

LÍQUIDOS IÓNICOS A TEMPERATURA AMBIENTE: UN NUEVO MEDIO PARA LAS REACCIONES QUÍMICAS

ARTURO ROMERO SALVADOR *

* Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

1. INTRODUCCIÓN

La industria química responde a la demanda de soluciones para satisfacer las crecientes necesidades materiales de nuestras sociedades aportando nuevos productos y desarrollando nuevos procedimientos de fabricación. Para que sus respuestas sean válidas es necesario que superen las restricciones que actualmente condicionan esta actividad industrial: aumento de la competencia empresarial, crecimiento del riesgo con que la percibe la sociedad y reconocimiento de la limitada capacidad del planeta para actuar como fuente de materias primas y sumidero de residuos.

Encontrar soluciones en el marco del desarrollo sostenible obliga a trabajar simultáneamente con variables económicas, sociales y ambientales. La principal herramienta que tiene la industria química para seguir este camino es el estudio de los productos, de las reacciones químicas y de los procedimientos de fabricación para introducir novedades científicas y tecnológicas en el entorno comercial.

Hasta el siglo XIX el único medio líquido en el que se efectuaban las reacciones químicas era el agua. La solubilidad de los distintos productos en este medio establecía cuales eran las transformaciones que podían lograrse. Los conocimientos químicos procedían del estudio de las reacciones con sólidos y de las reacciones en fase gas o en fase acuosa. Los productos que aportaba la industria química se limitaban a los que procedían de materias primas sólidas o de reactivos solubles en agua. Con la aparición de los disolventes

orgánicos —hidrocarburos, nitrilos, hidrocarburos clorados, etc— se inicia el estudio y la utilización de reacciones que hasta este momento estaban vetadas por la insolubilidad de los reactivos en agua. La química orgánica y la industrialización de estos nuevos productos desarrollan sus posibilidades gracias a este nuevo medio de reacción. A los disolventes orgánicos se unen otros disolventes como amoníaco líquido, fluidos supercríticos o compuestos perfluorados que permiten avanzar en el conocimiento de las reacciones químicas, introducir nuevos procesos de fabricación o mejorar los existentes.

Todos estos medios líquidos de reacción, desde el agua hasta los compuestos perfluorados, tienen una característica común: son disolventes moleculares. Por ello, el conocimiento de la reactividad química en disolución procede únicamente de los estudios realizados en disolventes moleculares y lo mismo ocurre con los productos de estas reacciones destinados al mercado.

Hasta hace poco tiempo el empleo de una fase líquida constituida por iones se ha limitado a aquellos procesos a elevada temperatura que se basan en la fusión de óxidos o sales para conseguirlo. La obtención de aluminio por reducción electroquímica de alúmina es un ejemplo de una reacción que puede efectuarse en un medio de sales fundidas. Con el descubrimiento de compuestos iónicos cuya temperatura de fusión es inferior a 100°C se dispone de una nueva familia de disolventes cuyas propiedades ofrecen muchas ventajas potenciales, frente a los disolventes

orgánicos convencionales, para la síntesis de compuestos orgánicos y para la extracción de determinados componentes de una mezcla.

Los disolventes iónicos a temperatura ambiente aportan un nuevo medio líquido para estudiar las reacciones químicas y para utilizarlo en la fabricación de productos en las instalaciones químicas. El requisito que debe satisfacer el disolvente iónico es su adaptación a las condiciones en las que se realiza la transformación química. Esta adaptación implica que debe ser líquido a la temperatura de operación y que no debe reaccionar, alterar o alterarse, en presencia de los reactivos, productos o catalizadores, necesarios para que tenga lugar la reacción.

2. LÍQUIDOS IÓNICOS

Cuando un compuesto iónico se encuentra en fase líquida se dispone de un líquido que está formado exclusivamente por iones. El cloruro sódico disuelto en agua no es un líquido iónico porque el agua es el disolvente molecular de los iones que forman la disolución. Sin embargo, el cloruro sódico fundido es un líquido iónico porque es un líquido formado únicamente por iones. La temperatura a la que este compuesto se encuentra en fase líquida es de unos 800°C, demasiado elevada para efectuar la mayor parte de las reacciones químicas. Además, es excesivamente reactivo para que se comporte como mero disolvente. Por ello, a pesar de ser un líquido iónico, sus propiedades impiden que pueda emplearse como un medio líquido para efectuar transformaciones químicas.

Las sales fundidas son líquidos que están constituidos por iones pero, debido a su elevada temperatura de fusión, gran poder de corrosión y alta viscosidad, no pueden utilizarse como fase líquida para efectuar reacciones químicas. Por esta razón, el término de líquido iónico no se utiliza, a pesar de que formalmente lo son, para designar a las sales fundidas. Con este término, líquidos iónicos, se designa a otros compuestos que también son líquidos formados exclusivamente por iones pero sus propiedades son muy diferentes a las que tienen los líquidos procedentes de sales fundidas. La singularidad de sus propiedades ha atraído la atención de científicos y técnicos y ha impulsado su estudio con el objetivo de explorar las posibilidades de

este tipo de compuestos como un nuevo medio líquido en el que efectuar reacciones químicas.

La bibliografía científica lo mismo que la literatura de patentes reserva el término líquido iónico para designar a los compuestos que están formados exclusivamente por iones y que son líquidos a temperaturas moderadas (puede considerarse que su límite superior es del orden de los 100°C). Existen referencias de este tipo de compuestos desde 1914 pero es en la segunda mitad del siglo XX cuando Hurley y Weir descubren que se pueden sintetizar sales que son líquidas a temperatura ambiente, (Ref. 1). Mezclando cloruro de alquilpiridinio con cloruro de aluminio se produce una reacción cuyo resultado es un líquido iónico incoloro. Este descubrimiento permanece mucho tiempo como una curiosidad sin suficiente interés para los químicos hasta que se van conociendo sus propiedades singulares como líquidos y se inician los estudios electroquímicos. A medida que se van realizando estudios de diferentes reacciones químicas en líquidos iónicos se va poniendo de manifiesto que su comportamiento es diferente al observado en medios, tanto polares como apolares, convencionales. La atención que despiertan los primeros resultados de las reacciones en líquidos iónicos impulsa la síntesis de este tipo de compuestos. Utilizando diferentes precursores del catión y del anión se obtiene un gran número de compuestos cuya caracterización pone de manifiesto la gran variedad de propiedades que ofrecen los líquidos iónicos.

