Cinzia Chiappe
Dipartimento di Chimica Bioorganica
e Biofarmacia
Università di Pisa
cinziac@farm.unipi.it

LIQUIDI IONICI

Un mondo da scoprire al di là delle proprietà di "green solvents"

Sebbene il termine "liquido ionico" sia in genere associato a "green solvent", considerare i liquidi ionici esclusivamente come possibili solventi alternativi eco-compatibili è estremamente limitante.

I liquidi ionici sono dei mezzi di reazione sofisticati, differenti dai solventi molecolari, le cui caratteristiche e potenzialità sono state solo marginalmente studiate e comprese. I liquidi ionici sono ancora un mondo da scoprire.

Negli ultimi anni i liquidi ionici, sali liquidi a temperatura ambiente (o a temperature prossime a questa) hanno catturato l'interesse di chimici ed ingegneri come nuovi solventi e sono stati oggetto di intensi studi da parte della comunità scientifica, favorendo lo sviluppo di nuovi processi, basati sulla loro applicazione nella sintesi, nell'elettrochimica, nella chimica analitica e nei processi di estrazione [1] (Fig. 1). La ricerca di processi industriali più "puliti" ha contribuito allo sviluppo della chimica dei liquidi ionici che, per alcune loro peculiarità, sono stati rapidamente identificati come possibili solventi alternativi eco-compatibili da utilizzare nella sintesi organica o in processi catalitici.

Generalmente, costituiti da un catione organico e da un anione poliatomico, i liquidi ionici sono infatti caratterizzati da una tensione di vapore trascurabile, da un elevato potere solvente, da un'elevata stabilità chimica ed inoltre possono essere riciclati (Fig. 2). Queste caratteristiche li rendono sicuramente delle alternative promettenti ai solventi organici volatili (VOC), che rappresentano un problema reale per l'ambiente. Tuttavia, di per se stesse queste proprietà non sono sufficienti a garantire che tutti i liquidi ionici siano dei composti di basso impatto ambientale.

Recenti studi tesi a valutare la tossicità acuta di questi sali sull'ambiente acquoso, effettuati in parte nei laboratori dell'Università di Pisa, hanno peraltro dimostrato che, almeno alcune classi di liquidi ionici, possono essere più tossiche per specifiche specie acquatiche di molti

comuni solventi organici e che la tossicità, come tutte le altre proprietà, varia al variare della struttura del liquido ionico [2]. Inoltre, non tutti i liquidi ionici sono materiali non-infiammabili [3], non tutti decompongono a temperature superiori a 400 °C, non tutti hanno una tensione di vapore praticamente nulla [4]. Tutto questo ovviamente non implica che tutti i liquidi ionici devono essere considerati ed etichettati all'istante come sostanze "non-ecocompatibili". Il termine liquidi ionici identifica una classe estremamente ampia di composti (valutata superiore a 10^{18}), tra questi ci sono sicuramente sia composti tossici e non eco-compatibili, che composti che possono a pieno titolo essere considerati a basso impatto ambientale.

L'attuale sfida è quindi favorire lo sviluppo dei liquidi ionici con le migliori proprietà solventi, incluso la minor eco-tossicità. Uno sviluppo razionale implica necessariamente un'approfondita conoscenza delle proprietà dei liquidi ionici attualmente in uso e la possibilità di utilizzare tali informazioni per predire le proprietà di liquidi ionici non ancora sintetizzati.

Sebbene il termine "liquido ionico" sia in genere associato al termine "green-solvent" questi composti hanno in realtà molte altre peculiarità che possono essere estremamente importanti per la loro applicazione su larga scala; sono infatti caratterizzati da un'ampia finestra elettrochimica, da un'elevata conducibilità e da proprietà chimico fisiche che possono essere modulate apportando variazioni più o meno consistenti sull'anione e/o sul catione [1].

