

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/280048170>

UNA NUEVA SERIE DE LÍQUIDOS IÓNICOS DICATIÓNICOS. HALOGENUROS DE 1, ω -BIS-(3-METILIMIDAZOLIO-1-IL)-ALCANO ($\omega=1-6$)

Article · January 2013

CITATION

1

READS

528

3 authors:



Juan Ortega

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

239 PUBLICATIONS 3,883 CITATIONS

SEE PROFILE



Francisco-Javier Toledo Marante

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

179 PUBLICATIONS 581 CITATIONS

SEE PROFILE



Ignacio Brouard

Spanish National Research Council

126 PUBLICATIONS 1,065 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Controles Biológicos y Ambientales de la Fijación de Nitrógeno en Praderas de Posidonia oceanica [View project](#)



BENEFICIA: Biological and Environmental controls of NitrogEn Flxation in Posidonia oCeanIcA (CTM2016-75457-P) [View project](#)

UNA NUEVA SERIE DE LÍQUIDOS IÓNICOS DICATIÓNICOS. HALOGENUROS DE 1, ω -BIS-(3-METILIMIDAZOLIO-1-IL)-ALCANO ($\omega=1-6$)

J. Ortega¹, F. J. Toledo¹, I. Brouard²

¹ Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

² Instituto de Productos Naturales y Agrobiología, CSIC, Tenerife

Resumen

En este trabajo se detalla el interés actual de los investigadores por encontrar aplicaciones de líquidos iónicos y la síntesis de nuevos compuestos de esta naturaleza. Estas sustancias son las protagonistas de diversas líneas de investigación, que inciden especialmente en el conocimiento de sus propiedades fisicoquímicas, pero con finalidad potencial en aplicaciones industriales de diferente índole. Por su baja presión de vapor y alta estabilidad térmica, los líquidos iónicos son, al menos a priori, candidatos para ser utilizados en procesos medioambientales y sostenibles, sin embargo, muchos de esos compuestos no cumplen con las expectativas planteadas. En este sentido, la búsqueda de nuevas e idóneos compuestos de naturaleza iónica es un reto planteado en la investigación científica. En nuestro laboratorio se han sintetizado una serie de compuestos dicatiónicos derivados del imidazolio, pertenecientes al grupo de los apróticos (AILs), que tiene como anión distintos halógenos. Nos referimos a las sales orgánicas de cloruro, o bromuro, o yoduro de 1, ω -bis-(3-metilimidazolio-1-il)-alcano ($\omega=1-6$). En este trabajo se detalla la síntesis de los diferentes conjuntos, indicando las características físicas más significativas y los resultados de identificación obtenidos mediante ¹H-NMR, ¹³C-NMR y HRMS. Estos nuevos compuestos presentan una menor tensión de vapor que los correspondientes monocatiónicos pero ello no significa que generen una menor contaminación medioambiental.

Summary

In this work, the current interest of researchers to find applications of ionic liquids is detailed and synthesis of novel compounds of this nature. These substances are the protagonist of various working lines impacting especially in the knowledge of their physicochemical properties, but with the potential purpose on different industrial applications. Because of their low vapor pressures and high thermal stability, ionic liquids are, at least a priori, candidates for use in environmental and sustainable processes, however, many of these compounds do not meet the expectations raised. In this sense, the search for new and suitable ionic compounds is a challenge posed in scientific research. In our laboratory we have synthesized a series of imidazolium derived dicationic compounds belonging to the aprotic group ionic liquids (AILs), whose use as anion various halides. We refer to organic salts of chloride, or bromide, or iodide of 1, ω -bis-(3-metilimidazolio-1-il)-alcano ($\omega=1-6$). In this paper the synthesis of the different sets is detailed, indicating the more significant physical characteristics and the identification results obtained by ¹H-NMR, ¹³C-NMR y HRMS. These new dicationic compounds show lower vapor pressures than the corresponding monocationic but that does not mean that generate less environmental problems.

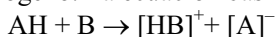
1. Introducción

La comunidad científica acepta en su nomenclatura que un líquido iónico (LI) es una sustancia cuya estructura está formada por dos iones (catión y anión) y que se presenta en estado líquido a temperaturas inferiores a los 100 °C. Sin embargo, esta temperatura no tiene una relevancia de naturaleza física (en cuanto a límite) o química, sino que ha supuesto un indicador (como podría ser otro) que ha permanecido en el tiempo. Algunos autores [1] han restringido el calificativo para un amplio grupo de líquidos iónicos (LIs), estableciendo que, aquellos que están en fase líquida a temperatura ambiente (Room-Temperature Ionic Liquids) sean denominados RTILs. No obstante, todo lo referente al uso de estos compuestos se encuentra en una etapa de cambio, ya que las aplicaciones que surgen abren nuevos y densos campos de trabajo para el mundo científico y técnico.

Como se indicó, la estructura química de un líquido iónico está formada por iones que son bastante asimétricos y con cargas deslocalizadas, lo que establece una de las principales diferencias entre los LIs y las sales convencionales. Ello produce bajos puntos de fusión debido a un debilitamiento de la red cristalina. Así, el KCl, por ejemplo, presenta un punto de fusión de 776 °C mientras que el cloruro de metilimidazolio, $[\text{mim}]^+[\text{Cl}]^-$, funde a 75 °C gracias a la sustitución del potasio por un catión orgánico más voluminoso.