En estas pocas décadas en las que se ha trabajado en la síntesis de líquidos iónicos se ha logrado disminuir la temperatura necesaria para conseguir un líquido formado por iones desde los 800°C, el procedente de la fusión de cloruro sódico, hasta temperaturas inferiores a los -90°C. Además, se ha sustituido el entorno corrosivo que caracteriza a las sales fundidas por otro que, al ser mucho más suave e inerte, es adecuado para efectuar reacciones químicas entre compuestos orgánicos.

2.1. Composición

Los diferentes líquidos iónicos están formados por un catión y un anión. La mayor parte de los cationes tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo, heterociclos nitrogenados, mientras que

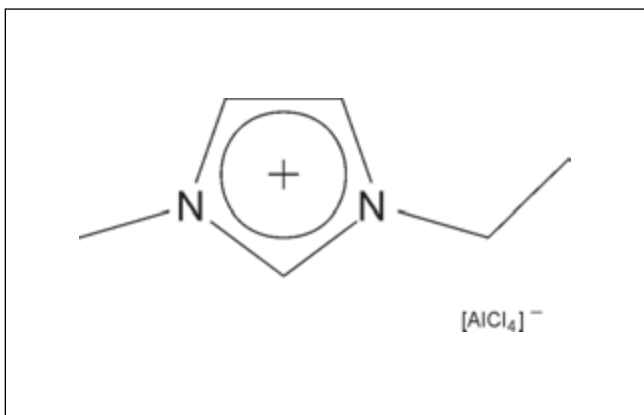


Figura 1. Cation y anión de un líquido iónico. Cation: 1-etil 3-metilimidazolio. Anión: tetracloroaluminato.

los aniones suelen estar constituido por diferentes elementos químicos. En la figura 1 se muestra el cation y el anión que forman uno de estos líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos más conocidos y utilizados corresponden a los sistemas formados a partir de cloruro de 1-etil 3-metilimidazolio/cloruro de aluminio (III) y de cloruro de N-butilpiridinio/cloruro de aluminio (III). Para facilitar su identificación se utiliza la siguiente notación: (emin)Cl-AlCl₃ para el primero, (Nbupy)Cl-AlCl₃ y (emin)⁺ (Nbupy)⁺ para los cationes correspondientes a ambos líquidos iónicos.

En la figura 2 se muestran diferentes cationes y en la figura 3 diferentes aniones con los que se pueden

construir un gran número de líquidos iónicos al combinar cationes y aniones.

Al disponer de un gran número de aniones y de cationes para diseñar los líquidos iónicos se puede elegir la combinación más apropiada para que se adapte a las exigencias de una determinada aplicación. El diseñador del líquido iónico dispone de un componente, el cation, principal responsable del comportamiento químico y de otro, el anión, que aporta la mayor parte de las propiedades físicas.

¿Por qué son líquidos estos compuestos? Los líquidos iónicos son sales formadas por iones muy asimétricos y de gran tamaño por lo que las fuerzas atractivas cation-anión son más débiles que las fuerzas que intervienen en las sales iónicas convencionales (sales fundidas). Cuando se van uniendo los iones negativos de cloro con los iones positivos de sodio se produce un elevado empaquetamiento entre ellos para formar el cristal de cloruro sódico. Sin embargo, al partir de dos iones poco uniformes y uno de ellos, el cation orgánico, muy asimétrico no puede lograrse un empaquetamiento que de lugar a una estructura compacta. Basta un pequeño aporte de energía para separar los aniones y los cationes que configuran el sólido y transformarlo en un líquido. Este pequeño aporte se logra cuando se expone a temperaturas próximas a las del ambiente. Para fundir un cristal de cloruro sódico se necesita aportar una gran cantidad de energía, hay que calentar-

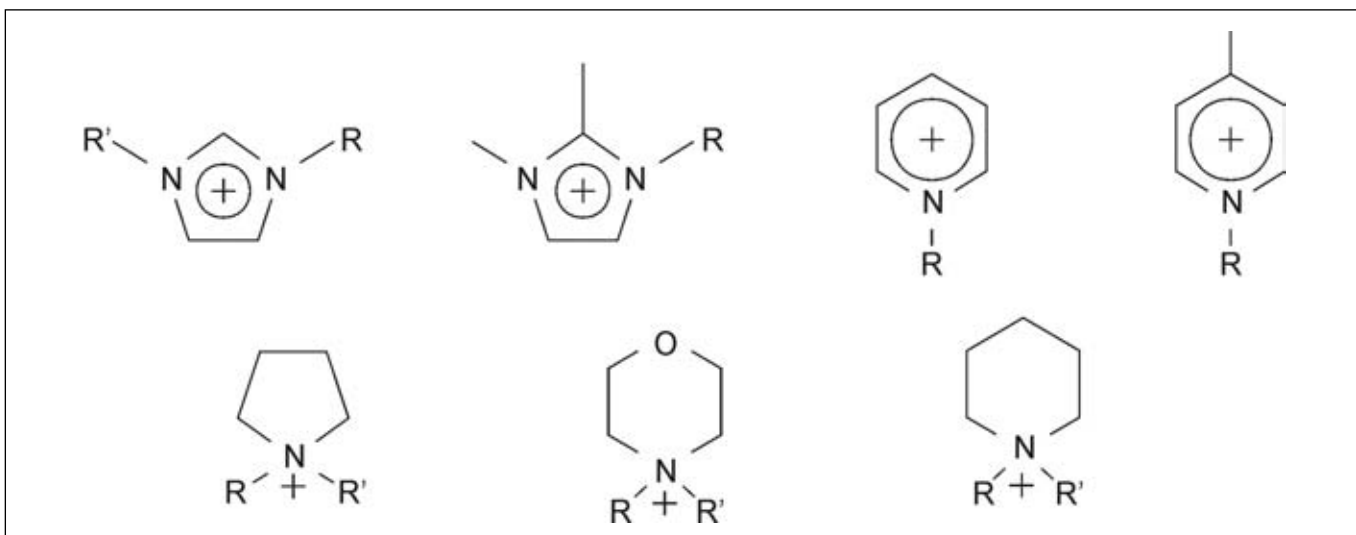


Figura 2. Diferentes cationes que configuran los líquidos iónicos. R y R' son cadenas orgánicas lineales: Etil, Propil, Butil, Pentil, Hexil, etc.

