

LÍQUIDOS IÓNICOS PRÓTICOS. ANÁLISIS DE LA RESPUESTA SOLVATOCRÓMICA Y LOS VALORES DE pK_a

Bravo, Ma. Virginia; Donnet, Nicolás; Fortunato, Graciela; Adam Claudia

Laboratorio de Físico-Química Orgánica – Área Química Orgánica – Departamento de Química – Facultad de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe (3000), República Argentina. E-mail: cadam@fiq.unl.edu.ar

Introducción

El campo de investigación en *Líquidos Iónicos* (LIs) se encuentra en continua expansión, como sus propiedades benéficas, usos y aplicaciones. Los LIs son sales iónicas que funden a temperaturas por debajo de los 100°C, la mayoría líquidos a temperatura ambiente, están compuestos por un catión orgánico y un anión que puede ser orgánico o inorgánico. Debido a sus propiedades peculiares, tales como baja volatilidad, baja inflamabilidad y alta estabilidad son ampliamente usados como medios alternativos a los solventes orgánicos moleculares en diversas áreas.

En forma general se pueden clasificar en LIs Próticos (LIsP) y LI Apróticos (LIsA), diferenciándose claramente porque los primeros se caracterizan por presentar siempre un protón disponible en el catión para ceder o establecer enlace hidrógeno. La posibilidad de transferencia protónica que estos LIP presentan conduce a la presencia de sitios donores-aceptores de enlace hidrogeno, esto da lugar a la formación de una red tridimensional enlace hidrogeno.

El diseño de medios alternativos de reacción que permitan trabajar en condiciones mas respetuosas con el medio ambiente, se ha convertido en un desafío para los químicos. Para el diseño de nuevos solventes resulta de interés conocer las propiedades microscópicas moleculares de estos sistemas.

Los valores de pK_a de ácidos y bases pueden ser considerados como un índice de cuan fuertemente un protón será transferido desde un acido a una base. Usualmente para el análisis del comportamiento de estos LIsP son considerados los valores de pK_a en solución acuosa pero estos no reflejan su comportamiento en soluciones no acuosas y más aun en LIs puros los cuales presentan la particularidad de formar redes tridimensionales por lo que el proceso de transferencia protónica se ve modificado dando lugar a un incremento o disminución de la fuerza impulsora sobre dicho proceso.

Se ha demostrado que la naturaleza del anión tiene alta incidencia en sus propiedades finales del LI. Particularmente los LIsP han encontrado una importante aplicación como solvente y catalizadores en reacciones orgánicas ácido-catalizadas. En este sentido, la evaluación de sus propiedades microscópicas moleculares y grado de acidez es de relevancia.

*El **objetivo principal** de este trabajo es analizar las propiedades microscópicas moleculares de sistemas binarios [LIsP + Alcohol]. Para ello se seleccionaron una serie de LIsP de base amónica en los cuales se vario el grado de sustitución sobre el nitrógeno y el contraion. Se determinaron las propiedades microscópicas moleculares tales como polaridad, acidez y basicidad en mezclas binarias de estos LIs con Metanol, Etanol y*

propanol. Adicionalmente se determinaron los valores de pK_a para los LIsP con el objeto de correlacionar el conjunto de propiedades con la estructura del catión y el anión.

Metodología

Cationes Seleccionados

- Etil amonio (EA), Dietilamonio, Tributilamonio, Pirrolidonio, Tetrabutilamonio

Aniones Seleccionados

- Nitrato (N)
- Acetato (Ac)

a) Determinación de las propiedades microscópicas moleculares

Para cuantificar las propiedades microscópicas moleculares de los sistemas binarios propuestos se determinaron los parámetros solvatocrómicos empíricos, por espectroscopia UV-Vis, el parámetro E_T (30) de Dimroth-Reichardt (D-R) y los descriptores π^* , β y α pertenecientes a la escala multiparamétrica de Kamlet, Abboud y Taft (KAT). Se analizaron los patrones de respuesta *propiedad vs concentración* del LI en la mezcla.