El punto de fusión de estas sustancias se ha convertido en una de las características interesantes a la hora de elegir un determinado LI en ciertas aplicaciones. Un factor importante que influye en el punto de fusión es la presencia o ausencia de puentes de hidrógeno en la red. Así, la presencia de dichos enlaces $\text{CH}\cdots\text{X}^-$ en la estructura del halogenuro de 1-alkyl-3-metilimidazolio fue omitida en un principio, pero conocida en la actualidad. Las sales derivadas de halogenuros tienden a tener puntos de fusión más altos que los correspondientes a otros aniones, como el tetrafluoroborato o el hexafluorofosfato. Es decir, la elección del catión o del anión afecta a las propiedades termofísicas, como la densidad, la viscosidad, la estabilidad y la miscibilidad acuosa, entre otras. Además, dada la gran variedad de cationes y aniones que pueden constituir un “líquido iónico”, virtualmente existen ilimitadas permutaciones entre los iones para conformar esos compuestos, permitiendo incluso que los investigadores diseñen la correspondiente síntesis para lograr el producto más adecuado a una aplicación específica. Aunque en los últimos veinte años se ha generado un campo de trabajo (con casi treinta mil artículos en la última década sobre utilidades de LIs) todavía es escaso el nivel de conocimiento sobre muchos aspectos de su estructura y de su especial comportamiento como solvente. El empleo de complejos modelos teóricos y de técnicas experimentales avanzadas ha provocado progresos importantes sobre el comportamiento, pero todavía se requieren exhaustivos análisis estructurales; mucha de esa experimentación no siempre es accesible.

Por su naturaleza química, los LIs pueden agruparse en dos clases, los próticos (protic ionic liquids, PILs) y los apróticos (aprotic ionic liquids, AILs). Los primeros se forman mediante la transferencia de un protón de un ácido de Brønsted (AH) a una base de Brønsted (B), ya que todos los próticos presentan un protón disponible para el enlace de hidrógeno. La ecuación básica se escribe como:



Los cationes más comúnmente utilizados en los PILs son derivados de aminas o amonios, como los que aparecen en la figura:

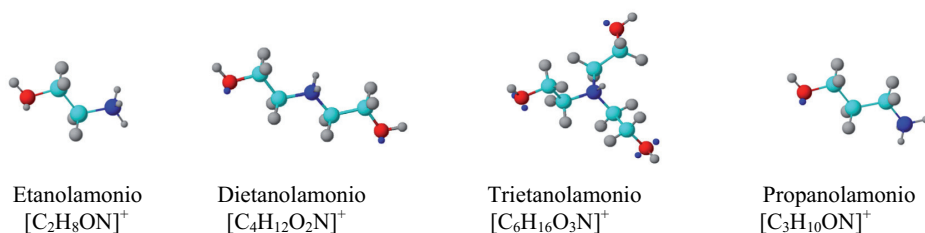


Figura 1. Cationes para PILs

Por otro lado, existen una gran variedad de aniones que pueden acoplarse a dichos cationes, siendo los más comunes los de naturaleza orgánica (carboxilatos), algunos ejemplos son:

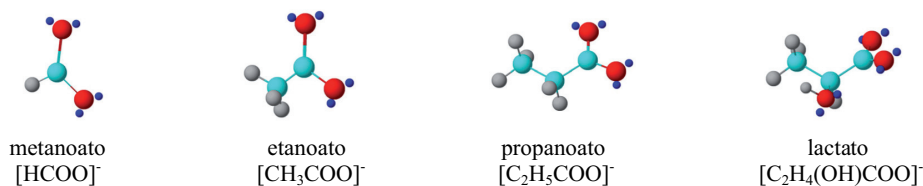


Figura 2.- Aniones para PILs

El grupo de líquidos iónicos más utilizado actualmente es el de los apróticos (ALIs), que no se establecen con la definición dada arriba para los PILs. Los ALIs se constituyen normalmente por la combinación de un catión heterocíclico, como un alkyimidazolio, y un anión orgánico o inorgánico, como un metasulfonato o un nitrato. A continuación se indican algunos cationes y aniones representativos de estos compuestos

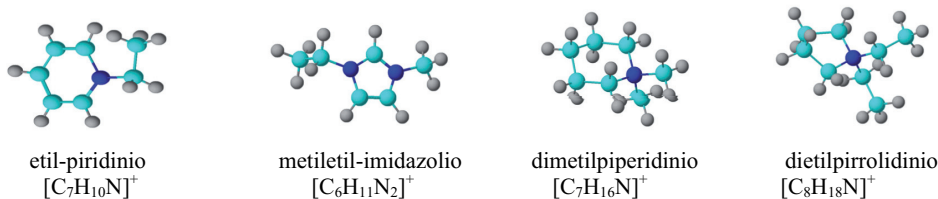


Figura 3.- cationes para ALIs

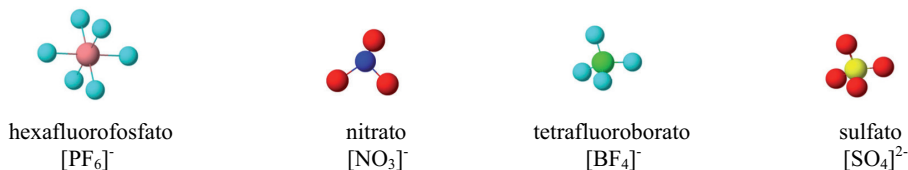


Figura 4.- aniones para ALIs

Las investigaciones que se realizan actualmente sobre LIs están dando lugar, como antes se comentó, a un aumento considerable de sus posibles contribuciones en diversos campos de la Ciencia y la Tecnología. Áreas muy específicas como la química de los nucleosidos, biosensores, nanofiltración, lubricación, mineralogía, electrónica, óptica, etc, son algunos ejemplos. A pesar de ello, muchas cuestiones de diversa índole continúan planteándose, con incidencia sobre aquellos aspectos no resueltos aún, como:

¿quién los utiliza técnicamente y cómo?, aspectos de su seguridad, su toxicidad, si realmente es adecuado el calificativo de líquidos verdes, si el coste resulta aceptable para abordar determinados procesos, etc. Está claro que los LIs han focalizado líneas de investigación de academia, donde los investigadores están explorando el comportamiento físicoquímico y las propiedades de esta clase de sales de bajo punto de fusión. No obstante, aspectos concretos como rango de validez de sus propiedades, incluyendo la no-volatilidad y la no-inflamabilidad, y otras cuestiones, son un tema de trabajos continuados.