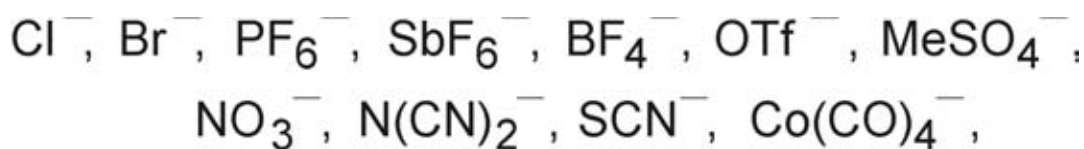


Figura 3. Diferentes aniones que configuran los líquidos iónicos.

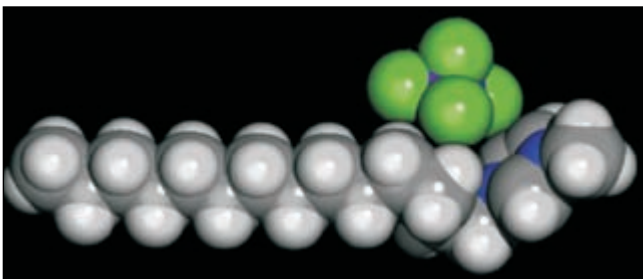


Figura 4. Estructura de la molécula $(\text{C}_{14}\text{-mim})(\text{PF}_6)$. (Ref. 2)

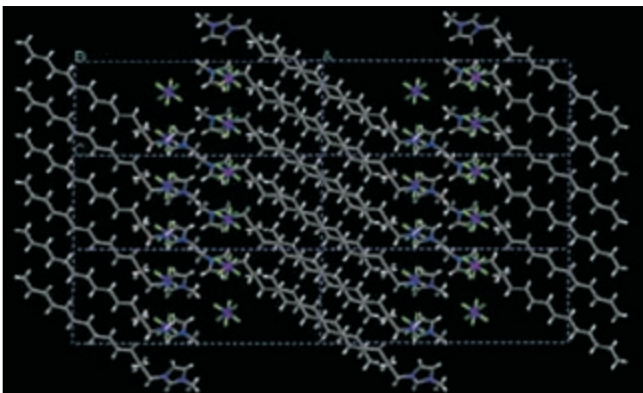


Figura 5. Empaquetamiento de los iones $(\text{C}_{14}\text{-mim})^+(\text{PF}_6)^-$ en la red cristalina. (Ref. 2)

lo a temperaturas superiores a 800°C , para lograr la separación de los iones que lo forman.

En la figura 4 se visualiza un líquido iónico, $(\text{C}_{14}\text{-mim})(\text{PF}_6)$, cuyo radical tiene una gran longitud.

La red cristalina a partir de iones tan diferentes como el $(\text{C}_{14}\text{-mim})^+$ y el $(\text{PF}_6)^-$ se realiza con una disposición como la mostrada en la figura 5, (Ref 2). La estructura del cristal responde a una ordenación de las moléculas en capas debido a la separación que implica la cadena alquílica. Esta estructura puede destruirse fácilmente, por exposición a temperatura ambiente, dando lugar a un líquido formado por sus iones.

2.2. Propiedades como disolventes

La elección de un disolvente como medio en el que efectuar una reacción química se realiza en función de una serie de características:

- Intervalo de la temperatura de operación.
- Solubilidad de reactantes, catalizadores y productos de reacción.
- Comportamiento ambiental.

a las que hay que añadir otros elementos representativos como seguridad, pureza necesaria, costes de inversión y de operación, que deben analizarse para seleccionar los disolventes empleados en procesos de fabricación.

Las posibilidades que tienen los líquidos iónicos como disolventes alternativos a los disolventes moleculares dependen de las ventajas que aporten para esta finalidad.

Una de las propiedades más importantes y singulares de los líquidos iónicos es su baja presión de vapor a presiones y temperaturas moderadas. Como su volatilidad es tan pequeña, se les considera disolventes no volátiles. Datos tan importantes en disolventes orgánicos como los valores de la presión de vapor, punto de ebullición, presión crítica o calor de vaporización, entre otros, carecen de interés general en el caso de los líquidos iónicos y por ello no es necesario realizar su determinación.

Un segundo grupo de propiedades de los disolventes, tensión superficial, calor específico, conductividad térmica, etc, tienen interés para realizar la transferencia de datos desde un dispositivo experimental a los dispositivos que conducen al equipo comercial por lo que su medida sólo se necesita cuando se abor-

dan los problemas del cambio de escala en operaciones con líquidos iónicos.

Finalmente hay un tercer grupo de propiedades que es preciso conocer para poder evaluar la adecuación de un líquido iónico como medio para llevar a cabo una determinada reacción química. Estas propiedades se comentan a continuación y son muy sensibles a la pureza del líquido iónico.

DENSIDAD. Se ha medido esta propiedad física para la mayor parte de los líquidos iónicos ya que cualquier aplicación requiere conocer su valor. En general todos tienen mayor densidad que el agua. Por ejemplo, (bmim)(PF₆) tiene una densidad de 1,37 g/cm³ a 20°C. La densidad de los líquidos iónicos puede modificarse cambiando la longitud de la cadena del sustituyente del anillo imidazólico. A medida que crece el número de carbonos de la cadena disminuye la densidad.

VISCOSIDAD. La viscosidad es una propiedad que afecta a la difusión de los solutos y a importantes parámetros técnicos de la operación como la agitación de la mezcla y el bombeo de los fluidos. Los líquidos iónicos son, por su propia naturaleza iónica, mucho más viscosos que los medios de reacción convencionales. El efecto de la temperatura en la viscosidad es mucho más complicado en los líquidos iónicos, no puede describirse con la ecuación de Arrhenius, que en los disolventes moleculares. Sus coeficientes de viscosidad a temperatura ambiente se encuentran entre 10 y 1000 centipoises. Por ejemplo, la viscosidad dinámica de (bmim)(PF₆) es 330 cP a 20°C. También esta propiedad se modifica con el número de carbonos del radical del anillo aromático. La viscosidad aumenta al aumentar la longitud de la cadena del sustituyente del imidazol.