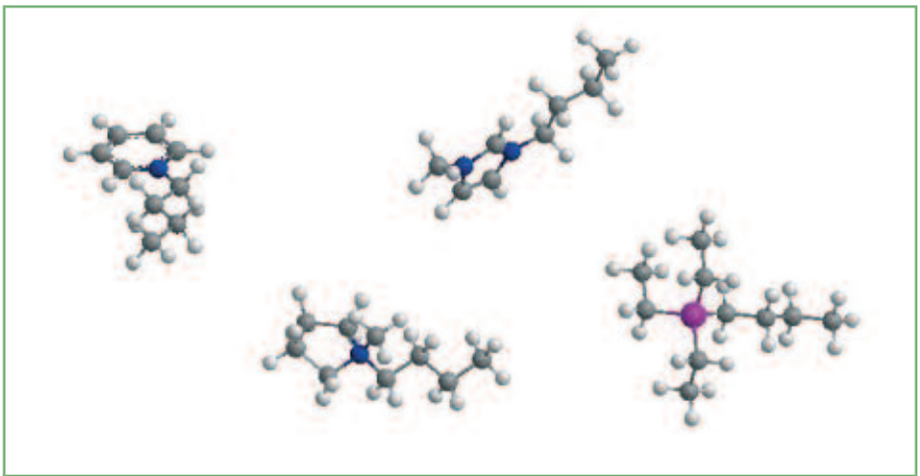


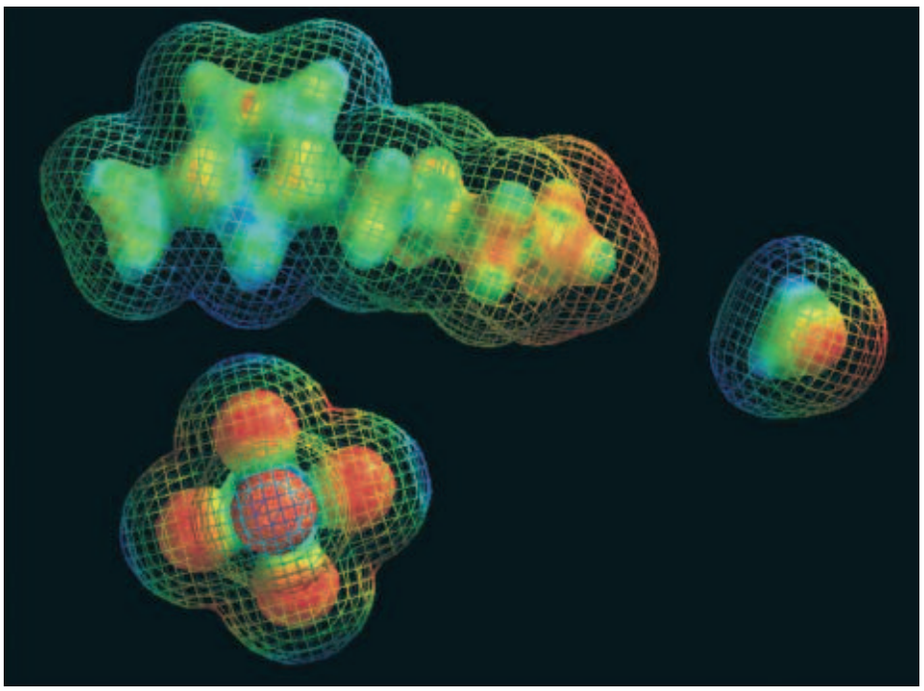
Fig. 2 - Alcune strutture relative alla porzione cationica di comuni liquidi ionici: piridinio, imidazolio, pirrolidinio, fosfonio

Il numero di lavori apparso negli ultimi anni relativo a reazioni organiche o processi catalizzati condotti in liquidi ionici è estremamente elevato e questi lavori dimostrano inequivocabilmente che i liquidi ionici possono essere usati come solventi per molte reazioni organiche e che il loro utilizzo può modificare la reattività ed influenzare positivamente la selettività dei processi.

Fig. 1 - Alcuni settori di applicazioni dei liquidi ionici

Nel caso dei solventi molecolari, le proprietà chiave che sono alla base delle interazioni solvente-soluto vengono in genere definite come "polarità" ed esse possono determinare e influenzare la velocità e l'ordine delle reazioni organiche in fase omogenea, possono influenzare il contributo di eventuali processi competitivi, modificare l'andamento stereochimico della reazione e, infine, determinare la distribuzione dei prodotti.

I meccanismi attraverso i quali i liquidi ionici possono interagire con determinati soluti sono stati investigati solo recentemente, usando metodi di ripartizione, sonde solvatocromiche e misure cinetiche [5]. In particolare, le misure solvatocromiche hanno dimostrato che almeno i liquidi ionici saggiati, un numero sicuramente esiguo rispetto alle potenzialità di questa classe, sono caratterizzati da valori di dipolità (π^*) più elevati della maggior parte dei solventi molecolari non-acquosi. Inoltre, a seconda dell'anione i liquidi ionici possono avere una significativa "hydrogen bond basicity" (β) mentre, in funzione del catione, possono presentare una "hydrogen bond acidity" (α) confrontabile o superiore a quella dell'anilina, sebbene questo ultimo para-



metro sia influenzato anche dall'anione.

