

Diseño de líquidos iónicos con potenciales características ácidas. Aplicación a reacciones de transesterificación.

María de los Ángeles Ramírez

Facultad de Ingeniería Química - UNL

Área: Ciencias Exactas – Sub-área: Química

INTRODUCCIÓN

La utilización de los convencionales solventes moleculares tiene un conocido impacto nocivo sobre el medio ambiente, y es aquí donde se hace presente la importancia de los Líquidos iónicos (LIs) como alternativa a los primeros mencionados. Además de ser considerados 'solventes verdes', poseen muchas de las propiedades de los solventes moleculares. Tienen baja presión de vapor, gran estabilidad térmica, amplio rango de temperatura en estado líquido, alta capacidad de reciclado y elevada solubilidad de diversos solutos. Las propiedades de estos LIs pueden ser modificadas cambiando la naturaleza del catión y el anión que lo componen, de este modo es posible diseñar desde LIs proticos, aproticos, con características anfífilas, etc. Esta posibilidad de diseño que ellos presentan permite analizarlos como una nueva clase de materiales: "materiales iónicos".

El objetivo de este trabajo es diseñar LIs con características ácidas potenciadas por la presencia de un grupo funcional. De este modo se pretende que este material desarrolle la 'tarea específica' de catalizador ácido sobre un sistema reactivo.

El diseño de estos materiales demanda el conocimiento acabado de sus propiedades fisicoquímicas. El entendimiento del tipo de interacción que presentan frente a un quimiosensor y/o sobre el equilibrio químico permite analizar su comportamiento sobre un sistema reactivo. Este equilibrio constituye un proceso altamente dependiente de la influencia del solvente a nivel molecular, la fuerza de un ácido o una base debe evaluarse en cada medio involucrado. La naturaleza del solvente y el grado de interacción soluto-solvente son cruciales en la determinación de esta fuerza. Nuestro grupo ha diseñado LIs próticos de base amónica, y hemos podido observar que su acidez puede ser modulada con el agregado de un solvente molecular adecuado.¹ A partir de las interacciones específicas y no específicas planteadas entre el LI y el solvente molecular es posible diseñar LIs ácidos o básicos. Este hallazgo tiene enormes consecuencias sobre un sistema reactivo en particular. Ya que es posible plantear equilibrios ácido-base competitivos con la consecuente generación de nuevos nucleófilos 'in situ'. De este modo la reacción se desvía de su comportamiento clásico, lo que conduce a proponer una alternativa sintética simple en reemplazo a métodos tradicionales.

Para el logro de este objetivo se sintetizó el LI del tipo 1-(4-ácido sulfonilo)butilimidazolium como catión. El cual posee dos hidrógenos potencialmente ácidos. El contraion seleccionado fue el bisulfato, $[\text{HSO}_4^-]$. Se analizó el efecto del cambio de solvente molecular sobre los valores de las constantes de disociación: metanol, acetonitrilo y dimetilsulfoxido fueron los seleccionados de acuerdo a sus características donoras de enlace hidrogeno (HBD). Los valores de pKa se determinaron utilizando el método del indicador por espectroscopia UV-Vis siguiendo una metodología ya desarrollada por el grupo de trabajo. El quimiosensor 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-N-piridinio)-fenolato (**IA**) fue el que mejor respuesta ofreció a los cambios de acidez. En cuanto al sistema reactivo, se seleccionó uno que permita poner de manifiesto la 'tarea específica' para lo cual fue diseñado este nuevo material iónico.

Proyecto N°: PI 325 CAI+D Año 2012. HCS 187/13. **Director:** Adam, Claudia Título: Líquidos Iónicos como nuevos surfactantes. Caracterización y análisis de la reactividad en sistemas acuosos. Aplicación en síntesis.

Director de Investigación: Adam, Claudia. Co-Director: Lic. Ma. Virginia Bravo

La reacción de transesterificación es de gran importancia actual tanto en síntesis orgánica como a nivel industrial. Son reacciones de equilibrio y requieren catálisis, por ejemplo: acida. El equilibrio puede desplazarse utilizando un gran exceso de alcohol o bien eliminando uno de los productos de la mezcla reaccionante. Debido a lo anteriormente expuesto esta reacción fue seleccionada como modelo.