PUNTO DE FUSIÓN. El punto de fusión establece el límite inferior del intervalo de temperatura en el que puede utilizarse el líquido iónico como disolvente. Se puede disponer de líquidos iónicos en un intervalo cercano a los 300° ya que la temperatura de fusión en este tipo de compuestos varía desde -90°C hasta 200°C. La baja presión de vapor junto al amplio intervalo de temperatura de los líquidos iónicos constituye un gran atractivo para que sustituyan a los compuestos orgánicos volátiles como disolventes y permitan desarrollar una química más limpia y sostenible.

ESTABILIDAD TÉRMICA. La descomposición térmica define el límite superior del intervalo de temperatura en el que pueden utilizarse. Muchos líquidos iónicos usados como disolventes son tan estables que el límite superior de temperatura no constituye ningún obstáculo para su empleo como medio para efectuar reacciones químicas. En general, la temperatura a la que tiene lugar reacción química para optimizar sus resultados es bastante más pequeña que la temperatura a la que se inicia el proceso de descomposición del líquido iónico. La estabilidad térmica se establece como la temperatura a la que se inicia el cambio en la curva de análisis termogravimétrico (TGA). Este criterio tiene la ventaja de ser reproducible y de sencilla determinación pero con su aplicación no se garantiza que la descomposición del líquido iónico sea despreciable. Los experimentos gravimétricos isoterms aportan unos resultados más fiables para asegurar la estabilidad térmica, requisito imprescindible para operar a temperaturas próximas al límite medido por TGA.

SOLUBILIDAD. Se dispone de un cuerpo de conocimiento que permite estimar el comportamiento de solutos y disolventes moleculares y predecir la solubilidad. Aunque se dispone de una serie de parámetros con los que seleccionar el disolvente apropiado para una determinada aplicación, el más empleado para describir el comportamiento disolvente-soluto es la polaridad.

La forma de abordar la polaridad en disolventes moleculares no puede extrapolarse a los líquidos iónicos por que es preciso tener en cuenta las complejas interacciones entre soluto y disolvente mediante coeficientes que expresen la contribución de cada una de ellas. A partir de las medidas experimentales en distintos sistemas constituidos por combinaciones moléculas-líquidos iónicos se han calculado estos coeficientes. Sus valores aportan información para seleccionar el disolvente adecuado para una aplicación determinada.

Debido a su naturaleza iónica y a su composición orgánica los líquidos iónicos son capaces de disolver compuestos orgánicos, compuestos inorgánicos e incluso materiales poliméricos.

TOXICIDAD. Las bajas presiones de vapor de los líquidos iónicos hacen que las medidas de su toxicidad

química en el aire (TLV y MAK) sean irrelevantes. Las medidas de LD50 son adecuadas para conocer su efecto cuando se ingieren por la boca o por la piel. Esta medida de la toxicidad pone de manifiesto que hay grandes diferencias entre los distintos líquidos iónicos y que sus valores son similares a los obtenidos con disolventes convencionales.

PELIGROS. Algunos líquidos iónicos son reactivos y corrosivos (Por ejemplo los obtenidos a partir de tricloruro de aluminio), pero la gran mayoría son mucho más seguros que los disolventes orgánicos. Se consideran compuestos no inflamables debido a su baja presión de vapor. Su naturaleza no inflamable hace que disminuya considerablemente el riesgo de fuegos e incendios que presentan los disolventes orgánicos utilizados en la industria.

REACTIVIDAD. Algunos líquidos iónicos son sensibles, sufren modificaciones en su estructura o en su comportamiento, al agua por lo que deben emplearse en ambientes secos, pero otros son hidrofóbicos y pueden emplearse en atmósferas húmedas.

2.3. Ventajas de los líquidos iónicos frente a otros disolventes

La industria química actual está sometida a una gran presión social para que aporte soluciones a los problemas ambientales que ocasionan los disolventes orgánicos caracterizados por su volatilidad, toxicidad e inflamabilidad. Las dos principales razones que justifican el interés por conocer, predecir el comportamiento y encontrar aplicaciones a los líquidos iónicos derivan de su carácter, propiedad común a todos ellos, no volátil y de la variedad de compuestos que pueden obtenerse combinando aniones y cationes.

La presión de vapor de los líquidos iónicos a temperaturas y presiones moderadas es tan pequeña que pueden considerarse compuestos no volátiles. Esta propiedad es la principal justificación del interés de la "Química Verde" por encontrar en la familia de los líquidos iónicos disolventes que puedan sustituir a los compuestos orgánicos volátiles y desarrollar unos procesos químicos más limpios y sostenibles. La baja pre-

sión de vapor de estos compuestos es una característica que contrasta con las elevadas presiones de vapor de los disolventes orgánicos. Uno de los problemas ambientales de los disolventes orgánicos es su elevado potencial de contaminación de la atmósfera debido a su presión de vapor. Con el empleo de líquidos iónicos, en lugar de disolventes orgánicos, se evita la contaminación atmosférica debido a la enorme diferencia de volatilidades entre estos dos tipos de disolventes.

El número de líquidos iónicos es de varios órdenes de magnitud superior al número de disolventes moleculares, entre seiscientos y setecientos, utilizados en la industria. Cada uno de estos líquidos iónicos tiene unas propiedades determinadas dependiendo del anión y del catión que lo configuran. Como el número de posibles líquidos iónicos es tan elevado, puede diseñarse uno que reúna las propiedades más adecuadas para ser el disolvente "óptimo" de la reacción que se pretende efectuar. Cada reacción química tiene unas características específicas por lo que su ejecución en condiciones óptimas implica encontrar y sintetizar el disolvente apropiado. Propiedades tales como punto de fusión, densidad, viscosidad, capacidad de solvatación o acidez pueden seleccionarse alterando el anión y el catión.

Los líquidos iónicos reúnen varias propiedades—baja volatilidad, bajo punto de fusión, elevada estabilidad térmica y química (condición imprescindible para su utilización como medio de reacción), formación de sistemas polifásicos, elevada densidad y viscosidad, baja toxicidad, pocos riesgos, etc.— que aportan grandes ventajas frente a otros disolventes para que se utilicen como fase líquida en la que efectuar reacciones químicas en condiciones de operación, presión y temperatura, moderadas. Pero el aprovechamiento de estas ventajas potenciales para efectuar un proceso químico a escala industrial está sujeto a dos condiciones previas. Una es su capacidad para que pueda efectuarse en este medio la reacción química con resultados comparables a los obtenidos con otros disolventes. La otra condición la establece la economía y la protección ambiental. Es imprescindible reciclar el líquido iónico debido al elevado coste de estos productos frente al coste de los disolventes convencionales.