Tuttavia, la principale caratteristica che emerge da tali studi è il fatto che la combinazione dei tre parametri (π^*, α e β) è totalmente diversa da quella che caratterizza i solventi molecolari.

A differenza di quanto più volte riportato in letteratura, i liquidi ionici non sono simili agli alcoli; essi hanno una più elevata dipolarità/polarizzabilità e una più bassa capacità di funzionare da donatori e accettori di legame ad idrogeno [6]. Tutto questo si ripercuote in un diverso comportamento come solventi. Inoltre, i liquidi ionici hanno anche altre proprietà chimico-fisiche [7] che li distinguono dai solventi molecolari e che possono influenzare le proprietà solvente; essi sono caratterizzati da un'elevata viscosità, da elevati valori di pressione coesiva e da un significativo grado di ordine. L'elevata viscosità influenza i processi di diffusione, mentre la pressione coesiva, in genere superiore a quella caratterizzante i solventi molecolari, implica il dispendio di una più elevata quantità di energia per creare un "buco" nei liquidi ionici, dove accomodare un soluto, o attraverso il quale condurre i reagenti al sito di reazione. Inoltre viscosità, densità e pressione coesiva possono influenzare l'andamento cinetico di una reazione attraverso effetti *dinamici* o frizionali.

Le interazioni anione-catione presenti nei liquidi ionici, che determinano viscosità e pressione coesiva, portano anche a strutture polimeriche tridimensionali altamente ordinate, che nel loro insieme formano un ambiente completamente diverso da quello dei solventi molecolari. L'interazione anione-catione dipende peraltro dalla natura di entrambe le componenti e questo condiziona fortemente la reattività di specie cariche e non nei liquidi ionici. Se l'interazione anione-catione è più forte dell'interazione che l'anione o il catione può instaurare con un intermedio e/o con uno stato di transizione, questo intermedio, anche se carico, può risultare meno "solvatato" nei liquidi ionici che nei solventi molecolari ed avere quindi, in questi mezzi, tempi di vita più brevi. Inoltre, l'interazione anione-catione influenza la nucleofilicità dell'anione che diviene funzione del catione e, a parità di catione, la nucleofilicità delle specie anioniche può essere completamente diversa da quella che caratterizza le stesse specie nei solventi molecolari [8]. Ma l'entità dell'interazione anione-catione può influenzare anche i parametri termodinamici delle reazioni condotte in liquidi ionici. Quanto più forte è l'interazione anione/catione all'interno del network tridimensionale di ioni, maggiori sono le energie necessarie per portare i soluti ad interagire tra di loro, mentre la formazione del complesso attivato può comportare una diminuizione nel grado di ordine del sistema, determinando conseguentemente un'aumento dell'entropia di attivazione.

Inoltre, è importante sottolineare che, a seconda della struttura e dimensione del

ABSTRACT

Ionic Liquids. A World to Discover beyond their "Green Solvents" Properties

Although the term "ionic liquid" is generally associated to "green solvent", it is extremely limiting to consider ionic liquids exclusively as possible alternative eco-friendly solvents. Ionic liquids are sophisticated reaction media, different from molecular solvents, whose features and potentialities are only marginally investigated and understood. Ionic liquids are still a world to discover.

cationе e dell'anione, e più in particolare dei sostituenti sul catione, è possibile che all'interno del liquido a seconda della temperatura si vengano a formare dei domini microscopici persistenti, definibili come zone polari e zone non-polari [9]. La disomogeneità del sistema può influenzare la solvatazione e la diffusione di ioni o molecole neutre, e forse, rendere conto dei bassi valori di costanti dielettriche che sono stati determinati recentemente utilizzando metodi indiretti di diversa natura [10]. A tutto questo si deve infine aggiungere che i liquidi ionici sono caratterizzati dalla presenza di cavità, o buchi [11]. A seconda delle dimensioni e forma questi possono influenzare la capacità di diffusione di piccole molecole neutre (in particolare di gas) nei liquidi ionici, condizionandone le proprietà di trasporto e la reattività.

