(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 524 494**

(51) Int. Cl.:

G01N 30/90 (2006.01)
C07D 233/54 (2006.01)
C07D 213/20 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2012** **E 12794332 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014** **EP 2643687**

(54) Título: **Cromatografía plana mejorada**

(30) Prioridad:

29.11.2011 EP 11290546
29.11.2011 EP 11290545
29.11.2011 EP 11290547
29.11.2011 EP 11290548

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.12.2014

(73) Titular/es:

TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY (50.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) (50.0%)

(72) Inventor/es:

LAVASTRE, OLIVIER y
FOUYER, KEVIN

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 524 494 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Cromatografía plana mejorada

Campo de la invención

La presente invención se sitúa en el campo de la cromatografía y la tecnología de polímeros.

Antecedentes de la invención

La cromatografía es una técnica usada para separar mezclas complejas en sus componentes. La cromatografía se puede describir como un procedimiento de separación basado en la diferencia de velocidad con que los componentes de una mezcla se mueven a través de un lecho cromatográfico. Durante este procedimiento, los analitos se reparten entre una fase en movimiento denominada fase móvil y una fase sin movimiento denominada fase estacionaria. El lecho cromatográfico incluye por lo general una pluralidad de partículas porosas, microporosas, o no porosas. En algunos sistemas cromatográficos, tales como Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento (HPLC), el lecho cromatográfico puede estar empaquetado en el interior de una columna. Por el contrario, en otros sistemas cromatográficos, tales como Cromatografía en Capa Fina (TLC) y Cromatografía en Capa Sobrepresurizada (OPLC), el lecho cromatográfico puede estar disperso sobre una misma placa.

El procedimiento más ampliamente extendido para caracterizar polímeros es la Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). La muestra que se va a caracterizar se introduce en la columna de cromatografía y el procedimiento permite la determinación de su peso molecular promedio en número (Mn), su peso molecular promedio en peso (Mw), y su índice de polidispersidad (PDI) definido como la proporción Mw/Mn entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número. Este procedimiento presenta la desventaja de que las muestras que tienen un peso molecular muy pequeño pasan a través de la columna de cromatografía sin dejar ninguna traza. Además, el procedimiento solo permite la caracterización de una muestra a la vez.

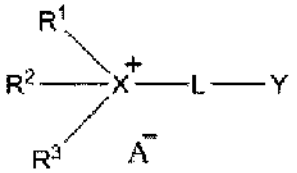
Existe la necesidad de proporcionar un procedimiento de cromatografía mejorado para la separación de polímeros.

Sumario de la invención

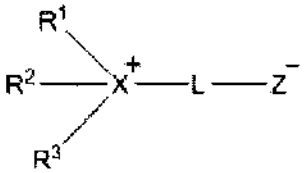
Un objeto de la presente invención es aumentar la eficacia de la cromatografía, preferentemente para la separación y/o la caracterización de polímeros, tales como aditivos que comprenden polímeros tales como antioxidantes, pigmentos, antiácidos, agentes antiestáticos, agentes fluidificantes, o agentes plastificantes. Este procedimiento es particularmente ventajoso cuando los aditivos no se detectan mediante GPC. Otro objeto de la presente invención es aumentar la resolución de una cromatografía plana para la caracterización de polímeros. Un objeto de la presente invención también es optimizar la separación y la detección en un procedimiento cromatográfico. Un objeto de la presente invención también es separar polímeros que tienen diferentes pesos moleculares o analizar polímeros que tienen distribuciones de peso molecular multimodales. Otro objetivo de la presente invención es conseguir la caracterización de muestras de polímeros sin purificación previa. Otro objetivo más de la presente invención es realizar la caracterización simultánea de varias muestras de polímeros.

Los presentes inventores han descubierto que estos objetos se pueden cumplir individualmente o en cualquier combinación mediante las composiciones de la presente invención. De acuerdo con la presente invención, los objetivos precedentes se realizan como se define en las reivindicaciones independientes. Se definen realizaciones preferentes en las reivindicaciones dependientes.