En línea con lo anterior, es decir, con esa incesante búsqueda de nuevos compuestos, este trabajo está dirigido hacia un grupo especial de líquidos iónicos, los denominados dicatiónicos, por lo que, parece lógico hacer un comentario previo sobre la estructura orgánica de compuestos de esa naturaleza. Los compuestos dicatiónicos son aquellos formados por dos cargas formales positivas en una o varias partículas, y en la neutralización de esas cargas aparecen los correspondientes aniones (Cl^- , Br^- , I^- , etc). Por ello, la referencia a LIs dicatiónicos se realiza cuando se tienen compuestos con las dos cargas positivas separadas en la misma molécula, ver Figura 5.

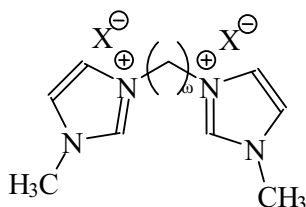


Figura 5.- Fórmula molecular de los líquidos iónicos dicatiónicos ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \omega = 1, 2, 3, 4, 5, 6$)

2. Obtención de “líquidos iónicos dicatiónicos”

Desde hace años en el grupo de Ingeniería Térmica e Instrumentación (sección de Termodinámica y Físicoquímica de Fluidos) de la Universidad de Las Palmas, se estableció una línea de trabajo relacionada con líquidos iónicos derivados del piridinio [2-7], con los que se investiga para disponer de una información avanzada sobre interacciones de esos LIs con moléculas de diferente naturaleza, incluyendo a sustancias halogenadas [8], y con otro tipo de solventes [9]. En todos los casos se trata de conseguir progresos para conocer el comportamiento de las mencionadas sustancias al emplearse como disolventes alternativos a los actuales en ciertos procesos de separación [10-12] para conseguir compuestos de interés [13,14]. Así, en la introducción se aludió a la constante búsqueda por los investigadores de nuevos compuestos iónicos que se adecuen a determinadas aplicaciones. Por tanto, mientras nuestro grupo de investigación continúa con experiencias sobre utilidades de LIs derivados del piridinio en procesos extractivos principalmente, se ha procedido a sintetizar con éxito un conjunto de nuevas sales orgánicas derivadas del imidazolio y que se presentan por vez primera en este artículo. Las sales se clasifican en el grupo de líquidos iónicos dicatiónicos derivados del imidazolio. En un futuro cercano se abordará la preparación de los correspondientes dicatiónicos derivados del piridinio mediante la misma metodología.

Los LIs dicatiónicos se forman por la sustitución nucleofílica bimolecular ($\text{S}_{\text{N}}2$) cuando se mezcla un nucleófilo nitrogenado, como el 3-metilimidazol, con un

dihalogenuro de alquilo primario en un disolvente relativamente poco polar y aprótico, como acetona, pudiendo verse en la Figura 6 la ecuación genérica de este tipo de reacciones.

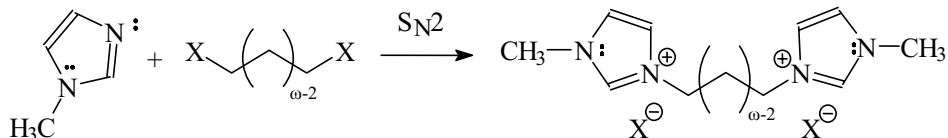


Figura 6.- La reacción de sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2)

2.1. Parte experimental

Se han desarrollado los procedimientos para conseguir nuevas sales orgánicas, algunas de las cuales están llamadas a convertirse en RTILs [15] por su bajo punto de fusión. Concretamente, se transformaron una serie de 1,ω-dihaloalcanos (ω=1 a 6) en sales orgánicas, que presentan un estado fluido en torno a, ó por debajo de 100 °C, es decir, en los halogenuros de 1,ω-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-alcanos (ω=1-6). Así, el metilimidazol descrito en la bibliografía [16], se convierte en los mencionados líquidos iónicos a través de una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2) según se describe en las siguientes secciones.

2.1.1. Espectrometría de resonancia magnética nuclear (NMR) de ILs dicatiónicos

Los espectros de resonancia magnética nuclear de esta serie de compuestos químicos se obtuvieron en dimetil sulfóxido hexadeuterado en un aparato Bruker AMX de 300 MHz instalado en el campus de Tafira de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Aunque el disolvente deuterado más idóneo por su elevada solubilidad es el agua pesada (D_2O), ésta se desechó tras observar un fenómeno de intercambio isotópico en el carbono 2 del heterociclo imidazólico, fenómeno que acontece por sustitución electrofílica aromática (S_EA), tal y como se describe en la Figura 7. La consecuencia de este fenómeno es que la señal correspondiente al protón enlazado al carbono 2 no aparece en el espectro de 1H -NMR y el mencionado carbono aparece como un triplete en el espectro de ^{13}C -NMR. El calibrado de los espectros se realizó mediante la señal a $\delta = 0$ del tetrametilsilano, el cual se incorporó a las muestras a la concentración del 0.03% (v/v).