OBJETIVOS

PARTE I: Optimizar la síntesis estos 'nuevos materiales iónicos' con características ácidas potenciadas. Determinar de pKa por espectroscopia Uv-Vis y analizar el efecto del solvente molecular sobre dichos valores.

PARTE II: Aplicar estos materiales a reacciones de transesterificación.

METODOLOGÍA

Parte I

Síntesis de Solventes Iónicos (LIs)

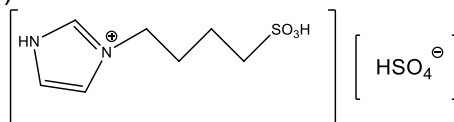
El líquido iónico empleado fue sintetizado de acuerdo a una técnica reportada, la cual se optimizó y adaptó a los requerimientos específicos. Para ello se siguió la reacción mediante Cromatografía en Capa Delgada y se controlaron estrictamente tiempos y temperaturas de trabajo.

El catión seleccionado fue de base imidazólica y el anión que lo acompaña se eligió de tal forma que el solvente iónico resulte líquido a temperatura ambiente.

La purificación se realizó a través de extracciones líquido-líquido usando diferentes sistemas de solventes y corroborando los resultados mediante espectroscopía UV-Vis.

Catión de base imidazólica: 1-(4-ácido sulfónico) butilimidazolio (BSO₃Im)

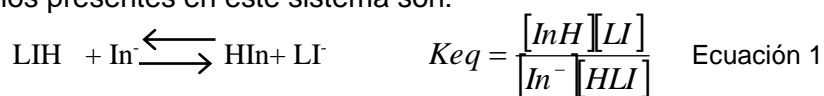
Anión: Bisulfato (HSO₄⁻)



Caracterización a partir de medidas de equilibrio químico

Los valores de pK_a del líquido iónico prótico (HLI) se determinaron a través de un método espectroscópico en la zona UV-Vis del espectro electromagnético. Este método se basa en la selección de un 'indicador' adecuado que permite plantear los equilibrios correspondientes entre éste y el LI. Se obtuvieron espectros experimentales manteniendo constante la concentración del Indicador y variando las concentraciones de HLI agregado. A partir del planteo de los equilibrios generales y específicos para cada especie y teniendo en cuenta las ecuaciones que relacionan la absorbancia con la concentración de dichas especies en equilibrio, se dedujeron los valores de pKa buscados.

Los equilibrios presentes en este sistema son:



$$pK_{eq} = pK_{LIH} - pK_{In^-} \quad \text{Ecuación 2}$$

Para el cálculo de la K_{eq} se tuvo en cuenta que a la longitud de onda de trabajo la absorbancia es debida sólo al indicador desprotonado (In^-). La absorbancia total está dada por:

$$\Delta Ab = \Delta Ab_o + \epsilon_{In^-} C_{In^-} b \quad \text{Ecuación 3}$$

$$C_{In^-} = C_{In^-}^o - x \quad \text{Ecuación 4}$$

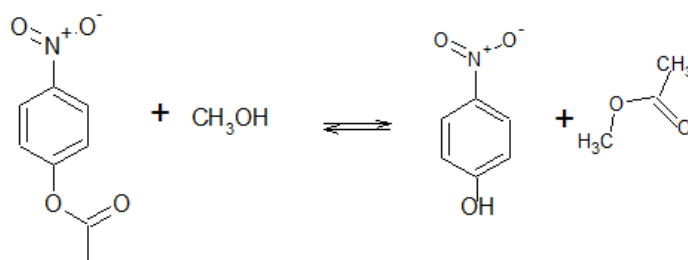
Como puede observarse en la ecuación 2 para el cálculo del pK_a del LI es necesario determinar el valor del pK_{In}

Parte II

Aplicación del LI a la reacción de transesterificación

Se realizaron dos experiencias a microescala, ambas bajo la misma condición de temperatura (25°C). La primera fue sin catalizador, donde el propio solvente (MeOH) podía actuar como nucleófilo para dar lugar a la reacción de transesterificación, en ésta la concentración de sustrato fue $1 \times 10^{-4} M$. En la segunda experiencia se agregó HLI, concentración 0,1M, para verificar el comportamiento esperado. La respuesta de su acción como catalizador fue positiva y se monitoreó el sistema analizando la aparición de producto a través de espectroscopía Uv-vis.

