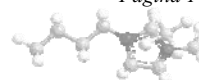
Muchos de los solventes de uso común, por ejemplo los hidrocarburos clorados, producen un impacto ambiental negativo, en consecuencia resulta de interés la búsqueda de opciones más satisfactorias.

La reciente incorporación de los solventes neotéricos, por ejemplo los Líquidos Iónicos (LIs), ha incrementado notablemente la extensión del rango de solventes disponibles para ser utilizados en procesos en solución. Estos solventes han sido propuestos como una alternativa al uso de los solventes moleculares, además de presentar soluciones válidas a los problemas ambientales (*green synthesis*).

En los últimos tiempos, algunos solventes orgánicos tradicionales se consideran parte del grupo de sustancias químicas peligrosas, fundamentalmente debido a su toxicidad y a cuestiones de seguridad, ya que son volátiles e inflamables. En la actualidad y como consecuencia de ello, los LIs constituyen una alternativa como solventes que presentan ciertas ventajas respecto a los solventes moleculares, por lo cual surge la necesidad de reemplazar potencialmente a algunos solventes convencionales por LIs. En lo que respecta a la parte operativa, se mejoran las condiciones de trabajo debido a que los LIs poseen muy baja presión de vapor, son reciclables, no son explosivos, poseen una razonable constante dieléctrica, alta conductividad iónica y un amplio rango de temperaturas de trabajo (desde  $-400^{\circ}\text{C}$  hasta  $2000^{\circ}\text{C}$ ). Otra de sus ventajas radica, en la posibilidad de reciclar el sistema catalizador-LI. Todo esto los convierte en una alternativa útil respecto a los solventes orgánicos tradicionales en el caso de ser utilizados en procesos catalíticos.

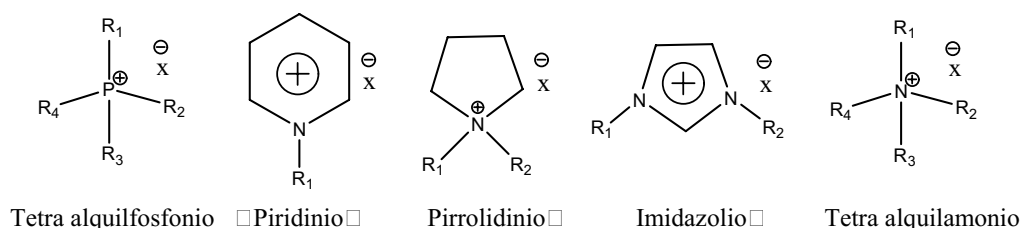
El interés sobre los LIs se ha incrementado notablemente durante la última década a medida que se profundizan sus diferentes aplicaciones, las cuales dependen de las características fisicoquímicas que presenten estas sales iónicas.

Los LIs son definidos como sales orgánicas compuestas sólo por iones: cationes orgánicos y aniones tanto inorgánicos como orgánicos. A partir de la combinación de los distintos aniones y cationes es posible obtener un gran número de nuevos LIs. Los descritos en la literatura contienen cationes del tipo amonio, sulfonio, fosfonio, imidazolio, piridinio, picolinio, pirrolidinio, triazolío, oxazolío y pirazolío. Los LIs basados en cationes *N,N*-dialquilimidazolio se encuentran dentro de los más importantes. Con respecto a los aniones, los de uso más frecuente son del tipo  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ ,  $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ . También se ha propuesto una nueva clase de



aniones de naturaleza completamente orgánica (ión lactato, ión benzoato y aniones derivados de aminoácidos).<sup>45</sup>

En la **Figura 5** se muestran algunos de los cationes, los cuales combinados con distintos aniones dan lugar a un gran número de LIs con propiedades variadas.



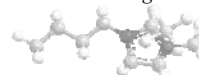
**Figura 5.** Diferentes tipos de cationes que componen los LIs.

Una característica clave de estos solventes radica en la posibilidad de modificar sus propiedades físicas y químicas variando la naturaleza de los iones que lo conforman. De esta forma se posibilita la generación de un amplio grupo de LIs de diseño.<sup>46</sup> Algunos de ellos son inmiscibles con determinados solventes orgánicos constituyendo entonces una alternativa polar no acuosa para sistemas bifásicos. Si bien, el agua es un medio de reacción muy valioso, su aplicabilidad como solvente puro es limitada debido a la baja solubilidad que en ella presentan los sustratos orgánicos. Si bien puede ser utilizada exitosamente en aquellas reacciones de dos fases metal-catalizadas, no puede usarse con todos los catalizadores y sustratos.

Al igual que el resto de los solventes los LIs pueden clasificarse en forma general en LIs Próticos (LIP) y LIs Apróticos (LIA). Los primeros se caracterizan por presentar un protón disponible en el catión con el que pueden establecer interacciones enlace hidrógeno. Teniendo en cuenta que, los LIP se sintetizan por medio de una reacción entre un ácido y una base de Brönsted. En consecuencia una clase particular de LIs son aquellos del tipo ácido de Brönsted, los cuales son esencialmente LIP que tienen un hidrógeno disponible en el anión o están convenientemente funcionalizados en el catión por grupos ácidos (por ejemplo ácidos sulfónicos o ácidos carboxílicos).

La posibilidad de transferencia protónica que poseen los LIP conduce a la presencia en ellos de sitios dadores-aceptores de enlace hidrógeno, dando lugar a la formación de una red tridimensional vía enlace hidrógeno, por lo cual resulta de interés conocer las propiedades microscópicas moleculares de estos sistemas para el diseño de nuevos solventes.

Los valores de pK<sub>a</sub> de ácidos y bases pueden ser considerados como un índice de la fuerza con la cual un protón será transferido desde un ácido a una base. Usualmente para el



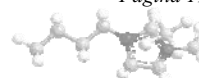
análisis del comportamiento de estos LIP son considerados los valores de pKa en solución acuosa aunque estos no reflejan su comportamiento en soluciones no acuosas y más aun en LIs puros. Estos últimos a través de su particularidad de formar redes tridimensionales lo cual modifica el proceso de transferencia protónica dando lugar a un incremento o disminución de la fuerza impulsora sobre dicho proceso.

Un tipo de LIP son los LIs alquilamónicos ( $[\text{NR}_3\text{H}][\text{X}]$ ), los cuales juegan un papel relevante en los sistemas biológicos. Pueden ser utilizados como catalizadores de transferencia de fase, medios de recristalización, medios alternativos para biocatálisis y además pueden ser usados para estudiar las interacciones intermoleculares monocovalentes en proteínas o en moléculas de ácido desoxirribonucleico (ADN).<sup>47a,48</sup>

En el caso de los LIs imidazólicos ( $[\text{C}_n\text{mim}][\text{X}]$ ) se ha observado que las propiedades fisicoquímicas y las espectroscópicas resultan afectadas por la naturaleza del anión y por la longitud de la cadena alquílica presente en el catión. A esto debe agregarse el efecto negativo que causa la presencia de impurezas. Estas, aun en cantidades de trazas, provocan variaciones considerables en los valores de las propiedades medidas y en la determinación de los parámetros empíricos, los cuales son altamente sensibles a la pureza del LI.

Cabe resaltar que para los LIs en general, no solo es necesario un análisis cuidadoso de las interacciones a nivel microscópico que presentan en solución o en estado puro - interacciones dipolo y efectos de polarizabilidad-, también se debe tener en cuenta el efecto de las interacciones coulombicas que poseen estos solventes.

Una de las posibles clasificaciones de los LIs se basa en el tipo de contraión que lo forma. Así pueden encontrarse LIs neutros, básicos y anfóteros. Los típicos aniones constituyentes de un LI que pueden describirse como "neutro" o muy débilmente "básico" son: hexafluorofosfato,<sup>49</sup> bis-(trifluorometanosulfonyl)amida (BTSA), también conocido como TFSI o  $(\text{tf})_2\text{N}^-$ ,<sup>50</sup> tetrafluoroborato,<sup>51</sup> metanosulfonato (mesilato),<sup>52</sup> tiocianato,<sup>53</sup> triclanometiluro<sup>54</sup> y p-toluenosulfonato (tosilato).<sup>41</sup> Los LIs con anión  $\text{AlCl}_4^-$  se comportan como ácidos de Lewis cuando contienen un exceso de  $\text{AlCl}_3$ .<sup>55</sup> Dentro de los LIs básicos se encuentran aquellos formados por los aniones lactato,<sup>56</sup> formiato,<sup>57</sup> acetato (carboxilatos en general) y el anión dicianamida (DCA).<sup>58</sup> Los LIs anfóteros están constituidos por "aniones anfóteros" que presentan la ventaja tanto de aceptar como donar protones desde las otras sustancias presentes en el medio. Algunos ejemplos de estos tipos de aniones son el sulfato de hidrógeno ( $\text{HSO}_4^-$ ) y el fosfato dihidrógeno ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ). Estos iones se utilizan como catalizadores para una amplia gama de reacciones de esterificación, generalmente en combinación con cationes imidazolío. Estos últimos también pueden ser responsables de la acidez del LI, consecuencia del protón levemente ácido en  $\text{C}_2$  del anillo.<sup>55</sup>

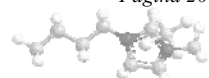


### I.IV.1. Líquidos Iónicos Surfactantes

Otra modificación a la cual puede estar sujeto un LI se centra en el tipo de sustituyentes alquilo del catión que lo compone. En este sentido ciertos LIs poseen propiedades anfífilas y estructuralmente presentan la posibilidad de actuar como surfactantes formando micelas en solución acuosa. Tal es el caso de los LIs basados en cationes 1-alkil-3-metilimidazolio  $[C_n\text{mim}]^+$  cuando el grupo alquilo posee una cadena hidrocarbonada que contiene varios átomos de carbono.<sup>59</sup> En algunos casos la cadena alquílica forma parte del anión, por ejemplo el LI  $[C_4\text{MIM}][C_8\text{SO}_4]$ , el cual presenta no solo propiedades surfactantes, sino también características de biodegradabilidad y baja toxicidad.<sup>41</sup> Los surfactantes son moléculas anfipáticas, lo cual implica que están formadas por una parte no polar constituida por una cadena carbonada larga (de 8 a 18 átomos de C) denominada cola y un grupo polar llamado cabeza. También son conocidos comúnmente como tensoactivos, detergentes y anfífilos. Estas sustancias tensoactivas se pueden clasificar dependiendo del tipo de grupo polar en: *aniónicos* (carboxilatos, sulfonatos, etc., con contraiones tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc.); *catiónicos* (sales de amonio o amonio cuaternario, sales imidazólicas, y contraiones como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , etc.); *zwitteriónicos* (ambas cargas presentes, por ejemplo aminoácidos de cadena larga, sulfobetainas); *no iónicos* (mono glicérido de un ácido graso, polioxietileno alquil fenol); y *gemini* (gemelos: dos colas y dos cabezas, ambas polares).<sup>60-62a</sup> Estos solutos se encuentran distribuidos en el solvente y pueden agruparse para formar especies asociadas manteniéndose dispersas en el solvente. Estos sistemas se denominan *Dispersiones Coloidales o Sistemas Microheterogéneos*, en los cuales los surfactantes coexisten en equilibrio de intercambio como monómero libre y partículas coloidales asociadas físicamente, denominadas “micelas”, cuyas estructuras dinámicas presentan diferentes tamaños entre 50 y 100 Å.<sup>62b</sup>

La formación de estas estructuras micelares ocurre a partir de una cierta concentración de tensoactivo disuelto, que se denomina “*concentración micelar crítica (CMC)*”. El número de moléculas del agente tensoactivo que se incluye en cada micela se denomina “*número de agregación ( $N_{agg}$ )*” y en general, las micelas presentan una forma esférica con número de agregación constante. En el caso de tensoactivos iónicos la micela libera un cierto porcentaje de iones al seno de la disolución, la proporción de iones liberados constituye el “*grado de disociación ( $\alpha_m$ )*” de la micela.

En los procesos de agregación pueden generarse diferentes estructuras. Los agregados más simples son las micelas, llamadas micelas directas o normales, donde las cadenas hidrocarbonadas se reordenan hacia el interior de la micela y los grupos polares se orientan hacia afuera, manteniendo contacto con el agua. Para las micelas inversas las moléculas de surfactante poseen sus grupos cabeza polares concentrados en el interior,



mientras que sus partes hidrofóbicas se orientan hacia fuera donde se encuentra el solvente no polar.

Estos sistemas constan de por lo menos tres zonas o pseudofases en donde pueden solubilizarse los solutos: la pseudofase acuosa (parte acuosa), la interfase (zona donde se ubican los grupos cabeza polares y contraiones del surfactante), y la fase no polar.

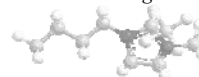
Para la caracterización química de los sistemas micelares suelen emplearse diferentes metodologías. A continuación se citan dos métodos. Uno implica el uso de indicadores, por ejemplo las sondas espectroscópicas detallados previamente, y el restante utiliza métodos cinéticos. El primero requiere la síntesis de indicadores estructuralmente adecuados para cuantificar las propiedades microscópicas dentro y/o fuera de la micela, resultando interesantes aquellos indicadores con cadenas hidrofóbicas de longitudes variables, lo cual posibilita la cuantificación de las propiedades microscópicas en sistemas bifásicos.

En el caso de los sistemas microheterogéneos, en paralelo a la caracterización química resulta relevante llevar a cabo su caracterización física. Una de las formas más simples de realizar la misma es a través del método conductimétrico, en el cual se mide la conductividad ( $\kappa$ ) de las soluciones para distintas concentraciones de surfactante ( $[S]$ ). De esta forma se registra la CMC como un quiebre en la variación de la propiedad con respecto a  $[S]$ .

El tamaño de las partículas es un parámetro importante para comprender la estructura de la dispersión coloidal. Este parámetro se determina mediante el uso de técnicas del *Light Scattering*, más precisamente empleando la técnica de PCS (*Photon Correlation Spectroscopy*), y DLS (*Dinamic Light Scattering*).<sup>59b,63,64</sup> Adicionalmente, las técnicas de fluorescencia se utilizan para determinar el  $N_{agg}$  empleando un inhibidor (Q). La extinción de la fluorescencia del pireno con iones alquilpiridinius, constituye uno de los métodos más generalizados. Las técnicas de *Light Scattering* también son utilizadas para determinar el  $N_{agg}$ .

En el campo de los coloides y su interface, los LIs de base imidazólica han sido ampliamente estudiados debido a su comportamiento y a su tendencia a agregarse. Estos estudios se han relacionado principalmente a la evaluación de la formación de micelas y al análisis de las características interfaciales de los agregados. En este sentido, es interesante comparar la capacidad surfactante de estos LIs con los surfactantes tradicionales y analizar su influencia en procesos reactivos desarrollados en solución.

Los primeros estudios que mostraron evidencia de agregados formados por LIs en soluciones acuosas se desarrollaron a partir de LIs basados en el catión 1-alkil-3-metilimidazolio ( $[C_n\text{mim}]^+$ ) y por medio del análisis de las propiedades como tensión superficial, conductividad, y mediciones de dispersión de neutrones de ángulo pequeño



(SANS), en base a los cuales, fueron propuestos modelos para determinar las formas y tamaños de los agregados.<sup>59</sup>

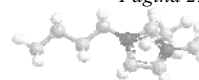
Las dispersiones coloidales presentan un amplio rango de aplicaciones, tanto en el ámbito industrial, como en el médico y el biológico.<sup>65</sup> Algunos ejemplos son: fabricación de materiales cerámicos, tinturas, detergentes, cosméticos, extracción de petróleo de los depósitos geológicos, extracción de minerales, catalizadores en procesos de craqueo, productos de limpieza, insecticidas, herbicidas, etc.

Una de las mayores aplicaciones de los sistemas microheterogéneos se focaliza en los procesos catalíticos, particularmente la catálisis micelar, lo cual representa un campo disciplinar nuevo y promisorio. Está establecido que la velocidad de las reacciones químicas pueden ser muy sensibles a la naturaleza del medio de reacción, por lo cual es de esperar que muchas reacciones químicas, especialmente aquellas en que uno de los reactivos sea soluble en agua y el otro en solventes no polares, pueda aumentar cuando las reacciones se desarrollan en sistemas formados por micelas directas o inversas.<sup>66</sup> Particularmente, estas últimas influyen marcadamente en la cinética de las reacciones porque ofrecen la posibilidad de poner en contacto reactivos tan diferentes como moléculas orgánicas, inorgánicas, sin cargas e iónicas, pudiendo considerar a estos sistemas microheterogéneos como verdaderos nanoreactores. Por ejemplo, en estos sistemas, se ha reportado un aumento en las velocidades de reacción de cerca de  $10^7$ .<sup>67</sup>

#### **I.V. Conducta de los Líquidos Iónicos en procesos reactivos.**

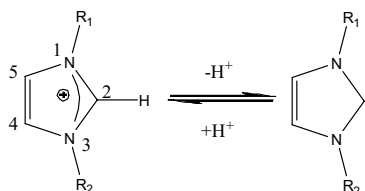
Una de las propiedades más importantes que define el comportamiento de un LI es su acidez, y en base a ella es posible derivar diferentes aplicaciones.

Dado que la acidez se define principalmente por la solvatación de la especie, resulta necesario y de interés, determinar los valores de pKa de los LIs con base catiónica del tipo alquilamónica -ejemplo de LIP- para comprender sus propiedades y relacionar la acidez con su actividad catalítica en diferentes reacciones ácido-base. Teniendo en cuenta que una mayor actividad química se encuentra en los protones ligeramente solvatados ello posibilita modificar los valores de pKa a través de una minuciosa selección de los solventes moleculares.<sup>68</sup> Por su parte los valores de pKa de la amina y del ácido precursores del LI, pueden desempeñar un papel importante en las propiedades fisicoquímicas de los LIP. Particularmente, los LIP alquilamónicos, han sido ampliamente aplicados en sistemas reactivos que presentan catálisis ácida, con las ventajas de proveer al sistema no solo del catalizador ácido sino también del nucleófilo liberado *in situ* al emplear el LI para llevar a cabo reacciones de sustitución nucleofílica aromática ( $S_NAr$ ) y de adición nucleofílica (AdNu).



Se ha informado<sup>69</sup> que un LIP, por ejemplo el nitrato de etilamonio, presente en pequeñas cantidades en un sistema reactivo, puede actuar como ácido de Brønsted y nucleófilo simultáneamente, evidenciando así una competencia entre nucleófilos para reacciones de S<sub>N</sub>u y de AdN<sub>u</sub> ácido catalizadas por el mismo LIP.

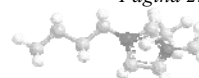
Inicialmente los LIs imidazólicos, fueron utilizados como “solventes inertes” en condiciones ácidas,<sup>70</sup> neutras<sup>71</sup> y básicas.<sup>72</sup> Sin embargo, investigaciones recientes comenzaron a demostrar a través de numerosos ejemplos la conducta de estos LIs,<sup>73</sup> lo cual sugirió la inmediata demanda de nuevos estudios encaminados al análisis de la estabilidad de los mismos como medios de reacción bajo determinadas condiciones.<sup>74</sup> En la actualidad, se conoce que estos solventes participan intensamente en los procesos fisicoquímicos en solución, presentando en consecuencia una reactividad característica. Este comportamiento y consecuente inestabilidad de los LIs imidazólicos radica principalmente en la acidez del hidrogeno presente en el C<sub>2</sub> del anillo imidazólico. Esta propiedad ácida conduce a la formación de carbenos *N*-heterocíclicos (**Esquema 3**).<sup>75</sup> Recientemente se ha encontrado que estos compuestos presentan un amplio rango de aplicaciones en el campo de la catálisis organometálica,<sup>76</sup> en reacciones de condensación<sup>77</sup> y en transferencia de grupo acilo.<sup>78</sup> En consecuencia, estos LIs proveen alternativas para nuevas estrategias de síntesis.<sup>79,80</sup>



**Esquema 3**

Teniendo en cuenta las consideraciones precedentes, conviene analizar la acidez de estas sales orgánicas y cómo afecta a dicha propiedad la sustitución en los C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub> del anillo imidazólico. Algunas publicaciones indican los valores de pK<sub>a</sub> para los LIs imidazólicos con diferente sustitución en el anillo. El valor de pK<sub>a</sub> = 24.0 para el 1,3-diisopropil-4,5-dimetilimidazol-2-ildieno en DMSO-d<sub>6</sub> fue determinado por RMN.<sup>81</sup> Recientemente se han calculado las constantes de velocidad de transferencia de protón y los valores de pK<sub>a</sub> para cationes imidazólicos con diferente sustitución en el anillo a través de un método de intercambio con agua deuterada.<sup>82</sup> Además, se ha estudiado la basicidad de algunos carbenos nucleófilos por medio de estudios teóricos computacionales.<sup>83</sup> También han sido reportados los valores de pK<sub>a</sub> de una serie de cationes imidazólicos en DMSO, los cuales fueron determinados por el método del indicador.<sup>74</sup>

Desde hace tiempo se analiza la influencia que ejercen los LIs de base Imidazólica en diversos sistemas reactivos, ya que los mismos pueden actuar como nucleófilos cuando



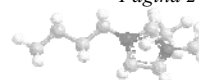


están presentes en un dado sistema. Tal es el caso de los LIs basados en el catión  $[C_4mim]^+$  con contraiones halogenuro. Se ha reportado la nucleofilicidad relativa de estos aniones en presencia de p-nitrobencensulfonato de metilo en  $[C_4mim][BF_4]$  y en mezclas con solventes moleculares. Se plantea que el nucleófilo puede encontrarse en solución de dos maneras, como anión libre ( $X^-$ ) o en forma de par iónico  $[M^+X^-]$ . En ambos casos la solvatación es diferente, debido a la forma de coordinación con las moléculas de solvente que lo rodean.<sup>84</sup>

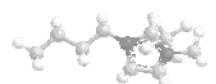
Actualmente, los LIs participan intensamente dentro del campo de la química supramolecular y han sido definidos como “fluidos supramoleculares”.<sup>85</sup> Esto se debe principalmente a las propiedades únicas que los mismos presentan, particularmente los LIs del tipo 1,3-dialquilimidazolio, ofreciendo como resultado directo una organización estructural característica.<sup>86</sup> Los LIs no pueden considerarse como solventes meramente homogéneos,<sup>87</sup> ya que forman extensas redes a través de enlace hidrogeno y de fuerzas dispersivas.

La química supramolecular abarca el estudio de la asociación de especies químicas, de manera organizada y de acuerdo a propósitos bien definidos, proporcionando un enfoque prometedor desde la química convencional a la nanotecnología molecular.<sup>88</sup> Con el objeto de construir “dispositivos nanométricos” a partir de átomos y moléculas se utiliza como herramienta la síntesis química tanto orgánica como inorgánica, con un elevado grado de control sobre las propiedades moleculares y físicas para una aplicación concreta. En consecuencia resulta relevante un profundo conocimiento de las interacciones moleculares en los sistemas que controlan la afinidad y la organización entre los componentes de una estructura agregada.<sup>89</sup>

Teniendo en cuenta las características de los sistemas supramoleculares, se debe resaltar el importante rol que cumplen los LIs imidazólicos dentro de esta área del conocimiento. Como consecuencia de su organización estructural molecular, se utilizan en la preparación de una gran variedad de estructuras ordenadas a nivel de nanoescala, particularmente como un medio adecuado para la síntesis de nanopartículas derivadas de metales de transición (M-NPs).<sup>90</sup>



## **CAPÍTULO II**



## **CAPÍTULO II: OBJETIVOS**

### **II.I. Objetivo General**

Diferentes estudios han aportado al desarrollo de la 'Química Verde' ó 'Química Sustentable', y de esta forma el tema ha alcanzado un alto nivel de reconocimiento multidisciplinario. En esta dirección, uno de los desafíos que los químicos se plantean es el remplazo de los solventes orgánicos tóxicos y volátiles, tradicionalmente empleados en los distintos procesos industriales, por líquidos más benignos con el medio ambiente.

**El objetivo general de la presente propuesta radica en el diseño y la caracterización microscópica de 'nuevos solventes' en forma de mezclas binarias conteniendo LIs junto a solventes moleculares, cuyas propiedades resulten más compatibles y menos agresivas con el ambiente.** Para el logro del mismo, se propone utilizar herramientas químicas que posibiliten la selección de los nuevos solventes para su posterior empleo en sistemas reactivos. Entender el comportamiento de estos 'solventes' y su caracterización sistemática a partir del análisis de sus propiedades fisicoquímicas, así como la discusión de su influencia sobre diferentes procesos, constituye una importante parte de este estudio.

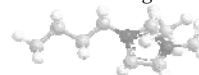
Además, es de esperar, que los resultados alcanzados impacten favorablemente sobre los procesos productivos, permitiendo la optimización de las etapas críticas en diferentes secuencias de fabricación.

### **II.II. Objetivos Específicos.**

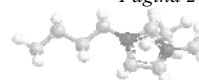
✓ Seleccionar LIs en cuya estructura estén presente diferentes bases catiónicas, como por ejemplo alquilamónica e imidazólica.

✓ Elegir solventes orgánicos moleculares de acuerdo a sus diferentes características estructurales y propiedades microscópicas (polares apróticos, polares próticos y potencialmente DEH). Adicionalmente la incorporación del agua brinda la posibilidad de generar sistemas más benignos con el medio ambiente, presentando además la posibilidad de formar agregados particulares del tipo citado. Esta situación posibilita abarcar el estudio tanto de los sistemas homogéneos como de los microheterogéneos.

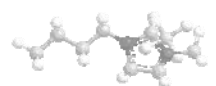
✓ Analizar sistemas binarios del tipo (LI + SM/agua) que presenten propiedades microscópicas variables y adaptables a las posibles situaciones reactivas, y que no ofrezcan problemas con el medio ambiente.



- ✓ Caracterizar a nivel molecular los sistemas de solventes seleccionados a partir de la determinación de distintos parámetros empíricos de polaridad [por ejemplo,  $E_T(30)$ ,  $\pi^*$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ].
- ✓ Analizar las interacciones específicas y no específicas presentes entre los distintos componentes de los sistemas binarios propuestos.
- ✓ Discutir el fenómeno de solvatación preferencial producido por los sistemas binarios sobre distintos solutos, en base a las desviaciones de la idealidad y al patrón de respuesta solvatocrómica.
- ✓ Determinar los valores de pKa correspondientes a los LIs como forma complementaria de caracterización de los mismos.
- ✓ Determinar la influencia de la longitud de la cadena alquílica y/o el grado de sustitución en la mitad catiónica del LI sobre las propiedades fisicoquímicas y la reactividad de los sistemas de solventes seleccionados.
- ✓ Discutir la influencia del cambio del anión parte del LI, sobre las propiedades fisicoquímicas y la reactividad de las mezclas binarias seleccionadas.
- ✓ Analizar la posibilidad de formación de microagregados en los sistemas formados por (LI + agua)
- ✓ Seleccionar sistemas reactivos adecuados en forma de “reacciones modelo” -por ejemplo, adiciones nucleofílicas, reacciones de cicloadición Diels-Alder, reacciones de hidrólisis, etc.-.
- ✓ Analizar la conducta de las reacciones modelo en los distintos sistemas de solventes propuestos. Evaluar la cinética de los procesos propuestos.
- ✓ Correlacionar la respuesta cinética con la solvatocrómica, aplicando relaciones lineales de energía libre de solvatación.
- ✓ Evaluar en los distintos sistemas reactivos la influencia de las mezclas binarias sobre los rendimientos y los tiempos de reacción, así como la potencialidad catalítica de las mismas.



## **CAPÍTULO III**



## CAPÍTULO III: METODOLOGÍA Y MODELOS

En este capítulo se hace referencia a las distintas técnicas empleadas, al equipamiento necesario para realizar las distintas determinaciones, y a los modelos utilizados para interpretar resultados.

### III.I. Espectroscopia Ultravioleta y Visible (UV-Vis).

#### III.I.1. Parámetros solvatocrómicos

El parámetro  $E_T(30)$  se determinó a partir de la longitud de onda correspondiente al máximo de la banda de absorción UV-Vis de la betaína I. Por su parte, el parámetro  $E_T(33)$  fue calculado en los sistemas acuosos<sup>91-93</sup> a través de la betaína IA. Este último fue relacionado matemáticamente con los parámetros  $E_T(30)$  y  $E_T^N$ .<sup>13,94</sup>

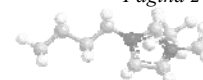
El parámetro  $\pi^*$  fue determinado empleando los indicadores II y III. Además, se han utilizado los indicadores IIA y IIIA con el fin de comparar los resultados y obtener una mejor comprensión de las propiedades microscópicas en el sistema micelar. El parámetro  $\beta$  fue calculado de acuerdo con la expresión propuesta por Marcus mediante las magnitudes de los cambios solvatocrómicos correspondientes al indicador (IV) con relación a su prueba homomórfica (II), y para el indicador (V) con respecto a la sonda (III).<sup>95</sup>

Los espectros UV-Vis fueron realizados utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800, acoplado a un sistema de adquisición de datos basados en un microprocesador, - error de lectura < 0.1%, velocidad máxima: diez lecturas por segundo-, con soporte de celdas termostalizadas ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ) y termómetro digital (Recorder Linear, Modelo 1200). A su turno, los espectros digitalizados fueron obtenidos mediante UVProbe versión 2.32 - Copyright 1998-2008 - Shimadzu Corporation.

Los espectros de absorción de los indicadores para concentraciones  $\sim 10^{-5} - 10^{-4}$  M, se llevaron a cabo a  $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ . En **Tabla 1** se resumen los indicadores y las ecuaciones para determinar los diferentes parámetros.

**Tabla 1.** Indicadores y cálculos de parámetros.

Parámetro	Indicador	Ecuación de Cálculo
$\pi_{II}^*$	II	$\pi_{II}^* = 0.314[27.52 - \tilde{\nu}_{II}]$
$\pi_{IIA}^*$		$\pi_{IIA}^* = 0.333[27.33 - \tilde{\nu}_{IIA}]$
$\pi_{III}^*$	III	$\pi_{III}^* = 0.427[34.12 - \tilde{\nu}_{III}]$

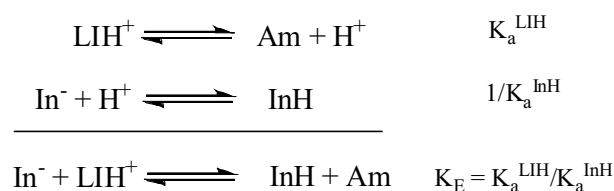


$\pi_{III A}^*$		$\pi_{III A}^* = 0.427[34.12 - \tilde{\nu}_{III A}]$
$\pi_2^*$	VI	$\pi_2^* = [2145 \text{ cm}^{-1} - \tilde{\nu}_{VI}]/24213 \text{ cm}^{-1}$
$\beta_{IV}$	II y IV	$\beta_{IV} = 0.358[31.10 - \tilde{\nu}_{IV}] - 1.125 \pi_{II}^*$
$\beta_V$	III y V	$\beta_V = 0.346[35.045 - \tilde{\nu}_V] - 0.57 \pi_{III}^*$
$E_{T(30)}$	I	$E_{T(30)}[\text{kcal mol}^{-1}] = h c \tilde{\nu} N$ $= 2.859 \times 10^{-3} \times \tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$
$E_{T(33)}$	IA	$E_{T(33)}[\text{kcal mol}^{-1}] = h c \tilde{\nu} N$ $= 2.859 \times 10^{-3} \times \tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$
Regresión		$E_{T(30)} = 0.995(\pm 0.029)E_{T(33)} - 8.113(\pm 1.655)$
$E_{T(33)}$		$R = 0.9953; \sigma = 0.832; n = 20.$
$\alpha_{II,IV}$	II, IV y $E_{T(30)}$	$\alpha_{II,IV} = 0.0692 E_{T(30)} - 2.090 - 0.900 \pi_{II}^* - 0.147 \beta_{IV} + 0.190 \delta$
$\alpha_{III,V}$	III, V y $E_{T(30)}$	$\alpha_{III,V} = 0.0692 E_{T(30)} - 2.090 - 0.900 \pi_{III}^* - 0.147 \beta_V + 0.190 \delta$

### III.I.2. Determinación de la Constante de Acidez de los LIs (pKa<sup>LI</sup>). Método del Indicador.

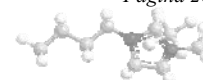
El método del indicador es un método basado en la espectroscopia UV-Vis que puede ser utilizado para esta determinación cuando el sistema potenciométrico es inadecuado, ya sea porque el compuesto es un ácido o base muy débil o porque no es suficientemente soluble en el solvente empleado. Para estas determinaciones se utilizó el espectrofotómetro UV-Vis detallado en el inciso III.I.1.

La técnica se basa en la disolución de un adecuado indicador básico en un solvente molecular, registrando los cambios espectrales producidos por el agregado de un ácido, por ejemplo un LIP. Los equilibrios existentes en el sistema entre el LI y el indicador I, se indican en el **Esquema 4** para los LIs alquilamonios. Ello conduce a la **ecuación 10**.



**Esquema 4**

$$K_E = \frac{K_a^{\text{LIH}}}{K_a^{\text{InH}}} = \frac{[\text{Am}][\text{InH}]}{[\text{In}^-][\text{LIH}]}$$



Donde:

In<sup>-</sup>: corresponde a la especie deprotonada del indicador I para sistemas binarios con solventes orgánicos y IA para sistemas acuosos.

InH: corresponde a la especie protonada de I

LIH: corresponde a un LIP

Am: es la amina correspondiente al deprotonar el LIP

$$K_{eq} = \frac{[Am][InH]}{[LIH][In^-]}$$

$$-\log K_{eq} = -\log\left(\frac{[Am]}{[LIH]}\right) - \log\left(\frac{[InH]}{[In^-]}\right)$$

$$pK_{eq} = pK_a^{LIH} - \log\left(\frac{1}{K_a^{InH}}\right)$$

$$pK_{eq} = pK_a^{LIH} + \log K_a^{InH}$$

$$pK_{eq} = pK_a^{LIH} - pK_a^{InH}$$

$$pK_a^{LIH} = pK_{eq} + pK_a^{InH}$$

**Ecuación 10**

En la **ecuación 10** se observa que para obtener el valor de  $pK_a^{LIH}$  es necesario determinar los valores de  $pK_{eq}$  y  $pK_a^{InH}$ .

- *Determinación del  $pK_a^{InH}$ .*

Equilibrio correspondiente al indicador:



Balance de masa para las especies presentes:

$$[InH] = x$$

$$[In^-] = [In^-]^0 - x$$

$$[H] = [H^+]^0 - x$$

Por lo tanto:

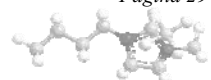
$$x = [In^-]^0 - [In^-]$$

$[In^-]^0$  = concentración inicial de indicador

**Ecuación 11**

De la aplicación de la ley de Beer Lambert se obtiene la dependencia de la Absorción (Abs):

$$\Delta Abs = Abs_{(In^-)} + Abs_{(InH)}$$





Debido a que la especie protonada del indicador (InH) no absorbe significativamente a la longitud de onda de trabajo y en las condiciones en las que se desarrolla la experiencia, la expresión anterior se simplifica en la **Ecuación 12**.

$$\Delta Abs = Abs_{(In^-)} = \varepsilon_{(In^-)} b [In^-] \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde  $\varepsilon_{In^-}$  es el coeficiente de absortividad molar de la especie deprotonada del indicador I.

Reemplazando  $[In^-]$  de la **Ecuación 11** en la **Ecuación 12** se obtiene la **Ecuación 13**:

$$x = [In^-]^0 - \frac{Abs_{(In^-)}}{\varepsilon_{(In^-)} b} \quad \text{Ecuación 13}$$

Reemplazando el balance de masa en la expresión  $K_a^{InH}$  se obtiene la **Ecuación 14**:

$$\frac{1}{K_a^{InH}} = \frac{[InH]}{[In^-][H^+]} = \frac{x}{\left([In^-]^0 - x\right)\left([H^+]^0 - x\right)} \quad \text{Ecuación 14}$$

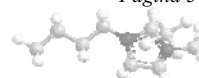
$$pK_a^{InH} = -\log K_a^{InH}$$

Para determinar el  $pK_a^{InH}$  se hace necesario desplazar el equilibrio del indicador ácido-base. Para ello se preparó una solución madre del indicador I -concentración aproximada  $2.5 \times 10^{-3}$  M- en el solvente para el que se desea conocer su  $pK_a$ . El equilibrio hacia la especie protonada se desplaza con el agregado de ácido trifluoroacético (TFA) - solución aproximadamente  $10^{-2}$  M- preparado en el mismo solvente.

A una concentración de indicador constante que resultó para DMSO y AcN:  $2.5 \times 10^{-4}$  M y para MeOH y W:  $4 \times 10^{-4}$  M, se registraron los espectros UV-Vis variando la [TFA] desde  $2.5 \times 10^{-5}$  M hasta  $5 \times 10^{-4}$  M. A continuación se indica un ejemplo de las determinaciones necesarias de  $pK_a^{InH}$  y  $pK_{eq}$  para alcanzar el  $pK_a^{InH}$ .

- *Determinación del Coeficiente de Absortividad Molar y  $pK_a^{InH}$  del Indicador.*

A través de la Ley de Beer Lambert se obtuvieron los valores de  $\varepsilon_{In^-}$  por el ajuste lineal de la curva de calibrado de los datos de la Abs correspondiente a las especies en



equilibrio a una determinada longitud de onda vs la concentración de Indicador, en cada solvente.

Para la obtención de  $pK_a^{InH}$  de cada solvente se realizó una titulación del mismo con TFA, observando una disminución de la absorbancia de la banda correspondiente al indicador I debido a que la especie protonada del mismo no absorbe a este valor.

En la **Tabla 2** se presentan los valores de  $\epsilon_{In}$  del indicador I y IA para los distintos solventes a la correspondiente  $\lambda_{m\acute{a}x}$ . Adicionalmente, se indican los valores determinados de  $pK_a^{InH}$  en cada solvente a través de la **Ecuación 14**.

**Tabla 2:** Valores de Absortividad Molar del indicador I y IA.

Indicador	Solvente	$\lambda_{m\acute{a}x}$ . (nm)	$\epsilon_{In}$ . (M cm) <sup>-1</sup>	$pK_a^{InH}$
I	MeOH	516	1644.38	5.10
	AcN	616	4319.79	7.67
	DMSO	634	3572.74	8.90
IA	W <sup>a</sup>	409	2.060	4.78

<sup>a</sup> Referencia 96.

Con los valores determinados anteriormente se desarrollo el cálculo de  $pK_{eq}$  correspondiente a cada solvente mediante las titulaciones con los distintos LIs, utilizando una concentración constante de Indicador  $-4 \times 10^{-4}$  M- en MeOH y W, y  $-2.5 \times 10^{-4}$  M- en AcN y DMSO.

- *Determinación de  $pK_{eq}$ .*

El  $pK_a^{LIP}$  depende de los equilibrios planteados en el **Esquema 4**, a partir de los cuales se aplica el balance de masa de las especies en equilibrio, arribando a las **Ecuaciones 15 y 16**.

$$[Am] = x$$

$$[InH] = x$$

$$[In^-] = [In^-]^0 - x$$

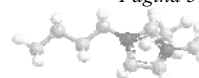
$$[LIH] = [LIH]^0 - x$$

$$K_{eq} = \frac{x^2}{([LIH]^0 - x)([In^-]^0 - x)}$$

**Ecuación 15**

$$(1 - K_{eq})x^2 + K_{eq}([In^-]^0 + [LIH]^0)x - [In^-]^0 [LIH]^0 K_{eq} = 0$$

**Ecuación 16**



Aplicando la Ley de Beer Lambert para la especie deprotonada del indicador y teniendo en cuenta que ésta no absorbe significativamente en la región UV-Vis, se aplica la **Ecuación 16**.

Para determinar el  $pK_{eq}$  la metodología es similar a la descrita para la obtención del  $pK_a^{LIP}$ . En este caso se modifica la concentración de LI ( $[LI]$ ) para desplazar el equilibrio ácido-base del indicador. Para ello la  $[LI]$  se hizo variar desde  $6.5 \times 10^{-5}$  M hasta observar la desaparición de la banda del indicador, o hasta la verificación de un cambio espectral. En el procedimiento de cálculo se toma el valor de “ $K_{eq}$  propuesta” con el que se obtiene el mejor valor del coeficiente de correlación múltiple ( $R$ ) de la curva de linealidad Abs vs x. Con el valor de  $K_{eq}$  se calculó el  $pK_{eq}$ , y a través de la **Ecuación 10** se obtuvo el  $pK_a^{LIP}$ .

### III.II. Espectroscopía de Fluorescencia

Para acceder al número de agregación se completaron las determinaciones con técnicas de fluorescencia empleando un inhibidor (Q) en aquellos sistemas donde no se encontraron datos reportados ( $[C_{12}mim][BF_4]$ ). La extinción de la fluorescencia del pireno por medio de iones alquilpiridinio es uno de los métodos más generalizados. El logaritmo de la relación de intensidades de fluorescencia del pireno a una determinada longitud de onda, en ausencia y en presencia del inhibidor, se relaciona con la **Ecuación 17**:

$$\ln(I_0 / I) = [N_{agg} / ([LI] - CMC)] \cdot [Q] \quad \text{Ecuación 17}$$

El  $N_{agg}$  medio fue determinado a partir de la pendiente obtenida de graficar  $\ln(I_0 / I)$  vs la concentración del inhibidor ( $[Q]$ ) a una  $[LI]$  fija.

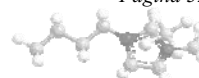
El método que se utilizó en la experiencia consistió en la variación del volumen del inhibidor, a 25 °C y bajo las siguientes condiciones:

$$[C_{12}mim][BF_4] = 0.042 \text{ M}$$

$$[pireno]_{madre} = 6 \times 10^{-6} \text{ M}$$

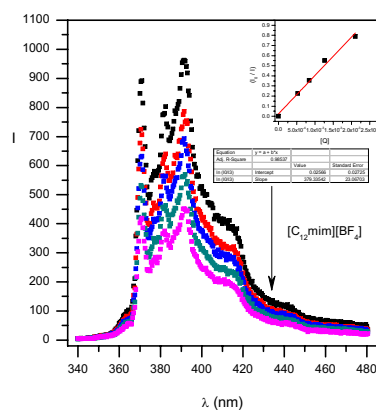
$$CMC \text{ de } [C_{12}mim][BF_4] = 7.6 \times 10^{-3} - 9.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

En la **Figura 6** se muestra la variación del espectro del pireno con el aumento de la concentración de  $[C_{12}mim][BF_4]$ . Por su parte en el gráfico inserto se indica la dependencia lineal de  $\ln(I_0/I)$  vs  $[Q]$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) y la consecuente determinación de  $N_{agg} = 12$  a partir de la pendiente resultante del ajuste de los valores correspondientes en la **Tabla 3** a través de la **Ecuación 17**.



**Tabla 3.** Valores graficados en la determinación de  $N_{agg}$ .

[Q] (mol L <sup>-1</sup> )	$I_3=382.44\text{nm}$	$\ln(I_0/I_3)$
0	800.91	0
$5.25 \times 10^{-4}$	638.70	0.23
$8.40 \times 10^{-4}$	562.22	0.35
$1.26 \times 10^{-3}$	461.79	0.55
$2.10 \times 10^{-3}$	363.54	0.79



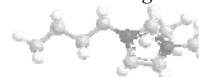
**Figura 6.** Variación del espectro de pireno con la concentración molar de  $[C_{12}mim][BF_4]$ . En grafico inserto la determinación de  $N_{agg}$ .

### III.III. Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

Los espectros de IR se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro IR SHIMADZU IRAffinity-1 con cristal de Zirconio de Cesio a 25°C, con funcionalidad completa para todas las técnicas de FTIR, incluyendo la transmisión, reflexión difusa, y la reflexión total atenuada (ATR). A través de la incorporación de una fuente de luz de cerámica de alta energía, alto control de temperatura, detector DLATGS de alta sensibilidad, un elemento óptico de alto rendimiento, y la optimización del sistema eléctrico y el sistema óptico, la IRAffinity-1S logra una excelente relación S / N. Los espectros obtenidos se detallan en el **ANEXO** (Espectros IR).

### III.IV. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Fue aplicada la técnica de RMN para determinar el coeficiente de difusión de las soluciones micelares a diferentes concentraciones de los LIs imidazólicos de manera de corroborar la formación de micelas para los sistemas acuosos explorados, trabajando a pH neutro.



El coeficiente de difusión trasnacional ( $D_T$ ) brinda información acerca del movimiento de las partículas en solución. Bajo la hipótesis que las partículas son esféricas, monodispersas y el fluido presenta un comportamiento Newtoniano, se relaciona el  $D_T$  con el diámetro de partícula  $D$  a través de la **Ecuación 18** de Stokes-Einstein:

$$D_T = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

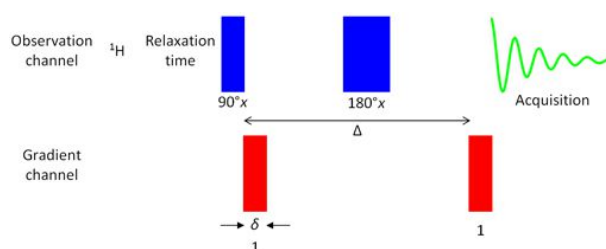
**Ecuación 18**

Donde  $D$  es el diámetro promedio de las partículas,  $T$  es la temperatura absoluta en grados Kelvin,  $k$  es la constante de Boltzmann ( $1.380 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ) y  $\eta$  la viscosidad de la solución en segundos Pascal ( $\text{Pa s} = 1.000 \text{ centipoises}$ ).

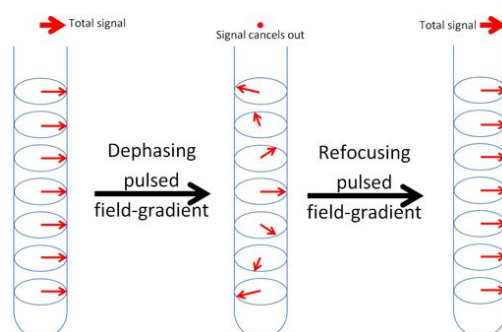
Las mediciones fueron realizadas en un equipo de RMN Bruker Avance III 500, trabajando a  $25^\circ\text{C}$ . Los experimentos de difusión por RMN pueden ser utilizados para determinar el tamaño de las moléculas y agregados, el grado de polimerización, el tamaño de una esfera de solvatación u otra estructura microscópica.

Particularmente, la técnica de difusión se refiere a menudo como *Self-Diffusion* (SD)-NMR o *Diffusion Ordered Spectroscopy* (DOSY).

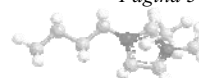
En la **Figuras 7 y 8** se indican la secuencia de gradiente de pulsos y el efecto de pulsos del campo magnético, respectivamente.



**Figura 7.** Secuencia de gradiente de pulsos (PGSE)

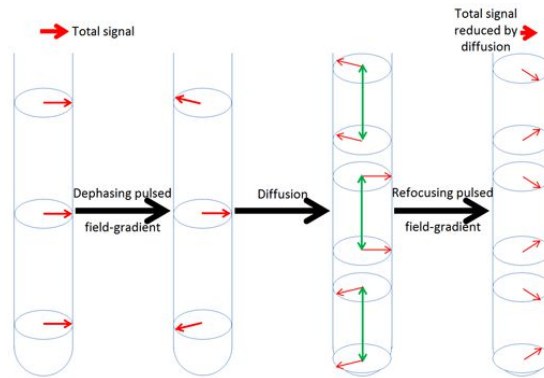


**Figura 8.** Efecto de gradiente de pulsos del campo magnético. El vector de magnetización rota de manera diferente en distintas posiciones en el tubo de cancelación de



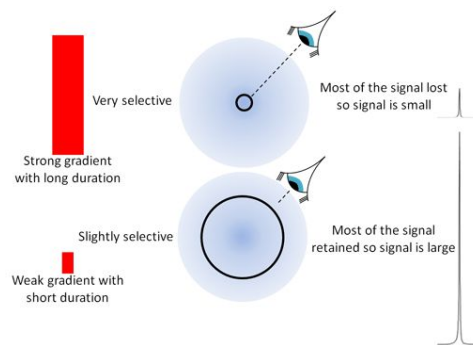
la señal total. Un pulso de gradiente reenfoca y puede hacer que vuelva a aparecer la señal total en función de su signo e intervenir pulsos de RF.

Por su parte en la **Figura 9** se indica el efecto de la difusión combinada con el gradiente de pulsos del campo magnético.



**Figura 9.** Efecto de la difusión combinada con el gradiente de pulsos del campo magnético. El movimiento físico de los núcleos reduce la eficacia del pulso de reenfoque reduciendo la intensidad de la señal resultante.

Cuanto más intenso y más largo resulta el gradiente de pulsos del campo magnético, más espacialmente selectiva y más débil es la señal resultante (**Figura 10**).



**Figura 10.** El efecto de la fuerza gradiente de campo magnético en la intensidad de la señal resulta de la forma cómo enfocar las moléculas que no han difundido fuera de rango. Cuanto más fuerte es el gradiente más pequeño el rango, la inversa también es aplicable.

La intensidad  $I$  se expresa a través de la **Ecuación 19**.

$$I = e^{-\left[ (\gamma g \delta)^2 D_T \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right) \right]}$$

**Ecuación 19**



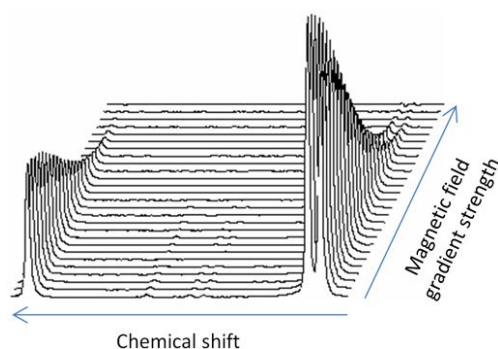
Donde  $\gamma$  es la proporción giromagnética ( $4257 \text{ s}^{-1} \text{ G}^{-1}$  para protones),  $g$  es la fuerza del gradiente,  $\delta$  y  $\Delta$  son retrasos y  $D_T$  es la constante de difusión, la cual puede obtenerse ajustando la curva no lineal resultante del decaimiento Gaussiano. En este caso puede plantearse el siguiente razonamiento para obtener el valor de  $D_T$  a través de la **Ecuación 20**.

$$I = e^{\left[-0.0105g^2\right]}$$

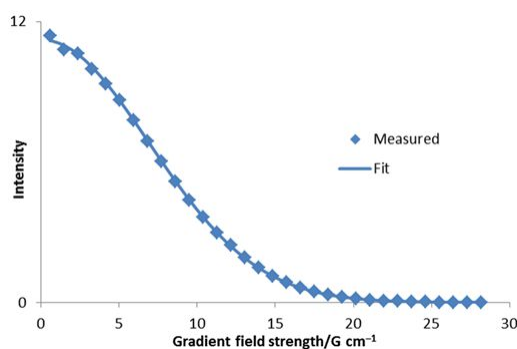
$$-0.0105 \cdot g^2 = -(\gamma \cdot g \cdot \delta)^2 D_T \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)$$

$$D_T (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = \frac{-0.0105}{\left(\frac{\gamma}{2\pi} \cdot \delta\right)^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)} \quad \text{Ecuación 20}$$

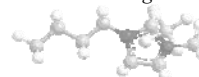
En las **Figuras 11 y 12** se muestra un ejemplo de los resultados obtenidos experimentalmente.



**Figura 11.** Espectro de difusión. El pico de la izquierda decae más rápidamente con el aumento de la fuerza del gradiente y tiene una constante de difusión mayor que los picos de la derecha.



**Figura 12.** Ajuste de Gauss a la intensidad máxima de difusión utilizando un ajuste no lineal.



La constante de difusión se mide en  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ . Los valores para esta constante resultan ser mayores para moléculas más pequeñas y también para los solventes menos viscosos.

La ecuación de Stokes-Einstein se puede aplicar con más éxito a las partículas o entidades más grandes, por ejemplo las micelas que son generalmente esféricas.

### III.V. Conductividad

Las medidas conductimétricas permitieron determinar la formación de medios homogéneos y/o microheterogéneos a través del cálculo de la CMC. Para las mediciones se utilizó un Electrodo de Platino Horiba 3551-10D, constante de celda de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , en celda termostatzada a  $25^\circ\text{C}$ .

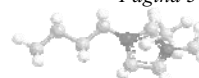
En aquellos sistemas donde se observa la formación de micelas se determinan las medidas de conductividad vs [LI]. Mediante el estudio de la microestructura de los sistemas binarios dispersos se caracterizan estos sistemas micelares.

El método conductimétrico consiste en medir la conductividad de soluciones que contienen distinta concentración de surfactante. La representación de los datos de conductividad vs [S], ofrece como resultado una curva cuyas pendientes son diferentes, antes y después de la CMC. El cambio de pendiente ocurre a la concentración de tensoactivo a la cual comienza la micelación, de esta forma se obtiene la CMC al producirse el quiebre de la propiedad y se la determina como la intersección de las dos rectas obtenidas antes y después del cambio.

### III.VI. Aplicación de Modelos

#### III.VI.1. Modelo de Deconvolución

El espectro del indicador en los sistemas micelares incluye la absorción del indicador en la fase micelar además de su absorción en agua pura. Por lo tanto, y con el fin de obtener el espectro del indicador IA en la fase micelar libre de la contribución del agua se aplicó la metodología utilizada por Vitha y Carr.<sup>97</sup> Los espectros en el sistema micelar se analizaron utilizando un programa desarrollado en este grupo utilizando Matlab para Windows, el cual está basado en el método descrito por Carr.<sup>98</sup> Este método se basa en el enfoque general descrito por Kubista.<sup>59e,99,100</sup> En este sentido el modelo se aplica a los espectros obtenidos experimentalmente para acceder a los espectros de la sonda en la fase micelar. Previamente se determinó el espectro correspondiente a las sonda en agua, para luego realizar el ajuste del espectro en la micela considerando los parámetros conocidos en agua.





### III.VI.2. Modelo de Solvatación

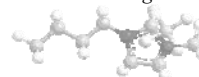
Se desarrolló un análisis de los datos espectroscópicos con el fin de evaluar el patrón de solvatación observado experimentalmente y producir de esta forma una discusión más profunda sobre el comportamiento de las mezclas binarias de solventes seleccionadas. A este efecto se aplicó el modelo propuesto por Bosch.<sup>5,101</sup> Este modelo relaciona la energía de transición de un soluto solvatocrómico con la composición de una mezcla binaria de solventes. En ella,  $S_1$  y  $S_2$  indican los solventes puros componentes de la mezcla binaria y  $S_{12}$  representa un complejo intersolvente formado por interacciones de enlaces hidrógeno entre  $S_1$  y  $S_2$ . La propiedad de la mezcla, en este caso el número de onda ( $Y$ ) se puede evaluar como un promedio de las propiedades en los solventes puros  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_{12}$  ( $Y_1$ ,  $Y_2$ , y  $Y_{12}$ , respectivamente). Se calcularon los parámetros de solvatación preferencial ( $f$ ) como medida de la tendencia de la sonda a ser solvatada por el LI en su esfera de solvatación ( $S_2$ ) y por el solvente mixto o complejo intersolvente ( $S_{12}$ ), con referencia al solvente orgánico ( $S_1$ ). De esta forma, es posible describir cuantitativamente la composición de la esfera de solvatación de la sonda. Las constantes  $f_{2/1}$  y  $f_{12/1}$  miden la tendencia de la sonda a ser solvatada por el solvente  $S_2$  y el complejo de solventes  $S_{12}$ , con referencia al solvente  $S_1$ , respectivamente. La constante  $f_{12/2}$  corresponde al intercambio 12/2 y puede calcularse a partir de la relación  $f_{12/1}/f_{2/1}$ . En este sentido, se aplicó un modelo general de solvatación preferencial basado en dos procesos de intercambio de solvente.

Los parámetros de solvatación fueron calculados por regresiones no lineales a partir de las propiedades solvatocrómicas, utilizando el programa descrito en Matlab para Windows. En los sistemas acuosos conteniendo pequeñas cantidades de co-solvente debe modificarse este modelo de manera de considerar un efecto particular debido al “refuerzo” de la estructura del agua que estas mezclas presentan. En este trabajo, se aplicó la **Ecuación 21**, donde  $\Delta Y$  (**Ecuación 22**) es un término de corrección introducido en el modelo original que considera el efecto de la estructura del agua causada por las moléculas de LI en las mezclas a baja fracción molar de LI ( $W + LI$ ).

$$Y = \frac{Y_1(1-x_2)^2 + Y_2 f_{2/1}(x_2)^2 + Y_{12} f_{12/1}(1-x_2)x_2}{(1-x_2)^2 + f_{2/1}(x_2)^2 + f_{12/1}(1-x_2)x_2} + \Delta Y \quad \text{Ecuación 21}$$

$$\Delta Y = \frac{k f_{2/1}(x_2)^2 [(1-x_2)^2 + f_{12/1}(1-x_2)x_2 / 2]}{[(1-x_2)^2 + f_{2/1}(x_2)^2 + f_{12/1}(1-x_2)x_2]^p} \quad \text{Ecuación 22}$$

Donde  $Y$  es la propiedad,  $k$  es la constante de proporcionalidad y  $x_i$  son fracciones molares.



### III.VI.3. Modelo de Correlación de parámetros solvatocrómicos. Ecuación de Redlich-Kister

Los parámetros solvatocrómicos han sido correlacionados satisfactoriamente para un amplio rango de propiedades químicas y físicas que implican interacciones soluto-solvente. Debido a sus orígenes empíricos, *a priori* su capacidad predictiva es limitada. Por esta razón, la predicción de los parámetros solvatocrómicos en mezclas de solventes basada en un número mínimo de experimentos proporciona una herramienta computacional muy útil.

Con el fin de representar matemáticamente los efectos de la composición sobre los diversos parámetros solvatocrómicos en sistemas de solventes binarios, la combinación de la ecuación ideal de Redlich-Kister para estos solvente ha sido aplicada a los datos experimentales de los mismos.<sup>102</sup> En esta dirección, es interesante evaluar la aplicabilidad del modelo CNIBS/R-K para calcular los diversos parámetros solvatocrómicos ( $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$ ) en mezclas binarias de LIs con solventes orgánicos moleculares a 25°C.

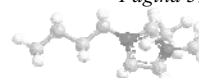
Según el modelo, los parámetros solvatocrómicos empíricos (SP) de una mezcla binaria de solventes a temperatura constante, se pueden expresar como se indica en la **Ecuación 23**.

$$SP_m = x_1 SP_1^0 + x_2 SP_2^0 + x_1 x_2 \sum_{j=0}^k A_j (x_2 - x_1)^j \quad \text{Ecuación 23}$$

Donde  $SP_m$ ,  $SP_1^0$  y  $SP_2^0$  son los parámetros solvatocrómicos determinados en las mezclas y en los solventes 1 y 2, respectivamente, y  $x_1$  y  $x_2$  representan las fracciones molares de los componentes en las mezclas. En este estudio,  $x_1$  y  $x_2$  son las fracciones molares correspondientes al solvente orgánico y al LI, respectivamente.  $A_j$  y  $j$  indican los coeficientes de la ecuación y el grado de la expansión polinómica, respectivamente. Los valores numéricos de  $j$  pueden modificarse para encontrar una representación matemática más exacta de los datos experimentales. Los valores numéricos de  $A_j$  pueden calcularse mediante el ajuste de los valores experimentales de  $SP_m - (x_1 SP_1^0 + x_2 SP_2^0)$  vs  $x_1 x_2 (x_2 - x_1)$ ,  $x_1 x_2 (x_2 - x_1)^2$ , y  $x_1 x_2 (x_2 - x_1)^3$  utilizando el análisis multiparamétrico de los cuadrados mínimos sin intercepción. Se realizó un análisis de regresión de los datos experimentales mediante el fiteo del polinomio anterior a través de los parámetros estadísticos descriptos por las **Ecuaciones 24 y 25**.

$$\sigma = \left( \frac{\sum_{i=1}^n (SP_i^{\text{exp}} - SP_i^{\text{cal}})}{n} \right)^{1/2}$$

**Ecuación 24**



$$MPD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{SP_i^{\text{exp}} - SP_i^{\text{cal}}}{SP_i^{\text{exp}}} \right|$$

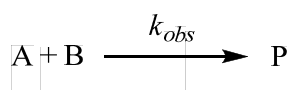
### Ecuación 25

donde  $SP_i^{\text{exp}}$  y  $SP_i^{\text{cal}}$  son valores experimentales y calculados de SP, las estadísticas de la ecuación de correlación son desviación estándar ( $\sigma$ ) y la desviación media porcentual (MPD).

### III.VI.4. Modelo Cinético

Para este estudio se seleccionó como reacción modelo la hidrólisis de cloruro de p-metoxibencensulfonilo (CMBS). Los estudios cinéticos para esta reacción fueron desarrollados en los sistemas acuosos conteniendo  $[C_4\text{mim}][\text{BF}_4]/[\text{Br}]$  y en los sistemas micelares  $[C_{8-12}\text{mim}][\text{Br}]$  y  $[C_{12}\text{mim}][\text{BF}_4]$ . La concentración del éster fue de  $10^{-4}$  M y se analizó la variación de la Abs del reactivo a  $\lambda = 270$  nm. La temperatura se mantuvo constante e igual a  $25$  °C y se varió la  $[\text{LI}]$ . En estudios previos ha sido estudiado el mecanismo de esta reacción, habiendo consensuado que la misma transcurre vía un proceso  $S_N2$ .<sup>103</sup>

La reacción se representa en el **Esquema 5** y ofrece una ley cinética de segundo orden (**Ecuación 26**). Las determinaciones cinéticas correspondientes a la reacción se realizaron espectrofotométricamente en condiciones de pseudoprimer orden y las constantes de velocidad observadas  $[k_{\text{obs}}(\text{s}^{-1})]$  fueron calculadas mediante el fiteo de las curvas obtenidas de la Abs en función del tiempo  $[t (\text{s})]$  a través de la **Ecuación 28**. Se analizaron los resultados variando la  $[\text{LI}]$  y se estudiaron los aspectos cinéticos en los sistemas de solventes.

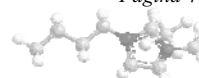


### Esquema 5

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

### Ecuación 26

Donde      A = sustrato = CMBS  
              B = nucleófilo =  $\text{H}_2\text{O}$ .  
              P = producto = ácido p-metoximencensulfónico  
              [A] = concentración de A  
              [B] = concentración de B  
              [C] = concentración de C



Teniendo en cuenta que la concentración de agua se encuentra en exceso con respecto a la del sustrato y se considera constante durante el proceso, la **Ecuación 26** se reduce a la ecuación cinética de pseudoprimer orden (**ecuación 27**).

$$[B]_0 \gg [A]_0 \quad y \quad [B] \approx [B]_0 \cong cte$$

$$\frac{dA}{dt} = -k_{obs} [A]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_{obs} t}$$

**Ecuación 27**

Donde  $k_{obs} = k [B]$

Según el balance de masas:

$$[A] = [A]_0 - a$$

$$[P] \sim a$$

Donde  $[A]_0$  = concentración del sustrato inicial.

a = grado de avance de la reacción.

Mediante la relación de las ecuaciones anteriores con la ley de Beer Lambert se obtiene la **Ecuación 28**.

$$Abs_0 = b\varepsilon[A]_0$$

$$Abs_t = Abs_0 - b\varepsilon[A]$$

$$Abs_\infty = b\varepsilon[A]_\infty$$

$$Abs_t - Abs_0 = (Abs_0 - Abs_\infty) \cdot e^{-k_{obs} t}$$

$$Abs_t = Abs_\infty + \Delta Abs_\infty \cdot e^{-k_{obs} t}$$

**Ecuación 28**

Para realizar el cálculo del porcentaje de rendimiento de la reacción (%R) se utilizó la **Ecuación 29**, siguiendo el planteo,

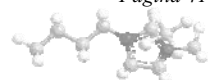
$$Abs_t = Abs_0 + \varepsilon \cdot b \cdot a$$

$$x = \frac{(Abs_t - Abs_0)}{\varepsilon \cdot b}$$

$$\%R = \frac{[A]_\infty \cdot 100}{[A]_0}$$

**Ecuación 29**

Adicionalmente se determinaron los valores de concentración de agregación crítica (CAC) y los de CMC de los LIs utilizados, mediante el cambio de la pendiente en la variación



de  $k_{obs}(s^{-1})$  vs [LI], ajustando los valores experimentales en la mayoría de los casos a la **Ecuación 30** de Boltzmann, o a través del cruce de rectas.

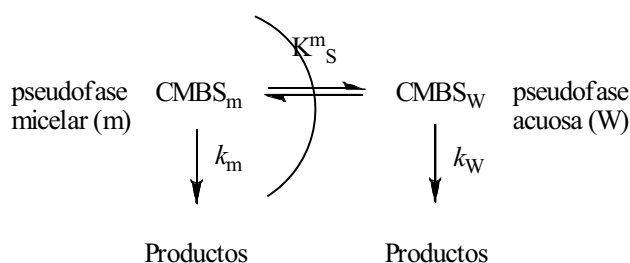
$$k_{obs} (s^{-1}) = A_2 + (A_1-A_2)/(1 + \exp^{((LI]-CMC)/d[LI]}) \quad \text{Ecuación 30}$$

### III.VI.4.1. Modelo de Pseudofases

En los sistemas microheterogéneos fue necesario desarrollar modelos que permitan explicar cuantitativamente el comportamiento observado en función de las constantes correspondientes a las especies en los diferentes nanoentornos del sistema, donde las propiedades interfaciales de los sistemas micelares se ponen de manifiesto a través de la modificación de equilibrios químicos.

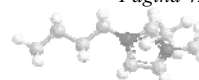
La solubilización de los sustratos en los sistemas micelares se trata a menudo utilizando el modelo de la pseudofase, que considera la existencia de dos entornos diferenciados, la pseudofase acuosa y la pseudofase micelar, lo cual permite cuantificar un coeficiente de reparto del sustrato, donde la reacción puede sufrir catálisis micelar. El efecto catalítico depende entonces de cuan eficaz sea la unión entre el sustrato y la micela (cuantificado por la constante de asociación  $K_s^m$ ), así como de las constantes de velocidad de hidrólisis de primer orden en la pseudofase micelar ( $k_m$ ) y en la pseudofase acuosa ( $k_w$ ). Un modelo aplicado eficientemente a estos sistemas ha sido desarrollado permitiendo la evaluación de estos tres parámetros a partir de la dependencia de la  $k_{obs}$  con respecto a la concentración de surfactante, en este caso los LIs.<sup>104</sup>

Este modelo se ejemplifica en el **Esquema 6**, indicando la distribución del sustrato empleado entre la pseudofase acuosa (W) y la micelar (m) definida por la constante de distribución  $K_s^m$ , junto con las posibles vías de hidrólisis del mismo: en agua ( $k_w$ ) y asociado a la micela ( $k_m$ ).



**Esquema 6**

La constante  $K_s^m$  describe la distribución del sustrato entre ambas pseudofases mediante la **Ecuación 31**.



$$K_s^m = \frac{[MBSC_m]}{[MBSC_w][Dn]}$$

**Ecuación 31**

Donde [Dn] es la concentración de surfactante micelado.

$$[Dn] = [S]_T - \text{CMC}$$

[S]<sub>T</sub> la concentración de surfactante total.