¿Es posible efectuar reacciones catalíticas en un líquido iónico? Se dispone de un gran número de líqui-

dos iónicos que son buenos disolventes de complejos de metales de transición utilizados en catálisis homogénea sin necesidad de modificar su constitución, como ocurre con disolventes acuosos o fluorados, y a la vez, su capacidad de coordinación es baja (Ref. 3). Gracias a estas dos características se pueden utilizar catalizadores muy solubles en la fase del líquido iónico sin que se dificulte, debido a la coordinación con el disolvente, el acceso de los sustratos orgánicos al centro activo. A pesar de su naturaleza iónica estos disolventes no reaccionan con las diferentes especies químicas presentes en el medio de reacción con lo que se evita la alteración del proceso catalítico. Por tanto, es posible utilizar un líquido iónico como medio de reacción y alcanzar resultados similares a los que se obtienen con disolventes convencionales pero operando en condiciones más suaves. Esta ventaja permite disminuir el consumo de energía con el consiguiente descenso de la carga ambiental y ahorro económico.

¿Es posible separar los productos formados en la reacción del resto de compuestos de la fase reactiva? Entre los líquidos iónicos que son buenos disolventes de complejos de metales de transición hay un grupo que son inmiscibles con compuestos orgánicos no polares tales como alcanos y éteres. Este comportamiento da lugar a la formación de un sistema bifásico a partir de un sistema catalítico homogéneo. Incluso hay algunos líquidos iónicos que son también inmiscibles con agua introduciendo la posibilidad de formar sistemas trifásicos o métodos alternativos de separación. Además, en aquellos casos en que la mezcla de reacción es homogénea se puede crear un sistema bifásico, una vez finalizada la reacción, por adición de un agente de extracción inmiscible en el líquido iónico.

¿Es fácil separar el líquido iónico de otras fases? La densidad superior a la unidad hace que el líquido iónico sea la fase más densa de los sistemas bifásicos. Como son bastante viscosos comparados con los disolventes orgánicos, su separación de los compuestos orgánicos es mucho más rápida que la separación que se produce entre dos disolventes de densidad similar. Debido a la baja presión de vapor se pueden eliminar los productos de reacción por destilación sin que sea necesario recurrir a complejas y costosas técnicas de purificación para eliminar los restos de disolvente.

3. REACCIONES QUÍMICAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS

La reducción de la cantidad de disolventes necesarios para una transformación química invita a buscar procesos que sean más económicos y amigables con el ambiente. Los líquidos iónicos a temperatura ambiente han emergido recientemente como un potencial disolvente para desplazar a los disolventes orgánicos en varios procesos de síntesis, tanto en laboratorio como a escala industrial. Se pueden reemplazar los disolventes orgánicos por líquidos iónicos porque con ellos se superan los inconvenientes asociados con la toxicidad e inflamabilidad de los disolventes orgánicos.

Las propiedades de los líquidos iónicos constituyen un aliciente para introducir profundos cambios en la industria química y farmacéutica debido a su capacidad para efectuar reacciones limpias y eficientes sin necesidad de utilizar disolventes nocivos. Estas ventajas que tienen los líquidos iónicos para sustituir a los disolventes orgánicos deben compararse con las que tienen otras alternativas, que también se investigan en la industria química, como el desarrollo de procedimientos de síntesis sin disolventes y el empleo de agua o fluidos supercríticos como medios de reacción.

Buena parte de los desarrollos realizados en el campo de la catálisis en forma de nuevos catalizadores, nuevas reacciones catalíticas o métodos alternativos, tropieza con la dificultad de separar los productos formados y poder reciclar el catalizador. El proceso de innovación está condicionado por muchos factores relacionados entre sí por lo que no basta con disponer de nuevos conocimientos ni tener capacidad para implantar soluciones industriales. Uno de estos factores es la identificación de los beneficios que pueden obtenerse al aplicar las novedades y del conocimiento que es preciso tener y transferir para conseguirlos.

La aplicación de la catálisis homogénea en muchos procesos industriales depende de la capacidad de desarrollar procedimientos que permitan reutilizar el catalizador sin que esta reutilización implique un descenso de la reactividad ni de la selectividad. En los últimos años se ha desarrollado procesos catalíticos bifásicos (en el transcurso de la reacción hay dos fases líquidas) como procedimiento que permite tener aislado el catalizador en una fase mientras que el producto

permanece en la otra. De este modo el producto se separa con facilidad y el catalizador se vuelve a utilizar para que pueda continuar la transformación de los reactivos en los productos.

Pueden concebirse sistemas de reacción polifásicos en los que el líquido iónico sea la fase reactiva que contiene el catalizador y la otra fase u otras fases, líquidas o gaseosa, las que contienen el producto de reacción.

3.1. Exploración de las posibilidades de los líquidos iónicos como medio de reacción

La velocidad de las reacciones bifásicas depende de la solubilidad de los reactivos en la fase donde se produce la reacción. Cuando la reacción tiene lugar con la intervención de un catalizador disuelto en una fase líquida, la velocidad de reacción depende de la solubilidad de los reactivos en esta fase. Si la solubilidad es pequeña la velocidad de reacción puede ser demasiado

lenta para que sea un proceso competitivo. Esta situación se produce con la mayor parte de moléculas orgánicas de interés como materia prima en fase acuosa. A este grave inconveniente de los disolventes acuosos se une el descenso de rendimiento. La formación de subproductos se debe al aumento de la velocidad de las reacciones secundarias como consecuencia de la presencia de agua en el medio.

Es posible mantener las ventajas que ofrece la catálisis bifásica en fase acuosa y evitar estos inconvenientes utilizando un líquido iónico que sustituya al disolvente acuoso. El líquido iónico debe ser inmisible con los productos orgánicos formados en la reacción y, además, debe:

- Aumentar la solubilidad de los reactivos orgánicos con lo que se puede trabajar a elevadas relaciones sustrato/catalizador y velocidades de reacción.
- Evitar la formación de productos secundarios mediante reacciones secundarias que involucran al agua como reactivo.