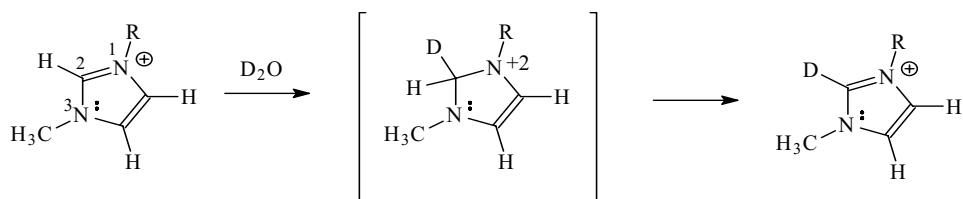


Figura 7.- La reacción de sustitución electrofílica aromática de intercambio isotópico

2.1.2. Espectrometría de masas de los ILs dicatiónicos

Los espectros de masas de esta serie de compuestos químicos, se obtuvieron en una matriz de NaCl en un equipo FISIONS VG (Micromass Autospect) instalado en el Instituto de Productos Naturales y Agrobiología (IPNA) del CSIC (La Laguna, Tenerife). Se aplicó la técnica ESI-MS, tanto a baja como a alta resolución en modo positivo a un potencial de 70 eV. Los espectros obtenidos presentan un esquema de fragmentación (Figura 8) que implica pérdidas de NaX, X⁻, HX y metilimidazol (C₄H₆N₂). Se observa que la pérdida sucesiva de NaX y X⁻ origina el dicatión, que se aprecia en el espectro a la mitad de su masa. La espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) confirma este esquema de fragmentación al aportarse las fórmulas de los fragmentos. Además, aparecen los característicos tripletes isotópicos para los fragmentos diclorados y dibromados, y dobletes para los fragmentos monoclorados y monobromados. Los fragmentos mono y diiodados dieron los singletes que corresponden al isótopo único (¹²⁷I).

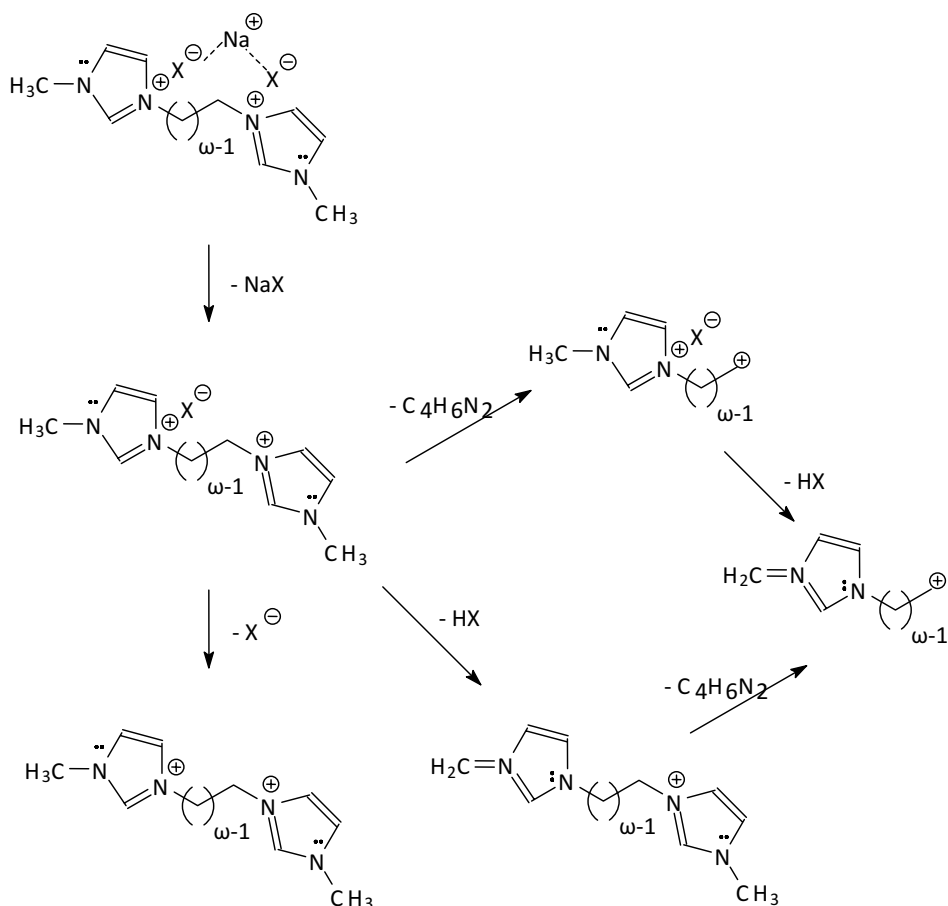


Figura 8. Fragmentaciones en el espectrómetro de masas de los LIs dicatiónicos (X= Cl, Br, I; $\omega=1-6$)

2.1.3. Preparación de los líquidos iónicos dicatiónicos

A) CLORUROS (X=Cl)

- a) Procedimiento para el caso $\omega=1$: El metilimidazol (1,64 g, 0,02 moles) se mezcló con diclorometano (0,85 g, 0,01 moles) en un cilindro de acero hermético. El reactor se calentó durante tres días a 45 °C. La mezcla resultante se filtró y el sólido se lavó con *n*-hexano obteniéndose el cloruro del 1,1-bis (3-metilimidazolio-1-il) metano.
- b) Procedimiento para los casos $\omega=2-6$: El metilimidazol (1,64 g; 0,02 moles) se añadió gota a gota sobre una disolución de 1, ω -dicloroalcano (0,01 moles) en acetona para síntesis (20 ml). La mezcla se reflujo (ocho días para $\omega=2$, tres días para $\omega=3,4,5$; un día para $\omega=6$) con tubo desecante de sílica azul cerrado por un globo. El matraz se retiró del aparato de reflujo, se cubrió herméticamente y se enfrió a -10 °C, condiciones en las que se separó la sal de imidazolio dicatiónico (Figura 5) –bien en su estado de líquido, bien en su estado de sólido- por decantación de la acetona sobrenadante. Se le añadieron 10 ml de acetona y se reflujo de nuevo otros 10 minutos, se retiró del aparato de reflujo, se cerró herméticamente y se volvió a enfriar a -10 °C. De nuevo se decantó la acetona sobrenadante y el residuo se disolvió en 2 ml de etanol absoluto y se llevó a saturación con acetona (0,5 ml) y *n*-hexano (3 ml). De nuevo se cerró herméticamente el recipiente, enfrió a -10 °C, decantó y desecó toda la noche en estufa de vacío (40 °C, 3 mm Hg).