Teniendo en cuenta que la reacción puede ocurrir en ambas pseudofases y teniendo en cuenta el balance de masa del sustrato, así como su constante de distribución entre las fases, se obtiene la siguiente expresión para la constante de velocidad observada (**Ecuación 32**):

$$k_{obs} = \frac{k_w + k_m K_s^m [D_n]}{1 + K_s^m [Dn]}$$

**Ecuación 32**

Para ajustar los datos experimentales a la **Ecuación 32** fue necesario conocer los valores de CMC en los sistemas micelares. Estos valores fueron determinados experimentalmente a través de las sondas solvatocrómicas, empleando mediciones conductimétricas y mediante el análisis cinético.

Para la determinación de las constantes involucradas en el modelo de pseudofases se ajustaron los valores experimentales a la **Ecuación 32** mediante el empleo de un programa computacional (OriginPro 8 SRO v8.0724 (B724) Copyright © 1991 – 2007 OriginLab Corporation).

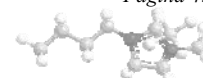
Una forma de evidenciar la reacción de hidrólisis en la fase micelar puede desarrollarse a través de la **Ecuación 33**, la cual predice una linealización descrita en la forma de la **Ecuación 34**, esto equivale a suponer que  $k_w \gg k_m K_s^m [Dn]$  y por lo tanto  $k_m$  es despreciable frente a  $k_w$ .

$$k_{obs} = \frac{k_w}{1 + K_s^m [Dn]}$$

**Ecuación 33**

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_w} + \frac{K_s^m}{k_w} [Dn]$$

**Ecuación 34**



### III.VII. Reacción de Aminólisis.

La reacción de Aminólisis de p-nitrofenilacetato (PNFAc) se llevó a cabo en un balón de 3 bocas provisto de reflujo, donde se colocaron 10 mmoles del éster y 10 mmoles de LIP, utilizando 20 ml del solvente correspondiente (MeOH o DMSO). La reacción se mantuvo en constante agitación y calentamiento a 60°C durante 24 hs. A una de las bocas del balón se acopló una jeringa de vidrio para la toma de muestra y en la otra un termómetro para el control de temperatura.

Se tomaron muestras de la reacción a diferentes tiempos para seguir el avance de la misma y poder calcular el rendimiento. La aparición del producto *N*-Acetilpirrolidina (*N*-Acpyrr) fue monitoreada y se cuantificó por cromatografía gaseosa (GC).

El tiempo transcurrido desde la inyección de la muestra hasta la aparición del máximo correspondiente al pico de ese componente constituye el tiempo de retención ( $t_r$ ) de la misma. Un componente que no es retenido por la fase fija (no se reparte entre fases) saldrá de la columna antes que cualquier sustancia a un tiempo llamado "tiempo muerto" ( $t_0$ ). De esta manera, es posible definir  $t_r$  como el tiempo en el cual un cierto componente permanece en la fase estacionaria:  $t_r = t_0 + t'_r$ .

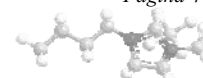
Se seleccionó el método del estándar interno por las ventajas que presenta, eliminando el error cometido por la irreproducibilidad en el volumen inyectado y las variaciones que se pueden producir en las condiciones del equipo a lo largo del proceso cromatográfico. Se utilizó como estándar interno al ciclohexanol, el cual se adicionó en una cantidad de 50  $\mu$ L a las diferentes soluciones de *N*-Acpyrr y a las muestras analizar.

El equipo utilizado fue un SHIMADZU CG-2010, con una columna HP-INNOWax 19091N de las siguientes características: 30 metros de largo; 0.32mm de diámetro interno y 0.50 $\mu$ m de espesor del film y detector de ionización de llama FID. Para la inyección se utilizó una jeringa Hamilton de 10  $\mu$ L, y se inyectó un volumen aproximado de 0.2  $\mu$ L.

Las condiciones utilizadas para la determinación de la curva de calibrado y luego para la cuantificación de las muestras se detallan en la **Tabla 4**.

**Tabla 4.** Condiciones utilizadas en CG.

Condiciones Operativas		
SPL1	Columna	Detector
Gas Carrier: N <sub>2</sub> Temperatura: 220°C Split: 50:1 Presión: 53.4 KPa Flujo total: 80.1ml/min Flujo en columna: 1.51ml/min Velocidad Lineal: 28.3cm/s	Temperatura: 70°C durante 3 min, 20°C/min hasta 230°C donde permanece 5 min a esa temperatura	Temperatura: 240°C Flujo de H <sub>2</sub> : 40ml/min Flujo de Aire: 400ml/min



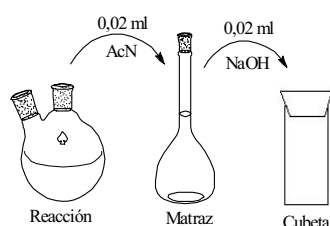
### III.VIII. Reacción de Aminólisis a diferentes escalas: Nitratos de alquilamonio.

I. *Diseño de la experiencia a Microescala:*  $4 \times 10^{-4}$  mmoles de PNFAc y 0.2 mmoles de LI en 2 ml de AcN. Los espectros fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro UV-Vis, y trabajando a 25°C.

II. *Diseño de la experiencia a escala preparativa:* en un equipo a reflujo con un balón de dos bocas se colocaron 10 mmol de PNFAc y 10 mmol de LI, utilizando AcN como solvente. Se mantuvo en constante agitación y calentamiento entre 95-100°C durante 7 - 8 hs.

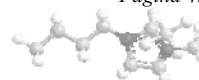
III. *Cuantificación del producto:* La cuantificación de *p*-nitrofenol (PNF) se realizó a través de espectroscopía UV-VIS como *p*-nitrofenóxido de sodio a pH ~ 13 (solución de NaOH preparada en AcN (1% agua)) detectando la banda a 420 nm.

En las experiencias a macroescala se tomaron 0.02 ml de la reacción y se llevaron a un 1ml de volumen final con AcN. De esta solución Luego se tomaron alícuotas de 0.02 ml y se llevaron a 2 ml de volumen final en cubeta a pH básico en AcN (1% agua) (**Figura 13**).



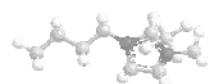
**Figura 13.** Preparación de las muestras para su cuantificación.

IV. *Cuantificación de p-nitrofenóxido de sodio en las reacciones de aminólisis:* se determinó la cinética de esta reacción a una concentración de éster de  $2.5 \times 10^{-4}$  M a pH 13, registrando los espectros de reacción en el tiempo, para lo cual previamente se realizó una curva de calibrado del producto de la reacción PNF a pH 13 -NaOH en AcN (1% agua)-. Se determinó el valor de la absorptividad molar de *p*-nitrofenóxido  $\epsilon$  ( $\text{M cm}^{-1}$ ) para una  $\lambda = 420$  nm aplicando la ecuación de Beer Lambert para un rango de concentraciones desde  $2.69 \times 10^{-6}$  M hasta  $1.28 \times 10^{-4}$  M a pH=13, el valor obtenido fue de  $\epsilon_{(420 \text{ nm})} = 19157.46$  ( $\text{M cm}^{-1}$ ).





## **CAPÍTULO IV**



## CAPÍTULO IV

### CARACTERIZACIÓN DE SOLVENTES CONTENIENDO LÍQUIDOS IÓNICOS

#### IV.I. Introducción

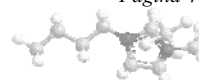
Si bien existe un importante número de trabajos que analizan las propiedades microscópicas moleculares de los LIs, tanto de base catiónica 1,3- dialquilimidazolias<sup>12,92,105-110</sup> como alquilamónicas,<sup>111,112</sup> el estudio requiere ser completado, particularmente cuando se lo aplica a mezclas binarias que contengan LIs y al variar sistemáticamente la estructura de los cosolventes componentes de la misma. En este sentido, resultó interesante investigar sobre las características microscópicas de los sistemas de solventes binarios formados por un solvente orgánico y un LI, para así profundizar en el microambiente de los solutos con el fin de lograr una mayor comprensión de las interacciones soluto-solvente y/o solvente-solvente para este tipo de mezclas. Adicionalmente, con el objeto de evaluar la influencia de los aniones y cationes que componen el LI, y contribuir a una mejor comprensión del patrón de solvatación, fue aplicado un modelo de solvatación preferencial para los sistemas en estudio.<sup>5,101</sup> Una vez realizada la caracterización de los líquidos, los mismos fueron utilizados como medio para el desarrollo de un proceso fisicoquímico particular, de manera de posibilitar la manifestación de la propiedad microscópica relevante que lo caracteriza.

#### IV.II. Caracterización Fisicoquímica de mezclas binarias de solventes integradas por LIs.

##### IV.II.1. Análisis del comportamiento de microsensors de polaridad en sistemas de solventes compuestos por distintos LIs.

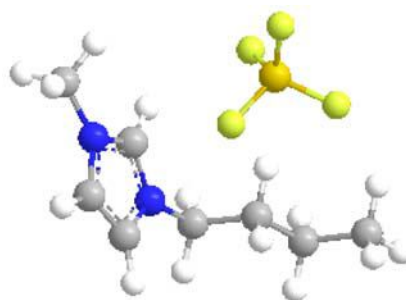
##### IV.II.1.1. Mezclas binarias que incluyen LIs Imidazólicos y solventes moleculares apróticos y próticos.

Se conoce que algunas propiedades fisicoquímicas de los LIs, como la densidad, la viscosidad, la tensión superficial, la solubilidad, el punto de fusión, y la estabilidad térmica, varían de acuerdo a la naturaleza del anión y en menor medida con la del catión, partes del LI. Particularmente, la estabilidad térmica de los LIs depende específicamente de la capacidad de coordinación del anión, siguiendo el orden de estabilidad general, haluros  $\text{BF}_4^- \sim \text{PF}_6^- < \text{NTf}_2^-$ . Por lo tanto, los LIs que contienen aniones débilmente nucleofílicos son más estables.<sup>113,114</sup> En este sentido, los LIs parte de este estudio fueron seleccionados con



el objeto de analizar la influencia del contraión sobre las propiedades fisicoquímicas de las mezclas binarias de solventes en las que los LIs participan.

En el sentido precedente, los LIs parte integrante de las mezclas de solventes en análisis, están compuestos por el mismo catión  $[C_4mim]$  y diferentes contraiones. Por una parte fueron empleados los aniones  $Br^-$  y  $Cl^-$ , característicos de aquellos con carga localizada, y complementariamente hexafluorofosfato  $PF_6^-$  y tetrafluoroborato  $BF_4^-$  como aniones inorgánicos esféricos, con la carga negativa igualmente distribuida sobre los átomos de flúor. Como ejemplo, en el **Esquema 7** se indica la estructura de  $[C_4mim][BF_4]$ .



**Esquema 7.** Estructura correspondiente a  $[C_4mim][BF_4]$ .

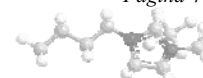
La selección de los solventes moleculares se realizó principalmente en base a sus características microscópicas: AcN como solvente DEH/AEH, DMSO como AEH y MeOH como solvente prótico (DEH).

Los sistemas de solventes fueron estudiados en el rango de fracciones molares según la solubilidad que presentan los LIs en los solventes moleculares explorados. Una ventaja que presentan los solventes mezcla, es que la sal no tiene que ser necesariamente líquida a temperatura ambiente, pero debe poder solubilizarse en el solvente molecular seleccionado. De esta forma, los LIs que se encuentran en estado sólido a temperatura ambiente, pueden incluirse en este tipo de sistemas binarios como sales orgánicas.

En la **Tabla 5** se presenta el estado de agregación correspondiente a los LIs seleccionados a temperatura ambiente y el rango de su solubilidad en AcN, DMSO y MeOH. Cabe aclarar que para las mezclas binarias donde no hay miscibilidad en todo el rango de concentraciones, la solubilidad es expresada en fracción molar de LI ( $x_{LI}$ ).

**Tabla 5.** Estado de agregación a 25°C y rango de miscibilidad.

LI	Estado de Agregación	Solubilidad ( $x_{LI}$ )		
		AcN	DMSO	MeOH
$[C_4mim][Br]$	Sól	0-0.3	0-0.3	0-0.5
$[C_4mim][Cl]$	Sól	0-0.5	0-0.3	S



[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	Líqu	S	S	S <sup>a</sup>
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	Líqu	S	S	S <sup>a</sup>

Sól: Sólido – Líq: líquido – S: Soluble. <sup>a</sup> Referencia 105

En la **Tabla 6** se indican las propiedades microscópicas moleculares ( $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ) de todos los solventes, incluidos los LIs.

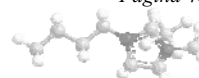
**Tabla 6.** Propiedades microscópicas moleculares de los solventes puros.

Solvente	Parámetros solvatocrómicos			
	$E_T^N$	$\pi^*$	$\beta_{IV}$	$\alpha_{(II,IV)}$
[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ] <sup>a</sup>	0.67	1.03	0.21	0.63
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>	0.67	1.05	0.38	0.63
AcN <sup>b</sup>	0.46	0.79	0.41	0.29
DMSO <sup>b</sup>	0.44	1.00	0.78	0.02
MeOH <sup>b</sup>	0.76	0.75	0.57	0.98

<sup>a</sup> Referencias 12,107i,115,92 y 109. <sup>b</sup> Referencia 95.

Analizando las propiedades microscópicas, en el caso de los LIs se observa que mientras los valores de  $E_T^N$ ,  $\pi^*$  y  $\alpha$  son similares, el valor de  $\beta$  para [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] es dos veces mayor que el correspondiente a [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]. Las propiedades microscópicas de los LIs [C<sub>4</sub>mim][Cl] y [C<sub>4</sub>mim][Br] no pudieron determinarse debido a que los mismos son sólidos a temperatura ambiente.

En comparación con los solventes moleculares convencionales, la polaridad  $E_T^N$  de estos LIs se corresponde a la de los alcoholes primarios, por ejemplo el MeOH, mientras que los valores de  $\pi^*$  son similares a los del DMSO, indicando una elevada dipolaridad / polarizabilidad. La acidez está principalmente determinada por la naturaleza del catión debido a que su estructura posee un hidrógeno en el C<sub>2</sub> del anillo imidazolio, el cual presenta características ácidas. En este sentido, el catión 1-metil-3-alkilimidazolio puede actuar como un DEH débil.<sup>107c,85,116</sup> Por el contrario, la basicidad está dominada por el tipo y naturaleza del anión parte del LI, y posiblemente resulta menos afectada por el catión.<sup>106c</sup> Teniendo en cuenta que estos sistemas de solventes difieren sólo en la naturaleza del anión y que los valores de  $\alpha$  se determinan principalmente por la naturaleza del catión, los mismos se pueden analizar a través del efecto de los respectivos aniones sobre la acidez. Por lo tanto, teniendo en cuenta las posibles interacciones soluto-solvente por parte de este tipo de LI, el catión imidazolio puede actuar no sólo como un centro DEH débil para la unión con



aquellos solutos AEH sino también como un ácido de Lewis adecuado para interactuar con solutos DPE. Además, constituye un sistema polarizable de seis electrones  $\pi$ , capaz de interactuar con solutos polarizables. El anión actúa como un centro AEH o como una base de Lewis, adecuados para interactuar con solutos DEH y APE, respectivamente.

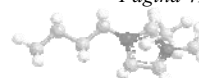
A continuación se detalla la respuesta solvatocrómica correspondientes a las mezclas de LIs Imidazólicos con distintos solventes. Los parámetros microscópicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  de las mezclas fueron determinados a partir de las sondas I, II y IV debido a que los indicadores III y V presentaron interferencias en las mediciones.

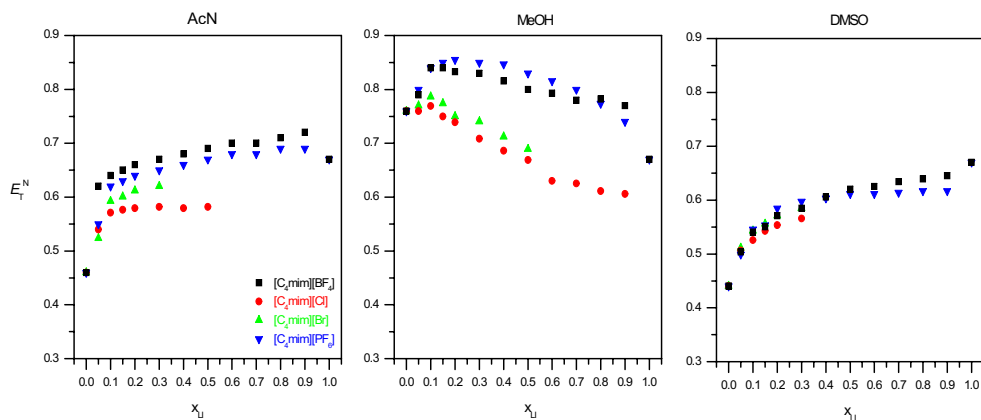
### **Respuesta Solvatocrómica.**

Los parámetros microscópicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  correspondientes a las distintas mezclas binarias de AcN, DMSO y MeOH con  $[C_4mim][Br]/[Cl]/[PF_6]/[BF_4]$ , se indican en las **Figuras 14-17**, respectivamente, donde se muestran los patrones de respuesta de las propiedades microscópicas moleculares en función de la  $x_{LI}$  para todos los sistemas de solventes. La forma de las curvas “*propiedad vs composición del solvente*” refleja los patrones del comportamiento experimental correspondiente a las propiedades químicas de las sondas de referencia en las mezclas estudiadas. El análisis se realiza de acuerdo a su desviación de la idealidad, donde la propiedad Solvatocrómica varía linealmente con la concentración de LI.

Los parámetros solvatocrómicos correspondientes a las mezclas binarias (AcN +  $[C_4mim][PF_6]/[BF_4]$ ) y (MeOH +  $[PF_6]/[BF_4]$ ) fueron reportados previamente.<sup>105</sup>

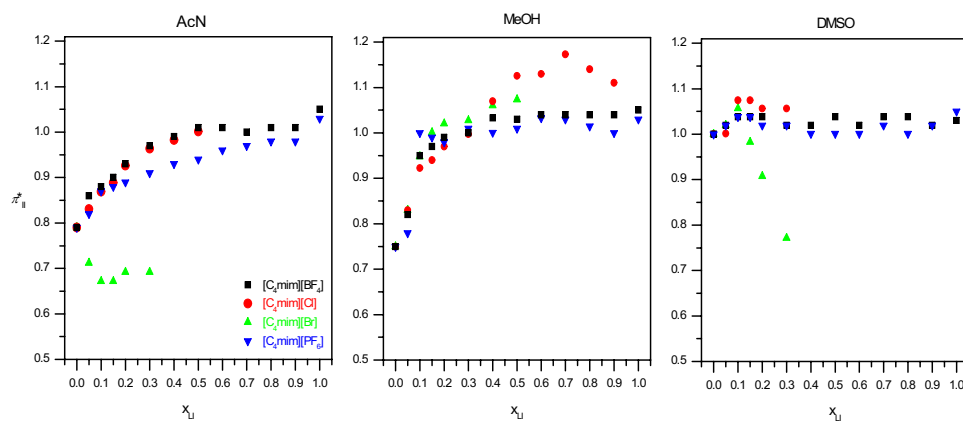
Cabe aclarar que en las mezclas binarias con  $[C_4mim][Br]/[Cl]$  los rangos de solubilidades en AcN y DMSO son pequeños y esto dificulta un análisis completo, consecuentemente la descripción de las propiedades microscópicas en estos solventes es breve. Con la finalidad de caracterizar estos sistemas, en una sección posterior se realiza el estudio de los parámetros solvatocrómicos y los modelos de solvatación de las mezclas binarias compuestas por  $[C_4mim][Br]/[Cl]/[PF_6]/[BF_4]$  en una serie de solventes DEH, por ejemplo alcoholes, en los cuales la mayoría de los LIs involucrados presentan mayor solubilidad (**Tabla 5 y 6**), principalmente en los alcoholes de cadena corta (MeOH, EtOH y 2-etoxietanol (EtOEtOH)).<sup>117</sup>





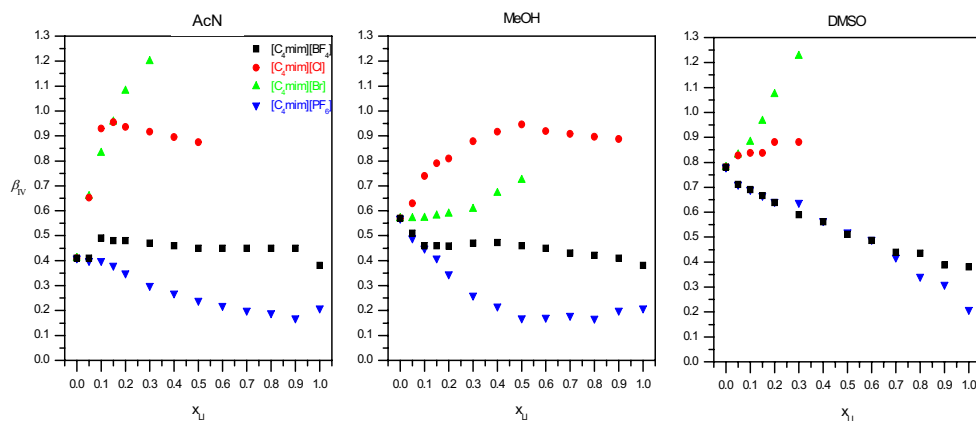
**Figura 14.** Variación de  $E_T^N$  vs la  $x_{LI}$  en mezclas (SM + LI).

(▲ [C<sub>4</sub>mim][Br], ● [C<sub>4</sub>mim][Cl], ▼ [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>], ■ [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]).



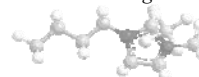
**Figura 15.** Variación de  $\pi^*$  vs la  $x_{LI}$  en mezclas (SM + LI).

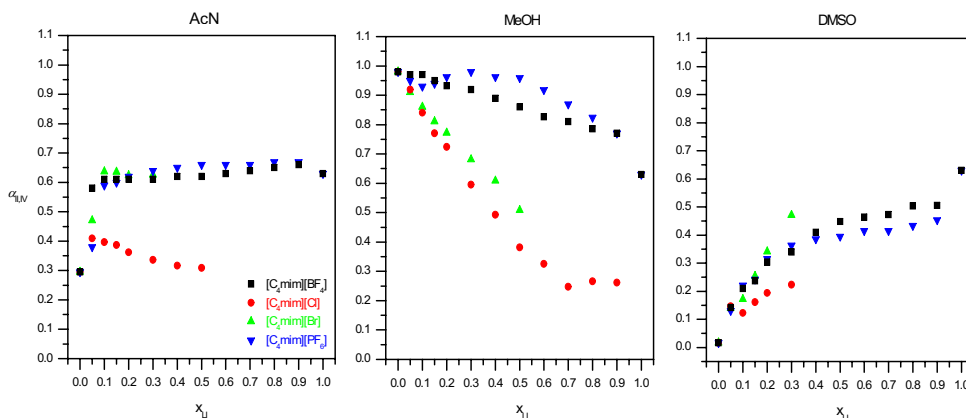
(▲ [C<sub>4</sub>mim][Br], ● [C<sub>4</sub>mim][Cl], ▼ [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>], ■ [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]).



**Figura 16.** Variación de  $\beta$  vs la  $x_{LI}$  en mezclas (SM + LI).

(▲ [C<sub>4</sub>mim][Br], ● [C<sub>4</sub>mim][Cl], ▼ [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>], ■ [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]).





**Figura 17.** Variación de  $\alpha$  vs la  $x_{LI}$  en mezclas (SM + LI).

(▲ [C<sub>4</sub>mim][Br], ● [C<sub>4</sub>mim][Cl], ▼ [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>], ■ [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]).

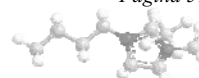
En general, puede observarse que las mezclas binarias con [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/[PF<sub>6</sub>], al igual que los sistemas conteniendo [C<sub>4</sub>mim][Br]/[Cl], exhiben un comportamiento similar para la mayoría de los patrones de respuesta de los parámetros solvatocrómicos. Esta conducta puede atribuirse a las características similares que presenta cada grupo de contraiones. El comportamiento experimental en cuanto a las propiedades químicas de las mezclas exploradas fue analizado de acuerdo a su desviación de la idealidad.

A continuación se presenta el análisis correspondiente a las respuestas de cada parámetro considerando los solventes moleculares AcN, MeOH y DMSO.

### Polaridad $E_T^N$

Se conoce que la escala  $E_T^N$  es particularmente sensible a la capacidad DEH del catión con base 1,3-dialquilimidazolio de los LIs.<sup>107c</sup> En este sentido, se podría esperar un comportamiento similar considerando que los LIs analizados contienen el mismo catión. Sin embargo, como ha sido mencionado, el contraión ejerce gran influencia en las propiedades microscópicas del mismo y en la de sus mezclas binarias.

A partir del análisis de los resultados obtenidos con respecto al parámetro  $E_T^N$  (**Figura 14**) puede observarse una desviación positiva del comportamiento ideal en la mayoría de las mezclas. El MeOH como solvente DEH debilita la interacción catión-anión, indicando dos comportamientos diferentes para los distintos grupos de mezclas. Uno está formado por las mezclas binarias conteniendo [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]/[BF<sub>4</sub>] y el otro por los sistemas binarios conteniendo [C<sub>4</sub>mim][Br]/[Cl]. Una excepción la constituye el AcN en su carácter de solvente DEH/AEH, mientras que cuando el solvente es DMSO se fortalece la interacción



cación-anión del LI y puede observarse una similitud del patrón de respuesta para los distintos tipos de contraiones.

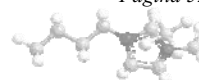
Por otra parte, mientras que para altas  $x_{LI}$ , en las mezclas con AcN y DMSO puede apreciarse un ligero efecto sinérgico, en aquellas conteniendo MeOH este efecto resulta importante para todas las composiciones en el caso de los LIs  $[C_4mim][PF_6]/[BF_4]$ . La preeminencia del efecto sinérgico en mezclas integradas por (MeOH +  $[C_4mim][PF_6]/[BF_4]$ ) puede estar relacionado con el hecho que los valores de  $E_T^N$  de ambos solventes puros son prácticamente iguales.

### Parámetro $\pi^*$ (dipolaridad / polarizabilidad)

En la **Figura 15** se muestran los valores obtenidos correspondientes al parámetro  $\pi^*$ . Para la mayoría de los LIs puede observarse que en presencia de los solventes AcN y MeOH se verifica un aumento marcado del parámetro por la adición de LI al sistema. Por otra parte, en presencia de DMSO todos los sistemas exhiben un comportamiento prácticamente constante. Las mezclas conteniendo  $[C_4mim][Br]$  no siguen una tendencia clara, por ejemplo para los sistemas que contienen AcN y DMSO puede apreciarse una disminución de la polaridad. Los resultados para las mezclas con MeOH reflejan claramente que la dipolaridad / polarizabilidad para estas mezclas está dominada por el LI, mostrando la mayor solvatación preferencial.

### Parámetro $\beta$ (Basicidad).

Los valores de  $\beta$  vs la composición del solvente presentados en la **Figura 16** revelan que los valores de basicidad más altos corresponden a las mezclas conteniendo  $[C_4mim][Br]/[Cl]$ . En ellas se observa un aumento de la propiedad con la adición de LI, mientras que en las mezclas formadas por  $[C_4mim][PF_6]/[BF_4]$  se manifiestan los valores más bajos de la propiedad, la cual disminuye con el incremento [LI]. Teniendo en cuenta que la sonda IV interacciona mayormente con el anión que compone al LI, puede suponerse un *link* catión-anión más débil en los LIs con el contraión con carga localizada ( $Br^-$  y  $Cl^-$ ), por lo cual la sonda tiene mayor libertad de interactuar con los mismos. En el caso de los LIs con contraiones que poseen carga deslocalizada ( $PF_6^-$  y  $BF_4^-$ ) se presentaría un *link* más fuerte y por lo tanto su basicidad resulta menor. Lo anterior sugiere que los valores de la propiedad están dominados por el anión.





### Parámetro $\alpha$ (Acidez).

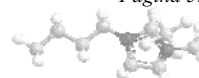
La **Figura 17** muestra que los valores de  $\alpha$  exhiben un comportamiento muy similar al descrito para el parámetro  $E_T^N$ . Pueden apreciarse dos patrones de respuestas con independencia del LI parte de la mezcla: (i) en el caso del solvente DMSO los valores del parámetro aumentan bruscamente con pequeños agregados del LI, resultado este efecto controlado por el LI, y (ii) en MeOH la acidez disminuye en forma continua cuando se añade el LI, exhibiendo la mezcla una desviación positiva con respecto al comportamiento ideal. Este último patrón de solvatación está controlado por el solvente prótico.

Los resultados pueden atribuirse a dos razones. Por una parte, el indicador de Reichardt posee un oxígeno fenoxídico fuertemente aceptor de enlace hidrógeno que interactúa con el catión del LI, y por otra parte, los valores de  $E_T(30)$  son claves en las medidas de la acidez  $\alpha$ . Teniendo en cuenta que estos sistemas de solventes se diferencian sólo en la naturaleza del anión, este comportamiento puede conectarse con el efecto de la capacidad AEH del anión. Para el anión más básico, el efecto será mayor y el mismo es particularmente importante en un solvente prótico como el MeOH.

#### IV.II.1.2. LIs Imidazólicos. Mezclas binarias del tipo (Alcoholes + LI).

A partir de los resultados obtenidos en la sección anterior (IV.II.1.1.), se desarrolló la caracterización química de las mezclas binarias conteniendo los LIs  $[C_4mim][Br]/[Cl]/[PF_6]/[BF_4]$  en una serie de solventes moleculares próticos, en los cuales el rango de solubilidades de los solventes neotéricos fuera mayor. Estos solventes se seleccionaron principalmente en base a su capacidad DEH, la cual les permite establecer una fuerte interacción solvente-solvente con los LIs, siendo además importantes las correspondientes autoasociaciones. Para el estudio, se emplearon los siguientes alcoholes Etanol (EtOH), 1-propanol (1-POH), 2-propanol (2-POH) y Etoxietanol (EtOEtOH). Además fueron considerandos los valores ya analizados al emplear MeOH.

Los sistemas fueron explorados según la solubilidad que presentan los LIs en estos solventes. En la **Tabla 7** se presenta el rango de las solubilidades de los LIs en los alcoholes citados y en agua. Al igual que en el apartado anterior para las mezclas binarias donde no se observa miscibilidad en todo el rango de concentraciones, la misma se expresa en fracción molar de LI.



**Tabla 7.** Estado de agregación a 25°C y rango de miscibilidad.

LI	Solubilidad ( $x_{LI}$ )				
	W	EtOH	1-POH	2-POH	EtOEtOH
[C <sub>4</sub> mim][Br]	0-0.5	0-0.5	0-0.5	0-0.5	0-0.7
[C <sub>4</sub> mim][Cl]	S <sup>a</sup>	0-0.9	0-0.7	0-0.7	0-0.9
[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	10 <sup>-6</sup> (11700ppm) <sup>a</sup>	0.6-1	0.7-1	0.7-1	S
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	S <sup>a</sup>	S	0.6-1	0.6-1	S

S: Soluble. <sup>a</sup> Referencia 113.

En la **Tabla 8** se indican las propiedades microscópicas moleculares ( $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ) de los alcoholes seleccionados.

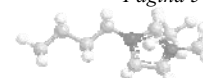
**Tabla 8.** Propiedades microscópicas moleculares de los alcoholes.

Alcohol <sup>a</sup>	Parámetros solvatocrómicos			
	$E_T^N$	$\pi^*$	$\beta$	$\alpha$
EtOH	0.65	0.54	0.75	0.86
1-POH	0.62	0.52	0.90	0.84
2-POH	0.57	0.48	0.84	0.76
EtOEtOH	0.62	0.66	0.73	0.71

<sup>a</sup> Referencia 95.

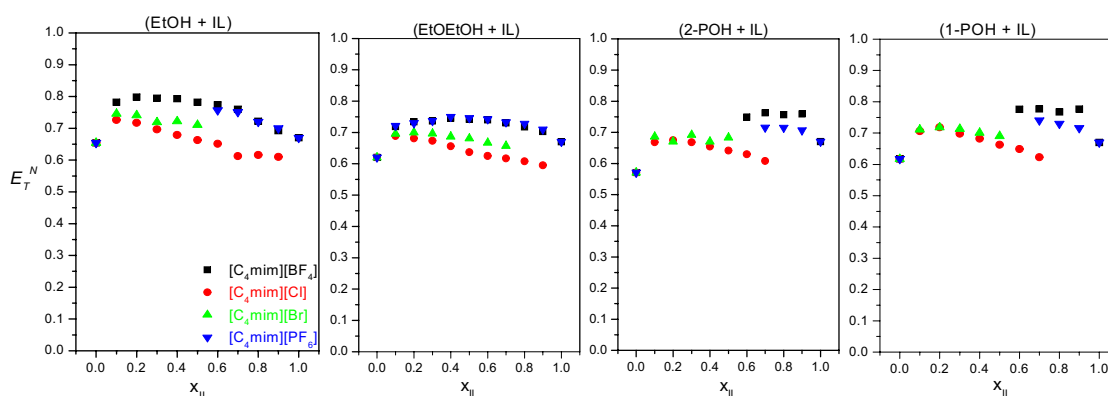
Como fuera citado, la polaridad  $E_T^N$  de los LIs se corresponde al de los alcoholes primarios y secundarios de cadena corta (**Tabla 8**), y al de las amidas *N*-alquilsustituídas, por ejemplo la *N*-metilformamida.<sup>19,118</sup> Por su parte y en comparación con los solventes moleculares, los valores de  $\pi^*$  son mayores debido al efecto de las interacciones coulombicas que los mismos presentan, a las que se agregan las interacciones dipolo-dipolo y los efectos de polarizabilidad.<sup>106c,12</sup>

La acidez de los LIs [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]/[BF<sub>4</sub>] es menor a la de los alcoholes seleccionados indicando una menor capacidad DEH del catión 1-metil-3-alquilimidazolio con respecto a estos solventes moleculares. Por otro lado, la basicidad presenta un valor mayor de  $\beta$  para el contraión BF<sub>4</sub><sup>-</sup> que para el contraión PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. En comparación con los alcoholes, los LIs presentan una basicidad mucho menor, posiblemente como consecuencia de la mayor localización del par electrónico sobre el oxígeno hidroxílico.

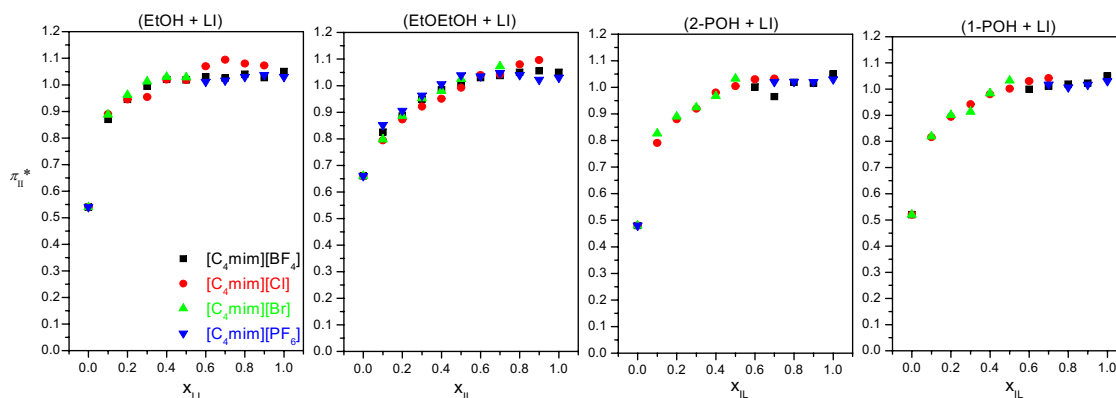


### Respuesta Solvatocrómica.

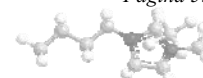
Los parámetros microscópicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  correspondientes a las mezclas binarias de una serie de alcoholes con  $[C_4mim][Br]/[Cl]/[PF_6]/[BF_4]$ , respectivamente, se indican en las **Tablas A1-A4 (ANEXO)**. En las **Figuras 18-21** se muestran los patrones de respuesta de las propiedades microscópicas moleculares en función de la  $x_{LI}$  para todos los sistemas de solventes, los cuales fueron comparados con los resultados obtenidos al emplear MeOH (sección IV.II.1.1.). El análisis se desarrolla de acuerdo a la desviación de la idealidad de las curvas “propiedad vs composición del solvente”.

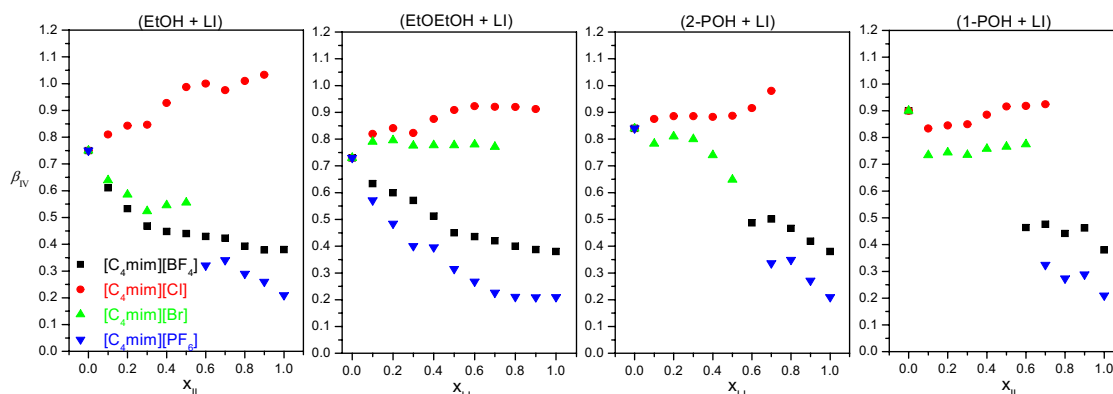


**Figura 18.** Variación de  $E_T^N$  vs la  $x_{LI}$  en mezclas (SM prótico + LI).  
(■  $[C_4mim][BF_4]$ ; ▼  $[C_4mim][PF_6]$ , ●  $[C_4mim][Cl]$ , ▲  $[C_4mim][Br]$ ).



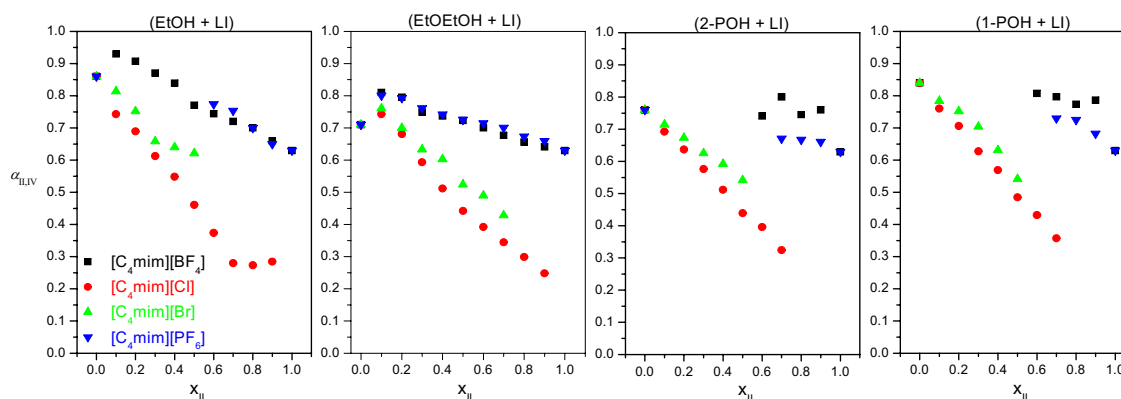
**Figura 19.** Variación de  $\pi^*$  vs la  $x_{LI}$  en mezclas (SM prótico + LI).  
(■  $[C_4mim][BF_4]$ , ●  $[C_4mim][Cl]$ , ▲  $[C_4mim][Br]$ , ▼  $[C_4mim][PF_6]$ ).





**Figura 20.** Variación de  $\beta$  vs la  $x_{LI}$  en mezclas (SM prático + LI).

(■  $[C_4mim][BF_4]$ ; ▼  $[C_4mim][PF_6]$ , ●  $[C_4mim][Cl]$ , ▲  $[C_4mim][Br]$ ).



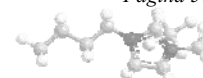
**Figura 21.** Variación de  $\alpha$  vs la  $x_{LI}$  en mezclas (SM prático + LI).

(■  $[C_4mim][BF_4]$ ; ▼  $[C_4mim][PF_6]$ , ●  $[C_4mim][Cl]$ , ▲  $[C_4mim][Br]$ ).

A continuación se detalla la discusión correspondiente a las respuestas de cada parámetro.

### Polaridad $E_T^N$

A partir del análisis de los datos obtenidos, **Tablas A1-A4 (ANEXO)** y las **Figuras 14 (MeOH) y 18**, se observa que los valores de  $E_T^N$  para todas las mezclas varían de 0.57 a 0.85 (ello incluye a los solventes puros), lo cual indica que no se observa una gran variación. En general, los sistemas explorados exhiben una desviación positiva con respecto al comportamiento ideal. Este resultado había sido previamente reportado para las mezclas de  $[C_4mim][BF_4]/[PF_6]$  con MeOH.<sup>105</sup> El parámetro exhibe un ligero sinergismo en los sistemas binarios formados por estos LIs y los alcoholes seleccionados. El efecto sinérgico se



manifiesta claramente en todo el rango de composiciones del LI para los sistemas (EtOH + [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]) y (EtOEtOH + [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/[PF<sub>6</sub>]).

Los valores máximos de desviación positiva (en porcentaje) calculados para estos sistemas con respecto al comportamiento aditivo son 22% para el sistema (EtOH + [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>],  $x_{LI} = 0.2$ ) y 17% para los dos últimas mezclas ( $x_{LI} = 0.4$ ).

Para todas las mezclas, los valores de  $E_T^N$  aumentan con respecto a los valores correspondientes a los alcoholes puros, resultando mayores para las  $x_{LI}$  menores. El sinergismo en los valores de  $E_T^N$  también fue informado para sistemas similares.<sup>109,119</sup>

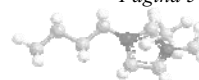
Como se indicó anteriormente, la escala  $E_T^N$  es particularmente sensible a la capacidad DEH del catión del LI.<sup>12,1g,109,94a,120</sup> Debido a que todos los LIs presentan el mismo catión es razonable que los valores de los parámetros y las formas de las curvas sean similares. A pesar de ello, la betaína puede participar en la formación de enlaces hidrógeno con los alcoholes a través del oxígeno fenoxídico, formando complejos intermoleculares 1,1.<sup>121</sup> Por otro lado, los LIs de base 1,3-dialquilimidazolio pueden actuar como donores de enlace hidrógeno y de esta forma interaccionar con el indicador. Estas interacciones tienen un efecto singular en los valores de todos los parámetros, particularmente para  $E_T(30)$  y  $\pi^*$ , debido a una posible contaminación de los parámetros con interacciones específicas generadas entre las sondas (capaces de aceptar enlace hidrogeno) y el catión del LI.

### Parámetro $\pi^*$ (dipolaridad / polarizabilidad)

Los gráficos presentados en las **Figuras 15 (MeOH) y 19** muestran que los valores  $\pi^*$  experimentan un aumento marcado como consecuencia de la adición de pequeñas cantidades de LI al SM. Por otra parte, todos los sistemas exhiben desviaciones positivas respecto del comportamiento ideal. Por ejemplo, la mezcla (EtOH + [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]) a  $x_{LI} = 0.1$  muestra una desviación máxima del 47% con respecto al comportamiento ideal. Puede observarse (**Tablas A1-A4. ANEXO**) que las magnitudes de  $\pi^*$  presentan un comportamiento similar con independencia del alcohol parte de la mezcla. Los patrones para los pares [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/[PF<sub>6</sub>] y [C<sub>4</sub>mim][Cl]/[Br] poseen el mismo comportamiento, particularmente en las mezclas con 1-POH y 2-POH, los cuales muestran valores similares en el mismo rango.

### Parámetro $\beta$ (Basicidad).

Los valores de  $\beta$  vs la composición del solvente mostrados en las **Figuras 16 (MeOH) y 20** revelan que los valores de basicidad más altos corresponden a las mezclas que contienen [C<sub>4</sub>mim][Cl], mientras que las mezclas con [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] presentan los valores

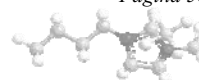


más pequeños. Para todas las mezclas binarias analizadas, la basicidad  $\beta$  sigue el siguiente orden respecto al LI,  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}] > [\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}] > [\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4] > [\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ . Los sistemas (EtOH / EtOEtOH +  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ ) y (EtOEtOH +  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ ) manifiestan una desviación negativa del comportamiento ideal (desviación máxima del 27% a  $x_{\text{LI}} = 0.3$ , 19% en  $x_{\text{LI}} = 0.5$ , y 38% a  $x_{\text{LI}} = 0.7$ , respectivamente), resultado que ya fuera observado previamente en presencia de MeOH.<sup>105</sup> En las mezclas restantes de los LIs  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]/[\text{PF}_6]$  con los otros alcoholes, se pudo observar que mientras la composición del LI en la mezcla aumenta, el valor del parámetro disminuye.

Con respecto a los sistemas que poseen  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$ , la tendencia general muestra que la basicidad aumenta a medida que la concentración del componente iónico también aumenta, alcanzando el valor máximo para la mayor concentración de LI. La combinación con MeOH exhibe una desviación máxima positiva del 22%, considerando  $x_{\text{LI}} = 0.9$  como el solvente puro. Las mezclas con  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}]$  no siguen una tendencia clara. Para los sistemas que poseen EtOEtOH, se manifiesta una tendencia opuesta entre  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]/[\text{Br}]$  y  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]/[\text{PF}_6]$  debido probablemente a las diferentes características de los contraiones, observando como resultando menor basicidad para estos últimos.

### Parámetro $\alpha$ (Acidez).

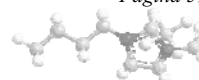
Los gráficos presentados en las **Figuras 17 (MeOH) y 21** muestran que los valores de  $\alpha$  exhiben una disminución progresiva con el aumento de la [LI]. Las mezclas conteniendo  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  en EtOH y en EtOEtOH manifestaron a bajas composiciones de LI una desviación positiva del comportamiento ideal (desviación máxima de 11% a  $x_{\text{LI}} = 0.1$  y 15% en  $x_{\text{LI}} = 0.1$ , respectivamente), exhibiendo una disminución gradual lineal para las composiciones más elevadas. La mezcla (EtOEtOH +  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ ) muestra el mismo comportamiento, con una desviación máxima de 15% a  $x_{\text{LI}} = 0.1$ . Además, un ligero efecto sinérgico se manifiesta en estos sistemas a bajas concentraciones del LI. Para los sistemas en los que participan  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$  o  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}]$ , la habilidad DEH experimentó un marcado descenso, siguiendo aproximadamente un comportamiento aditivo. Las mezclas de  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$  con EtOH y con MeOH presentan desviaciones negativas a altas concentraciones de LI. Considerando a la fracción  $x_{\text{LI}} = 0.9$  con carácter de solvente puro, las desviaciones máximas son de 38% a  $x_{\text{LI}} = 0.7$  y 48% a  $x_{\text{LI}} = 0.5$ , respectivamente. En general el valor de la propiedad sigue el orden  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6] \sim [\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4] > [\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}] > [\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$ . Esta tendencia es opuesta a la observada para la basicidad  $\beta$ , ya que los resultados indicaron una menor habilidad AEH para los contraiones con carga deslocalizada, por ejemplo  $\text{PF}_6^-$  y  $\text{BF}_4^-$ .



## Parámetros $\alpha$ y $\beta$ . Influencia de las interacciones anión-catión del LI.

A primera vista, la basicidad  $\beta$  está controlada por los aniones, la cual denota un aumento de la basicidad con la disminución de la fuerza del ácido conjugado de los mismos. En este caso, la tendencia del valor de pKa de los ácidos conjugados sigue el orden  $\text{HPF}_6 \sim \text{HBr} < \text{HCl} < \text{HBF}_4$ . Si este fuera el único factor a tener en cuenta, la basicidad esperada para el LI seguiría la tendencia opuesta. Sin embargo, esta observación no es general, porque la capacidad AEH del LI también depende de los cationes. Debe tenerse en cuenta que la capacidad general de un LI para formar enlace hidrógeno con una molécula de soluto proviene de una relación antagónica entre los iones que lo forman.<sup>106c</sup> Este hecho puede ser descrito en términos de la competencia entre dos equilibrios. Si se tiene en cuenta el equilibrio entre el anión y un soluto, previamente el anión puede enlazarse vía enlace hidrógeno con el catión. Cuanta mayor importancia tenga este equilibrio, la interacción anión-soluto resultará menos favorecida. Por lo tanto, si prevalece el carácter de par iónico en el LI, el mismo determinará las interacciones con otras especies, por ejemplo con una sonda o con un solvente molecular.

Las interacciones entre los cationes y aniones del LI son demasiado complejas. Ellas implican no sólo las interacciones coulombicas, sino también las de van der Waals y otras interacciones dipolo-dipolo derivadas. Por ejemplo, las interacciones  $p_\pi$  aromáticas por encima y por debajo del plano del anillo imidazolio, pueden interactuar con la nube electrónica disponible del anión, dando lugar a importantes fuerzas de dispersión. Todas las posibles interacciones podrían resultar diferentes dependiendo si la carga de los iones se presenta en forma localizada, difusa o polarizable. Los LIs seleccionados en este estudio presentan la carga deslocalizada en el catión 1-butil-3-metilimidazolio, junto a los aniones  $[\text{Cl}]/[\text{Br}]$  con un alto grado de localización de carga, y alternativamente, los aniones  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{PF}_6^-$  con carga deslocalizada. En este sentido, los pares iónicos derivados de  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$  y  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}]$  estarían más débilmente unidos que los correspondientes a los LIs que poseen aniones fluorados, posiblemente debido a que estos últimos presentan mayor carácter de par iónico. Por lo tanto,  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$  y  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}]$  exhibirían mayor basicidad que  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  y  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ , debido a que sus aniones están más disponibles para interactuar con la sonda química. La tendencia observada experimentalmente relativa a los valores de la basicidad  $\beta$  está de acuerdo con esta interpretación. Además, empleando otros solutos como sondas solvatocrómicas ha sido reportada la elevada capacidad AEH del anión  $\text{BF}_4^-$  con respecto al anión  $\text{PF}_6^-$ .<sup>122</sup> En un estudio anterior fueron analizadas las habilidades AEH de una variedad de aniones ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , y  $\text{Br}^-$ , entre otros), usando fenol y agua como agentes donores de protones. La capacidad AEH fue  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- \gg \text{BF}_4^-$ .<sup>123</sup> La misma coincide con los resultados mostrados en este estudio.



Teniendo en cuenta las interacciones solvente-solvente, se conoce que tanto los alcoholes de cadena corta como también el agua, modifican la red tridimensional ordenada que forman los cationes y aniones parte de los LIs. Por ejemplo, en agua a dilución infinita, los componentes del LI se separan para localizarse en el medio acuoso, probablemente como iones separados. Cuando la [LI] aumenta, sus aniones y cationes empiezan a interactuar en forma directa o a través del agua, uno con otro. A mayores concentraciones, los iones del LI se agrupan en forma de red con una disposición muy similar a la del agua en estado puro.<sup>124</sup> Por otra parte, si bien la capacidad DEH es preponderante en los alcoholes, estos también pueden actuar en menor medida como AEH, por lo cual interaccionarán de forma diferente con el catión y el anión del LI según su carácter de par iónico. En algunos casos, el alcohol puede estar fuertemente unido por enlace hidrógeno con el anión en lugar de estarlo con el catión. En consecuencia, el grado y tipo de interacción dependerá tanto del LI como del alcohol.

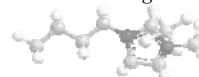
En aquellos sistemas mezclas de solventes en los que participan [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] y [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>], la basicidad  $\beta$  disminuye a medida que aumenta la concentración del LI. Esta tendencia es consecuencia de una interacción favorable entre aniones y cationes y/o entre el LI y el correspondiente alcohol. Esta última asociación de carácter fuerte, podría conectarse con la desviación negativa de la idealidad observada en algunas mezclas, en las cuales un complejo formado por el LI y el alcohol rodea la sonda química, solvatando a la misma en forma preferencial.

Por su parte, la basicidad aumenta con el aumento de la concentración del LI para aquellos sistemas en los que participan [C<sub>4</sub>mim][Cl] o [C<sub>4</sub>mim][Br] (aunque la tendencia es más clara para el anión Cl<sup>-</sup>). Teniendo en cuenta que los pares iónicos en estos LIs son más lábiles lo cual permite una mejor interacción con la sonda, la tendencia se puede atribuir a la solvatación preferencial por el LI y, en menor medida por el complejo intersolvente.

El sistema de solvente que presenta la basicidad más alta es el que tiene menor acidez. La desviación positiva manifestada en algunos solventes mezcla que contienen [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] y [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] y el leve efecto sinérgico, pueden ser explicados por las fuertes interacciones intersolventes ya citadas. La disminución casi lineal de la acidez, característica de varias mezclas que contienen [C<sub>4</sub>mim][Cl] y [C<sub>4</sub>mim][Br], demuestra que el complejo intersolvente está menos favorecido, aunque pudo notarse una ligera desviación negativa en algunas mezclas que contienen [C<sub>4</sub>mim][Cl].

### **Aplicación de un Modelo de Solvatación Preferencial.**

Con el objeto de evaluar la influencia de los aniones y cationes parte de los LIs y poder así acceder a una mejor comprensión de las interacciones soluto-solvente y solvente-



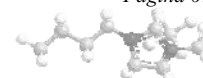


solvente en el patrón de solvatación, resultó conveniente aplicar un modelo de solvatación preferencial para mezclas binarias con el objeto de analizar el patrón de solvatación observado experimentalmente.<sup>5,101</sup>

Como fuera ya discutido, los patrones de solvatación se caracterizan por mostrar un cambio significativo a medida que se añaden pequeñas cantidades de LI a los solventes moleculares, particularmente para las propiedades dipolaridad / polarizabilidad y basicidad. A fin de tener en cuenta este efecto del LI y de sus mezclas en la propiedad solvatocrómica, los números de onda [ $10^4 \tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )] del máximo de absorción de los indicadores solvatocrómicos II, IV y I a diferentes composiciones de  $S_1$  (alcohol) y  $S_2$  (LI) se ajustaron a las **Ecuaciones 21 y 22**. Los resultados se presentan en la **Tabla 9**. Los datos experimentales correspondientes a las mezclas (MeOH +  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]/[\text{PF}_6]$ ) se incluyeron también en el análisis.<sup>105</sup>

**Tabla 9:** Parámetros de solvatación preferencial obtenidos a partir de los indicadores II, IV y I en las mezclas binarias seleccionadas, a 25°C.

Prueba	solvente	$Y_1^a$	$Y_2^a$	$Y_{12}^a$	$f_{2/1}$	$f_{12/1}$	$f_{12/2}$	k	ssr <sup>b</sup>
II	MeOH + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]^c$	25.39(±0.67)	24.19(±1.05)	24.66(±0.90)	6.59	13.84	2.10	-1.46	$2.4 \times 10^{-4}$
	MeOH + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]^c$	25.59(±0.60)	24.24(±1.03)	24.56(±0.93)	2.31	28.92	12.52	-1.65	$1.5 \times 10^{-3}$
	MeOH + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$	25.64(±0.59)	23.91(±1.13)	23.85(±1.15)	9.05	1.30	0.14	-0.97	$7.4 \times 10^{-3}$
	EtOH + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$	25.80(±0.54)	24.20(±1.04)	24.29(±1.01)	16.15	32.90	2.04	-1.18	$3 \times 10^{-4}$
	EtOH + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$	25.77(±0.55)	24.12(±1.07)	23.98(±1.12)	3.24	0.51	0.16	-0.90	$2.3 \times 10^{-3}$
	EtOEtOH + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$	25.42(±0.66)	24.18(±1.05)	24.11(±1.07)	0.19	5.42	28.77	-0.74	$1.1 \times 10^{-4}$
	EtOEtOH + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$	25.42(±0.66)	24.26(±1.02)	24.04(±1.09)	2.45	5.86	2.39	-0.70	$1.2 \times 10^{-3}$
	EtOEtOH + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$	25.42(±0.66)	23.99(±1.11)	24.98(±0.80)	31.49	16.33	0.52	-0.72	$7 \times 10^{-4}$
IV	MeOH + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]^c$	27.25(±0.66)	26.74(±0.38)	26.57(±0.61)	0.59	1.88	3.16	-0.85	$1.4 \times 10^{-3}$
	MeOH + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]^c$	27.45(±0.66)	27.37(±0.21)	27.68(±0.21)	0.69	4.25	6.12	-0.74	$7.2 \times 10^{-7}$
	MeOH + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$	27.50(±0.66)	25.18(±0.88)	25.09(±0.89)	4.82	0.21	0.04	-1.4	$7 \times 10^{-4}$
	EtOH + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$	27.4 (±0.75)	26.87(±0.38)	26.90(±0.40)	1.39	6.51	4.68	-0.77	$7.4 \times 10^{-4}$
	EtOH + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$	27.38(±0.75)	24.98(±1.02)	24.89(±1.00)	2.30	1.34	0.58	-1.0	$3.3 \times 10^{-3}$
	EtOEtOH + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$	27.09(±0.73)	26.83(±0.38)	26.76(±0.38)	0.64	2.37	3.68	-0.80	$1.7 \times 10^{-3}$
	EtOEtOH + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$	27.09(±0.73)	27.40(±0.21)	27.18(±0.21)	0.66	3.18	4.82	-0.60	$7.2 \times 10^{-7}$
	EtOEtOH + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$	27.09(±0.73)	25.14(±0.92)	26.20(±0.89)	6.10	5.57	0.91	-0.93	0.0033
I	MeOH + $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]^c$	19.40(±0.76)	18.32(±0.67)	20.20(±0.83)	1.53	8.69	8.25	1.52	$1.4 \times 10^{-3}$

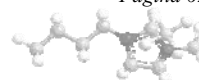


MeOH + [C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ] <sup>c</sup>	19.34(±0.76)	18.35(±0.67)	19.42(±0.77)	5.83	21.37	3.67	1.55	1.5x10 <sup>-7</sup>
MeOH + [C <sub>4</sub> mim][Cl]	19.35(±0.76)	17.58(±0.60)	18.62(±0.69)	8.15	1.54	0.19	0.37	4x10 <sup>-4</sup>
EtOH + [C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	18.27(±0.66)	18.27(±0.66)	18.33(±0.67)	9.95	22.04	2.21	1.26	3.4x10 <sup>-7</sup>
EtOH + [C <sub>4</sub> mim][Cl]	18.10(±0.65)	17.57(±0.60)	18.16(±0.65)	27.95	5.85	0.21	0.22	5x10 <sup>-4</sup>
EtOEtOH + [C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	17.76(±0.62)	18.32(±0.67)	18.36(±0.67)	4.07	18.98	4.67	0.98	9.8x10 <sup>-8</sup>
EtOEtOH + [C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	17.76(±0.62)	18.33(±0.67)	18.36(±0.67)	2.89	20.28	7.01	1.04	1.5x10 <sup>-7</sup>
EtOEtOH + [C <sub>4</sub> mim][Cl]	17.76(±0.62)	17.49(±0.60)	18.16(±0.65)	42.95	19.73	0.46	0.17	10 <sup>-4</sup>

<sup>a</sup> (propiedad calculada para I, II y IV) <sup>b</sup> ssr (suma de cuadrados de la regresión). <sup>c</sup> Datos de la referencia 107.

El indicador II es sensible a la dipolaridad / polarizabilidad del solvente. Debido a que manifiesta un solvatocromismo positivo, una disminución en la propiedad aumenta el número de onda de su máximo de absorción. En la **Tabla 9** se observa que los números de onda máximos de absorción de los solventes puros ( $Y_1$  e  $Y_2$ ) aumentan en el orden [C<sub>4</sub>mim][Cl], [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>], MeOH, EtOEtOH y EtOH. Los números de onda de absorción máxima correspondientes al solvente mezcla S<sub>12</sub> ( $Y_{12}$ ) están próximos a los valores  $Y_2$ , y en algunas mezclas, son más bajos que los valores  $Y_1$  y  $Y_2$ . La mezcla (MeOH/EtOH + [C<sub>4</sub>mim][Cl]) muestra la dipolaridad / polarizabilidad más elevada, exhibiendo un mínimo en los valores de  $Y_{12}$ . En general, el orden de los parámetros de solvatación preferencial  $f_{21}$ ,  $f_{12/1}$ , y  $f_{12/2}$  sugiere que, en las mezclas conteniendo [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] y [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>], la sonda está solvatada preferencialmente por la mezcla de solventes. Por su parte los sistemas de solventes que contienen [C<sub>4</sub>mim][Cl], resultan solvatados preferencialmente por el LI. Especialmente en los sistemas de solventes que contienen MeOH y EtOH, la propiedad dipolaridad / polarizabilidad exhibe un enorme incremento a baja concentración del LI. Este efecto se manifiesta como una disminución en los números de onda de absorción máxima y en forma de valores negativos en las constantes k.

La sonda IV también es un indicador que presenta solvatocromismo positivo y es sensible tanto a la dipolaridad / polarizabilidad del solvente como a su basicidad. La combinación de estas propiedades determina el orden de los números de onda del máximo de absorción de este indicador ( $Y_1$ ,  $Y_2$ , y  $Y_{12}$ ). Los números de onda de los solventes puros ( $Y_1$  y  $Y_2$ ) aumentan en el orden [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>], [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], MeOH, EtOEtOH, EtOH, y [C<sub>4</sub>mim][Cl]. En la mayoría de las mezclas los números de onda del máximo de absorción correspondientes al solvente mezcla S<sub>12</sub> ( $Y_{12}$ ) son cercanos a los valores  $Y_2$ . Aquellas mezclas de solventes que contienen [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] exhiben los valores más altos de  $Y_{12}$ . Para la mezcla (MeOH + [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]),  $Y_{12}$  es superior a los valores de  $Y_1$  y  $Y_2$ , manifestando un



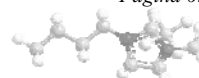
mínimo en la basicidad  $\beta$ . Las constantes  $k$  resultan menos negativas que para la sonda anterior, y ello es consecuencia que el aumento en los números de onda está parcialmente compensado por la variación en la dipolaridad / polarizabilidad. Por otro lado, la mezcla (MeOH + [C<sub>4</sub>mim][Cl]) muestra el valor de  $Y_{12}$  más bajo, lo cual indica un máximo en la propiedad AEH.

En los sistemas de solventes conteniendo [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] y [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], los parámetros  $f_{2/1}$  son menores que uno, lo cual indica que la sonda está solvatada preferencialmente por el alcohol. Por su parte  $f_{12/1}$  y  $f_{12/2}$  son superiores a la unidad, lo cual sugiere que la solvatación preferencial se produce por el complejo intersolvente. Por lo tanto, el orden de solvatación preferencial resultante es Cl > LI > alcohol. Para los sistemas de solventes compuestos por [C<sub>4</sub>mim][Cl], los valores  $f_{2/1}$ ,  $f_{12/1}$  y  $f_{12/2}$  sugieren que el orden de solvatación preferencial es LI > Cl > alcohol.

La betaína de Reichardt exhibe un solvatocromismo negativo y es sensible a la dipolaridad / polarizabilidad y a la capacidad DEH. Los números de onda de absorción máxima de los solventes puros ( $Y_1$  y  $Y_2$ ) aumentan en el orden [C<sub>4</sub>mim][Cl], EtOEtOH, EtOH, [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]  $\approx$  [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], MeOH. Los números de onda de absorción máxima de los solventes S<sub>12</sub> alcohol-LI correspondientes ( $Y_{12}$ ) aumentan aproximadamente en el mismo orden. En las mezclas que exhiben un leve sinergismo en el parámetro de  $E_T^N$  (y en los parámetros  $\alpha$ , aunque en menor medida), los valores  $Y_{12}$  son algo superiores a los valores de  $Y_1$  y  $Y_2$ , especialmente en los sistemas de solventes (MeOH + [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/[PF<sub>6</sub>]). Como es de esperar el valor de las constantes  $k$  es positivo y, en general, resultan similares en valores absolutos a los indicadores que manifiestan solvatocromismo positivo. Los valores de  $f_{2/1}$  que miden la solvatación preferencial del indicador por el LI con referencia al alcohol, son mayores que la unidad en todos los solventes. El LI [C<sub>4</sub>mim][Cl] muestra los valores más altos para este parámetro. En las mezclas conteniendo [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] y [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>], los altos valores  $f_{12/1}$  y  $f_{12/2}$  demuestran que el indicador está solvatado preferencialmente por el complejo intersolvente S<sub>12</sub>. Por otra parte, para los sistemas que contienen [C<sub>4</sub>mim][Cl], los valores de  $f_{2/1}$ ,  $f_{12/1}$  y  $f_{12/2}$  sugieren que el orden de solvatación preferencial es LI > Cl > alcohol.

### Selección de los “Solventes de Diseño”

Se conoce que las mezclas binarias de solventes pueden utilizarse deliberadamente para modificar las características químicas particulares de un medio de reacción. En esta relación la atención se ha centrado en aquellas mezclas binarias parte de los sistemas de solventes explorados, que poseen propiedades microscópicas moleculares particulares. En



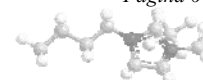
este sentido, las mezclas individuales de solvente fueron elegidas con el objeto de proporcionar "nuevos solventes" con propiedades especiales de solvatación (**Tabla 10**).

