

# Revista de la Universidad del Zulia

Fundada en 1947  
por el Dr. Jesús Enrique Lossada



**Ciencias**  

---

**Exactas**  

---

**Naturales**  

---

**y de la Salud**  

---

**65**  
Aniversario

**Año 3 N° 6**  
Mayo - Agosto 2012  
Tercera Época  
Maracaibo- Venezuela

## Líquidos iónicos en catálisis: avances en dimerización, oligomerización y/o polimerización de olefinas.

*Juan Chirinos<sup>1</sup>*  
*Darmenia Ibarra<sup>1</sup>*  
*Angel Morillo<sup>1</sup>*  
*Jeannette Zárraga<sup>2</sup>*

---

### RESUMEN

En este trabajo se presenta una recopilación detallada de los métodos de síntesis de los líquidos iónicos y del empleo de estas sustancias como medio de reacción en la dimerización, oligomerización y/o polimerización de olefinas catalizadas, principalmente, por complejos de níquel y hierro. Además, se incluyen recientes avances utilizando catalizadores derivados de complejos de Fe(II), Co(II) y Cr(III), basados en ligandos tipo bis(imino)piridina. Los líquidos iónicos empleados como medios de reacción, en combinación con catalizadores metálicos, han resultado en sistemas catalíticos con altas actividades y selectividades, ofreciendo una promisoriosa oportunidad para aplicaciones industriales con mínimos impactos sobre el medio ambiente. Finalmente se presenta una perspectiva crítica sobre el uso de líquidos iónicos como medios alternativos de reacción.

**PALABRAS CLAVE:** líquidos iónicos, olefinas, dimerización, oligomerización, polimerización.

<sup>1</sup>Laboratorio de Polímeros. Departamento de Química. Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Apartado 526. Maracaibo. Venezuela. E-mail: jchirinos@fec.luz.edu.ve

<sup>2</sup>Instituto de Superficies y Catálisis. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo. Venezuela.

## Ionic liquids in catalysis: advances in olefin dimerization, oligomerization and polymerization

### ABSTRACT

---

In this paper the methods for the synthesis of ionic liquids and the use of ionic liquids as reaction media for the catalyzed olefin dimerization, oligomerization and/or polymerization are full described. Additionally, recent advances in the use of catalysts derived from Fe (II), Co (II) and Cr (III) bearing bis (imine) pyridine ligands , for the same reactions in ionic liquids are included. The ionic liquids used as reaction media in combination with a suitable catalyst result in highly active and selective catalytic systems affording a good opportunity for industrial applications with low environmental risk. Finally a critical view about the use of the ionic liquids as alternative reaction media is presented.

KEYWORDS: ionic liquids, olefin, dimerization, oligomerization, polymerization.

### Introducción

El diseño de productos químicos y procesos que reducen o eliminan el uso y generación de sustancias peligrosas es el principal objetivo de la química verde (Anastas y Kirchhoff, 2002). La identificación de solventes benignos al medio ambiente y procesos de separación es uno de los campos de investigación más activos hoy en día. La mayoría de los procesos químicos emplean grandes cantidades de solventes orgánicos, los cuales debido a su volatilidad, inflamabilidad, y toxicidad son incompatible con los objetivos de la química verde. Un solvente ideal debe tener baja volatilidad, ser química y físicamente estable, fácil de manipular, reciclable y reutilizable.

Recientemente, los líquidos iónicos han sido identificados como uno de los posibles reemplazos de solventes tradicionales, ofrecien-

do una promisorio oportunidad de utilizar en aplicaciones industriales y rutinarias estos medios de reacción que son más compatibles con la química verde (Wasserscheid y Keim, 2000; Dzyuba y Bartsch, 2002; Olivier-Bourbigou, *et al*, 2010; Plechkova y Seddon, 2008. Qinghua, *et al*, 2011; Williams, *et al*, 1987). Adicionalmente, las características intrínsecas y la potencial reciclabilidad de estas sustancias han permitido un amplio rango de aplicación con fines electroquímicos, separaciones analíticas, medios de reacción tanto en procesos químicos como bioquímicos, procesos de adsorción, etc. (Baker *et al*, 2005; Chiappe y Pieraccini, 2005; Plechkova y Seddon, 2008; Van Doorslaer *et al*, 2010; Elomari *et al*, 2011; Ray *et al*, 2012; Wang *et al*, 2012).

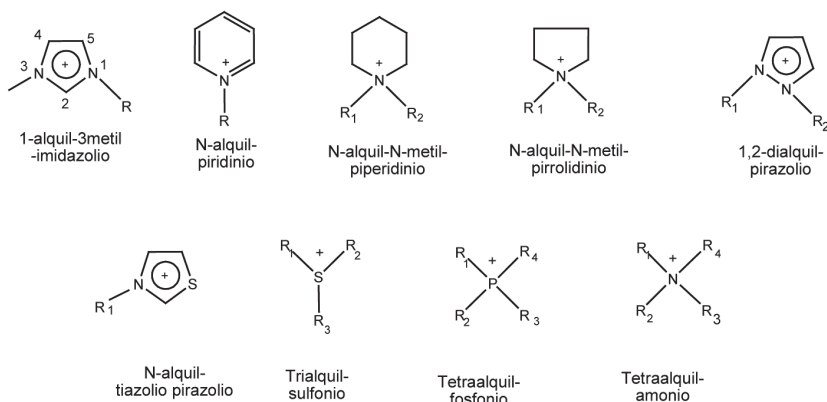
Bajo estas premisas, en este trabajo se describen en forma crítica los métodos de síntesis de líquidos iónicos y los avances recientes de su aplicación en reacciones de dimerización, oligomerización y/o polimerización de olefinas.

