

XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

ESTUDIOS DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE LÍQUIDOS IÓNICOS ALQUILIMIDAZÓLICOS FUNCIONALIZADOS CON ÁCIDO SULFÓNICO EN REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN – EFECTO DEL ANIÓN

José L. Fernández, Claudia G. Adam, María B. Martini

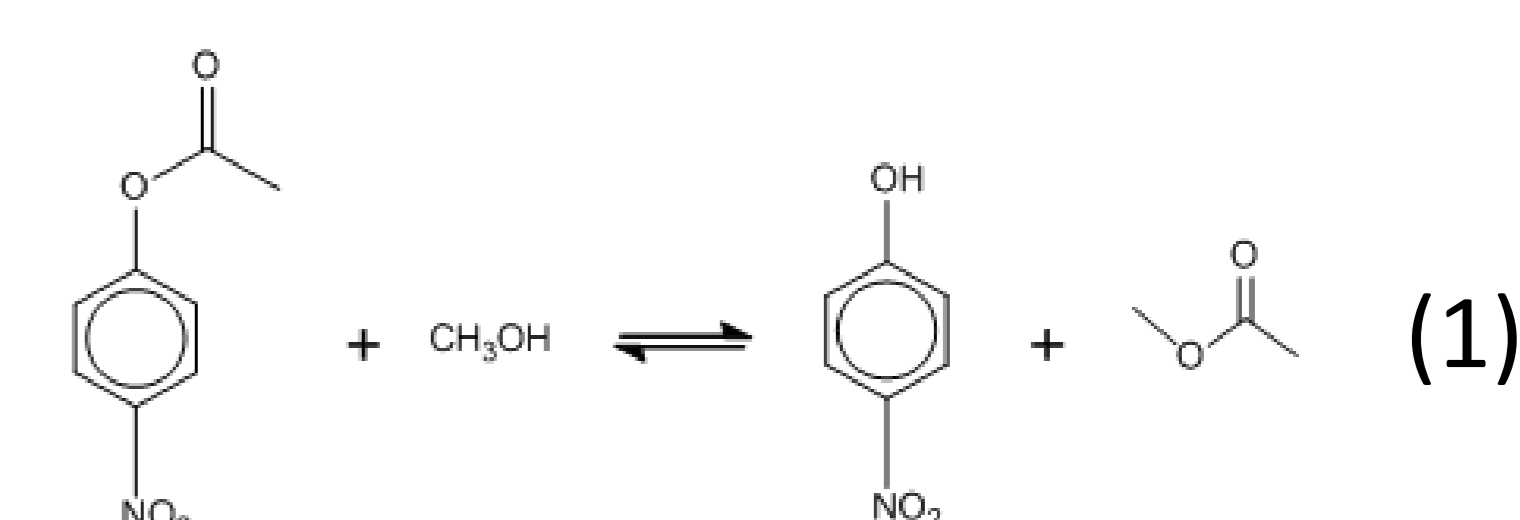
Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL, CONICET-UNL) y Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica (PRELINE, FIQ-UNL). Santiago del Estero 2829 (3000) Santa Fe (Santa Fe), Argentina. E-mail: jlfernan@fiq.unl.edu.ar

Introducción

La incorporación de grupos funcionales de ácido sulfónico (SO₃H) en las estructuras de las bases catiónicas de líquidos iónicos (LIs) imidazólicos conduce a LIs con fuertes propiedades de ácido de Brønsted, que son útiles para catálisis ácida en reacciones de esterificación y transesterificación. No obstante, se ha comprobado a través de estudios voltamétricos efectuados sobre LIs de 1-(4-ácido sulfónico)-butil-3-metilimidazolio ([bsmim]) y de 1-(4-ácido sulfónico)-butil-imidazolio ([bsHim]) con anión bisulfato [1], que el ácido sulfúrico libre (en equilibrio de autoprotólisis con el par iónico) es el que provee los protones para la catálisis ácida. Además, en realidad los protones del grupo SO₃H están fuertemente ligados a la red iónica del LI, y no participan de manera directa en la catálisis.