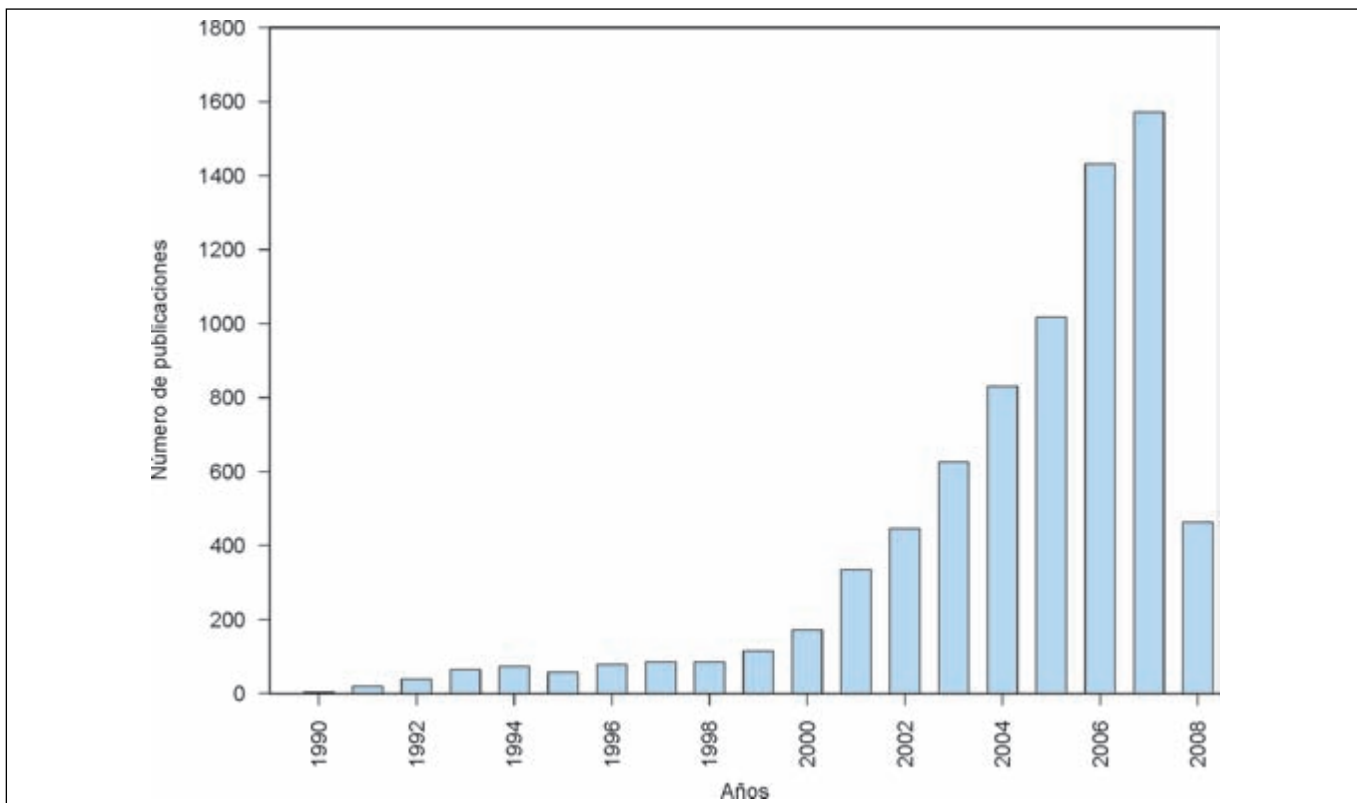


Figura 6. Evolución de las publicaciones sobre líquidos iónicos. ISI Web of Science. Los datos de 2008 corresponden a los primeros meses.

El gran número de líquidos iónicos entre los que puede hacerse la elección de un disolvente para una determinada aplicación permite mantener estas ventajas sobre el medio acuoso a la vez que buscar otras cualidades con las que alcanzar objetivos adicionales y evitar los problemas que pueden surgir en cada una de las aplicaciones:

- Permitir la reutilización del catalizador y la separación de los productos de reacción con la pureza necesaria y sin recurrir a complejas técnicas de purificación.
- Disolver los precursores del catalizador más adecuados.
- Evitar la descomposición del disolvente en las condiciones de reacción y su reacción con el catalizador.
- Ser buenos disolventes de los complejos de metales de transición utilizados en catálisis homogénea.

La facilidad con la que las propiedades de los líquidos iónicos pueden ser diseñadas, eligiendo la estructura del catión o del anión o de ambos, para que cumplan los requisitos de una determinada aplicación es un buen motivo para abordar una química benigna con el ambiente.

Un indicador del interés por explorar las posibilidades de estos compuestos iónicos a temperatura ambiente como disolventes para procesos de separación y de reacciones químicas es el número de publicaciones que han aparecido en los últimos años. En la figura 6 se observa un crecimiento exponencial de los artículos científicos y patentes sobre líquidos iónicos.

El esfuerzo realizado para conseguir líquidos iónicos capaces de disolver los componentes de importantes reacciones industriales ha permitido conseguir información con la que valorar las posibilidades que tienen estos nuevos disolventes de sustituir a los convencionales.

3.2. Aplicación como fase reactiva y como catalizador de reacción

Al sintetizar un líquido iónico se puede seleccionar un anión que tenga actividad catalítica en una determi-

nada reacción química. Cuando se toma esta alternativa, el líquido iónico tiene una doble función ya que actúa como disolvente y como catalizador. En estos casos no se necesita incorporar un catalizador ajeno al sistema líquido iónico/reactivos porque el comportamiento catalítico depende de los diferentes aniones, figura 3, con los que puede configurarse el líquido iónico. A veces, la actividad catalítica del anión es la adecuada para operar con rendimientos y selectividades similares a las obtenidas con otros disolventes. A continuación se analiza el empleo de líquidos iónicos con esta doble función de disolvente y catalizador en algunos procesos de interés industrial.

El doble enlace de los alquenos permite que reaccionen entre ellos para formar dímeros, oligómeros y polímeros. Los líquidos iónicos formados por aniones cloroaluminato (III) y alquiloaluminato (III), catalizan la dimerización, oligomerización y polimerización de olefinas. Se puede utilizar un procedimiento muy sencillo para transformar los alquenos en sus oligómeros, pero la obtención de polímeros o dímeros es un problema más complejo por la necesidad de controlar el transcurso de la reacción.