## 1. Definición de líquidos iónicos

Los líquidos iónicos se definen generalmente como sales cuya temperatura de fusión está por debajo de 100 °C (Welton, 1999). En algunos casos los líquidos iónicos son líquidos que fluyen libremente a temperatura ambiente, por lo cual reciben el nombre de líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs) (Welton, 1999; Sheldon, 2001; Anderson *et al*, 2005).

Estos líquidos están compuestos en su mayoría por un catión voluminoso, de baja simetría con débiles interacciones intermoleculares y bajas densidades de cargas y, un anión que puede ser orgánico o inorgánico (Welton, 2004). Los cationes y aniones más comúnmente empleados en la síntesis de líquidos iónicos se muestran en la Figura 1.

### Cationes comunes para la síntesis de líquidos iónicos



### Aniones comunes para la síntesis de líquidos iónicos

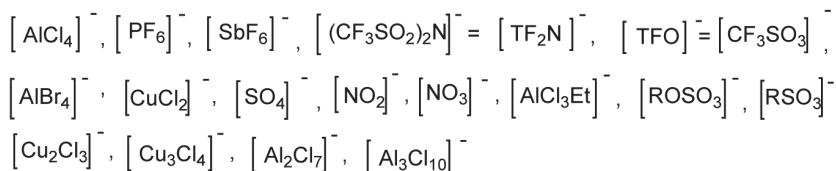
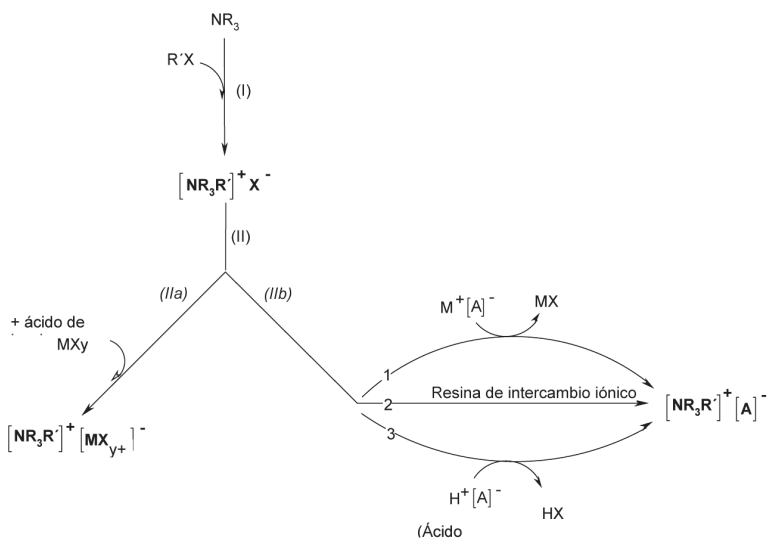


FIGURA 1. Cationes y aniones más comunes en líquidos iónicos (Sheldon, 2001; Welton, 2004; Baker et al, 2005; Plechkova et al, 2008).

## 2. Síntesis de líquidos iónicos

En general, la preparación de líquidos iónicos supone dos etapas: la formación del catión (I) y la reacción de intercambio iónico que generará el producto deseado (II). La reacción de intercambio iónico a su vez se puede dividir en dos reacciones principales, la primera consiste en el tratamiento directo de las sales de haluros con un ácidos de Lewis (IIa), mientras que la segunda se fundamenta en reacciones de metátesis aniónica ó el intercambio iónico a partir de una sal metálica del anión deseado,  $M+[A]^-$ , con precipitación del

correspondiente haluro metálico,  $M+X^-$ , (IIb); ó mediante el uso de una resina de intercambio iónico ó, por desplazamiento del ión haluro por un ácido fuerte  $H+[A]^-$ , con liberación de  $H+X^-$ , como se ilustra en el Esquema 1.



ESQUEMA 1. Síntesis general de líquidos iónicos (Ibarra, 2009)

La formación de los cationes generalmente se logra mediante la protonación con un ácido o por cuaternización de una amina o fosfina, principalmente con un haloalcano ( $R'X$ ). Las reacciones de protonación, se usan en la formación de sales tales como  $[EtNH_3][NO_3]$ , mientras que la reacción de cuaternización se emplea en la síntesis de  $[BMIM][Cl]$ , por ejemplo.

El tratamiento de la sal de haluro cuaternaria  $[R'R_3N]+X^-$  con ácidos de Lewis  $MX_y$  ( $EtAlCl_2$  (Gilbert et al, 1995),  $BCl_3$  (Williams et al, 1987),  $CuCl$  (Chauvin y Olivier-Bourbigou, 1995),  $SnCl_2$ ,  $GeCl_2$  y  $InCl_3$  (Seddon et al, 2003) conduce a la formación de más de

una especie aniónica, dependiendo de las proporciones relativas de  $[R'R_3N]^+X^-$  y  $MX_y$ .

La composición líquido iónico-ácido de Lewis está generalmente relacionada a la fracción molar del ácido presente en la mezcla,  $xAl$  (Ecuaciones 1-3; Fannin et al, 1984; Zenon y Osteryoung, 1984; Kärkkäinen, 2007). Cuando  $xAl < 0,5$ , la mezcla es básica y el  $[EMIM][Cl]$  está presente en un exceso sobre  $AlCl_3$ . En este caso el anión dominante en la mezcla es el  $Cl^-$ . De igual manera, cuando la mezcla contiene cantidades equivalentes de  $[EMIM][Cl]$  y  $AlCl_3$ , el anión dominante es el  $[AlCl_4]^-$  y la mezcla es neutra, con  $xAl = 0,5$ , según se describe en la ecuación 1.

Si la cantidad de aluminio es tal que  $xAl > 0,5$  la mezcla contiene un exceso de  $AlCl_3$ , y coexisten varios aniones. La cantidad de  $[AlCl_4]^-$  decrece, y al mismo tiempo la cantidad de  $[Al_2Cl_7]^-$  se incrementa (ecuación 2) resultando en líquidos iónicos acídicos. Finalmente, para  $xAl > 0,67$  se obtienen líquidos iónicos súper acídicos, donde prevalecen los aniones del tipo  $[Al_3Cl_{10}]^-$  (ecuación 3).



