



## SALES – LOS LÍQUIDOS IÓNICOS COMO “DISOLVENTES VERDES”

F. Räuchle y R. Korswagen

*Pontificia Universidad Católica del Perú.*

*Instituto de Estudios Ambientales (IDEA-PUCP)*

*Apartado 1761, Lima 100, Perú*

### *RESUMEN*

Este artículo reúne los últimos adelantos en la “Química de Síntesis” utilizando sales como disolvente. El concepto sales se aplica no solo a los compuestos clásicos como son NaCl ó KF sino a sustancias que funden entre 0 y 100 °C para poder suavizar las condiciones experimentales sintéticas.

Es sorprendente como aniones duros, en el sentido de Lewis o Pearson, formen compuestos tan útiles ofreciendo un momento dipolar alto que a su vez favorece la elongación del enlace electrónico de posibles reactantes y aumenta su reactividad.

## INTRODUCCIÓN

Sabemos que fusiones salinas ofrecen excelentes posibilidades como disolventes en la Química de Síntesis por la alta temperatura que exhiben y su altísima polaridad. Este carácter iónico ayuda en muchísimos casos para iniciar un efecto catalizador que de otra forma no sería alcanzable [1].

Sin embargo, esas temperaturas altas son desventajosas cuando se trata de sintetizar compuestos orgánicos sensibles. Sensibles por poder incurrir en reacciones secundarias, a temperaturas elevadas, dado que, por ejemplo, exhiben “enos”, carbonilos, aldehídos, etc.

El lector podría argumentar primero que los disolventes orgánicos polares como HMPA o THF, etc. suplen esta posible deficiencia y, segundo, las sales fundidas necesariamente condicionan temperaturas altas. Justamente estos dos argumentos han dejado de ser válidos por el progreso de la Ciencia y por las leyes ambientales, cada vez más exigentes.

Estas leyes recientes prohíben la emisión de gases (= disolventes) a la atmósfera por sus efectos tóxicos inmediatos y climáticos, a mediano plazo. La “Química Verde” ya no permite procesos industriales “sucios” e induce a repensar todas las síntesis industriales con disolventes orgánicos que pueden escapar de las instalaciones químicas y farmacéuticas.

Ideal sería trabajar sin disolventes [2], pero un Químico sabe que reacciones p. ej. entre sólidos, son lentísimas. La otra opción consiste en el empleo de medios supercríticos como agua [3], CO<sub>2</sub> [4] etc. Pero a temperaturas normales el CO<sub>2</sub> en estado líquido tiene una presión de unas 60 atmósferas, lo que requiere un equipamiento especial para su

manejo y el agua posee una alta reactividad, es ácido y base (según Lewis), y su empleo está restringido a la preparación de sustancias no hidrolizables.

Como solución al dilema quedan las sales fundidas, pero a temperaturas bajas, p. ej. por debajo de 100 °C, los llamados líquidos iónicos. Muestran una ventaja muy llamativa: frente a los disolventes orgánicos polares, su presión de vapor es insignificante [5].

¡Se conocen los líquidos iónicos desde 1914! ¡Recién en los últimos años se descubre y se aprecia el potencial que ofrecen!

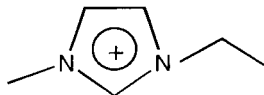
### Los líquidos iónicos

Son compuestos salinos que exhiben un punto de fusión < 100 °C, algo arbitrario pero aceptado por los químicos. Para conseguir compuestos salinos con un punto de fusión tan bajo se han encontrado los siguientes “parámetros de diseño de síntesis”:

- baja simetría reticular (cuando menos elementos de simetría existen, más fácilmente se rompe la red por las vibraciones térmicas);
- bajas interacciones entre cationes y aniones (p. ej. la completa ausencia de puentes de hidrógeno que podrían estabilizar la red, aumentando su punto de fusión [6]), y
- una distribución buena de la carga eléctrica [7] (para minimizar la presión de vapor del líquido).

Mencionamos aquí algunas sales del 1-etil-3-metilimidazolio con sus puntos de fusión.

Tabla 1. Puntos de fusión de algunas sales del imidazolio sustituido.



Cl<sup>-</sup>: 87 °C

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 55 °C

AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>: 7 °C

BF<sub>4</sub><sup>-</sup>: 6 °C

F<sub>3</sub>CSO<sub>3</sub><sup>-</sup>: -9 °C

Sorprende cómo compuestos que poseen un peso molecular relativamente alto exhiben puntos de fusión tan bajos. ¡Recordemos que el imidazol no sustituido muestra un punto de fusión de 90 °C! Otro ejemplo afín es la piridina: tiene un punto de fusión de -42 °C; el cloruro de piridinio muestra 82 °C.

Se ve convincentemente que la poca afinidad coordinadora de los aniones  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{AlCl}_4^-$  es responsable de los puntos de fusión bajos, propiedad que comparte la sal con el anión trifluorosulfonato.

Las diferentes combinaciones entre anión y catión dan lugar a “infinitas” propiedades. Nitrato, bencenosulfonato y trifluorosulfonato dan lugar a compuestos miscibles con agua. Otros, como  $\text{PF}_6^-$  o  $(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{N}$  forman dos fases con agua que se pueden aprovechar para solubilizar el catalizador de una reacción en una fase y el producto en la segunda (catálisis por transferencia de fase) [8]. Hidrogenaciones, hidroformilaciones, alcoxicarbonilaciones, oligomerizaciones etc. son ejemplos típicos de síntesis en dos fases [9].