Los productos obtenidos presentaron los siguientes datos espectroscópicos y constantes físicas:

1) Cloruro del 1,1-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-metano (ver Figura 5, $\omega=1$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.85 (2H, s), 8.24 (2H, s), 7.73 (2H, s), 6.91 (2H, s), 3.78 (6H,s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 139.10, 124.97, 122.84, 58.38, 36.93. MS: 273.04 (M+Na $^+$, 0.72%), 271.05 (M+Na $^+$, 1.20%), 215.13 (1.26%), 213.09 (1.16%), 177.11 (100%). HRMS: 177.1138 (calculado para $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_4$ 177.1140). Punto de fusion: 51-52 °C.

2) Cloruro del 1,2-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-etano (ver Figura 5, $\omega=2$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.40 (2H, s), 7.81 (4H, br s), 4.82 (4H, s), 3.89 (6H,s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 137.60, 124.14, 122.66, 48.61, 36.46. MS: 229.04 (4.59%), 227.11 (11.13%), 191.13 (100.13%), 147.05 (25.93%), 145.05 (74,17%), 109.08 (45.17%). HRMS: 227.1062 (calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4^{35}\text{Cl}$, 227.1063), 191.1303 (calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_4$, 191.1297), 147.0501 (calculado para $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2^{37}\text{Cl}$, 147.0503), 145.0529 (calculado para $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2^{35}\text{Cl}$, 145.0533), 109.0764 (calculado para $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2$, 109.0766). Líquido a temperatura ambiente.

3) Cloruro del 1,3-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-propano (ver Figura 5, $\omega=3$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.68 (2H, s), 8.03 (2H, s), 7.88 (2H, s), 4.35 (4H, s), 3.92 (6H, s), 2.49 (2H, br s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 137.34, 123.87, 122.41, 45.81, 36.05, 29.77. MS: 303.07 (M+Na $^+$, 0.55%), 301.08 (M+Na $^+$, 3.31%), 299.08 (M+Na $^+$, 5.42%), 243.12 (55.89%), 241.12 (98.36%), 205.14 (100%), 159.07 (90.36%), 103.07 (97.39%). HRMS: 303.0737 (calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Na}^{37}\text{Cl}_2$, 303.0747), 301.0783 (calculado

para $C_{11}H_{18}N_4Na^{35}Cl^{37}Cl$, 301.0777), 299.0807 (calculado para $C_{11}H_{18}N_4Na^{35}Cl_2$, 299.0806), 243.1199 (calculado para $C_{11}H_{18}N_4^{37}Cl$, 243.1190), 241.1222 (calculado para $C_{11}H_{18}N_4^{35}Cl$, 241.1220). Punto de fusión: 61-62 °C.

4) Cloruro del 1,4-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-butano (ver Figura 5, $\omega=4$).- 1H -NMR, δ (DMSO- D_6): 9.61 (2H, s), 7.97 (2H, s), 7.83 (2H, s), 4.29 (4H, s), 3.86 (6H,s), 1.77 (4H, s). ^{13}C -NMR, δ (DMSO- D_6): 137.03, 123.81, 122.51 (x2), 47.95, 36.05, 26.20. MS: 257.13 (4.80%), 255.14 (14.01%), 219.16 (17.99%), 175.08 (35.27%), 173.08 (100%), 137.11 (62.00%), 110.08 (12.34%). HRMS: 257.1358 (calculado para $C_{12}H_{20}N_4^{37}Cl$, 257.1347), 255.1376 (calculado para $C_{12}H_{20}N_4^{35}Cl$, 255.1376). Punto de fusión: 68-69 °C.

5) Cloruro del 1,5-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-pentano (ver Figura 5, $\omega=5$).- 1H -NMR, δ (DMSO- D_6): 9.65 (2H, s), 7.98 (2H, s), 7.84 (2H, s), 4.22 (4H, s), 3.88 (6H, s), 1.81 (4H, s), 1.16 (2H, s). ^{13}C -NMR, δ (DMSO- D_6): 137.02, 123.73, 122.53, 48.37, 35.96, 28.71, 21.93. MS: 271.15 (15.60%), 269.15 (43.56%), 233.18 (37.45%), 189.10 (3.91%), 187.10 (11,36%), 151.12 (32.11%), 117.09 (100%). HRMS: 271.1506 (calculado para $C_{13}H_{22}N_4^{37}Cl$, 271.1503), 269.1541 (calculado para $C_{13}H_{22}N_4^{35}Cl$, 269.1533). Punto de fusión: 72-73 °C.

6) Cloruro del 1,6-Bis-(3-metilimidazolio-1-il)-hexano (ver Figura 5, $\omega=6$).- 1H -NMR, δ (DMSO- D_6): 9.55 (2H, s), 7.91 (2H, s), 7.79 (2H, s), 4.19 (4H, t, $J=6.8$ Hz), 3.96 (3H, s), 3.94 (3H, s), 1.76 (4H, s), 1.23 (4H, s). ^{13}C -NMR, δ (DMSO- D_6): 136.94, 123.76, 122.52, 48.70, 35.96, 29.28, 24.89. MS: 285.17 (22.63%), 283.17 (57.55%), 247.19 (34.68%), 201.12 (4.64%), 165.14 (13,26%), 124.09 (100%). HRMS: 285.1660 (calculado para $C_{14}H_{24}N_4^{37}Cl$, 285.1660), 283.1682 (calculado para $C_{14}H_{24}N_4^{35}Cl$, 283.1689), 247.1929 (calculado para $C_{14}H_{23}N_4$, 247.1923) . Punto de fusión: 112-113 °C.