Por otra parte, la reacción de metátesis entre el  $[RMIM][I]$ , y una sal de plata,  $AgBF_4$ ,  $AgNO_3$ ,  $AgNO_2$ ,  $AgCH_3CO_2$  y  $Ag_2SO_4$ , en metanol o disoluciones acuosas de metanol permite aislar los líquidos iónicos con altos rendimientos y pureza. Este método es el más eficiente para la síntesis de líquidos iónicos miscibles en agua, pero está limitado por el alto costo de las sales de plata y las grandes cantidades de sub-producto sólido formado.

Fuller et al. (1994) reportaron el primer líquido iónico insoluble en agua, [EMIM][PF<sub>6</sub>], obtenido a partir de la reacción de [EMIM][Cl] y HPF<sub>6</sub> en una disolución acuosa (Figura 2). La preparación de líquidos iónicos inmiscible en agua es considerablemente más sencilla que la síntesis de sus análogos solubles en agua. La solubilidad de los líquidos iónicos en agua depende de la naturaleza del anión y catión presente y en general decrece con el incremento del carácter orgánico del catión.



FIGURA 2. Preparación del [BMIM][PF<sub>6</sub>] (Fuller et al, 1994)

Un método alternativo para la preparación de líquidos iónicos de alta pureza, propuesto por Wasserscheid y Keim (2000), se basa en el uso de resinas de intercambio iónico. En este sentido, Lall et al (2000), han realizado la síntesis de líquidos iónicos basados en aniones fosfatos con cationes de poliamonio a partir de esta metodología.

### 3. Aplicaciones de los líquidos iónicos en catálisis de dimerización, oligomerización y/o polimerización de olefinas

#### 3.1. Reacciones de dimerización

La dimerización de olefinas de cadena corta catalizada por complejos de níquel en líquidos iónicos, conteniendo aniones cloroaluminatos, es probablemente la reacción más investigada en líquidos iónicos (Chauvin et al, 1990; Coelho et al, 1998; Silvana et al, 1998; Souza et al, 2007; Dötterl y Alt, 2012c; Dötterl y Alt, 2012d).



Chauvin *et al* (1990), Chauvin *et al* (1995a) y Chauvin *et al* (1995b) reportaron la dimerización de propeno catalizada por precursores del tipo  $L_2NiCl_2$  ( $L = P(nBu)_3, P(Pr)_3, P(Cy)_3, P(Bn)_3$  o  $Py$ ) en combinación con  $EtAlCl_2$  ( $[BMIM][Cl-AlCl_3-EtAlCl_2] = 1:1,2:0,1$ ). El catalizador activo es un complejo de Ni(II),  $[LNiCH_2CH_3][AlCl_4]$ , formado por la reacción de  $L_2NiCl_2$  con  $EtAlCl_2$ . A  $-15^\circ C$  y presión atmosférica se obtuvieron productividades muchos más altas que las obtenidas con los disolventes orgánicos tradicionales (Chauvin *et al*, 1995a). La mezcla de dímeros obtenidas, contienen 2,3-dimetilbuteno como el componente mayoritario ( $\approx 83\%$ ). Los productos formados en la fase orgánica (superior) son fácilmente decantados y el catalizador permanece selectivamente disuelto en la fase del líquido iónico.

En la dimerización bifásica de olefinas catalizadas por complejos de níquel en líquidos iónicos, tanto la actividad como la selectividad es mucho más alta que los sistemas libre de solvente y los que emplean solventes convencionales. Este proceso ha sido patentado con el nombre de proceso Difasol, y puede ser adaptado dentro de las plantas Dimersol existentes (Commereuc *et al*, 2003).

Similarmente, los complejos  $[Ni(MeCN)_6][BF_4]_2$ ,  $[Ni(MeCN)_6][AlCl_4]_2$ ,  $[Ni(MeCN)_6][ZnCl_4]$  inmovilizados en  $[BMIM][Cl-AlCl_3-EtAlCl_2]$  son excelentes catalizadores para la dimerización de *n*-butenos, con TOF en el orden de 0,42 a  $2,2 s^{-1}$ , y selectividad de 93 y 96 % de octenos con índices de ramificación de 1,2 a 1,3 (Cohelo *et al*, 1998). La selectividad de estos sistemas indican la existencia de un complejo catiónico Ni-H como la especie catalíticamente activa. La solución catalítica fue recuperada y reutilizada varias veces sin pérdida significativa de la actividad (Cohelo *et al*, 1998).

Wasserscheid y Keim (2000) sintetizaron un líquido iónico, ( $[BMIM][Cl/AlCl_3/base]$ ), libre de alquilaluminio para la dimerización de *n*-buteno a  $25^\circ C$ . Se empleó un catalizador de níquel y bases del tipo pirrol, *N*-metilpirrol, quinolina, piridina, 2,6-dimetilpiridina, di-*tert*butilpiridina, 2,6-dicloropiridina y 2,6-difluoropiridina.

La composición del líquido iónico usada fue 0,43:0,53:0,04. La quinolina y la *N*-metilpirrol mostraron ser las mejores bases para este tipo de reacción, con la producción 3,4-dimetilhexeno, 3-metilheptenos y *n*-octenos, con 98% de selectividad (Figura 3). La cantidad de *n*-octeno resultó en 64% con quinolina y 51 % con *N*-metilpirrol, respectivamente.