**Tabla 10.** Mezclas de solventes binarios seleccionados y sus propiedades de solventes microscópicas moleculares.

Solvente	Composición	$E_T^N$	$\pi^*$	$\beta$	$\alpha$
Líquido 1	$x_{EtOH}0.9/x_{[C4mim][BF4]}0.1$	0.78	0.87	0.61	0.93
Líquido 2	$x_{EtOH}0.7/x_{[C4mim][BF4]}0.3$	0.79	0.99	0.47	0.87
Líquido 3	$x_{EtOH}0.7/x_{[C4mim][Cl]}0.3$	0.69	0.95	0.85	0.61
Líquido 4	$x_{EtOH}0.7/x_{[C4mim][Br]}0.3$	0.72	1.03	0.52	0.66
Líquido 5	$x_{EtOH}0.1/x_{[C4mim][Cl]}0.9$	0.61	1.07	1.03	0.28
Líquido 6	$x_{EtOH}0.4/x_{[C4mim][PF6]}0.6$	0.76	1.01	0.32	0.77
Líquido 7	$x_{EtOEtOH}0.9/x_{[C4mim][BF4]}0.1$	0.72	0.82	0.63	0.81
Líquido 8	$x_{EtOEtOH}0.9/x_{[C4mim][PF6]}0.1$	0.72	0.85	0.57	0.80
Líquido 9	$x_{EtOEtOH}0.9/x_{[C4mim][Cl]}0.1$	0.69	0.79	0.82	0.74
Líquido 10	$x_{EtOEtOH}0.9/x_{[C4mim][Br]}0.1$	0.69	0.79	0.79	0.76
Líquido 11	$x_{EtOEtOH}0.3/x_{[C4mim][PF6]}0.7$	0.73	1.05	0.226	0.75
Líquido 12	$x_{EtOEtOH}0.3/x_{[C4mim][Cl]}0.7$	0.62	1.02	0.921	0.34
Líquido 13	$x_{POH}0.1/x_{[C4mim][BF4]}0.9$	0.78	1.02	0.462	0.79
Líquido 14	$x_{POH}0.1/x_{[C4mim][PF6]}0.9$	0.72	1.02	0.288	0.68
Líquido 15	$x_{POH}0.9/x_{[C4mim][Cl]}0.1$	0.71	0.82	0.834	0.76
Líquido 16	$x_{POH}0.9/x_{[C4mim][Br]}0.1$	0.71	0.82	0.734	0.78
Líquido 17	$x_{POH}0.3/x_{[C4mim][Cl]}0.7$	0.62	1.04	0.924	0.36
Líquido 18	$x_{2POH}0.3/x_{[C4mim][Cl]}0.7$	0.61	1.03	0.980	0.32
Líquido 19	$x_{MeOH}0.5/x_{[C4mim][Cl]}0.5$	0.67	1.12	0.946	0.38
Líquido 20	$x_{MeOH}0.5/x_{[C4mim][Br]}0.5$	0.69	1.07	0.723	0.51

### Tendencias Generales.

#### Mezclas Binarias (LI + metanol).



Los líquidos 19 y 20 son solventes AEH, especialmente el primero. Considerando todos los sistemas de solventes analizados, este líquido manifiesta la desviación positiva máxima para la basicidad y la desviación negativa máxima para la acidez. En un trabajo anterior, las mezclas analizadas (MeOH/[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/[PF<sub>6</sub>]) con las mismas composiciones, muestran claramente su capacidad DEH con elevados valores de  $\alpha$ .<sup>105</sup>

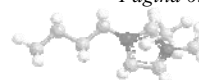
### **Mezclas binarias (LI + EtOH).**

En el líquido 1 ( $x_{\text{EtOH}} 0.9/x_{[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]} 0.1$ ), la acidez es sinérgica con respecto a los solventes puros, exhibiendo el mayor valor de la propiedad en las mezclas del LI con EtOH. Al mismo tiempo, este solvente manifiesta la máxima desviación positiva del comportamiento ideal en la propiedad  $\pi^*$ . Los líquidos 2 ( $x_{\text{EtOH}} 0.7/x_{[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]} 0.3$ ), 3 ( $x_{\text{EtOH}} 0.7/x_{[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]} 0.3$ ), y 4 ( $x_{\text{EtOH}} 0.7/x_{[\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}]} 0.3$ ), son comparables con respecto a su dipolaridad / polarizabilidad, exhibiendo un gran aumento con referencia al valor correspondiente al EtOH puro. El Líquido 2 se caracteriza por su capacidad DEH (similar a EtOH puro). El Líquido 3 muestra la mayor capacidad AEH, mientras que en el líquido 4 ambas propiedades son similares. Por su parte, el líquido 6 ( $x_{\text{EtOH}} 0.4/x_{[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]} 0.6$ ) presenta una dipolaridad / polarizabilidad casi análoga con respecto a los solventes anteriores y se caracteriza por una acidez similar a la del líquido 1 a las mayores concentraciones del LI. En el caso del líquido 5 ( $x_{\text{EtOH}} 0.1/x_{[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]} 0.9$ ), su capacidad AEH es relevante.

### **Mezclas binarias (LI + 2-etoxietanol).**

Los líquidos 7 ( $x_{\text{EtOEtOH}} 0.9/x_{[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]} 0.1$ ), 8 ( $x_{\text{EtOEtOH}} 0.9/x_{[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]} 0.1$ ), 9 ( $x_{\text{EtOEtOH}} 0.9/x_{[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]} 0.1$ ), y 10 ( $x_{\text{EtOEtOH}} 0.9/x_{[\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}]} 0.1$ ), poseen una acidez mayor que la correspondiente al alcohol puro. Exhiben similar dipolaridad / polarizabilidad y una capacidad AEH significativa. Los líquidos 9 y 10 poseen la mayor capacidad AEH, resultando más elevada que aquella correspondiente a EtOEtOH. Los líquidos 11 ( $x_{\text{EtOEtOH}} 0.3/x_{[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]} 0.7$ ) y 12 ( $x_{\text{EtOEtOH}} 0.3/x_{[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]} 0.7$ ) son solventes que presentan ambas características DEH ( $\alpha = 0.754$ ) y AEH ( $\beta = 0.921$ ), respectivamente. El líquido 11 exhibe una desviación negativa máxima en la basicidad, la cual lo hace útil para ser aplicado como medio de reacción en procesos químicos que requieran tales características.

### **Mezclas Binarias (LI + 1-propanol o 2-propanol).**



Los solventes 13-17 contienen como solvente molecular 1-POH. Los solventes 13 y 14 tienen mayor capacidad DEH que AEH, y su comportamiento en el proceso de solvatación es comparable a los solventes 2, 6, y 11. Por su parte, los líquidos 15 y 16 demuestran capacidades significativas AEH y DEH, similar a los líquidos 9 y 10. El líquido 17 posee una basicidad notablemente alta y superior a la correspondiente a 1-POH puro. Con respecto a las mezclas que contienen 2-POH, a iguales composiciones que en las mezclas con 1-POH, las propiedades solvatantes son análogas. Sin embargo, se destaca el líquido 18, que exhibe una mayor basicidad, en forma similar al líquido 5.

### Correlación de parámetros solvatocrómicos. Ecuación de Redlich-Kister.

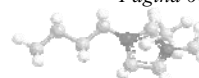
Los parámetros solvatocrómicos han sido correlacionados satisfactoriamente en el caso de las propiedades microscópicas determinadas. Sin embargo, debido al origen empírico de los parámetros, *a priori* su capacidad predictiva es limitada. Por esta razón, la predicción de los parámetros solvatocrómicos en mezclas de solventes proporciona una herramienta computacional muy útil debido a que aporta una mayor cantidad de resultados para un número mínimo de experimentos.

Con el fin de representar matemáticamente los efectos de la composición del solvente sobre los diversos parámetros solvatocrómicos en sistemas binarios, se ha aplicado la combinación de la ecuación ideal Redlich-Kister (CNIBS/R-K).<sup>102</sup> En esta dirección, es interesante evaluar la aplicabilidad del modelo CNIBS/R-K para calcular los diversos parámetros solvatocrómicos ( $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$ ) en mezclas binarias del tipo (SM prótico + LI 1,3-dialquilimidazolios) a 25°C.

En la **Tabla 11** se muestran los datos experimentales para el conjunto de datos (n), el parámetros solvatocrómico  $E_T^N$ , y las estadísticas de la ecuación de correlación incluyendo  $\sigma$  y MPD, calculadas de acuerdo con las **Ecuaciones 24 y 25** descriptas en la metodología. Estos resultados (correspondientes a los parámetros  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$ ) se detallan en las **Tablas A5-A7 (ANEXO)**.

**Tabla 11.** Resultados de las correlaciones del parámetro solvatocrómico  $E_T^N$  vs la composición en los sistemas binarios de solventes.

Sistema binario de solventes	n	$R^2$	$\sigma$	MPD
$E_T^N$				
MeOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]	11	0.99	0.008	0.075
MeOH + [bmim][PF <sub>6</sub> ]	11	0.99	0.003	0.032

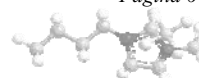


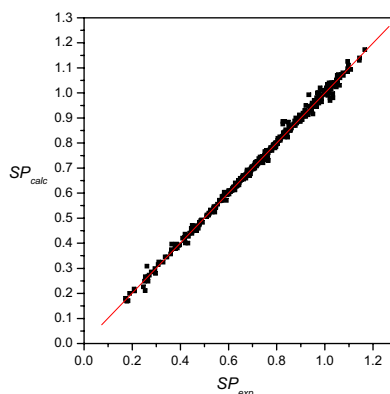
MeOH + [bmim][Cl]	10	0.92	0.006	0.021
MeOH + [bmim][Br]	6	0.99	0.001	$-9 \times 10^{-4}$
EtOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]	11	0.99	0.004	0.038
EtOH + [bmim][Cl]	10	0.97	0.007	0.072
EtOH + [bmim][Br]	6	0.99	0.293	0.003
POH + [bmim][Cl]	8	0.99	0.001	-0.004
POH + [bmim][Br]	6	0.99	0.002	0.011
2-POH + [bmim][Cl]	8	0.99	0.002	0.022
2-POH + [bmim][Br]	6	0.98	0.010	0.029
EtOEtOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]	11	0.99	0.004	0.058
EtOEtOH + [bmim][PF <sub>6</sub> ]	11	0.99	0.018	-1.85
EtOEtOH + [bmim][Cl]	10	0.99	0.003	0.021
EtOEtOH + [bmim][Br]	8	0.99	0.003	0.025

En la **Tabla A8 (ANEXO)** se detallan los coeficientes de Redlich-Kister ( $A_i$ ), junto con el correspondiente  $\sigma$  y el error estándar de la estimación (SE), este último obtenido a partir de las ecuaciones de correlación para cada parámetro en las mezclas binarias.

Las propiedades microscópicas moleculares junto con los sistemas de solventes incluidos en las tablas son los que ajustan con precisión al modelo matemático. Como puede verse a partir de las ecuaciones propuestas [ $R^2$ , SE,  $\sigma$ , y MPD], el modelo es estadísticamente consistente. Algunos sistemas contienen un conjunto muy pequeño de datos para adaptarse al modelo y otros sistemas ajustan a una tendencia lineal cuando el parámetro se ajusta en función de  $x_2$  [por ejemplo,  $\beta$ , en (EtOH + [C<sub>4</sub>mim][Cl])] o a una regresión polinómica [por ejemplo  $\alpha$ , en (EtOH + [C<sub>4</sub>mim][Br])].

En la **Figura 22** se representan los valores calculados utilizando los coeficientes ( $A_i$ ) ajustados de SP ( $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$ , y  $\alpha$ ), obtenidos a partir de la **Ecuación 23** correspondientes a todas las mezclas de solventes incluidas en el análisis de correlación vs los correspondientes valores experimentales.





**Figura 22.** Valores predichos de parámetros solvatocrómicos a partir de las ecuaciones de correlación frente a los valores experimentales para todas las mezclas binarias incluidas en el análisis. Los resultados correspondientes fueron ajustados a la **Ecuación 35**.

La **Ecuación 35** obtenida muestra una excelente correlación lineal:

$$SP^{cal} = 0.9993(\pm 0.0024)SP^{exp} - 0.0007(\pm 0.0019)$$

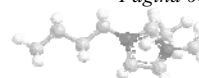
$n = 516 \quad R = 0.9985 \quad \sigma = 0.0011$

**Ecuación 35**

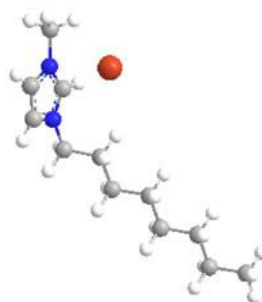
Un valor global de  $\sigma = 0,0011$  confirma un acuerdo razonable entre los parámetros solvatocrómicos experimentales y los calculados de acuerdo con el modelo CNIBS/R-K. Estos resultados nos permiten concluir que este modelo es adecuado para predecir los parámetros solvatocrómicos de aquellos sistemas binarios de solventes compuestos por LIs de base 1,3-dialquilimidazolio y diferentes aniones, en sus mezclas con distintos alcoholes.

#### IV.II.1.3. LIs Imidazólicos. Mezclas binarias del tipo (W + LI).

Los LIs seleccionados están compuestos por sales de 1-alkil-3-metilimidazolio,  $[C_n\text{mim}][X]$  (donde  $n = 4, 8, 10$  y  $12$  es el número de átomos de carbono en la cadena alquílica del catión y  $X$  es el contraión). Se varió el sustituyente alquílico del catión, siendo elegidos como cationes  $[C_{4-12}\text{mim}]$ . A la luz de los resultados obtenidos en mezclas (alcohol + LI), donde se observó un comportamiento similar para los aniones  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  y teniendo en cuenta que  $[C_4\text{mim}][\text{PF}_6]$  es insoluble en agua, los LIs seleccionados fueron:  $[C_{4-12}\text{mim}][\text{Br}^-]/[\text{BF}_4^-]$ . A modo de ejemplo, en el **Esquema 8** se indica la estructura de  $[C_8\text{mim}][\text{Br}^-]$ .







**Esquema 8.** Estructura correspondiente a  $[C_8mim][Br]$ .

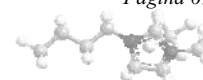
Es importante tener en cuenta que en sistemas acuosos el aumento de la cadena alquílica en el catión de los LIs, puede dar lugar a microagregados y/o agregados de mayor tamaño, los cuales están organizados en micelas, es decir soluciones microheterogéneas.<sup>85</sup> En esta dirección, los datos obtenidos para los sistemas de solventes propuestos fueron ordenados en dos grupos generales de acuerdo con la posibilidad de detectar pequeños agregados o micelas: a) Sistemas acuosos formados por LIs  $[C_4mim][Br]/[BF_4]$ , y b) Sistemas acuosos formados por LIs  $[C_{8-12}mim][Br]/[BF_4]$ .

#### IV.II.1.3.1. Respuesta Solvatocrómica: Sistemas acuosos del tipo (W + $[C_4mim][Br]/[BF_4]$ ).

Los valores de todos los parámetros  $E_T(30)$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  para los sistemas (W +  $[C_4mim][Br]/[BF_4]$ ) a 25°C determinados en este trabajo y algunos datos ya publicados son presentados en la **Tabla 12**. La  $x_{LI}$  correspondiente a 2 M es aproximadamente 0.1.

**Tabla 12.** Parámetros  $E_T(33)$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  para los sistemas (W +  $[C_4mim][Br]/[BF_4]$ ) a 25°C.

LI	$[C_4mim][X]$ (mol L <sup>-1</sup> )	$[C_4mim][X]$ mole fraction	$E_T(33)$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$E_T^N$	$\pi^*_{(II)}$	$\pi^*_{(III)}$	$\beta_{(IV)}$	$\beta_{(V)}$	$\alpha_{(III,IV)}$	$\alpha_{(III,V)}$	$\alpha_{(avg)}$
$[C_4mim][BF_4]$	0		69.90 <sup>a</sup>	1.00	1.34 <sup>b</sup>	1.10 <sup>c</sup>	0.17 <sup>b</sup>	0.64	0.93	1.08	1.01
	0.20		69.56	0.94	1.34	1.06	0.26	0.61	0.90	1.10	1.00
	0.50		69.16	0.92	1.34	1.08	0.28	0.61	0.86	1.04	0.95
	0.70		68.73	0.91	1.34	1.10	0.30	0.62	0.83	1.00	0.92
	0.95		68.58	0.91	1.32	1.09	0.34	0.61	0.83	0.99	0.91
	1.00		68.48	0.90	1.31	1.09	0.35	0.62	0.83	0.99	0.91
	1.30		67.59	0.88	1.27	1.06	0.38	0.61	0.80	0.96	0.88
	1.40		67.43	0.87	1.24	1.06	0.42	0.61	0.82	0.95	0.89
	1.80		67.43	0.87	1.22	1.05	0.43	0.62	0.82	0.95	0.89
	2.0		67.12	0.87	1.20	1.05	0.44	0.61	0.83	0.93	0.88
			0.1	67.12 <sup>a</sup>	0.86	1.22 <sup>b</sup>	1.03 <sup>c</sup>	0.35 <sup>b</sup>	0.59	0.82	0.96



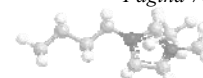
	0.2	66.05 <sup>a</sup>	0.83	1.19 <sup>b</sup>	0.99 <sup>c</sup>	0.37 <sup>b</sup>	0.58	0.77	0.92	0.85
	0.3	65.60 <sup>a</sup>	0.82	1.15 <sup>b</sup>	0.99 <sup>c</sup>	0.39 <sup>b</sup>	0.65	0.77	0.88	0.83
	0.4	64.61 <sup>a</sup>	0.79	1.14 <sup>b</sup>	0.96 <sup>c</sup>	0.39 <sup>b</sup>	0.63	0.72	0.84	0.78
	0.5	64.50 <sup>a</sup>	0.78	1.11 <sup>b</sup>	0.96 <sup>c</sup>	0.38 <sup>b</sup>	0.59	0.74	0.84	0.79
	0.6	63.87 <sup>a</sup>	0.76	1.11 <sup>b</sup>	0.96 <sup>c</sup>	0.36 <sup>b</sup>	0.58	0.70	0.80	0.75
	0.7	63.60 <sup>a</sup>	0.76	1.08 <sup>b</sup>	0.96 <sup>c</sup>	0.38 <sup>b</sup>	0.56	0.70	0.78	0.74
	0.8	62.90 <sup>a</sup>	0.73	1.07 <sup>b</sup>	0.95 <sup>c</sup>	0.35 <sup>b</sup>	0.53	0.66	0.75	0.71
	0.9	62.60 <sup>a</sup>	0.73	1.06 <sup>b</sup>	0.94 <sup>c</sup>	0.35 <sup>b</sup>	0.46	0.65	0.75	0.70
	1.0	61.42 <sup>a</sup>	0.69	1.05 <sup>b</sup>	0.89 <sup>c</sup>	0.35 <sup>b</sup>	0.49	0.58	0.71	0.64
[C <sub>4</sub> mim][Br]	0.20	69.56	0.94	1.36	1.10	0.24	0.62	0.88	1.06	0.97
	0.50	69.23	0.93	1.37	1.06	0.27	0.64	0.84	1.07	0.96
	0.70	68.89	0.92	1.37	1.03	0.30	0.63	0.82	1.07	0.95
	0.95	68.73	0.91	1.37	1.01	0.34	0.63	0.80	1.08	0.94
	1.00	68.53	0.91	1.37	1.01	0.35	0.63	0.79	1.07	0.93
	1.20	68.40	0.90	1.37	1.02	0.36	0.59	0.77	1.05	0.91
	1.40	68.01	0.89	1.37	1.00	0.39	0.57	0.73	1.04	0.89
	1.80	67.43	0.87	1.36	1.15	0.42	0.58	0.71	0.87	0.79
	2.00	67.35	0.87	1.35	1.20	0.41	0.60	0.70	0.81	0.76
	0.1	66.03	0.83	1.33	1.27	0.43	0.69	0.64	0.65	0.64
	0.2	63.61	0.76	1.29	1.27	0.55	0.72	0.49	0.48	0.48
	0.3	63.47	0.75	1.27	1.27	0.57	0.71	0.49	0.47	0.48
	0.4	63.05	0.74	1.26	1.27	0.59	0.69	0.47	0.45	0.46
	0.5	63.61	0.74	1.23	1.27	0.61	0.69	0.54	0.49	0.51
	0.6	63.05	0.74	1.20	1.27	0.63	0.69	0.52	0.45	0.48
	0.7	63.11	0.74	1.20	1.27	0.60	0.69	0.53	0.45	0.49

Valores reportados de Ref. <sup>a</sup> 107i, 115; <sup>b</sup> 92; <sup>c</sup> 109.

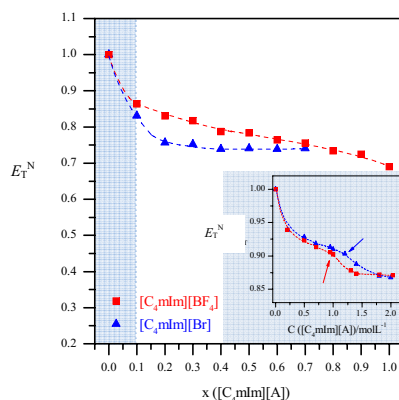
### Polaridad $E_T^N$

La sonda solvatocrómica IA fue estudiada en mezclas binarias del tipo citado. El LI [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] es uno de los más estudiados y los valores del parámetro  $E_T(33)$  para esta mezcla binaria en todo el rango de composiciones, fue reportado anteriormente por otros investigadores.<sup>107i,115</sup> Pueden observarse algunas diferencias en los valores publicados, sobre todo para [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] puro. Luego de una exhaustiva anhidrización del LI se logró obtener un valor de 61.60 similar al publicado por El Seoud.<sup>107i</sup>

Con el objeto de analizar cómo influye sobre las propiedades microscópicas de la mezcla adicionar un LI al agua, se determinaron los valores de  $E_T(33)$ . Además, se puede discutir si el vínculo que se establece entre LI-W-soluto es del mismo tipo que al aumentar la concentración del LI. A partir de este análisis se puede inferir qué parte del LI interactúa con el agua y que parte del mismo con el soluto (IA).



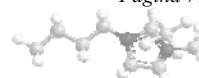
La **Figura 23** muestra la variación de los valores de  $E_T^N$  con la  $x_{LI}$  de  $[C_4mim][Br]/[BF_4]$ . A su vez en el gráfico inserto se indican los patrones de respuesta de los valores  $E_T^N$  con la adición de pequeñas cantidades del LI.



**Figura 23.** Variación del parámetro  $E_T^N$  vs la  $x_{LI}$  para las mezclas (W +  $[C_4mim][Br]/[BF_4]$ ). En el gráfico inserto se observa la variación del parámetro  $E_T^N$  para el rango de concentraciones molares de los LIs.

Puede observarse que la adición de pequeñas cantidades (hasta 0.2 M) de ambos LIs rompe las interacciones enlace hidrógeno del agua, produciendo de este modo una disminución en los valores  $E_T^N$  (correspondiente con el desplazamiento batocrómico en el  $\lambda_{max}$  de la betaína). Esto indica que las propiedades microscópicas del agua se modifican sustancialmente debido a que la presencia de esta pequeña cantidad de LI, disminuye su polaridad. Ambos sistemas presentan el mismo comportamiento. El agua puede interactuar con los LIs a través de sus propiedades AEH/DEH, sin embargo es necesario considerar que este microsensar mide la dipolaridad / polarizabilidad del solvente y también su capacidad DEH. Además, es importante tener en cuenta que en mezclas binarias de solventes el indicador puede interactuar con los componentes de la mezcla de manera diferente.

El punto de quiebre observado en cada uno de los patrones de respuesta indica una nueva disposición de los solventes en la microesfera de solvatación del indicador. Algunos autores han relacionado estos cambios con el proceso de microagregación del LI, asociándolos con una CAC. Esta tendencia a la autoagregación también se observó en soluciones acuosas de  $[C_4mim][BF_4]$  a través de medidas de la conductividad y de la tensión superficial (CAC = 0.8 M).<sup>125</sup> En este estudio se observó un punto de quiebre para el parámetro  $E_T^N$  que puede estar relacionado con los cambios en la polaridad de la mezcla binaria en la microesfera de solvatación del indicador. Estos valores son 0.75 M y 1.32 M para  $[C_4mim][BF_4]/[Br]$ , respectivamente. Los valores obtenidos coinciden con los valores



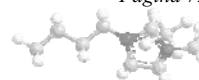
reportados.<sup>59a,59e,100</sup> Las diferencias entre los valores de CAC indicaría que la interacción catión-anión podría ser mayor para [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>].

Teniendo en cuenta que las interacciones coulombicas son más importantes en los LIs y que el indicador es una sonda zwitteriónica, se espera una fuerte interacción entre ellos (LI-sonda). A partir de los valores observados se puede inferir que la adición de pequeñas cantidades de LI conduce a un reordenamiento de los dominios hidrófobos e hidrófilos del LI dentro de la red acuosa altamente polar. Esto a su vez conduce a una distribución de carga diferente con respecto al LI puro. Esta nueva disposición se relaciona con un proceso de cambio del solvente en la formación del complejo intersolventes en la microesfera de solvatación del indicador.

Por último, estos valores de CAC indican que el equilibrio que conduce a la formación del complejo intersolvente está favorecido cuando el anión es BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, probablemente debido a una mayor tendencia del LI para interactuar con las moléculas de agua. En el intervalo de concentración molar en estudio, la disminución de la polaridad del parámetro  $E_T^N$  (en porcentaje) para las mezclas (W + [C<sub>4</sub>mim][Br]/[BF<sub>4</sub>]) es 8% y 18%, respectivamente. Este resultado confirma una mayor interacción del agua con el anión BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

La composición de las mezclas, expresada en fracción molar de LI ( $x_{LI} = 0.1 - 0.7 / 1.0$ ), muestra ser dependiente de la miscibilidad mutua entre el agua y los LIs seleccionados. La tendencia de los valores  $E_T^N$  como una función de la  $x_{LI}$  exhibe dos patrones diferentes, dependiendo del anión. Las mezclas (W + [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]) muestran un comportamiento casi ideal, mientras que aquellas que tienen como anión a Br<sup>-</sup> presentan una desviación negativa más pronunciada del parámetro. Inicialmente este comportamiento puede ser descrito analizando el equilibrio de formación del complejo intersolvente. Para el rango de fracción molar ( $x_{LI} = 0.1 - 0.7$ ), las interacciones catión-anión se vuelven importantes y el equilibrio hacia la formación del complejo intersolvente está menos favorecido. Teniendo en cuenta que el LI [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] establece enlaces hidrógeno con agua en mayor medida que [C<sub>4</sub>mim][Br], la constante de este equilibrio será diferente para los dos LIs.<sup>126</sup> Por lo tanto, el carácter de par iónico del LI determinará sus interacciones con el microsensor o con el agua. Teniendo esto en cuenta es razonable pensar que la microesfera de solvatación de la sonda estará solvatada preferencialmente por [C<sub>4</sub>mim][Br]. Para este LI se alcanzó un valor de  $E_T^N \sim 0.76$  a una fracción molar de 0.2, mientras que, cuando el anión es BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, este valor se alcanza a una fracción molar de 0.7. Esta observación está de acuerdo con lo expresado previamente.

Los cambios globales en el parámetro  $E_T^N$  (en porcentaje), comparando el mismo rango de fracción molar ( $x_{LI} = 0 - 0.7$ ), son 26% y 24% para [C<sub>4</sub>mim][Br]/[BF<sub>4</sub>], respectivamente. El 50% y 56% de la disminución total observada en las mezclas, se debe a la adición de pequeñas cantidades de LI para [C<sub>4</sub>mim][Br]/[BF<sub>4</sub>], respectivamente.



Las capacidades de solvatación de estos LIs han sido evaluadas a través de la aplicación del modelo de solvatación preferencial.<sup>5,101</sup> Los valores de los parámetros de solvatación preferencial ( $f_{2/1}$ ,  $f_{12/1}$  y  $f_{12/2}$ ) obtenidos al aplicar la ecuación correspondiente a los números de onda experimentales de los indicadores IA, II, III, IV, y V cuando se encuentran en los sistemas (W + [C<sub>4</sub>mim][Br]/[BF<sub>4</sub>]) son presentados en la **Tabla 13**. A su vez, la **Tabla 14** muestra un resumen de los resultados correspondientes a la aplicación de este modelo para pequeñas cantidades de LI (mol L<sup>-1</sup>) y para concentraciones mayores de LI ( $x > 0.1$ ).

Los valores de los parámetros  $f_{2/1}$ ,  $f_{12/1}$  y  $f_{12/2}$  sugieren que el orden solvatación preferencial para ambos LIs (hasta 2 M) es Cl> W> LI. Es interesante observar que los valores  $f_{2/1}$ , los cuales miden la solvatación preferencial del indicador IA por parte del LI con referencia al agua en ambos sistemas son menores que uno, indicando que en este rango de concentraciones las interacciones sonda-W son significativas. En general, como el catión es el mismo, es razonable pensar que el comportamiento de ambos LIs sea similar. En LIs puros, la escala  $E_T^N$  es sensible a la capacidad DEH por parte del catión del LI.

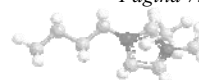
Para el rango de fracción molar en estudio es importante tener en cuenta que: a) los órdenes de solvatación preferencial en estos sistemas son diferentes a los obtenidos para el rango de concentraciones molares (0-2M); b) la sonda es sensible a los cambios de anión en el LI. De hecho, los valores de  $f_{2/1}$ ,  $f_{12/1}$  y  $f_{12/2}$  sugieren que el orden de solvatación preferencial para el anión [BF<sub>4</sub>] es Cl> LI > W. Por otra parte, para los sistemas (W + [C<sub>4</sub>mim][Br]), el orden es LI > W> Cl. La mayor solvatación de la sonda para el LI que posee anión Br<sup>-</sup> se confirma no sólo por la desviación del comportamiento ideal observado en este sistema, sino también por el orden de solvatación preferencial resultante en la aplicación del modelo correspondiente.

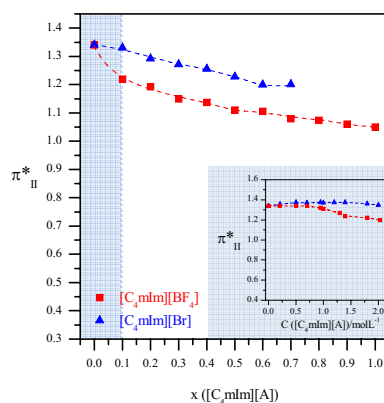
### Parámetro $\pi^*$ (dipolaridad / polarizabilidad).

Se determinaron los valores  $\pi^*$  empleando los indicadores II y III, y se analizó el comportamiento solvatocrómico de los mismos.

Inicialmente, los valores obtenidos con la sonda II son, en general, mayores que los calculados para el indicador III y dependen de la naturaleza del anión (**Tabla 12**). En consecuencia, en la mayoría de los casos, el análisis de los valores promedios  $\pi^*$  ( $\pi^*_{avg}$ ) no resulta estadísticamente consistente.

En la **Figura 24** se muestra la variación del parámetro  $\pi^*_{II}$  para [C<sub>4</sub>mim][Br]/[BF<sub>4</sub>]. En el gráfico inserto se observan los patrones obtenidos cuando son añadidas al agua pura pequeñas cantidades de LI.





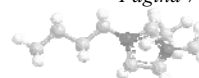
**Figura 24.** Variación de  $\pi_{II}^*$  en función de la [LI] para las mezclas binarias (W + [C<sub>4</sub>mim][Br]/[BF<sub>4</sub>]).

La dipolaridad / polarizabilidad de ambos sistemas exhibe un comportamiento similar. Las mezclas muestran una disminución continua con el aumento de la [LI], presentando una tendencia prácticamente lineal. Los valores experimentales de las mezclas son cercanos al promedio de las propiedades para los solventes puros, lo cual indica un comportamiento aditivo. Por lo tanto, en estas mezclas, las interacciones soluto-solvente no afectan a las correspondientes a solvente-solvente.

Teniendo en cuenta la formación del complejo intersolvente y que la mayor contribución al parámetro  $\pi^*$  la constituye la fuerza electrostática del LI, a pequeñas [LI] el microsensor mide la polaridad del complejo, principalmente debida a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  del anillo aromático. En este sentido, la mayor polaridad observada para [C<sub>4</sub>mim][Br] en el rango de fracción molar ( $x_{LI} = 0.1$  a  $0.7$ ) se debe a una interacción más efectiva entre los anillos aromáticos.

La disminución (en porcentaje) de los valores de  $\pi_{II}^*$  para el sistema que contiene [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] es del 19% ( $x_{LI} = 0 - 0.7$ ). El 54% de la disminución total observada corresponde a la adición de pequeñas cantidades de LI. En contraste, para los sistemas conteniendo [C<sub>4</sub>mim][Br], la disminución total (en porcentaje) es del 10% y sólo el 2% de este valor corresponde a la adición de pequeñas cantidades de LI. Este resultado confirma lo expresado por el parámetro  $E_T^N$ .

Se observa un comportamiento diferente para el indicador III (**Tabla 12**),<sup>109</sup> ya que el mismo permanece casi invariable con el aumento de la [LI] ( $L \text{ mol}^{-1}$ ). Este comportamiento es más evidente cuando el contraión es Br<sup>-</sup>. Desde  $x_{LI} = 0.1$  los valores de  $\pi_{III}^*$  convergen en 1.27 por lo cual se deduce que la polaridad del medio permanece constante. A primera vista, se podría pensar en dos posibilidades, o bien la sonda no puede detectar pequeños cambios de polaridad o la polaridad del medio permanece sin variación. Esta última posibilidad no



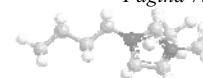
parece factible ya que el indicador IA fue capaz de detectar cambios de polaridad en estos sistemas. Este resultado puede explicarse considerando la diferencia estructural de ambos indicadores. La sonda III tiene una menor habilidad donora de electrones, lo cual determina su comportamiento solvatocrómico.

La aplicación del modelo de solvatación preferencial al indicador II sugiere que a pequeñas concentraciones de ambos LIs el orden de solvatación preferencial es  $Cl > W > LI$ . Esta tendencia se observó para la sonda IA. También puede notarse que las interacciones sonda-agua son significativas en este rango de composiciones. Por su parte, para concentraciones de LI más altas, el orden de solvatación preferencial es  $LI > Cl > W$ .

Sorprendentemente, para la sonda III, la aplicación de este modelo sugiere que la misma está solvatada indistintamente por el complejo intersolvente, por el LI o por el agua. Esta observación se mantiene para ambos LIs en todo el rango de concentraciones. Esto indica que esta sonda no es capaz de detectar la variación de polaridad entre los diferentes componentes de la mezcla.

**Tabla 13.** Parámetros de solvatación preferencial para los indicadores IA, II, III, IV, y V en los sistemas ( $W + [C_4mim][Br]/[BF_4]$ ) a 25 °C.

Probe	$[C_4mim][X]$ (mol L <sup>-1</sup> )	$[C_4mim][X]$ mole fraction	$Y_1$	$Y_2$	$Y_{12}$	$f_{2/1}$	$f_{12/1}$	$f_{12/2}$	$k$	$ssr^a$
IA	$[C_4mim][BF_4]$		24.44	23.48	23.39	0.61	1.84	3.02	-1.03	0.026
			24.4	23.0	23.5	0.013	1.13	86.61	-1.04	0.052
	$[C_4mim][Br]$	$[C_4mim][BF_4]$	24.44	21.49	22.56	2.23	8.40	3.77	-3.3 10 <sup>-3</sup>	0.024
		$[C_4mim][Br]$	24.08	22.13	19.68	0.97	1 10 <sup>-4</sup>	1 10 <sup>-4</sup>	-3.61	0.036
II	$[C_4mim][BF_4]$		23.25	23.67	23.16	0.95	1.045	1.10	-0.37	3.5 10 <sup>-4</sup>
			23.26	23.28	23.12	0.17	9.80	56.32	1.29	7 10 <sup>-4</sup>
	$[C_4mim][Br]$	$[C_4mim][BF_4]$	23.26	24.17	23.56	88.46	50.23	0.57	0.17	2 10 <sup>-3</sup>
		$[C_4mim][Br]$	23.25	23.72	22.81	6.59	3.73	0.57	0.032	2 10 <sup>-3</sup>
III	$[C_4mim][BF_4]$		31.55	31.69	32.04	4.09	1.49	0.36	-0.24	3.2 10 <sup>-4</sup>
			31.55	31.14	43.63	0.30	0.026	0.085	0.46	0.020
	$[C_4mim][Br]$	$[C_4mim][BF_4]$	31.55	32.04	31.95	1.26	6.34	5.03	-0.69	1.5 10 <sup>-3</sup>
		$[C_4mim][Br]$	31.55	31.15	48.52	2.58	1.4 10 <sup>-3</sup>	5 10 <sup>-4</sup>	-0.66	2.0 10 <sup>-3</sup>
IV	$[C_4mim][BF_4]$		26.41	26.28	25.93	1.15	8.39	7.29	1 10 <sup>-4</sup>	1.9 10 <sup>-4</sup>
	$[C_4mim][Br]$		26.41	25.72	25.94	3.18	6.95	2.18	-0.99	3.6 10 <sup>-3</sup>



	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	26.41	26.82	24.27	4.14	0.86	0.21	0.95	2 · 10 <sup>-3</sup>
	[C <sub>4</sub> mim][Br]	26.40	25.64	25.55	1 · 10 <sup>-4</sup>	29.94	299.4	-1.08	0.037
V	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	31.55	31.95	31.48	0.24	10.53	43.87	1 · 10 <sup>-6</sup>	9.4 · 10 <sup>-3</sup>
	[C <sub>4</sub> mim][Br]	31.47	30.97	31.01	0.27	0.45	1.68	3.17	0.048
	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	31.55	32.16	34.03	18.3	6.91	0.38	-7.85	0.036
	[C <sub>4</sub> mim][Br]	30.96	30.94	30.18	31.00	1 · 10 <sup>-4</sup>	3.2 · 10 <sup>-4</sup>	2.43	0.052

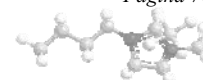
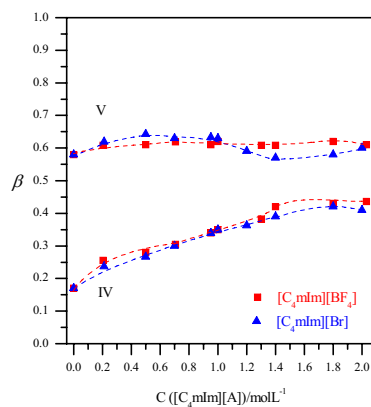
<sup>a</sup> ssr (suma de cuadrados de la regresión).

**Tabla 14.** Resumen del orden Solvatación preferencial para los indicadores de IA, II, III, IV, y V en los sistemas (W + [C<sub>4</sub>mim][Br]/[BF<sub>4</sub>]) a 25 °C.

Prueba	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ] (mol L <sup>-1</sup> )	[C <sub>4</sub> mim][Br] (mol L <sup>-1</sup> )	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ] Fracción molar	[C <sub>4</sub> mim][Br] Fracción molar
IA	Cl>W>LI	Cl>W>LI	Cl > LI > W	LI > W > Cl
II	Cl>W>LI	Cl>W>LI	LI > Cl > W	LI > Cl > W
III	Baja sensibilidad	Baja sensibilidad	Baja sensibilidad	Baja sensibilidad
IV	Cl>LI>W	Cl> LI>W	LI>W>Cl	Cl>W>LI
V	Baja sensibilidad	Baja sensibilidad	Baja sensibilidad	Baja sensibilidad

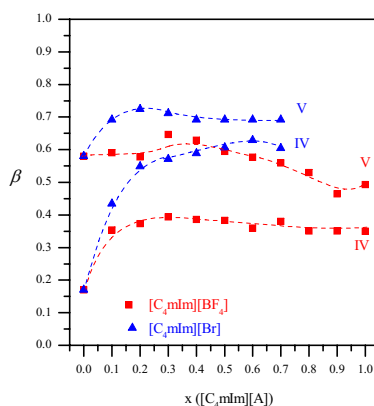
### Parámetro $\beta$ (Basicidad).

En las **Figuras 25 y 26** se muestran para ambos casos los valores correspondientes al parámetro  $\beta$  vs [LI] (mol L<sup>-1</sup> o x<sub>LI</sub>). Los patrones de respuesta revelan que los valores de basicidad de las mezclas que contienen [C<sub>4</sub>mim][Br] son mayores que aquellas que poseen [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], excepto para los sistemas que contienen pequeñas cantidades de LI. Para cada indicador, se observó el mismo comportamiento y similares valores de basicidad.





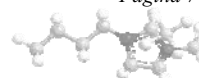
**Figura 25.** Variación del parámetro  $\beta$  para los indicadores IV y V en concentraciones molares de LI para las mezclas (W + [C<sub>4</sub>mim][Br]/[BF<sub>4</sub>]).

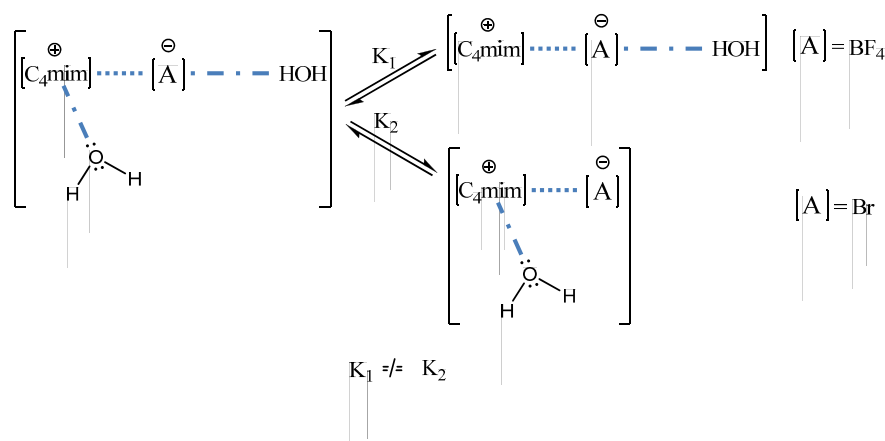


**Figura 26.** Variación del parámetro  $\beta$  para los indicadores IV y V en fracciones molares de LI para las mezclas (W + [C<sub>4</sub>mim][Br]/[BF<sub>4</sub>]).

La tendencia observada en la habilidad AEH fue:  $\text{Br}^- \gg \text{BF}_4^-$ . Este resultado coincide con los obtenidos previamente para solventes moleculares. En el primer caso, podría pensarse que los mismos contradicen lo observado para la sonda de IA, para la cual se concluye que el LI [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] interactúa más con el agua, desplazando el equilibrio hacia la formación del complejo intersolvente. Sin embargo, la sonda IA mide la polaridad / polarizabilidad y la capacidad de DEH del complejo, mientras que la sonda IV mide las características AEH del sistema. Dado que el agua debilita las interacciones catión-anión, las interacciones más débiles serán afectadas en mayor medida. En el equilibrio de formación del complejo ésta interactúa con el catión del LI, dejando el anión  $\text{Br}^-$  más libre para interactuar con el microsensor. En este caso la sonda está considerando la acción del agua a través de su carácter AEH en la interacción con el H del C<sub>2</sub> del anillo imidazólico.

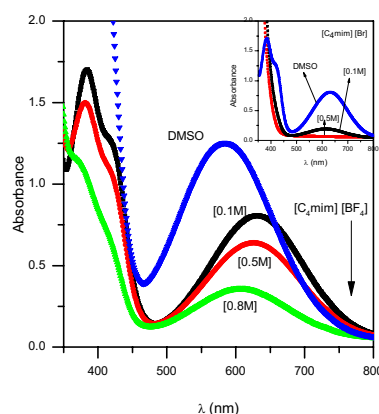
Este resultado respalda lo observado con el microsensor IA y ratifica que la interacción catión-anión para el contraión  $\text{Br}^-$  es más débil que para  $\text{BF}_4^-$ , lo cual está de acuerdo con lo informado por otros autores respecto a que los aniones derivados de los ácidos fuertes interactúan débilmente con el catión.<sup>47a</sup> Esta situación se puede representar como la competencia entre dos equilibrios. El **Esquema 9** muestra el equilibrio de formación del complejo intersolvente para ambos sistemas. Las constantes  $K_1$  y  $K_2$  son diferentes en magnitud y dependientes del anión como consecuencia de la participación del agua a través de sus habilidades AEH y DEH. Además, el equilibrio de interacción entre el microsensor y el complejo intersolvente compite con el equilibrio de formación de este complejo. En este sentido, cuando el anión es  $\text{Br}^-$  debe esperarse una mayor interacción entre el indicador IA y el protón en C<sub>2</sub> del catión imidazolio.





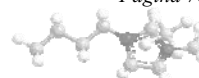
**Esquema 9**

Para confirmar esta observación, se analizó el comportamiento de ambos LIs cuando son añadidos a un solvente molecular que denota sólo capacidad AEH. Para esta experiencia se eligió DMSO porque ambos LIs son solubles en él. Cuando el LI es  $[C_4mim][Br]$ , el indicador I no muestra el máximo de absorción característico, lo cual indica una fuerte interacción entre los protones ácidos del  $C_2$  del catión imidazolio y el solvente molecular debido a que la especie protonada del indicador es incolora. En la **Figura 27** se muestran los espectros de absorción de la sonda I disuelta en DMSO después de la adición en cantidades crecientes de  $[C_4mim][BF_4]$ . El grafico inserto indica los patrones obtenidos para  $[C_4mim][Br]$ .



**Figura 27.** Espectros de absorción de la sonda I en DMSO para diferentes concentraciones de  $[C_4mim][BF_4]$ , y de  $[C_4mim][Br]$  en el grafico inserto.

Del análisis por separado de los valores de las pruebas homomórficas (II-IV) y (III-V), se puede observar que: a) la diferencia de los valores del parámetro  $\beta$  correspondientes a las sondas IV y V refleja las diferentes sensibilidades de las mismas, lo cual indica diferentes interacciones soluto-solvente, las que también dependen de las interacciones solvente-solvente (**Tabla 12**); b) los valores  $\beta_V$  son mayores que los correspondientes a  $\beta_{IV}$  (que

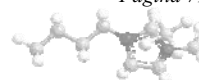


corresponde a una sonda de menor carácter DEH) y permanecen casi constantes; y c) para ambos sistemas la variación del parámetro  $\beta_{IV}$  es mayor que la correspondiente al parámetro  $\beta_V$ . Este comportamiento no sólo está relacionado con la constancia de los valores  $\pi_{III}^*$  sino también con la menor sensibilidad de la sonda V a los cambios de basicidad en comparación con la sonda IV. Este hecho puede deberse a la capacidad DEH diferente y/o a la capacidad dadora de electrones de los grupos fenoxi/fenol en las sondas III-V con respecto a los grupos dietilamino/amino en los indicadores II-IV. Esto se confirma por la aplicación del modelo de solvatación preferencial, de lo cual se puede concluir que la sonda V está solvatada indistintamente, ya sea por la mezcla, por el LI o por el agua.

La **Figura 25** muestra los valores  $\beta_{IV}$  para pequeñas concentraciones de LI (hasta 2 M), donde se observa un continuo incremento en la propiedad, que exhibe un comportamiento casi lineal. Los valores de  $f_{2/1}$ ,  $f_{12/1}$  y  $f_{12/2}$  indican que el orden de solvatación preferencial es  $Cl > LI > W$ , lo cual es coincidente con el comportamiento similar observado para ambos LIs.

En la **Figura 26** se observa a bajas fracciones molares de LI ( $x_{LI} = 0.3$ ) que para ambos sistemas el parámetro manifiesta una desviación positiva con respecto al comportamiento ideal, exhibiendo un ligero sinergismo con relación a los valores de los solventes puros, luego el mismo se mantiene prácticamente constante. La máxima desviación positiva (en porcentaje), calculada con respecto al comportamiento aditivo, resulta 50% y 61% para los sistemas ( $W + [C_4mim][Br]/[BF_4]$ ), respectivamente. En el caso de las mezclas con  $[C_4mim][BF_4]$ , los valores de  $f_{2/1}$ ,  $f_{12/1}$  y  $f_{12/2}$  sugieren que el orden de solvatación preferencial es  $LI > W > Cl$ , mientras que para los sistemas con  $[C_4mim][Br]$  el orden es  $Cl > W > LI$ . Este resultado puede explicarse por un cambio en el equilibrio de la formación del complejo intersolvente. En este caso, el microsensor tiende a interactuar en mayor medida con el complejo formado por el LI  $[C_4mim][Br]$ . Un comportamiento similar se observó con el indicador IA para el rango de concentraciones molar (0-2M) y en el LI  $[C_4mim][BF_4]$ .

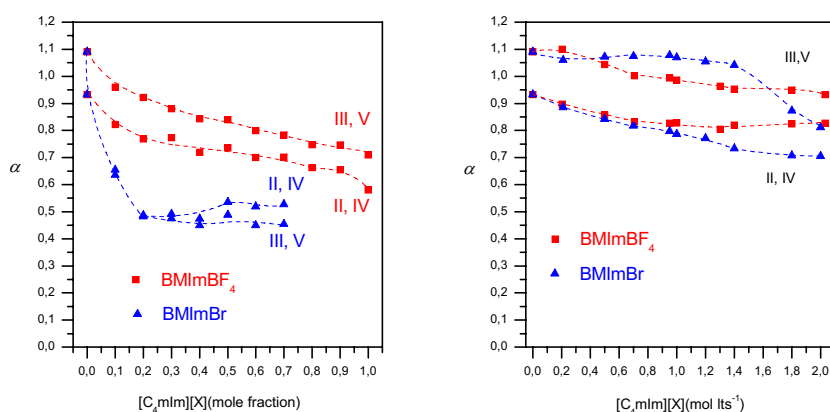
Los cambios globales para el parámetro  $\beta_{IV}$  (en porcentaje) con respecto al agua, son 176% y 112% para las mezclas ( $W + [C_4mim][Br]/[BF_4]$ ), respectivamente (hasta  $x_{LI} = 0.7$ ). A su vez, la adición de pequeñas cantidades de LIs indica valores de 121% y 129% para los sistemas ( $W + [C_4mim][Br]/[BF_4]$ ), respectivamente. La mayoría de los cambios en esta propiedad se manifiestan a bajas concentraciones de LI.



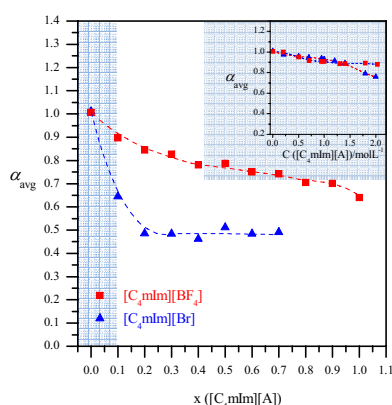
### Parámetro $\alpha$ (Acidez)

Se determinaron los valores de  $\alpha$  para cada par de indicadores ( $\alpha_{\text{II-IV}}$ ), ( $\alpha_{\text{III-V}}$ ), y además los valores promedio ( $\alpha_{\text{avg}}$ ).

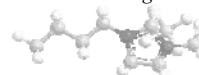
Cabe resaltar que el parámetro  $\alpha$  deriva de los valores de otras sondas y que el efecto del valor estimado de  $\beta$  en la precisión de los valores resultantes de  $\alpha$ , es mucho menor que los otros términos en la ecuación de Marcus. En consecuencia, para la discusión de su comportamiento, sólo fueron considerados los valores  $\alpha_{\text{avg}}$ . En la **Figura 28** se presentan los valores de  $\alpha$  discriminados para cada dupla de indicadores (II,IV y III,V) y para cada rango de concentraciones estudiado, mientras que en la **Figura 29** se muestran los valores promedio de la propiedad para las diferentes LIs.



**Figura 28.** Variación del parámetro  $\alpha_{\text{II,IV}}$  y  $\alpha_{\text{III,V}}$  vs la fracción molar y el rango de concentraciones molares de LI, para las mezclas (W + [C<sub>4</sub>mim][Br]/[BF<sub>4</sub>]) con agua.



**Figura 29.** Variación del parámetro  $\alpha_{\text{avg}}$  con  $x_{\text{LI}}$  para las mezclas (W + [C<sub>4</sub>mim][Br]/[BF<sub>4</sub>]). En el gráfico inserto se muestra la variación del parámetro  $\alpha_{\text{avg}}$  pequeñas concentraciones de LI en ambos sistemas.

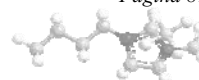


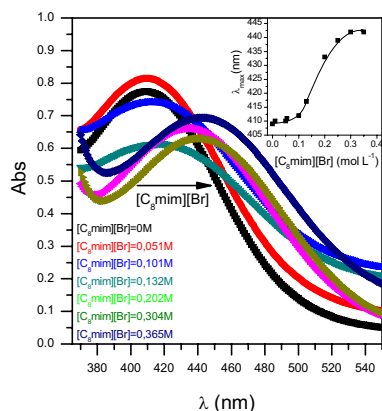
Los resultados correspondientes a los valores  $\alpha_{\text{avg}}$  (**Figura 29**), muestran que la acidez exhibe una reducción inicial progresiva con el aumento de la composición de  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ , y luego presenta un comportamiento prácticamente constante. En cuanto a las mezclas ( $\text{W} + [\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}]$ ), los valores de la acidez indican un descenso más pronunciado hasta  $x_{\text{LI}} = 0.2$  y, a continuación se mantienen constantes, mostrando una desviación negativa respecto del comportamiento ideal. Como es de esperar, el patrón de respuesta de los valores de  $\alpha$  es similar al correspondiente parámetro  $E_{\text{T}}^{\text{N}}$ . Del mismo modo, la acidez de los sistemas conteniendo el anión  $\text{BF}_4^-$  es más alta respecto a aquellos conteniendo  $\text{Br}^-$ . Este resultado puede interpretarse teniendo en cuenta el comportamiento observado para las sondas homomórficas (II-IV). Para pequeñas cantidades de LI añadido al agua pura, los sistemas exhiben no sólo la misma tendencia, sino también valores de acidez similares.

Los cambios globales en los parámetros  $\alpha$  (en porcentaje), comparando el mismo rango de fracción molar ( $x_{\text{LI}} = 0 - 0.7$ ), son 51% y 27% para los sistemas ( $\text{W} + [\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}]/[\text{BF}_4]$ ), respectivamente. El 48% de la disminución global observada en ambos sistemas es debido a la adición de pequeñas cantidades de LI.

#### IV.II.1.3.2. Respuesta Solvatocrómica: Sistemas del tipo ( $\text{W} + [\text{C}_{8-12}\text{mim}][\text{Br}]/[\text{BF}_4]$ ).

Para los sistemas ( $\text{W} + [\text{C}_{8-12}\text{mim}][\text{Br}]$ ), el indicador IA exhibió corrimientos importantes de  $\lambda_{\text{max}}$  al aumentar la [LI]. Este hecho muestra que el indicador interactúa fuertemente con la micela y que la estructura de la sonda no altera significativamente el proceso de micelación. En la **Figura 30** se muestra el desplazamiento espectral para el indicador IA con el aumento de la concentración de  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Br}]$ . Se observa un comportamiento similar para todos los LIs. La tendencia de los corrimientos de  $\lambda_{\text{max}}$  y sus magnitudes reflejan cambios no sólo en la polaridad de la esfera de solvatación de la sonda, sino también en el grado de participación del proceso de agregación.



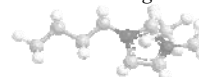


**Figura 30.** Variación de  $\lambda_{\max}$  para el indicador IA con el aumento de la concentración de  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Br}]$ .

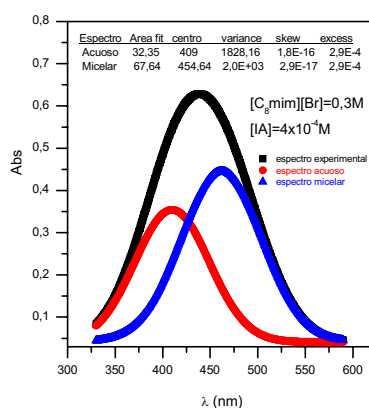
El gráfico inserto de la **Figura 30** indica la tendencia  $\lambda_{\max}$  para el indicador IA con el aumento de la concentración de  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Br}]$ . Como tendencia general se puede observar que a bajas [LI] los valores de  $\lambda_{\max}$  son casi constantes, luego los mismos aumentan rápidamente, para luego estabilizarse a las concentraciones más altas. La micelación del LI queda confirmada por el cambio brusco en la curva sigmoidea. Estos resultados son coincidentes con aquellos observados al emplear otras técnicas, por ejemplo tensión superficial<sup>127</sup>, fuerza electromotriz<sup>128</sup>, dispersión de neutrones de ángulo pequeño<sup>59e</sup> y fluorescencia.<sup>98</sup> En la interpretación de las propiedades correspondientes a sistemas microheterogéneos, deben tenerse en cuenta tanto la estructura y concentración del tensoactivo, las interacciones electrostáticas y estéricas entre los grupos cabeza vecinos, los cambios en la densidad de la carga superficial del agregado, así como también los cambios en el empaquetamiento de las cadenas alquílicas. Como consecuencia, cuando la agregación tiene lugar se observa un cambio en la polaridad de los dominios hidrófobos e hidrófilos, similar a la de los tensoactivos catiónicos clásicos, debido a la diferencia de polaridad entre el interior micelar y el agua (masa del solvente).

Estos resultados pueden interpretarse teniendo en cuenta la estructura del indicador, debido a que se podría establecer una atracción electrostática entre el oxígeno cargado negativamente y el protón del anillo imidazolio, con lo cual puede deducirse la ubicación de la sonda en la capa más externa de la región hidrófila.

Uno de los objetivos principales de este estudio consistió en obtener un valor cuantitativo de la polaridad correspondiente al microentorno micelar cuando los LIs actúan como surfactantes. La aplicación de sondas solvatocrómicas como herramientas químicas permite obtener mayor información sobre la organización de estos sistemas. Para lograr este objetivo fue necesario obtener los espectros de la sonda en la fase micelar, libre de la



contribución del mismo en la fase acuosa mediante la aplicación de una modificación del método de resolución de curvas de Vitha y Carr basada en una descripción general del método por Kubista.<sup>97-99</sup> Los corrimientos espectrales observados para la sonda IA permiten aplicar este modelo de deconvolución, obteniendo de esta forma el espectro del indicador en la fase micelar libre de su contribución en agua. En la **Figura 31** se muestra la deconvolución del espectro experimental para la sonda IA en el sistema micelar con  $[C_8mim][Br]$ .

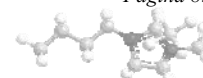


**Figura 31.** Espectro experimental para la sonda IA en el sistema  $(W + [C_8mim][Br])$  para  $[LI] = 3M$  y los espectros correspondientes a la fase micelar y acuosa obtenida en la deconvolución.

En la **Tabla 15** se presentan los valores de los números de onda experimentales ( $\tilde{\nu}_{max}$ ), y los valores de los números de onda obtenidos por el método de deconvolución ( $\tilde{\nu}_{max}^D$ ) para el indicador IA en los sistemas  $(W + [C_{8-12}mim][Br])$  a  $25^\circ C$ . Además, se indican los valores de  $E_T^N$  a partir de la sonda IA y los valores de  $E_T^N$  micelares ( $E_T^Nm$ ) calculados a partir de  $\tilde{\nu}_{max}^D$  mediante las **Ecuaciones 1 y 3**.

**Tabla 15.** Valores de  $E_T^N$  ( $kcal\ mol^{-1}$ ),  $E_T^Nm$  ( $kcal\ mol^{-1}$ ),  $\tilde{\nu}_{max}$  ( $cm^{-1}$ ) y  $\tilde{\nu}_{max}^D$  ( $cm^{-1}$ ) para los sistemas  $(W + [C_{8-12}mim][Br])$ .

LI	$[C_nmim][Br]$ ( $mol\ lts^{-1}$ )	$\tilde{\nu}_{max}$ ( $cm^{-1}$ )	$\tilde{\nu}_{max}^D$ ( $cm^{-1}$ )	$E_T^N$ ( $kcal\ mol^{-1}$ )	$E_T^Nm$ ( $kcal\ mol^{-1}$ )
$[C_8mim][Br]$	0	24.45 <sup>a</sup>		0.95	
	0.01	24.39 <sup>a</sup>		0.94	
	0.05	24.39 <sup>a</sup>		0.94	
	0.06	24.33 <sup>a</sup>		0.94	

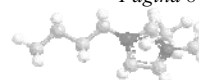


	0.10	24.27 <sup>a</sup>		0.93	
	0.13	23.98 <sup>a</sup>	21.58	0.91	0.75
	0.20	23.09 <sup>a</sup>	21.86	0.83	0.76
	0.25	22.78 <sup>a</sup>	21.93	0.80	0.77
	0.30	22.62 <sup>a</sup>	22.00	0.79	0.78
	0.35	22.62 <sup>a</sup>	22.09	0.79	0.77
[C <sub>10</sub> mim][Br]					
	0.01	24.33		0.94	
	0.02	24.39		0.94	
	0.03	24.10		0.92	
	0.04	23.42	21.74	0.86	0.73
	0.05	22.99	21.83	0.82	0.74
	0.06	22.73	22.00	0.80	0.76
	0.07	22.52	21.89	0.78	0.75
	0.08	22.52	21.85	0.78	0.76
	0.09	22.52	21.85	0.78	0.76
[C <sub>12</sub> mim][Br]					
	0.005	24.33		0.94	
	0.007	24.33		0.94	
	0.008	24.10		0.92	
	0.009	23.58		0.87	
	0.01	22.62	21.89	0.79	0.70
	0.015	22.22	21.77	0.75	0.71
	0.02	22.10	21.76	0.74	0.73
	0.025	22.08	21.75	0.74	0.72
	0.03	22.07	21.75	0.74	0.72

<sup>a</sup>Valores tomados de la ref. 129.

Aplicando el modelo de deconvolución a los sistemas conteniendo [C<sub>n</sub>mim][Br] con n = 8, 10 y 12 fue posible obtener valores de  $E_T^N m$  de 0.77; 0.75 y 0.72, respectivamente. Teniendo en cuenta que el valor de  $E_T^N$  para el agua es 1.0<sup>1h)</sup>, estos resultados indican un microambiente polar pero diferente al de la fase acuosa, por lo cual el sitio de solubilización de la sonda podría ser la región de la interfase.

Han sido reportados valores de  $E_T^N m$  obtenidos con el indicador I para tensoactivos tradicionales tales como bromuro de dodeciltrimetilamonio (BDTA) y bromuro de cetiltrimetilamonio o hexadeciltrimetilamonio (BCTA).<sup>129</sup> En estos casos las soluciones micelares fueron preparadas para una concentración 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de NaOH acuoso, donde se encuentran los valores de 0.70 y 0.68, respectivamente. Para comparar estos resultados y utilizando la metodología descrita para la sonda IA, se determinaron los valores de  $E_T^N m$





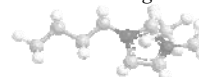
para BDTA, BCTA y bromuro de cetilpiridinio o hexadecilpiridinio (BCP). Los valores obtenidos fueron 0.70; 0.69 y 0.72, respectivamente. La comparación de estos valores indica que las micelas resultantes de los LIs son ligeramente más polares que aquellas correspondientes a los surfactantes tradicionales. Por otro lado, se observa una leve disminución en los valores de la polaridad en estos sistemas micelares cuando aumenta la longitud de la cadena alquílica en el anillo imidazólico. Este resultado puede explicarse considerando que las micelas formadas por el LI  $[C_8mim][Br]$  actuando como un agente tensoactivo están débilmente empaquetadas, lo cual permite la incorporación del indicador. Las diferencias en los valores con respecto al agua muestran que el indicador se encuentra en una región de la micela donde es más fácil la penetración de agua debido al bajo grado de asociación de la misma. Esta región podría ser la interface micelar (*palisade layer*). El aumento de la longitud de la cadena alquílica del surfactante hace más compacta la interface, expulsando las moléculas de agua y provocando la reducción de la polaridad con respecto a  $[C_8mim][Br]$ .

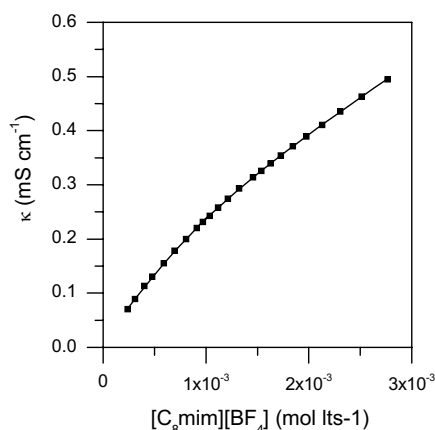
Cabe destacar que los valores  $E_T^N$  obtenidos en estos sistemas se alcanzan en el caso de las mezclas (W +  $[C_4mim][Br]/[BF_4]$ ) para  $x_{LI} > 0.2$ . Estos valores de polaridad se observan en mezclas de solventes del tipo (alcoholes +  $[C_4mim][BF_4]$ ), para  $x_{LI} = 0.6$ .

En las experiencias utilizando los sistemas acuosos formados por LIs conteniendo al anión  $[BF_4]$  se encontraron algunas dificultades experimentales que merecen considerarse. Se observó que el límite superior del rango de concentración fue ( $\sim 10^{-3}$ - $10^{-2}$  M), y además no fue posible llevar a cabo los experimentos con el indicador IA debido a la aparición de un sólido blanco, probablemente como consecuencia de la formación de agregados inestables.

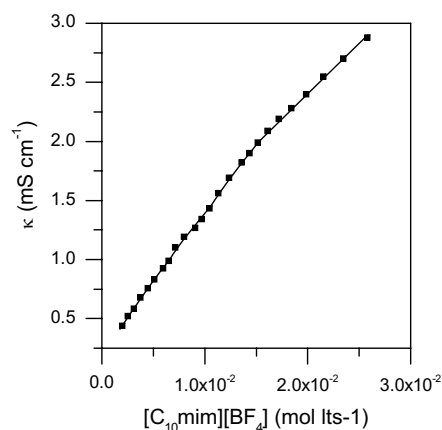
Para los sistemas acuosos conteniendo  $[C_{8-12}mim][Br]$ , y  $[C_{12}mim][BF_4]$ , han sido reportados estudios de conductividad<sup>100,130</sup> donde se observan cambios nítidos en la variación de la propiedad con respecto a la [LI], confirmando de esta forma la formación de micelas. El mismo fenómeno también fue observado por otros autores para los LIs  $[C_8mim]$  conteniendo  $Cl^-$  y  $I^-$ .<sup>59e</sup> En base a estos datos se realizaron mediciones conductimétricas para los sistemas (W +  $[C_{8-10}mim][BF_4]$ ), detectando cambios leves a las concentraciones 0.003 M y 0.017 M, respectivamente. Este fenómeno posiblemente se debe a variaciones en la distribución de la carga total en pequeños agregados, sin llegar a organizarse en micelas.

Las medidas de la conductividad vs [LI] se presentan en las **Figuras 32 y 33** para las mezclas (W +  $[C_{8-10}mim][BF_4]$ ), respectivamente. En ellas se observa que el cambio en la propiedad no sufre ningún quiebre nítido como para poder asignarle un punto de agregación a estos sistemas.





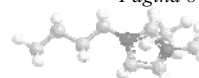
**Figura 32.** Variación de la conductividad  $\kappa$  (mS cm<sup>-1</sup>) vs la concentración de [C<sub>8</sub>mim][BF<sub>4</sub>].

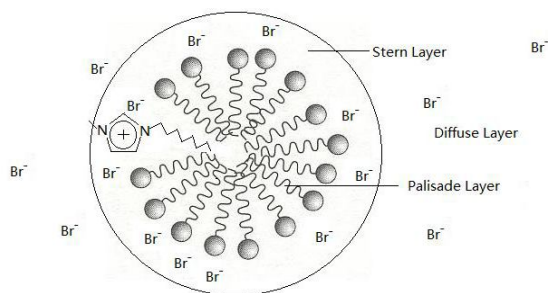


**Figura 33.** Variación de la conductividad  $\kappa$  (mS cm<sup>-1</sup>) vs la concentración de [C<sub>10</sub>mim][BF<sub>4</sub>].

Adicionalmente, y con el fin de profundizar el análisis sobre el comportamiento de los microsensores de polaridad, se modificaron las longitudes de las cadenas alquílicas de los indicadores clásicos de polaridad, para poder evaluar su comportamiento en los sistemas micelares y por lo tanto, comparar los resultados entre los pares II-IIA y III-IIIA.

El cambio de  $\lambda_{\max}$  correspondiente a los indicadores IA, II y IIA con la [LI] confirmaron que los sistemas formados por [C<sub>8-12</sub>mim][Br] y [C<sub>12</sub>mim][BF<sub>4</sub>] se organizan en micelas. En el **Esquema 10** se presenta el modelo propuesto para el sistema micelar correspondiente a [C<sub>12</sub>mim][Br].