De acuerdo con un primer aspecto, la invención proporciona una composición para su uso en cromatografía que comprende un sustrato impregnado con un líquido iónico de fórmula (I) o (II):



(I)



(II)

en las que

X es N, P, o Al;

R^1, **R^2**, y **R^3** son cada uno independientemente un grupo seleccionado entre alquilo C_{1-10} o arilo C_{6-12}; estando

cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre halo, alquilo C_{1-6}, alcoxi C_{1-6}, ciano, polihaloalcoxi C_{1-6}, cicloalquilo C_{3-7}, arilo C_{6-12}, oxo, y Het;

o

X es N, y $\mathbf{R^1}$ es hidrógeno o no está presente, **y** $\mathbf{R^2}$, y $\mathbf{R^3}$, junto con el átomo **X** al que están unidos, forman un anillo seleccionado entre piridinio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, triazolio, pirrolio, indolio, tetrazolio, pirrolidinio, morfolinio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, piperazinio, y piperidinio; cada uno opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12};

L es alquileno C_{1-12}, cicloalquileno C_{3-7}, arileno C_{6-12}; conteniendo opcionalmente cada alquileno C_{1-6}, cicloalquileno C_{3-7}, y arileno C_{6-12}, de 1 a 4 heteroátomos seleccionados cada uno independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre; y estando cada alquileno C_{1-6}, cicloalquileno C_{3-7}, y arileno C_{6-12}, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre alquilo C_{1-6} y oxo;

Y es hidrógeno, halo, alquilo C_{1-10}, arilo C_{6-12}, $-OR^4$, $-COOR^4$, $-CONR^{5a}R^{5b}$, $-NR^{5a}R^{5b}$, $-SR^6$, $-SO_2R^7$, $-SiR^8{}_3$, $-OP(O)(OH)_2$, epoxi, o Het; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre halo, OH, $-OR^4$, $-COR^4$, alquilo C_{1-6}; arilo C_{6-12}, alcoxi C_{1-6}, oxo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

Z es un carboxilato ($-CO_2$), un sulfonato ($-SO_3$), un sulfinato ($-SO_2$), un anión basado en fósforo (tal como fosfonato, fosfito, fosfato y similares), un éster de monosulfato ($-OSO_3$), o un sulfonamidato ($-NHSO_2$);

A es $[PF_6]$, $[AsF_6]$, $[SbF_6]$, $[N(SO_2CF_3)_2]$, $[BF_4]$, $[CF_3SO_3]$, $[CF_3CO_2]$, $[CH_3CO_2]$, $[CF_3SO_2]$, $[NO_2]$, $[NO_3]$, $[ClO_4]$, [Cl], [Br], [I], [HO-CO-O]; y $[AlR^{10}{}_{4-n}R^{11}{}_n]$;

$\mathbf{R^4}$ es hidrógeno; o un grupo seleccionado entre alquilo C_{1-6}; arilo C_{6-12}; Het; y cicloalquilo C_{3-7}; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre alquilo C_{1-6}; cicloalquilo C_{3-7}, arilo C_{6-12}, halo, alcoxi C_{1-6}, oxo y Het;

$\mathbf{R^{5a}}$ y $\mathbf{R^{5b}}$ se seleccionan, cada uno independientemente, entre hidrógeno, alquilo C_{1-6}, y aril C_{6-12}alquilo C_{1-6};

$\mathbf{R^6}$ es hidrógeno, alquilo C_{1-6}, arilo C_{6-12}, cicloalquilo C_{3-7}, o $-C(=O)R^9$;

$\mathbf{R^7}$ es hidrógeno, alquilo C_{1-6}, o cicloalquilo C_{3-7};

$\mathbf{R^8}$ es hidrógeno, alquilo C_{1-6} opcionalmente sustituido con halo, alcoxi C_{1-6}, cicloalquilo C_{3-7}, o arilo C_{6-12}; cicloalquilo C_{3-7}; u $-OR^4$;