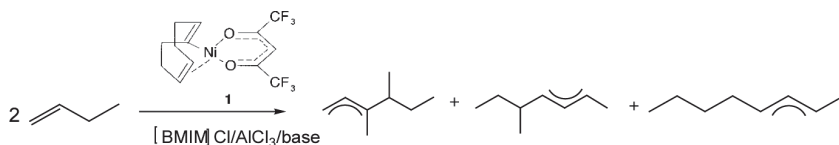


FIGURA 3. Reacción de dimerización del 1-buteno catalizada por complejos de níquel en líquidos iónicos (ácidos de Lewis) con diferentes bases (Wasserscheid y Keim, 2000).

La dimerización de butadieno a 1,3,6-octatrieno y 1,3,7-octatrieno catalizada por paladio es de gran importancia industrial debido al amplio rango de aplicación de sus productos: comonómeros y en la síntesis de plastificantes, adhesivos y fragancias. Debido a que estos octatrienos se polimerizan rápidamente en presencia de aire, la separación de los productos desde el catalizador presenta un serio problema. Esto parece ser, por tanto, un objetivo atractivo para la catálisis bifásica en líquido iónico.

Silvana *et al.* (1998) reportaron la obtención de 1,3,6-octatrieno en 100% de selectividad mediante la dimerización bifásica de 1,3-butadieno empleando el catalizador PdCl<sub>2</sub>-Ph<sub>3</sub>P (1:4) en [BMIM][X] (X = BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ó PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) a 70 °C. Las conversiones de butadieno en medio homogéneo (THF), con precursores catalíticos de PdCl<sub>2</sub> son significativamente más bajas (1,5%) que las obtenidas con compuestos de paladio inmovilizados en líquidos iónicos (BF<sub>4</sub><sup>-</sup> = 12,7 y PF<sub>6</sub><sup>-</sup> = 11,3 %, respectivamente).

La reacción de ciclodimerización de 1,3-butadieno puede ser llevada a cabo empleando complejos de hierro, preparado *in-situ* por la reducción de  $[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{Cl}_2]$  con zinc metálico (Ligabue *et al.*, 2001), disueltos en los líquidos iónicos  $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$  ó  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$  (Figura 4). En las reacciones llevadas a cabo con  $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ , a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , se obtiene 4-vinilciclohexeno en 100 % de conversión y selectividad con un TOF superior a  $1.440\text{ h}^{-1}$ . Las conversiones se incrementan con la solubilidad del dieno en el líquido iónico (1,3-butadieno es dos veces más soluble en líquidos iónicos basados en  $\text{BF}_4^-$  que en las sales  $\text{PF}_6^-$ ) y con el incremento de la temperatura.

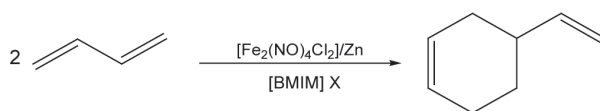


FIGURA 4. Ciclodimerización de 1,3-butadieno en  $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$  ó  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$  (Ligabue *et al.*, 2001).

DuPont *et al.* (2002) emplearon el complejo catiónico  $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$  disuelto en el líquido iónico  $[\text{BMIM}]\text{AlCl}_4/\text{AlEtCl}_2$  (relación: 1:1,2:0,25), y condiciones suaves de reacción ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 8 bar), para la dimerización de etileno (Figura 5), encontrando TOF de  $5.954\text{ h}^{-1}$  y selectividades de 56 % en butenos. La selectividad en butenos puede ser incrementada a 100 % por el aumento de la presión de etileno (18 bar) y reducción de la temperatura de reacción a  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ .

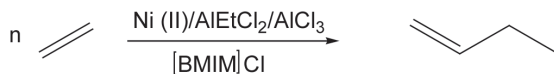


FIGURA 5. Dimerización de etileno en líquidos iónicos organoaluminatos (DuPont *et al.*, 2002).

Las reacciones de dimerización de olefinas descritas anteriormente demuestran la factibilidad de extender la aplicación de estos medios iónicos a reacciones de oligomerización y/o polimerización. En

ambos casos se requiere favorecer la constante de propagación de cadenas o inserción de monómeros a la constante de terminación de la reacción.

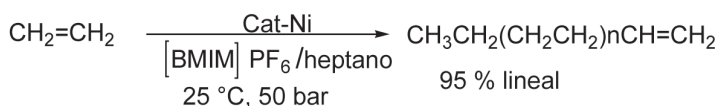
### 3.2. Reacciones de oligomerización y/o polimerización

El proceso de oligomerización de etileno es de gran importancia industrial para la producción de alfa olefinas lineales (LAO). Dependiendo de la longitud de la cadena, estas  $\alpha$ -olefinas son empleadas como comonómeros para la obtención de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), o como intermediarios para la preparación de plastificantes, lubricantes o surfactantes (Plechkova y Seddon, 2008; Timken y Elomari, 2009; Patil y Bodige, 2012; Ray *et al*, 2012).

Muchos complejos de metales de transición catiónicos han sido excelentes catalizadores para la oligomerización de olefinas (Kubisa, 2004; Qinghua *et al*, 2011). Sin embargo, estos complejos a menudo son poco solubles en solventes no polares. Con solventes orgánicos comunes está situación usualmente requiere un compromiso entre las propiedades de solvatación y coordinación del solvente. Para aumentar la solubilidad del complejo se requiere de solventes con alta polaridad, no obstante pueden competir con el sustrato por los sitios de coordinación en el centro metálico. En este sentido, los líquidos iónicos, especialmente los cloroaluminatos, hexafluorofosfatos y tetrafluoroboratos, ofrecen una nueva perspectiva debido a su habilidad para combinar cierta polaridad del disolvente con una débil coordinación al centro metálico de una manera única (Wasserscheid y Keim, 2000; Dötterl y Alt, 2011; Ochedzan-Siodłak, 2011; Dötterl *et al*, 2012a; Dötterl y Alt, 2012b; Dötterl y Alt, 2012d; Elomari y Miller, 2012; Kenneth *et al*, 2012; Liu, *et al*, 2012).