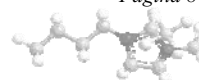


**Esquema 10.** Estructura micelar para el surfactante  $[C_{12}mim][Br]$ .

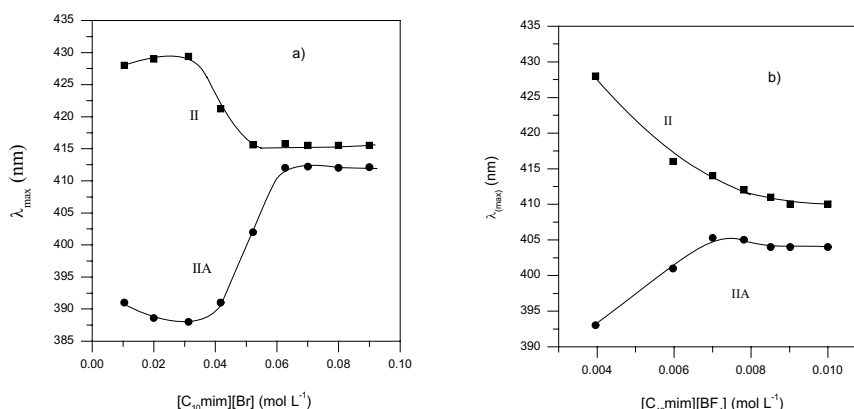
Para los LIs con características anfifílicas que puedan actuar como agentes tensoactivos iónicos, debe tenerse en cuenta la naturaleza de los correspondientes contraiones. Los contraiones participan activamente en el equilibrio de las interacciones entre los grupos cabeza, y la estructura micelar depende de ese balance. Los resultados obtenidos pueden ser interpretados considerando el efecto de la basicidad del anión y el grado de asociación catión-anión y anión-agua. A medida que aumenta la longitud de la cadena alquílica en el catión, también se incrementan sus interacciones intermoleculares. Además, teniendo en cuenta lo observado con los sistemas  $(W + [C_4mim][BF_4])$  conteniendo LIs de cadenas más cortas, la fuerte interacción del anión  $BF_4$  con las moléculas de agua impediría el apilamiento de las cadenas alquílicas, este efecto prevalece sobre el fenómeno de agregación, minimizando las interacciones entre las cadenas. Como consecuencia, los sistemas  $[C_{8-10}mim][BF_4]$  forman agregados. Este efecto perdería eficacia para cadenas alquílicas con un número de átomos de carbono mayor ( $n=10$ ).

En los sistemas organizados en micelas, el indicador IIA exhibió un mayor corrimiento solvatocrómico que el indicador II, pero menor que el correspondiente al indicador IA. Esta variación puede ser atribuida a las características estructurales del indicador IA. Los desplazamientos espectrales del microsensador IIA implican una mayor solubilidad. Además, este último exhibió un corrimiento batocrómico del  $\lambda_{max}$ , lo cual representa un hecho significativo ya que este indicador permite trabajar en una zona más desplazada al rojo donde la posibilidad de superposición con la absorción de LI es baja. Sin embargo, estos corrimientos no son suficientemente buenos como para aplicar el modelo de deconvolución, lo cual lleva a resultados poco fiables. Debido a esto, el valor cuantitativo de estos parámetros no pudo obtenerse.

A partir de los patrones correspondientes a los valores de  $\lambda_{max}$  vs concentración de surfactante, fue posible determinar los valores de CMC para todos los sistemas. La adición de LI parece interrumpir la red de enlaces hidrógeno del agua, lo cual sugiere un reemplazo parcial de estos enlaces por aquellos que se forman entre el anión y el agua, produciendo una disminución de la polaridad. Por lo tanto, ambos indicadores están asociados con la



micela (**Figura 34**) y se convierten en herramientas químicas útiles para detectar el proceso de micelación y los tipos de agregados micelares.



**Figura 34.** Variación de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  experimentales para los indicadores II y IIA con respecto a la [LI] en los sistemas: a) (W + [C<sub>10</sub>mim][Br]) y b) (W + [C<sub>12</sub>mim][BF<sub>4</sub>]).

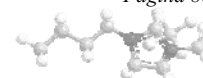
Por otra parte, los espectros UV-Vis de los indicadores III y IIIA no se vieron afectados por el aumento de la concentración de surfactante, lo cual significa que los indicadores no se reparten en la micela. Los valores de  $\pi_{III}^*$  y  $\pi_{IIIA}^*$  fueron convergentes en el valor 1.09. Teniendo en cuenta el valor para el agua (1.10),<sup>49b</sup> esto confirma que las sondas permanecen en la fase acuosa, por ello estas sondas no fueron analizadas.

En la **Tabla 16** se presentan los valores de CMC calculados a partir de la variación experimental  $\lambda_{m\acute{a}x}$  vs la [LI] para las sondas IA, II y IIA, en los sistemas acuosos conteniendo [C<sub>8-12</sub>mim][Br] y [C<sub>12</sub>mim][BF<sub>4</sub>].

**Table 16.** Valores de CMC calculados a partir de la variación de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  vs [LI].

LI	CMC I (mol/L)	CMC II (mol/L)	CMC IIA (mol/L)	Valores reportados (mol L <sup>-1</sup> )
[C <sub>8</sub> mim][Br]	0.149	0.22	0.12	0.14 <sup>129</sup> ; 0.16 <sup>100</sup> ; 0.19 <sup>100</sup> ; 0.16 <sup>59a</sup> ;
[C <sub>10</sub> mim][Br]	0.045	0.042	0.042	0.04 <sup>131</sup> ; 0.031 <sup>129</sup> ; 0.039 <sup>100</sup> ; 0.046 <sup>100</sup> ; 0.039 <sup>59a</sup> ;
				0.041 <sup>132</sup> ; 0.0293 <sup>130</sup>
[C <sub>12</sub> mim][Br]	0.010	0.012	0.0098	0.011 <sup>129</sup> ; 0.009 <sup>100</sup> ; 0.01 <sup>100</sup> ; 0.0098 <sup>132</sup> ; 0.0109 <sup>130</sup>
[C <sub>12</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]		0.0082	0.0072	0.0092 <sup>130</sup>

Para profundizar el análisis de la polaridad y sobre el estudio del comportamiento de estos quimiosensores en el interior no polar de los sistemas micelares, se seleccionó un soluto no polar como el  $\beta$ -caroteno (VI) el cual se utiliza en la determinación del parámetro de Abe  $\pi_2^*$ .<sup>18</sup> Esta escala está basada en las transiciones electrónicas de solutos con momentos dipolares despreciables (o nulos) en los estados fundamental y excitado. Esta



escala intenta cuantificar los efectos principalmente derivados de las interacciones dispersivas.

En general, el indicador VI muestra pequeños cambios con relación a la longitud de onda y a bajos valores de absorbancia. Para los sistemas acuosos con  $[C_{8-10}mim][Br]$  se obtuvo un mayor desplazamiento de  $\lambda_{max}$  con respecto al agua pura correspondiente a un valor de 434 nm, y para los sistemas antes mencionados de 462 nm y 460 nm, respectivamente. Esta observación puede atribuirse a una mayor solubilización de la sonda en una región no polar, posiblemente el núcleo micelar. Contrariamente, para los sistemas con  $[C_{8-10}mim][BF_4]$  los valores observados de  $\lambda_{max}$  fueron de 438 nm en ambos casos. El cambio detectado con respecto al agua estaría indicando que la sonda VI podría solubilizarse en pequeños agregados.

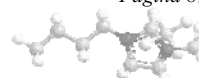
En los sistemas micelares con cadenas alquílicas largas ( $n \geq 10$ ), por ejemplo (W +  $[C_{12}mim][Br]/[BF_4]$ ), los valores de  $\lambda_{máx}$  fueron coincidentes con el del agua, lo cual indicaría que la sonda no se solubiliza en la micela, permaneciendo en el seno acuoso.

#### IV.II.1.4. LIs Alquilamónicos y sus Mezclas Binarias.

En esta sesión se analizan las propiedades de los LIs de base alquilamónica y las de sus mezclas binarias con solventes orgánicos. En este análisis, ha sido observado que el catión que lo compone es generalmente responsable de su comportamiento químico mientras que el anión aporta o influye principalmente sobre sus propiedades físicas. Utilizando diferentes precursores catión-anión se obtiene un gran número de LIs “de diseño” cuya caracterización fisicoquímica pone de manifiesto una gran variedad de propiedades.

Particularmente, los LIP han encontrado una importante aplicación en un gran número de reacciones orgánicas participando como catalizadores en sistemas que requieren la presencia de un ácido de Lewis o de Brønsted para obtener buenos rendimientos y selectividad.<sup>69,48</sup> En este sentido, evaluar la acidez de este tipo de LIs es de suma importancia, lo cual promueve el estudio del comportamiento ácido-base de esos nuevos solventes mediante la interpretación de sus propiedades microscópicas moleculares. A su vez, existe la posibilidad de modular las propiedades de los mismos utilizando solventes orgánicos a través de mezclas binarias del tipo (SM/W + LI).

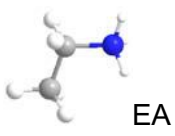
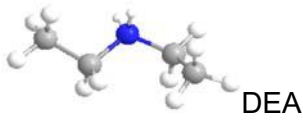
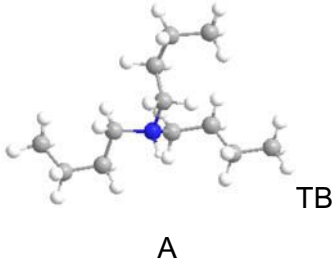
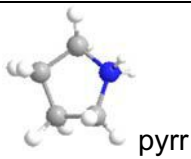
Los LIP seleccionados presentan cationes de base alquilamónica con sustitución diferente en el heteroátomo, de manera de evaluar la influencia de las diferentes grupos alquilo sobre la acidez del LI. A su vez, se pretende analizar la influencia sobre dicha propiedad, del contraión y del solvente molecular elegido. En este sentido, los contraiones seleccionados fueron nitrato ( $NO_3^-$ ) y acetato ( $AcO^-$ ), y los solventes moleculares explorados con diferentes habilidades DEH y AEH: AcN, DMSO, MeOH y W.



Adicionalmente, para los sistemas binarios analizados se evaluó en el patrón de solvatación la incidencia del catión y del tipo de anión que componen los LIs.

En la **Tabla 17** se muestran las estructuras correspondientes a los LIs seleccionados con los contraiones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{AcO}^-$ , su nombre y acrónimo.

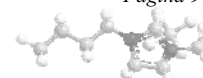
**Tabla 17.** Estructura y nomenclatura de los LIs alquilamónicos.

Catión	Anión	Nombre (Acrónimo)
 EA	$\text{NO}_3^-$ $\text{AcO}^-$	Nitrato de Etil Amonio (NEA) Acetato de Etil Amonio (AcOEA)
 DEA	$\text{NO}_3^-$ $\text{AcO}^-$	Nitrato de Dietil Amonio (NDEA) Acetato de Dietil Amonio (AcODEA)
 TB	$\text{NO}_3^-$ $\text{AcO}^-$	Nitrato de Tributil Amonio (NTBA) Acetato de Tributil Amonio (AcOTBA)
 pyrr	$\text{NO}_3^-$ $\text{AcO}^-$	Nitrato de Pirrolidonio (Npyrr) Acetato de Pirrolidonio (AcOpyrr)

Los sistemas de solventes fueron explorados en el rango de concentraciones donde la miscibilidad de la mezcla es total. En la **Tabla 18** se presenta el estado de agregación a temperatura ambiente y el rango de solubilidades de los LIP seleccionados en los solventes propuestos. En el caso de las mezclas binarias donde se observa un rango de miscibilidad limitada, la solubilidad se expresa en fracción molar de LI. Los menores rangos de solubilidad pueden observarse para las mezclas acuosas.

**Tabla 18.** Estado de agregación a 25°C y rango de miscibilidad.

LI	Estado de Agregación	Solubilidad ( $x_{LI}$ )			
		W	AcN	DMSO	MeOH
NEA	Líqu	S	S <sup>a</sup>	S <sup>a</sup>	S <sup>a</sup>
NDEA	Sól	0-0.2	0-0.15	0-0.5	0-0.3



NTBA	Líquido	INS	S	S	S
Npyrr	Sólido	0-0.1	0-0.7	0-0.6	0-0.9
AcOEA	Sólido	0-0.3	INS	INS	0-0.4
AcODEA	Sólido	0-0.7	0-0.7	0-0.7	0-0.7
AcOTBA	Líquido	0-0.2	INS	INS	S
AcOpyrr	Gel	0-0.9	0-0.9	0-0.9	0-0.9

Sól: Sólido – Líq: líquido – S: Soluble. INS: Insoluble <sup>a</sup> Referencia 111.

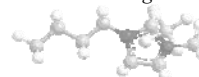
En la **Tabla 19** se presentan las propiedades microscópicas moleculares correspondientes a los solventes iónicos y a los moleculares orgánicos.

**Tabla 19.** Propiedades microscópicas moleculares de los solventes puros.

Solvente	Parámetros solvatocrómicos			
	$E_T^N$	$\pi^*$	$\beta$	$\alpha$
NEA <sup>a</sup>	0.95	1.12	0.46	1.10
NTBA	0.80	0.92	0.86	0.85
AcOTBA	0.91	0.72	0.91	1.29
AcN <sup>b</sup>	0.46	0.79	0.41	0.29
DMSO <sup>b</sup>	0.44	1.00	0.78	0.02
MeOH <sup>b</sup>	0.76	0.75	0.57	0.98
W <sup>c</sup>	1.00	1.34	0.17	1.17

<sup>a</sup> Referencia 111. <sup>b</sup> Referencia 95. <sup>c</sup> Referencias 92, 109, 107i, 115.

Se conoce que las escalas surgidas de los parámetros propuestos por KAT e incluso el parámetro  $E_T(30)$  fueron definidos inicialmente para solventes moleculares. Para evitar resultados “individuales”, la escala de KAT fue pensada en base a los valores promedios de varios indicadores. Con el tiempo esta metodología se expandió a un mayor número de indicadores. También se comprobó que la selección del quimiosensor solvatocrómico tiene notable incidencia sobre el valor del parámetro. La inviabilidad de esta metodología y la extensión de esta escala a los LIs conducen en algunos casos a que sólo un quimiosensor pueda ser utilizado debido al solapamiento de bandas y/o a la poca sensibilidad que presentan a los cambios de solvente. Por ejemplo, en la determinación del parámetro  $\pi^*$  se utilizó la sonda II para obtener la polaridad del sistema, sin embargo para el indicador III no



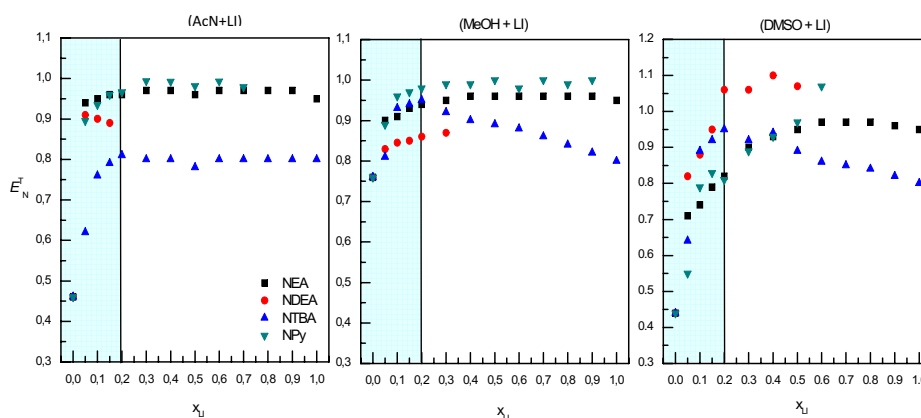
pudo determinarse la propiedad debido a que se observó solapamiento de las bandas en la mayoría de los sistemas de solventes. En este caso el valor del parámetro termina siendo el resultado de un solo indicador, pero ofrece una estimación de la tendencia relativa del solvente a interactuar con un soluto en particular vía el efecto de dipolaridad / polarizabilidad. Un comportamiento similar fue observado para la sonda de basicidad V. La misma presentó con el anión nitrato solapamiento de bandas, mientras que con el anión acetato se observó la deprotonación del quimiosensor.

Teniendo en cuenta la solubilidad acotada de algunos sistemas la comparación de conductas es dificultosa sin poder asegurar conclusiones definitivas. Por esta razón serán discutidas sólo las tendencias generales de los parámetros.

#### IV.II.1.4.1. Nitratos de Alquilamonio. Mezclas binarias del tipo (SM + LI).

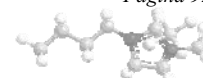
##### *Respuesta Solvatocrómica.*

Los parámetros microscópicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  correspondientes a las mezclas binarias con NEA, NDEA, NTBA y Npyrr son mostrados, respectivamente, en las **Tablas A9-A12 (ANEXO)**. En las **Figuras 35-38** se indican los patrones de respuesta de las propiedades microscópicas moleculares en función de la  $x_{LI}$  para todos los sistemas de solventes en estudio. El análisis se desarrolló de acuerdo a la desviación de la idealidad de las curvas “propiedad vs composición del solvente”.

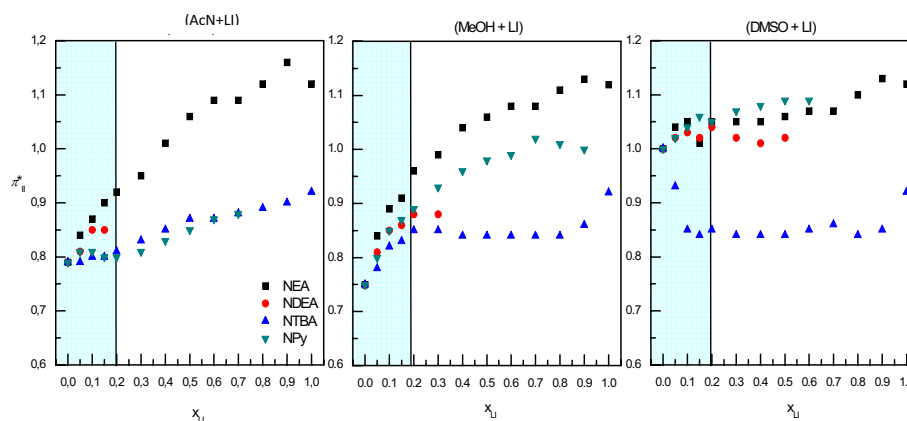


**Figura 35.** Variación de  $E_T^N$  vs la  $x_{LI}$  en mezclas (SM + LI).

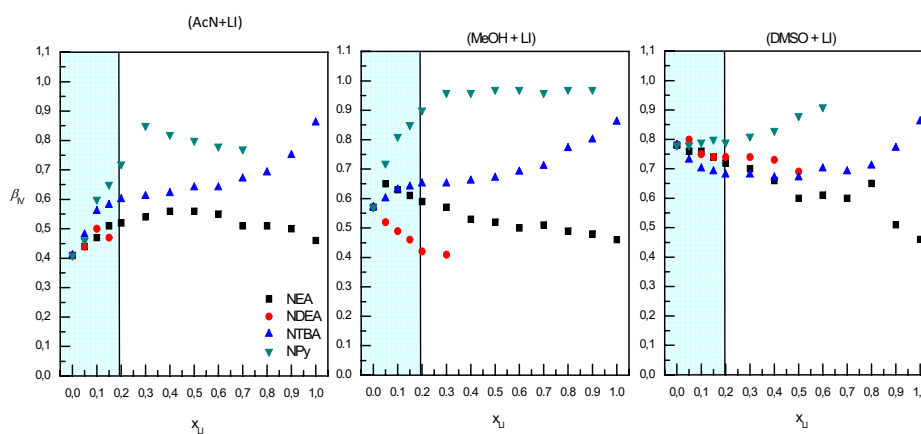
(■ NEA, ● NDEA, ▲ NTBA, ▼ Npyrr).



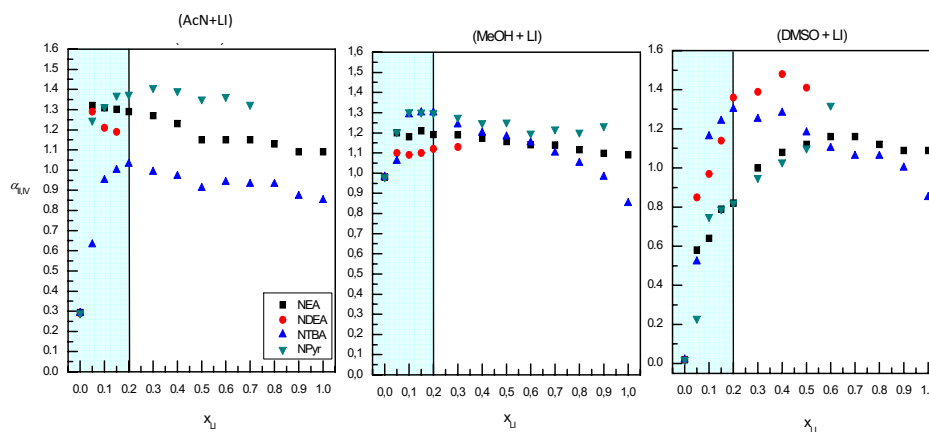




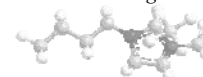
**Figura 36.** Variación de  $\pi^*$  vs la  $x_{LI}$  en mezclas (SM + LI).  
(■ NEA, ● NDEA, ▲ NTBA, ▼ Npyrr)



**Figura 37.** Variación de  $\beta$  vs la  $x_{LI}$  en mezclas (SM + LI).  
(■ NEA, ● NDEA, ▲ NTBA, ▼ Npyrr).



**Figura 38.** Variación de  $\alpha$  vs la  $x_{LI}$  en mezclas (SM + LI).  
(■ NEA, ● NDEA, ▲ NTBA, ▼ Npyrr).



### Parámetros $E_T^N$ , $\pi^*$ , $\beta$ y $\alpha$ .

Se conoce que en los LIs las interacciones predominantes son las que se producen entre el catión y el anión. Por lo tanto, la adición de un solvente molecular a ellos conduce a un sutil balance entre las fuerzas coulombicas y las interacciones solvente-solvente específicas y no específicas. Algunos autores sugieren fuertemente que los LIP tienden a formar complejos y/o agregados.<sup>48,133</sup> En esta dirección, el cambio observado estaría relacionado con la posibilidad de formar complejos LIP-SM, lo cual conduce a especies iónicas con diferente grado de asociación respecto a los LIP puros. Este cambio es mayor en aquellos solventes moleculares con características básicas. Se puede deducir que en el proceso de formación de estos complejos se establece un nuevo reordenamiento de las cargas y por ende la aparición de nuevos sitios de interacción con la prueba, convirtiendo a estos sistemas en más polares y más ácidos que los solventes moleculares iniciales.

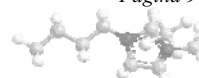
En general pudo observarse el mismo patrón de respuesta para el parámetro  $E_T^N$  (**Figura 35**) y en consecuencia para la propiedad  $\alpha$  (**Figura 38**). El mayor porcentaje de cambio en las propiedades se observó hasta un valor de  $x_{LI} \sim 0.2$ , y tomando el caso del parámetro  $E_T^N$ , el orden en el porcentaje resultó DMSO  $\geq$  MeOH  $>$  AcN.

Cuando el catión deriva de aminas secundarias se observó desviación positiva para los tres solventes moleculares. Para el catión pyrrolidonio se obtuvo el siguiente orden de desviación AcN  $\sim$  MeOH  $>$  DMSO. Finalmente, cuando el catión es DEA la desviación positiva se observó sólo en DMSO a una  $x_{LI} = 0.2$ .

También pudo notarse que ciertos sistemas de solventes presentan sinergismo sobre el parámetro y otras mezclas muestran desviación positiva con respecto al comportamiento ideal. Esta propiedad depende del catión, por ejemplo para el NTBA se observó sinergismo con los solventes MeOH y DMSO y desviación positiva cuando el solvente es AcN.

Como ha sido mencionado, el efecto de solvatación de la betaína es más importante para solventes DEH y APE. La betaína forma complejos intermoleculares interaccionando más fuertemente con los solventes DEH. En este sentido, los LIs de base alquilamónica actúan como DEH interactuando con el indicador a través de enlaces hidrógeno, lo cual justificaría los elevados valores observados para la desviación del parámetro con relación a la idealidad.

En general la polaridad  $\pi^*$  (**Figura 36**) aumenta con la  $x_{LI}$  y en tal sentido se puede observar una diferencia notoria en los valores de la propiedad cuando los solventes moleculares son DEH o AEH (MeOH/DMSO). En aquellos solventes moleculares potencialmente DEH (AcN) se observó un agrupamiento de todos los LIPs excepto para NEA. En la mayoría de los solventes moleculares los valores de  $\pi^*$  experimentan un aumento por la adición de LI. Este aumento resulta más pronunciado para las mezclas (AcN



+ NEA), (MeOH + NEA) y (MeOH + Npyrr) presentando una desviación positiva con respecto a la idealidad de un 47%, 51% y 36%, respectivamente.

Como tendencia general es posible notar que cuando aumenta el grado de sustitución del nitrógeno amónico los valores de  $\pi^*$  disminuyen y para igual grado de sustitución se observan los menores valores de esta propiedad en el caso de sustituyentes alquilo respecto a un anillo de cinco miembros (DEA < pyrr). Ello produce en el parámetro una desviación negativa de un 16% para el sistema (DMSO + NTBA,  $x_{LI} \sim 0.15$ ).

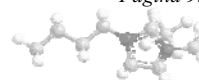
Con los solventes moleculares próticos/apróticos el microsensor II permite discriminar cambios estructurales en el catión. Para interpretar estos resultados es importante tener en cuenta las interacciones presentes entre el microsensor, el solvente molecular y el LIP. El MeOH debilita la red iónica formada entre el catión y el anión, lo cual conduce a una interacción más efectiva entre el indicador y el catión. Esta interacción puede establecerse a través de los pares de electrones libres del microsensor o por una solubilización diferencial de la prueba en los dominios hidrofóbicos e hidrofílicos que conforman la red polar prótica. El DMSO tiende a fortalecer el *link* catión-anión conduciendo a un efecto menos marcado con el cambio del mismo.

En principio las características estructurales del NTBA indican que la polaridad tiende a equipararse en un valor de 0.85 independientemente del solvente molecular, lo cual estaría indicando un apilamiento más efectivo entre las cadenas alquílicas y por ende un mayor ordenamiento de la red polar.

Con respecto al parámetro  $\beta$  (**Figura 37**) fue posible apreciar un comportamiento variado en el marco de una misma tendencia general. En particular con MeOH se observó que los valores tienden a expandirse dependiendo de la estructura del catión, lo cual estaría indicando diferentes interacciones catión-anión. En DMSO este efecto es menos marcado debido a su mayor incidencia a fortalecer la red polar.

El microsensor IV mide la característica AEH del sistema de solventes, por lo cual está indicando la disponibilidad del anión para interactuar con la prueba. Los solventes próticos interactúan con el LI dejando su *link* lábil y el anión más libre para interactuar con la prueba. Ello se refleja claramente en los valores obtenidos para MeOH, siendo más afectado este *link* en el caso de Npyrr.

La diferencia en la estructura del catión es captada por el microsensor. En consecuencia se detectan menores valores de basicidad para el NDEA. Esta observación concuerda con los resultados correspondientes a la sonda II. Además, el comportamiento de NTBA es concomitante con ello. Independientemente del solvente molecular a una  $x_{LI} \sim 0.5$  el valor de  $\beta$  es  $\sim 0.67$ . De este modo se interpreta que el *link* no resulta afectado por el solvente molecular, sino que posiblemente la interacción se produce a través de los canales generados en la red iónica.



En general a  $x_{LI} \geq 0.2$  las propiedades se mantienen prácticamente constantes. Este resultado indica que la prueba esta solvatada preferencialmente por el LI. A través de la aplicación del modelo de correlación con la ecuación de Redlich-Kister se pueden predecir las propiedades microscópicas en el LI puro y sólido a temperatura ambiente. Adicionalmente, y en algunos casos ello también puede lograrse empleando el patrón de respuesta que presentan sus propiedades y en base a las líneas de tendencia correspondientes a las fracciones molares de los solventes.

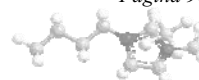
Los gráficos mostrados en la **Figura 38** indican que los valores de  $\alpha$  exhiben un aumento progresivo con el incremento de la [LI]. La mayoría de las mezclas conteniendo solventes moleculares manifestaron una desviación positiva del comportamiento ideal, presentando la máxima desviación en los sistemas con DMSO.

En general, los resultados del parámetro indican elevados valores de la acidez correspondiente a los sistemas binarios con respecto a los solventes puros, exhibiendo un fuerte efecto sinérgico sobre la propiedad a bajas concentraciones del LI. Este hecho puede relacionarse con el incremento abrupto observado en los valores de  $E_T^N$  por el agregado de pequeñas cantidades de LI a los solventes orgánicos y como consecuencia de la interacción preferencial del LI con el estado fundamental de la betaína I.<sup>134</sup> Debe tenerse en cuenta que la acidez se calcula a partir de los valores de otros parámetros, de los cuales  $E_T^N$  y  $\pi^*$  son los que influye en mayor medida sobre la ecuación para el cálculo de  $\alpha$ .

En cierta manera, para un mismo anión los valores de acidez indicarían el tipo de *link* que se establece cuando se realiza la variación estructural del catión. Además, el solvente molecular participa fortaleciendo o debilitando la interacción catión-anión, siendo influenciados en mayor medida los LIs que presentan este *link* más débil.

No fue posible observar un comportamiento claro y sistemático en la acidez debido al grado de sustitución alquílica en el catión del LI, así mismo para cationes igualmente sustituidos (secundarios) se observaron mayores valores de  $\alpha$  en el caso del catión pirrolidonio con respecto a DEA.

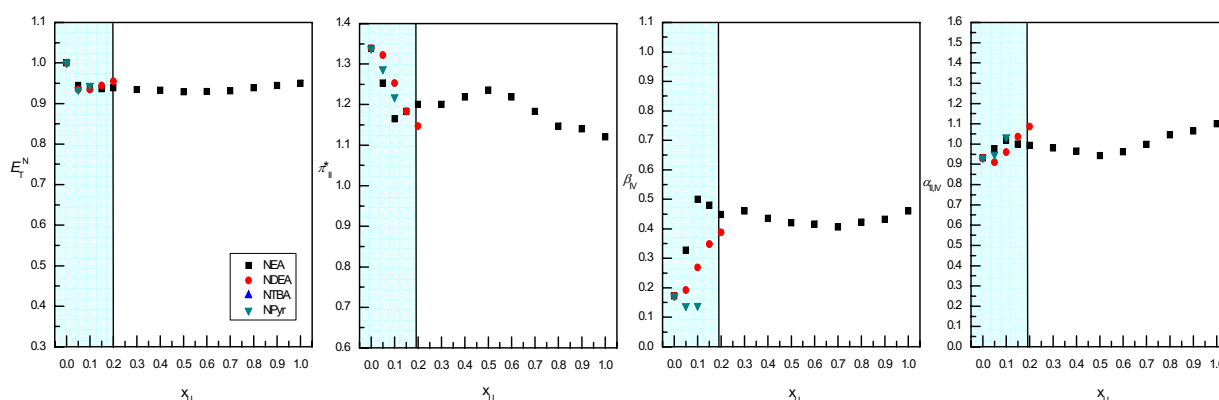
El efecto los solventes próticos o potencialmente DEH sobre el LI se puede manifestar en mayor medida cuando la interacción catión-anión es débil, pudiendo observar mayores valores de acidez para el catión pirrolidonio. Así mismo, cuando el solvente es DMSO se obtuvieron los menores valores de  $\alpha$  para el mismo catión.



#### IV.II.1.4.2. Nitratos de Alquilamonio. Mezclas binarias del tipo (W + LI).

##### Respuesta Solvatocrómica.

En la **Figura 39** se muestran los patrones de respuesta de las propiedades microscópicas moleculares en función de la  $x_{LI}$  para los sistemas acuosos. Los parámetros microscópicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  correspondientes a las mezclas con NEA, NDEA, NTBA y Npyrr se indican en las **Tablas A9-A12 (ANEXO)**, respectivamente.



**Figura 39.** Variación de los parámetros  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  vs la  $x_{LI}$  en mezclas (W + LI). (■ NEA, ● NDEA, ▲ NTBA, ▼ Npyrr).

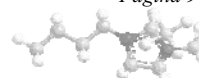
##### Parámetros $E_T^N$ , $\pi^*$ , $\beta$ y $\alpha$ .

Las mezclas acuosas de los LIPs analizados presentan un rango de miscibilidad acotado (excepto para NEA) por lo tanto serán analizados brevemente.

Con respecto al parámetro  $E_T^N$  puede apreciarse una leve disminución del mismo con respecto al agua pura desde 1 hasta 0.93, observando para el resto de las mezclas el menor porcentaje de cambio a concentraciones pequeñas. En este caso se obtuvieron los menores valores de desviación negativa, 6% para (W + NEA,  $x_{LI} = 0.05$ ) y (W + Npyrr,  $x_{LI} = 0.1$ ).

En todas las mezclas acuosas los valores  $\pi^*$  experimentan una disminución del parámetro, mostrando una desviación negativa de un 13% para el sistema (W + NEA, a  $x_{LI} = 0.1$ ).

Con relación al parámetro  $\beta$  el comportamiento es opuesto para las mezclas acuosas respecto a los solventes moleculares, resultado que fuera también observado para los parámetros analizados previamente. El sistema binario (W + NEA) muestra una desviación positiva con respecto al comportamiento ideal (194 % a  $x_{LI} = 0.1$ ). Este sinergismo en los



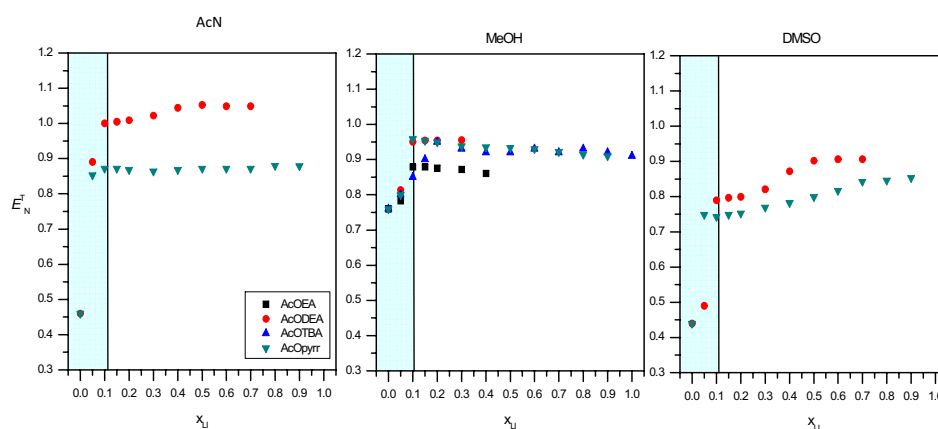
valores de  $\beta$  correspondiente a las mezclas acuosas con NEA indica la presencia de complejos intersolventes que potencian o aumentan la basicidad del medio.

Los valores de  $\alpha$  para los sistemas conteniendo agua no experimentan cambios considerables con respecto a los solventes puros, manteniendo el valor del parámetro prácticamente constante en los rangos de  $x_{LI}$  explorados.

#### IV.II.1.4.3. Acetatos de Alquilamonio. Mezclas binarias del tipo (SM + LI).

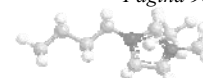
##### Respuesta Solvatocrómica.

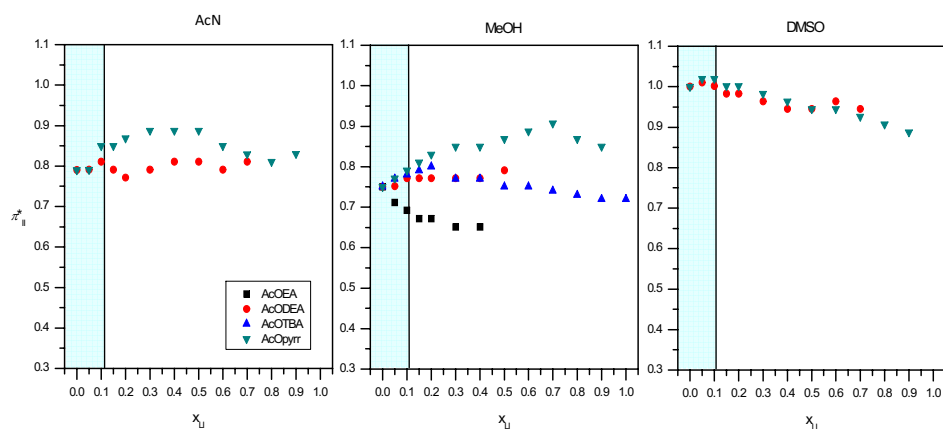
Los parámetros solvatocrómicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  correspondientes a las mezclas binarias con AcOEA, AcODEA, AcOTBA y AcOpyrr se indican en las **Tablas A13-A16 (ANEXO)**. En las **Figuras 40-43** son presentados los patrones de respuesta de las propiedades microscópicas moleculares en función de la  $x_{LI}$  para los sistemas de solventes en análisis. De la misma forma que en los casos discutidos con anterioridad, estas mezclas fueron analizadas de acuerdo a la desviación de la idealidad de las curvas “*propiedad vs composición del solvente*”.



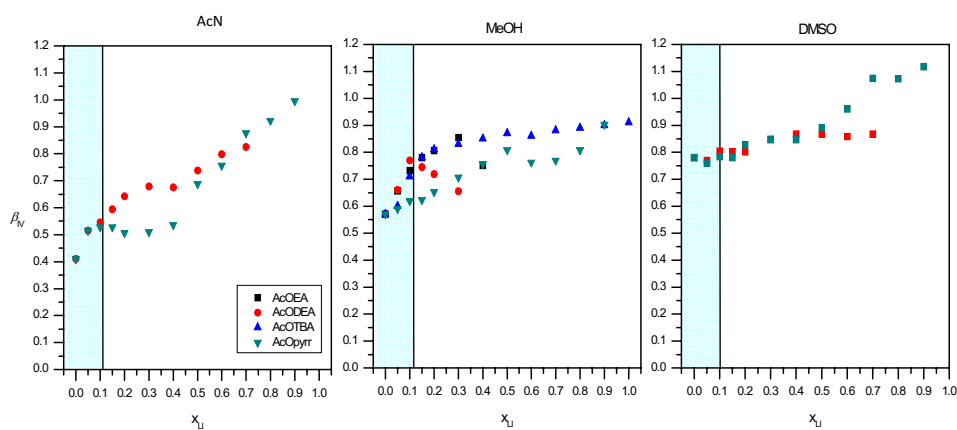
**Figura 40.** Variación de  $E_T^N$  vs la  $x_{LI}$  en mezclas (SM + LI).

(■ AcOEA, ● AcODEA, ▲ AcOTBA, ▼ AcOpyrr).

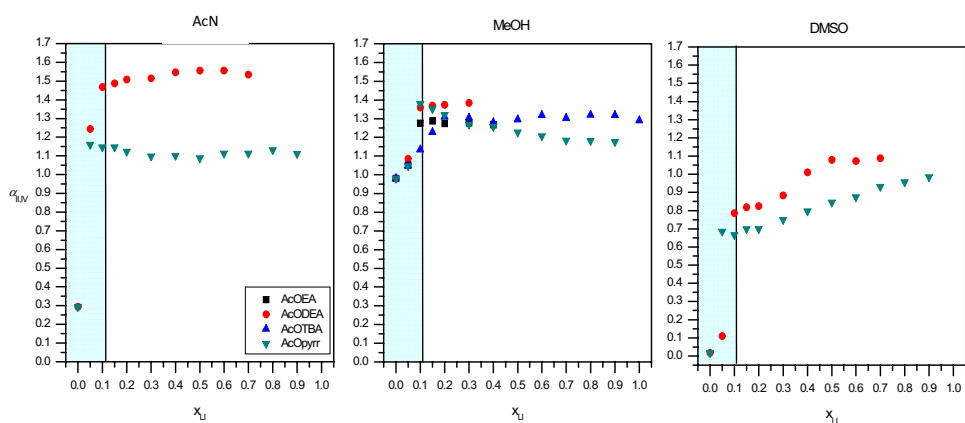




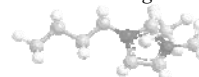
**Figura 41.** Variación de  $\pi^*$  vs la  $x_{LI}$  en mezclas (SM + LI).  
(■ AcOEA, ● AcODEA, ▲ AcOTBA, ▼ AcOpyrr)



**Figura 42.** Variación de  $\beta$  vs la  $x_{LI}$  en mezclas (SM + LI).  
(■ AcOEA, ● AcODEA, ▲ AcOTBA, ▼ AcOpyrr).



**Figura 43.** Variación de  $\alpha$  vs la  $x_{LI}$  en mezclas (SM + LI).  
(■ AcOEA, ● AcODEA, ▲ AcOTBA, ▼ AcOpyrr).



### Parámetros $E_T^N$ , $\pi^*$ , $\beta$ y $\alpha$ .

Pudo observarse que la variación del contraíón no genera grandes cambios en los patrones de respuesta correspondientes a los parámetros  $E_T^N$  y  $\alpha$  (Figuras 40 y 43 respectivamente). A bajas  $x_{LI}$  se notó la mayor variación en las propiedades microscópicas. En este sentido y en forma similar a la discusión anterior es posible interpretar estos cambios a través de la CAC dependiente del anión, que ofrece como resultado los valores de  $x_{LI} \sim 0.19$  y  $0.11$  para los contraiones nitrato y acetato, respectivamente. Estos resultados indican que la interacción catión-anión es algo más fuerte para los LIs que poseen acetato como contraíón.

Los parámetros  $E_T^N$  y  $\alpha$  correspondientes a las mezclas binarias (AcN + AcODEA/AcOpyrr) y (DMSO + AcODEA/AcOpyrr) experimentan desviaciones positivas con respecto al comportamiento ideal. Adicionalmente para los cationes secundarios el solvente DEA presentó los mayores valores para estas propiedades respecto al catión pyrr. En presencia de MeOH todos los LIs producen un agrupamiento de los valores de estos parámetros.

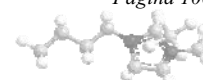
Con relación al parámetro  $\pi^*$  (Figura 41) la baja solubilidad de algunos LIPs impide una comparación directa. Sin embargo, el MeOH manifestó nuevamente su efecto observando en este caso una mayor diferencia en la polaridad con el cambio del catión. Este efecto resultó menos marcado en presencia de DMSO, donde fueron observados los mayores valores de  $\pi^*$ . Las mezclas de AcOpyrr y AcN y MeOH, presentaron un leve sinergismo (13% y 21%, respectivamente).

El parámetro  $\beta$  (Figura 42) experimenta en el caso de los acetatos un aumento de la propiedad en las mezclas con todos los solventes moleculares. Las mezclas (MeOH + AcOEA/AcODEA) muestran un leve sinergismo de la propiedad a  $x_{LI} = 0.3$  (49 %) y a  $x_{LI} = 0.1$  (35 %), respectivamente. El microsensar IV mide la característica AEH del sistema de solventes y consecuentemente esta prueba interacciona con el anión.

En comparación con los nitratos, esta propiedad AEH es mucho mayor para los acetatos, indicando una vez más la influencia de un anión más básico.

Los gráficos presentados en la Figura 43 muestran que los valores de  $\alpha$  exhiben un incremento con el aumento [LI]. La mayoría de las mezclas con los solventes moleculares manifestaron una desviación positiva respecto al comportamiento ideal, presentando la máxima desviación en aquellos sistemas que contienen DMSO. También se observó un leve efecto sinérgico en el sistema (MeOH + AcOpyrr) (41 % para  $x_{LI} = 0.1$ ).

En el caso de DEA y con los solventes AcN y DMSO también fue posible observar mayores valores del parámetro  $\alpha$  para los cationes con similar sustitución. Por otra parte





cuando el solvente fue MeOH, independientemente del catión, se obtuvieron valores similares para el parámetro.

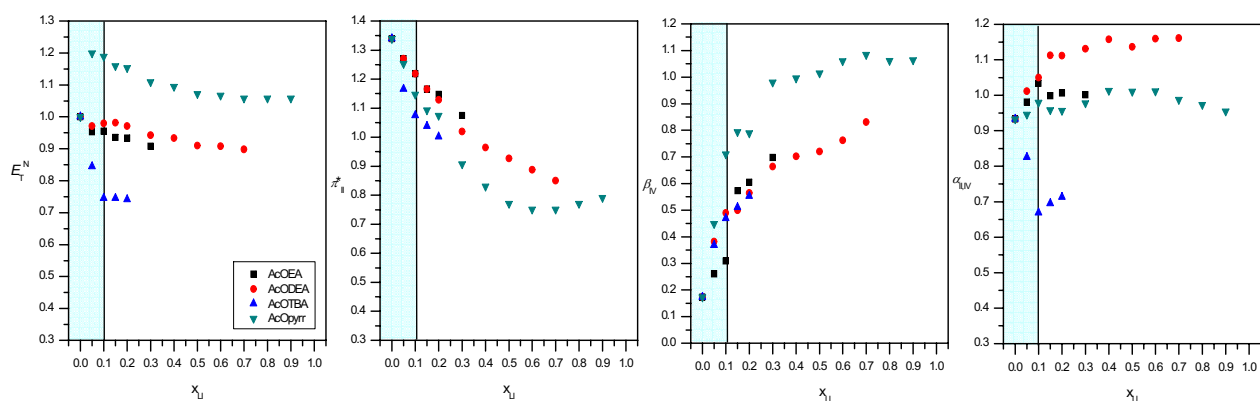
En general, fueron observados los menores valores de  $\alpha$  en DMSO a una  $x_{LI} \sim 0.1$  evidenciando el fortalecimiento de la red iónica en estos LIs. A  $x_{LI} \geq 0.1$  las propiedades se mantienen prácticamente constantes, indicando que la prueba está solvatada preferencialmente por el LI.

Al igual que para los nitratos, en los acetatos se pueden predecir las propiedades microscópicas del LI puro y sólido a temperatura ambiente, a través de la aplicación del modelo de correlación con la ecuación de Redlich-Kister.

#### IV.II.1.4.4. Acetatos de Alquilamonio. Mezclas binarias del tipo (W + LI).

##### *Respuesta Solvatocrómica.*

En la **Figura 44** se muestran los patrones de respuesta de los parámetros microscópicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  correspondientes a las mezclas acuosas con AcOEA, AcODEA, AcOTBA y AcOpyrr, en función de la  $x_{LI}$ . Los valores de las propiedades microscópicas se detallan en las **Tablas A13-A16 (ANEXO)**.

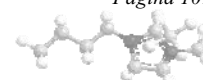


**Figura 44.** Variación de los parámetros  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  vs la  $x_{LI}$  en mezclas (W + LI).

(■ AcOEA, ● AcODEA, ▲ AcOTBA, ▼ AcOpyrr).

##### **Parámetros $E_T^N$ , $\pi^*$ , $\beta$ y $\alpha$ .**

Los sistemas binarios (W + LI) formados por los acetatos de alquilamonio presentan un rango de miscibilidad mayor que los nitratos. En general, para todos los LIs a excepción de AcOTBA se observó el mismo patrón de respuesta para cada parámetro. El LI AcOTBA presenta los menores valores de  $E_T^N$  y  $\alpha$ , posiblemente debido a la menor interacción de la



sonda IA con el catión terciario consecuencia de impedimento estérico. Se debe notar que los parámetros  $E_T^N$  y  $\alpha$  no varían considerablemente con respecto al agua pura, a excepción de un pequeño sinergismo en los valores del parámetro  $E_T^N$  para la mezcla (W + AcOpyrr) a  $x_{LI} = 0.05$  de 20 %.

En la mayoría de las mezclas acuosas los valores  $\pi^*$  presentan el mismo patrón de respuesta, experimentando una disminución casi lineal. La mezcla (W + AcOpyrr,  $x_{LI} = 0.5$ ) muestra una desviación negativa de un 42%.

Con respecto al parámetro  $\beta$  en todos los casos fue observada la misma tendencia que consiste en un incremento de la propiedad con respecto al aumento de la fracción molar. El sistema binario (W + AcOpyrr) indica una desviación positiva considerable a  $x_{LI} = 0.6$ .

Al igual que en el caso de los nitratos, los valores de  $\alpha$  para los sistemas acuosos de los acetatos que poseen cationes primarios y secundarios, no experimentan cambios considerables con respecto a los solventes puros, es decir el parámetro se mantiene prácticamente constante.

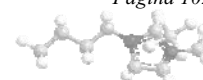
### Modelo de Solvatación Preferencial.

Las capacidades de solvatación preferencial que estos LIs presentan sobre un determinado soluto fueron evaluadas a través de la aplicación del modelo propuesto por Bosch.<sup>5,101</sup> Algunos LIs analizados resultaron insolubles o poco solubles en los solventes moleculares explorados y por lo tanto resultó imposible la aplicación del modelo.

Cuando se aplica el citado modelo a los números de onda experimentales correspondientes a los indicadores I, II y IV, los valores de todos los parámetros son presentados en la **Tabla 20, 21 y 24** para los sistemas del tipo (SM + LIPs) y los contraiones nitrato y acetato, respectivamente. Las **Tablas 22, 23 y 25** muestran un resumen de los resultados correspondientes.

**Tabla 20.** Parámetros de solvatación preferencial para los indicadores I, II y IV en los sistemas (SM + [NR<sub>3</sub>H][NO<sub>3</sub>]) a 25 °C.

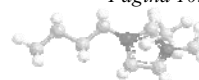
Prueba	solvente	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>12</sub>	f <sub>2/1</sub>	f <sub>12/1</sub>	f <sub>12/2</sub>	k	ssr
	EA								
	AcN								
I		15.95	21.50	21.74	0.46	216.22	470.04	-1.60	0.01
II		25.00	23.95	23.82	0.02	2.13	99.91	-1.03	0.01
IV		27.48	26.29	25.96	0.33	3.59	10.83	-0.11	0.03
	MeOH								
I		19.38	21.51	21.74	4.06	21.67	5.33	-1.20 x10 <sup>-3</sup>	3.50 x10 <sup>-3</sup>
II		25.13	23.95	24.00	0.10	5.51	55.87	-1.53	4.20 x10 <sup>-3</sup>



IV	27.15	26.30	26.35	2.83	27.02	9.55	-0.94	3.41 x10 <sup>-4</sup>
DMSO								
I	15.78	21.50	22.22	0.34	9.03	26.28	-3.82	0.07
II	24.34	23.92	23.62	6.92	4.43	0.64	2.08	5.30 x10 <sup>-3</sup>
IV	25.83	26.17	26.53	2.23	0.24	0.11	3.06	0.07
DEA								
DMSO								
I	15.81	22.84	23.38	0.04	9.48	239.46	-17.88	0.71
II	24.34	24.29	23.50	11.56	1.13	0.10	0.20	3.70 x10 <sup>-3</sup>
IV	25.80	26.00	25.70	2.10	5.46	2.60	0.02	9.50 x10 <sup>-3</sup>
TBA								
AcN								
I	15.95	19.85	22.48	25.51	13.61	0.53	-7.24	0.04
II	25.01	24.61	24.85	1.91	2.62	1.37	-0.05	2.10 x10 <sup>-3</sup>
IV	27.47	25.81	26.68	1.64	10.63	6.47	-0.01	2.10 x10 <sup>-3</sup>
MeOH								
I	19.39	22.22	21.91	6.19	35.28	5.70	-15.72	0.15
II	25.13	24.59	24.83	0.25	44.94	176.53	-0.97	5.20 x10 <sup>-3</sup>
IV	27.15	25.81	26.64	1.68	35.15	20.95	-2.28	8.20 x10 <sup>-3</sup>
DMSO								
I	15.77	19.75	23.81	36.65	17.37	0.47	-0.81	0.17
II	24.34	24.67	29.35	6.06	1.43	0.24	-4.00	0.02
IV	25.81	25.89	47.65	1.53	0.27	0.18	-6.73	0.07
pyrr								
AcN								
I	15.95	21.84	21.52	42.37	60.51	1.43	1.92	0.02
II	25.00	24.71	24.43	1.97	1.48	0.75	1.63	6.67 x10 <sup>-4</sup>
IV	27.48	26.20	26.16	1.79	1.78	0.99	-0.66	0.02
MeOH								
I	19.38	22.06	25.42	3.25	3.33	1.03	-7.96	0.04
II	25.13	24.34	24.54	1.37	3.09	2.25	-1.04	2.60 x10 <sup>-3</sup>
IV	27.14	25.24	25.00	4.53	2.64	0.58	-0.03	5.80 x10 <sup>-3</sup>
DMSO								
I	15.61	22.87	21.44	0.03	5.38	211.97	13.89	1.32
II	24.34	24.05	24.00	2.02	2.58	1.28	0.30	2.71 x10 <sup>-4</sup>
IV	25.79	25.13	25.46	0.02	3.28	144.94	-8.09	0.001

**Tabla 21.** Parámetros de solvatación preferencial para los indicadores I, II y IV en los sistemas (SM + [NR<sub>3</sub>H][AcO]) a 25 °C.

Prueba	solvente	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>12</sub>	f <sub>2/1</sub>	f <sub>12/1</sub>	f <sub>12/2</sub>	k	ssr
DEA									
AcN									
I		15.95	22.62	22.62	0.10	27.30	273.00	-0.87	0.19
II		25.00	24.94	25.78	0.11	0.13	1.13	-0.74	5.27x10 <sup>-4</sup>
IV		27.47	26.25	26.91	1.56	9.36	6.00	-1.13	3.00 x10 <sup>-3</sup>
DMSO									
I		15.8	20.99	19.91	0.79	115.30	145.30	46.65	0.52
II		24.34	24.52	28.24	8.40	0.025	0.003	-0.34	3.40 x10 <sup>-3</sup>



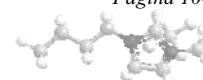
IV	25.78	25.71	32.90	0.36	0.041	0.114	-0.13	4.65 x10 <sup>-4</sup>
	TBA				MeOH			
I	19.37	21.16	112.38	26.56	0.057	0.002	3.19	0.05
II	25.13	25.24	21.89	6.08	0.40	0.07	0.54	1.30 x10 <sup>-3</sup>
IV	27.16	26.30	26.24	0.03	15.19	476.13	10.95	0.03
	pyrr				AcN			
I	15.95	20.70	20.63	0.058	205.69	354.64	-0.97	0.01
II	25.00	24.92	25.28	2.95	0.96	0.32	-1.80	0.01
IV	27.18	25.86	195.87	0.51	0.005	0.001	0.003	0.19
					MeOH			
I	19.24	21.13	88.66	12.68	0.032	0.002	5.04	0.24
II	25.12	24.72	28.80	7.53	0.008	0.001	1.50 x10 <sup>-5</sup>	0.02
IV	27.10	26.05	143.78	3.68	0.006	0.002	3.00 x10 <sup>-4</sup>	0.04
					DMSO			
I	15.77	20.48	19.26	617.9	330.20	0.53	-3.67	0.043
II	24.35	24.67	21.68	1.92	0.39	0.20	1.14	1.8x10 <sup>-3</sup>
IV	25.74	25.22	36.81	0.06	0.001	0.016	-0.87	0.03

En primer lugar se analizaron los datos obtenidos para los sistemas conteniendo los solventes moleculares que fueron seleccionados según sus características DEH. Del análisis de los valores de los números de onda de máxima absorción para los solventes puros ( $Y_1$ ,  $Y_2$ ) y en presencia de ambos contraiones, puede observarse que el modelo predice mayores valores para el indicador I lo cual se traduce en una mayor polaridad del mismo. El valor de  $Y_2$  ajusta al valor experimental independientemente del solvente molecular. Este resultado permite predecir los valores de las propiedades microscópicas, aun en LIs en estado sólido a temperatura ambiente, o en aquellos sistemas donde el rango de solubilidad es acotado (**Tabla 18**).

Además, fue posible observar que los valores correspondientes a  $Y_{12}$  (CI) se aproximan a los valores ajustados de  $Y_2$ . De este modo sería posible reemplazar a los LIPs puros por una mezcla de solventes con propiedades similares.

En las mezclas que exhiben sinergismo sobre la propiedad se observó en MEOH que  $Y_{12}$  es mayor que  $Y_2$  cuando los cationes son TBA y pyrr. En estos casos es posible seleccionar un sistema de solvente “nuevo” con características polares potenciadas para una dada aplicación. La constante de proporcionalidad  $k$  ajustada por el modelo mide la susceptibilidad de un solvente al agregado de otro. Un aumento del valor absoluto en dicha constante estaría indicando un aumento en las propiedades, lo cual corresponde a una disminución en el número de onda de la sonda.

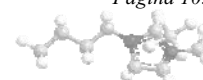
En general para todos los sistemas explorados se puede observar un mayor valor de  $k$  para el indicador I, lo cual estaría indicando una mayor respuesta a los cambios de solvente con respecto a los otros microsensores.<sup>101a</sup>



El análisis de los factores  $f_{12/1}$  y  $f_{12/2}$  indica la solvatación preferencial del indicador I por el complejo intersolvente. En particular, cuando el anión es nitrato se observa  $f_{12/1} > 1$ , indicando que la solvatación preferencial corresponde al complejo. Del análisis del orden de todos los factores pueden encontrarse algunas excepciones, como por ejemplo NTBA en AcN y DMSO (**Tabla 22**). Por otro lado, cuando el contraión es  $\text{AcO}^-$  este comportamiento no es tan marcado.

**Tabla 22.** Resumen del orden Solvatación preferencial para los indicadores de I, II y IV en los sistemas (SM +  $[\text{NR}_3\text{H}][\text{NO}_3]$ ) a 25 °C.

Solvente	LIP	I	II	IV
AcN	EA	$f_{12/2} > f_{12/1} > f_{2/1}$ CI>SM>LI	$f_{12/2} > f_{12/1} > f_{2/1}$ CI>SM>LI	$f_{12/2} > f_{12/1} > f_{2/1}$ CI>SM>LI
	TBA	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$ LI>CI>SM	$f_{12/1} > f_{2/1} > f_{12/2}$ CI>LI>SM	$f_{12/1} > f_{12/2} > f_{2/1}$ CI>SM>LI
	pyrr	$f_{12/1} > f_{2/1} > f_{12/2}$ CI>LI>SM	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$ LI>CI>SM	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$ LI>CI>SM
MeOH	EA	$f_{12/1} > f_{12/2} > f_{2/1}$ CI>SM>LI	$f_{12/2} > f_{12/1} > f_{2/1}$ CI>SM>LI	$f_{12/1} > f_{12/2} > f_{2/1}$ CI>SM>LI
	TBA	$f_{12/1} > f_{2/1} > f_{12/2}$ CI>LI>SM	$f_{12/2} > f_{12/1} > f_{2/1}$ CI>SM>LI	$f_{12/1} > f_{12/2} > f_{2/1}$ CI>SM>LI
	pyrr	$f_{12/1} \geq f_{2/1} > f_{12/2}$ CI>LI>SM	$f_{12/1} > f_{12/2} > f_{2/1}$ CI>SM>LI	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$ LI>CI>SM
DMSO	EA	$f_{12/2} > f_{12/1} > f_{2/1}$ CI>SM>LI	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$ LI>CI>SM	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$ LI>CI>SM
	DEA	$f_{12/2} > f_{12/1} > f_{2/1}$ CI>SM>LI	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$ LI>CI>SM	$f_{12/1} > f_{12/2} > f_{2/1}$ CI>SM>LI
	TBA	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$ LI>CI>SM	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$ LI>CI>SM	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$ LI>CI>SM
	pyrr	$f_{12/2} > f_{12/1} > f_{2/1}$ CI>SM>LI	$f_{12/1} > f_{2/1} > f_{12/2}$ CI>LI>SM	$f_{12/2} > f_{12/1} > f_{2/1}$ CI>SM>LI



**Tabla 23.** Resumen del orden Solvatación preferencial para los indicadores de I, II y IV en los sistemas (SM + [NR<sub>3</sub>H][AcO]) a 25 °C.

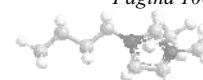
Solvente	LIP	I	II	IV
AcN	DEA	$f_{12/2} > f_{12/1} > f_{2/1}$	$f_{12/1} \approx f_{12/2} > f_{2/1}$	$f_{12/1} > f_{12/2} > f_{2/1}$
		CI>SM>LI	CI>SM>LI	CI>SM>LI
	pyrr	$f_{12/2} > f_{12/1} > f_{2/1}$	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$
		CI>SM>LI	LI>CI>SM	LI>CI>SM
MeOH	TBA	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$	$f_{12/2} > f_{12/1} > f_{2/1}$
		LI>CI>SM	LI>CI>SM	CI>SM>LI
	pyrr	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$
		LI>CI>SM	LI>CI>SM	LI>CI>SM
DMSO	DEA	$f_{12/2} > f_{12/1} > f_{2/1}$	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$	$f_{2/1} > f_{12/2} > f_{12/1}$
		CI>SM>LI	LI>CI>SM	LI>CI>SM
	pyrr	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$	$f_{2/1} > f_{12/1} > f_{12/2}$	$f_{2/1} > f_{12/2} > f_{12/1}$
		LI>CI>SM	LI>CI>SM	LI>CI>SM

Los resultados emergentes de la aplicación del modelo a los indicadores II y IV indica que los mismos exhiben un comportamiento similar al del indicador I. El valor de  $Y_2$  ajusta al valor experimental independientemente del solvente molecular. Del mismo modo, se pudo observar para el indicador II cuando el contraión es nitrato, que los valores de  $Y_{12}$  correspondientes al complejo intersolvente son similares a  $Y_2$  excepto para la mezcla (TBA + DMSO). Cuando el ión es acetato es imposible sugerir un único patrón de respuesta, resultando el mismo dependiente del solvente molecular, del catión y del microsensor utilizado.

Algo similar ocurre con el análisis de  $k$ , en general es posible observar una mayor susceptibilidad al agregado de otro solvente molecular para el indicador II, sin embargo el resultado no es tan notorio cuando el contraión es acetato.

Del análisis del orden de solvatación preferencial se puede deducir que en general el comportamiento de la sonda II es similar a la sonda I, siendo el complejo el que realiza la solvatación preferencial, aunque se observan algunas excepciones. Cuando el contraión es acetato las sondas II y IV muestran solvatación preferencial por el LI. Este resultado podría estar relacionado con lo observado en el análisis de los valores de  $k$ . De este modo se podría suponer que el orden de susceptibilidad de los indicadores a los cambios por el agregado de otro solvente es  $I > II > IV$ .

La **Tabla 24** muestra los valores de los parámetros de solvatación preferencial ( $f_{2/1}$ ,  $f_{12/1}$  y  $f_{12/2}$ ) obtenidos cuando se aplica el modelo de solvatación a los valores de los números



de onda experimentales correspondientes a los indicadores IA, II y IV en los sistemas de solventes del tipo (W + LIPs). Un resumen de los resultados correspondientes a la aplicación de este modelo se indica en la **Tabla 25**.

Para el análisis de las mezclas acuosas se debe recordar que muchos de los sistemas analizados resultaron insolubles en agua o lo fueron en rangos acotados. Además, los valores emergentes corresponden a los valores experimentales de la sonda IA.

**Tabla 24.** Parámetros de solvatación preferencial para los indicadores IA, II y IV en los sistemas (W + LIPs) a 25 °C.

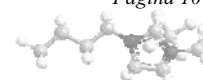
Prueba	solvente	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>12</sub>	f <sub>2/1</sub>	f <sub>12/1</sub>	f <sub>12/2</sub>	k	ssr
NEA		W							
IA		24.43	24.46	23.92	0.88	1.12	1.27	-0.18	4.00x10 <sup>-3</sup>
II		23.26	23.95	25.94	4.03	2.60	0.65	-5.66	6.20x10 <sup>-03</sup>
IV		26.41	26.28	25.74	1.80	7.16	3.98	2.16	8.00x10 <sup>-3</sup>
AcODEA		W							
IA		24.45	23.87	30.88	3.09	0.39	0.12	-0.48	0.02
II		23.44	24.68	35.77	1.25	0.001	7.97E-04	8.86 x10 <sup>-6</sup>	0.10
IV		26.40	26.12	31.84	23.46	1.50x10 <sup>-4</sup>	6.39x10 <sup>-6</sup>	-1.52	0.02
AcOpyrr		W							
IA		24.44	22.73	24.84	2.07	5.20x10 <sup>-5</sup>	2.52x10 <sup>-5</sup>	-0.91	0.02
II		23.38	25.07	60.73	1.87	1.00x10 <sup>-5</sup>	5.34x10 <sup>-6</sup>	1.91	0.06
IV		26.41	25.64	25.77	1.20 x10 <sup>-3</sup>	21.70	18085.83	-1.02	0.02

**Tabla 25.** Resumen del orden Solvatación preferencial para los indicadores de IA, II y IV en los sistemas (W + LIPs) a 25 °C.

LIP	IA	II	IV
NEA	f <sub>12/2</sub> >f <sub>12/1</sub> >f <sub>2/1</sub> CI>SM>LI	f <sub>2/1</sub> >f <sub>12/1</sub> >f <sub>12/2</sub> LI>CI>SM	f <sub>12/1</sub> >f <sub>12/2</sub> >f <sub>2/1</sub> CI>SM>LI
AcODEA	f <sub>2/1</sub> >f <sub>12/1</sub> >f <sub>12/2</sub> LI>CI>SM	f <sub>2/1</sub> >f <sub>12/1</sub> >f <sub>12/2</sub> LI>CI>SM	f <sub>2/1</sub> >f <sub>12/1</sub> >f <sub>12/2</sub> LI>CI>SM
AcOpyrr	f <sub>2/1</sub> >f <sub>12/1</sub> >f <sub>12/2</sub> LI>CI>SM	f <sub>2/1</sub> >f <sub>12/1</sub> >f <sub>12/2</sub> LI>CI>SM	f <sub>12/2</sub> >f <sub>12/1</sub> >f <sub>2/1</sub> CI>SM>LI

En general puede observarse que cuando el contraión es acetato, los valores de Y<sub>12</sub> son mayores que Y<sub>2</sub>, indicando la posibilidad que estos sistemas presenten sinergismo sobre la propiedad.

El análisis de los valores de los factores de solvatación preferencial indica un comportamiento dependiente del anión. Cuando el anión es nitrato f<sub>12/1</sub> > 1, mientras que



para el anión acetato  $f_{12/1} < 1$ . En el caso de la sonda IA la solvatación preferencial se origina en el complejo intersolvente, mientras que para el contraión acetato la misma está gobernada por el LI.

El comportamiento poco definido observado para todos los indicadores estaría relacionado con la menor sensibilidad de los mismos a los cambios del solvente y del contraión.

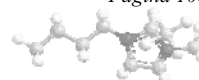
### Correlación de parámetros solvatocrómicos. Ecuación de Redlich-Kister.

Para predecir los parámetros solvatocrómicos ( $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$ ) en mezclas binarias del tipo (solvente orgánico + LIP) a 25°C fue aplicada la ecuación ideal Redlich-Kister (modelo CNIBS/R-K). Los parámetros solvatocrómicos fueron correlacionados satisfactoriamente para las propiedades determinadas.

En la **Tabla 26** se muestran los valores experimentales para el conjunto de datos (n) de la propiedad  $E_T^N$ , el parámetro solvatocrómico SP, y las estadísticas de la ecuación de correlación, incluyendo  $\sigma$  y MPD, calculadas de acuerdo con las **Ecuaciones 24 y 25**, respectivamente. Estos resultados (correspondientes a los parámetros  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$ ) se detallan en la **Tabla A17 (ANEXO)**. Las propiedades microscópicas moleculares analizadas para la mayoría de los sistemas ajustan con el modelo matemático y los parámetros  $R^2$ , SE,  $\sigma$ , y MPD, resultaron estadísticamente consistente. Como fue mencionado anteriormente, los sistemas que no presentaron un buen ajuste presentan un conjunto muy pequeño de datos para adaptarse al modelo, o bien arrojan como resultado una tendencia lineal cuando el parámetro se ajusta en función de  $x_2$ . Estas mezclas son: (AcN/MeOH/DMSO + NDEA), (W + Npyrr), (W + AcODEA) y (W + AcOTBA).