$\mathbf{R^9}$ es alquilo C_{1-12};

$\mathbf{R^{10}}$ es Cl, Br, F o I o alquilo C_{1-12};

$\mathbf{R^{11}}$ es F, Cl, Br, o I;

n es un número entero de 0 a 4;

arilo C_{6-12} como grupo o parte de un grupo es fenilo, naftilo, indanilo, o 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados entre halo, alquilo C_{1-6}, polihaloalquilo C_{1-6}, hidroxi, alcoxi C_{1-6}, polihaloalcoxi C_{1-6}, alcoxi C_{1-6}alquilo C_{1-6}, carboxilo, alquil C_{1-6}carbonilo, alcoxi C_{1-6}carbonilo, ciano, nitro, amino, mono o dialquil C_{1-6}amino, aminocarbonilo, mono o dialquil C_{1-6}aminocarbonilo, azido, mercapto;

Het como grupo o parte de un grupo es un anillo heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o completamente insaturado de 5 o 6 miembros que contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados cada uno independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre, estando dicho anillo heterocíclico opcionalmente condensado con un anillo de benceno, y en la que el grupo Het en su conjunto puede estar opcionalmente sustituido con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, alquilo C_{1-6}, polihaloalquilo C_{1-6}, hidroxi, alcoxi C_{1-6}, polihaloalcoxi C_{1-6}, alcoxi C_{1-6}alquilo C_{1-6}, carboxilo, alquil C_{1-6}carbonilo, alcoxi C_{1-6}carbonilo, ciano, nitro, amino, mono o dialquil C_{1-6}amino, aminocarbonilo, y mono o dialquil C_{1-6}aminocarbonilo.

Se debe hacer notar en todas las realizaciones pertinentes que en la definición de $\mathbf{R^1}$, tal sustituyente es hidrógeno cuando $\mathbf{R^2}$, y $\mathbf{R^3}$, junto con el átomo **X**, es decir nitrógeno, forman un anillo no aromático y el átomo de nitrógeno no porta ningún doble enlace.

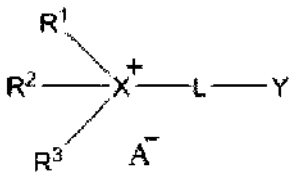
Se debe hace notar además en todas las realizaciones pertinentes que en la definición de $\mathbf{R^1}$, tal sustituyente no está presente cuando $\mathbf{R^2}$, y $\mathbf{R^3}$, junto con el átomo **X**, es decir nitrógeno, forman un anillo aromático.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona el uso de una composición de acuerdo con el primer aspecto de la invención como fase estacionaria en cromatografía.

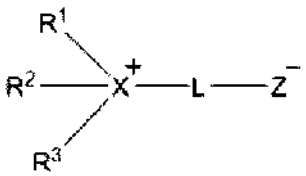
En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para realizar cromatografía plana caracterizado por que la fase estacionaria plana es una composición de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

La invención también incluye un procedimiento para analizar, separar, o caracterizar una o más muestras, en particular muestras de polímero, que comprende cargar una o más muestras sobre una fase estacionaria y mientras se retiene la muestra sobre la fase estacionaria, someter la muestra a cromatografía (separación cromatográfica) usando una fase móvil; en el que la fase estacionaria está impregnada con un compuesto de fórmula (I) o (II) como se describe en el presente documento. En una realización preferente, dicha fase estacionaria es una fase estacionaria plana.