Wasserscheid *et al*, (2001) realizaron reacciones de oligomerización de etileno a  $\alpha$ -olefinas superiores empleando un sistema bifásico, donde el catalizador catiónico de níquel, **1**, fue inmovilizado en

[BMIM][PF<sub>6</sub>] (Figura 6). Las velocidades de reacción fueron siete veces más rápida en [BMIM][PF<sub>6</sub>] (TOF= 12.712 h<sup>-1</sup>) que en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (TOF= 1.852 h<sup>-1</sup>), a la par de un alto incremento en la selectividad hacia alquenos lineales. El producto fue fácilmente separado y el catalizador contenido en el líquido iónico reciclado.



Cat-Ni:

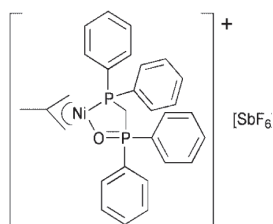


FIGURA 6. Reacción de oligomerización de etileno empleando un catalizador de níquel inmovilizado en [BMIM][PF<sub>6</sub>] (Wasserscheid *et al*, 2001).

Yang *et al*, (2009) reportaron la oligomerización de *i*-buteno catalizada por líquidos iónicos conteniendo FeCl<sub>3</sub> (**2-5**) mostrados en la Figura 7. Las oligomerizaciones se realizaron a 40 °C empleando una relación líquido iónico/*i*-buteno de 1,2:1. Los datos experimentales muestran que la selectividad de los productos deseados, C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>16</sub> y C<sub>20</sub> fue alta (11-86%). Por otra parte, la conversión de *i*-buteno catalizada por [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NHCl][Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] y [C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>NCl][Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] resultaron ser 85 y 83 %. Sin embargo, la conversión encontrada con [C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>NCl][Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] and [C<sub>25</sub>H<sub>54</sub>NCl][Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] fue 11 y 3 %, respectivamente. Estos resultados demuestran que el tipo de catión afecta significativamente la reacción de oligomerización.

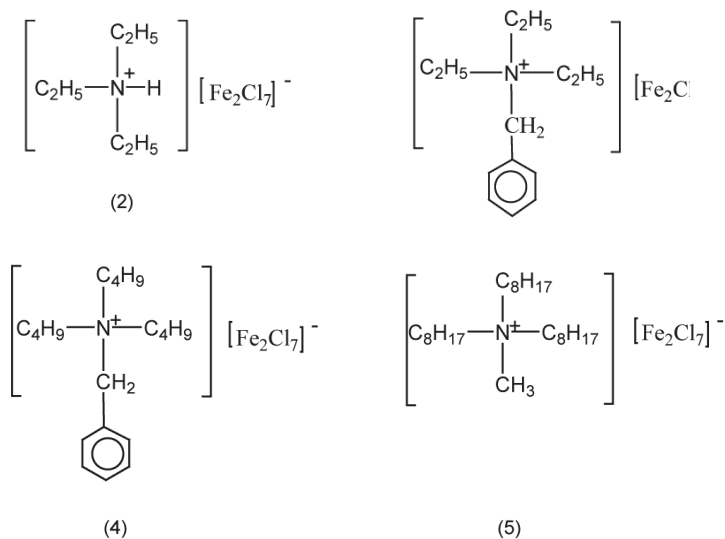


FIGURA 7. Líquidos iónicos, **2-5**, basados en cloruro de hierro (III) (Yang *et al*, 2009).

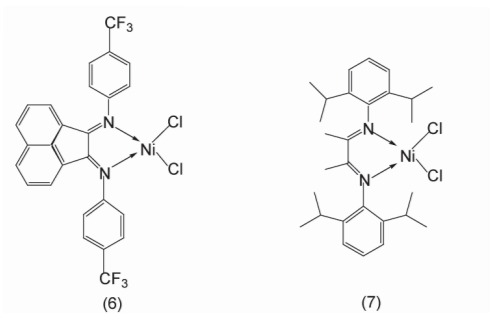


FIGURA 8. Complejos de níquel con ligandos diiminas (Lecocq *et al*, 2007).

Similarmente, los complejos de níquel, **6** y **7**, conteniendo ligandos diiminas (Figura 8), activados con MAO, en tolueno son sistemas activos para la oligomerización de etileno dependiendo de la voluminosidad del ligando diimina (Lecocq *et al*, 2007).

La estructura de los complejos **6** y **7** ejerce un efecto sustancial en la distribución de la longitud de cadena del producto, cuando la reacción se lleva a cabo en tolueno como solvente y la mezcla [BMIM][Cl] y  $\text{AlCl}_3$ . Los catalizadores derivados de **6** y **7** resultaron ser más activos en cloroaluminatos ( $\text{TOF} = 41.000 \text{ h}^{-1}$  y  $25.000 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente) que en tolueno ( $\text{TOF} = 18.000 \text{ h}^{-1}$  y  $17.000 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente). Mientras que con los sistemas homogéneos se producen principalmente 1-hexeno, con los sistemas bifásicos se obtienen hexenos ramificados como productos principales.

La reacción de oligomerización de etileno empleando catalizadores derivados de complejos de metales de transición tardíos y tempranos ha sido extensamente estudiada mediante técnicas de exploración acelerada y sistemática (**HTS** de sus siglas en inglés para **High throughput Screening**) de las condiciones y variables de reacción (Chirinos, 2004). Los complejos 8-11 basados en Fe (III), Co (II) y Cr(III) (Figura 9), se activaron con diferentes cocatalizadores (MAO, TMA, EADC, B(ArF)) bajo diferentes condiciones de reacción y se evaluaron hacia la oligomerización de olefinas en líquidos iónicos de diferente naturaleza.