B) BROMUROS (X=Br)

- a) El metilimidazol (1,64 g; 0,02 moles) se añadió gota a gota sobre una disolución de 1, ω - dibromoalcano (0,01 moles) en acetona para síntesis (20 ml). La mezcla se reflujo (cuatro días para $\omega=1,2$; dos días para $\omega=3,4,5,6$) con tubo desecante de sílica azul cerrado por un globo. El matraz se retiró del aparato de reflujo, se cerró herméticamente y se enfrió a -10 °C, condiciones en las que separó la sal de imidazolio dicatiónico (Figura 5) –bien en su estado de líquido, bien en su estado de sólido- por decantación de la acetona sobrenadante. Se le añadieron 10 ml de acetona y se reflujo de nuevo otros 10 minutos, se retiró del aparato de reflujo, se cubrió herméticamente y se volvió a enfriar a -10 °C. De nuevo se decantó la acetona sobrenadante y el residuo se disolvió en 2 ml de etanol absoluto y llevó a saturación con acetona (0,5 ml) y hexano (3 ml). De nuevo se cubrió herméticamente, se enfrió a -10 °C, se decantó y desecó unas dos horas en estufa de vacío (40 °C, 3 mm Hg).

Los productos obtenidos presentaron los siguientes datos espectroscópicos y constantes físicas:

1) Bromuro del 1,1-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-metano (ver Figura 5, $\omega=1$).- 1H -NMR, δ (DMSO- D_6): 9.60 (2H, s), 8.13 (2H, s), 7.83 (2H, s), 6.80 (2H, s), 3.90

(6H,s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 138.2, 124.5, 122.1, 58.0, 36.5. MS: 362.94 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 4.67%), 360.95 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 9.24%), 358.95 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 4.68%), 259.04 (18.89%), 257.04 (18.92%), 177.11 (100%). HRMS: 362.9460 (calculado para $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Na}^{81}\text{Br}_2$, 362.9442), 360.9474 (calculado para $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Na}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$, 360.9462), 358.9483 (calculado para $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Na}^{79}\text{Br}_2$, 358.9483), 259.0388 (calculado para $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_4^{81}\text{Br}$, 259.0381), 257.0402 (calculado para $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_4^{79}\text{Br}$, 257.0402). Punto de fusion: 267-268 $^\circ\text{C}$.

2) Bromuro del 1,2-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-etano (ver Figura 5, $\omega=2$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.28 (2H, s), 7.76 (4H, s), 4.77 (4H, s), 3.85 (3H,s), 3.84 (3H, s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 137.4, 124.0, 122.5, 48.5, 36.3. MS: 376.96 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 1.98%), 374.96 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 3.90%), 372.97 ($\text{M}+\text{Na}^+$, 2.03%), 273.06 (21.64%), 271.06 (21.63%), 191.13 (51.51%), 109.08 (100%). HRMS: 376.9594 (calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Na}^{81}\text{Br}_2$, 376.9598), 374.9616 (calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Na}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$, 374.9619), 372.9636 (calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Na}^{79}\text{Br}_2$, 372.9639), 273.0544 (calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4^{81}\text{Br}$, 273.0538), 271.0566 (calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4^{79}\text{Br}$, 271.0558). Punto de fusion: 233 $^\circ\text{C}$.

3) Bromuro del 1,3-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-propano (ver Figura 5, $\omega=3$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.38 (2H, s), 7.90 (2H, s), 7.78 (2H, s), 4.28 (4H, t, $J=5.57$ Hz), 3.87 (3H, s), 3.86 (3H, s), 2.42 (2H, m). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 137.05, 123.86, 122.34, 45.80, 36.14, 29.76. MS: 287.07 (74.67%), 285.07 (72.07%), 205.14 (12.06%), 205.02 (19.93%), 203.02 (20.39%), 123.09 (13.80%), 103.07 (56.48%). HRMS: 287.0691 (calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_4^{81}\text{Br}$, 287.0694), 285.0707 (calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_4^{79}\text{Br}$, 285.0715), 205.0157 (calculado para $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2^{81}\text{Br}$, 205.0163), 203.0177 (calculado para $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2^{79}\text{Br}$, 203.0177). Punto de fusion: 153 $^\circ\text{C}$.

4) Bromuro del 1,4-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-butano (ver Figura 5, $\omega=4$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.30 (2H, s), 7.84 (2H, s), 7.74 (2H, s), 4.25 (4H, s), 3.85 (6H,s), 1.78 (4H, s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 136.82, 123.82, 123.83, 122.50, 48.15, 36.08, 26.26. MS: 301.09 (61.48%), 299.09 (56.89%), 219.03 (10.48%), 137.11 (15.98%), 110.08 (52.85%). HRMS: 301.0856 (calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_4^{81}\text{Br}$, 301.0851), 299.0868 (calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_4^{79}\text{Br}$, 299.0871). Punto de fusion: 48-50 $^\circ\text{C}$.