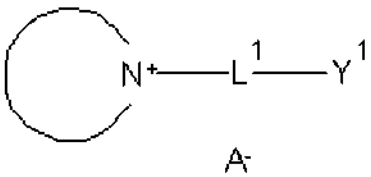
Preferentemente, la presente invención se refiere a un procedimiento para realizar cromatografía plana en un procedimiento para analizar, separar, o caracterizar polímeros seleccionados entre poliolefinas, poliamidas, policarbonatos, poli(ácido hidroxicarboxílico), poliestirenos, poliésteres, tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(acrilato de metilo) (PMA), polímeros de vinilo, o las mezclas de los mismos, en el que la fase estacionaria plana es un sustrato impregnado con un líquido iónico de fórmula (I), (II), (III) o (IV),



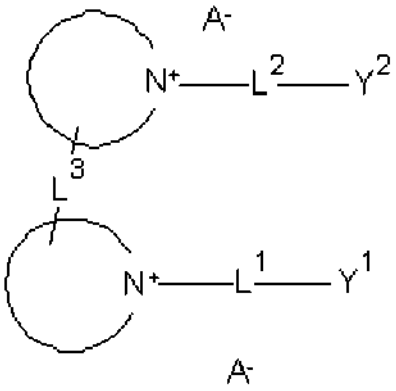
(I)



(II)



(III)



(IV)

en la que

X es N, P, o Al;

R^1, **R^2**, y **R^3** son cada uno independientemente un grupo seleccionado entre alquilo C_{1-10} o arilo C_{6-12}; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre halo, alquilo C_{1-6}, alcoxi C_{1-6}, ciano, polihaloalcoxi C_{1-6}, cicloalquilo C_{3-7}, arilo C_{6-12}, oxo, y Het;

o

X es N, y **R^1** es hidrógeno o no está presente, y **R^2**, y **R^3**, junto con el átomo **X** al que están unidos, forman un anillo seleccionado entre piridinio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, triazolio, pirrolio, indolio, tetrazolio, pirrolidinio, morfolinio pirimidinio, pirazinio, piridazinio, piperazinio, y piperidinio; cada uno opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12};

cada **anillo** que comprende el átomo de nitrógeno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en piridinio, pirazinio, pirrolio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, triazolio, indolio, tetrazolio, pirimidinio, piridazinio, piperazinio, y piperidinio; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12};

L es alquileno C_{1-12}, cicloalquileno C_{3-7}, arileno C_{6-12}; conteniendo opcionalmente cada alquileno C_{1-6}, cicloalquileno C_{3-7}, y arileno C_{6-12}, de 1 a 4 heteroátomos seleccionados cada uno independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre; y estando cada alquileno C_{1-6}, cicloalquileno C_{3-7}, y arileno C_{6-12}, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre alquilo C_{1-6} y oxo;

L^1 es alquileno C_{1-12};

L^2 es alquileno C_{1-12};

L^3 es un enlace sencillo o alquileno C_{1-12}; en el que un carbono del alquileno C_{1-12} está opcionalmente reemplazado con uno o más heteroátomos;

Y es hidrógeno, halo, C_{1-10} alquilo, arilo C_{6-12}, $-OR^4$, $-COOR^4$, $-CONR^{5a}R^{5b}$, $-NR^{5a}R^{5b}$, $-SR^6$, $-SO_2R^7$, $-SiR^8_3$, $-OP(O)(OH)_2$, epoxi, o Het; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre halo, OH, $-OR^4$,$-COR^4$, alquilo C_{1-6}; arilo C_{6-12}, alcoxi C_{1-6}, oxo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

Y^1 es arilo C_{6-12} sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

Y^2 es arilo C_{6-12} sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

Z es un carboxilato ($-CO_2$), un sulfonato ($-SO_3$), un sulfinato ($-SO_2$), un anión basado en fósforo (tal como fosfonato, fosfito, fosfato y similares), un éster de monosulfato ($-OSO_3$), o un sulfonamidato ($-NHSO_2$);

A es [Br], $[PF_6]$, $[BF_4]$, $[AsF_6]$, $[SbF_6]$, $[N(SO_2CF_3)_2]$, $[CF_3SO_3]$, $[CF_3CO_2]$, $[CH_3CO_2]$, $[CF_3SO_2]$, $[NO_2]$, $[NO_3]$, $[ClO_4]$, [Cl], [I], [HO-CO-O]; y $[AlR^{10}_{4-n}R^{11}_n]$;