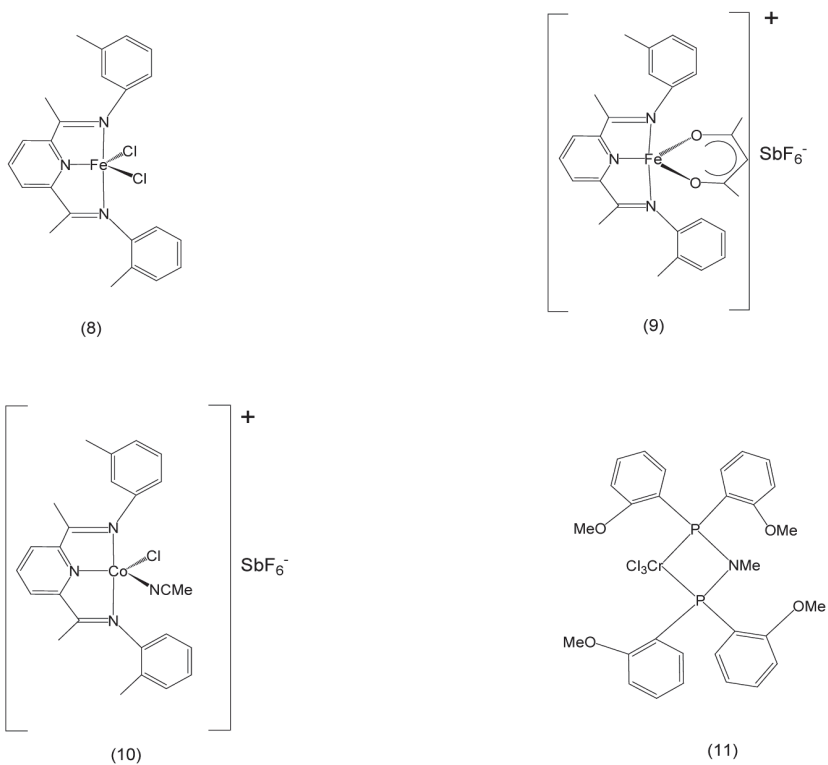


FIGURA 9. Complejos basados en Fe(II), Co(II) y Cr (III), 8-11



En todos los casos el complejo **8** exhibió una muy baja actividad catalítica con una distribución de oligómeros del tipo Shulz-Flory ( $\alpha = 0,80$ ;  $\beta = 0,20$ ). A una relación Al/Fe = 1000 y utilizando [BMIM][PF<sub>6</sub>] como solvente se aislaron trazas de polímeros. Un resultado similar se obtuvo bajo la utilización de un sistema bifásico compuesto por [BMIM][PF<sub>6</sub>]/Tolueno 2/1 vol. (Chirinos, 2004). El valor de  $\alpha$  determinado para el sistema bifásico fue similar al encontrado en el líquido iónico. Estos resultados indican que la reacción de polimerización se lleva a cabo exclusivamente en la fase iónica, como resultado de una mejor solvatación de la especie activa, en vez de ser el resultado de una pequeña proporción de especie activa en la fase orgánica. La baja actividad podría ser el resultado de una fuerte coordinación entre la especie activa y los componentes iónicos.

Los precatalizadores neutro **9** y catiónico **10** fueron activados con co-catalizadores alquilantes y combinaciones de estos con no alquilantes, B(ArF), en líquidos iónicos de diferentes naturaleza resultando poco activos.

No obstante **9** y **10** produjeron polietilenos con masas molares  $M_w = 1.200$  y  $3.900$  y con  $M_n = 700$  y  $800$  correspondientes a C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> con n = 50-57, respectivamente. Estos polietilenos resultaron ser lineales (sin ramificaciones), acorde con el análisis de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN. Además, la relación entre las terminaciones de cadena de tipo metilo y vinilo fue aproximadamente 1. Estos resultados soportan la  $\beta$ -H transferencia como el principal mecanismo de terminación.

Interesantemente, el catalizador de cromo derivado de **11**, en [BMIM][Cl<sub>4</sub>] ( $x_{Al} = 0,57$ , ajustado con EDAC), produce polietilenos bajo condiciones suaves de reacción, contrariamente a los productos obtenidos con este mismo catalizador cuando se emplean solventes orgánicos (trímeros y oligómeros de etileno). Para esta reacción no es necesario la adición de MAO debido a que el pre-catalizador es activado directamente por el alquilo de aluminio presente en el

líquido iónico, ya que este forma parte de su composición.

En tolueno y empleando EDAC como cocatalizador también se obtuvieron polietilenos. Ambos polímeros presentaron un promedio de cinco (5) ramificaciones por mil (1000) átomos de carbono, indicando que en ambos casos los polietilenos obtenidos fueron lineales (Chirinos, 2004).

Los valores de actividades en el mismo orden de magnitud y las mismas características de los polímeros obtenidos, sugieren que el cocatalizador modifica la especie activa hacia la reacción de polimerización de etileno indistintamente del solvente usado.

Como puede verse la oligomerización catalizada de olefinas en líquidos iónicos en forma selectiva permanece como un reto científico y tecnológico con un alto potencial de aplicación industrial.

## Conclusiones

El empleo de líquidos iónicos ha despertado un gran interés en los últimos años, debido a que estos compuestos presentan una gran utilidad como potenciales reemplazos de compuestos orgánicos volátiles tradicionalmente usados como disolventes. En general, se logran mayores velocidades de reacción y selectividades en reacciones que involucran sustratos orgánicos. En adición a estas ventajas, la no volatilidad, no inflamabilidad y potencial reciclabilidad de estos compuestos los convierten en un medio de reacción alternativo.

Los líquidos iónicos se han descrito como disolventes de diseño, ya que sus propiedades pueden ser adaptadas para satisfacer los requerimientos de un proceso en particular. Variando las características de los iones participantes se pueden fabricar un altísimo número de combinaciones diferentes, comparada con el limitado número de disolventes orgánicos más usados en la industria química.