5) Bromuro del 1,5-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-pentano (ver Figura 5, $\omega=5$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.26 (2H, s), 7.82 (2H, s), 7.73 (2H, s), 4.18 (4H,m), 3.85 (6H, s), 1.81 (4H, s), 1.20 (2H, s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 136.78, 123.81, 122.49, 48.55, 36.02, 28.85, 22.16. MS: 315.10 (75.53%), 313.10 (79.57%), 233.05 (13.78%), 151.12 (28.78%), 117.09 (100%). HRMS: 315.1003 (calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_4^{81}\text{Br}$, 315.1007), 313.1021 (calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_4^{79}\text{Br}$, 313.1028). Punto de fusion: 38 $^\circ\text{C}$.

6) Bromuro del 1,6-Bis-(3-metilimidazolio-1-il)-hexano (ver Figura 5, $\omega=6$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.30 (2H, s), 7.84 (2H, s), 7.74 (2H, s), 4.18 (4H, s), 3.86 (6H,s), 1.77 (4H, s), 1.25 (4H, s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 136.71, 123.76, 122.46, 48.77, 36.05, 29.31, 24.99. MS: 329.12 (48.18%), 327.12 (48.38%), 247.19 (11.91%), 165.14 (18.96%), 124.60 (19.22%). HRMS: 329.1169 (calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_4^{81}\text{Br}$, 329.1164), 327.1186 (calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_4^{79}\text{Br}$, 327.1184). Punto de fusion: 38 $^\circ\text{C}$.

C) IODUROS (X=I)

a) El metilimidazol (1,64 g; 0,02 moles) se añadió gota a gota sobre una disolución de 1, ω - diiodoalcano (0,01 moles) en acetona para síntesis (20 ml). La mezcla se reflujo dos días con tubo desecante de sílica azul cerrado por un globo. El matraz se retiró del aparato de reflujo, se cubrió herméticamente y se enfrió a -10 °C, condiciones en las que separó la sal de imidazolio dicatiónico (Figura 5) –bien en su estado de líquido, bien en su estado de sólido- por decantación de la acetona sobrenadante. Se le añadieron 10 ml de acetona y se reflujo de nuevo otros 10 minutos, se retiró del aparato de reflujo, se cubrió herméticamente y se volvió a enfriar a -10 °C. De nuevo se decantó la acetona sobrenadante, y el residuo se disolvió en 2 ml de etanol absoluto y llevó a saturación con acetona (0,5 ml) y *n*-hexano (3 ml). De nuevo se cubrió herméticamente, se enfrió a -10 °C, se decantó y desecó unas dos horas en estufa de vacío (40 °C, 3 mm Hg).

Los productos obtenidos presentaron los siguientes datos espectroscópicos y constantes físicas:

1) Ioduro del 1,1-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-metano (ver Figura 5, $\omega=1$).- ¹H-NMR, δ (DMSO-D₆): 9.35 (2H, s), 7.95 (2H, s), 7.79 (2H, s), 6.64 (2H, s), 3.89 (6H, s). ¹³C-NMR, δ (DMSO-D₆): 138.21, 124.60, 122.10, 58.35, 36.56. MS: 454.92 (M+Na⁺, 10.70%), 305.03 (79.32%), 177.11 (100%). HRMS: 454.9219 (calculado para C₉H₁₄N₄NaI₂, 454.9206), 305.0257 (calculado para C₉H₁₄N₄I, 305.0263). Punto de fusion: 258-260 °C.

2) Ioduro del 1,3-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-propano (ver Figura 5, $\omega=3$).- ¹H-NMR, δ (DMSO-D₆): 9.21 (2H, s), 7.82 (2H, s), 7.75 (2H, s), 4.26 (4H, t, J=5.57 Hz), 3.85 (3H, s), 3.84 (3H, s), 2.40 (2H, m). ¹³C-NMR, δ (DMSO-D₆): 136.79, 123.74, 122.17, 45.75, 36.36, 29.58. MS: 333.0580 (50.48%), 251.00 (100%). HRMS: 333.0580 (calculado para C₁₁H₁₈N₄I, 333.0576), 251.0049 (calculado para C₇H₁₂N₂I, 251.0045). Punto de fusion: 145-146 °C.

3) Ioduro del 1,4-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-butano (ver Figura 5, $\omega=4$).- ¹H-NMR, δ (DMSO-D₆): 9.17 (2H, s), 7.80 (2H, s), 7.71 (2H, s), 4.22 (4H, s), 3.83 (3H,s), 3.82 (3H,s), 1.77 (4H, s). ¹³C-NMR, δ (DMSO-D₆): 136.41, 123.44, 122.04, 48.06, 36.57, 25.97. MS: 347.07 (100%), 265.02 (2.78%), 219.16 (39.93%), 110.08 (82.35%). HRMS: 347.0730 (calculado para C₁₂H₂₀N₄I, 347.0733), 219.1609 (calculado para C₁₂H₁₉N₄, 219.1610). Punto de fusion: 40-42 °C.

4) Ioduro del 1,5-bis-(3-metilimidazolio-1-il)-pentano (ver Figura 5, $\omega=5$).- ¹H-NMR, δ (DMSO-D₆): 9.16 (2H, s), 7.79 (2H, s), 7.71 (2H, s), 4.17 (4H, br s), 3.85 (6H,s), 1.81 (4H, br s), 1.21 (2H, br s). ¹³C-NMR, δ (DMSO-D₆): 136.60, 123.71, 122.37, 48.56, 36.12, 28.78, 22.10. MS: 361.09 (100%), 279.04 (26.53%), 233.18 (6.98%), 117.09 (49.01%). HRMS: 361.0889 (calculado para C₁₃H₂₂N₄I, 361.0889), 279.0352 (calculado para C₉H₁₆N₂I, 279.0358). Punto de fusion: 117-118°C.