La situazione che caratterizza i liquidi ionici è in realtà anche più complicata di quanto non appaia sulla base di quanto finora descritto. L'aggiunta infatti anche di modeste quantità di molecole neutre, come l'acqua, può modificare sostanzialmente la struttura tridimensionale dei liquidi ionici. Se in acqua, a diluizione infinita, le strutture quasi-molecolari che costituiscono i liquidi ionici allo stato puro si separano e questi passano nell'ambiente acquoso come ioni liberi, man mano che la concentrazione di liquido ionico aumenta, gli anioni e i cationi iniziano ad interagire tra di loro, direttamente o attraverso l'acqua, per formare "cluster" di molecole di liquido ionico [12].

La dimensione relativa dei "cluster" e delle zone ricche in acqua dipende dalla natura idrofila o idrofobica dei liquidi ionici. L'eterogeneità che caratterizza questi mezzi (liquidi ionici in presenza di acqua) potrebbe rendere conto del fatto che gli enzimi sono in genere molto più stabili nei liquidi ionici che nei solventi organici e nei liquidi ionici presentano spesso una più elevata attività e selettività. A questo si deve infine aggiungere il fatto che, almeno a concentrazioni relativamente basse, l'acqua è presente nel liquido ionico in forma legata ed il suo comportamento è completamente diverso da quello dell'acqua libera.

Conclusioni

Parlare di liquidi ionici solo in termini di solventi alternativi eco-compatibili, perché la bassa tensione di vapore evita la diffusione nell'ambiente aereo, è estremamente limitante. I liquidi ionici sono dei sistemi relativamente complessi, le cui caratteristiche e potenzialità sono state solo marginalmente studiate e comprese e, soprattutto, solo negli ultimi anni sono state evidenziate alcune possibili applicazioni, che spesso vanno ben oltre il semplice uso come solventi. Se ricordiamo che il numero di possibili liquidi ionici è superiore a 10^{18}, che le proprietà dei liquidi ionici possono essere modulate apportando piccole modifiche alla struttura del catione e dell'anione, e che noi conosciamo parzialmente le proprietà di meno di 10^3 liquidi ionici, è evidente che il mondo dei sali liquidi a temperatura ambiente è ancora tutto da esplorare.

Bibliografia

[1] Ionic liquids IIIB: Fuandamentals, Process, Challenges, and Opportunities, ACS Symp. Ser. R.D. Rogers, K.R. Seddon (Eds.), ACS, Washington DC, 2005; Ionic Liquids in Synthesis P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), Wiley-VCH: Weinheim,2003.

[2] C. Pretti *et al., Green Chem.,* 2006, **8,** 238; R.J. Bernot *et al., Environ. Toxicol. Chem,* 2005, **24,** 87; R.J. Bernot *et al., Environ. Toxicol. Chem.,* 2005, **24,** 1759; N. Gathergood *et al., Green Chem.,* 2006, **8,** 156; M.T. Garcia *et al., Green Chem.,* 2005, **7,** 9.

[3] M. Smiglak *et al., Chem. Comm.,* 2006, 2554.

[4] M.J. Earle *et al., Nature,* 2006, **439,** 831.

[5] a) J.L. Anderson *et al., J. Am. Chem. Soc.,* 2002, **124,** 14247; b) M.H. Abraham *et al., Ind. Eng. Chem. Res.,* 2003, **42,** 413; c) L. Crowhurst *et al., Phys. Chem. Chem.Phys.,* 2003, **5,** 2790.

[6] C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Chem A.,* 110, 4973.

[7] C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.,* 2005, **18,** 275.

[8] R. Bini *et al., Chem. Comm.,* 2006, 897.

[9] P. Koelle, R. Dronskowski, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, **14,** 2313; J.N.A.C. Lopes, A.A.H. Padua, *J. Phys. Chem. B,* 2006, **110,** 3330; Y. Wang, G.A. Voth, *J. Phys. Chem. B,* in stampa.

[10] G. Angelini *et al., J. Org. Chem.,* 2005, **70,** 8193; C. Wakai *et al., J. Phys. Chem. B,* 2005, **109,** 1708; S.N. Baker *et al., J. Phys. Chem. B,* 2001, **105,** 9663.

[11] F. Bresme, J. Alejandre, *J. Chem. Phys.,* 2003, **118,** 4134.

[12] R.M. Lynden-Bell *et al., Mol. Phys.,* 2002, **100,** 3225; J. Dupont *et al., Chem. Rev.,* 2002, **102,** 3667; K. Miki *et al., J. Phys. Chem. B,* 2005, **109,** 9014; S. Saha, H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. B,* 110, 2777.