Las reacciones catalizadas de dimerización, oligomerización y polimerización de olefinas revisten una alta importancia económica, industrial y científica. Sin embargo la exploración de sistemas catalíticos para estas reacciones, en líquidos iónicos, se ha basado principalmente en la utilización de complejos metálicos que han mostrado ser activos en solventes orgánicos. Dada las diferencias de propiedades químicas y fisicoquímicas de los líquidos iónicos y los solventes orgánicos la estrategia actual de exploración no parece ser la más apropiada para el desarrollo de sistemas catalíticamente activos y selectivos.

En general, los desarrollos científicos y tecnológicos en el uso de líquidos iónicos, van orientados a la obtención de nuevos y mejores procesos que sean más respetuosos con el medio ambiente, que resulten más económicos y que utilicen menos cantidad de energía y de materia prima; en definitiva lo que se pretende es la optimización de los mismos para alcanzar los máximos rendimientos posibles con los menores impactos sobre el medio ambiente.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES-LUZ) y a FUNDADESARROLLO-LUZ por financiamientos otorgados durante la ejecución de esta investigación.

## Referencias

- Anastas P. y Kirchhoff M. (2002). "Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry", *Acc. Chem. Res.*, 35 (9), 686–694.
- Anderson, J.; Ding, R.; Ellern, A.; Armstrong, D. (2005). "Structure and Properties of high stability germinal dicationic ionic liquids", *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 593-604.

Atkins, M.; Seddon, K.; Swadzba-Kwasny, M. (2011). "Oligomerisation of linear 1-olefins using a chlorogallate(III) ionic liquid", *Pure and Applied Chemistry*.

Baker, G.; Baker S.; Pandey, S.; Bright, F. (2005). "An analytical view of ionic liquids", *Analyst*, 130, 800-808.

Chauvin, Y.; Gilbert, B.; Guibard, I. (1990). "Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in organochloroaluminates molten salts", *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1715-1716.

Chauvin, Y.; Einloft, S.; Olivier, H. (1995). "Catalytic Dimerization of Propene by Nickel-Phosphine Complexes in 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride/ $AlEt_xCl_{3-x}$  ( $x = 0, 1$ ) Ionic Liquids", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 1149-1155.

Chauvin, Y. y Olivier-Bourbigou, H. (1995). "Nonaqueous ionic liquids as reaction solvents", *Chem. Tech*, 27, 26-30.

Chiappe C. y Pieraccini D. (2005). "Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity", *J. Phys. Org. Chem.*, 18, 275-297.

Chirinos, J. (2004). "Oligomerización de olefinas en líquidos iónicos", Trabajo de Ascenso Categoría de Profesor Asociado, Dpto. de Química-FEC. LUZ.

Coelho, L.; Dupont, J.; Souza, F. (1998). "Two-phase n-butenes dimerization by nickel complexes in molten salt media", *Applied Catalysis A: General*, 175, 215-220.

Commereuc D.; Forestiere A.; Hugues F.; Olivier-Bourbigou H. (2003). "Sequence of processes for olefin oligomerisation". US 6.646.173.

Corma, A.; Martinez, C.; Daskocil, E.; Yaluris, G. (2008). "Alkene oligomerization process". EP 2 272 939 B1.

- Dötterl, M. y Alt, H. (2011). "Heavy Metal with a Heavy Impact: Olefin Dimerization Reactions in Triphenylbismuth Buffered Chloroaluminate Ionic Liquids", *ChemCatChem*, 3(11), 1799-1804.
- Dötterl, M. y Alt, H. (2012). "Buffered Aluminum Chloride as a Highly Efficient Cocatalyst for Olefin Dimerization and Polymerization", *ChemCatChem*, 4(3), 370–378.
- Dötterl, M.; Alt, H.; Schmidt, R. (2012). "Buffered ionic liquids for olefin dimerization" Patente No. US 20120136189 A1.
- Dötterl, M. y Alt, H. (2012). Nickel-Catalyzed Propene Dimerization Reactions in Triphenylbismuth-Buffered Chloroaluminate Ionic Liquids: High Performance with Unconventional Cations", *Advanced Synthesis & Catalysis*, 354(2-3), 399-407.
- Dötterl, M. y Alt, H. (2012). "Silica Based Cocatalysts for Heterogeneous Olefin Dimerization and Ethene Polymerization Reactions with Nickel Complexes". *ChemCatChem*, 4(5), 660-667.
- Dupont, J. ; De Souza, R. ; Paulo, A. (2002). "Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis ", *Chem. Rev.*, 102, 3667-3692.
- Dzyuba S. y Bartsch R. (2002). "Influence of structural variations in 1-alkyl(aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis-(trifluoromethylsulfonyl)imides on physical properties of the ionic liquids", *Chem. Phys. Chem.*, 3, 161-166.
- Elomari, S.; Krug, R.; Miller, S. (2011). "Process to make base oil from thermally craked Wasi feed using ionic liquids catalyst". US 7,973,204 B2.
- Elomari, S. y Miller, S. (2012). "Oligomerization of propylene to produce base oil products using ionic liquids-based catalysis". US 8,124,821 B2.