R^4 es hidrógeno; o un grupo seleccionado entre alquilo C_{1-6}; arilo C_{6-12}; Het; y cicloalquilo C_{3-7}; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre alquilo C_{1-6}; cicloalquilo C_{3-7}, arilo C_{6-12}, halo, alcoxi C_{1-6}, oxo y Het;

R^{5a} y **R^{5b}** se seleccionan, cada uno independientemente, entre hidrógeno, alquilo C_{1-6}, y aril C_{6-12}alquilo C_{1-6};

R^6 es hidrógeno, alquilo C_{1-6}, arilo C_{6-12}, cicloalquilo C_{3-7}, o $-C(=O)R^9$;

R^7 es hidrógeno, alquilo C_{1-6}, o cicloalquilo C_{3-7};

R^8 es hidrógeno, alquilo C_{1-6} opcionalmente sustituido con halo, alcoxi C_{1-6}, cicloalquilo C_{3-7}, o arilo C_{6-12}; cicloalquilo C_{3-7}; u $-OR^4$;

R^9 es alquilo C_{1-12};

R^{10} es Cl, Br, F o I o alquilo C_{1-12};

R^{11} es F, Cl, Br, o I;

n es un número entero de 0 a 4;

arilo C_{6-12} como grupo o parte de un grupo es fenilo, naftilo, indanilo, o 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados entre halo, alquilo C_{1-6}, polihaloalquilo C_{1-6}, hidroxi, alcoxi C_{1-6}, polihaloalcoxi C_{1-6}, alcoxi C_{1-6}alquilo C_{1-6}, carboxilo, alquil C_{1-6}carbonilo, alcoxi C_{1-6}carbonilo, ciano, nitro, amino, mono o dialquil C_{1-6}amino, aminocarbonilo, mono o dialquil C_{1-6}aminocarbonilo, azido, mercapto;

Het como grupo o parte de un grupo es un anillo heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o completamente insaturado de 5 o 6 miembros que contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados cada uno independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre, estando dicho anillo heterocíclico opcionalmente condensado con un anillo de benceno, y en la que el grupo Het en su conjunto puede estar opcionalmente sustituido con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, alquilo C_{1-6}, polihaloalquilo C_{1-6}, hidroxi, alcoxi C_{1-6}, polihaloalcoxi C_{1-6}, alcoxi C_{1-6}alquilo C_{1-6}, carboxilo, alquil C_{1-6}carbonilo, alcoxi C_{1-6}carbonilo, ciano, nitro, amino, mono o dialquil C_{1-6}amino, aminocarbonilo, y mono o dialquil C_{1-6}aminocarbonilo.

Más preferentemente el polímero es una poliolefina, poliestireno o ácido poliláctico, preferentemente el polímero se selecciona entre polietileno, polipropileno, o ácido poliláctico.

Una ventaja principal del presente procedimiento es que es barato y sencillo de realizar. Además, la separación se puede realizar uni o multidimensionalmente, lo que significa que la resolución de la separación se puede adecuar al problema de separación.

Las reivindicaciones independientes y dependientes exponen características particulares y preferentes de la invención. Las características de las reivindicaciones dependientes se pueden combinar con características de las reivindicaciones independientes o de otras reivindicaciones dependientes según sea apropiado.

En los siguientes pasajes, se definen diferentes aspectos de la invención con mayor detalle. Cada aspecto definido de ese modo se puede combinar con cualquier otro aspecto o aspectos a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica indicada como preferente o ventajosa se puede combinar con cualquier otra característica o características indicadas como preferentes o ventajosas.

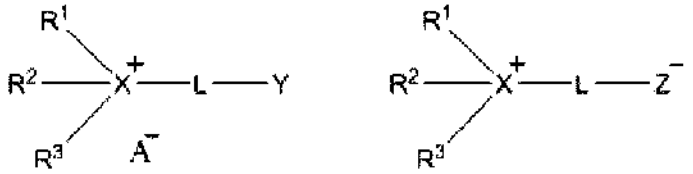
Breve descripción de las figuras

La Figura 1 representa imágenes de dos placas de TLC sobre las que se ha eluido polipropileno. La Figura 1A muestra una placa en la que la fase estacionaria no se impregnó con un líquido iónico, y la Figura 1B muestra una placa en la que la fase estacionaria se impregnó con un líquido iónico.