**Tabla 26.** Resultados de las correlaciones del parámetro solvatocrómico  $E_T^N$  vs la composición en los sistemas binarios de solventes.

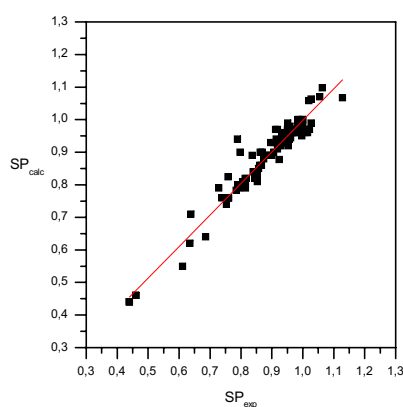
Sistema binario de solventes	n	$R^2$	$\sigma$	MPD
$E_T^N$				
AcN + NEA	13	0.96	0.055	0.78
MeOH + NEA	13	0.98	0.015	0.19
DMSO + NEA	13	0.98	0.029	0.47
W + NEA	13	0.98	0.006	-0.089
DMSO + NDEA	8	0.98	0.045	0.299
AcN + NTBA	13	0.99	0.009	-0.030



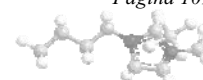


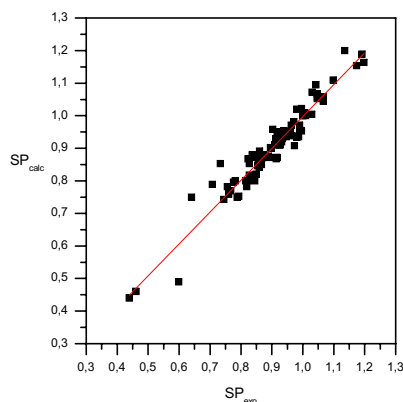
MeOH + NTBA	13	0.98	0.014	-0.19
DMSO + NTBA	13	0.99	0.023	-0.22
AcN + Npyrr	10	0.98	4.723	0.16
MeOH + Npyrr	12	0.99	0.011	0.13
DMSO + Npyrr	9	0.98	4.798	0.15
MeOH + AcOEA	7	0.95	0.017	-0.29
AcN + AcODEA	8	0.99	0.015	0.17
DMSO + AcODEA	8	0.95	0.050	-1.64
MeOH + AcOTBA	13	0.98	0.013	-0.19
AcN + AcOpyrr	12	0.96	5.391	0.15
MeOH + AcOpyrr	12	0.95	0.024	-0.19
DMSO + AcOpyrr	12	0.96	4.997	0.15
W + AcOpyrr	12	0.92	2.513	0.15

En la **Figura 45 y 46** se representan los valores calculados utilizando los coeficientes ( $A_i$ ) ajustados de SP ( $E_T^N$ ), obtenidos a partir de la **Ecuación 23** correspondientes a todas las mezclas de solventes incluidas en el análisis de correlación vs los correspondientes valores experimentales para los aniones nitratos y los acetatos, respectivamente.



**Figura 45.** Valores predichos de  $E_T^N$  para los nitratos de alquilamonio vs los valores experimentales para todas las mezclas binarias incluidas en el análisis de correlación.





**Figura 46.** Valores predichos de  $E_T^N$  para los acetatos de alquilamonio vs los valores experimentales para todas las mezclas binarias incluidas en el análisis de correlación.

Las correlaciones realizadas dan como resultado las **Ecuaciones 36 y 37**, las cuales muestran resultados similares y una buena correlación lineal para ambos contraiones.

$$SP^{cal} = 0.969(\pm 0.018)SP^{exp} - 0.029(\pm 0.016)$$

$$n = 130 \quad R = 0.955 \quad \sigma = 0.108$$

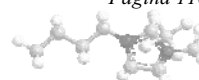
**Ecuación 36**

$$SP^{cal} = 0.978(\pm 0.023)SP^{exp} + 0.017(\pm 0.021)$$

$$n = 98 \quad R = 0.950 \quad \sigma = 0.102$$

**Ecuación 37**

Los valores globales de  $\sigma$  0.108 y 0.102 para los iones nitratos y acetatos, respectivamente, confirman un buen acuerdo entre el parámetro solvatocrómico experimental  $E_T^N$  y los valores calculados de acuerdo con el modelo CNIBS/R-K. Este modelo fue aplicado a todos los parámetros solvatocrómicos produciendo buenos resultados. Ello permite concluir que este modelo es adecuado para predecir los parámetros solvatocrómicos tanto de sistemas binarios de solventes formados por LIPs de base alquilamonio con diferentes contraiones, y solventes orgánicos, y también para los solventes puros componentes de la mezcla.



#### IV.III. Determinación de la Constante de Acidez de los LIs.

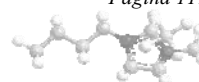
Los “nuevos solventes de diseño” formados por LIs presentan una gran diversidad de comportamientos y una activa participación sobre diferentes sistemas reactivos, por lo cual resulta crucial en el análisis del conjunto de las propiedades microscópicas, el grado de acidez y la reactividad en estos solventes con el objeto de lograr una mejor interpretación de la conducta los mismos. Adicionalmente un cambio en el contraión conduce a modificaciones de sus propiedades, las cuales a su vez pueden modularse con el agregado de solventes moleculares.

Los valores de la constante de acidez ( $K_a$ ) de un compuesto puede considerarse un parámetro que indica la fuerza de transferencia protónica desde un ácido a una base, permitiendo en estos casos evaluar en qué medida interacciona el protón ácido de un LI en la red iónica tridimensional que el mismo forma en solución.

En esta dirección y con el fin de complementar las propiedades microscópicas determinadas anteriormente, fueron calculados los valores de  $pK_a$  de LIs de base imidazólica  $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]/[\text{Br}]$ . Además, en aquellos LIPs de base amónica (EA, DEA, TBA y pyr con  $\text{NO}_3^-/\text{AcO}^-$ ) el objetivo consistió en comparar diferentes bases catiónicas analizando la influencia de la cadena alquílica en la acidez de estos LIP cuando se mezclan con diferentes solventes orgánicos.

De este modo, se intenta caracterizar a los LIs según su acidez, lo cual permitiría encontrar una relación con su capacidad como catalizadores del tipo ácido de Brønsted. La solvatación y el entorno químico donde se encuentran los protones dependen de la naturaleza del LI, de la fuerza del ácido conjugado y del co-solvente utilizado. El tipo de interacción enlace hidrógeno catión-anión determina el tipo de red polar implicada y, por lo tanto la disponibilidad de protones para interactuar con una base.

Los valores de  $pK_a$  fueron determinados por medio de técnicas espectroscópicas a partir de los cambios en el espectro UV-Vis en el equilibrio ácido-base asociados a la presencia de un indicador apropiado con el fin de establecer las constantes de equilibrio entre el indicador y los LIs. Para la determinación se utilizaron como indicadores de acidez la sonda I para sistemas no acuosos y IA para sistemas acuosos. Estructuralmente estas sondas poseen un centro con carga negativa, capaz de aceptar enlace hidrogeno. La protonación de ese centro provoca un cambio en la banda de absorción del indicador lo cual permite que estos indicadores puedan ser usados para determinar acidez (indicadores de acidez) a una dada concentración. A su vez, estos indicadores son sensibles a la acidez del solvente, sus especies protonadas no absorben en el espectro y en consecuencia se observa una decoloración característica de la solución.



Se conoce que los valores de pKa dependen del solvente molecular, pudiendo obtener valores diferentes en medios acuosos y no acuosos. En esta dirección se procura analizar cómo afectan las propiedades microscópicas de un solvente orgánico a la disponibilidad del protón en LIs con características ácidas. Por lo tanto, fueron seleccionados los mismos solventes orgánicos que fueron utilizados previamente: MeOH como DEH, DMSO como AEH, AcN con habilidad potencial DEH y W como solvente DEH/AEH.

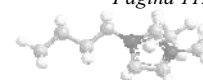
En el procedimiento general de determinación de constantes de acidez por el *Método del Indicador* se aplicaron las **Ecuaciones 10-14** para realizar el cálculo de las respectivas constantes de acidez.

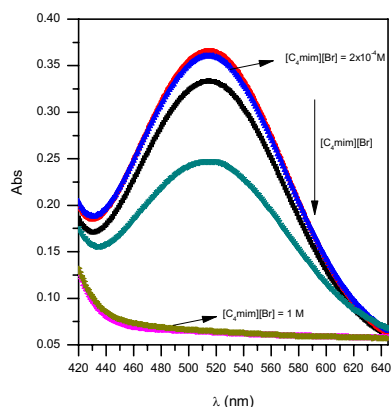
#### IV.III.1. LIs Imidazólicos.

Los LIs inimidazólicos presentan un comportamiento característico debido fundamentalmente a la acidez del hidrógeno en el C<sub>2</sub> del anillo imidazólico. Esto ha sido comparado con la formación de carbenos *N*-heterocíclicos bajo determinadas condiciones.<sup>74,135</sup>

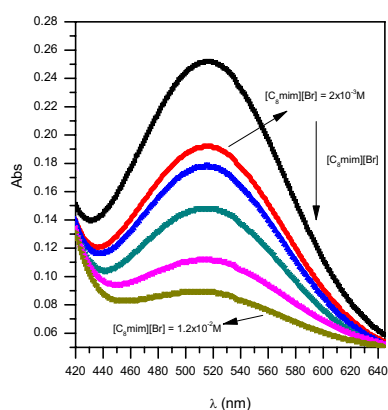
Se determinaron los valores de pKa<sup>LI</sup> para [C<sub>4</sub>mim][Br]/[BF<sub>4</sub>] y [C<sub>8</sub>mim][Br]/[BF<sub>4</sub>] en sus mezclas con los solventes citados de manera de comparar el efecto del contraión y analizar el efecto de la sustitución alquílica del anillo imidazólico sobre la acidez de estos LIs.

En las **Figuras 47 y 48** se muestra la variación de la Abs del indicador I - concentración constante de 2x10<sup>-4</sup>M- para diferentes fracciones molares de los LIs [C<sub>4</sub>mim][Br] y [C<sub>8</sub>mim][Br] en MeOH, respectivamente. En ambos sistemas se pudo notar la disminución de la Abs de la prueba a 516 nm con la adición del LI, hasta la desaparición de la banda característica de este sensor. Este resultado también fue observado para el resto de los LIs analizados en los sistemas moleculares.





**Figura 47.** Espectros de Absorción del indicador I para diferentes concentraciones de  $[C_4mim][Br]$  en MeOH.



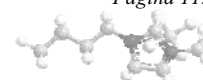
**Figura 48.** Espectros de Absorción del indicador I para diferentes concentraciones de  $[C_8mim][Br]$  en MeOH.

Los resultados de pKa obtenidos para los LIs imidazólicos explorados en los distintos solventes se indican en la **Tabla 27**.

**Tabla 27.** Valores de  $pK_a^{LI}$  en AcN, MeOH y DMSO.

Cation	Anion	$pK_a^{LI}$		
		MeOH	AcN	DMSO
[C <sub>4</sub> mim]	[Br]	7.60	7.69	10.83
	[BF <sub>4</sub> ]	8.10	8.47	10.95
[C <sub>8</sub> mim]	[Br]	6.11	5.90	8.78
	[BF <sub>4</sub> ]	7.78	7.51	7.91
$pK_a^I$		5.1	7.67	8.9

Los valores de pKa correspondientes a los LIs conteniendo el contraión Br<sup>-</sup> indicaron que la sustitución alquílica del anillo imidazólico ejerce un efecto sobre la acidez de estos



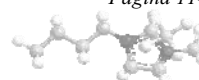
LIs. Para el catión  $[C_8mim]$  se obtuvieron para todos los solventes moleculares analizados y para el mismo contraión, valores de  $pK_a$  menores con respecto a  $[C_4mim]$ , indicando que las cadenas carbonadas largas confieren al LI una mayor acidez. Este resultado puede explicarse a través de la estructura catión-anión que adoptan los LIs y cómo afecta este *link* a la interacción enlace hidrógeno del catión. Cuanto más larga es la cadena del sustituyente en el catión, más débil es la interacción catión-anión del LI. Al perder fuerza este *link*, el hidrogeno ácido del catión en  $C_2$  posee mayor disponibilidad para interaccionar con la sonda.

Comparando el mismo catión con ambos aniones, los valores más altos de  $pK_a^{LI}$  fueron obtenidos en DMSO, con independencia del contraión. Se llega así a la misma conclusión relacionada con las propiedades microscópicas AEH de este solvente polar que tiende a estabilizar la red iónica fortaleciendo el *link* catión-anión y comprometiendo al hidrogeno ácido, lo cual conlleva a disminuir su interacción con la sonda.

Para ambos contraiones se observó que un aumento en la capacidad DEH de los solventes conduce a una disminución en los valores de  $pK_a^{LI}$ , obteniendo el siguiente orden  $DMSO > AcN \geq MeOH$ . Conviene resaltar que los valores determinados son levemente mayores en AcN con respecto a MeOH, resultando la propiedad en ambos solventes potencialmente DEH y DEH, respectivamente.

Debe tenerse en cuenta que la capacidad general de un LI para interaccionar mediante enlace hidrógeno con una molécula de soluto proviene de una relación de equilibrios entre los iones que conforman el LI y entre el catión y la sonda, considerando en cada caso la estabilización de las especies por el solvente molecular. Particularmente, para los LIs estudiados, los pares iónicos con contraión  $Br^-$  estarían más débilmente unidos que los pares iónicos con  $BF_4^-$ , esto coincide con los menores valores de  $pK_a$  observados para  $[C_4mim][Br]$  con respecto a  $[C_4mim][BF_4]$  en MeOH y en AcN. Este resultado fue también observado para  $[C_8mim][Br]/[BF_4]$ . Por el contrario para el contraión  $BF_4^-$  existe una interacción favorable catión-anión formando una asociación de carácter más fuerte, esto puede apreciarse en el caso de  $[C_8mim][BF_4]$  donde los valores de  $pK_a^{LI}$  resultaron independientes del solvente molecular.

Particularmente, a la hora de analizar el conjunto de interacciones de los sistemas acuosos y la posibilidad de formar agregados debe tenerse en cuenta un efecto hidrofóbico, lo cual conduce a una menor interacción del agua con el catión. Estudios previos<sup>136</sup> indican que la presencia de LIs imidazólicos causan una disminución en el  $pK_a$  del indicador debido a la fuerte interacción electrostática del catión del LI con las especies cargadas negativamente de las sondas. Más aún cuando aumenta el número de átomos de carbono en el sustituyente del catión se produce una mayor interacción hidrofóbica del LI con la sonda, conduciendo a una mayor acidez. El equilibrio ácido-base de los indicadores y los

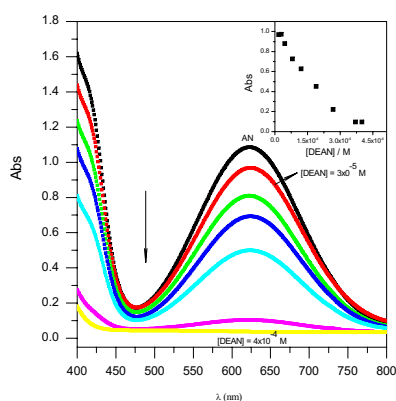


valores de  $pK_a^{inH}$  son afectados significativamente por la presencia de micelas, y este resultado puede ser explicado a partir de las diferencias entre las propiedades en el seno del solvente (*bulk solvent*), la interfase, y la perturbación del equilibrio ácido-base por el efecto del campo electrostático de la interfase cargada.

Estas observaciones estarían indicando que el proceso de agregación y/o micelación presentes en estos sistemas acuosos puede interferir en la determinación de  $pK_a$  de los LIs imidazólicos por el método del indicador.

#### IV.III.2. LIs Alquilamónicos.

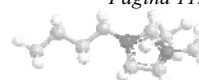
En la **Figura 49** se muestra la variación de espectros para el indicador I a diferentes [DEAN] en AcN. El gráfico inserto en la **Figura 49** indica la variación de la Abs de la prueba I con la adición del LIP.

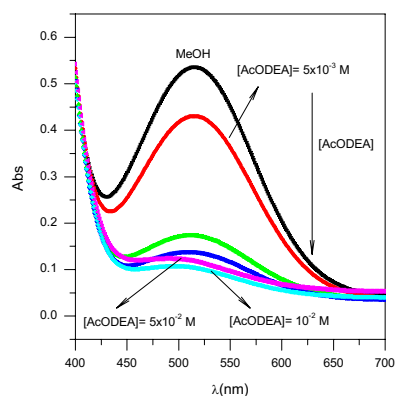


**Figura 49.** Espectros de Absorción del indicador I a diferentes [NDEA] en AcN.

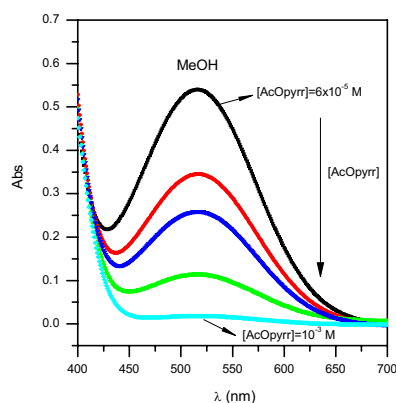
Cuando la [LI] aumenta, se observó la disminución de la Abs de la especie deprotonada del indicador a 600 nm.

Las **Figuras 50 y 51** muestran los espectros del indicador I con el aumento de [AcODEA] y [AcOpyrr] en MeOH, respectivamente. Fue observado un comportamiento diferente para el AcODEA, ya que la banda característica para este sensor no fue completa, indicando una transferencia protónica incompleta.



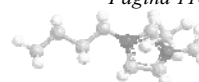


**Figura 50.** Espectros de Absorción correspondientes al indicador I para distintas [AcODEA] en MeOH.

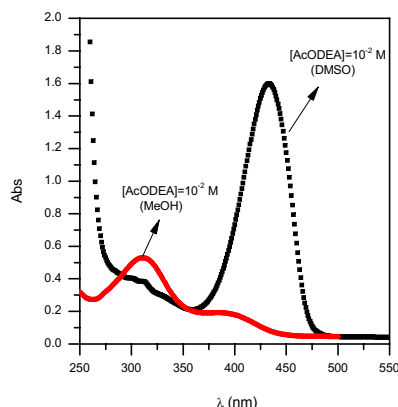


**Figura 51.** Variación del espectro de absorción correspondiente al indicador I con el aumento de la [AcOpyrr] en MeOH.

Es interesante observar que el comportamiento citado puede relacionarse con la solubilidad de los LIs en estos solventes moleculares. Al respecto, se conoce que el anión de un LI determina las propiedades físicas, principalmente su solubilidad. Para el anión  $\text{NO}_3^-$ , todos los LIs fueron solubles en los solventes moleculares analizados, pero con el anión  $\text{AcO}^-$  los mismos fueron insolubles en AcN, y ligeramente solubles en DMSO y MeOH. Además, al analizar el comportamiento de la polaridad de los microsensores en mezclas de solventes binarios del tipo (LI + SM), pudo observarse para todos los LIs que contienen el anión  $\text{AcO}^-$ , que los espectros del indicador 4-nitrofenol (V) utilizado para determinar el parámetro  $\beta$  correspondieron a la especie deprotonada cuando el solvente molecular fue DMSO. Como ejemplo se muestran en la **Figura 52** los espectros correspondientes al indicador V en (AcODEA + MeOH / DMSO).







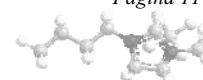
**Figura 52.** Espectros de absorción del indicador V para (AcODEA + MeOH/DMSO).

La movilidad de los protones en el catión está restringida por su interacción con los aniones. En este sentido, la basicidad del anión y la estructura catión-anión afectan la fuerza del enlace hidrógeno,<sup>74,137-139</sup> y también un menor tamaño de los iones que permita su proximidad. Por otra parte, debe tenerse en cuenta la contribución del solvente para este proceso. Los resultados obtenidos de pKa para los LIs explorados se indican en la **Tabla 28**.

**Tabla 28.** Valores de pKa<sup>LI</sup> en AcN, MeOH, DMSO y W.

Cation	Anion	pKa <sup>LI</sup>			
		MeOH	AcN	DMSO	W
EA	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5.38	5.44	8.67	6.96
	AcO <sup>-</sup>	5.19	7.81	9.79	5.90
DEA	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5.21	5.15	7.87	5.30
	AcO <sup>-</sup>	5.51	Ins	10.35	5.80
TBA	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.34	5.22	6.33	-
	AcO <sup>-</sup>	3.99	7.95	9.72	6.41
pyrr	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5.58	5.04	7.9	7.26
	AcO <sup>-</sup>	5.4	7.38	10.25	6.15
	pKa <sup>I</sup>	5.1	7.67	8.9	-
	pKa <sup>IA</sup>	-	-	-	4.78

Analizando los valores de la **Tabla 28**, se observó el efecto preponderante del anión y del solvente molecular que actúa mediante la estabilización de las especies presentes en el equilibrio. Se obtuvieron los valores más altos de pKa<sup>LI</sup> en DMSO. Este hecho puede relacionarse con las propiedades microscópicas moleculares de este solvente polar con capacidad de AEH, lo cual tiende a estabilizar la red iónica fortaleciendo el *link* catión-anión.

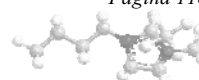


El protón en el catión está menos disponible para interactuar con la sonda y todos los LIs resultan más básicos en este solvente.

Por otro lado, un aumento en la concentración del solvente molecular con capacidad DEH resultó en una disminución en los valores de  $pK_a^{LI}$ , un efecto que se observó particularmente cuando el contraión fue  $NO_3^-$ . Esto demuestra que los LIs compuestos por aniones derivados de los ácidos más fuertes, ofrecen como resultado una interacción débil con el catión, quedando más disponible para la solvatación del protón. La capacidad potencial DEH de AcN afectó en mayor medida a las interacciones débiles. En el solvente MeOH todos los LIs mostraron valores de  $pK_a^{LI}$  similares, debilitando las interacciones catión-anión, de modo que los LI con características básicas en DMSO, se convirtieron en ácidos en presencia de MeOH. Adicionalmente, pudieron observarse los valores más bajos de  $pK_a^{LI}$  para TBA en MeOH. Este resultado puede atribuirse a una acción combinada entre el solvente molecular y las características estructurales del catión, lo cual conduce a un efecto sinérgico en la red iónica formado por este LI.

Con respecto a los sistemas acuosos, en general se observó el mismo comportamiento con respecto a los solventes moleculares, es decir al aumentar la [LI] una disminución de la Abs de la especie deprotonada correspondiente al indicador a  $\sim 409$  nm. Todos los LIPs resultaron solubles en agua, por lo tanto pudieron determinarse los valores de  $pK_a^{LI}$  para todos ellos. El NTBA presenta el menor rango de miscibilidad por lo cual no pudo determinarse su valor.

Analizando los valores para agua (**Tabla 28**), se obtuvieron valores similares de acidez en agua para todos los LIPs analizados independientemente del anión, encontrando los valores de  $pK_a^{LI}$  en un rango de 6–7. Este resultado puede atribuirse a las características AEH/DEH que presenta este solvente mediante las cuales interactúa en el proceso de solvatación debilitando las interacciones catión-anión y debilita en mayor medida la interacción de los LIs que presentan un *link* catión-anión más débil. El valor más bajo de  $pK_a^{LI}$  fue observado para DEA. El resultado coincide con aquello observado para las propiedades microscópicas, en las que DEA presenta interacciones lábiles con los aniones y más aun cuando el contraión es  $NO_3^-$ .



#### IV.IV. Estudio de difusión y acidez en sistemas acuosos de LIs Imidazólicos por Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

A fin de corroborar los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica desarrollada para LIs imidazólicos, se realizaron experiencias a través de la técnica de Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para confirmar la formación de micelas por parte de estos LIs en sistemas acuosos y además poder evaluar la acidez de los mismos en este solvente.<sup>140</sup>

##### IV.IV.1. Determinación de la CMC de los LIs Imidazólicos.

Para determinar el Coeficiente de Difusión ( $D_T$ ) de las soluciones micelares a diferentes concentraciones de LIs imidazólicos fue aplicada la técnica de RMN de manera de corroborar la formación de micelas para los sistemas acuosos explorados.

La ecuación matemática correspondiente a  $D_T$  (**Ecuación 18**) puede relacionarse con la formación de agregados del tipo micelar en un sistema con el cambio brusco en los valores de este coeficiente al aumentar la concentración de tensoactivo, y de esta forma determinar complementariamente el valor de la CMC. De esta forma fueron alcanzados los valores de CMC para algunos de los sistemas acuosos conteniendo LIs imidazólicos de cadena larga, corroborando en algunas de estas mezclas la ausencia de agregados micelares estables.

En la **Figura 53** se presenta la dependencia de  $D_T$  con respecto a la [LI] para cada caso. Puede observarse el cambio en la pendiente de la propiedad antes y después de la CMC, confirmando la presencia de micelas para los sistemas (W + [C<sub>8-12</sub>mim][Br]) y (W + [C<sub>12</sub>mim][BF<sub>4</sub>]), con valores de CMC de 0.14, 0.04, 0.017 y 0.0091, respectivamente.

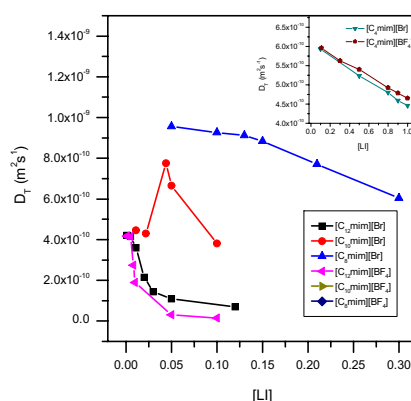
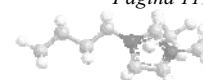
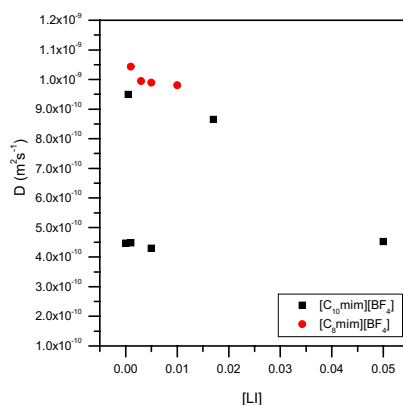


Figura 53.  $D_T$  vs [C<sub>8-12</sub>mim][Br] y [C<sub>12</sub>mim][BF<sub>4</sub>].



Por otra parte, no fue observado un cambio apreciable en los valores de  $D_T$  para los sistemas acuosos conteniendo  $[C_{8-10}mim][BF_4]$  (**Figura 54**) y  $[C_4mim][Br]/[BF_4]$  (**Figura 53**), y consecuentemente no se detectó la formación de micelas en estos sistemas.

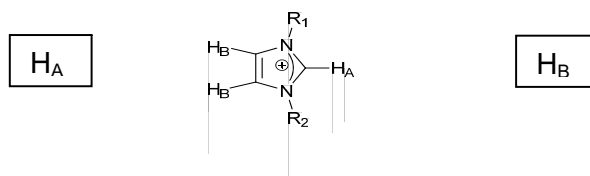


**Figura 54.**  $D_T$  vs  $[C_{8-10}mim][BF_4]$ .

A 25 °C la constante de difusión del agua es  $2.299 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$ , en el caso de la acetona menos viscosa es  $4.57 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$ , mientras que para el 1-octanol más viscoso y de mayor peso molecular es  $1.4 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}$ . Comparando estos valores, se observa que los LIs de cadena larga son similares a la difusión del 1-octanol con valores de  $D_T$  del mismo orden en los sistemas micelares.

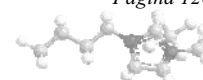
#### IV.IV.2. Acidez de LIs Imidazólicos en sistemas acuosos.

Fue posible analizar la acidez relativa de los LIs imidazólicos a través de los espectros obtenidos empleando Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear protónica ( $H^1$ -MNR) mediante la comparación del corrimiento químico ( $\delta$  (ppm)) observado correspondiente al  $H_A$  (**Esquema 11**). A mayores valores de  $\delta$  (ppm) más desprotegido se encuentra este hidrogeno y por lo tanto presenta mayor acidez.

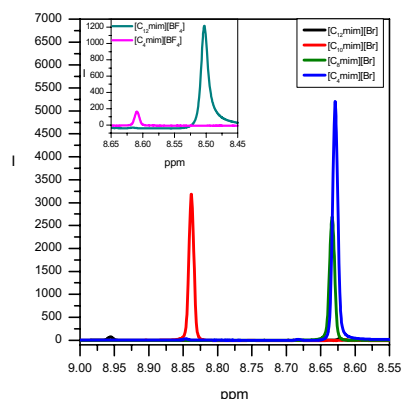


**Esquema 11**

En la **Figura 55** se presenta el corrimiento químico  $\delta$  (ppm) correspondiente al  $H_A$  para los LIs que forman micelas a una  $[LI] = 0.1 M$  en  $D_2O$ . Puede observarse que a mayor número de carbonos en el sustituyente alquílico del catión imidazólico, mayor es el valor del



corrimiento químico, lo cual implica una mayor desprotección del H<sub>A</sub> y consecuentemente el LI presenta mayor acidez.

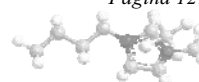


**Figura 55.** Corrimiento químico  $\delta$  (ppm) para [LI] = 0.1 M en D<sub>2</sub>O.

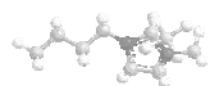
También puede apreciarse la diferencia de acidez para los diferentes contraiones. En general con BF<sub>4</sub><sup>-</sup> los corrimientos químicos resultan ser menores con respecto a los LIs conteniendo Br<sup>-</sup>, lo cual indica una menor acidez para los primeros. Lo anterior verifica lo determinado por sondas solvatocrómicas donde los resultados indicaron un link catión-anión más fuerte para BF<sub>4</sub><sup>-</sup> y por lo tanto una menor disponibilidad del H<sub>A</sub> para interactuar con otra molécula.

### **Conclusión parcial**

Los resultados obtenidos con sondas solvatocrómicas en la caracterización fisicoquímica de las mezclas binarias de los LIs Imidazólicos pudieron corroborarse a través de las técnicas aplicadas por RMN, observando una mayor acidez para los LIs con mayor número de átomos de carbono en el sustituyente alquílico del catión, indicando a su vez una interacción más fuerte como par iónico cuando el contraión es BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Paralelamente, pudo confirmarse que los LIs [C<sub>8-10</sub>mim][BF<sub>4</sub>] no forman agregados del tipo micelares en solución acuosa.



# CAPÍTULO V



## **CAPÍTULO V**

### **LÍQUIDOS IÓNICOS Y SISTEMAS REACCIONANTES.**

#### **V.I. Introducción.**

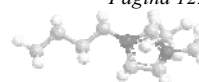
Realizada la caracterización de un LI, así como la de sus mezclas con solventes moleculares, entendidos como “solventes de diseño”, se los utiliza en distintos sistemas reactivos de manera que la propiedad relevante que los distingue se manifieste con claridad. De esta forma resulta posible analizar la influencia, por ejemplo de la mayor o menor acidez del solvente sobre una determinada reacción.

El empleo de métodos cinéticos se basa en considerar procesos químicos que presentan mecanismos de reacción conocidos y que resulten sensibles a las propiedades del medio. En esta dirección, se realizaron estudios cinéticos sobre una reacción modelo desarrollada en sistemas acuosos compuestos por LIs Imidazólicos, para evaluar el efecto de la catálisis micelar sobre el sistema reactivo. Adicionalmente, resultó interesante comparar la influencia del solvente sobre los procesos solvatocrómicos relacionados a los procesos cinéticos. Además, se estudió la reactividad de los LIP en síntesis, analizando su capacidad como catalizador y / o como solvente.

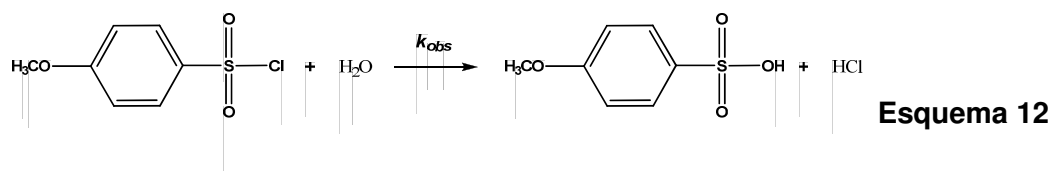
#### **V.I.1. Reacción de Hidrólisis del cloruro de p-metoxibencensulfonilo (CMBS). Empleo de sistemas binarios del tipo (W + LIs Imidazólicos). Determinaciones Cinéticas.**

En los sistemas microheterogéneos, por ejemplo los micelares, se presenta la posibilidad de alterar la solubilidad de los compuestos en solución. En consecuencia se observan cambios en las velocidades de ciertas reacciones químicas al ser desarrolladas en este tipo de medios. Estudios previos han reportado <sup>141 -144</sup> cambios sobre la velocidad de reacción en distintos sistemas reactivos. En estos casos fue analizada la influencia de la variación de ciertas condiciones de reacción -pH, adición de sales, presencia de buffers, y particularmente el empleo de surfactantes aniónicos, catiónicos y/o no iónicos, útiles para la formación de sistemas micelares- <sup>145 -148</sup>.

La reacción seleccionada para este estudio fue la hidrólisis del CMBS. Específicamente la reacción se desarrolló en sistemas acuosos, incluyendo los microheterogéneos, de manera de poder evaluar el efecto catalítico micelar sobre esta reacción. Para cada condición de reacción se indican los resultados alcanzados y en cada caso se analiza la conducta de los LIs utilizados según sus propiedades.



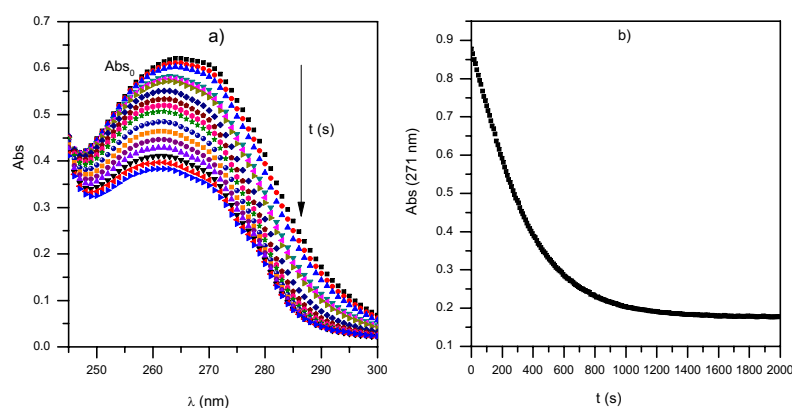
Los estudios cinéticos correspondientes a la reacción de hidrólisis (**Esquema 12**) fueron realizados a 25°C empleando sistemas binarios formados por agua y [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/[Br], y complementariamente se usaron los sistemas acuosos micelares que contienen [C<sub>8-12</sub>mim][Br] y [C<sub>12</sub>mim][BF<sub>4</sub>].



Adicionalmente, mediante el cambio de la pendiente en la variación de  $k_{obs}$  (s<sup>-1</sup>) vs [LI], fueron determinados los valores de CMC para los LIs surfactantes, ajustando los valores experimentales según se describe en la metodología.

#### V.I.1.1. Empleo de mezclas binarias del tipo (W + [C<sub>4</sub>mim][Br]/[BF<sub>4</sub>]).

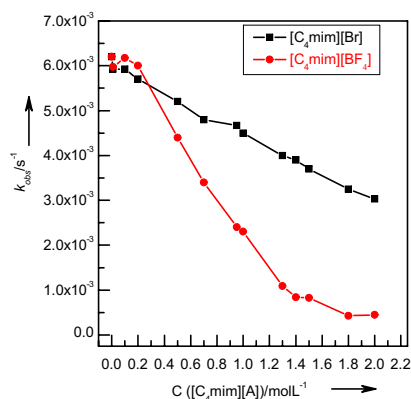
En la **Figura 56** se presentan los resultados obtenidos para la hidrólisis de CMBS al utilizar el sistema (W + [C<sub>4</sub>mim][Br]) para una [LI] de 0.2M. Además, se muestra la correspondiente cinética de pseudoprimer orden.



**Figura 56.** a) Espectros de reacción correspondientes a la Hidrólisis de CMBS en el sistema (W + [C<sub>4</sub>mim][Br]) para una [LI] = 0.2M. b) cinética de pseudoprimer orden.

Por su parte, en la **Figura 57** se indican las curvas correspondientes a la variación de  $k_{obs}$ (s<sup>-1</sup>) con respecto a la [LI] para ambos sistemas de solventes.





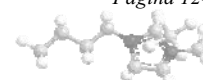
**Figura 57.**  $k_{obs}$  ( $s^{-1}$ ) vs [LI] para la Hidrólisis de CMBS en los sistemas (W +  $[C_4mim][BF_4]/[Br]$ ).

Los resultados indican la inhibición de la velocidad de reacción con respecto al agua, que presenta un valor de  $k_{obs}^W = 6.27 \times 10^{-3}$  ( $s^{-1}$ ). La constante cinética observada en agua fue coincidente con los valores reportados a  $25^\circ C$  y a  $15^\circ C$  ( $k_{obs}^W = 6 \times 10^{-3}$  ( $s^{-1}$ )).<sup>148,149</sup> La **Figura 57** refleja claramente modelos de respuesta similares pero diferentes en magnitud para ambos LIs. La  $k_{obs}$  disminuye 13 veces con la adición de  $[C_4mim][BF_4]$ , mientras que en presencia de  $[C_4mim][Br]$  decrece solo 2 veces con la [LI]. Este efecto es concomitante con la respuesta solvatocrómica observada, pero indica susceptibilidades diferentes entre ambos procesos solvente-dependientes.

Los valores de CAC determinados por el método cinético para los sistemas acuosos conteniendo  $[C_4mim][BF_4]/[Br]$  fueron 0.87 M y 1.02 M, respectivamente. Los mismos resultaron del orden de aquellos determinados por otras técnicas, las cuales indicaron valores de 0.80-0.82 M<sup>59e</sup> para  $[C_4mim][BF_4]$  y de 0.8 M<sup>59a</sup> para  $[C_4mim][Br]$ .<sup>59a,59b,100,125,129</sup>

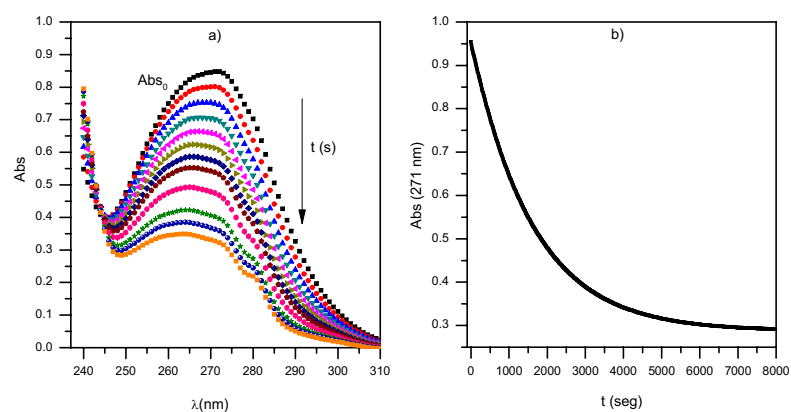
#### V.I.1.2. Sistemas micelares. Empleo de mezclas binarias del tipo (W + $[C_{8-12}mim][Br]/[C_{12}mim][BF_4]$ ).

El comportamiento cinético observado para los sistemas micelares pudo ser analizado a través del modelo de *pseudofase*, considerando la existencia de dos fases definidas, como la *pseudofase acuosa* y la *pseudofase micelar*. Este modelo se resume en el **Esquema 6**, el cual involucra la distribución del sustrato CMBS entre la pseudofase acuosa (W) y la micelar (m), definida por la constante  $K_s^m$ , junto con las constantes cinéticas de reacción de hidrólisis del sustrato en agua ( $k_w$ ) y asociado a la micela ( $k_m$ ). Las constantes cinéticas y de equilibrio se describen mediante la **Ecuaciones 32**.



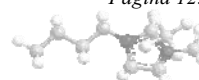
Los cambios que se producen en la  $k_{obs}$  en función de la  $[S]$  fueron analizados para un rango de concentraciones lo bastante amplio como para permitir el estudio de la CMC cuando las moléculas de surfactante se encuentran como monómeros en solución, y también cuando las moléculas de surfactante se agregan para formar micelas. El efecto del surfactante sobre la velocidad de reacción es distinto en ambas zonas. Cuando el surfactante se encuentra en forma monomérica no existe asociación con el sustrato y este último se hidroliza a la misma velocidad que en ausencia de surfactante. Por otra parte, cuando la  $[S]$  aumenta se forman agregados micelares en cuyo interior hidrofóbico tienden a situarse las moléculas del sustrato debido a su carácter no polar. En este ambiente la velocidad de hidrólisis es menor que en agua, hecho que se traduce en valores de  $k_{obs}$  menores.

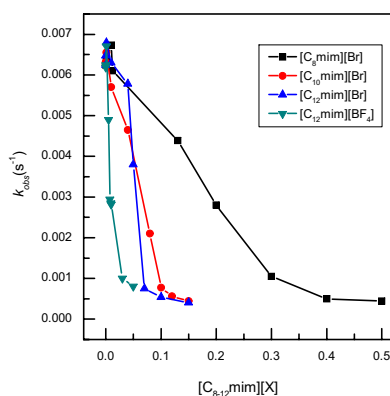
La reacción adoptada como modelo permitió obtener los valores de CMC para los LIs con características surfactantes a través de los datos cinéticos. En la **Figura 58** se muestran los resultados obtenidos para la hidrólisis de CMBS en el sistema micelar conteniendo  $[C_{12}mim][Br]$  para una  $[LI]$  de 0.1M. Además, se indica la cinética correspondiente.



**Figura 58.** a) Espectros de reacción correspondientes a la Hidrólisis de CMBS en el sistema micelar con  $[C_{12}mim][Br]$  0.1M. b) cinética de pseudoprimer orden.

En la **Figura 59** se presentan las curvas correspondientes a la variación de  $k_{obs}(s^{-1})$  con respecto a la  $[LI]$  para los sistemas acuosos explorados.





**Figura 59.**  $k_{obs}$  ( $s^{-1}$ ) vs [LI] para la Hidrólisis de CMBS en los sistemas micelares con  $[C_{8-12mim}][Br]$  y  $[C_{12mim}][BF_4]$ .

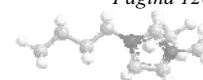
A su turno, en la **Tabla 29** se indican los valores de CMC,  $k_{obs}(s^{-1})^{CMC}$  y  $k_{obs}(s^{-1})^{[LI]>CMC}$  correspondientes a la hidrólisis de CMBS. Estos valores fueron determinados para los sistemas micelares conteniendo  $[C_{8-12mim}][Br]$  y  $[C_{12mim}][BF_4]$  por el método cinético. Adicionalmente y con el objeto de comparar, se incluyen los valores correspondientes a los surfactantes tradicionales DSS (dodecilsulfato de sodio) y BTTA (bromuro de tetradeciltrimetilamonio).

**Tabla 29.** Valores de CMC y  $k_{obs}(s^{-1})$  para los sistemas micelares.

LI	CMC <sup>a</sup> (M)	CMC <sup>b</sup> (M)	$k_{obs}(s^{-1})^{CMC}$	$k_{obs}(s^{-1})^{[LI]>CMC}$
$[C_8mim][Br]$	0.16	0.142, <sup>130</sup> 0.14, <sup>129</sup> 0.16, <sup>100</sup> 0.19, <sup>100</sup> 0.15 <sup>59a</sup>	$4.39 \times 10^{-03}$	$7.50 \times 10^{-4}$
$[C_{10mim}][Br]$	0.030	0.04, <sup>131</sup> 0.030, <sup>129</sup> 0.039, <sup>100</sup> 0.046, <sup>100</sup> 0.04, <sup>59a</sup> 0.041 <sup>132</sup> , 0,0293 <sup>130</sup>	$5.50 \times 10^{-03}$	$6.09 \times 10^{-4}$
$[C_{12mim}][Br]$	0.047	0.011, <sup>129</sup> 0.009, <sup>100</sup> 0.01, <sup>100</sup> 0.0098, <sup>132</sup> 0.0109. <sup>130</sup>	$6.68 \times 10^{-3}$	$5.65 \times 10^{-4}$
$[C_{12mim}][BF_4]$	0.0068	0.0092 <sup>130</sup>	$2.94 \times 10^{-03}$	$8.04 \times 10^{-4}$
BTTA		$3.5 \times 10^{-3}$ , <sup>63</sup> $2.8 \times 10^{-3}$ , <sup>149</sup> $3.53 \times 10^{-3}$ , <sup>150</sup>	$6.05 \times 10^{-3(149)}$	$3.60 \times 10^{-4(149)}$
DSS		$8.0 \times 10^{-3}$ , <sup>60</sup> $7.0 \times 10^{-3(148)}$ $6.5 \times 10^{-3}$ - $7 \times 10^{-3}$ , <sup>151</sup>	$6.05 \times 10^{-3(148)}$	$2.25 \times 10^{-4(148)}$

<sup>a</sup>Método cinético.

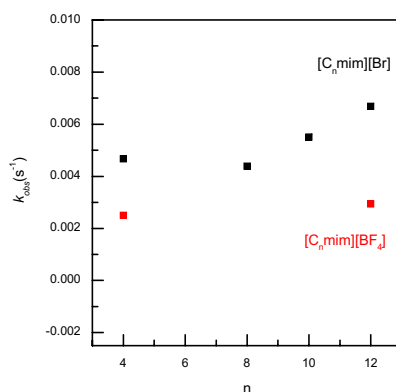
<sup>b</sup>Valores reportados



Los valores de CMC obtenidos fueron coincidentes con aquellos determinados por otras técnicas, basadas por ejemplo, en la tensión superficial y en la conductividad.<sup>59a,59e,100,129 -132,152</sup>

En todos los sistemas estudiados los valores de  $k_{obs}$  indican una inhibición de la velocidad de reacción con respecto al agua. Además, se observaron velocidades de reacción del mismo orden tanto para los LIs Imidazólicos como para los surfactantes tradicionales.

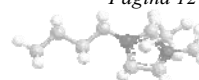
En la **Figura 60** se indican los valores de  $k_{obs}^{CMC}$  con respecto al aumento del número de carbonos (n) en la cadena alquílica, incluyendo a n = 4 en la discusión. Puede observarse que cuando el contraión es Br<sup>-</sup> los valores de  $k_{obs}^{CMC}$  aumentan con n.



**Figura 60.**  $k_{obs}$  (s<sup>-1</sup>) vs n.

En estos sistemas organizados, el proceso reactivo y el método cinético resultaron idóneos para la determinación de la CMC. Para que el sistema reactivo detecte un cambio en la CMC, el sustrato debe ubicarse en la interfase micelar evidenciando la nanocompartimentalización del mismo.

Para profundizar en el análisis del comportamiento de estos sistemas los valores de  $k_{obs}^{[L]>CMC}$  pueden relacionarse con los resultados indicados por la conductividad de cada solución. La razón entre las pendientes de las rectas ajustadas a los valores experimentales de conductividad previo a y después de la CMC ( $a_1$  y  $a_2$ ), representa el grado de disociación o ionización micelar  $\alpha_m$  ( $a_1/a_2 =$  fracción de carga proveniente de los contraiones libres). Otro parámetro que fue evaluado y que se relaciona con  $\alpha_m$ , está representado por el grado de asociación de los contraiones al agregado  $\beta_m$  ( $\beta_m=1-\alpha_m$ ), es decir el número promedio de los contraiones asociados a la micela. Ambos parámetros indican la habilidad que posee el contraión para asociarse a la micela. Un aumento de  $\alpha_m$  implica la disminución de los contraiones asociados o “enlazados” a la superficie micelar, y por consiguiente un aumento



de los iones libres en solución.<sup>†</sup> La variación de de este parámetro indica una modificación en la actividad de la micela, y la progresiva asociación de cargas alrededor de la misma cuando aumenta la concentración de surfactante.<sup>131</sup>

En la **Tabla 30** se indican los valores de los parámetros precedentes, y además el  $N_{agg}$ . Como puede observarse, a medida que aumenta el valor de  $n$  en el catión imidazólico, disminuye el grado de disociación micelar  $\alpha_m$ , por lo cual el anión se encuentra más asociado, a su vez la zona denominada “palisade layer” se hace más compacta conduciendo a una disminución de la polaridad, este hecho podría justificar la disminución en la velocidad de reacción observada. Algunos autores atribuyen esto al aumento intrínseco en el tamaño del catión del LI, la interacción entre cadenas alquílicas prevalece al aumentar en número de carbonos en el sustituyente imidazólico sobre la interacción catión-anión. Debe tenerse en cuenta en el caso de los sistemas que contienen el contraión  $Br^-$ , que al aumentar el valor de  $n$  disminuye el valor de la cmc, y aumenta tanto el  $N_{agg}$  del agregado como el volumen micelar, lo cual podría justificar el menor valor de  $\alpha_m$  para  $n = 12$ .

**Tabla 30.** Valores de  $\alpha_m$  y de  $N_{agg}$  a concentraciones mayores a la CMC.

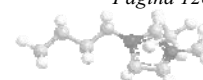
LI	$\alpha_m$	$\beta_{m(i)}^{100}$	$\beta_{m(ii)}^{132}$	$\beta_m = (1 - \alpha_m)$	$N_{agg}$
[C <sub>8</sub> mim][Br]	0.34 <sup>100</sup>	0.37		0.66	25 <sup>129</sup> , 22 <sup>59a</sup> , 53 <sup>100</sup> , 22 <sup>100</sup> , 21 <sup>59a</sup>
[C <sub>10</sub> mim][Br]	0.31 <sup>130</sup>	0.34	0.71	0.69	27 <sup>129</sup> , 40 <sup>59a</sup> , 35 <sup>100</sup> , 33 <sup>100</sup> , 38 <sup>59a</sup> , 42 <sup>132</sup>
[C <sub>12</sub> mim][Br]	0.27 <sup>130</sup>	0.22	0.73	0.73	46 <sup>129</sup> , 44 <sup>100</sup> , 49 <sup>100</sup> , 44 <sup>132</sup>
[C <sub>12</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	0.27 <sup>130</sup>			0.73	12
BTTA		0.24 <sup>150</sup>		0.76	81 <sup>150</sup>
DSS	0.27 <sup>153</sup>			0.73	104 <sup>151</sup>

$\alpha_m$  = grado de disociación micelar.

$\beta_{m(i)}$  = grado de ionización del agregado.  $\beta_{m(ii)}$  = grado de asociación del agregado ( $1 - \alpha_m$ ).

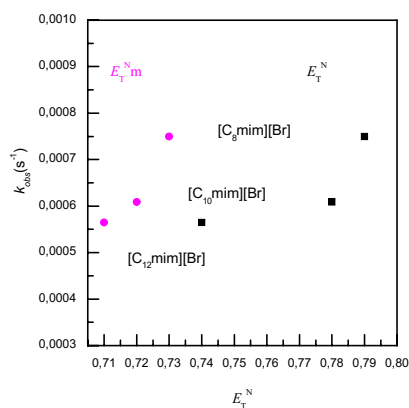
En forma comparativa, los valores de  $k_{obs}$  obtenidos para los sistemas micelares se pueden relacionar con los resultados observados para las propiedades microscópicas de estos sistemas. Teniendo en cuenta que la sonda IA presenta el mayor corrimiento en la determinación de la polaridad de los sistemas micelares ( $\Delta\lambda E_T(33)$ ), en la **Figura 61** se comparan los valores de la  $k_{obs}$  ( $s^{-1}$ ) <sup>[LI]>CMC</sup> con respecto a los parámetros  $E_T$  y  $E_T^N m$ , este último obtenido por la aplicación del método de deconvolución correspondiente a IA en los sistemas conteniendo [C<sub>8-12</sub>mim][Br]. Por su parte, en la **Tabla 31** se indican los valores graficados correspondientes a los LIs imidazólicos y también para BTTA.

<sup>†</sup> Si bien la bibliografía utiliza los símbolos  $\alpha$  y  $\beta$  para indicar los parámetros de asociación micelar, estos han sido modificados como  $\alpha_m$  y  $\beta_m$  para evitar confusiones en la lectura e interpretación del trabajo.



**Tabla 31.** Parámetros de polaridad y valores de  $k_{obs}$  ( $s^{-1}$ ) para sistemas micelares.

LI	$E_T^N$	$E_T^{Nm}$	$k_{obs}(s^{-1})^{[LI]>CMC}$
[C <sub>8</sub> mim][Br]	0.79	0.73	$7.50 \times 10^{-4}$
[C <sub>10</sub> mim][Br]	0.78	0.72	$6.09 \times 10^{-4}$
[C <sub>12</sub> mim][Br]	0.74	0.71	$5.65 \times 10^{-4}$
BTTA	0.73	0.70	$3.60 \times 10^{-4}$ <sup>148</sup>

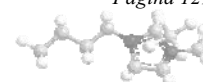


**Figura 61.** Variación de la  $k_{obs}$  ( $s^{-1}$ ) respecto a los parámetros  $E_T^N$  y  $E_T^{Nm}$ .

Puede observarse que un aumento en n se corresponde con una disminución en la  $k_{obs}(s^{-1})^{[LI]>CMC}$  tanto para la polaridad  $E_T^N$  del sistema como para la micelar  $E_T^{Nm}$ .

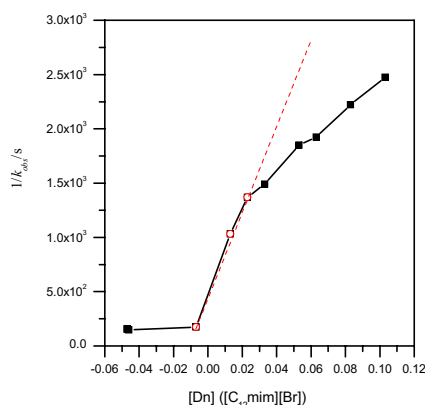
Además, en los LIs imidazólicos con  $n = 12$  los valores de  $\alpha_m$  son similares a los surfactantes tradicionales (**Tabla 30**), sin embargo la interfase micelar resulta algo más polar (**Tabla 31**) y los valores de  $N_{agg}$  son menores que los correspondientes a BTTA y DSS. Lo anterior concuerda con la mayor inhibición observada en la hidrólisis de CMBS al emplear los surfactantes tradicionales. Las reacciones resultan 1.6 veces más rápidas en presencia de los surfactantes de base Imidazólica del mismo largo de cadena.

Por su parte, para [C<sub>12</sub>mim][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> no se pudo realizar el análisis de la polaridad de la micela utilizando la sonda IA. A pesar de este inconveniente, se analizó el corrimiento de  $\lambda$  (nm) para los indicadores II y IIA. Al comparar estos valores (**Figura 34**), la polaridad resultante en el sistema conteniendo al contraión BF<sub>4</sub><sup>-</sup> es menor que la correspondiente a los sistemas conteniendo Br<sup>-</sup>. Teniendo en cuenta este resultado, podría suponerse que tanto las sondas solvatocrómicas como el sustrato no polar utilizado para el estudio cinético se solubilizan con mayor facilidad en la micela (interfase micelar) formada por [C<sub>12</sub>mim][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Esto podría corroborarse con la aplicación del modelo de pseudofases.



### V.I.1.2.1. Determinación de las Constantes del Modelo de Pseudofases en los Sistemas Micelares.

En los sistemas microheterogéneos es necesario tener en cuenta la distribución que sufren los solutos y los procesos que ocurren en las diferentes pseudofases que componen el medio. En este sentido, fue posible comprobar la hidrólisis del sustrato en la fase micelar cuando el LI fue  $[C_{12}mim][Br]$ . En la **Figura 62** se presentan los valores  $1/k_{obs}$  vs  $[Dn]$  para el sistema micelar conteniendo  $[C_{12}mim][Br]$  (**Ecuación 34**, la cual surge de la relación  $k_w \gg k_m$ ). En el gráfico puede observarse la desviación respecto a la idealidad cuando se produce el aumento de la cantidad de surfactante en el sistema. Esto constituye un indicio de la hidrólisis del sustrato en la pseudofase micelar. Esta situación no pudo apreciarse considerablemente en los demás sistemas micelares.



**Figura 62.** Variación de  $1/k_{obs}$  para la reacción de hidrólisis de CMBS en función de  $[Dn]$  en el sistema micelar con  $[C_{12}mim][Br]$ . La línea continua (-) representa la tendencia de los datos experimentales (**Ecuación 32**) y la línea discontinua (- -) representa el comportamiento esperado si se cumpliera la **Ecuación 34**.  $[CMBS]_T=10^{-4}$  M,  $\lambda=270$  nm;  $T=25^\circ C$ .

En la **Tabla 32** se indican los valores de  $K^m_s$ ,  $k_w$  y  $k_m$  obtenidos a través del ajuste de la **Ecuación 32** mediante el empleo de un programa computacional (OriginPro 8 SRO v8.0724 (B724) Copyright © 1991 – 2007 OriginLab Corporation).

**Tabla 32.** Parámetros obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales a la **Ecuación 32** para la hidrólisis de CMBS en los sistemas micelares explorados.

LI	$K_s^m/M^{-1}$	$k_m/s^{-1}$	$k_w/s^{-1}$	$k_w/k_m$	$R^2$	RSS
[C <sub>8</sub> mim][Br]	7.88	$1.98 \times 10^{-3}$	$6.3 \times 10^{-3}$	3.18	0.92	$3.83 \times 10^{-6}$
[C <sub>10</sub> mim][Br]	22.92	$2.01 \times 10^{-3}$	$6.3 \times 10^{-3}$	3.13	0.95	$1.83 \times 10^{-6}$
[C <sub>12</sub> mim][Br]	41.33	$1.16 \times 10^{-3}$	$6.3 \times 10^{-3}$	5.43	0.91	$2.23 \times 10^{-6}$
[C <sub>12</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	$8.91 \times 10^2$	$4.33 \times 10^{-4}$	$6.3 \times 10^{-3}$	14.5	0.91	$5.16 \times 10^{-6}$
BTTA <sup>a</sup>	$3.38 \times 10^2$	$1.51 \times 10^{-4}$	$6.05 \times 10^{-3}$	40		
DSS <sup>a</sup>	$2.27 \times 10^2$	$6.16 \times 10^{-5}$	$6.05 \times 10^{-3}$	100		

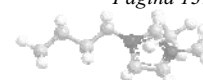
<sup>a</sup> Referencia 148.  $R^2$  : Adj. R-Square. RSS : Residual Sum of Squares

A través del ajuste del modelo podemos analizar los resultados presentados en la **Tabla 32**.

En la mayoría de los casos fue comprobado que los valores de  $k_m$  obtenidos en las micelas conteniendo los LIs imidazólicos en análisis resultaron del orden de  $k_w$ , por lo tanto la reacción en la fase micelar no resulta despreciable. Con respecto a las micelas formadas por DSS y BTTA, los valores de  $k_w$  son mucho mayores que los de  $k_m$  en comparación a los LIs imidazólicos, corroborando la mayor polaridad en las micelas de estos últimos. Lo anterior se traduce en una relación  $k_w/k_m$  mayor para los surfactantes tradicionales. Según los valores ajustados por el modelo el comportamiento observado para los LIs imidazólicos se aproximó al presentado por el surfactante tradicional catiónico (BTTA), siendo esto más evidente en el caso de [C<sub>12</sub>mim][BF<sub>4</sub>].

El análisis del  $K_s^m$  indicó una mayor solubilización del sustrato en la fase micelar para el sistema formado por [C<sub>12</sub>mim][BF<sub>4</sub>] con respecto a los sistemas conteniendo [C<sub>8-12</sub>mim][Br], y una solubilidad aun mayor en las micelas de DSS y BTTA. En consecuencia el CMBS está menos disponible para reaccionar con el agua, lo que justificaría la inhibición observada.

La inhibición en las micelas con respecto al agua se explica teniendo en cuenta que la velocidad de reacción correspondiente a la hidrólisis del sustrato disminuye al descender la polaridad cuando el contenido de agua en el medio es menor. Sin embargo, para analizar la reacción de hidrólisis de CMBS en micelas iónicas fue necesario tener en cuenta no solo los efectos derivados del cambio de polaridad en las mismas, sino también los efectos derivados de la existencia de cargas en la superficie micelar. Este tipo de reacciones corresponde a un proceso del tipo  $S_N2$ ,<sup>103</sup> por lo cual la velocidad de reacción resulta mayor en una micela catiónica con respecto de una aniónica, por ejemplo las formadas por DSS ( $k_w/k_m$  es mayor para las micelas aniónicas que para las catiónicas). Este resultado es





consecuencia de la mayor estabilidad del estado de transición correspondiente a la reacción de hidrólisis en las micelas catiónicas, probablemente debido al desarrollo de carga negativa en el residuo orgánico.<sup>154</sup>

## V.I.2. Relaciones Lineales de Energía Libre (RLEL). Correlación entre el Proceso Solvatocrómico y la Reactividad.

La elección de cada solvente es un proceso crítico cuando se realiza una reacción en química orgánica. Es por ello que resulta de gran interés el análisis de la participación del mismo dentro de un proceso reactivo, para esto fue necesario evaluar la contribución de cada propiedad microscópica en una reacción química.

La combinación de parámetros empíricos, representativos de cada uno de los distintos mecanismos de interacción soluto-solvente, conduce a establecer RLELs en la forma de ecuaciones múltiple-paramétricas, lo cual posibilita correlacionar los mecanismos de solvatación correspondientes a los procesos solvatocrómicos, con aquellos correspondientes a un sistema reactivo, y de este modo interpretar la participación del solvente en procesos diferentes. En esta dirección fue seleccionada la reacción de hidrólisis de CMBS.

### V.I.2.1. Mezclas binarias del tipo (W + [C<sub>4</sub>mim][Br]/[BF<sub>4</sub>]).

En la **Tabla 33** son indicados los coeficientes obtenidos de las correlaciones múltiple-paramétricas correspondientes a la **Ecuación 38** para el rango de [LI] delimitado por las determinaciones cinéticas, los cuales relacionan los resultados cinéticos con los valores de los parámetros solvatocrómicos, los cuales resultan descriptores de las propiedades microscópicas de cada sistema.

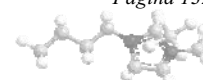
$$\log k_{obs} = Y + s \pi^* + a \alpha + b \beta \quad (\text{con } \pi_{II}^*, \beta_{IV}, \alpha_{prom}) \quad \text{Ecuación 38}$$

**Tabla 33.** Coeficientes correspondientes a las correlaciones múltiple-paramétricas para la hidrólisis de CMBS en los sistemas (W + [C<sub>4</sub>mim][Br]/[BF<sub>4</sub>]).

LI	Y(σ <sub>Y</sub> )	s <sub>II</sub> (σ <sub>sII</sub> )	b <sub>IV</sub> (σ <sub>bIV</sub> )	a <sub>II,IV</sub> (σ <sub>aII,IV</sub> )	R	SE
[C <sub>4</sub> mim][Br]	-0.12 (±0.64)	-2.46 (±0.45)	-0.40 (±0.01)	1.09 (±0.07)	0.99	0.01
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	-12.86 (±0.99)	5.90 (±0.82)	-0.083 (±0.55)	2.74 (±0.63)	0.99	0.06

R: coeficiente de regresión lineal

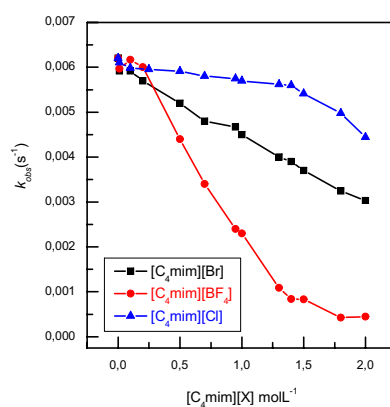
SE: error estándar de la estimada



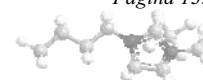
Estos resultados indican una muy buena correlación entre ambos procesos solvente-dependientes, por lo cual puede concluirse que los microsensores solvatocrómicos de dipolaridad interpretaron los efectos de solvatación producidos por este tipo de mezclas de solventes para la reacción en cuestión. De esta forma, los coeficientes de correlación reflejan las propiedades del solvente en las que el soluto está siendo explorado. Por lo tanto, las magnitudes de los coeficientes revelan el grado de interacción que una propiedad particular del solvente tiene sobre el proceso químico analizado. En este sentido, la dipolaridad y la capacidad DEH son más importantes para la mezcla (W + [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]), quedando claro que la contribución de la capacidad AEH en la correlación es mínima. Más aún, la eliminación de este parámetro no modificó la interpretación de los resultados.

Por otro lado, para el sistema (W + [C<sub>4</sub>mim][Br]) la dipolaridad y la capacidad AEH son responsables de la disminución de los valores de  $k_{obs}$ . Para este sistema en particular, el análisis de los resultados parece ser más complejo porque el anión Br<sup>-</sup> puede competir como nucleófilo. En este caso los resultados observados podrían deberse a una combinación de efectos.<sup>84a,155</sup> Sin embargo, no resulta claro que esta sea la razón de la desaceleración que resultó 13 veces mayor para [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]. En principio, sería de esperar que un aumento en la capacidad AEH del complejo pueda producir un aumento en la actividad del agua. Además, es interesante observar que para la misma concentración de IL en el sistema (W + [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]), un gran número de agregados están presentes. Este hecho conduce a una solubilidad relativa diferente a la del sistema (W + [C<sub>4</sub>mim][Br]).

A fin de analizar el posible efecto del contraión se decidió realizar la solvólisis de CMBS. En este sentido se desarrolló la reacción de solvólisis en un sistema acuoso conteniendo [C<sub>4</sub>mim][Cl]. En la **Figura 63** se muestra la variación de la velocidad de reacción en función de la concentración de [C<sub>4</sub>mim][X] con X = Cl, Br y BF<sub>4</sub>.



**Figura 63.**  $k_{obs}$  (s<sup>-1</sup>) vs la [C<sub>4</sub>mim][X] para la reacción de Hidrolisis de CMBS con X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> y BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.



Como puede observarse en la **Figura 63** la velocidad de reacción estudiada presentó el siguiente orden:  $k_{obs}^{Cl} > k_{obs}^{Br} > k_{obs}^{BF_4}$ . En principio podría pensarse en la posible competencia de los contraiones como nucleófilos, atribuyendo la variación en el  $k_{obs}$  a la diferencias en la nucleofilia. Esta propiedad a su vez, está relacionada con el tipo de interacción catión-anión.

Las propiedades microscópicas demuestran que la fuerza del link catión-anión decrece en el orden  $[C_4mim][Cl] > [C_4mim][Br] > [C_4mim][BF_4]$ , lo que resulta coincidente con la mayor competencia observada para el contraión  $Br^-$  como nucleófilo.

#### V.I.2.2. Sistemas micelares. Mezclas binarias del tipo (W + [C<sub>8-12</sub>mim][Br]/[C<sub>12</sub>mim][BF<sub>4</sub>]).