- Fannin, A.; Floreani, D.; King, L.; Landers, J;Piersma B., Stech D., Vaughn R., Wilkes J., Williams J. (1984). "Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminium chloride ionic liquids: phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities", *J. Phys. Chem.*, , 88, 2614-2621.
- Fuller, J.; Carlin, R.; Delong, H., Haworth D. (1994). "Structure of 1-ethyl-3methylimidazolium hezafluorophosphate-model for room-temperature molten-salts", *Chem. Commun*, 299-300.
- Gilbert, B.; Chauvin, Y.; Di-Marco-van. (1995). "Disproportionation of polynuclear chloroethylaluminate anions in acidic 1-butyl-3-methylimidazolium chloride-AlEtCl<sub>2</sub> molten salts in the presence of a hydrocarbon phase", *J. Chem.Soc. Dalton Trans*, 23, 3867-3871.
- Ibarra, D. y Chirinos J. (2009). "Reacciones de dimerización, oligomerización y polimerización en líquidos iónicos", Seminario Calificador de Doctorado en Química. División de Estudios para Graduados. Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia.
- Kärkkäinen, J. (2007). "Preparation and characterization of some ionic liquids and their use in the dimerization reaction of 2-ethylpropene", *Acta Univ. Oul. A.*, 480, 1-14.
- Kenneth, H.; Donald, T.; Donald, S.; Barry, C. (2012). "Method for manufacturing high viscosity polyalphaolefins using ionic liquid catalysts". EP 2 272 814 A2
- Kubisa, P. (2004). "Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes", *Progress in Polymer Science*, 29, 3-12.
- Lall, S.; Mancheno, D.; Castro, S.; Behaj, V.; Cohen, J.; Engel, R. (2000). "Polycations. Parte X. LIPs, A new category of room

temperature ionic liquid based on polyammonium salts ", *Chem Commun.*, 2413-2414.

Lecocq, V. y Olivier-Bourbigou, H. (2007). "Biphasic Ni-catalized ethylene oligomerization in ionic liquid", *Oil & Gas Science and Technology*, 62, 761-773.

Ligabue, R.; De Souza, R.; Dupont, J. (2001). "Liquid-liquid two-phase cyclodimerization of 1,3-dienes by iron-nitrosyl dissolved in ionic liquids ", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 169, 11-17.

Liu, S.; Shang, J.; Zhang, S.; Yang, B.; Deng, Y. (2012). "Highly efficient trimerization of isobutene over silica supported chloroaluminate ionic liquid using C4 feed", *Catalysis Today*, En prensa (disponible vía web desde el 24 de julio 2012).

Nikiforidis, I.; Görling, A.; Hieringer, W. (2011). "On the regioselectivity of the insertion step in nickel complex catalyzed dimerization of butene: A density-functional study", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 341 (1-2), 63-70.

Ochędzan-Siodłak, W. (2011). "Ionic Liquids in Biphasic Ethylene Polymerisation"(Ed. Alexander Kokorin), In Tech, Croacia. 20-44.

Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D. (2010). "Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications", *Applied Catalysis A: General*, 373(1-2), 1-56.

Patil, A. y Bodige S. (2012) "Process for synthetic lubricant production". US 8,143,467 B2.

Plechkova N. y Seddon K. (2008). "Applications of ionic liquid in the chemical industry", *Chem. Soc. Rev.*, 37, 123-150.

- Qinghua, Z.; Shiguo, Z.; Youquan, D. (2011). "Recent advances in ionic liquid catalysis", *Green Chem.*, 13, 2619-2637.
- Ray, S.; Rao, P.; Choudary, N. (2012). "Poly- $\alpha$ -olefin-based synthetic lubricants: a short review on various synthetic routes", *Lubrication Science*, 24(1), 23-44.
- Seddon, K.; Hardacre, C.; McAuley, B. (2003). "Catalyst comprising indium salt and organic ionic liquid and process for Friedel-Crafts reactions", Patent WO 2003028883.
- Sheldon, R. (2001). "Catalytic reactions in ionic liquid", *Chem. Commun.*, 2399-2407.
- Silvana, M.; Suarez P.; De Souza, R.; Dupont, J. (1998). "Selective linear dimerization of 1,3-butadiene by palladium compounds immobilized into 1-n-butyl-3-methyl imidazolium ionic liquids", *Polymer Bulletin*, 40, 401-405.
- Souza, R.; Leal, B.; Oberson, M.; Thiele, D. (2007). "Nickel-catalyzed propylene dimerization in organochloroaluminate ionic liquids: Control of the isomerization reaction", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 272, 6-10.
- Timken, H. y Elomari S. (2009). "Isomerization of butene in the ionic liquid catalyzed alkylation of Light isoparaffins and olefins". US 20090192339 A1.
- Van Doorslaer, C.; Wahlen, J.; Mertens, P.; Binnemans, K.; De Vos, D. (2010). "Immobilization of molecular catalysts in supported ionic liquid phases", *Dalton Trans.*, 39, 8377-8390
- Wang, X.; Sobota, M.; Kohler, F.; Morain, B.; Melcher, B.; Laurin, M.; Wasserscheid, P.; Libuda, J.; Meyer, K. (2012). "Functional



nickel complexes of N-heterocyclic carbene ligands in pre-organized and supported thin film materials", *J. Mater. Chem.*, 22, 1893-1898.

Wasserscheid P y Keim W. (2000). "Ionic liquid- New "solutions" for Transition Metal Catalysis", *Angew Chem. Int. Ed.*, 39, 3772-3789.

Wasserscheid, P; Gordon, Ch.; Hilgers, C.; Muldoon, M.; Ian, R. (2001). "Ionic liquids: polar, but weakly coordinating solvents for the first biphasic oligomerisation of ethene to higher  $\alpha$ -olefins with cationic Ni complexes", *Chem. Commun.*, 1186–1187.

Welton, T. (1999). "Room-Temperature ionic liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis", *Chem. Rev*, 99, 2071-2083.

Welton, T. (2004). "Ionic liquid in catalysis", *Coordination Chemistry Reviews*, 48, 2459-2477.

Williams, S.; Schoebrechts, J.; Selkirk, J., Mamantov, G. (1987). "A new room temperature molten salt solvent system: organic cation tetrachloroborates", *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 2218-2219.

Yang, S.; Liu, Z.; Meng, X.; Xu, C. (2009). "Oligomerization of Isobutene Catalyzed by Iron(III) Chloride Ionic Liquids", *Energy & Fuel*, 23, 70–73.

Zenon, J. y Osteryoung, R. (1984). "Determination of equilibrium constants for the tetrachloroaluminate ion dissociation in ambient-temperature ionic liquids", *Inorg. Chem.*, 23, 1491-1494.