Objetivo

En este trabajo se busca establecer el rol del anión en la capacidad de proveer protones de los LIs mencionados, mediante el análisis de los cloruros de [bsmim] y de [bsHim] combinando voltametría cíclica de microelectrodos (MEs) de Pt y el seguimiento mediante espectroscopía UV-vis del rendimiento de la reacción de transesterificación de *p*-nitrofenil acetato (PNFA) con metanol para dar *p*-nitrofenol (PNF) según:



Metodología

Los LIs sulfónicos se sintetizaron por reacción del respectivo Zwitterion (Zbsmim o ZbHim) con HCl concentrado, empleando metodologías y condiciones similares a las usadas en las síntesis de los respectivos bisulfatos [1]. Las experiencias electroquímicas y el seguimiento de la reacción (1) por espectroscopía UV-vis se realizaron tal como se describió en un reporte previo [1].

Resultados

El voltagrama cíclico (CV) mostrado en la Fig. 1-a fue obtenido en [bsmim]Cl (CV (i)). En este se verifica la descarga catódica de HCl libre en cantidades significativas a E < -0,5 V. Con el agregado del zwitterion puro (Zbsmim) se consume el HCl libre por desplazamiento reverso del equilibrio de autoprotólisis, y esta descarga catódica deja de ser significativa (CV (ii)). Una conducta similar se verifica en [bsHim]Cl (CV (iii)), aunque en este caso el contenido de HCl libre es mucho menor. Esto permite detectar una segunda descarga que ocurre a potenciales sólo ligeramente más catódicos (E < 1 V), proveniente de los protones del ácido sulfónico, lo cual indica que, a diferencia de lo que ocurre en [bsmim]HSO₄, los protones del grupo SO₃H son lábiles y deberían estar disponibles para sostener una catálisis ácida eficiente. Esto evidencia que los cloruros de estos cationes imidazólicos conforman redes iónicas conteniendo átomos de H más fácilmente accesibles. En tal sentido, el CV medido en el respectivo LI no sulfonado [bHim]Cl (Fig. 1-b, CV (i)), muestra una descarga de hidrógeno no tan catódica que proviene del átomo de H en posición 3 del imidazol, y no del HCl libre, tal como pudo verificarse mediante el agregado de butil-imidazol (bim) puro (Fig. 1-b, CV (ii)) que reacciona con el HCl libre.

La buena performance de estos LIs como catalizadores ácidos fue corroborada determinando los rendimientos de la reacción (1) en función del tiempo mediante detección de PNF por espectroscopía UV-vis (Fig. 2-a), donde se verifica igual performance en presencia y ausencia de HCl libre, siendo en el caso de [bsmim]Cl mayor a la de [bsmim]HSO₄ sin H₂SO₄ libre (Fig- 2-b). Similares resultados fueron obtenidos sobre [bsHim]Cl y, llamativamente, también en su respectivo LI no sulfonado [bHim]Cl, lo cual confirma la alta disponibilidad de los protones en estos LIs.