b) Determinación del pK_a

Se determino los valores de pK_a de los LIsP propuestos a través de un método espectroscópico en la zona UV-Vis del espectro electromagnético utilizando la betaína D-R como indicador. Los espectros experimentales fueron obtenidos para una concentración constante del Indicador y para concentraciones variables de los LIsP, en acetonitrilo (AcN) y dimetilsulfoxido (DMSO). Las mediciones de absorbancia se realizaron a la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción del Indicador, y de este modo se obtuvo la curva de titulación correspondiente en cada sistema estudiado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades microscópicas moleculares

El cambio del anión nitrato por el correspondiente acetato afectó marcadamente la miscibilidad del LI en solventes moleculares, resultando el EAAc soluble en los alcoholes seleccionados en un rango limitado.

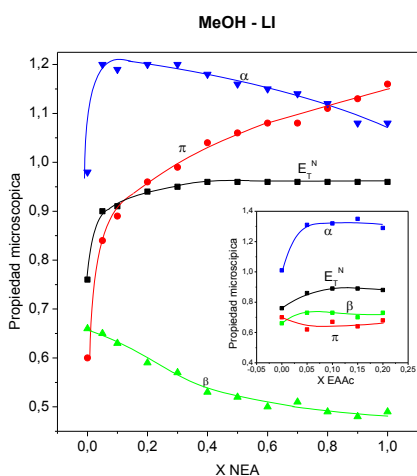


Figura 1

comportamiento opuesto en estas últimas propiedades se equilibra en la ecuación de cálculo observándose similares respuestas sobre E_T (30) y α .

Valores de pKa

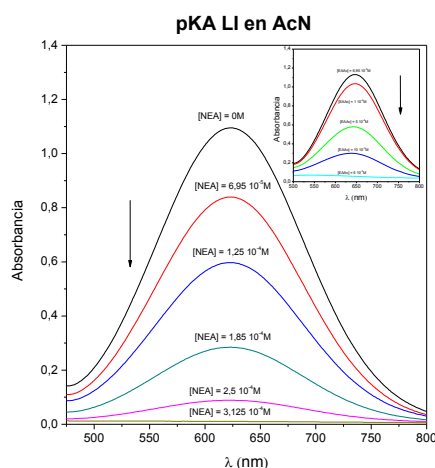


Figura 2

Conclusiones:

- Los valores de pKa indican una mayor acidez para el anión nitrato.
- El valor de pKa varía poco con el aumento de la sustitución en el nitrógeno amónico del LIP.
- El solvente molecular participa en el equilibrio de transferencia protónica observándose mayores valores de pKa en DMSO.
- La propiedad microscópica α , no refleja el comportamiento real de LIP cuando el contraión es acetato.

A modo de ejemplo se presenta en la **Figura 1** la influencia sobre las propiedades microscópicas moleculares debido al agregado del LIP (EAN y EAAc) al metanol. El comportamiento solvatocrómico sobre el parámetro π^* , β resulta opuesto para cada LIP. En el EAN se observa una disminución de la basicidad con el aumento de [LIP], mientras que en el EAAc se observa un aumento. Una tendencia opuesta se observa en la polaridad. Sin embargo el sistema bajo estudio presenta un comportamiento solvatocrómico parecido sobre el parámetro E_T (30) y α . Para interpretar estos resultados debemos tener en cuenta que el parámetro E_T (30) está contaminado con la acidez del solvente mezcla y que el valor del α se calcula a partir del parámetro π^* y β . El

En la **Figura 2** se presentan los valores de absorbancia en función de la longitud de onda (λ_{max}) para el EAN y el EAAc. Se puede observar una disminución de la absorción con el incremento de la concentración de LIsP debido al desplazamiento del equilibrio hacia la forma protonada del indicador, especie que no absorbe. Los valores de pKa calculados fueron 5,44 y 7,79 respectivamente en AcN como solvente. Cuando el solvente es DMSO se observa un aumento del pKa para ambos LIs, siendo más marcado para el EAAc.