En relación a los resultados obtenidos con los parámetros solvatocrómicos en sistemas micelares, pudo analizarse la correlación entre la  $k_{obs}$  para la hidrólisis de CMBS con el parámetro  $E_T(30)$ , obtenido para este tipo de sistemas a partir de la sonda IA.

En la **Tabla 34** se presentan los coeficientes de las correlaciones lineales correspondientes a la **Ecuación 39**, los cuales relacionan los resultados cinéticos con los valores del parámetro solvatocrómico  $E_T(30)$ , descriptor de la polaridad del sistema.

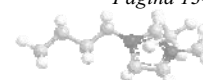
$$\log k_{obs} = Y + a E_T(30) \quad \text{Ecuación 39}$$

**Tabla 34.** Coeficientes correspondientes a las correlaciones múltiple-paramétricas para la hidrólisis de CMBS en los sistemas (W + [C<sub>8-12</sub>mim][Br]).

LI	Y ( $\sigma_Y$ )	a ( $\sigma_a$ )	R	SE
[C <sub>8</sub> mim][Br]	-12.466 ( $\pm 0.383$ )	0.168 ( $\pm 6.47 \times 10^{-3}$ )	0.99	$4.30 \times 10^{-2}$
[C <sub>10</sub> mim][Br]	-12.194 ( $\pm 1.405$ )	0.165 ( $\pm 2.40 \times 10^{-2}$ )	0.96	0.164
[C <sub>12</sub> mim][Br]	-2.443 ( $\pm 3.62 \times 10^{-2}$ )	$3.88 \times 10^{-3}$ ( $\pm 6.39 \times 10^{-4}$ )	0.99	$9.90 \times 10^{-3}$

R: coeficiente de regresión lineal      SE: error estándar de la estimada

En estos sistemas micelares los resultados obtenidos presentan una buena correlación lineal entre ambos procesos solvente dependientes. La sonda IA interpreta los efectos de solvatación producidos por este tipo de sistemas en la reacción seleccionada. A partir de los coeficientes de la correlación puede observarse un mayor peso de la polaridad del sistema sobre el proceso químico para los sistemas con n= 8, 10.



## V.II. Aplicación de LIPs en Síntesis Orgánica.

Los LIPs presentan estructuralmente un protón capaz de actuar como catalizador en sistemas reactivos adecuadamente seleccionados, y/o como solventes. Algunos ejemplos de reacciones orgánicas con efecto potencial del solvente son: Friedel-Crafts, esterificaciones, procesos organometálicos, acoplamiento, hidrogenaciones, oxidaciones, Diels-Alder polares, etc.<sup>69</sup>

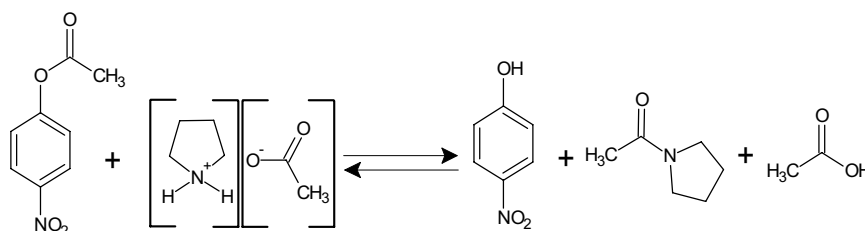
En esta dirección, resulta de interés analizar los diferentes roles que estos LIPs pueden cumplir dentro de un proceso reactivo, tales como catalizadores ácidos, generadores de nucleófilos *in situ*, y como solventes. Para comprobar esta propuesta se seleccionó la reacción de aminólisis para el sustrato p-nitrofenilacetato.

### V.II.1. Aminólisis de ésteres.

#### V.II.1.1. Acetatos de Alquilamonio. Mezclas binarias.

En el Capítulo IV (inciso IV.II.1.4.) se analizó el efecto de los solventes moleculares sobre las fuerzas de enlace hidrógeno que se establece entre el catión y el anión parte de los LIPs. Esta herramienta permitió inferir al diseño de nuevos sistemas de solventes con relación a las características de la red iónica que los LIs forman, posibilitando el modulado de sus propiedades ácido-base.

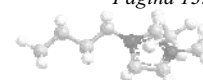
En función de lo expresado y debido al comportamiento diferenciado en los valores de  $pK_a^{LI}$  en los solventes moleculares como MeOH y DMSO, se seleccionó la reacción de aminólisis del PNFAc con AcOpyrr como LI de diseño (**Esquema 13**).



**Esquema 13.** Reacción de aminólisis entre PNFAc y AcOpyrr.

Se analizaron los rendimientos, la selectividad y el tipo de productos de esta reacción. También fueron evaluadas, las relaciones molares entre los reactivos y el LI, la proporción de productos y los rendimientos.

La reacción fue monitoreada tomando muestras a diferentes tiempos para seguir su avance y calcular el rendimiento obtenido. Se detectó la aparición del producto *N*-Acpyrr y el



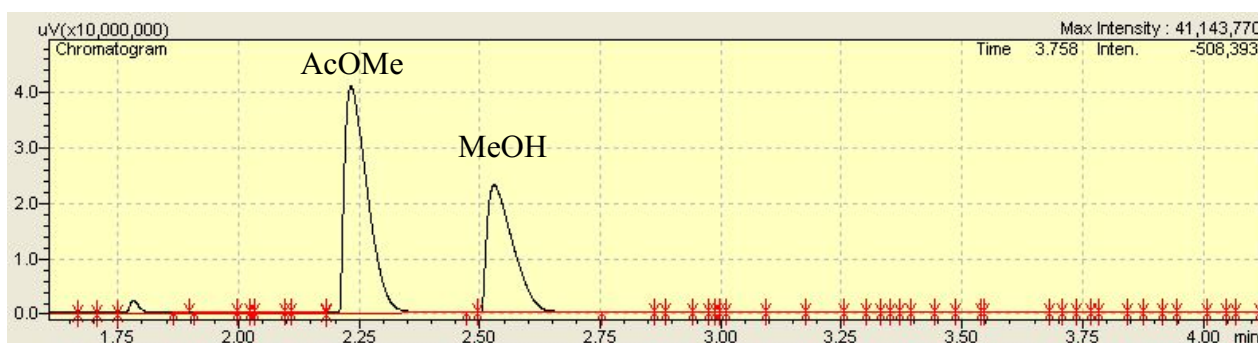
mismo fue cuantificado por cromatografía gaseosa (GC). La reacción se desarrolló en las condiciones detalladas en la Metodología (CAPÍTULO III) a 25°C. La curva de calibrado de *N*-Acpyrr y los cromatogramas correspondientes se detallan en la Tabla A18 y Figura A1 (**ANEXO**).

#### V.II.1.1.1. Sistema de solvente del tipo (AcOpyrr+MeOH):

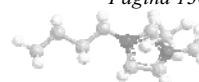
La posible participación del LI como catalizador ácido implicaría luego la generación de pirrolidina *in situ*, la cual actuará posteriormente como nucleófilo. Además, la adecuada selección del solvente molecular resulta crucial, ya que ésta podría asistir positivamente en el mecanismo de reacción e inclusive intervenir como nucleófilo.

Del análisis del cromatograma obtenido para la aminólisis de PNFAc en este sistema se observó la aparición de dos productos, esto justificaría la posible participación de MeOH como nucleófilo en una reacción competitiva de transesterificación. Para aseverar esta observación se desarrolló la síntesis de un patrón de acetato de metilo (AcOMe) detallada en la metodología.

La **Figura 64** muestra el cromatograma correspondiente a la síntesis de AcOMe donde puede observarse la aparición de dos señales cromatográficas, una a  $t_R = 2.28$  min correspondiente a AcOMe y la otra a  $t_R = 2.53$  min. La búsqueda bibliográfica de las propiedades físicas de este compuesto indica la formación de un azeótropo (**Tabla 35**) con MeOH, detectando la presencia de este solvente en el cromatograma. Se cuantificó el AcOMe con la curva de calibrado de la *N*-Acpyrr, suponiendo un factor de respuesta similar entre la amida (*N*-Acpyrr) y el éster (AcOMe).



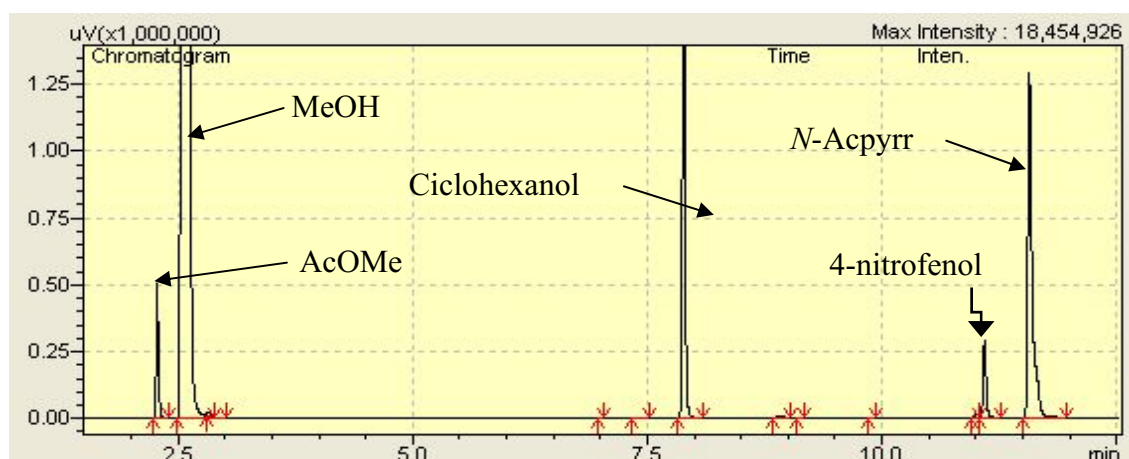
**Figura 64.** Cromatograma del producto de la síntesis de AcOMe.



**Tabla 35.** Datos bibliográficos del azeótropo AcOMe-MeOH.

Datos del Azeótropo			
Compuesto	BP°C	BP°C (azeótropo)	Composición
MeOH	64.7°C	54°C	18.7%
AcOMe	57°C		81.3%

Del análisis de los cromatogramas realizados para la reacción de aminólisis de PNFAc en MeOH como solvente molecular y AcOpyrr como LI, puede observarse un aumento de las señales correspondientes a AcOMe y *N*-Acpyrr. En la **Figura 65** se presenta un ejemplo del cromatograma obtenido, donde se observaron 4 señales de interés a diferentes tiempos de retención ( $t_R$ ): 2.28 min, 2.53min, 7.87 min y 11.59 min. Se identificaron las correspondientes señales comprobando la presencia de: AcOMe, MeOH, ciclohexanol (STD Interno) y *N*-Acpyrr, respectivamente. La señal observada a  $t_R$ : 11.2 min corresponde a 4-nitrofenol.

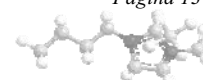


**Figura 65.** Cromatograma de la reacción de aminólisis en el sistema del tipo (AcOpyrr+MeOH).

En la **Tabla 36** se presentan las áreas de las señales cromatográficas de interés obtenidas para las muestras tomadas a diferentes tiempos.

**Tabla 36.** Áreas correspondientes de las señales cromatográficas analizadas.

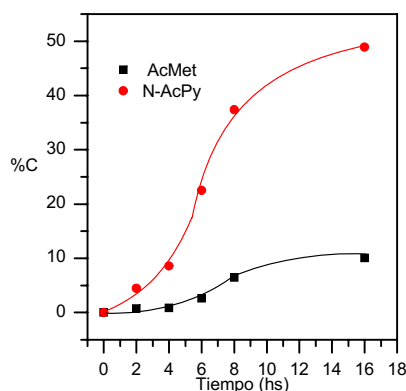
$t_{\text{reacción}}$	Tiempo de retención			$A_{\text{AcOMe}}/A_{\text{STD}}$	$A_{\text{N-Acpyrr}}/A_{\text{STD}}$
	2.28min	11.59min	7.87min		
	$A_{\text{AcOMe}}$	$A_{\text{N-Acpyrr}}$	$A_{\text{STD}}$		
2hs	5247	294200	2994272	0.002	0.098
4hs	28641	994653	4914478	0.006	0.202
6hs	68828	767819	1373834	0.050	0.559
8hs	410681	2608811	2781480	0.148	0.938
16hs	824678	4226098	3432281	0.240	1.231



El grado de conversión en las reacciones de aminólisis y transesterificación obtenidos a diferentes tiempos se muestra en **Tabla 37**. Para el producto de interés el mayor valor de conversión -48.89%- se obtuvo a las 16 horas de reacción, con tan solo un 10% del producto correspondiente a la reacción competitiva (**Figura 66**).

**Tabla 37.** Porcentaje de conversión de los productos obtenidos en la reacción de aminólisis en MeOH.

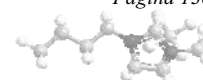
$t_{\text{reacción}}$	$n_{\text{AcOMe}}$	$n_{\text{N-AcPyr}}$	$\%C_{\text{AcOMe}}$	$\%C_{\text{N-AcPyr}}$
2hs	$7.40 \times 10^{-5}$	$4.51 \times 10^{-4}$	0.74%	4.51%
4hs	$8.97 \times 10^{-5}$	$8.59 \times 10^{-4}$	0.90%	8.59%
6hs	$2.63 \times 10^{-4}$	$2.25 \times 10^{-3}$	2.63%	22.55%
8hs	$6.45 \times 10^{-4}$	$3.74 \times 10^{-3}$	6.45%	37.40%
16hs	$1.01 \times 10^{-3}$	$4.89 \times 10^{-3}$	10.07%	48.89%

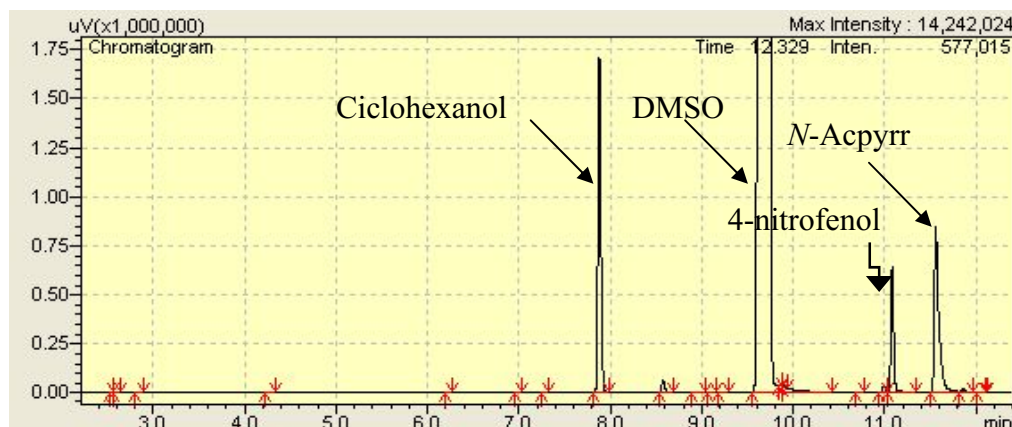


**Figura 66.** Valores de conversión para aminólisis en MeOH en función del tiempo.

#### V.II.1.1.2. Sistema de solvente del tipo (AcOpyrr + DMSO).

La reacción modelo seleccionada se llevo a cabo empleando DMSO como solvente molecular (**Figura 67**). Se observaron 3 señales de interés a diferentes tiempos de retención ( $t_R$ ): 7.87 min, 9.72 min, y 11.59 min, correspondientes a la presencia de ciclohexanol (STD Interno), DMSO y *N*-Acpyrr respectivamente.



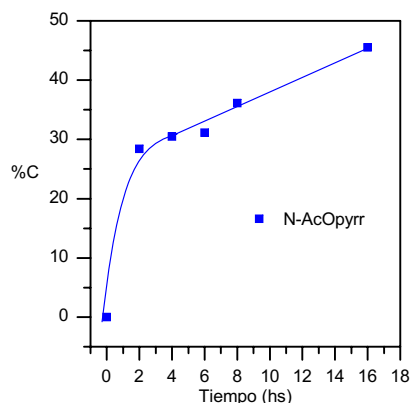


**Figura 67.** Cromatograma de la reacción de aminólisis en el sistema del tipo (AcOpyrr+DMSO)

En la **Tabla 38** se presentan las áreas de las señales cromatográficas de interés obtenidas para las muestras tomadas a diferentes tiempos. La conversión máxima también se obtuvo a las 16 horas de reacción -45.55%-. Es importante notar que el 62.34% de la conversión máxima se alcanzó a las dos horas de reacción y que no se observó la aparición de AcOMe como producto secundario (**Figura 68**).

**Tabla 38.** Porcentaje de conversión de los productos obtenidos en la reacción de aminólisis en DMSO.

$t_{\text{reacción}}$	Tiempo de retención		$A_{\text{N-AcOpyrr}}/A_{\text{STD}}$	$n_{\text{N-AcOpyrr}}$	%C <sub>N-AcOpyrr</sub>
	$t=11.59$	$t=7.87$			
	$A_{\text{N-AcOpyrr}}$	$A_{\text{STD}}$			
2hs	2868836	4044605	0.709	$2.84 \times 10^{-3}$	28.40%
4hs	2720828	3576089	0.760	$3.05 \times 10^{-3}$	30.46%
6hs	2884599	3704252	0.778	$3.11 \times 10^{-3}$	31.14%
8hs	720818	795489	0.906	$3.61 \times 10^{-3}$	36.15%
16hs	3849643	3357584	1.146	$4.55 \times 10^{-3}$	45.55%



**Figura 68.** Valores de conversión para aminólisis en DMSO en función del tiempo.



Para esta reacción se alcanzan rendimientos similares en los dos sistemas de solventes propuestos. En primera instancia la diferencia de  $pK_a^{LI}$  en los solventes moleculares seleccionados no influiría en este sistema reactivo.

En el sistema de reacción seleccionado se pudo comprobar la participación dual del LIP como catalizador ácido y como nucleófilo, obteniendo rendimientos aceptables para una reacción de equilibrio. Estos resultados indicarían que la variación de los valores de  $pK_a^{LI}$  en estos sistemas de solventes no serían determinantes. Con una adecuada selección de los solventes moleculares es posible conducir la participación del LI hacia un solo producto.

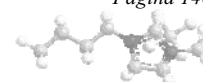
### V.II.1.2. Nitratos de Alquilamonio.

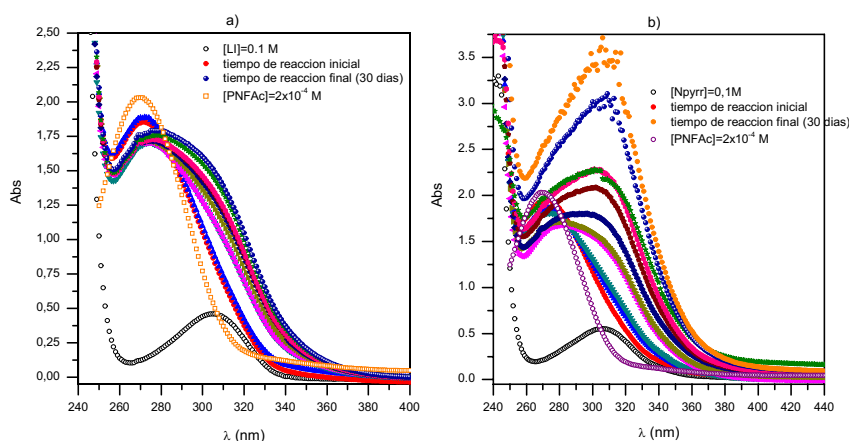
Para profundizar sobre el comportamiento de los LIP en este tipo de procesos, la misma reacción fue desarrollada utilizando  $NO_3^-$  como contraión. En esta dirección, se seleccionó AcN como solvente molecular debido a que no se observaron variaciones considerables de  $pK_a^{LI}$  con el cambio de solvente (AcN – MeOH), lo cual hace posible el análisis sin considerar el efecto del solvente molecular sobre el proceso.

En este sentido, se realizó la síntesis de *N*-Acpyrr a través de la reacción de aminólisis del PNFAc. Con este fin se seleccionaron los LIPs NEA, NTBA y NPyrr. La reacción se monitoreó por espectroscopia UV-Vis tomando muestras a diferentes tiempos para seguir el avance de la reacción y calcular el rendimiento.

#### V.II.1.2.1. Reacción de Aminólisis a microescala.

En primer lugar se desarrollaron las reacciones en forma cualitativa para corroborar el grado de avance de las mismas con los diferentes LIP seleccionados. Para esto fueron considerados los espectros UV-Vis a 25°C de la reacción de aminólisis de PNFAc  $2 \times 10^{-4}$  M a una  $[LI]=0.1$  M en AcN a diferentes tiempos. En la **Figura 69** puede observarse la aparición de un máximo de Abs a ~317 nm correspondiente al producto de reacción PNF, lo cual podría estar indicando la existencia de catálisis por parte de NEA y Npyrr. En forma comparativa y con el objeto de corroborar este cambio espectral se analizó la misma reacción utilizando NTBA. En esta instancia no se evidenció ningún cambio espectral, debido a que la base conjugada generada *in situ* no es nucleófila.



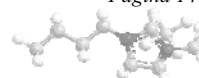


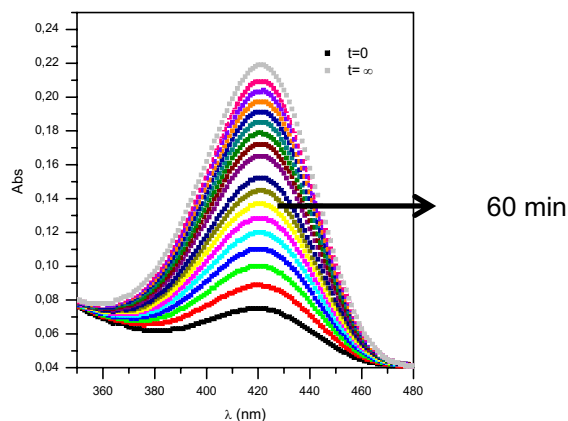
**Figura 69.** Reacción de aminólisis a microescala en a) NEA y b) Npyrr.

### V.II.1.2.2. Reacción de Aminólisis a macroescala.

La reacción de aminólisis de PNFAC se realizó para cantidades equimolares de reactivos (10 mmoles de éster y de LI) utilizando AcN como solvente a 25°C. Se cuantificó el producto final de la reacción PNF empleando espectroscopia UV-Vis. La banda de absorción máxima del producto se encuentra solapada con la del LI y la del PNFAC sin reaccionar, consecuentemente el PNF fue cuantificado como p-nitrofenóxido de sodio a pH ~ 13 detectando la banda a 420 nm, en una solución de NaOH preparada en AcN (conteniendo un 1% de agua). En estas condiciones, el PNFAC sin reaccionar también puede sufrir hidrólisis promovida por base, por lo que el resultado podría estar contaminado por la presencia del producto de saponificación del sustrato sin reaccionar. Para descartar esta posibilidad de interferencia, se desarrolló la cinética de dicha reacción en NaOH (AcN-W 1%) con el objeto de calcular su rendimiento.

La **Figura 70** presenta los espectros de reacción correspondientes a la hidrólisis básica del PNFAC a 25°C para una concentración de sustrato de  $10^{-4}$  M a pH 13. El producto de reacción p-nitrofenóxido de sodio fue observado a una  $\lambda = 420$  nm, observando un tiempo final de reacción de 133 min.





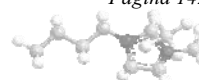
**Figura 70.** Variación de Abs para la reacción de hidrólisis del PNFAc en medio básico.

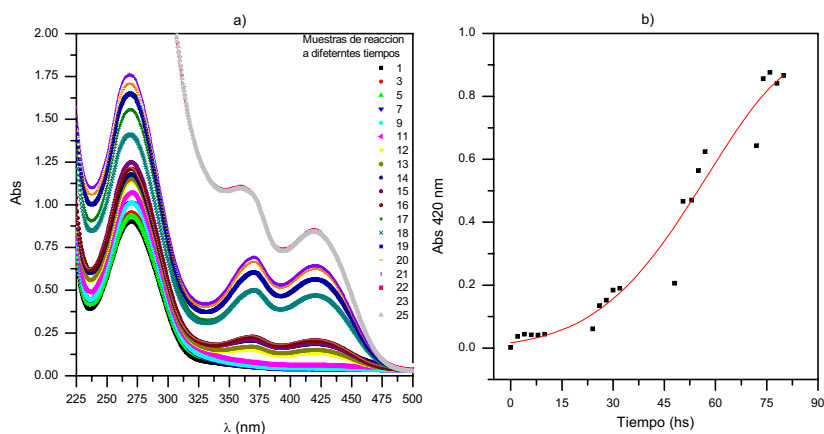
Como puede observarse la reacción resulta relevante a partir de los 60 minutos del agregado de NaOH correspondiente a una Abs de aproximadamente 0.14. Consecuentemente y con el objeto de no enmascarar el resultado de la cuantificación de PNF proveniente de la aminólisis con el generado en la hidrólisis de PNFAc, se decidió agregar como último de los reactivos al NaOH, registrando el espectro de Abs de *p*-nitrofenóxido dentro de los primeros cinco minutos después del agregado de la base. La determinación de la Absortividad molar de *p*-nitrofenóxido de sodio se describe en la Metodología.

#### V.II.1.2.2.1. Cuantificación del producto de Aminólisis a macroescala.

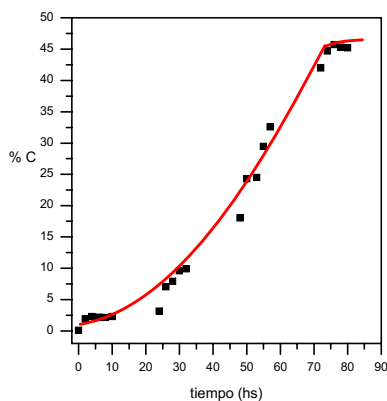
**NEA:** acción del LI como nucleófilo, solvente y promotor de catálisis ácida.

En la **Figura 71** se presentan los espectros obtenidos para la cuantificación de las muestras correspondientes a la reacción de aminólisis de PNFAc con NEA en AcN. En la **Figura 72** se indican los valores obtenidos.





**Figura 71.** a) Espectros de reacción a diferentes tiempos y b) curva de cuantificación de p-nitrofenóxido a 420 nm.

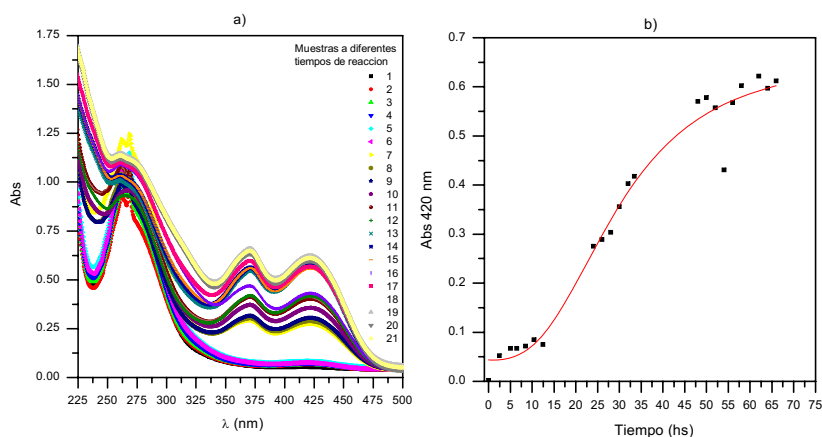


**Figura 72.** Porcentaje de conversión para aminólisis de PNFAc y NEA en función del tiempo.

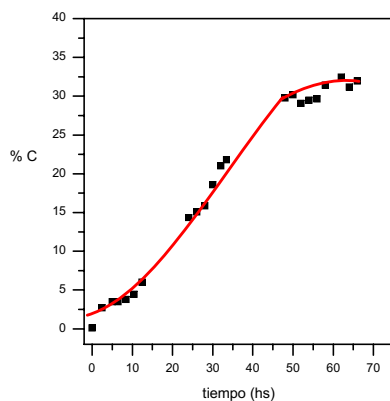
La conversión final resultó aproximadamente del 44% a las 70 hs de transcurrida la reacción. Este porcentaje fue calculado a partir de la curva de calibrado para este producto y por la Abs de cada muestra.

**Npyrr:** acción del LI como nucleófilo, solvente y promotor de la catálisis ácida.

La **Figura 73** presenta los espectros obtenidos en la cuantificación de las muestras correspondientes a la reacción de aminólisis de PNFAc con Npyrr en AcN. En la **Figura 74** se indican los valores obtenidos.



**Figura 73.** a) Espectros de reacción a diferentes tiempos y b) curva de cuantificación de p-nitrofenóxido a 420 nm

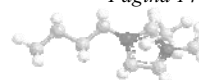


**Figura 74.** Conversión para aminólisis de PNFAc y Npyrr en función del tiempo

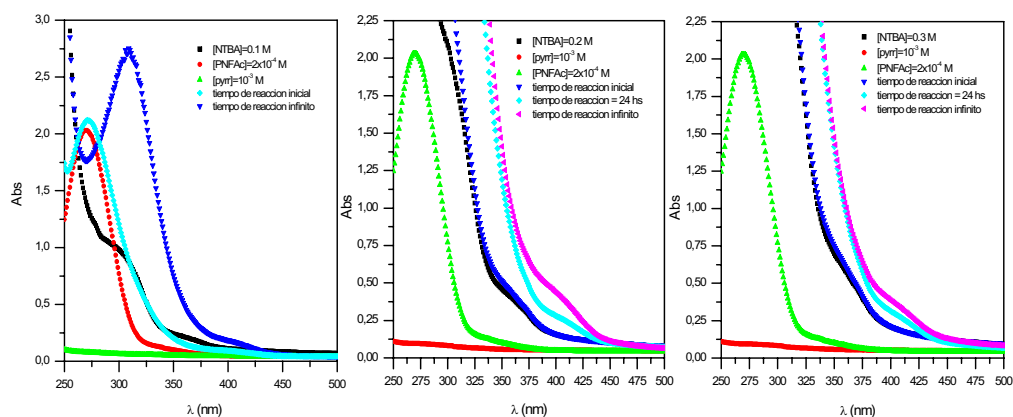
En este caso se observó un rendimiento de reacción del 32% a partir de los 50 hs de transcurrida la reacción. Si bien resultó un mayor rendimiento de reacción a las 70 hs para NEA, puede observarse que para un tiempo de 50 hs. la reacción estaría más desplazada hacia productos con Npyrr, ya que con NEA a ese tiempo se ha producido un 25% de conversión.

#### **NTBA:** acción del LI como catalizador

La reacción de aminólisis de PNFAc  $-2 \times 10^{-4}$  M- y pirrolidina (Pyrr) actuando como nucleófilo, a concentración constante de  $10^{-3}$  M en AcN, fue monitoreada a escala microscópica. La [LI] sufrió variación en el rango de 0.1-0.3 M, de manera de determinar la mínima concentración necesaria para catalizar la reacción.



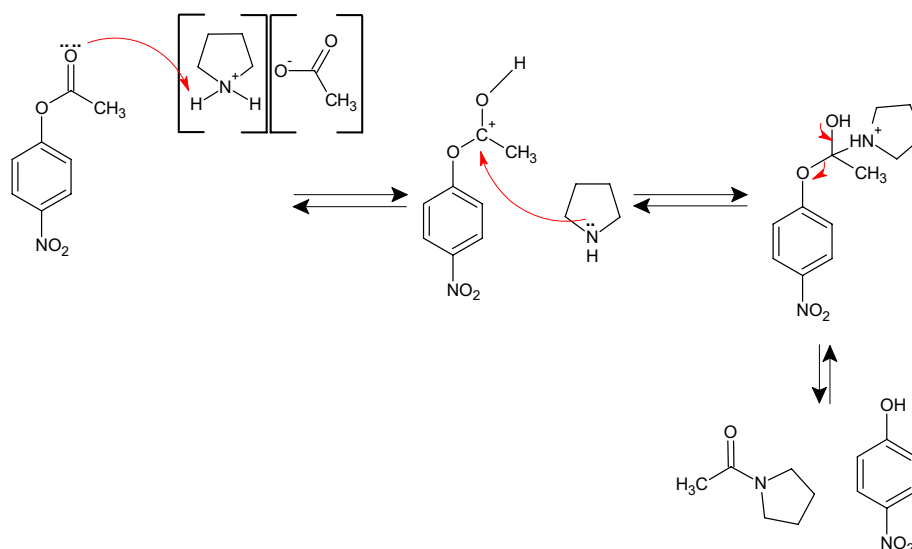
En la **Figura 75** se presentan los espectros obtenidos para esta experiencia. Puede observarse la aparición de un hombro a ~ 420 nm debido a la presencia del producto de la reacción PNF en forma de base conjugada. Esto indicaría que la amina agregada o aquella liberada a partir del LI, una vez que cede el protón en el proceso catalítico, puede actuar como base en un equilibrio posterior deprotonando el PNF.



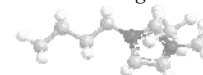
**Figura 75.** a) Espectros de reacción para diferentes [NTBA].

También puede observarse que para una [LI] de 0.1 M de NTBA se nota una menor Abs del producto.

A partir de los resultados obtenidos puede proponerse el mecanismo detallado en el **Esquema 14**, donde se indica la participación de LIP como catalizador y nucleófilo en la reacción de aminólisis entre PNFAC y AcOpyrr.

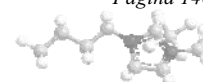


**Esquema 14.** Mecanismo de la reacción de aminólisis entre PNFAC y AcOpyrr.

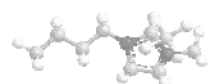


En el marco de esta tesis se realizaron una serie de tareas que a continuación se detallan:

- ✓ Se sintetizaron dieciséis LIs, ocho de ellos de base imidazólica y los restantes de base alquilamónica. Los mismos fueron purificados con calidad espectroscópica.
- ✓ El aumento de la sustitución en el nitrógeno de la serie correspondiente a los LIs alquilamónicos permitió diseñar en principio LIs próticos con potenciales propiedades ácidas.
- ✓ La variación sistemática de la longitud de la cadena alquílica en la serie correspondiente a los LIs imidazólicos permitió diseñar sales orgánicas con propiedades anfífilas.
- ✓ En ambas series de LIs estudiados se varió el contraión, en principio para analizar su efecto sobre las propiedades microscópicas priorizadas en el diseño.
- ✓ Las propiedades de estos LIs fueron determinadas a partir de la respuesta obtenida a través del uso de microsensores de polaridad.
- ✓ Fue analizada la influencia del solvente molecular sobre las propiedades microscópicas moleculares. Se utilizaron las escalas de polaridad  $E_T(30)$  y de KAT con el objeto de discutir la extensión de su uso en estos “nuevos materiales iónicos”.
- ✓ Fueron aplicadas diferentes herramientas con el fin de comprobar determinados comportamientos específicos de los LIs, como por ejemplo la caracterización química a través de sondas solvatocrómicas, estudios cinéticos y de reactividad, mediante la utilización de diferentes técnicas como espectroscopía UV-Vis, RMN y conductividad entre otras.



# CAPÍTULO VI





## CAPÍTULO VI

### CONCLUSIONES GENERALES.

✓ Fue utilizado el LI como aditivo del solvente molecular y fue analizada su influencia sobre las propiedades microscópicas y la acidez.

✓ En general, las propiedades de los LIs dependen principalmente de su carácter como par iónico y de las características del complejo intersolvente formado en las mezclas binarias con solventes orgánicos moleculares.

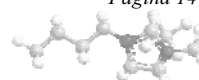
✓ A partir del análisis de la respuesta obtenida a través de los parámetros solvatocrómicos en las mezclas binarias con LIs fue posible predecir las propiedades microscópicas de los LIs en estado sólido a Temperatura ambiente.

✓ El uso de LIs como “aditivos” al solvente molecular permite modificar y / o controlar las propiedades del solvente iónico, diseñando LIs con propiedades básicas o ácidas. El papel del solvente resulta ser preponderante en el equilibrio químico. De hecho, el valor de  $pK_a^{LI}$  dependerá del medio y ofrecerá información acerca de la viabilidad relativa del protón para interactuar con un dado soluto. Por lo tanto, parece razonable predecir la fuerza de interacción enlace hidrógeno entre cationes y aniones y, en última instancia, el tipo de red iónica que forman.

✓ Las propiedades en las mezclas formadas por  $[C_4mim][X]$  fueron puestas de manifiesto sobre el sistema reactivo: hidrólisis de CMBS. Se observó una menor inhibición con los LIs que contienen  $Cl^-$  y  $Br^-$  como contraiones con respecto a  $[C_4mim][BF_4^-]$ . Esto podría estar relacionado con la posible participación de estos iones como nucleófilos, la cual será dependiente del link catión-anión que define la disponibilidad del contraión. Además, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las RLEL, el aumento en la capacidad AEH del complejo en el sistema ( $W + [C_4mim][Br^-]$ ) puede producir un aumento en la actividad del agua y como consecuencia la desaceleración observada. Otra observación importante es que para la misma concentración de LI el gran número de agregados presentes en el sistema con contraión  $BF_4^-$  podría derivar en una solubilidad relativa diferente a la del sistema con anión  $Br^-$ .

✓ En el diseño de LIs con características surfactantes la selección del contraión es crucial para que el sistema pueda organizarse en micelas. Esta preponderancia del anión resulta dependiente del link catión-anión y disminuye con el aumento de la cadena alquílica. Con contraión  $BF_4^-$  no pudo asegurarse la formación de micelas para los cationes  $[C_{8-10}mim]^+$ .

✓ En los sistemas micelares la sonda IA exhibió elevados corrimientos solvatocrómicos, pudiendo aplicar el método de deconvolución de las curvas de Kubista y así obtener medidas cuantitativas de la polaridad micelar, resultando algo más polares que los surfactantes tradicionales. Adicionalmente fue posible determinar la CMC por medio de



diferentes técnicas, observando un muy buen acuerdo con los datos publicados.

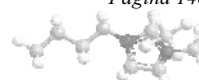
✓ Haciendo uso de la capacidad de agregación de los LIs Imidazólicos en agua, fue estudiado el proceso cinético modelo de la reacción de hidrólisis del cloruro de *p*-metoxibencensulfonilo, fue aplicado el modelo de pseudofase y se analizó la catálisis micelar sobre el proceso reactivo. En todos los sistemas pudo observarse un comportamiento similar a los surfactantes tradicionales, observando una disminución en los valores de  $k_{obs}$  con respecto al valor del agua. Esta inhibición fue menor para nuestros surfactantes iónicos diseñados.

✓ Para los sistemas micelares todas las constantes de reacción resultaron del mismo orden, indicando que la reacción se desarrolla en la interfase micelar. Sin embargo, se percibe una sutil disminución en los valores de  $k_{obs}^{[L]>CMC}$ , coincidente con el incremento observado en los valores de  $K_s^m$  al aumentar el número de carbonos en la cadena alquílica sustituyente. A través del análisis de los coeficientes de correlación obtenidos en las RLEL puede observarse un mayor peso de la polaridad del sistema sobre el proceso químico para los sistemas  $[C_{8-10}mim][Br]$ .

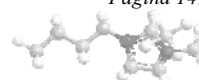
✓ Con respecto a los LIPs de base amónica seleccionados, fue posible determinar la acidez como su propiedad microscópica más relevante. Al igual que lo observado para LIs Imidazólicos, esta propiedad está influenciada por el cambio de contraión y por el solvente molecular utilizado. La acidez se puso de manifiesto en la reacción de aminólisis de *p*-nitrofenilacetato.

✓ En el estudio del sistema reactivo anterior, fue confirmada la participación dual de estos LIPs como catalizadores ácidos de Brönsted y como nucleófilos generados *in-situ*. En esta situación los mejores resultados se observaron con los LIs NEA, Npyrr y AcOpyrr. Se obtuvieron rendimientos aceptables para una reacción de equilibrio, lo cual conduce a proponer una nueva alternativa sintética simple que podría reemplazar a los métodos tradicionales.

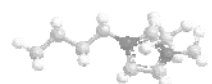
✓ Teniendo en cuenta que los valores de pKa de AcOpyrr y Npyrr en MeOH y AcN son cercanos, es posible analizar el efecto del anión en la reacción de aminólisis observándose un mayor rendimiento en un menor tiempo de reacción cuando el contraión es  $AcO^-$ .



*Finalmente, resulta necesario sentar las bases para el diseño de estos LIs, los que terminan siendo llamados “nuevos materiales iónicos”. La pregunta es: las propiedades de estos materiales condicionan al diseño? o la aplicación posterior, o ambas lo hacen?. Por el momento, en este estado del arte, la selección debe ser cuidadosa y dependerá del grado y tipo de participación buscada, teniendo en cuenta “la tarea específica” que realizarán sobre un sistema en particular, sin olvidar que sus propiedades pueden ser moduladas trabajando con mezclas binarias con solventes moleculares, obteniendo así sistemas más ácidos o básicos, además del ahorro de LI puro.*



## **CAPÍTULO VII**



## CAPÍTULO VII

### REACTIVOS Y MATERIALES.

#### VII.I. Solventes

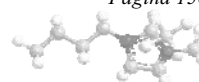
Solventes orgánicos moleculares: En todos los casos los solventes fueron purificados y anhidrizados siguiendo técnicas conocidas.<sup>156</sup> Una vez purificados fueron almacenados sobre tamices moleculares 4° A (3° A para el metanol).

- ✓ Acetonitrilo (AcN): Cicarelli. P. A. (A. C. S.) 99.5% - Emsure Merck. P. A. 99.9%.
- ✓ Dimetilsulfóxido (DMSO): Merck  $\geq$  99%.
- ✓ Metanol (MeOH): Anedra. R. A. (A. C. S.) 100% - Emsure Merck. Pro análisis 99.9%.
- ✓ Agua (W): doblemente destilada seguida de filtración con un filtro de 0.45  $\mu$ m.
- ✓ Acetato de Etilo (AcOEt): Anedra. R. A. (A. C. S.) 99.9%.
- ✓ Ciclohexanol: Merck 99%.
- ✓ Cloroformo (CHCl<sub>3</sub>): Cicarelli. P. A. (A. C. S.) 99.8%
- ✓ Diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): Anedra. R. A. (A. C. S.) 100%
- ✓ Etanol (EtOH): Merck  $\geq$  99%.
- ✓ Éter Etílico: Dorwil. P. A. (A. C. S.) 99%.
- ✓ Etoxi-etanol (EtOEtOH): Merck  $\geq$  99%.
- ✓ 1-Propanol: Merck  $\geq$  99%.
- ✓ 2-Propanol: Merck  $\geq$  99%.
- ✓ Tolueno: Cicarelli. R. Q. 98%.

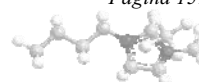
Las mezclas binarias de solventes fueron preparadas previamente a su empleo por pesada en porciones apropiadas para obtener las mezclas de solventes en las diferentes composiciones. Las mismas fueron mantenidas en condiciones anhidras. Estos sistemas fueron explorados variando sistemáticamente su composición en fracción molar.

#### VII.II. Reactivos.

- ✓ Ácido acético glacial (CH<sub>3</sub>COOH): Anedra. R. A. 99.7%.
- ✓ Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>): Cicarelli. P. A. (A. C. S.) 68.0 – 70 %.
- ✓ Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): Anedra 97.6% (P/P).
- ✓ 1-Bromobutano: Sigma Aldrich > 99%.
- ✓ 1-Bromooctano: Sigma Aldrich > 99%.



- ✓ 1-Bromodecano: Sigma Aldrich > 98%.
- ✓ 1-Bromododecano: Fluka  $\geq$  95% (G. C.).
- ✓ Bromuro de cetiltrimetilamonio (BTTA): CICARELLI. Purificado por recristalización en acetona / metanol.
- ✓ Celite: Sintorgan. R. A.
- ✓ 1-Clorobutano: Sigma Aldrich 99.5%.
- ✓ Cloruro de p-metoxibencensulfonilo (CMBS): Aldrich 99%. Preparado en el medio de reacción a una concentración de  $10^{-4}$  M (< 1%(v/v) de AcN).
- ✓ Dietilamina: Merck 99%.
- ✓ Dodecil sulfado de sodio (DSS): Aldrich 98%. Purificado por recristalización en EtOH.
- ✓ Etilamina: Aldrich 66.0 – 72 % en agua.
- ✓ Hexafluorofosfato de Potasio ( $KPF_6$ ): Sigma Aldrich 98%.
- ✓ Hidróxido de sodio (NaOH): Cicarelli. P. A. (A. C. S.) 97%.
- ✓ Indicador 2,6-difenil-4- (2,4,6-trifenil-N-1-piridinio)-fenolato (betaína de Dimroth-Reichardt, indicador I): Aldrich 95%. Las soluciones fueron preparadas en cubetas a una concentración de  $2 \times 10^{-4}$  M.
- ✓ Indicador 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-N-1-piridinio)-fenolato (IA): Fue preparado según el procedimiento descrito en la literatura.<sup>96</sup> Las soluciones de indicador se prepararon a una concentración en el rango de  $4 \times 10^{-4}$  a  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> en agua (< 1% (v/v) de AcN).
- ✓ Los Indicadores de *N,N*-dietil-*p*-nitroanilina (II) y 4-nitroanisol (III) fueron de origen comercial -Aldrich- (99 y 97%, respectivamente). Por su parte, las sondas *N,N*-dibutil-*p*-nitroanilina (IIA) y 4-butoxinitrobenzoceno (IIIA) se sintetizaron según el procedimiento descrito en la literatura,<sup>128,157</sup> y el indicador  $\beta$ -caroteno (VI) -Merck para uso bioquímico- se cristalizó a partir de benceno y metanol. Las soluciones de estos indicadores fueron preparadas a una concentración  $5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.
- ✓ *N*-metilimidazol: Sigma Aldrich > 99%.
- ✓ *p*-nitrofenilacetato (PNFAc): Sigma Aldrich > 99%.
- ✓ Pirrolidina: Sigma Aldrich 99%.
- ✓ Sílica Gel 60 (0.063 – 0.20 mm) Merck.
- ✓ Sulfato de Magnesio ( $MgSO_4$ ): Cicarelli. P. A.
- ✓ Sulfato de sodio ( $Na_2SO_4$ ): Cicarelli 99 %.
- ✓ Tetrafluoroborato de Sodio ( $NaBF_4$ ): Sigma Aldrich 98%.
- ✓ Tributilamina: Sigma Aldrich  $\geq$  98.5%.



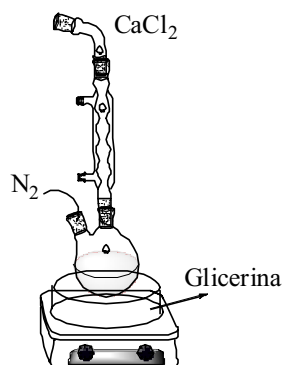
### VII.III. Síntesis de LIs.

#### VII.III.1. LIs de Base Imidazólica.

Los LIs imidazólicos fueron preparados de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura.<sup>49b,106b,131,158</sup> La síntesis general implica dos etapas.

*Primera etapa: Reacción de Cuaternización (alquilación).*

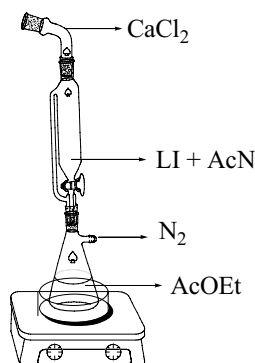
La reacción se llevó a cabo en cantidades equimolares de los reactivos *N*-metilimidazol y el halogenuro de alquilo correspondiente en el solvente molecular. Seleccionados los reactivos se mantuvieron a reflujo, en atmósfera inerte de nitrógeno (N<sub>2</sub>), durante 48 hs a 80-85°C (**Figura 76**).



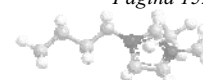
**Figura 76.** Equipo de reflujo en atmósfera de N<sub>2</sub>.

*Segunda etapa: Purificación del LI.*

El solvente del crudo de reacción fue evaporado y se purificó el producto por recristalización en una mezcla de AcN – AcOEt (1:2) (**Figura 77**). Primero se solubiliza el LI en AcN y a continuación fue agregado lentamente por cánula sobre el AcOEt.



**Figura 77.** Equipo de recristalización



Se completó la cristalización a  $-20^{\circ}\text{C}$  durante 2 hs., y se eliminó el solvente en un evaporador rotatorio.

Si fuera necesario un mayor grado de pureza, el sólido se disuelve, se agrega carbón activado y  $\text{MgSO}_4$ , manteniendo la mezcla agitada por 24 hs. A continuación se filtra al vacío en un lecho de celite y se elimina nuevamente el solvente usando un evaporador rotatorio. Luego se mantiene en bomba de ultravacío por 48 hs.

✓  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}]$ : 0.30 moles de *N*-metilimidazol, 0.34 moles de 1-bromobutano y 20 ml de AcN.

✓  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$ : 0.3 moles ml de *N*-metilimidazol, 0.34 moles de 1-clorobutano y 40 ml de AcN.

✓  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Br}]$ : 0.11 moles de *N*-metilimidazol, 0.13 Br-octano y 11 ml de tolueno.

✓  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Br}]$ : 0.10 moles de *N*-metilimidazol, 0.11 moles de 1-bromodecano y 11 ml de tolueno.

✓  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Br}]$ : 0.12 moles de *N*-metilimidazol, 0.13 moles de 1-bromododecano y 11 ml de Tolueno.

#### *Reacción de Metatesis.*

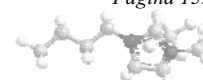
Se llevo a cabo la reacción de intercambio iónico durante 2 hs., combinando  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$  o  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}]$ , la sal correspondiente conteniendo el anión a ser intercambiado y agua como solvente. Se disolvió el LI en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se lavó con agua, para luego eliminar el solvente en evaporador rotatorio. Se purifico el LI con carbón activado y  $\text{MgSO}_4$  agitando la mezcla por 24 hs. A continuación, se filtró en un lecho de celite y se evaporó el solvente.

✓  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ : 0.3 moles de  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$ , 0.32 moles de  $\text{KPF}_6$  y 70 ml de agua.

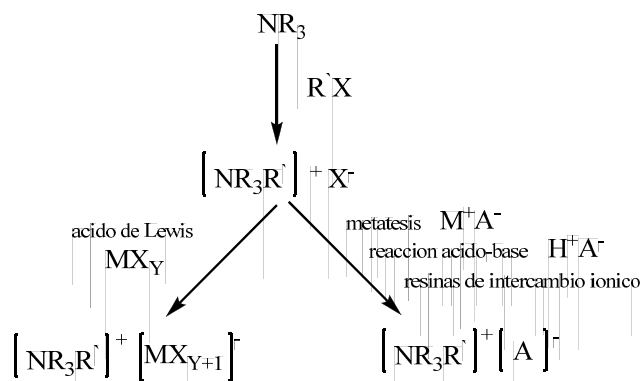
✓  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ : 0.3 moles de  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$ , 0.32 moles de  $\text{NaBF}_4$  y 130 ml de agua.

#### **VII.III.2. LIs de Base Alquilamonio.**

Los LIs de base alquilamónica: nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) y acetatos ( $\text{AcO}^-$ ) de etilamonio (EA), dietilamonio (DE), tributilamonio (TBA) y pirrolidonio (pyrr), fueron preparados de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura,<sup>72a,106b,159</sup> a través de la protonación directa de la amina correspondiente con un ácido fuerte. Los productos secundarios resultan fácilmente removidos (reacción de cuaternización). En la **Figura 78** se muestra el esquema general de reacción.







**Figura 78.** Esquema general de síntesis de LIs alquilamonios

Las aminas utilizadas -dietilamina, tributilamina y pirrolidina- fueron purificadas previamente por destilación fraccionada sobre  $\text{H}_4\text{LiAl}$ .<sup>156b</sup>

Como ejemplo se detalla a continuación la síntesis general de los nitratos y acetatos de alquilamonio:

En un balón provisto de agitación se agregaron 0.2 moles de la amina adicionando gota a gota 0.2 moles de ácido a través de una cánula de agregado, manteniendo el sistema a baja temperatura (**Figura 76**). Se eliminó el exceso de amina y el agua producida durante la reacción en evaporador rotatorio.

En la etapa de purificación se colocó el LI sintetizado en un balón con carbón activado,  $\text{MgSO}_4$  y agitación por 24 hs. Luego se filtró en un lecho de celite. Se llevó a evaporador rotatorio y posteriormente a bomba de vacío por 48 hs.

✓ *NEA*: 0.2 moles de etilamina (68.5%) y 0.2 moles de  $\text{HNO}_3$  (70 %). En la purificación se utilizó como solvente AcN.

✓ *NDEA*: 0.2 moles de dietilamina y 0.2 moles de  $\text{HNO}_3$  (70%). En la purificación se utilizó como solvente AcN.

✓ *NTBA*: 0.1 moles de tributilamina y 0.1 moles de  $\text{HNO}_3$  (70%). En la etapa de purificación se utilizó diclorometano como solvente.

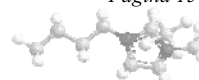
✓ *Npyrr*: 0.2 moles de pirrolidina y 0.2 moles de  $\text{HNO}_3$  (70%). En la etapa de purificación se utilizó diclorometano como solvente.

✓ *AcOEA*: 0.2 moles de etilamina (66% m/m) y 0.2 moles de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . En la purificación se utilizó como solvente AcN.

✓ *AcODEA*: 0.2 moles de dietilamina en 20 ml de éter etílico y 0.2 moles de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Luego se evaporó el solvente.

✓ *AcOTBA*: 0.2 moles de tributilamina en 20 ml de éter etílico y 0.2 moles de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Luego se evaporó el solvente.

✓ *AcOpyrr*: 0.2 moles de pirrolidina en 20 ml de éter etílico y 0.2 moles de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Se separaron las fases y luego se evaporó el solvente.



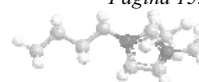
#### **VII.IV. Síntesis de N-Acpyrr Patrón.**

En un reactor (**Figura 77**) se colocaron 0.04 moles de pirrolidina disueltos en 5 ml de cloroformo. A continuación se adicionaron desde una cánula 0.04 moles de anhídrido acético disueltos en la misma cantidad de cloroformo. Finalizado el agregado se dejó reaccionar durante unos minutos y luego se evaporó el solvente. El producto fue separado y purificado por destilación al vacío.

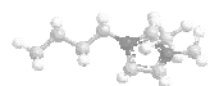
#### **VII.V. Síntesis de AcOMe.**

Se siguió el procedimiento aconsejado para una esterificación de Fischer con las siguientes cantidades: 0.05 moles de ácido acético, 0.05 moles de MeOH, 10 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> /MeOH 10% v/v y 7gr de sulfato de sodio.

Los reactivos se mantuvieron en reflujo por 48 hs (**Figura 76**). El producto se separó y purificó por destilación fraccionada a presión atmosférica.



## **Anexo**



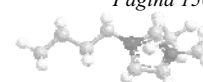
**ANEXO**

Tabla A1. Parámetros solvatocrómicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  para los sistemas (EtOH/1-PrOH/2-PrOH/EtOEtOH+[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]) a 25 °C.

Parámetro	$x_{LI}$								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
(EtOH+[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ])									
$E_T^N$	0.782	0.798	0.795	0.793	0.782	0.773	0.759	0.722	0.692
$\pi^*$	0.870	0.945	0.994	1.020	1.018	1.030	1.026	1.040	1.027
$\beta$	0.611	0.533	0.468	0.448	0.440	0.429	0.423	0.393	0.379
$\alpha$	0.930	0.907	0.87	0.839	0.77	0.744	0.72	0.700	0.660
(1-PrOH+[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ])									
$E_T^N$						0.776	0.777	0.767	0.776
$\pi^*$						0.999	1.011	1.019	1.023
$\beta$						0.463	0.475	0.441	0.462
$\alpha$						0.807	0.797	0.773	0.786
(2-PrOH+[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ])									
$E_T^N$						0.749	0.762	0.757	0.759
$\pi^*$						1.000	0.965	1.019	1.016
$\beta$						0.487	0.501	0.466	0.419
$\alpha$						0.741	0.800	0.745	0.760
(EtOEtOH+[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ])									
$E_T^N$	0.718	0.734	0.737	0.746	0.742	0.740	0.731	0.718	0.703
$\pi^*$	0.825	0.886	0.948	0.984	1.010	1.030	1.038	1.050	1.055
$\beta$	0.634	0.599	0.571	0.512	0.450	0.436	0.420	0.400	0.471
$\alpha$	0.810	0.795	0.749	0.737	0.723	0.700	0.677	0.656	0.641

Tabla A2. Parámetros solvatocrómicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  para los sistemas (EtOH/1-PrOH/2-PrOH/EtOEtOH+[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]) a 25 °C.

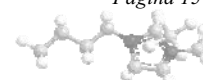
Parámetro	$x_{LI}$								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9



(EtOH+[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ])									
$E_T^N$									
	0.757	0.751	0.720	0.700					
$\pi^*$	1.011	1.016	1.030	1.037					
$\beta$	0.320	0.341	0.290	0.260					
$\alpha$	0.774	0.754	0.700	0.650					
(1-PrOH+[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ])									
$E_T^N$									
		0.741	0.730	0.716					
$\pi^*$		1.020	1.020	1.020					
$\beta$		0.324	0.274	0.288					
$\alpha$		0.730	0.725	0.682					
(2-PrOH+[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ])									
$E_T^N$									
		0.715	0.715	0.706					
$\pi^*$		1.017	1.006	1.016					
$\beta$		0.336	0.349	0.271					
$\alpha$		0.671	0.667	0.661					
(EtOEtOH+[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ])									
$E_T^N$	0.721	0.730	0.737	0.750	0.746	0.742	0.733	0.728	0.709
$\pi^*$	0.852	0.906	0.963	1.006	1.039	1.035	1.048	1.040	1.022
$\beta$	0.572	0.484	0.401	0.396	0.315	0.268	0.226	0.211	0.308
$\alpha$	0.801	0.793	0.761	0.742	0.725	0.715	0.700	0.673	0.659

Tabla A3. Parámetros solvatocrómicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  para los sistemas (MeOH/EtOH/1-PrOH/2-PrOH/EtOEtOH+[C<sub>4</sub>mim][Cl]) a 25 °C.

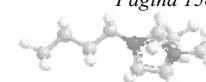
Parámetro	$X_{LI}$								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
(MeOH+[C <sub>4</sub> mim][Cl])									
$E_T^N$	0.769	0.739	0.708	0.686	0.669	0.630	0.625	0.611	0.606
$\pi^*$	0.993	0.970	0.997	1.070	1.125	1.130	1.173	1.140	1.111
$\beta$	0.740	0.810	0.879	0.917	0.946	0.920	0.908	0.897	0.888
$\alpha$	0.840	0.724	0.596	0.493	0.381	0.325	0.248	0.266	0.261



(EtOH+[C <sub>4</sub> mim][Cl])									
$E_T^N$	0.726	0.717	0.696	0.679	0.663	0.651	0.613	0.616	0.610
$\pi^*$	0.900	0.945	0.954	1.020	1.018	1.070	1.094	1.085	1.073
$\beta$	0.810	0.843	0.846	0.928	0.987	1.000	0.975	1.010	1.033
$\alpha$	0.743	0.689	0.613	0.548	0.460	0.374	0.280	0.273	0.285
(1-PrOH+[C <sub>4</sub> mim][Cl])									
$E_T^N$	0.706	0.718	0.698	0.682	0.663	0.649	0.623		
$\pi^*$	0.816	0.894	0.941	0.980	1.001	1.030	1.042		
$\beta$	0.834	0.845	0.850	0.885	0.915	0.918	0.924		
$\alpha$	0.760	0.706	0.627	0.569	0.484	0.429	0.357		
(2-PrOH+[C <sub>4</sub> mim][Cl])									
$E_T^N$	0.668	0.675	0.669	0.654	0.642	0.630	0.608		
$\pi^*$	0.791	0.880	0.919	0.980	1.004	1.030	1.033		
$\beta$	0.875	0.886	0.886	0.883	0.887	0.916	0.980		
$\alpha$	0.692	0.637	0.576	0.512	0.439	0.396	0.324		
(EtOEtOH+[C <sub>4</sub> mim][Cl])									
$E_T^N$	0.688	0.681	0.673	0.656	0.637	0.625	0.617	0.608	0.595
$\pi^*$	0.794	0.873	0.921	0.951	0.992	1.040	1.024	1.080	1.097
$\beta$	0.819	0.841	0.823	0.875	0.908	0.923	0.921	0.920	0.912
$\alpha$	0.743	0.681	0.593	0.512	0.442	0.392	0.345	0.299	0.248

Tabla A4. Parámetros solvatocrómicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  para los sistemas (MeOH/EtOH/1-PrOH/2-PrOH/EtOEtOH+[C<sub>4</sub>mim][Br]) a 25 °C.

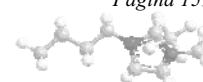
Parameter	$x_L$								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
(MeOH+[C <sub>4</sub> mim][Br])									
$E_T^N$	0.786	0.774	0.740	0.712	0.689				
$\pi^*$	0.948	1.001	1.027	1.060	1.073				
$\beta$	0.571	0.588	0.607	0.670	0.723				
$\alpha$	0.860	0.771	0.680	0.608	0.507				



(EtOH+[C <sub>4</sub> mim][Br])							
$E_T^N$	0.746	0.741	0.719	0.722	0.711		
$\pi^*$	0.888	0.964	1.027	1.030	1.028		
$\beta$	0.639	0.586	0.524	0.546	0.556		
$\alpha$	0.814	0.752	0.658	0.640	0.621		
(1-PrOH+[C <sub>4</sub> mim][Br])							
$E_T^N$	0.711	0.718	0.714	0.701	0.690		
$\pi^*$	0.819	0.901	0.913	0.984	1.032		
$\beta$	0.734	0.744	0.735	0.758	0.766		
$\alpha$	0.784	0.752	0.704	0.631	0.541		
(2-PrOH+[C <sub>4</sub> mim][Br])							
$E_T^N$	0.686	0.670	0.692	0.680	0.683		
$\pi^*$	0.826	0.890	0.925	0.967	1.033		
$\beta$	0.783	0.810	0.800	0.740	0.649		
$\alpha$	0.714	0.673	0.626	0.592	0.542		
(EtOEtOH+[C <sub>4</sub> mim][Br])							
$E_T^N$	0.696	0.700	0.696	0.687	0.681	0.667	0.657
$\pi^*$	0.798	0.886	0.952	0.980	1.025	1.036	1.073
$\beta$	0.790	0.796	0.776	0.777	0.777	0.780	0.771
$\alpha$	0.761	0.700	0.633	0.603	0.524	0.490	0.428

Tabla A5. Resultados de las correlaciones del parámetro solvatocrómico  $\pi^*$  vs la composición en los sistemas binarios de solventes.

Sistema binario de solventes	n	$R^2$	$\sigma$	MPD
$\pi^*$				
MeOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]	11	0.9938	0.0153	0.1220
MeOH + [bmim][PF <sub>6</sub> ]	11	0.9863	0.0232	0.1478
MeOH + [bmim][Cl]	10	0.9820	0.0302	0.1568
MeOH + [bmim][Br]	6	0.9999	0.0025	0.0068
EtOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]	11	0.9972	0.0106	0.0741



EtOH + [bmim][Cl]	10	0.9932	0.0176	0.1226
EtOH + [bmim][Br]	6	0.9982	0.0117	0.0482
POH + [bmim][Cl]	8	0.9990	0.0069	0.0415
POH + [bmim][Br]	6	0.9987	0.0086	-0.0041
2-POH + [bmim][Cl]	8	0.9986	0.0087	0.0651
2-POH + [bmim][Br]	6	0.9998	0.0039	0.0157
EtOEtOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]	11	0.9977	0.0057	0.0493
EtOEtOH + [bmim][PF <sub>6</sub> ]	11	0.9961	0.0083	0.0455
EtOEtOH + [bmim][Cl]	10	0.9872	0.0108	0.0263
EtOEtOH + [bmim][Br]	8	0.9984	0.0053	-0.0112

Tabla A6. Resultados de las correlaciones del parámetro solvatocrómico  $\beta$  vs la composición en los sistemas binarios de solventes.

Sistema binario de solventes	n	$R^2$	$\sigma$	MPD
$\beta$				
MeOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]	11	0.9912	0.0077	-0.1350
MeOH + [bmim][PF <sub>6</sub> ]	11	0.9977	0.0089	-0.0885
MeOH + [bmim][Cl]	10	0.9975	0.0054	0.0308
MeOH + [bmim][Br]	6	0.9738	0.0099	-0.2393
EtOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]	11	0.9986	0.0038	-0.0145
EtOH + [bmim][Br]	6	0.9926	0.0098	0.0147
POH + [bmim][Cl]	8	0.9798	0.0056	-0.0859
POH + [bmim][Br]	6	0.9871	0.0120	-0.0390
2-POH + [bmim][Cl]	8	0.9914	0.0423	1.6648
2-POH + [bmim][Br]	6	0.9974	0.0022	-0.0090
EtOEtOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]	11	0.9548	0.0135	0.0201
EtOEtOH + [bmim][PF <sub>6</sub> ]	11	0.9614	0.0234	-0.5449
EtOEtOH + [bmim][Cl]	10	0.9806	0.0116	0.2249
EtOEtOH + [bmim][Br]	8	0,9955	0.0024	0.0053

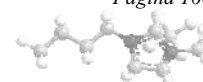


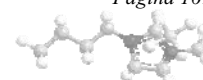


Tabla A7. Resultados de las correlaciones del parámetro solvatocrómico  $\alpha$  vs la composición de los LIs Imidazólicos en los sistemas binarios de solventes.

Sistema binario de solventes	n	$R^2$	$\sigma$	MPD
$\alpha$				
MeOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]	11	0.9816	0.0077	0.0757
MeOH + [bmim][PF <sub>6</sub> ]	11	0.9943	0.0078	-0.1157
MeOH + [bmim][Cl]	10	0.9971	0.0089	-0.1150
MeOH + [bmim][Br]	6	0.9992	0.0041	0.0009
EtOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]	11	0.9771	0.0080	-0.0265
EtOH + [bmim][Cl]	10	0.9932	0.0083	0.0010
POH + [bmim][Cl]	8	0.9956	0.0058	-0.0322
POH + [bmim][Br]	6	0.9999	0.0001	-0.0002
2-POH + [bmim][Cl]	8	0.9948	0.0056	-0.0370
2-POH + [bmim][Br]	6	0.9961	0.0041	-0.0583
EtOEtOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]	11	0.9781	0.0082	0.0660
EtOEtOH + [bmim][PF <sub>6</sub> ]	11	0.9927	0.0050	0.0481
EtOEtOH + [bmim][Cl]	10	0.9975	0.0022	-0.0581
EtOEtOH + [bmim][Br]	8	0.9609	0.0099	-0.0382

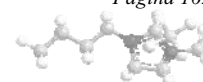
Tabla A8. Coeficientes de Redlich-Kister, desviación estándar de la estimada (SE) y los coeficientes de correlación  $R^2$  para los parámetros solvatocrómicos SP correspondientes a las mezclas binarias (solvente molecular prótico + LI) a 25°C.