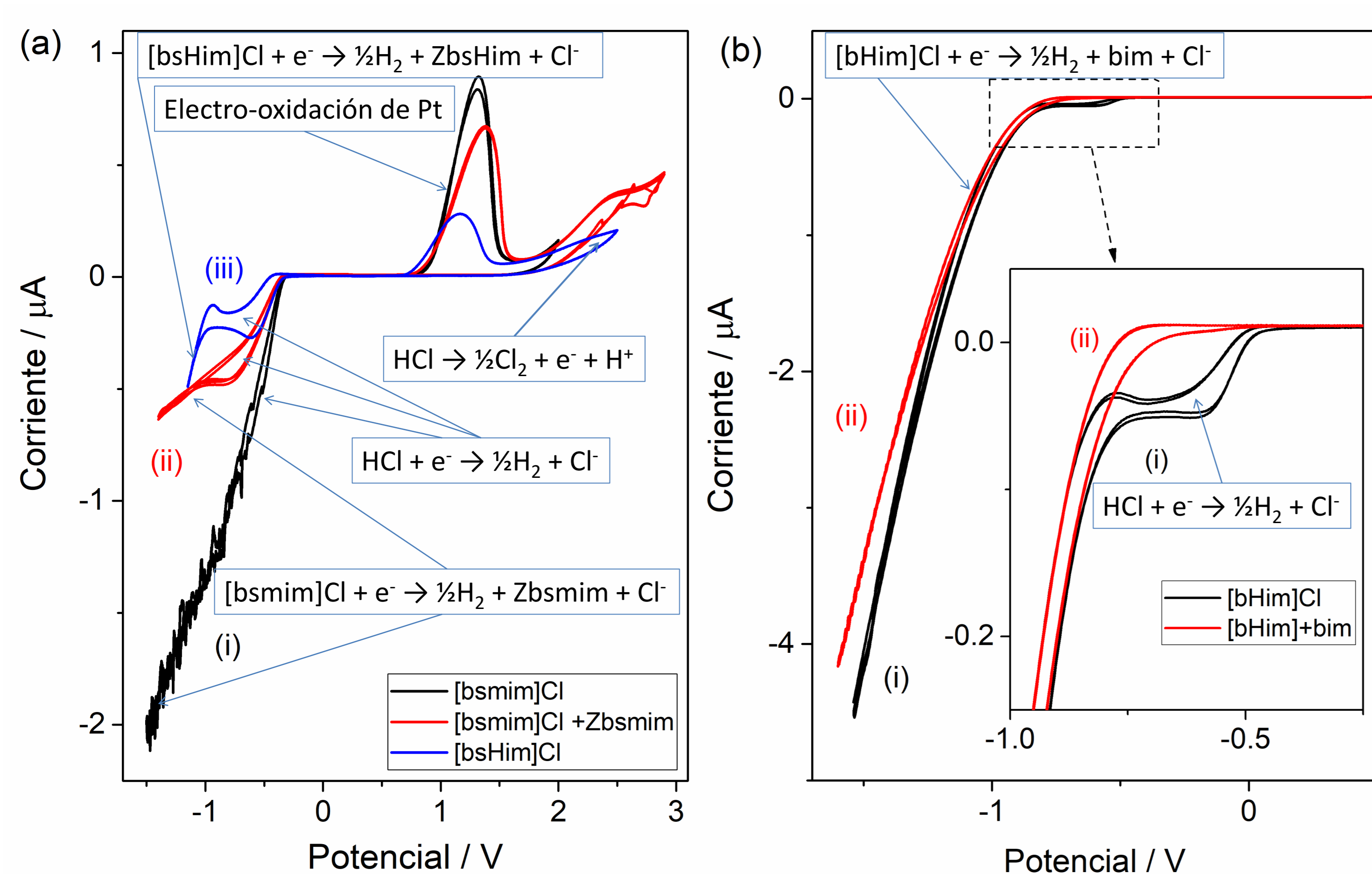


Figura 1. CVs de MEs de Pt en LIs con contraion cloruro a 80°C.