5) Ioduro del 1,6-Bis-(3-metilimidazolio-1-il)-hexano (ver Figura 5, $\omega=6$).- $^1\text{H-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 9.14 (2H, s), 7.78 (2H, s), 7.70 (2H, s), 4.16 (4H, t, $J=6.61$ Hz), 3.85 (6H,s), 1.77 (4H, s). $^{13}\text{C-NMR}$, δ (DMSO- D_6): 137.30, 124.45, 123.11, 49.52, 36.77, 29.97, 25.71. MS: 375.10 (100%), 247.19 (22.67%), 124.10 (66.28%). HRMS: 375.10 (calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{I}$, 375.1049), 247.19 (calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_4$, 247.1918). Punto de fusion: (158-159) °C.

3. Conclusiones y discusión

En este artículo se presenta la síntesis de una serie de sales orgánicas dicatiónicas que tienen menor tensión de vapor que las correspondientes monocatiónicas debido a que duplican la concentración iónica con relación a los anteriores. Actualmente, existe una especial preocupación por la contaminación que producen los compuestos orgánicos volátiles (COVs) en los procesos industriales que utilizan disolventes orgánicos de naturaleza inflamable y tóxica. En este sentido, muchas investigaciones se han dirigido a desarrollar procesos “tecnológicos verdes” que pueden ser alternativos a los actuales. Entre ellos se analizan posibles aplicaciones de líquidos iónicos como solventes en lugar de tecnologías supercríticas. A pesar de la casi nula volatilidad de los LIs estos solventes no pueden ser considerados como COVs, es preciso un conocimiento más exhaustivo sobre la repercusión medioambiental de su empleo en ciertos procesos industriales. Si se ha comprobado que la composición química general de los diferentes LIs es consistente, incluso aunque la composición específica y las propiedades de dichos compuestos sean muy diferentes. El descubrimiento de nuevos líquidos iónicos de diferente naturaleza parece relativamente fácil, pero determinar sus aplicaciones requiere de una inversión sustancial, ya que interesa conocer previamente las propiedades que le caracterizan. Si bien, por lo comentado anteriormente, los LIs dicatiónicos presentados en este trabajo ofrecen una menor contaminación atmosférica que los disolventes tradicionales, su relativa solubilidad en fase acuosa puede causar problemas de contaminación del agua, repercutiendo directamente en los seres vivos. Para un uso seguro, se hace necesario conocer aspectos de su toxicidad y degradabilidad; adelantándonos a futuros trabajos, podemos decir en este sentido, que se han realizado ensayos con seis de los compuestos dicatiónicos sintetizados, pero solo frente a líneas celulares de leucemia humana, encontrándose que son inócuos a concentraciones inferiores a 10 μM . Estas determinaciones son tareas que deben ser abordadas con rigor en un futuro próximo por nuestro grupo frente a otras líneas celulares; no obstante, estos ensayos negativos indican una compatibilidad de las moléculas obtenidas con los seres vivos, generando ciertas esperanzas, en cuanto a posibles aplicaciones, dentro del discurso de la “química verde”.

4. Literatura mencionada

- [1] Marsh, K.M.; Boxall, J.A.; Lichtenthaler, R. *Fluid Phase Equilib.* 219: 93-98 (2004).
- [2] Ortega, J.; Marrero, E.; Vreekamp, R.; Penco, E. *J. Chem. Eng. Data* 52: 2269-2276 (2007).
- [3] Arce, A.; Soto, A.; Sabater, G.; Ortega, J. *J. Chem. Eng. Data*, 53:770-775 (2008).

- [4] Ortega, J.; Vreekamp, R.; Penco, E.; Marrero, E. *J. Chem. Thermodyn.* 40: 1087-1094 (2008).
- [5] Navas, A.; Ortega, J.; Vreekamp, R.; Marrero, E.; Palomar, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48: 2678-2690 (2009).
- [6] Arce, A.; Soto, A.; Ortega, J.; Sabater, G. *J. Chem. Thermodyn.* 41: 235-242 (2009).
- [7] Vreekamp, R.; Castellano, D.; Palomar, J.; Ortega, J.; Espiau, F.; Fernández, L.; Penco, E. *J. Phys. Chem. B*, 115: 8763-8774 (2011).
- [8] Navas, A.; Ortega, J.; Palomar, J.; Díaz, C.; Vreekamp, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13: 7751-7759 (2011).
- [9] Ruiz, E.; Ferro, V.R.; Palomar, J. Ortega, J.; Rodríguez, J.J. *J. Phys. Chem. B* 117: 7388-7398 (2013).
- [10] Omar, S.; Lemus, J.; Ruiz, E.; Ferro, V.R.; Ortega, J.; Palomar, J. *J. Phys. Chem. B* 118: 2442-2450 (2014).
- [11] Espiau, F.; Ortega, J.; Fernández, L.; Wisniak, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50: 12259-12270 (2011).
- [12] Fernández, L.; Montañó, D.; Ortega, J. Toledo, F. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52: 11758-11766 (2013).
- [13] Earle, M.J.; Esperanca, J.M.S.S.; Gilea, M.A.; Lopes, J.N.C.; Rebelo, L.P.N.; Magee, J.W.; Seddon, K.R.; Widegren, J.A. *Nature* 439: 831-834 (2006).
- [14] Hough, W.L.; Smiglak, M.; Rodriguez, H.; Swatloski, R.P.; Spear, S.K.; Daly, D.T.; Pernak, J.; Grisel, J.E.; Carliss, R.D.; Soutullo, M.D.; Davis, J.H.; Rogers, R.D. *New J. Chem.* 31: 1429-1436 (2007).
- [15] Rogers, R.D.; Seddon, K.R.003. *Science* 302 (5646): 792-793 (2003).
- [16] Arduengo, A.J.; Gentry, F.P.Jr.; Taverkere, P.K.; Simmons, H.E. Process for manufacture of imidazoles. United States Patent n°: US 6,177,575 B1 (2001).