SP	$A_0 (\sigma_0)$	$A_1 (\sigma_1)$	$A_2 (\sigma_2)$	$A_3 (\sigma_3)$	SE	$R^2$
$E_T^N$			MeOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]			
	0.3204(±0.0197)	-	0.8633(±0.0908)	-	0.0086	0.9909
			MeOH + [bmim][PF <sub>6</sub> ]			
	0.4552(±0.0088)	-0.0768(±0.0348)	0.5156(±0.0409)	0.1754(±0.0905)	0.0039	0.9989
		MeOH + [bmim][Cl]				
	0.0958(±0.0156)	-0.1955(±0.0312)	0.1628(±0.0719)	-	0.0068	0.9216
			MeOH + [bmim][Br]			
	0.1404(±0.0061)	0.1385(±0.0445)	0.6270(±0.0648)	-	0.0016	0.9979

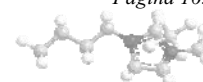


	EtOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]				
0.4784(±0.0106)	-0.1313(±0.0415)	0.4589(±0.0487)	0.8883(±0.1082)	0.0046	0.9987
	EtOH + [bmim][Cl]				
0.1028(±0.0210)	-0.2687(±0.0826)	0.3212(±0.0969)	0.4494(±0.2152)	0.0092	0.9711
	EtOH + [bmim][Br]				
0.1383(±0.0144)	-	-	1.5707(±0.1081)	0.0056	0.9932
	POH + [bmim][Cl]				
0.1785(±0.0049)	-0.3162(±0.0183)	0.1147(±0.0471)	0.9425(±0.0847)	0.0017	0.9996
	POH + [bmim][Br]				
0.1493(±0.0123)	-0.3308(±0.0610)	-	1.0095(±0.1219)	0.0033	0.9987
	2-POH + [bmim][Cl]				
0.2203(±0.0053)	-0.2643(±0.0269)	-	1.1350(±0.0824)	0.0028	0.9989
	2-POH + [bmim][Br]				
0.2473(±0.0324)	-	-	1.5760(±0.2431)	0.0125	0.9807
	EtOEtOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]				
0.3775(±0.0128)	-0.0999(±0.0502)	0.4329(±0.0589)	0.4188(±0.1307)	0.0056	0.9969
	EtOEtOH + [bmim][PF <sub>6</sub> ]				
0.3861(±0.0184)	-	0.4697(±0.0847)	0.5506(±0.0956)	0.0080	0.9930
	EtOEtOH + [bmim][Cl]				
0.1196(±0.0102)	-0.1939(±0.0402)	0.3560(±0.0471)	0.4217(±0.1046)	0.0045	0.9928
	EtOEtOH + [bmim][Br]				
0.1685(±0.0065)	-0.1911(±0.0326)	-	0.8816(±0.0996)	0.0034	0.9971
	MeOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]				
0.7845(±0.0440)	-0.5517(±0.1727)	1.3591(±0.2026)	1.9144(±0.4497)	0.0191	0.9938
	MeOH + [bmim][PF <sub>6</sub> ]				
0.7494(±0.0627)	-	1.5513(±0.2888)	3.6676(±0.3260)	0.0273	0.9863
	MeOH + [bmim][Cl]				
0.9575(±0.0829)	-	1.2877(±0.3819)	2.6519(±0.4312)	0.0361	0.9820
	MeOH + [bmim][Br]				
0.9437(±0.0178)	-1.6177(±0.2599)	4.8362(±0.9257)	8.1606(±0.8379)	0.0045	0.9999

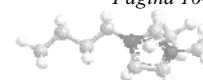
$\pi^*$



		EtOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]				
0.8858(±0.0305)	-0.7591(±0.1197)	1.0949(±0.1403)	-	1.3437(±0.3115)	0.0133	0.9972
		EtOH + [bmim][Cl]				
0.8673(±0.0483)	-	1.4470(±0.2223)	-	2.7087(±0.2510)	0.0210	0.9932
		EtOH + [bmim][Br]				
0.9926(±0.0621)	-0.9958(±0.3069)	-	-	2.7176(±0.6133)	0.0166	0.9982
		POH + [bmim][Cl]				
0.8961(±0.0272)	-0.3298(±0.1021)	0.6170(±0.2632)	-	2.0536(±0.4739)	0.0098	0.9990
		POH + [bmim][Br]				
1.0121(±0.0269)	-	-	-	3.3237(±0.2025)	0.0104	0.9987
		2-POH + [bmim][Cl]				
1.0280(±0.0211)	-0.2500(±0.1064)	-	-	3.0168(±0.3252)	0.0110	0.9986
		2-POH + [bmim][Br]				
1.1084(±0.0188)	-	0.8623(±0.3702)	-	5.1516(±0.5080)	0.0056	0.9998
		EtOEtOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]				
0.6080(±0.0165)	-0.2996(±0.0647)	0.3887(±0.0759)	-	0.3479(±0.1685)	0.0072	0.9977
		EtOEtOH + [bmim][PF <sub>6</sub> ]				
0.6925(±0.0240)	-0.2741(±0.0942)	0.2178(±0.1105)	-	0.9618(±0.2453)	0.0104	0.9961
		EtOEtOH + [bmim][Cl]				
0.4433(±0.0297)	-0.3074(±0.0594)	0.4139(±0.1369)	-	-	0.0129	0.9872
		EtOEtOH + [bmim][Br]				
0.6027(±0.0162)	-0.2515(±0.0455)	0.4366(±0.1097)	-	-	0.0067	0.9984
		MeOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]				
$\beta$						
0.2019(±0.0221)	0.1865(±0.0869)	0.9661(±0.1019)	-	1.5190(±0.2262)	0.0096	0.9912
		MeOH + [bmim][PF <sub>6</sub> ]				
1.0062(±0.0240)	0.5768(±0.0480)	0.2781(±0.1106)	-	-	0.0104	0.9977
		MeOH + [bmim][Cl]				
0.6376(±0.0161)	-0.4116(±0.0633)	0.3645(±0.0742)	-	0.3202(±0.1648)	0.0070	0.9975
		MeOH + [bmim][Br]				
0.1550(±0.0410)	1.2482(±0.1182)	-	-	-	0.0122	0.9738



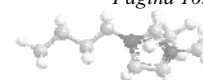
		EtOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]			
0.5055(±0.0110)	0.6077(±0.0432)	0.3977(±0.0507)	0.3248(±0.1125)	0.0048	0.9986
		EtOH + [bmim][Br]			
0.3943(±0.0404)	0.7857(±0.1165)	-	-	0.0120	0.9926
		POH + [bmim][Cl]			
-	0.3311(±0.0425)	0.6677(±0.0811)	-	0.0064	0.9798
		POH + [bmim][Br]			
0.3283(±0.0382)	-	-	2.5935(±0.2873)	0.0148	0.9871
		2-POH + [bmim][Cl]			
0.0942(±0.0074)	0.0730(±0.0278)	1.2674(±0.0716)	0.8795(±0.1290)	0.0027	0.9914
		2-POH + [bmim][Br]			
0.3873(±0.0118)	-1.5854(±0.0583)	-	2.4864(±0.1166)	0.0032	0.9974
		EtOEtOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]			
0.3762(±0.0300)	-0.3513(±0.1527)	0.3591(±0.1791)	1.5884(±0.3975)	0.0169	0.9548
		EtOEtOH + [bmim][PF <sub>6</sub> ]			
0.6460(±0.0448)	-	-	1.2485(±0.3090)	0.0259	0.9614
		EtOEtOH + [bmim][Cl]			
0.3230(±0.0239)	0.2406(±0.1246)	-	0.9829(±0.3245)	0.0138	0.9650
		EtOEtOH + [bmim][Br]			
0.1138(±0.0052)	-	-	1.0223(±0.0472)	0.0027	0.9955
<i>α</i>		MeOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]			
0.1932(±0.0208)	-	0.6132(±0.0960)	0.8964(±0.1084)	0.0091	0.9816
		MeOH + [bmim][PF <sub>6</sub> ]			
0.5704(±0.0150)	-	-	1.2046(±0.1037)	0.0087	0.9943
		MeOH + [bmim][Cl]			
0.9325(±0.0263)	-0.3814(±0.1034)	0.2794(±0.1212)	0.5767(±0.2691)	0.0115	0.9971
		MeOH + [bmim][Br]			
0.9372(±0.0225)	-0.9353(±0.1635)	0.9799(±0.2382)	-	0.0058	0.9992
		EtOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]			
0.1404(±0.0215)	-0.4217(±0.0430)	0.6413(±0.0992)	-	0.0094	0.9771



		EtOH + [bmim][Cl]			
0.4749(±0.0247)	-0.7736(±0.0971)	0.3386(±0.1139)	1.1839(±0.2528)	0.0108	0.9932
		POH + [bmim][Cl]			
0.4248(±0.0178)	-0.4758(±0.0498)	0.3945(±0.1201)	-	0.0073	0.9956
		POH + [bmim][Br]			
0.5978(±0.0011)	-1.2318(±0.0164)	0.3713(±0.0585)	0.8565(±0.0529)	0.0003	0.9999
		2-POH + [bmim][Cl]			
0.3773(±0.0171)	-0.4260(±0.0478)	0.3267(±0.1154)	-	0.0071	0.9948
		2-POH + [bmim][Br]			
0.4161(±0.0168)	-0.2386(±0.0485)	-	-	0.0050	0.9961
		EtOEtOH + [bmim][BF <sub>4</sub> ]			
0.1694(±0.0222)	-	0.5447(±0.1024)	1.2216(±0.1156)	0.0097	0.9781
		EtOEtOH + [bmim][PF <sub>6</sub> ]			
0.2092(±0.0136)	-	0.5994(±0.0625)	0.9266(±0.0706)	0.0059	0.9927
		EtOEtOH + [bmim][Cl]			
0.1366(±0.0065)	-0.2132(±0.0257)	0.5390(±0.0302)	0.9920(±0.0670)	0.0028	0.9975
		EtOEtOH + [bmim][Br]			
0.1468(±0.0241)	-0.3790(±0.1213)	-	1.2422(±0.3708)	0.0126	0.9609

Tabla A9. Parámetros solvatocrómicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  para los sistemas (AcN/MeOH/DMSO/W+NEA) a 25 °C.

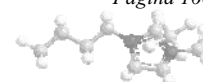
Parámetro	$x_{LI}$													
	0.0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	
	(AcN+NEA)													
$E_T^N$	0.46	0.94	0.95	0.96	0.96	0.97	0.97	0.96	0.97	0.97	0.97	0.97	0.95	
$\pi^*$	0.79	0.84	0.87	0.90	0.92	0.95	1.01	1.06	1.09	1.09	1.12	1.16	1.12	
$\beta$	0.41	0.44	0.47	0.51	0.52	0.54	0.56	0.56	0.55	0.51	0.51	0.50	0.46	
$\alpha$	0.29	1.32	1.31	1.30	1.29	1.27	1.23	1.15	1.15	1.15	1.13	1.09	1.10	
	(MeOH+NEA)													
$E_T^N$	0.76	0.90	0.91	0.93	0.94	0.95	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.95	
$\pi^*$	0.75	0.84	0.89	0.91	0.96	0.99	1.04	1.06	1.08	1.08	1.11	1.13	1.12	



$\beta$	0.57	0.65	0.63	0.61	0.59	0.57	0.53	0.52	0.50	0.51	0.49	0.48	0.46
$\alpha$	0.98	1.20	1.18	1.21	1.19	1.19	1.17	1.16	1.14	1.14	1.12	1.10	1.09
(DMSO+NEA)													
$E_T^N$	0.44	0.71	0.74	0.79	0.82	0.90	0.93	0.95	0.97	0.97	0.97	0.96	0.95
$\pi^*$	1.00	1.04	1.05	1.01	1.05	1.05	1.05	1.06	1.07	1.07	1.10	1.13	1.12
$\beta$	0.78	0.76	0.76	0.74	0.72	0.70	0.66	0.60	0.61	0.60	0.65	0.51	0.46
$\alpha$	0.02	0.58	0.64	0.79	0.82	1.00	1.08	1.12	1.16	1.16	1.12	1.09	1.10
(W+NEA)													
$E_T^N$	1.00	0.94	0.94	0.94	0.94	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.94	0.94	0.95
$\pi^*$	1.34	1.25	1.17	1.18	1.20	1.20	1.22	1.24	1.22	1.18	1.15	1.14	1.12
$\beta$	0.17	0.33	0.50	0.48	0.45	0.46	0.44	0.42	0.42	0.41	0.42	0.43	0.46
$\alpha$	0.93	0.98	1.02	1.00	0.99	0.98	0.97	0.94	0.96	1.00	1.05	1.06	1.10

Tabla A10. Parámetros solvatocrómicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  para los sistemas (AcN/MeOH/DMSO/W+NDEA) a 25 °C.

Parámetro	$x_{LI}$													
	0.0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	
(AcN+NDEA)														
$E_T^N$	0.46	0.91	0.90	0.89										
$\pi^*$	0.79	0.81	0.85	0.85										
$\beta$	0.41	0.44	0.50	0.47										
$\alpha$	0.29	1.29	1.21	1.19										
(MeOH+NDEA)														
$E_T^N$	0.76	0.83	0.85	0.85	0.86	0.87								
$\pi^*$	0.75	0.81	0.85	0.86	0.88	0.88								
$\beta$	0.57	0.52	0.49	0.46	0.42	0.41								
$\alpha$	0.98	1.10	1.09	1.10	1.12	1.13								
(DMSO+NDEA)														
$E_T^N$	0.44	0.82	0.88	0.95	1.06	1.06	1.10	1.07						
$\pi^*$	1.00	1.02	1.03	1.02	1.04	1.02	1.01	1.02						



$\beta$	0.78	0.80	0.75	0.74	0.74	0.74	0.73	0.69
$\alpha$	0.02	0.85	0.97	1.14	1.36	1.39	1.48	1.41
(W+NDEA)								
$E_T^N$	1.00	0.93	0.93	0.94	0.95			
$\pi^*$	1.34	1.32	1.25	1.18	1.15			
$\beta$	0.17	0.19	0.27	0.35	0.39			
$\alpha$	0.93	0.91	0.96	1.04	1.09			

Tabla A11. Parámetros solvatocrómicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  para los sistemas (AcN/MeOH/DMSO/W+NTBA) a 25 °C.

Parámetro	$x_{LI}$													
	0.0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	
(AcN+NTBA)														
$E_T^N$	0.46	0.62	0.76	0.79	0.81	0.8	0.8	0.78	0.8	0.8	0.80	0.80	0.8	
$\pi^*$	0.79	0.79	0.8	0.8	0.81	0.83	0.85	0.87	0.87	0.88	0.89	0.90	0.92	
$\beta$	0.41	0.48	0.56	0.58	0.60	0.61	0.62	0.64	0.64	0.67	0.69	0.75	0.86	
$\alpha$	0.29	0.63	0.95	1.00	1.03	0.99	0.97	0.91	0.94	0.93	0.93	0.87	0.85	
(MeOH+ NTBA)														
$E_T^N$	0.76	0.81	0.93	0.94	0.95	0.92	0.9	0.89	0.88	0.86	0.84	0.82	0.80	
$\pi^*$	0.75	0.78	0.82	0.83	0.85	0.85	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84	0.86	0.92	
$\beta$	0.57	0.6	0.63	0.64	0.65	0.65	0.66	0.67	0.69	0.71	0.77	0.8	0.86	
$\alpha$	0.98	1.06	1.29	1.30	1.30	1.24	1.20	1.18	1.15	1.10	1.05	0.98	0.87	
(DMSO+ NTBA)														
$E_T^N$	0.44	0.64	0.89	0.92	0.95	0.92	0.94	0.89	0.86	0.85	0.84	0.82	0.8	
$\pi^*$	1.00	0.93	0.85	0.84	0.85	0.84	0.84	0.84	0.85	0.86	0.84	0.85	0.92	
$\beta$	0.78	0.73	0.7	0.69	0.68	0.68	0.67	0.67	0.7	0.69	0.71	0.77	0.86	
$\alpha$	0.02	0.52	1.16	1.24	1.30	1.25	1.28	1.18	1.10	1.06	1.06	1.00	0.85	

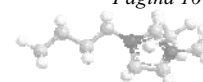
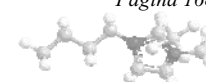


Tabla A12. Parámetros solvatocrómicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  para los sistemas (AcN/MeOH/DMSO/W+Npyrr) a 25 °C.

Parámetro	$x_{LI}$												
	0.0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
(AcN+Npyrr)													
$E_T^N$	0.46	0.90	0.94	0.96	0.97	0.99	0.99	0.98	0.99	0.98			
$\pi^*$	0.79	0.81	0.81	0.8	0.80	0.81	0.83	0.85	0.87	0.88			
$\beta$	0.41	0.46	0.60	0.65	0.72	0.85	0.82	0.80	0.78	0.77			
$\alpha$	0.29	1.25	1.31	1.37	1.37	1.41	1.39	1.35	1.36	1.32			
(MeOH+Npyrr)													
$E_T^N$	0.76	0.89	0.96	0.97	0.98	0.99	0.99	1.00	0.98	1.0	0.99	1.00	
$\pi^*$	0.75	0.80	0.85	0.87	0.89	0.93	0.96	0.98	0.99	1.02	1.01	1.0	
$\beta$	0.57	0.72	0.81	0.85	0.90	0.96	0.96	0.97	0.97	0.96	0.97	0.97	
$\alpha$	0.98	1.20	1.30	1.30	1.30	1.28	1.25	1.25	1.20	1.22	1.20	1.23	
(DMSO+Npyrr)													
$E_T^N$	0.44	0.55	0.79	0.81	0.83	0.89	0.93	0.97	1.07				
$\pi^*$	1.00	1.02	1.04	1.05	1.06	1.07	1.08	1.09	1.09				
$\beta$	0.78	0.78	0.79	0.79	0.80	0.81	0.83	0.88	0.91				
$\alpha$	0.02	0.23	0.75	0.79	0.82	0.95	1.03	1.10	1.32				
(W+Npyrr)													
$E_T^N$	1.00	0.93	0.94										
$\pi^*$	1.34	1.29	1.22										
$\beta$	0.17	0.14	0.14										
$\alpha$	0.93	0.95	1.03										

Tabla A13. Parámetros solvatocrómicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  para los sistemas (AcN/MeOH/DMSO/W+AcOEA) a 25 °C.

Parámetro	$x_{LI}$												
	0.00	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
(MeOH+AcOEA)													
$E_T^N$	0.76	0.78	0.88	0.88	0.88	0.87	0.86						

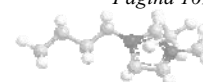




$\pi^*$	0.75	0.71	0.69	0.67	0.67	0.65	0.65
$\beta$	0.57	0.66	0.73	0.78	0.81	0.85	0.75
$\alpha$	0.98	1.05	1.28	1.29	1.27	1.28	1.27
(W+AcOEA)							
$E_T^N$	1.00	0.95	0.95	0.94	0.93	0.91	
$\pi^*$	1.34	1.27	1.22	1.17	1.15	1.08	
$\beta$	0.17	0.26	0.31	0.57	0.60	0.70	
$\alpha$	0.93	0.99	1.03	1.00	1.01	1.00	

Tabla A14. Parámetros solvatocrómicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  para los sistemas (AcN/MeOH/DMSO/W+AcODEA) a 25 °C.

Parámetro	$x_{LI}$												
	0.00	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
(AcN+AcODEA)													
$E_T^N$	0.46	0.89	1.00	1.00	1.01	1.02	1.04	1.05	1.05	1.05			
$\pi^*$	0.79	0.79	0.81	0.79	0.77	0.79	0.81	0.81	0.79	0.81			
$\beta$	0.41	0.52	0.55	0.59	0.64	0.68	0.67	0.74	0.73	0.73			
$\alpha$	0.29	1.24	1.47	1.49	1.51	1.51	1.55	1.56	1.57	1.55			
(MeOH+AcODEA)													
$E_T^N$	0.76	0.81	0.95	0.95	0.95	0.96							
$\pi^*$	0.75	0.75	0.77	0.77	0.77	0.77							
$\beta$	0.57	0.66	0.77	0.74	0.72	0.66							
$\alpha$	0.98	1.09	1.36	1.37	1.37	1.39							
(DMSO+AcODEA)													
$E_T^N$	0.44	0.49	0.79	0.80	0.80	0.82	0.87	0.90	0.91	0.91			
$\pi^*$	1.00	1.01	1.00	0.98	0.98	0.96	0.95	0.95	0.96	0.95			
$\beta$	0.78	0.77	0.80	0.80	0.80	0.85	0.87	0.84	0.85	0.84			
$\alpha$	0.02	0.11	0.79	0.82	0.83	0.88	1.01	1.08	1.07	1.09			
(W+AcODEA)													
$E_T^N$	0.95	0.97	1.02	0.98	0.97	0.94	0.93	0.91	0.91	0.90			



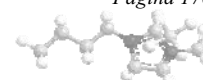
$\pi^*$	1.34	1.27	1.22	1.17	1.13	1.02	0.96	0.93	0.89	0.85
$\beta$	0.17	0.38	0.49	0.50	0.56	0.66	0.70	0.72	0.76	0.83
$\alpha$	0.93	1.01	1.15	1.11	1.11	1.13	1.16	1.14	1.16	1.16

Tabla A15. Parámetros solvatocrómicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  para los sistemas (AcN/MeOH/DMSO/W+AcOTBA) a 25 °C.

Parámetro	$x_{LI}$												
	0.0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
	(MeOH+AcOTBA)												
$E_T^N$	0.76	0.80	0.85	0.9	0.95	0.93	0.92	0.92	0.93	0.92	0.93	0.92	0.91
$\pi^*$	0.75	0.77	0.78	0.79	0.8	0.77	0.77	0.75	0.75	0.74	0.73	0.72	0.72
$\beta$	0.57	0.60	0.71	0.78	0.81	0.83	0.85	0.87	0.86	0.88	0.89	0.9	0.91
$\alpha$	0.98	1.05	1.13	1.23	1.31	1.30	1.28	1.29	1.32	1.30	1.32	1.32	1.29
	(W+AcOTBA)												
$E_T^N$	1.00	0.84	0.75	0.75	0.74								
$\pi^*$	1.34	1.17	1.08	1.04	1.00								
$\beta$	0.17	0.37	0.47	0.51	0.55								
$\alpha$	0.93	0.83	0.67	0.70	0.71								

Tabla A16. Parámetros solvatocrómicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  para los sistemas (AcN/MeOH/DMSO/W+AcOPyrr) a 25 °C.

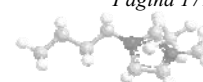
Parámetro	$x_{LI}$												
	0.0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
	(AcN+AcOPyrr)												
$E_T^N$	0.46	0.85	0.87	0.87	0.87	0.86	0.87	0.87	0.87	0.87	0.88	0.88	
$\pi^*$	0.79	0.79	0.85	0.85	0.87	0.89	0.89	0.89	0.85	0.83	0.81	0.83	
$\beta$	0.41	0.52	0.53	0.53	0.51	0.51	0.54	0.69	0.76	0.88	0.92	1.00	
$\alpha$	0.29	1.16	1.15	1.15	1.12	1.10	1.10	1.09	1.11	1.11	1.13	1.11	
	(MeOH+AcOPyrr)												
$E_T^N$	0.76	0.80	0.96	0.95	0.95	0.94	0.94	0.93	0.93	0.92	0.91	0.91	



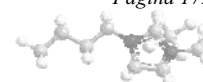
$\pi^*$	0.75	0.77	0.79	0.81	0.83	0.85	0.85	0.87	0.89	0.91	0.87	0.85
$\beta$	0.57	0.59	0.62	0.62	0.65	0.71	0.76	0.81	0.76	0.77	0.81	0.90
$\alpha$	0.98	1.05	1.38	1.35	1.32	1.27	1.26	1.23	1.21	1.17	1.18	1.18
(DMSO+AcOPyrr)												
$E_T^N$	0.44	0.75	0.74	0.75	0.75	0.77	0.78	0.80	0.82	0.84	0.85	0.85
$\pi^*$	1.00	1.02	1.02	1.00	1.00	0.98	0.96	0.95	0.95	0.93	0.91	0.89
$\beta$	0.78	0.76	0.78	0.78	0.83	0.85	0.85	0.89	0.96	1.07	1.07	1.12
$\alpha$	0.02	0.69	0.67	0.70	0.70	0.75	0.80	0.85	0.88	0.93	0.96	0.98
(W+AcOPyrr)												
$E_T^N$	1.00	1.20	1.19	1.16	1.15	1.11	1.10	1.07	1.07	1.06	1.06	1.06
$\pi^*$	1.34	1.25	1.15	1.09	1.08	0.91	0.83	0.77	0.75	0.75	0.77	0.79
$\beta$	0.17	0.45	0.71	0.79	0.79	0.98	1.00	1.02	1.06	1.08	1.06	1.06
$\alpha$	0.93	0.95	0.98	0.96	0.95	0.98	1.01	1.01	1.01	0.99	0.97	0.96

Tabla A17. Resultados de las correlaciones del parámetro solvatocrómico  $\pi^*$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  vs la composición de los LI alquilamonios en los sistemas binarios de solventes.

Sistema binario de solventes	n	$R^2$	$\sigma$	MPD
Nitratos de Alquilamonio				
$\pi^*$				
AcN + NEA	13	0.966	0.012	0.070
MeOH + NEA	13	0.990	0.009	0.129
W + NEA	13	0.971	0.012	0.020
DMSO + NDEA	8	0.895	0.006	0.117
AcN + NTBA	13	0.872	0.002	0.006
MeOH + NTBA	13	0.985	0.004	-0.030
DMSO + NTBA	13	0.989	0.011	-0.073
AcN + Npyrr	10	0.917	0.945	0.157
MeOH + Npyrr	12	0.996	0.005	-0.024
DMSO + Npyrr	9	0.998	1.075	0.152
$\beta$				



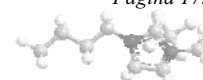
AcN + NEA	13	0.990	0.008	0.083
MeOH + NEA	13	0.889	0.013	0.119
W + NEA	13	0.980	0.022	0.060
DMSO + NDEA	8	0.894	0.019	-0.700
AcN + NTBA	13	0.990	0.006	-0.245
MeOH + NTBA	13	0.975	0.005	-0.015
DMSO + NTBA	13	0.995	0.008	-0.035
AcN + Npyrr	10	0.989	3.200	0.157
MeOH + Npyrr	12	0.998	0.008	0.128
DMSO + Npyrr	9	0.962	0.985	0.152
$\alpha$				
AcN + NEA	13	0.960	0.120	1.287
MeOH + NEA	13	0.966	0.026	0.255
W + NEA	13	0.967	0.008	0.011
MeOH + NDEA	6	0.997	0.004	-0.009
DMSO + NDEA	8	0.986	0.098	-2.240
W + NDEA	5	0.999	0.015	0.055
AcN + NTBA	13	0.997	0.022	-0.142
MeOH + NTBA	13	0.980	0.032	-0.326
DMSO + NTBA	13	0.993	0.059	-2.778
AcN + Npyrr	10	0.981	0.098	0.992
MeOH + Npyrr	12	0.985	0.022	0.224
DMSO + Npyrr	9	0.979	0.068	-7.713
Acetatos de Alquilamonio				
$\pi^*$				
MeOH + AcOEA	7	0.997	0.003	0.008
DMSO + AcODEA	8	0.946	0.004	0.036
W + AcODEA	8	0.997	0.008	-0.070
MeOH + AcOTBA	13	0.967	0.005	-0.041
AcN + AcOpyrr	12	0.963	1.569	0.152



MeOH + AcOpyrr	12	0.960	0.011	-0.016
DMSO + AcOpyrr	12	0.932	1.032	0.152
W + AcOpyrr	12	0.993	1.195	0.152
$\beta$				
MeOH + AcOEA	7	0.999	0.005	-0.022
AcN + AcODEA	8	0.990	0.013	0.138
DMSO + AcODEA	8	0.806	0.014	-0.423
W + AcODEA	8	0.991	0.024	-0.620
MeOH + AcOTBA	13	0.976	0.016	-0.410
AcN + AcOpyrr	12	0.894	2.677	0.152
MeOH + AcOpyrr	12	0.640	0.020	0.022
DMSO + AcOpyrr	12	0.691	2.604	0.152
W + AcOpyrr	12	0.994	3.858	0.152
$\alpha$				
MeOH + AcOEA	7	0.965	0.050	1.220
AcN + AcODEA	8	0.997	0.044	0.525
DMSO + AcODEA	8	0.949	0.116	-29.53
W + AcODEA	8	0.962	0.026	-0.109
MeOH + AcOTBA	13	0.978	0.022	-0.272
AcN + AcOpyrr	12	0.958	0.105	1.426
MeOH + AcOpyrr	12	0.930	0.053	-0.375
DMSO + AcOpyrr	12	0.955	0.083	-0.298
W + AcOpyrr	12	0.934	0.010	0.091

Tabla A18. Curva de calibrado para la cuantificación de *N*-Acpyrr por GC (Estándar interno: Ciclohexanol)

Inyección	$N_{STD}$	$n_{N-Acpyrr}$	$A_{STD}$	$A_{N-Acpyrr}$
1	$4.81 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-5}$	6108879	207464
2	$4.81 \times 10^{-4}$	$4.80 \times 10^{-5}$	3210532	385264
3	$4.81 \times 10^{-4}$	$8.00 \times 10^{-5}$	3551866	665326
4	$4.81 \times 10^{-4}$	$1.00 \times 10^{-4}$	2235662	558915



5       $4.81 \times 10^{-4}$      $1.40 \times 10^{-4}$     2901367    987355

---

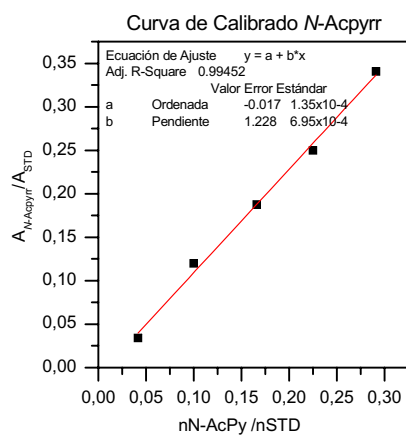
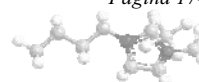
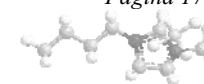
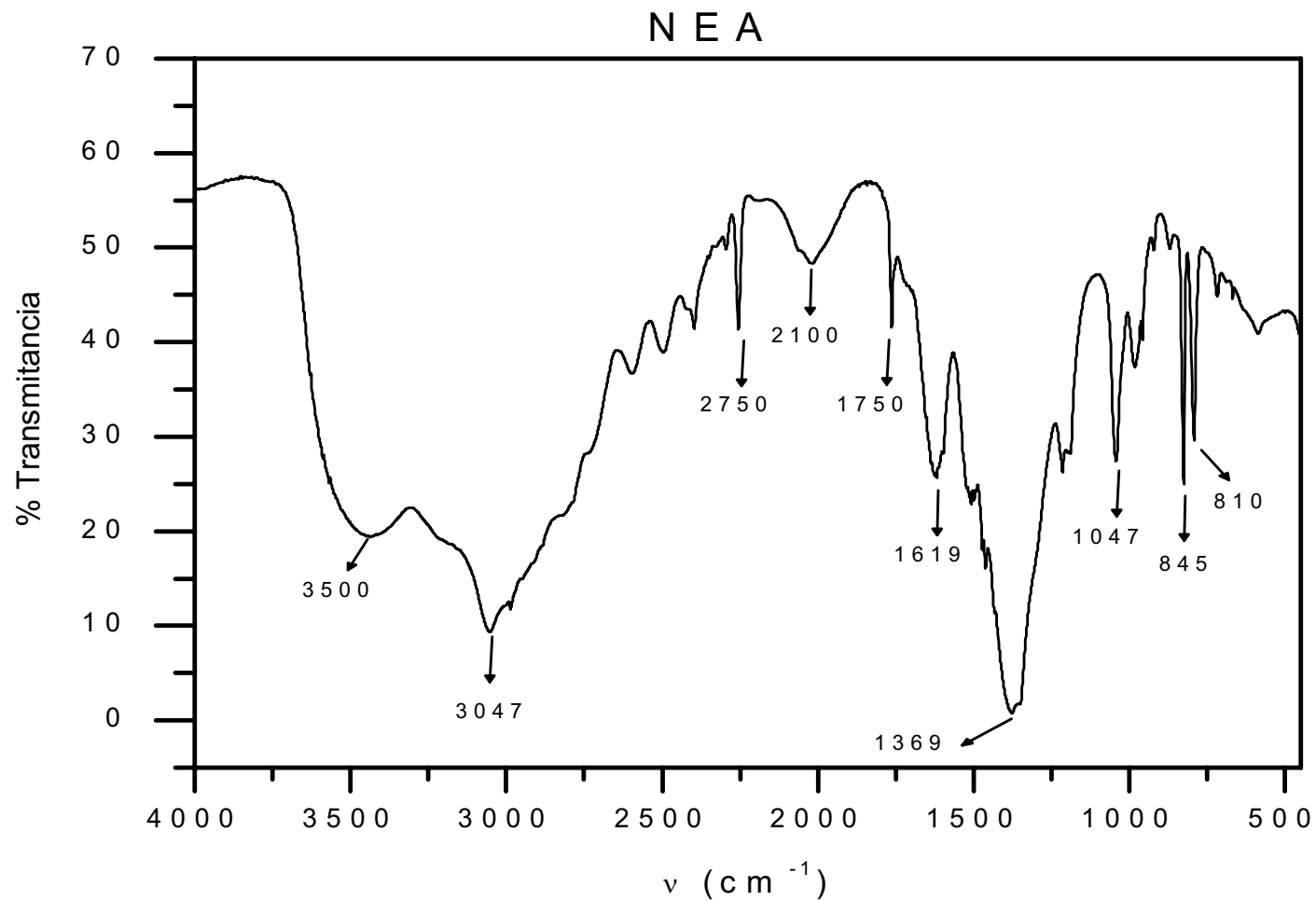


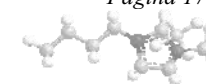
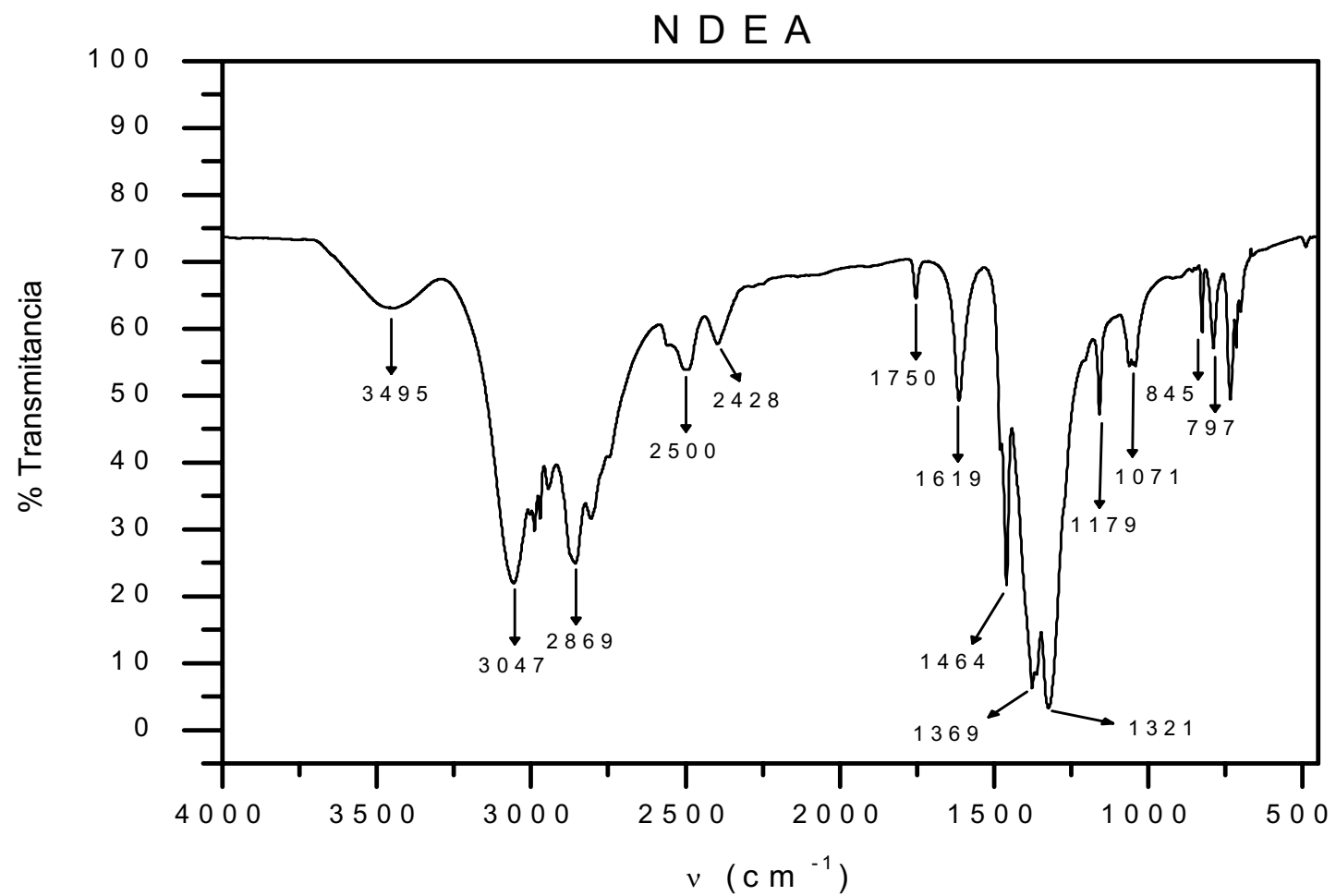
Figura A1. Curva de calibrado de N-Acpyrr por GC:



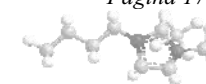
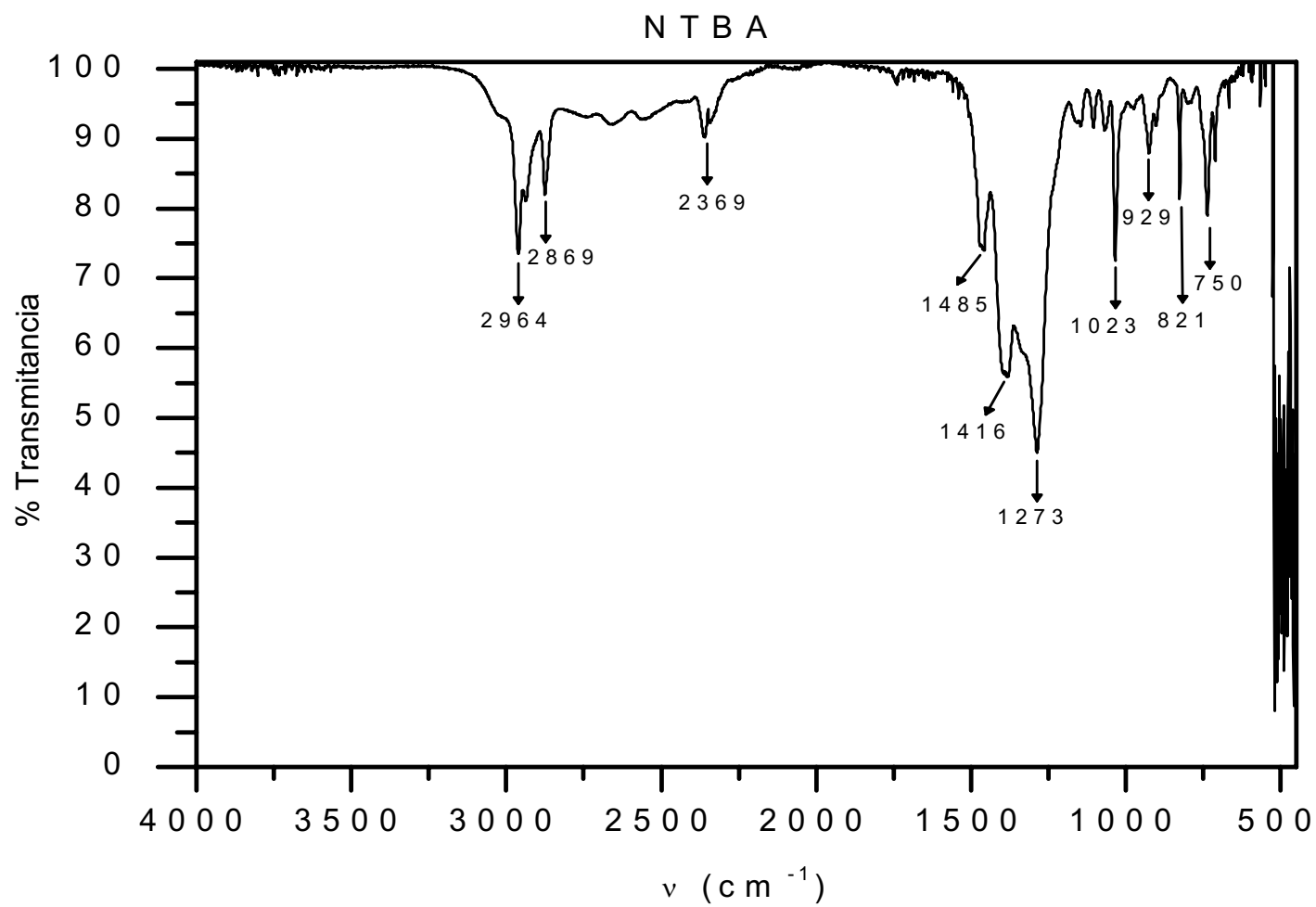
**LIs Alquilamonios**

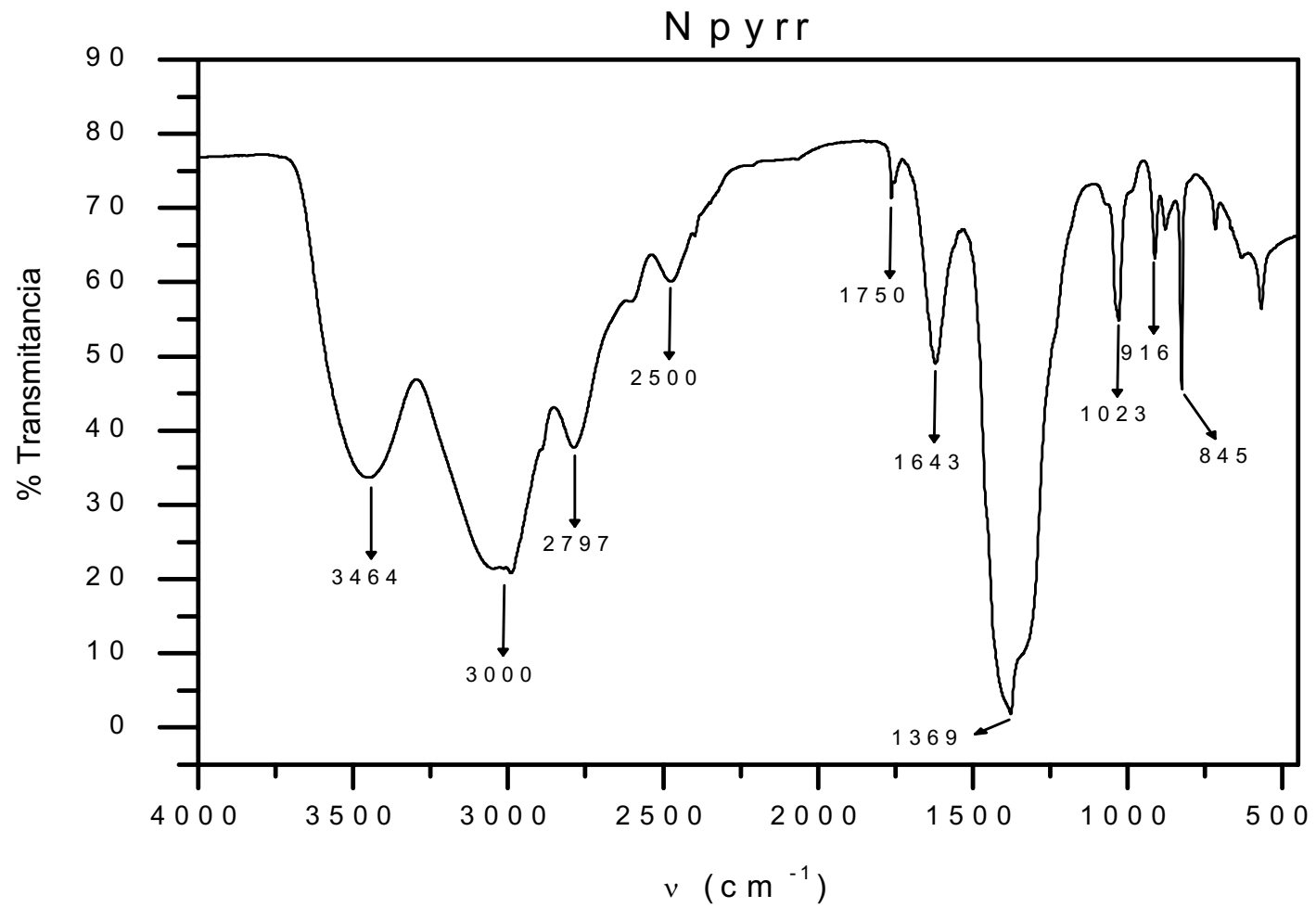
**Espectros IR**

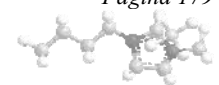
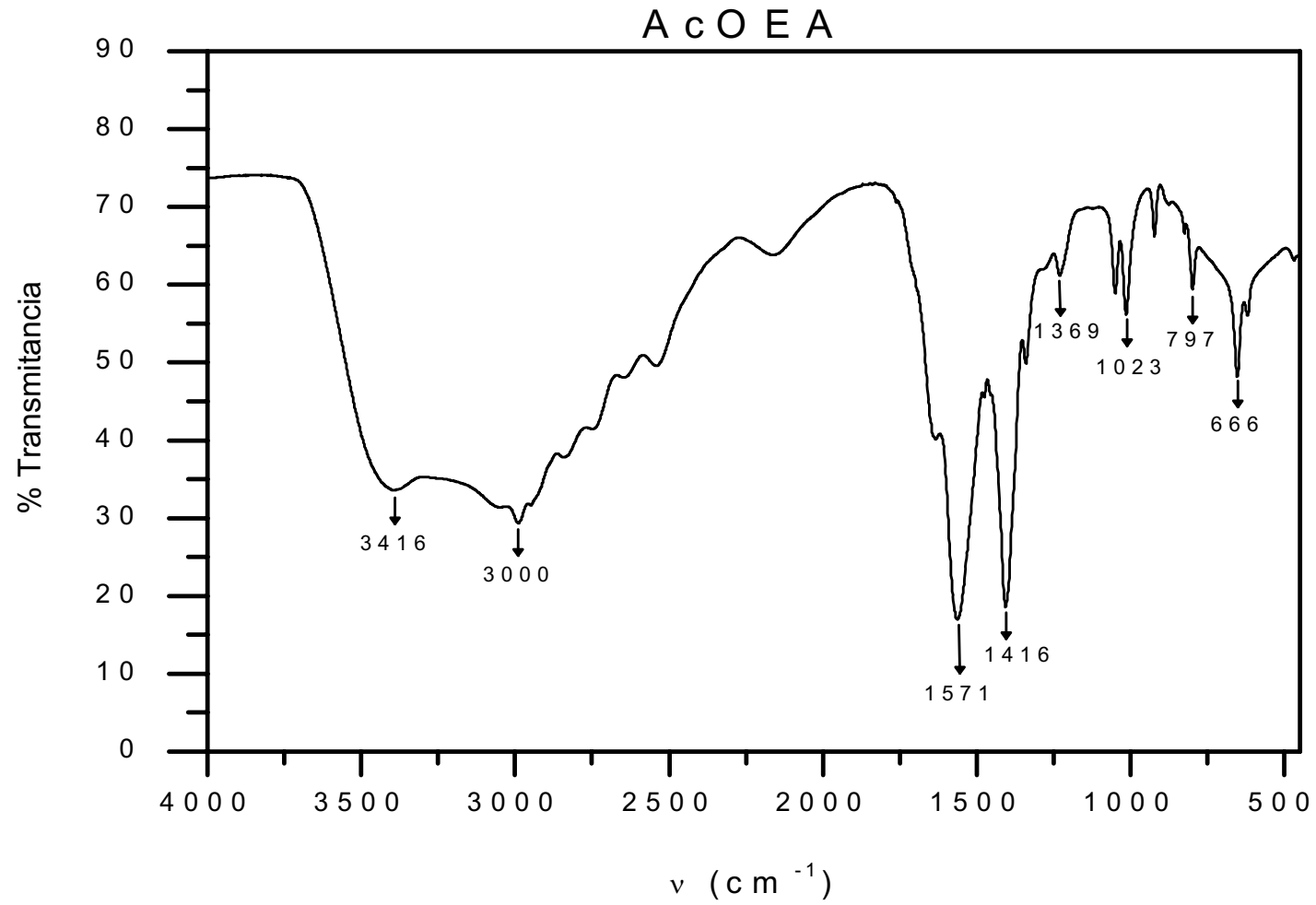


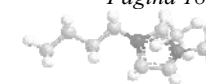
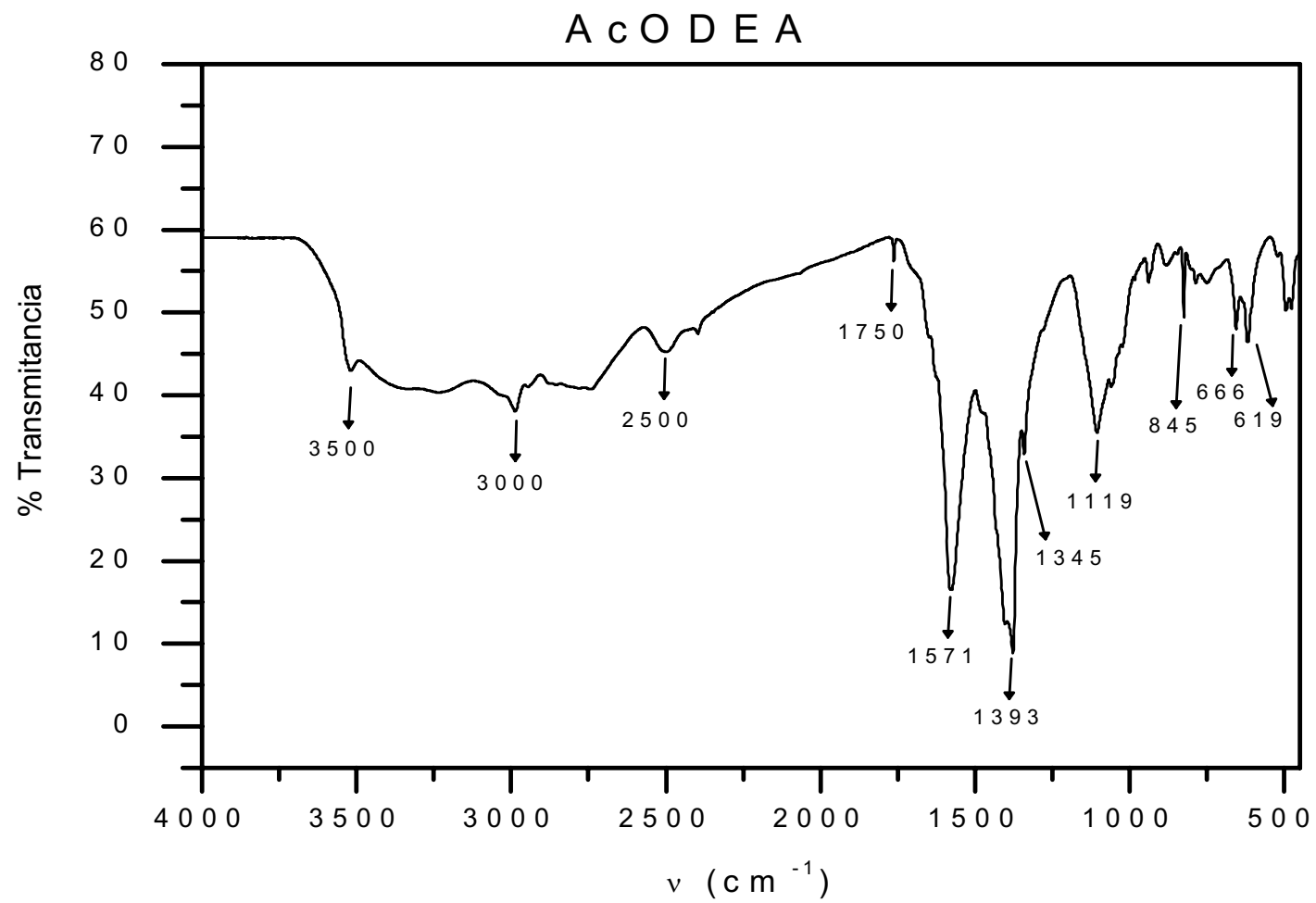


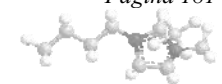
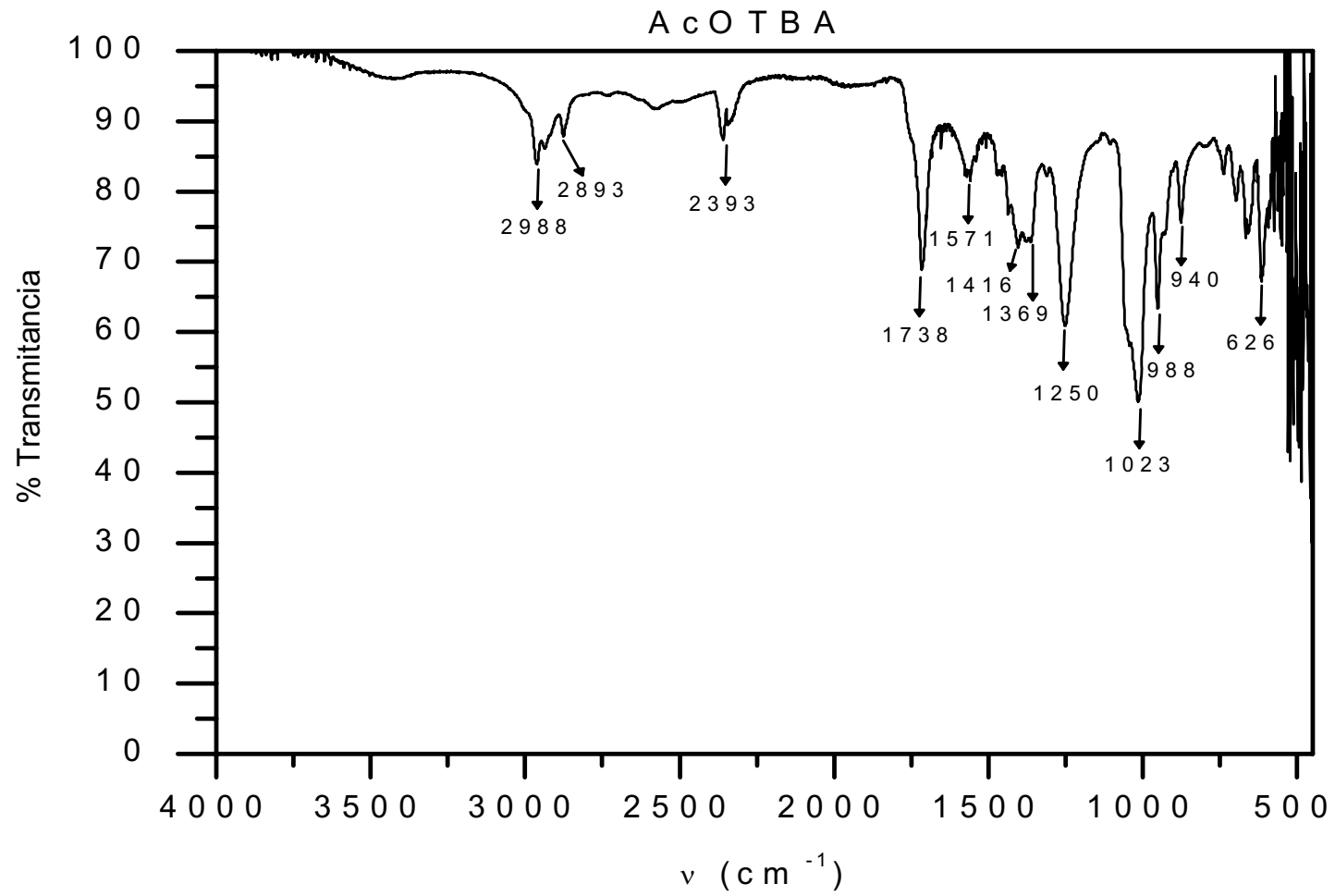


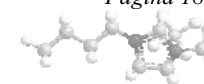
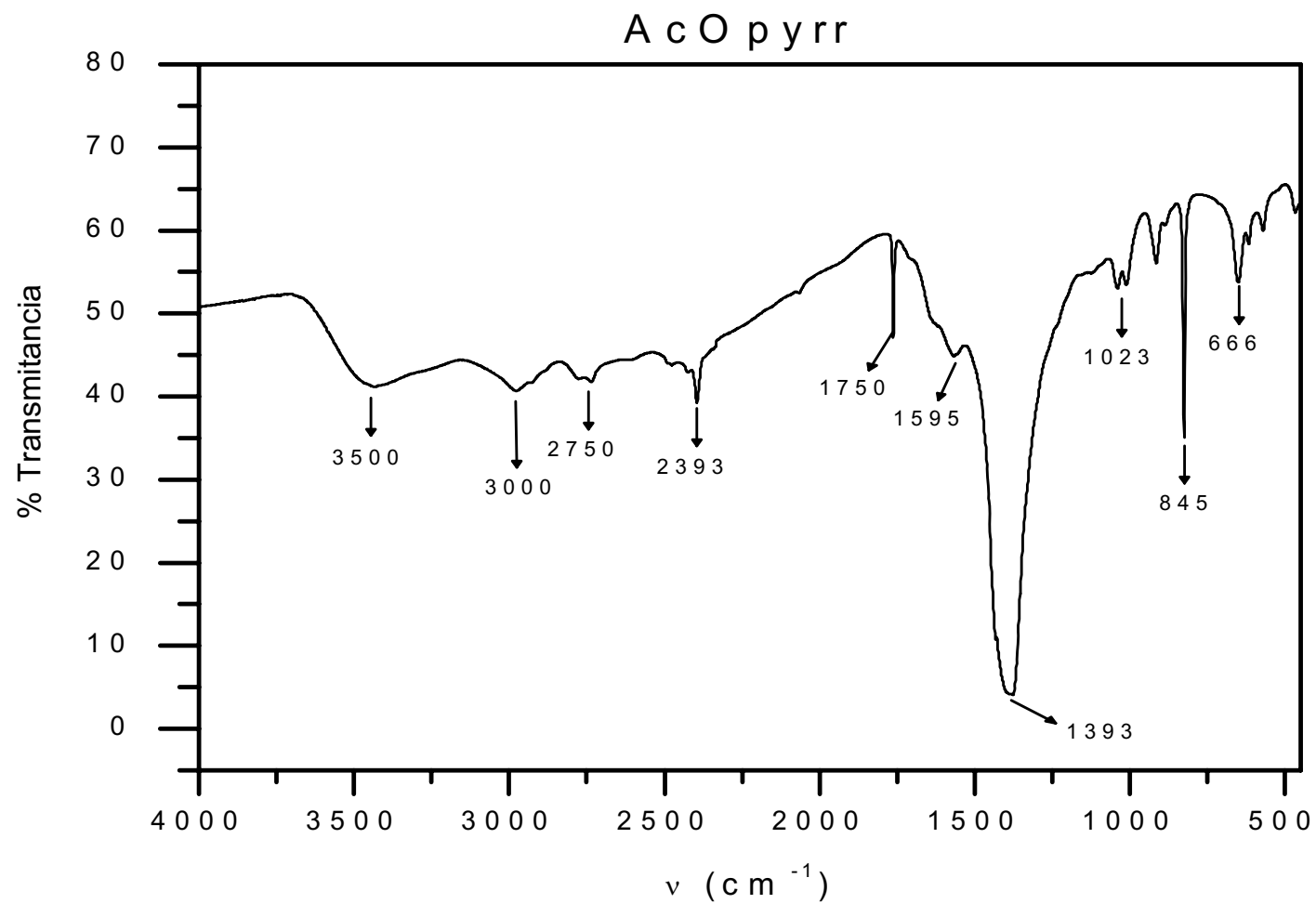




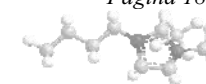
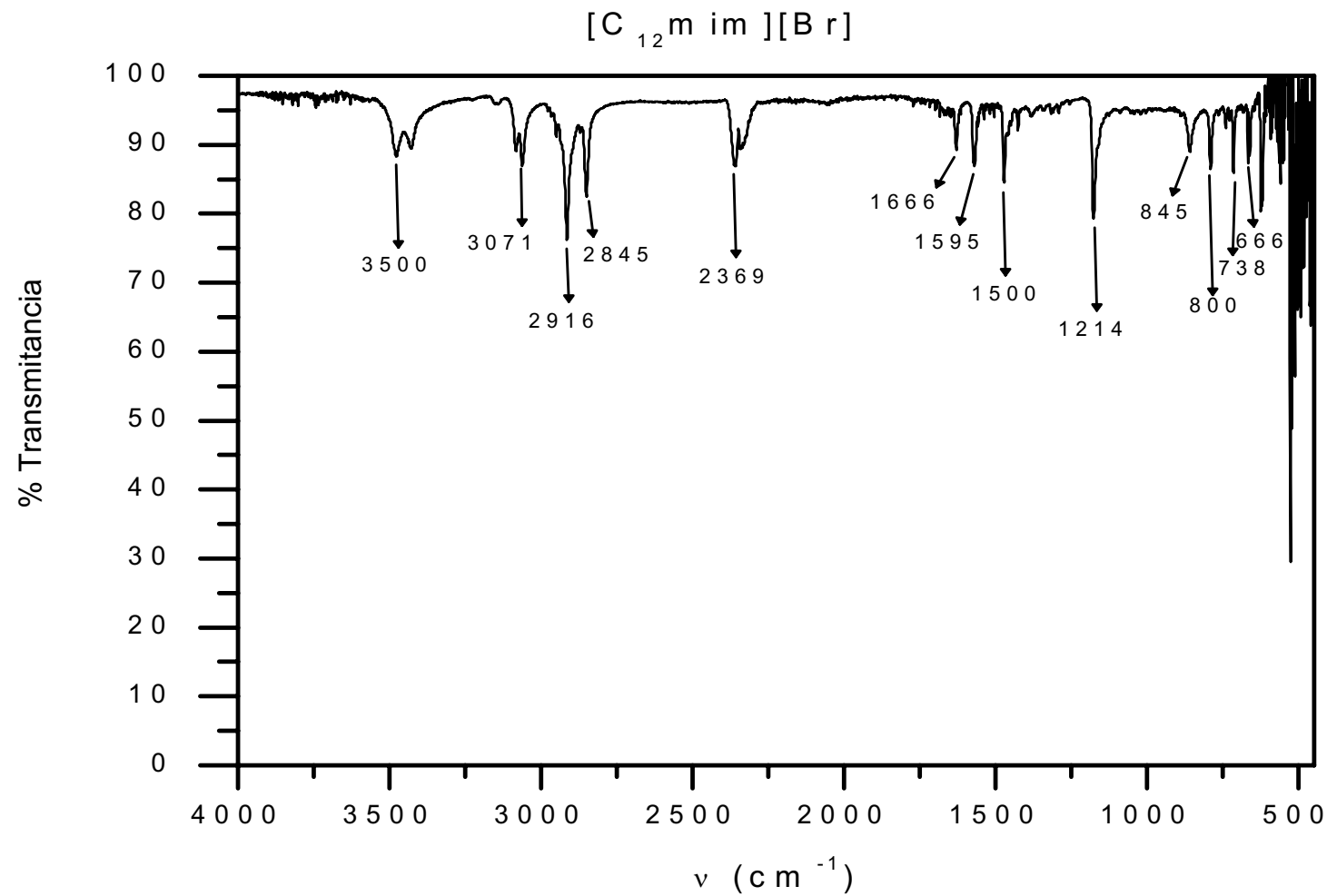


