

LÍQUIDOS IONICOS PRÓTICOS DE BASE ALQUILAMONICA. ANÁLISIS DE SU COMPORTAMIENTO ÁCIDO Y NUCLEOFÍLICO

Claudia D. Della Rosa¹, Claudia G. Adam^{1,2}

- 1- Laboratorio Físicoquímica Orgánica – Área Química Orgánica, Departamento de Química, Facultad de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Litoral. Santiago del Estero 2654 (3000) Santa Fe, Argentina. 2- (CONICET). e-mail: cadam@fiq.unl.edu.ar

Introducción

La investigación en líquidos iónicos (LIs) está en continua expansión, un gran número de cationes y aniones tienen potencial uso en LIs, de ahí que sean solventes altamente adaptables. La cuidadosa elección de los iones nos permite acceder a un amplio rango de propiedades. Los LIs son por definición sales con punto de fusión por debajo de 100°C, mientras que las sales con punto de fusión más altos se las conoce como sales fundidas. Los líquidos iónicos próticos (PILs) son un subconjunto de LIs, estos son preparados a partir de una reacción de neutralización estequiométrica de ciertos ácidos/bases de Brønsted. Una característica clave de estos PILs es que tienen un protón disponible sobre el catión.

Ha sido extensamente analizada tanto la nanoestructura que estos PILs forman como la posibilidad de autoensamblarse formando micelas y/o microemulsiones. También ha sido analizado su comportamiento en síntesis orgánica-inorgánica, catálisis, cromatografía, en procesos tecnológicos como extracción etc.

El uso de los PILs es prometedor para un amplio rango de reacciones de síntesis orgánica. Resulta una ventaja la posibilidad de conducir reacciones en presencia de PILs como catalizador y solvente bajo condiciones más suaves de reacción. No obstante esto, resulta crítico la selección del medio reactivo donde se aplicara el PILs. Es así que hemos reportado para la reacción de sustitución nucleofílica aromática y para la adición nucleofílica de aminas a compuestos carbonílicos, la participación del nitrato de etilamonio (NEA) como nucleófilo y catalizador ácido de Brønsted además de solvente.¹ Otro aspecto de interés que estos PILs derivados de alquilamonio presentan es la posibilidad de adaptación de sus propiedades ácidas cuando son adicionados a solventes moleculares tales como acetonitrilo (AcN). Se comprobó que solventes como Metanol (MetOH) debilitan la red enlace hidrógeno que ellos forman dando lugar a PILs más ácidos, mientras que solventes apróticos como dimetilsulfoxido (DMSO) fortalecen la red polar dando lugar a PILs más básicos.²

En esta dirección resulta de interés analizar el comportamiento de estos PILs en reacciones de interés en síntesis orgánica. La reacción de Diels-Alder (D-A) es una reacción de gran valor estratégico, ya que permite construir anillos de seis miembros a partir de cuatro centros estereogénicos, en forma regio- y estereo-controlada. Debido al potencial dado por la posibilidad de formar enlaces carbono-carbono, carbono-heteroátomo y heteroátomo-heteroátomo, la misma es una herramienta sintética versátil en la construcción de moléculas tanto simples como complejas.

En particular, para reacciones Diels-Alder polares uno de los aspectos más relevantes es su dependencia del solvente.

En este sentido, nuestro interés es entender acabadamente el comportamiento de estos PILs sobre las reacciones de D-A llevadas a cabo en condiciones más benignas. Para ello se realizara un seguimiento en función del tiempo de estas reacciones

buscando evidencias de las características ácidas y nucleofílicas que ellos presentan, además de la tan analizada función de solvente.

Resultados

La síntesis de los PILs se realizó como se reportó en la bibliografía.² En la Figura 1 muestra una imagen de todas una serie de PILs sintetizado en nuestro laboratorio: Nitrato de Etilamonio (NEA), Nitrato de Dietilamonio (NDEA), Nitrato de Pirrolidonio (NPyr), Nitrato de Terbutilamonio (NTBA).



Figura 1. De izquierda a derecha: NEA, NDEA, NPyr, NTBA.

El sistema reactivo seleccionado está formado por un compuesto heterocíclico aromático sustituido con grupo electroatraedor: 1-tosil-2-nitropirrol y el 2-metil-1,3-butadieno como nucleófilo. Se llevaron a cabo las reacciones en NEA y NDEA usando AcN como solvente molecular. De este modo se garantiza la modulación de las propiedades ácidas de los PILs además de la homogenidad del sistema reactivo. Con el objeto de realizar un seguimiento de función del tiempo, se monitoreo la evolución de dicha reacción tomando muestras cada 6 horas. Se acondiciono un reactor como el indicado en la Figura 2, garantizando las condiciones de presión y temperatura la cual se mantuvo entre: P atm y 50°C/60°C.



Figura 2.

A modo comparativo y con el objeto de analizar y/o descartar posibles sub-productos se colocó bajo las mismas condiciones de reacción global sendos reactores con nucleófilo y dienofilo en presencia de los PILs seleccionados y AcN. A las 6 hs, se tomó la primer fracción de la mezcla reaccionante, observándose un producto diferente al correspondiente a la reacción de D-A, siendo el principal. El mismo producto fue

observado en el reactor correspondiente al dieno. Lo que conduce a pensar en una probable adición del líquido iónico al dieno.

A la luz de los resultados obtenidos se decidió analizar el comportamiento de los PILs en presencia de un doble enlace conjugado con un grupo carbonilo, se seleccionó para este fin la ciclohexenona. Para este caso en particular la reacción fue instantánea observándose la formación de un sólido de color rojo vinoso, el producto de adición.

Conclusiones

A través de diferentes espectroscopias exploratorias se comprobó cómo productos de adición las aminas alílicas: *N*-etil-3-metil- 2 butenammina y *N*, *N*-dietil- 2 butenammina. Corroborando la acción de los PILs como catalizador ácido y nucleófilo en un **nuevo sistema reactivo**. Además, a partir de las 12 horas de reacción y debido a que el dieno se encuentra en exceso los regioisómeros mayoritarios correspondientes a la reacción de D-A, 1-tosil-5-metilindol y 1-tosil-6-metilindol también fueron observados. Es importante remarcar que a la hora de seleccionar un LI para una tarea específica dentro de un sistema reactivo, el comportamiento del LI seleccionado debe ser conocido acabadamente arribando así a conclusiones certeras. Resulta de interés continuar trabajando en esta temática analizando el comportamiento de toda la serie homóloga de PILs sintetizados, proyectando el estudio de reacciones de adición en alquenos sencillos.

Agradecimientos

CONICET por el financiamiento: PIP 120 (2014-2016). A la Secretaria de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional del Litoral por su programa CAI+D: 2013-2016 (187/13 y 66/069).

Referencias

- 1- *Molecular Solvent Effect on the acidity constant of protic ionic liquids*. Tetrahedron Letters, 55, **2014**. 148-150. Claudia Adam, M. Virginia Bravo and Pedro M. E. Mancini.
- 2- *Nucleophilic and acid catalyst behavior of a protic ionic liquid in a molecular reaction media. Part 1. Journal Physical Organic Chemistry*, **2009**, 22, 460-465. Claudia G. Adam, Graciela G. Fortunato and Pedro M. Mancini