Reacción:



RESULTADOS

Parte I

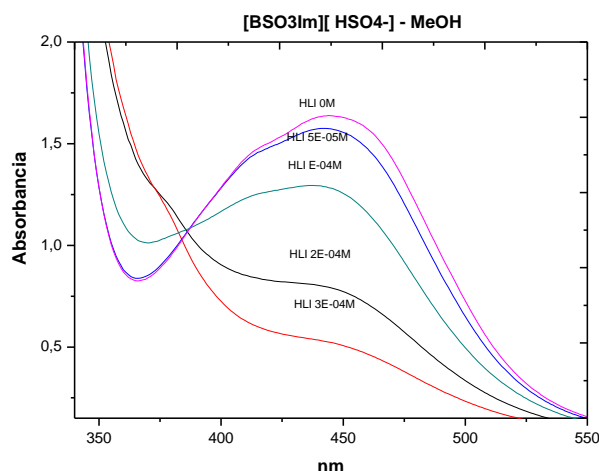


Figura 1: Grafico de Absorbancia vs longitud de onda λ (nm), para el sistema formado por $[BSO_3Im][HSO_4^-]$ + indicador. Solvente: metanol.

Los valores de pka obtenidos en los distintos solventes fueron: metanol:2,89; acetonitrilo: 4,86 y dimetilsulfóxido: 3,17

Parte II

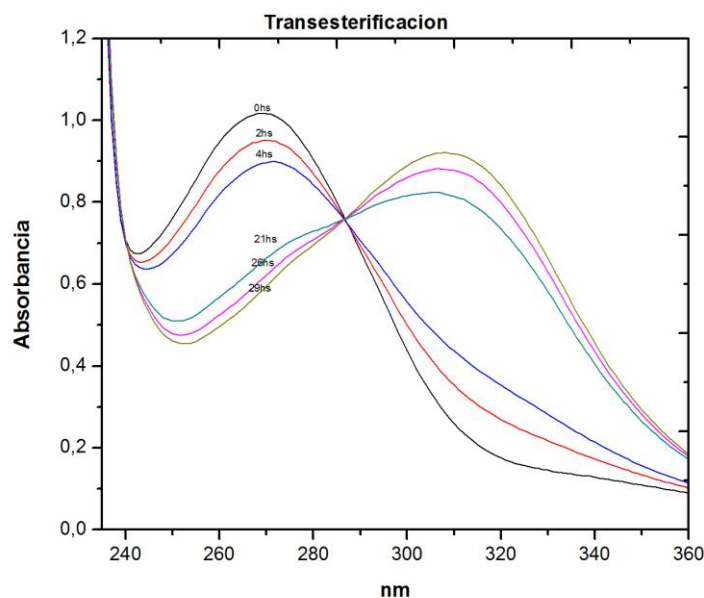


Figura 2: Absorbancia vs Longitud de onda λ (nm). Reacción de transesterificación.
 $\lambda=270\text{nm}$:Sustrato, $\lambda=308\text{nm}$: Producto.

CONCLUSIONES

Es posible observar la clara influencia que tienen los solventes moleculares sobre los equilibrios químicos planteados, lo que brinda la posibilidad de trabajar con un mismo LI en distintas condiciones ácidas cambiando solamente el medio donde éste se encuentra.

Además, se comprobó la acción del HLI elegido como catalizador en la reacción de transesterificación.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Adam C., Bravo, V., Mancini P., 2014. Molecular Solvent Effect on the acidity constant of protic ionic liquids. *Tetrahedron Letters*, 55, 2014. 148-150.

Adam C., Bravo, V., Mancini P., Fortunato, G., 2014. Solvatochromic dipolarity micro-sensor behavior in binary solvent systems of the (water + ionic liquid) type. Application of preferential solvation model and linear solvation energy relationships *J.Phys Org. Chem* 2014, POC-14-0073.