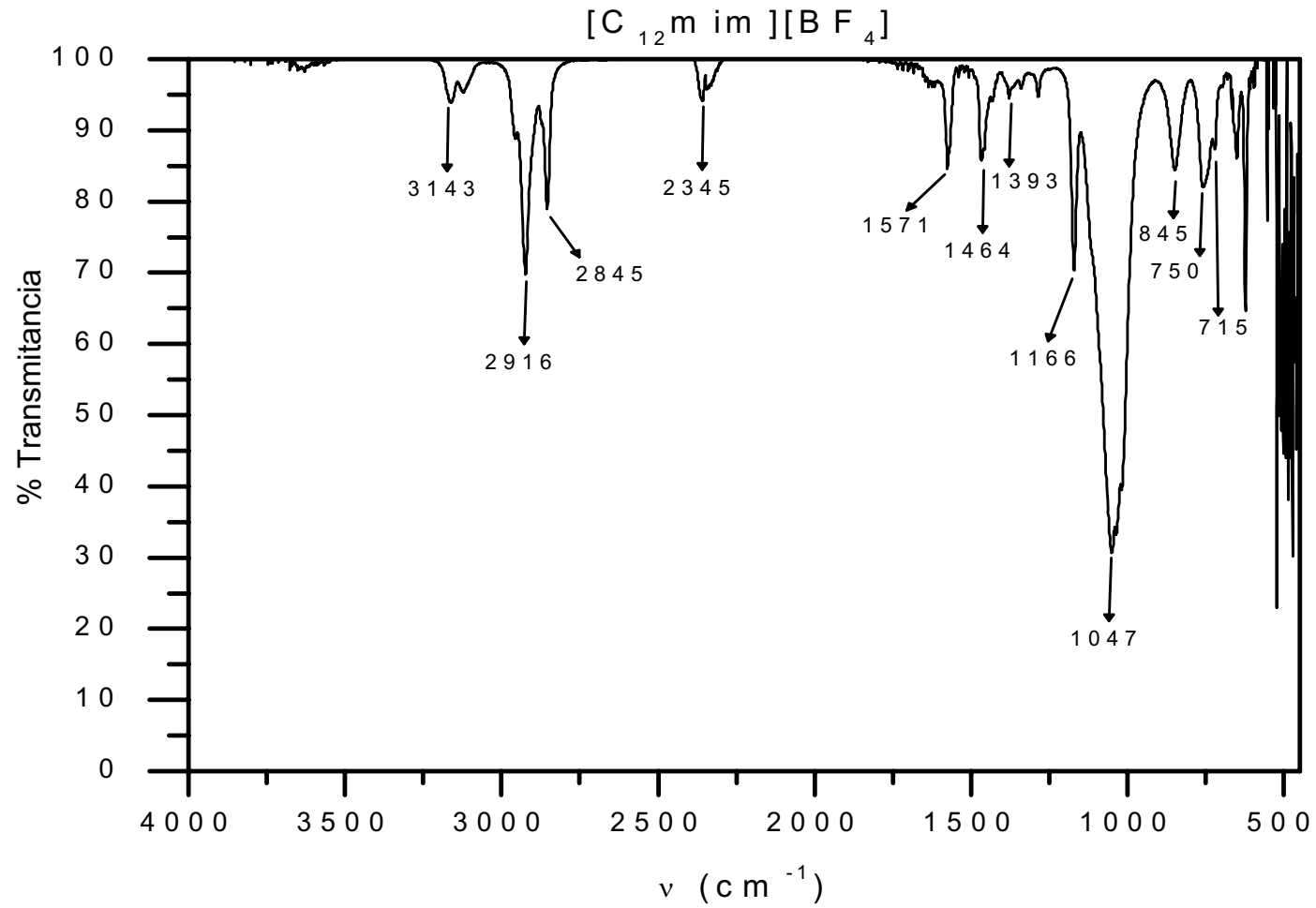




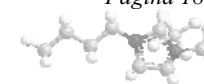
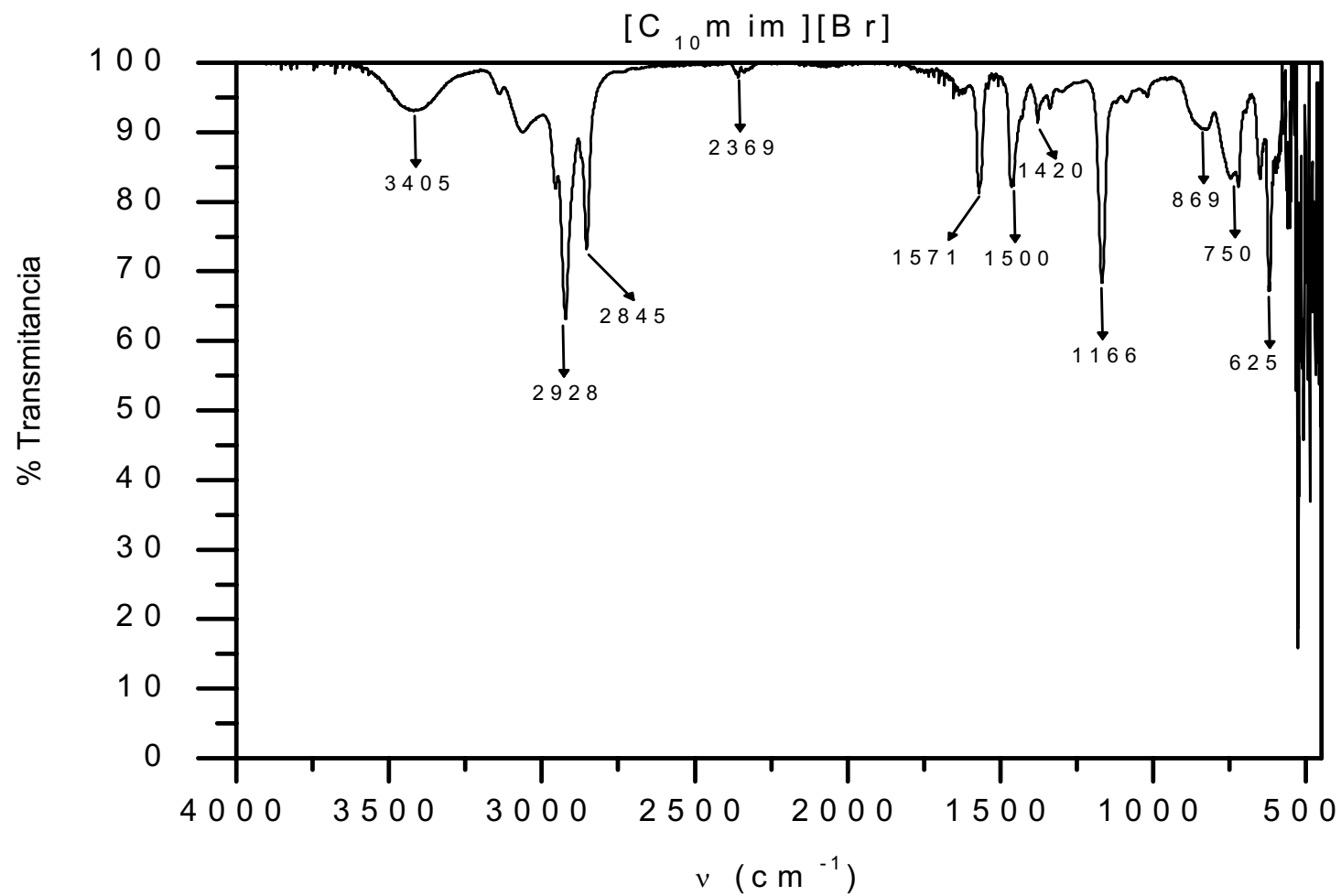


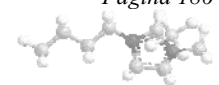
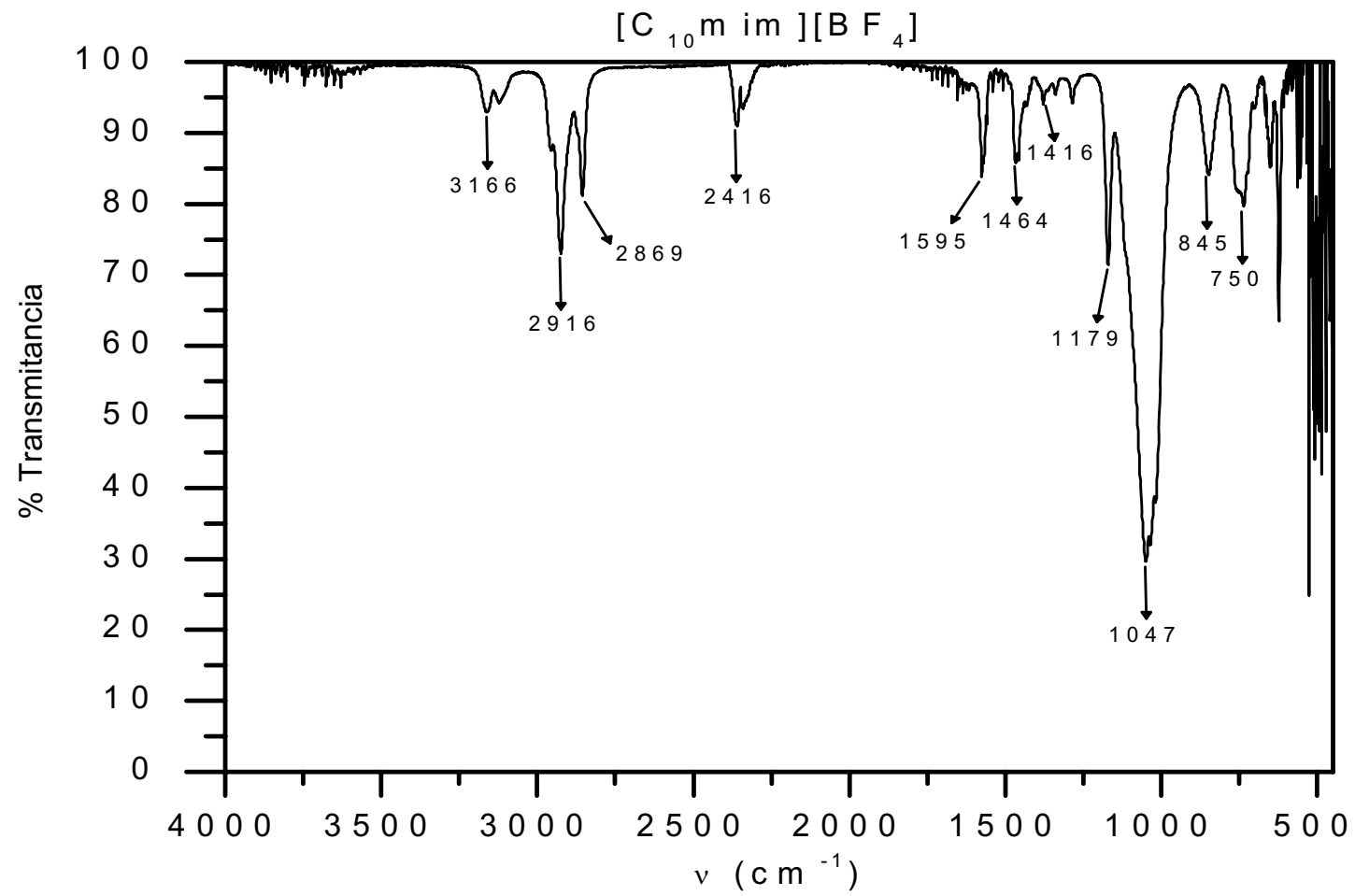
**LIs Imidazólicos**

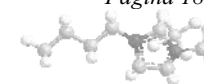
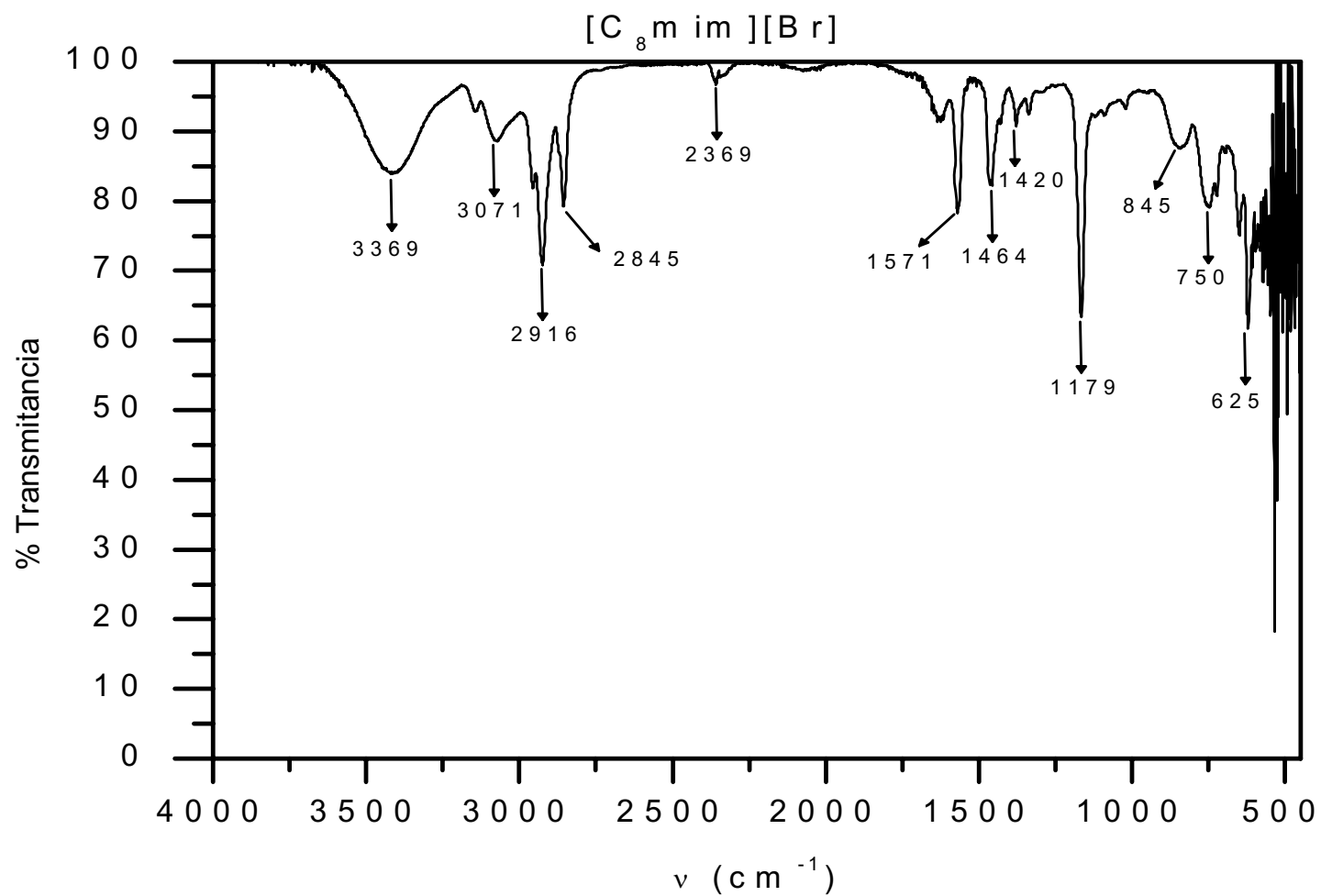


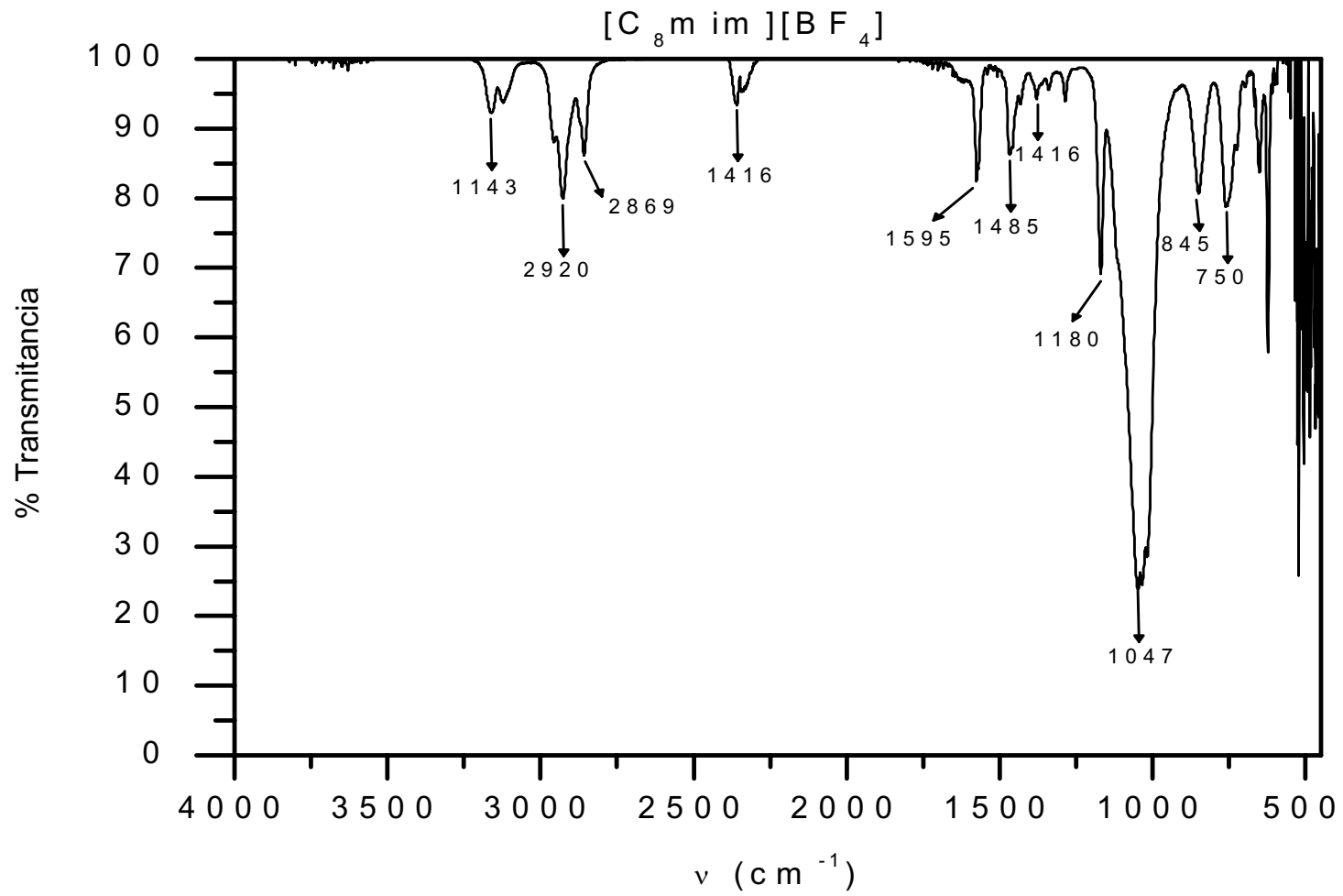


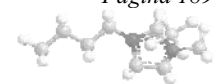
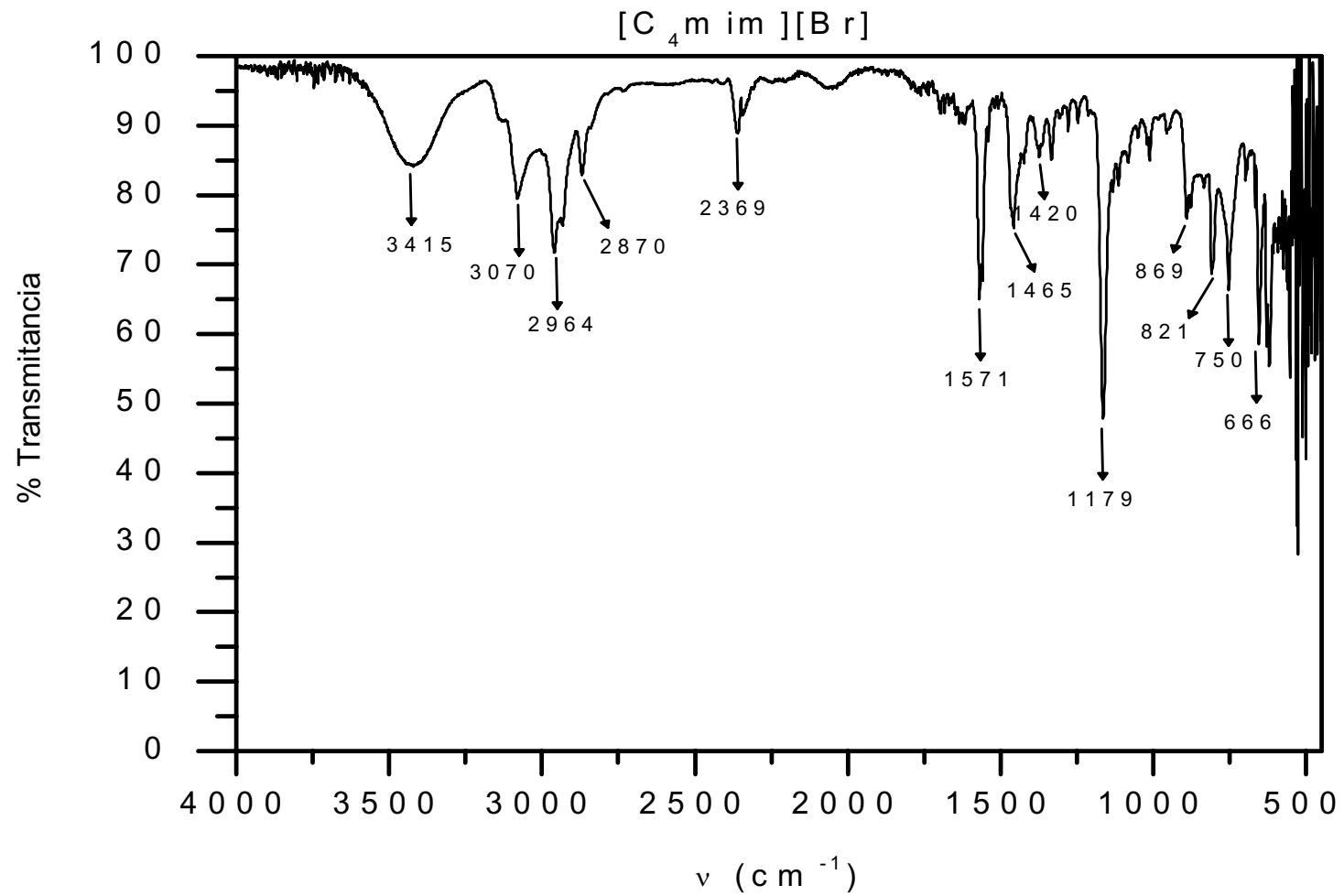


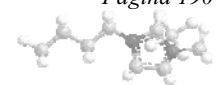
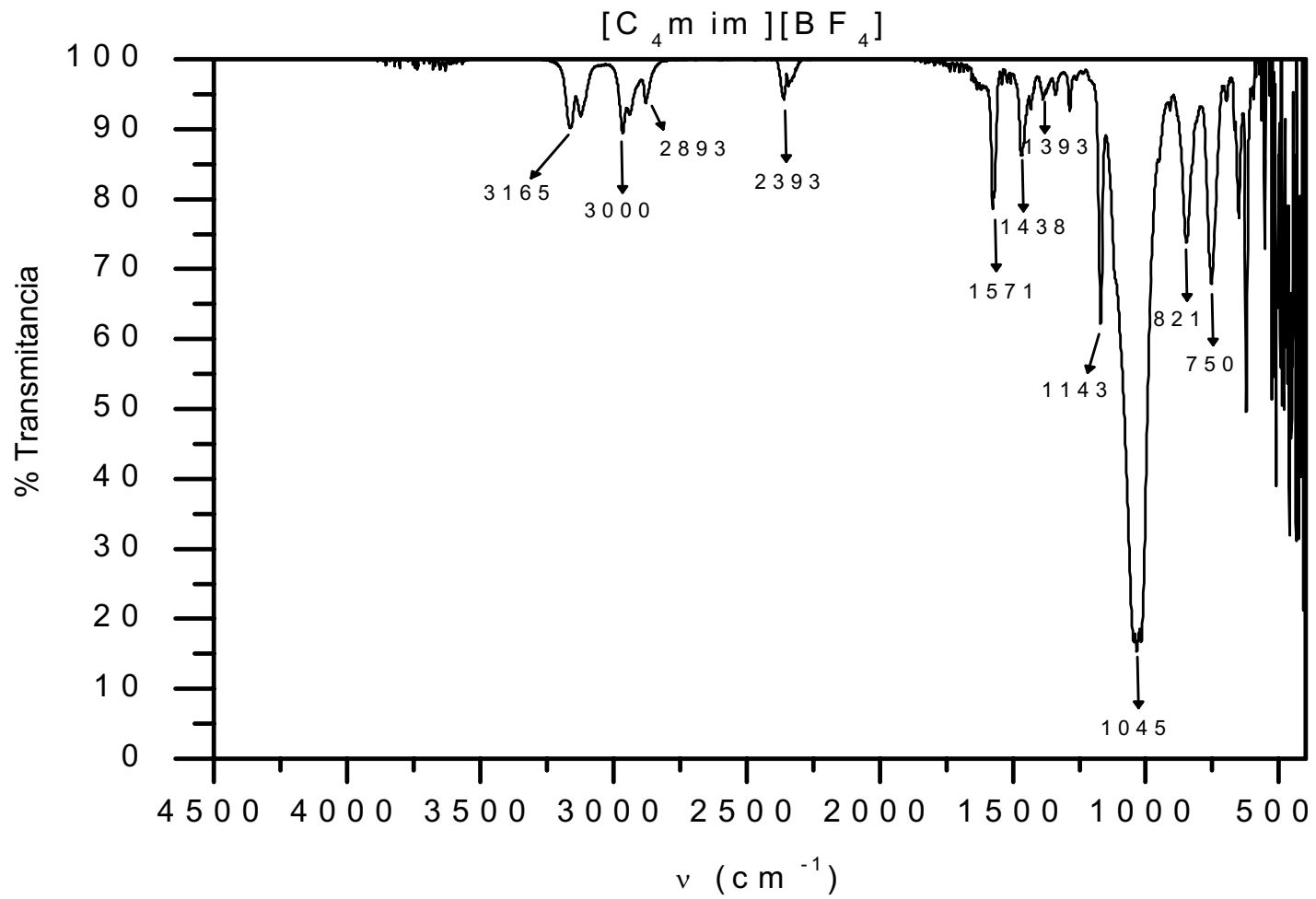




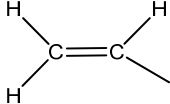
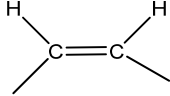


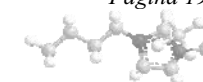


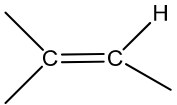




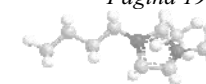


Señales observadas en el espectro IR correspondientes a los LIs del tipo  $[C_n\text{mim}][\text{Br}]$

Tipo	formula	Frecuencia de Absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad	Observaciones y asignaciones
Alcanos	-CH <sub>3</sub>	2962 ± 10	w	C-H Estiramiento asimétrico
		2872 ± 10	w	C-H Estiramiento simétrico
		1375 ± 10	w	C-H Deformación asimétrico
1450 ± 10		w	C-H Deformación simétrico	
	-CH <sub>2</sub> -	2926 ± 10	w	C-H Estiramiento asimétrico
		2853 ± 10	w	C-H Estiramiento simétrico
	(-CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> o mas	~720	m	C-H Vibraciones oscilantes en fase (para cadenas carbonadas largas)
vinil		3020 995-985	m s	=CH Estiramiento
Olefinas cis		3040-3010 1310-1295 690±15	m m m	CH Estiramiento CH Deformación en el plano CH Deformación fuera del plano Los compuestos cíclicos exhiben varias bandas de igual intensidad en la región entre 800-650 $\text{cm}^{-1}$ .



Olefinas trisustituida		1390-1375 840-790	w s	CH Deformación en el plano CH Deformación fuera del plano Los compuestos cíclicos exhiben un par de bandas en la región entre 850-790 cm <sup>-1</sup> .
Aromáticos		3040-3030	m	=CH Estiramiento (una alta resolución muestra absorción múltiple en esta región)
		2000-1600	w	Sobretonos y bandas de combinación de deformación CH fuera del plano
		1225-950	w	CH Deformación en el plano (El numero y posición de bandas depende del patrón de sustitución de los núcleos aromáticos. Las bandas son normalmente débiles)
		900-690	s	CH Deformación fuera del plano
Aromáticos C=C		1600±5	Generalmente variables m→s	C=C del esqueleto carbonado. Estiramiento (La posición es altamente afectada por la naturaleza de los sustituyentes)
		1580±5	Variable	Estiramiento del esqueleto

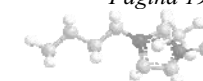


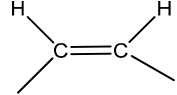
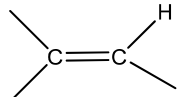
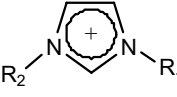


				carbonado
		1500±25	Variable	Estiramiento del esqueleto carbonado
		1450±	m	Estiramiento del esqueleto carbonado
Iminas	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{N}- \\   \end{array}$	1690-1650	m	C=N Estiramiento

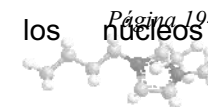
Señales observadas en el espectro IR correspondientes a los LIs del tipo [C<sub>n</sub>mim][BF<sub>4</sub>]

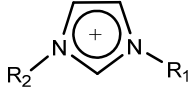
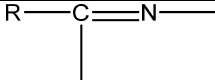
Tipo	formula	Frecuencia de Absorción (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Observaciones y asignaciones
Alcanos	-CH <sub>3</sub>	2962 ± 10	w	C-H Estiramiento asimétrico
		2872 ± 10	w	C-H Estiramiento simétrico
		1375 ± 10	w	C-H Deformación asimétrico
		1450 ± 10	w	C-H Deformación simétrico
	-CH <sub>2</sub> -	2926 ± 10	w	C-H Estiramiento asimétrico
		2853 ± 10	w	C-H Estiramiento simétrico
	(-CH <sub>2</sub> )-4 o mas	~720	m	C-H Vibraciones oscilantes en fase (para cadenas carbonadas largas)
vinil	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \end{array}$	3020 995-985	m s	=CH Estiramiento



Olefinas cis		3040-3010 1310-1295 690±15	m m m	CH Estiramiento CH Deformación en el plano CH Deformación fuera del plano Los compuestos cíclicos exhiben varias bandas de igual intensidad en la región entre 800-650 cm <sup>-1</sup> .
Olefinas trisustituida		1390-1375 840-790	w s	CH Deformación en el plano CH Deformación fuera del plano Los compuestos cíclicos exhiben un par de bandas en la región entre 850-790 cm <sup>-1</sup> .
Aromáticos		3040-3030	m	=CH Estiramiento (una alta resolución muestra absorción múltiple en esta región)
		2000-1600	w	Sobretonos y bandas de combinación de deformación CH fuera del plano
		1225-950	w	CH Deformación en el plano (El numero y posición de bandas

depende del patrón de sustitución de los núcleos

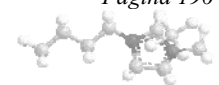


				aromáticos. Las bandas son normalmente débiles)
		900-690	s	CH Deformación fuera del plano
Aromáticos C=C		1600±5	Generalmente variables m→s	C=C del esqueleto carbonado. Estiramiento (La posición es altamente afectada por la naturaleza de los sustituyentes)
		1580±5	Variable	Estiramiento del esqueleto carbonado
		1500±25	Variable	Estiramiento del esqueleto carbonado
		1450±	m	Estiramiento del esqueleto carbonado
Iminas		1690-1650	m	C=N Estiramiento
Tetrafluoroborato	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	485	m	B-F Estiramiento
		732	m	
		1061 - 1129	s	

Señales observadas en el espectro IR correspondientes a los LI del tipo [NR<sub>3</sub>H][NO<sub>3</sub>]

Tipo	formula	Frecuencia de Absorción (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Observaciones y asignaciones
Alcanos	-CH <sub>3</sub>	2962 ± 10	w	C-H Estiramiento asimétrico

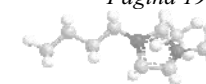
		2872 ± 10	w	C-H Estiramiento simétrico
		1375 ± 10	w	C-H Deformación asimétrico
		1450 ± 10	w	C-H Deformación simétrico
	-CH <sub>2</sub> -	2926 ± 10	w	C-H Estiramiento asimétrico
		2853 ± 10	w	C-H Estiramiento simétrico
	(-CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> o mas	~720	m	C-H Vibraciones oscilantes en fase (para cadenas carbonadas largas)
Sales de Aminas Primarias	R—NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	ca. 3000	s	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> Estiramiento simétrico y asimétrico
		1600-1575 ca. 1500	s	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> Deformación asimétrica NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> Deformación simétrica
Sales de Aminas Secundarias	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ N^+ \\ \diagup \\ R \end{array}$	2700-2250	s	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> Estiramiento simétrico y asimétrico
		1600-1575	m	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> Deformación
Sales de Aminas Terciarias	$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ N^+ \\ \diagup \\ R \end{array}$	2700-2250		NH <sup>+</sup> Estiramiento
Sales de Aminas Cuaternarias	R <sub>4</sub> N <sup>+</sup>			No hay bandas de absorción características
Nitrato	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1660-1625	s	NO <sub>2</sub> Estiramiento asimétrico
		1300-1255	s	NO <sub>2</sub> Estiramiento simétrico
		870-833	-	N-O Estiramiento del enlace π
		763-690	-	NO <sub>2</sub> Deformación

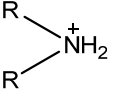
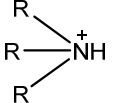
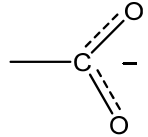


				Los nitratos orgánicos muestran la absorción de las vibraciones de estiramiento para N-O del grupo NO <sub>2</sub> y del grupo N-O enlazado.
--	--	--	--	--

Señales observadas en el espectro IR correspondientes a los LIs del tipo [NR<sub>3</sub>H][AcOO]

Tipo	formula	Frecuencia de Absorción (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Observaciones y asignaciones
Alcanos	-CH <sub>3</sub>	2962 ± 10	w	C-H Estiramiento asimétrico
		2872 ± 10	w	C-H Estiramiento simétrico
		1375 ± 10	w	C-H Deformación asimétrico
		1450 ± 10	w	C-H Deformación simétrico
	-CH <sub>2</sub> -	2926 ± 10	w	C-H Estiramiento asimétrico
		2853 ± 10	w	C-H Estiramiento simétrico
	(-CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> o mas	~720	m	C-H Vibraciones oscilantes en fase (para cadenas carbonadas largas)
Sales de Aminas Primarias	R— $\overset{+}{N}H_3$	ca. 3000	s	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> Estiramiento simétrico y asimétrico
		1600-1575 ca. 1500	s	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> Deformación asimétrica NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> Deformación simétrica



Sales de Aminas Secundarias		2700-2250	s	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> Estiramiento simétrico y asimétrico
		1600-1575	m	NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> Deformación
Sales de Aminas Terciarias		2700-2250		NH <sup>+</sup> Estiramiento
Sales de Aminas Cuaternarias	R <sub>4</sub> N <sup>+</sup>			No hay bandas de absorción características
Carboxilato		1600-1590 1400	s w	C(=O) <sub>2</sub> Estiramiento simétrico y asimétrico

Señales características del agua: 3404 cm<sup>-1</sup> y 2128 cm<sup>-1</sup>.

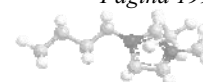
Referencias: Polyhedron Vol. 15, No 7, pp. 1217-1219, 1996; Int. J. Nano Dimens. 3 (1), 27-33, 2012; J. Phys. Chem. B, 112, 923-928, 2008; Spectrometric Identification of Organic Compounds. Robert M. Silverstein and Francis X. Webster. Sixth Edition. New York. 1996.

## **Bibliografía**



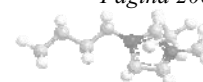
## Bibliografía

- 1 a) C. Reichardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 29, 1965; b) C. Reichardt and K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* 11, 1, **1968**; c) J-L Abboud, M. J. Kamlet, M. H. Abraham and R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.* 13, 485, **1981**; d) T. W. Bentley and G. Llewellyn, *Prog. Phys. Org. Chem.* 17, 121, **1990**; e) E. Buncel and S. Rajagopal, *Acc. Chem. Res.* 23, 226, **1990**; f) C. Laurence, "Similarity Models in IR and UV Spectroscopy", R. I. Zalewski, T. M. Krygowski and J. Shorter, Eds.; Elsevier. Amsterdam, **1991**; g) C. Reichardt, *The Royal Soc. Of Chem., Green Chem.*, 7, 339, **2005**; h) C. Reichardt, E. Harbusch-Görnert. *Liebigs Ann. Chem.* 721, **1983**.
- 2 A. D. Buckingham, P. W Fowler and J. M Hutson, *Chem. Rev.* 88, 963, **1988**.
- 3 P. L Huyskens, W. A. Luck and T. Zeegers – Huyskens, Eds. *Intermolecular Forces*; Springer: Berlin, **1991**.
- 4 J. N Israelachvili, *Intermolecular and Surface*, 2nd ed.; Academia Press: New Cork, **1992**.
- 5 a) E. Bosch, F. Rived and M. Rosés, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 2177, **1996**; b) C. Rafols M. Rosés, E. Bosch, *J. Chem. Soc.* 243, **1997**; c) M. Rosés, U. Buhvestov, C. Rafols, F. Rived and E. Bosch, *Perkin Trans. 2*, 1341, **1997**.
- 6 P.M. Mancini, A. Terenzani, C. Adam, and L.R. Vottero, *J. Phys. Org. Chem.* 10, 849, **1997**.
- 7 A. Kundt, *Acerca de la influencia del solvente sobre el espectro UV/Vis*, Poggendorf Annalen der Physik und Chemis, N. F., 4, 34, **1878**; *Chem. Zentralbl.*, 498, **1878**.
- 8 G. Scheibe, E. Felger, G. Rössler, *Ber. Dtsch, Chem. Ges.*, 60, 1406, **1927**.
- 9 S. E. Sheppard, *Recopilación de los trabajos más antiguos del efecto del solvente sobre el espectro UV/Vis*, *Rev. Mod. Phys.*, 14, 303, **1942**.
- 10 M. Berthelot; L. Péan de Saint-Gilles, *Ann. Chem. Phys.* 3. Ser. 65, 385, **1862**; 66, 5, 1862; 68, 255 **1863**.
- 11 a) M. Z. Magat, *Un estudio de los trabajos más antiguos de los efectos del solvente sobre las velocidades de reacción*, *Phys. Chem. A162*, 432, **1932**; b) L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1486, **1936**.
- 12 L. Crowhurst, R. M. Philip, J. M. Perez-Arlandis, P. A. Salter and T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 2790, **2003**.
- 13 C. Reichardt, *Chem. Rev.*, 94, 2319, **1994**.
- 14 K. Dinroth, C. Reichardt, T. Siepman, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 661, 1, **1963**.
- 15 a) C. Reichardt, *Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry*, 2nd ed., VCH Publisher: Weinheim, **1988**; b) C. Reichardt, *Angew. Chem.*, 91, 119, **1979**; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18, 98, **1979**.
- 16 a) M. J. Kamlet, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 377, **1976**; b) R. W. Taft, Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2886, **1976**; c) M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 6027, **1977**; d) M. J. Kamlet, J.L. Abboud, R. W. Taft, *J. Am. Chem Soc.* 99, 8325, **1977**.
- 17 a) P.M. Mancini, A. Terenzani, C. Adam, A. Pérez, and L.R. Vottero, *J. Phys. Org. Chem.*, 12, 207, **1999**; b) P.M. Mancini, A. Terenzani, C. Adam, and L.R. Vottero, *J. Phys. Org. Chem.*, 12, 430, **1999**; c) P.M. Mancini, A. Terenzani, C. Adam, A. Pérez, and L.R. Vottero, *J. Phys. Org. Chem.*, 12, 713, **1999**; d) P. M. Mancini, G. Fortunato, A. J. Terenzani, *Proceeding in Molecules*, 5, 578, **2000**; e) P.M. Mancini, C. Adam, A. Pérez, and L.R. Vottero, *J. Phys. Org. Chem.*, 13, 221, **2000**.
- 18 T. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 2328, **1990**.
- 19 H. Stobbe, *Liebigs Ann. Chem.*, 326, 347, **1903**.
- 20 a) P. Mancini, C. G. Adam, G. G. Fortunato, y L. Vottero, *Arkivoc (xvi)* 266, **2007**; b) P. M. Mancini y L. R. Vottero, *J. Phys. Chem.* 19, 34, **2006**.

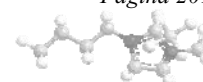




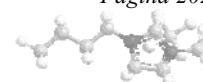
- 21 a) D. B. Smithrud, F. Diederich, J. Am. Chem. Soc., 112, 339, **1990**; b) D. B. Smithrud; T. B. Wyman; F. Diederich, J. Am. Chem. Soc., 113, 5420, **1991**; c) F. Diederich, *Cyclophanes. Monographs in Supramolecular Chemistry*; J. F. Stoddart. Ed. Royal Society of Chemistry: London, **1991**.
- 22 a) M. J. Kamlet, T. N. Hall, J. Boykin, R. W. Taft, J. Org. Chem., 44, 2599, **1979**; b) B. Chawla, S. K. Pollack, C. B. Lebrilla, M. J. Kamlet, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 103 6294, **1981**; c) M. Essfar, G. Guihéneuf, J. L. M. Abboud, J. Am. Chem. Soc., 104, 6789, **1982**; d) M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft, J. Org. Chem., 48, 2877, **1983**; e) J. L. M. Abboud, R. W. Taft, M. J. Kamlet, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 815, **1985**.
- 23 T. M. Krygowski, W. R. Fawcett, a) J. Am. Chem. Soc., 97, 2143, **1975**; b) Austr. J. Chem., 28, 2115, **1975**; c) Can. J. Chem., 54, 3283, **1976**; d) P. K. Wrona; T. M. Krygowski; Z. Galuz, J. Phys. Org. Chem., 4, 439, **1991**.
- 24 a) C. G. Swain, M. S. Swain, A. L. Powell, S. Alunni, J. Am. Chem. Soc., 105, 502, **1983**; b) C. G. Swain, J. Org. Vhem., 49, 2005, **1984**.
- 25 F. W. Fowler, A. R. Katrizky, R. J. D. Rutherford, J. Chem. Soc. B, 460, **1971**.
- 26 I. A. Koppel, V. A. Palm, a) en N. B. Chapman, J. Shorter, *Advances in Linear Free-Energy Relationships*, Plenum, London, **1972**; b) Reakts. Sposobn. Org. Soedin., 8, 291, **1971**.
- 27 M. H. Abraham, a) J. Phys. Chem., 6, 660, **1993**; b) Pure Appl. Chem., 65, 2503, **1993**; c) J. Phys. Org. Chem., 7, 655, **1994**.
- 28 M. J. Kamlet; R. M. Doherty, M. H. Abraham, Y. Marcus, R. W. Taft, J. Phys. Chem., 92, 5244, **1988**; b) M. H. Abraham, Chem. Soc. Rev., 22, 73, **1993**; c) M. H. Abraham, M. Rosés, J. Phys. Org. Chem., 7, 672, **1994**; d) M. H. Abraham, H. S. Chadha, J. P. Dixon, A. Leo, J. Phys. Org. Chem., 7, 712, **1994**.
- 29 P. W. Carr, *Microchem. J.*, 48, 4, **1993**.
- 30 C. F. Poole, T. O. Kollie, S. K. Poole, *Chromatography*, 34, 281, **1992**.
- 31 A. de Juan, G. Fonrodona, E. Casassas, *Trends in Ann. Chem.*, 18, 461, **1999**.
- 32 L. R. Snyder, *J. Chromatogr.*, 92, 223, **1947**.
- 33 a) J. Catalán, V. López, P. Pérez, R. Martín-Villamil, G. L. Rodríguez, *Liebigs Ann.*, 241, **1995**; b) J. Catalán, V. López, P. Pérez, *Liebigs Ann.*, 793, **1995**; c) J. Catalán, C. Díaz, *Eur. J. Org. Chem.*, 885, **1999**.
- 34 J. Catalán, C. Díaz, V. Lopez, P. Perez, J. L. G. de Paz, J. G. Rodriguez, *Liebigs Ann.*, 1785, **1996**.
- 35 J. Catalán; C. Díaz, *Liebigs Ann./Recueil*, 194,1, **1996**.
- 36 a) R. S. Drago, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1827, **1992**; b) R. S. Drago, M. S. Hirsch, D. C. Ferris, C. W. Chronister, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 219, **1994**.
- 37 a) J. Shorter, *Correlation Analysis of Organic Reactivity*, Research Studies Press and Wiley: Chichester, **1982**; b) E. S. Lewis, *Linear Free Energy Relationships. Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions*, 4th Ed., F. Bernasconi, Ed., Wiley: New York, Vol. VI de la serie *Techniques in Chemistry*, Part I, **1986**; c) O. Exner, *Correlations Analysis of Chemical Data*, Plenum (and SNTL): New York (and Prague), **1988**; d) O. Exner, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 18, 129, **1990**.
- 38 C. Reichardt, *Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry*, 2nd ed., VCH Publisher: Weinheim, **1998**.
- 39 a) L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 96, **1937**, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 156, **1938**; b) J. Shorter, *La ecuación de Hammett y su alcance cincuenta años después*, *Chem. Unserer Zeit*, 19, 197, **1985**.
- 40 a) J. N. Brønsted, K., Z. Pedersen, *Phys. Chem.* 108, 185, **1924**; b) J. N. Brønsted, *Chem. Rev.*, 5, 231, **1928**.
- 41 E. Grunwald, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 846, **1948**.



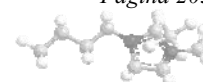
- 42 a) F. M. Kosower, D. Hoffmann, K. Wallenfels, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2755, **1962**; b) C. Reichardt, Muller, R., *Liebigs Ann. Chem.*, 1937, **1976**.
- 43 a) M. J. Kamlet, R. W. Taft, *Acta Chem. Scand.*, Part B, 39, 611, **1985**; 40, 619, **1986**; b) M. J. Kamlet, R. M. Doherty, G. R. Famini, R. W. Taft, *Acta Chem. Scand.*, Part B, 41, 589, **1987**.
- 44 a) M. Sjoström, S. Wold, *Acta Chem. Scand.*, Part B, 35, 537, **1981**; 40, 270, **1986**; b) B. Eliasson, D. Johnels, S. Wold, U. Edlund, M. Sjoström, *Acta Chem. Scand.*, Part B, 41, 291, **1987**.
- 45 a) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Molecular Catalysis A: Chemical* 182-183: 419-437, **2002**; b) J. Pernak, I. Goe Polish, *J. Chem.* 77, 975, **2003**; c) J. Pernak, I. Goe, I. Mirska, *Green Chem.* 6, 323, **2004**; d) K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno, *J. Am. Chem. Soc. Commun.* 127, 2398, **2005**; e) T. Welton, *Chem. Rev.* 99, 2071, **1999**; f) T. Welton, *Coordination Chemistry Reviews* 248, 2459, **2004**.
- 46 a) R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* 302, 792, **2003**; b) Z. Mikolczy, K. Sebök, L. Biczóck, S. Göktürk, *Chemical Physics Letters* 400, 296, **2004**; c) P. Wasserscheid, R. van Hal, A. Bösmann, *Green Chem.* 4, 400, **2002**.
- 47 a) C. Adam, M. V. Bravo, P. M. E. Mancini, *Tetrahedron Letters* 55, 148, **2014**; b) Claudia G. Adam, M. Virginia Bravo, Pedro M. E. Mancini y Graciela G. Fortunato. *J. Phys. Org. Chem.*, 27, 841-849, **2014**.
- 48 T. L. Greave, C. Drummond, *J. Chem. Rev.* 108, 206, **2008**.
- 49 a) P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. De Souza and J. Dupont, *Polyhedron* 15, 1217, **1996**; b) P. A. Z. Suarez, S. Einloft, J. E. L. Dullius, R. F. De Souza and J. Dupont, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 95, 1626, **1998**; c) A. B. McEwen, J. L. Goldman, D. Wasel and L. Hargens, *Proc. -Electrochem. Soc.* 99, 222, **2000**; d) C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy and K. R. Seddon, *J. Mater. Chem.* 8, 2627, **1998**; e) S. Forsyth, J. Golding, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *Electrochim. Acta* 46, 1753, **2001**.
- 50 a) P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Graetzel, *Inorg. Chem.* 35, 1168, **1996**; b) V. R. Koch, C. Nanjundiah, G. B. Appetecchi and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.* 142, L116, **1995**; c) D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini and M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B* 103, 4164, **1999**.
- 51 a) J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 965, **1992**; b) 18 J. D. Holbrey and K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2133, **1999**.
- 52 a) E. I. Cooper and E. J. M. O'Sullivan, *Proc. - Electrochem. Soc.* 16, 386, **1992**; b) T. Kitazume and G. Tanaka, *J. Fluorine Chem.* 106, 211, **2000**; c) J. Golding, S. Forsyth, D. R. MacFarlane, M. Forsyth and G. B. Deacon, *Green Chem.* 4, 223, **2002**.
- 53 J. M. Pringle, J. Golding, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, M. Forsyth and D. R. MacFarlane, *J. Mater. Chem.* 12, 3475, **2002**.
- 54 a) S. A. Forsyth, S. R. Batten, Q. Dai and D. R. MacFarlane, *Aust. J. Chem.*, 57, 121, **2004**; (b) Y. Yukihiro, M. Koji, O. Akihiro, S. Gunzi, T. Masahide and Y. Toshinobu, *Inorg. Chem.*, 43, **1458**.
- 55 A. R. Gholap, K. Venkatesan, T. Daniel, R. J. Lahoti and K. V. Srinivasan, *Green Chem.* 5, 693, **2003**.
- 56 M. J. Earle, P. B. McCormac and K. R. Seddon, *Green Chem.* 1, 23, **1999**.
- 57 N. Bicaç, *J. Mol. Liq.* 116, 15, **2004**.
- 58 D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. Golding and G. B. Deacon, *Green Chem.* 4, 444, **2002**.
- 59 a) I. Goodchild et al, *J. Coll. Inter. Sc.* 307, 455, **2007**; b) R. Vanyúr, L. Biczók, Z. Miskolczy, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 299, 256, **2007**; c) K. O. Evans, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 274, 11, **2006**; d) G. A. Baker, S. Pandey, S. N. Baker, *Analyst* 129, 890, **2004**; e) J. Bowers, C. P. Butts, P. J. Martin, M. C. Vergara-Gutierrez, *Langmuir* 20, 2191, **2004**.
- 60 a) J. H. Fendler, *Membrana Mimetic Chemistry*, Wiley-Interscience, N. Y. New York, **1982**; b) J. H. Fendler, E. Fendler, *J. Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*; Academic Press: New York, **1975**.



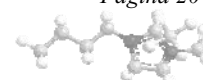
- 61 M. Bourrel, R. S. Schechter, *Microemulsions and related systems. Formulation, Solvency and physical properties*, Surfactant Sci. Ser., Vol. 30 Marcel Dekker, New York, **1988**.
- 62 a) F. M. Menger, J. S. Keiper, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 1906, **2000**; b) A. Godoy López, *Agregados coloidales y Líquidos Iónicos como nuevos medios de reacción*, Universidad de Santiago de Compostela, **2006**.
- 63 a) K. Maiti; I. Chakraborty, S. C. Bhattacharya, A. K. Panda, S. P. Moulik, *J. Phys. Chem B* 111, 14175, **2007**; b) M. Kumbhakar, *J. Phys. Chem.* 111, 14250, **2007**; c) A. K. Singh, S. Kanvah, *New J. Chem.* 24, 639, **2000**; d) G. Saroja, T. Soujanya, B. Ramachandram, A. Samanta, *J. Fluores.* 8, 405, **1998**; e) M. Hof, P. Lianos, *Langmuir* 13, 290, **1997**.
- 64 a) D. Evans. Fennel and Hakan Wennerström, *THE COLLOIDAL DOMAIN Where Physics, Chemistry, and Biology meet*. Second Edition. Wiley-VCH, **1999**; b) G. Basu Ray, I. Chakraborty, S. Ghosh, S. P. Moulik, *Colloid Polym. Sci.* 285, 457, **2007**; c) N. J. Turro, A. Yerta, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 5951, **1978**.
- 65 M. K. Jain, R. C. Wagner, *Introduction to Biological Macromolecules*, Ed. John Wiley, **1999**.
- 66 T. K. Da, A. Maitra, *Solution Behavior of Aerosol OT in Nonpolar-Solvents*, *Adv. Colloid. Interface Sci.* 59, 95, **1995**.
- 67 H. F. Eicke, G. D. Parffit, *Interfacial phenomena in apolar media*, Surfactant Sci. Ser. Vol. 21. Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, **1987**.
- 68 a) M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, C. Le Floch, D. Lemordant, *J. Phys. Chem. B* 112, 9406, **2008**; b) Y. Shen, D. Kennedy, T. L. Greaves, A. Weerawardena, R. J. Mulder, N. Kirby, G. Song, C. Drummond, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 7981, **2012**.
- 69 C. G. Adam, G. G. Fortunato, P. M. Mancini, *J. Phys. Org. Chem.*, 22, 460, **2009**.
- 70 A. Corma; H. García, *Chem. Rev.* 103, 4307, **2003**.
- 71 a) P. Wasserscheid, W. Keim. *Angew. Chem., Int. Ed.* 39, 3772, **2000**; b) C. M. Gordon, *Appl. Catal., A* 222, 101, **2001**; c) J. Dupont, R. F. Souza, P. A. Suarez, *Chem. Rev.* 102, 3667, **2002**; d) R. Sheldon, *Chem. Commun.* 2399, **2001**.
- 72 a) D. W. Morrison, D. C. Forbes, J. M. J. Davis, *Tetrahedron Lett.* 42, 6053, **2001**; b) I. Kmentova, E. Gotov, E. Solcainova, S. Toma, *Green Chem.* 4, 103, **2002**; c) P. Formentín, H. García, A. Leyva, *J. Mol. Catal. A* 214, 137, **2004**.
- 73 J. Dupont, J. Spencer, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43, 5296, **2004**.
- 74 Y. Chu, H. Deng and J. P. Cheng, *J. Org. Chem.* 72, 7790, **2007**.
- 75 A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* 32 (11), 913, **1999**.
- 76 a) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaie, G. Bertrand, *Chem. Rev.* 100, 39, **2000**; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.* 41, 1290, **2002**; c) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* 34, 18, **2001**.
- 77 a) J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel, R. Schneider, E. Gehrler, W. Harder, S. Brode, D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, *Helv. Chim. Acta* 79, 61, **1996**; b) A. Miyashita, Y. Suzuki, M. Kobayashi, N. Kuriyama, T. Higashino, *Heterocycles* 43, 509, **1996**.
- 78 a) G. A. Grasa, R. M. Kissling, S. P. Nolan, *Org. Lett.* 4, 3583, **2002**; b) G. W. Nyce, J. A. Lamboy, E. F. Connor, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Org. Lett.* 4, 3587, **2002**.
- 79 S. Chowdhury, R. S. Mohan and J. L. Scott, *Tetrahedron* 63, 2363, **2007**.
- 80 a) J. P. Canal, T. Ramnial, D. A. D. and J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.* 1809, 2006; b) E. A. Giner, A. Santiago, M. Gomez-Gallego, C. Ramírez de Arellano, R. C. Poulten, M. K. Whittlesey, and M. A. Sierra. *Inorg. Chem.*, 54, 5450, **2015**.
- 81 R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1267, 1995.
- 82 T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 4366, **2004**.
- 83 A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 8717, **2004**.



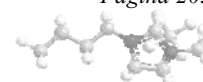
- 84 a) N. L. Lancaster, T. Welton and G. B. Young, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2267, **2001**; b) N. L. Lancaster, P. A. Salter, T. Welton and G. B. Young, *J. Org. Chem.* 67, 8855, **2002**; c) N. L. Lancaster and T. Welton, *J. Org. Chem.* 69, 5986, **2004**.
- 85 J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.* 15, 341, **2004**.
- 86 J. D. Scholten, B. C. Leal and J. Dupont, *ACS Catalysis*. 2, 184, **2012**.
- 87 U. Schroder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza, J. Dupont, *New J. Chem.* 24, 1009, **2000**.
- 88 H. E. Toma, *Supramolecular Chemistry and Technology*, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil, **1999**.
- 89 J.-L. Lehn, *Supramolecular chemistry – scope and perspectives*, *Angew Chem. Intl. Ed.* 27: 89, **1988**.
- 90 a) Z. Du, Z. Li, S. Guo, J. Zhang, L. Zhu and Y. Deng, *J. Phys. Chem. B* 109, 19542, **2005**; b) G. Zhao, T. Jiang, H. Gao, B. Han, J. Huang and D. Sun, *Green Chem.* 6, 75, **2004**; c) Md. A. B. H. Susan, A. Noda, S. Mitsushima and M. Watanabe, *Chem. Commun.* 938, **2003**; d) Z. Duan, Y. Gu and Y. Deng, *Synth. Commun.* 35, 1939, **2005**; e) C. A. Ma, M. C. Li, Y. F. Zheng and B. Y. Liu, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8, G122, **2005**; f) M. C. Li, C. A. Ma, B. Y. Liu and Z. M. Jin, *Electrochem. Commun.* 7, 209, **2005**.
- 91 K. A. Fletcher, S. Pandey, *Langmuir* 20, 33, **2004**.
- 92 a) A. Sarkar, S. Pandey, *J. Chem. Eng. Data* 51, 2051, **2006**; b) A. Sarkar, S. Trivedi, S. Pandey, *J. Phys. Chem. B* 112, 9042, **2008**.
- 93 C. P. Fredlake, M. J. Muldoon, S. N. V. K. Aki; T. Welton, J. F. P. Brennecke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 3280, **2004**.
- 94 a) C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd ed., Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2003**; b) G. Wypych, Ed. *Handbook of Solvents*, ChemTech Publishing: Toronto, Canada, **2001**.
- 95 Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.*, 22, 409, **1993**.
- 96 M. A. Kessler and O. S. Wolfbeis, *Chemistry and Physics of Lipids*, Elsevier Scientific Publishers Ireland Ltd. 50, 51, **1989**.
- 97 a) M. F. Vitha, J. D. Weckwerth, K. Odland, V. Dema, P. W. Carr, *J. Phys. Chem.* 100, 18823, **1996**; b) M. F. Vitha, P. W. Carr, *J. Phys. Chem. B* 102, 1888, **1998**.
- 98 M. F. Vitha, J. D. Weckwerth, K. Odland, V. Dema, P. W. Carr, *Anal. Chem.* 69, 2268, **1997**.
- 99 a) K. Kubista, R. Sjoback, B. Albinsson, *Anal. Chem.* 65, 994, **1993**; b) I. Scarminio, M. Kubista, *Anal. Chem.* 65, 409, **1993**.
- 100 J. Wang; H. Wang; S. Zhang; H. Zhang; Y. Zhao. *J. Phys. Chem. B.* 111 (22), 6181, **2007**.
- 101 a) U. Buhvestov, F. Rived, C. Rafols, E. Bosch, M. Roses, *J. Phys. Org. Chem.* 11, 185, 1998; b) R. D. Skwierczynski, K. A. Connors, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 467, **1994**.
- 102 a) O. J. Redlich, A. T Kister, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 345, **1948**; b) W. E. Acree, Jr. *Thermochim. Acta*, 198, 71, **1992**.
- 103 a) I. S. Koo, E. Kwon, H. Choi, K. Yang, J. K. Park. *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol. 28, No. 12, 2007; b) S. R. Kim, H. Choi, J. K. Park, I. S. Koo and H. J. Koh, *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol. 35, No. 1, 2014; c) D. D. Sung, Y. H. Kim, Y. M. Park, Z. H. Ryu and I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol. 13, No. 6, **1992**; d) M. J. D'Souza, L. Yaakoubd, S. L. Mlynarski and D. N. Kevill, *Int. J. Mol. Sci.* 9, 914, **2008**.
- 104 F. M. Menger, C. E. Portnoy, *Journal of the American Chemical Society* 89, 4698, **1967**.
- 105 P. M. Mancini, G. G. Fortunato, C. G. Adam, L. R. Vottero, *J. Phys. Org. Chem.* 21, 87, **2008**.
- 106 a) H. Z. Zhao, *Phys. Chem. Liq.* 41, 545, **2003**; b) C. F. Poole, *J. Chromatogr., A* 1037, 49, **2004**; b) P. Wasserschied, T. Welton, Eds. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH Verlags GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2008**.



- 107 a) P. Wasserscheid, C. M. Gordon, C. Hilgers, M. J. Muldoon, I. R. Dunkin, *Chem. Commun.* 13, 1186, **2001**; b) K. A. Fletcher, I. A. Storey, A. E. Hendricks, S. Pandey, S. Pandey, *Green Chem.* 3, 210, **2001**; c) K. A. Fletcher, S. Pandey, *Appl. Spectrosc.* 56, 1498, **2002**; d) S. N. Baker, G. A. Baker, F. V. Bright, *Green Chem.* 4, 165, **2002**; e) C. Reichardt, *Green Chem.* 7, 339, **2005**; f) K. A. Fletcher, G. A. Baker, S. N. Baker, S. Pandey, *New J. Chem.* 27, 1706, **2003**; g) M. Ali, A. Sarkar, M. Tariq, A. Ali, S. Pandey, *Green Chem.* 9, 1252, **2007**; h) B. R. Mellein, S. N. V. K. Aki, R. L. Ladewski, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* 111, 131, **2007**; i) C. T. Martins, B. M. Sato, O. A. El Seoud, *J. Phys. Chem. B* 112, 8330, **2008**; j) A. Sarkar, M. Ali, G. A. Baker, S. Y. Tetin, Q. Ruan, S. Pandey, *J. Phys. Chem. B* 113, 3088, **2009**; k) B. M. Sato, C. G. De Olivera, C. T. Martins, O. A. El Seoud, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 1764, **2010**.
- 108 J. L. Anderson, J. Ding, T. Welton, D. W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 14247, **2002**.
- 109 A. R. Harifi-Mood, A. Habibi-Yangjeh, M. R. Gholami, *J. Phys. Chem. B* 110, 7073, **2006**.
- 110 a) A. Habibi-Yangjeh, *Bull. Korean Chem. Soc.* 25, 1165, **2004**; b) A. Sarkar, S. Trivedi, S. Pandey, *J. Phys. Chem. B* 113, 7606, **2009**.
- 111 P. M. Mancini, G. G. Fortunato and L. R. Vottero, *Physics and Chemistry of Liquids* Vol. 42, No. 6, 625, **2004**.
- 112 I. M. Herfort and H. Schnrider, *Liebigs Ann. Chem.* 27, **1991**.
- 113 J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* 3, 156, **2001**.
- 114 H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta*, 357-358, 97-102, **2000**.
- 115 T. Masaki, K. Nishikawa, H. Shirota, *J. Phys. Chem. B* 114, (19), 6323, **2010**.
- 116 a) A. Elaiwi, P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, N. Srinivasan, Y. M. Tan, T. Welton, A. Zora, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 346, 7, **1995**; b) J. Ross, J. Xiao, *Chem. Eur. J.* 9, 4900, **2003**.
- 117 G. G. Fortunato, P. M. Mancini, M. V. Bravo and C. G. Adam, *J. Phys. Chem. B* Vol. 114, N° 36, **2010**.
- 118 C. Reichardt, *Pure Appl. Chem.* 76, 1903, **2004**.
- 119 K. A. Fletcher, S. Pandey, *J. Phys. Chem. B* 107, 13532, **2003**.
- 120 C. Reichardt, *Chimia* 45, 322, **1991**.
- 121 C. Reichardt; M. Eschner, *Liebigs Ann. Chem.* 100, 3, **1991**.
- 122 A. Oehlke; K. Hofman; S. Spange, *New J. Chem.* 30, 533, **2006**.
- 123 R. P. Taylor, I. D. Kuntz Jr, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (23), 7963, **1972**.
- 124 H. Katayanagi, K. Nishikawa, H. Shimozaki, K. Miki, P. Westh, Y. Koga, *J. Phys. Chem. B* 108, 19451, **2004**.
- 125 T. Singh, A. Kumar, *J. Phys. Chem. B.* 111 (27), 7843, **2007**.
- 126 a) L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 5192, **2001**; b) M. G. Freire, L. M. Santos, N. A. M. Fernandes, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho. *Fluid Phase Equilibria* 261, 449, **2007**.
- 127 L. Gaillon, J. Siriex-Plenet, P. Letellier, *J. Solution Chem* 33, 1333, **2004**.
- 128 C. F. H. Allen and J. A. Van Allan, *Org. Synth. Coll.* 3, 658, **1981**.
- 129 Y. Zhao, S. Gao, J. Wang and J. Tang, *J. Phys. Chem. B* 112, 2031, **2008**.
- 130 B. Dong, N. Li, L. Zheng, L. Yu and T. Inoue, *Langmuir* 23, 4178, **2007**.
- 131 L. Gaillon, J. Siriex-Plenet, P. Letellier, *Talanta* 63, 979, **2004**.
- 132 R. Vanyur, L. Biczok, Z. Miskolczy, *Colloids and Surfaces A: Physicovhem. Eng. Aspects* 299, 256, **2007**.
- 133 F. Kohler, H. A. Atrops, H. Kalall, E. Liebermann, E. Wilhelm, F. R. Ratkovics, T. Salomon, *J. Phys. Chem.* 85, 2520, **1981**.



- 134 S. K. Poole, P. H. Shetty and C. F. Poole, *Anal. Chim. Acta.* 218, 241, **1989**.
- 135 K. Fumino, T. Peppel, M. Geppert-Rybczyn'ska, D. H. Zaitsau, J. K. Lehmann, S. P. Verevkin, M. Ko'ckerling and R. Ludwig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 14064, **2011**.
- 136 A. Safavi, H. Abdollahi, N. Maleki, S. Zeinali, *J. Solution Chem.* 38, 753, **2009**.
- 137 M. S. Miran, H. Kinoshita, T. Yasuda, A. B. Md; M. Hasan Susan, *Watanabe Chem. Commun.* 12676, **2011**.
- 138 M. S. Miran, H. Kinoshita, T. Yasuda, A. B. Md, M. Hasan Susan, *Watanabe Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 5178, **2012**.
- 139 D. R. Mac Farlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth, M. Forsyth, *Chem. Commun.* 1905, **2006**.
- 140 M. Figueira González, V. Francisco, L. G. Río, E. F. Marques, M. Parajó and P. Rodríguez Dafonte, *J. Phys. Chem. B* 117, 2926, **2013**.
- 141 L. R. Romsted and E. H. Cordes, *J. Am. Chem. Soc.* 90: 16, 4404, **1968**.
- 142 N. Funasaki, *J. Phys. Chem.* 83, No 2, 237, **1979**.
- 143 H. F. Quina, M. J. Politi, I. M. Cuccovia, E. Baumgarten, S. M. Martins-Franchetti and H. Chaimovich, *J. Phys. Chem.* 84, 361, **1980**.
- 144 H. Al-Lohedan, C. A. Bunton and L. S. Romsted, *J. Phys. Chem.* 85, No 14, 2123, **1981**.
- 145 A. Castro, R. J. Leis and M. E. Peña, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1221, **1990**.
- 146 A. R. Alvarez, L. García Rio, P. Herves, J. R. Leis, J. C. Mejuto and J. Pérez-Juste, *Langmuir* 15, 8368, **1999**.
- 147 P. Miller, H. Olin Spivey, S. Copeland, R. Sanders, A. Woodruff, D. Gearhart and W. Ford, *Langmuir* 16, 108, **2000**.
- 148 L. García Rio, M. Mendez, M. Paleo and F. Sardina, *J. Phys. Chem. B* 111(44), 12756, **2007**.
- 149 R. E. Robertson and B. Rossall, *Canadian Journal of Chemistry*. Vol. 49, **1971**.
- 150 J. mata, D. Varade and P. Bahadur, *Thermochimica Acta* 428, 147, **2005**.
- 151 K. Behera and S. Pandey, *J. Phys. Cme. B* 111 (46), 13307, **2007**.
- 152 J. Wang, L. Zhang, H. Wang and C. Wu, *J. Phys. Chem. B*, 115, 4955, **2011**.
- 153 T. Sasaki, M. Hattori, J. Sasaki, K. Nukina, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 1397, **1975**.
- 154 a) C. A. Bunton, M. M. Mhala, J. R. Moffatt, *The Journal of Organic Chemistry* 50, 4921, **1985**; b) C. A. Bunton, N. D. Gillitt, M. M. Mhala, J. R. Moffatt, A. K. Yatsimirsky, *Langmuir* 16, 8595, **2000**.
- 155 L. C. Manège, T. Ueda, M. Hojo, M. Fujio, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1961, **1998**.
- 156 a) R. M. Viegas Asuncion, Tokio Morita. *Manual de soluciones, reactivos y solventes*. Universidad de San Pablo. Editora de la Universidad Edgard Blucher LTDA, San Pablo, **1968**; b) A. Weissberger, E. S. Proskauer, J. A. Riddick and E. E. Toops, Jr., *Organics Solvents. Physical Properties and Methods of Purification*. Interscience Publishers, Inc., New York, **1955**; c) A. I. Vogel. *Practical Organic Chemistry including Qualitative Organic Analysis*, D. Sc. (lond.), D. I. C., F. R. I. C. 5th de Longman, London, **1991**.
- 157 a) R. Helburn, N. Ullah, G. Mansour, J. Maxka, *J. Phys. Org. Chem.* 10, 42, **1997**; b) R. Helburn, Y. Dijiba, G. Mansour, J. Maxka, *Langmuir* 14, 7147, **1998**; c) R. Helburn, M. Bartoli, K. Pohaku, D. Compton, B. Creedon, C. Stimpson, *J. Phys. Org. Chem.* 20, 321, **2007**.
- 158 J. Dupont, C. S. Consorti, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza, *Coll.* 10, 184, **2004**; Vol. 79, 236, **2002**.
- 159 A. C. Cole, J. L. Jensen, I. Natai, K L. T. Tran, K. J. Weaver, D. C. Forber, J. H. Davisar, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 5962, **2002**.
- 160 A. R. C. Morais, A. M. da Costa Lopes, E. Bogel-Łukasik, y R. Bogel-Łukasik, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (41), 14722, **2013**.



- 161 R. Hayes, G. G. Warr, y R. Atkin, Chem. Rev. ,115 (13),6357, **2015**.
- 162 A. B. A. Rupp y I. Krossing, Acc. Chem. Res., 48 (9), 2537, **2015**.
- 163 L. Hao, Y. Zhao, B. Yu, Z. Yang, H. Zhang, B. Han, X. Gao y Z. Liu, ACS Catal., 5 (9), 4989, **2015**.
- 164 M. G. Montalbán, C. L. Bolívar, F. G. Díaz Baños y G. Villora, J. Chem. Eng. Data, 60 (7), 1986, **2015**.