Mezclando las olefinas con un líquido iónico que tenga propiedades ácidas se produce la reacción de oligomerización. El producto formado es muy poco soluble en el líquido iónico por lo que forma una fase orgánica, constituida por los oligómeros. Esta fase es menos densa que la fase del líquido iónico lo que permite su separación por decantación. En este ejemplo la insolubilidad del producto en el medio de reacción permite su fácil separación y evita la pérdida de catalizador y de disolvente.

Además de su empleo en esta sencilla reacción de la oligomerización, no se requiere ninguna especificidad en los productos formados, estos mismos líquidos iónicos de cloroaluminato(III) y alquiloaluminato (III) pueden emplearse para efectuar reacciones entre alquenos que requieren especificidad en sus productos como ocurre con la polimerización y la dimerización.

Mediante la polimerización de isobuteno con un líquido iónico ácido se obtiene poliisobuteno con un peso molecular superior al que se obtiene con otros procesos convencionales. La actividad catalítica del

líquido iónico depende de la longitud de la cadena alquílica. A medida que aumenta la longitud de esta cadena alquílica en los cationes 1-alkil 3-metilimidazolio y el N-alkilpiridinio, aumenta el grado de polimerización. De este modo, controlando la longitud de la cadena alquílica, se controla el grado de polimerización del isobutileno.

El proceso de polimerización de isobuteno con líquidos iónicos tiene varias ventajas frente a los procesos convencionales basados en cloruro de aluminio (III) soportado o en disolución. La insolubilidad del polímero en el líquido iónico facilita su separación del medio reactivo y el control de los productos secundarios sin necesidad de recurrir a la adición de reactivos para detener las reacciones de polimerización. El poliisobuteno obtenido en el líquido iónico no contiene cantidades apreciables de catalizador lo que evita las etapas de lavado que se requieren en los procesos convencionales para purificar el polímero.

Otro ejemplo de reacciones de polimerización de olefinas mediante líquidos iónicos. La polimerización Ziegler-Natta de etileno para obtener olefinas lineales se realiza con catalizadores de trietilaluminio a 100°C y 100 atmósferas de presión. Otros procesos más modernos utilizan como catalizadores compuestos organometálicos de metales de transición, níquel o titanio, en un disolvente orgánico para producir alfa-olefinas muy puras. También este tipo de polimerización se ha realizado con un líquido iónico, (emin)Cl-AlCl₃.

En la industria química se utiliza la reacción de Friedel-Crafts para añadir el grupo alquilo o el grupo acilo (radical orgánico derivado de un ácido carboxílico por pérdida del hidroxilo de su grupo funcional) a moléculas que contienen el anillo aromático como benceno, piridina u otras moléculas más complejas. Los compuestos obtenidos se utilizan como intermedios en la obtención de productos farmacéuticos, agroquímicos, detergentes, aromas o fragancias.

La alquilación de benceno para incorporar hidrocarburos lineales de cadena larga es un ejemplo de reacción de Friedel-Crafts que se utiliza en la industria para sintetizar alquilbencenos lineales. Estos productos fueron introducidos en los años 60 como precursores de los alquilbencenosulfonatos destinados a la

formulación de detergentes, lubricantes, grasas y emulsionantes.

Uno de los procesos industriales empleados para producir alquilbencenos utiliza tricloruro de aluminio, AlCl₃, como catalizador. La forma habitual de llevar a cabo esta reacción consiste en poner los reactivos, benceno y cloroalcano, en un disolvente orgánico en el que se dispersa el catalizador. Después de seis horas de reacción se logra una conversión del 80% y un producto que contiene la mezcla de isómeros. El principal inconveniente de este proceso es que se requiere un mol de catalizador por mol de reactante, reacción estequiométrica, lo que implica la generación de gran cantidad de residuos que es preciso gestionar para evitar, entre otros problemas, el excesivo consumo de aluminio.

La alquilación de benceno a baja temperatura con clorometano en un líquido iónico cuyo anión es cloroaluminato (III) da lugar a la formación una mezcla de alquilbencenos en los que el grado de sustitución varía desde el monosustituido hasta el hexasustituido. En esta reacción el líquido iónico actúa como disolvente y como catalizador con la ventaja de que el producto de alquilación es insoluble en el medio y separa formando una nueva fase inmiscible con la fase reactiva.

3.3. Aplicación como disolvente del que se separan los productos por formación de otra fase líquida

Al poder seleccionar la composición del líquido iónico mediante la elección apropiada del anión y del catión se puede controlar la actividad química y las propiedades de los líquidos iónicos como medio de reacción. En líquidos iónicos neutros que contienen (BF₄)⁻, (PF₆)⁻, (SbF₆)⁻ y (CuCl₂)⁻ no se observan reacciones de oligomerización o de polimerización porque estos procesos necesitan disponer de catalizadores ácidos y este tipo de aniones no aportan esta propiedad.

Los líquidos iónicos que contienen estos aniones se pueden emplear para llevar a cabo reacciones que requieren otra clase de actividad catalítica. A este grupo de líquidos iónicos en los que el catión sólo existe como una única especie se conoce con el nom-

bre genérico de líquidos iónicos “no cloroaluminatos” o líquidos iónicos neutros y al ser muy poco reactivos se consideran disolventes “inocentes”.

Muchos catalizadores constituidos por complejos de metales de transición pueden emplearse disueltos en líquidos iónicos. La pequeña solubilidad de los productos de reacción en el disolvente, líquido iónico, facilita la reutilización del catalizador. La elección del catión y del anión que configuran el líquido iónico se realiza para “inmovilizar” (mínima solubilidad en la fase orgánica formada como consecuencia de la reacción) el catalizador, estabilizar las especies activas y optimizar las solubilidades de los reactantes y productos de reacción.

La dimerización de olefinas con rendimientos elevados no puede hacerse con los líquidos iónicos ácidos que se utilizan en la oligomerización, se necesitan catalizadores específicos que no pueden aportarse con el anión del líquido iónico. La dimerización de alquenos en disolventes convencionales se realiza con catalizadores, que son complejos de níquel, cuya actividad es elevada cuando se encuentran en disolución. Al disolver el catalizador en compuestos aromáticos o en hidrocarburos halogenados se obtienen elevadas conversiones de propenos y butenos pero es necesario separarlo de los productos de reacción para volver a utilizarlo en el proceso. La complejidad de esta operación de separación hace que aumenten significativamente los costes de operación y el impacto ambiental.