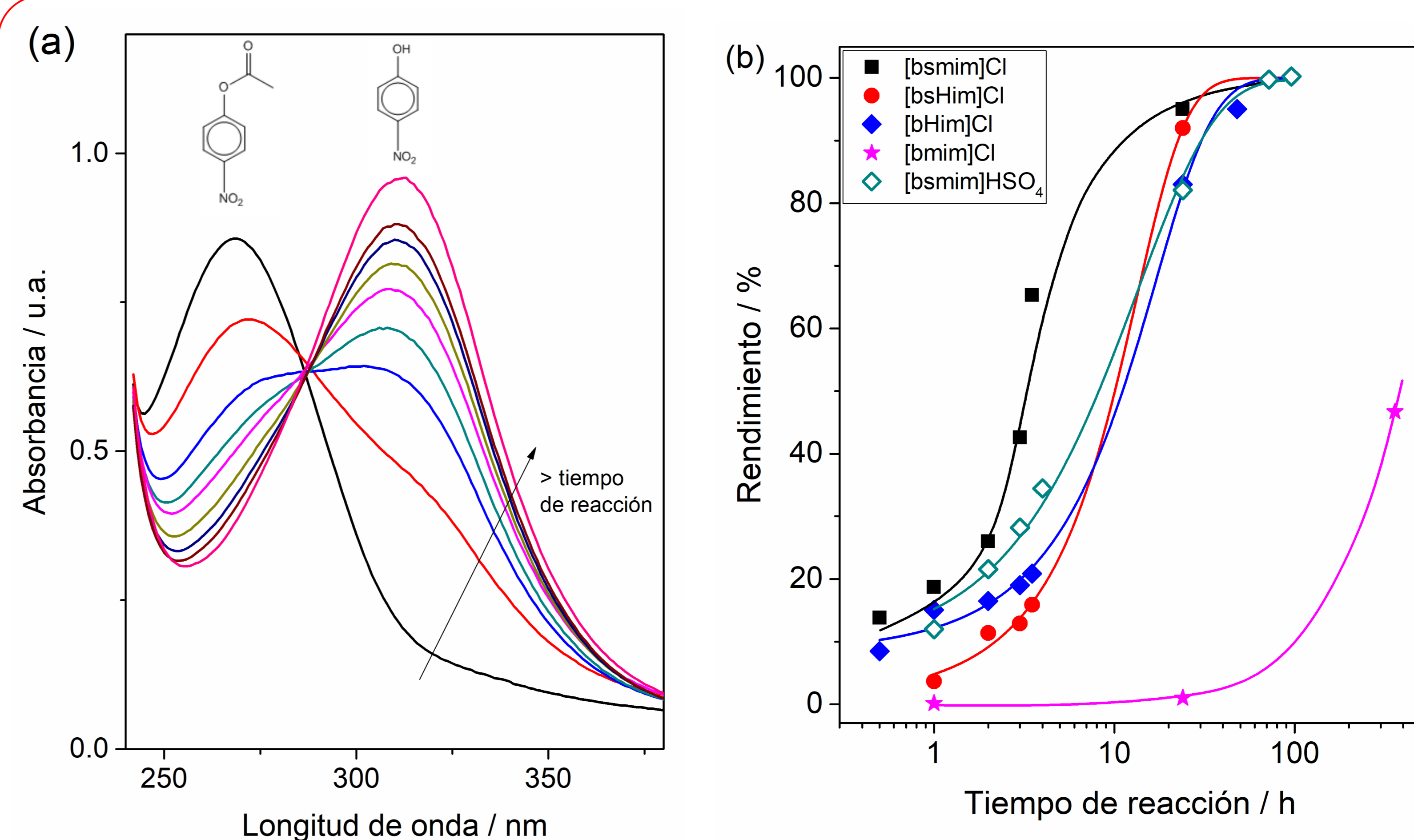


Figura 2. (a) Seguimiento de la reacción (1) mediante espectroscopía UV-vis empleando [bsmim]Cl (b) Rendimiento de la reacción (1) vs. tiempo.

Conclusiones

Los átomos de H presentes tanto en los grupos de ácido sulfónico de los cloruros de [bsmim] y de [bsHim], como en la base imidazólica del [bHim]Cl, son suficientemente lábiles como para participar eficientemente en catálisis ácida, a diferencia de lo que ocurre con sus análogos bisulfatos.

Referencias

[1] Martini, M.B., Fernández, J.L, Adam, C.G., *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2021**, 23, 2731-2741.