Aniones del tipo  $\text{AlCl}_4^-$  son fácilmente hidrolizables en agua.

Según las cadenas orgánicas (alifática y/o aromática) del imidazol, se pueden fijar/regular las propiedades físicas y químicas convenientemente.

En la bibliografía especializada se habla del líquido iónico como “disolvente funcional” para “cada caso”.

Pese a la diversidad de estas sales, todas poseen en común lo siguiente:

*La magnitud de presión de vapor hasta debajo de su punto de descomposición es insignificante*

De esta forma no hay problemas ecológicos ni de seguridad laboral.

Metales como Pd y Ni y muchos compuestos metálicos se disuelven en líquidos iónicos sin dificultad. Estas sustancias son valiosos catalizadores en la Química Orgánica Sintética.

Es evidente que los disolventes orgánicos polares en estos casos ocupan los sitios activos del catalizador por su alto poder de coordinación (complejos del THF o HMPA son muy conocidos), disminuyendo de esta manera la actividad catalítica del sólido. Los aniones  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{PF}_6^-$  destacan justamente por su bajo poder de coordinación (no son buenas bases según Lewis). Son consecuentemente ideales disolventes para una catálisis iónica.

El anión  $\text{AlCl}_4^-$  favorece reacciones del tipo Friedel-Crafts (alquilación y acilación), obviamente.

### *Optimación de los procesos químicos*

Para otros ejemplos de una Química Verde (libre de productos tóxicos, mínimo de residuos y uso de energía, en general), véase también [10].

Los líquidos iónicos abren un nuevo capítulo de la Química de Síntesis por la fácil regularización de su carácter iónico.

Trabajando en presencia de ácidos según Lewis ( $\text{AlCl}_3$  o  $\text{SnCl}_4$ , etc.), aumenta el poder estabilizador del estado de transición iónico de este tipo de reacciones.

Por otro lado los disolventes inertes cuando llevan como anión el  $\text{BF}_4^-$  y el  $\text{PF}_6^-$  se destacan por su alto poder disolvente, ausencia de presión de vapor en estado líquido y alto carácter iónico (separación de cargas que favorecen reacciones del tipo Diels-Alder).

La ausencia de presión de vapor elimina por completo la muchas veces encontrada dificultad de formación de mezclas azeotrópicas entre producto y disolvente. Hasta es posible la extracción de fases líquidas con disolventes iónicos [11].

La síntesis de los líquidos iónicos es fácil: alquilación del haluro orgánico y metátesis del nuevo anión son las reacciones empleadas. Empero, hay que insistir en que, como no son destilables, se debe trabajar con eductos sumamente puros.

Resumimos las tres ventajas fundamentales que ofrece el uso del líquido iónico en la síntesis:

- alta solvatación del estado de transición sea polar o menos polar por el líquido iónico;
- carácter sumamente polar de los líquidos iónicos pero con aniones de muy poca tendencia coordinadora (tetrafluoroborato y hexafluorofosfato), y
- marcada activación de los catalizadores del tipo Friedel-Crafts por el líquido iónico (tetracloroaluminato).

Las variaciones del catión junto con los antagónicos aniones permiten una casi infinita afinación del líquido iónico al problema dado.

El recientemente patentado proceso de la dimerización de olefinas inferiores con Ni como catalizador (proceso "Difasol") es la primera aplicación industrial de los líquidos iónicos [12].

Mediante esta pequeña revisión bibliográfica queríamos estimular a colegas que trabajan en la síntesis de nuevos productos con el afán de reducir las condiciones enérgicas normalmente necesarias, empleando líquidos iónicos como disolvente –un concepto realmente innovador.

## BIBLIOGRAFÍA

1. F. R auchle (1971) Fusiones Salinas como Medio de Reacci on en la Qu mica Preparativa, *Bol. Ciencias PUCP*, 4, 8-29,
2. J.O. Metzger (1998) *Angew. Chem.* 3141-3148.
3. B. Cornilsy and W.A. Herrmann (1996) Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Concepts and Application. Wiley-VCH, Weinheim.
4. P.G. Jessop and W. Leitner (1999) Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids. Wiley-VCH, Weinheim.
5. S. Sudgen, H. Wilkins (1929) *J. Chem. Soc.* 1291-1298.
6. A.Elaiwi, P. B. Hitchcock, K.R. Seddon, N. Srinivasan, Y.-M. Tan, T. Welton, J.A. Zora (1995) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3467-3472.
7. H. Stegemeier, A. Rode, A. Reiche, A. Schnittker, H. F ullbier (1992) *Electrochim. Acta* 37, 379-383.
8. P. Wasserscheid (2001) *Nachr. Chem. Tehn. Lab.* 1, 12.
9. P. Wasserscheid, W. Keim (2000) *Angew. Chem.* 112, 3026-3945.

10. F. Räuchle y R. Korswagen (2000) Protección Ambiental Integrada en la Producción. 2 Ejemplos de la Química de Síntesis. *Rev. Química PUCP*. XIV. 2. 77-92.
11. J.G. Huddleston, H.D. Willauer, R.P. Swatlowksi, A.E. Visser, R.D. Rogers (1989) *Chem. Commun.* 1765-1766.
12. H. Olivier (1999) *J. Mol. Catal.* 146 (1-2), 285-289.