DIFASOL es el nombre de un proceso desarrollado y comercializado por el Instituto Francés del Petróleo (IFP) que utiliza líquidos iónicos para efectuar reacciones entre alquenos. Este proceso transforma, por dimerización, propenos y butenos en hexenos y octenos ramificados, productos más escasos y de mayor valor. En el IFP utilizaron un líquido iónico para tener disuelto el catalizador de níquel. El líquido iónico permite formar las especies de níquel que tienen actividad catalítica a partir del precursor del catalizador y, además, es capaz de estabilizarlas. Este proceso DIFASOL se caracteriza porque la actividad del catalizador en el líquido iónico es muy superior a la actividad que se puede obtener sin disolvente y no es inferior a la que poseen en los disolventes orgánicos. Los dímeros formados a partir de los alquenos no son

solubles en el líquido iónico y forman una segunda fase líquida menos densa, que se separa fácilmente por decantación. El catalizador de níquel permanece disuelto en el líquido iónico lo que permite su utilización en varios ciclos o su reciclado cuando se opera en procesos continuos.

El otro tipo de reacción seleccionado para mostrar las ventajas que pueden aportar los líquidos iónicos como medio para efectuar reacciones químicas es la hidrogenación de hidrocarburos no saturados.

Para que la reacción de hidrogenación de un hidrocarburo en un líquido iónico tenga interés potencial es necesario que el catalizador, complejo de un metal de transición, quede inmovilizado en esta fase y no se transfiera a la fase orgánica y, además, que su actividad en este sistema bifásico sea similar a la obtenida utilizando disolventes orgánicos (proceso homogéneo) o fase orgánica/fase acuosa (sistema bifásico).

Se ha demostrado experimentalmente que las reacciones de hidrogenación pueden efectuarse en líquidos iónicos neutros con complejos de metales de transición que permanecen inmovilizados en esta fase y mantienen las propiedades catalíticas sin necesidad de modificar los ligandos.

Se ha realizado la hidrogenación de olefinas catalizada por complejos de metales de transición (rodio, rutenio, cobalto) utilizando un líquido iónico como disolvente a una velocidad cinco veces más elevada que la observada en disolventes orgánicos y similares a las que tienen lugar en los sistemas bifásicos acuosos/orgánicos. Tanto la velocidad de reacción como la selectividad dependen de la solubilidad relativa de reactantes y productos en la fase donde está inmovilizado el catalizador y de la naturaleza del anión que constituye el líquido iónico.

La hidrogenación de ciclohexadieno a ciclohexeno puede servir para ilustrar la capacidad de los líquidos iónicos para aumentar el rendimiento al producto intermedio de una reacción en serie. Los dienos conjugados son más solubles en líquidos iónicos que las olefinas que sólo tienen un doble enlace. El ciclohexadieno es cinco veces más soluble que el ciclohexeno en (bmim)(SbF₆) y se hidrogena con selectividades del 98% y conversiones del 96% a ciclohexeno, el cual se

separa de la mezcla de reacción. La diferencia de solubilidades del reactivo y del producto intermedio en el disolvente en el que se encuentra el catalizador es la razón de este aumento de selectividad. La pequeña concentración de ciclohexeno en la fase donde se produce la reacción, debido al valor de solubilidad, es responsable de que su velocidad de transformación en ciclohexano se mantenga constante y a niveles muy bajos porque a medida que forma pasa a la otra fase donde no puede hidrogenarse a ciclohexano.

Muchos combustibles contienen elevadas cantidades de compuestos aromáticos, benceno, fenantreno, etc. que son nocivos para salud y se queman con mayor dificultad que el resto de hidrocarburos. Hidrogenando estas moléculas se consigue su transformación en hidrocarburos saturados con lo que se mejora la eficiencia del combustible y se disminuye la contaminación atmosférica. Los líquidos iónicos permiten incorporar el catalizador apropiado para realizar esta adición de hidrógeno a los dobles enlaces de los núcleos aromáticos.

4. CONCLUSIÓN

Los líquidos iónicos se caracterizan por tener propiedades singulares como la pequeña presión de vapor, el amplio intervalo de temperatura en el que son líquidos, su capacidad para disolver sustancias orgánicas e inorgánicas o la posibilidad de elegir las propiedades físicas y químicas sin más que modificar la naturaleza del catión y del anión. Sus propiedades son responsables de las ventajas que ofrecen frente a los disolventes convencionales para efectuar reacciones químicas. Por ejemplo, cuando la densidad del líquido iónico es muy diferente a la densidad de los productos de reacción se puede realizar su separación

por decantación. Una vez separado el líquido iónico se vuelve a utilizar en el proceso lo que evita su consumo. La sencillez de la operación de decantación contrasta con los complejos procedimientos de separación que se necesitan para poder reutilizar los disolventes convencionales.

Estos líquidos a temperatura ambiente, formados por un catión orgánico de gran tamaño y un anión inorgánico mucho más pequeño, son candidatos muy adecuados para sustituir a los disolventes orgánicos porque no se evaporan, no se queman, tienen una toxicidad muy pequeña, pueden disolver compuestos similares a los que disuelven los disolventes orgánicos y se pueden reciclar con facilidad evitando el excesivo consumo de materias primas. Para lograr que muchos avances que se han efectuado en catálisis homogénea sean eficientes es preciso conseguir catalizadores robustos y reciclables. Dentro de las alternativas a los tradicionales disolventes orgánicos, el uso de líquidos iónicos como medio de reacción supone un reto para desarrollar procesos comerciales más seguros, más limpios, más respetuosos con el ambiente y probablemente, más baratos.

BIBLIOGRAFÍA

1. F. H. Hurley, T. P. Weir, "The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature" *Journal Electrochemical Society* 98 (1951) 207-212
2. J. D. Holbrey, K. R. Seddon, "Ionic liquid" *Clean Products and Processes*, 1(1999) 223-236
3. J. S. Wilkes, "Properties of ionic liquid solvents for catalysis" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 214 (2004) 11-17