Descripción de la invención

Antes de que se describan el presente procedimiento y los productos de la invención, se debe entender que la presente invención no se limita a los procedimientos, componentes, productos o combinaciones particulares descritos, ya que tales procedimientos, componentes, productos y combinaciones pueden, por supuesto, variar. También se debe entender que no se pretende que la terminología usada en el presente documento sea limitante, dado que el alcance de la presente invención quedará limitado únicamente por las reivindicaciones anexas.

En una primera realización, la presente invención se refiere a una composición para su uso en cromatografía que comprende un sustrato impregnado con un líquido iónico de fórmula (I) o (II):



(I) (II)

en las que

X es N, P, o Al;

R^1, **R^2**, y **R^3** son cada uno independientemente un grupo seleccionado entre alquilo C_{1-10} o arilo C_{6-12}; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre halo, alquilo C_{1-6}, alcoxi C_{1-6}, ciano, polihaloalcoxi C_{1-6}, cicloalquilo C_{3-7}, arilo C_{6-12}, oxo o con Het;

o **X** es N, y **R^1**, **R^2**, y **R^3**, junto con el átomo **X** al que están unidos, forman un anillo seleccionado entre piridinio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, triazolio, pirrolio, indolio, tetrazolio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, piperazinio, pirrolidinio, morfolinio y piperidinio;

L es alquileno C_{1-6}, cicloalquileno C_{3-7}, arileno C_{6-12}; conteniendo opcionalmente cada alquileno C_{1-6}, cicloalquileno C_{3-7}, y arileno C_{6-12}, de 1 a 4 heteroátomos seleccionados cada uno independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre; y estando cada alquileno C_{1-6}, cicloalquileno C_{3-7}, y arileno C_{6-12}, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre alquilo C_{1-6} u oxo;

Y es hidrógeno, halo, o un grupo seleccionado entre alquilo C_{1-10}, arilo C_{6-12}, $-OR^4$, $-COOR^4$, $-CONR^{5a}R^{5b}$, $-NR^{5a}R^{5b}$, $-SR^6$, $-SO_2R^7$, $-SiR^8{}_3$, $-OP(O)(OH)_2$, epoxi, o Het; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre halo, OH, $-OR^4$, $-COR^4$, alquilo C_{1-6}; arilo C_{6-12}, alcoxi C_{1-6}, u oxo;

Z^- es un carboxilato, un sulfonato, un sulfinato, un anión basado en fósforo, un éster de monosulfato, o un sulfonamidato;

A es $[PF_6^-]$, $[AsF_6^-]$, $[SbF_6^-]$, $[N(SO_2CF_3)_2^-]$, $[BF_4^-]$, $[CF_3SO_3^-]$, $[CF_3CO_2^-]$, $[CH_3CO_2^-]$, $[CF_3SO_2^-]$, $[NO_2^-]$, $[NO_3^-]$, $[ClO_4^-]$, $[Cl^-]$, $[Br^-]$, $[I^-]$, [HO-CO-O-]; y $[AlR^{10}_{4-n}R^{11}_n^-]$;

R^4 es hidrógeno; o un grupo seleccionado entre alquilo C_{1-6}; arilo C_{6-12}; Het; o cicloalquilo C_{3-7}; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre alquilo C_{1-6}; cicloalquilo C_{3-7}, arilo C_{6-12}, halo, alcoxi C_{1-6}, oxo o Het;

R^{5a} y **R^{5b}** se seleccionan, cada uno independientemente, entre hidrógeno, alquilo C_{1-6}, o aril C_{6-12}alquilo C_{1-6};

R^6 es hidrógeno, alquilo C_{1-6}, arilo C_{6-12}, cicloalquilo C_{3-7}, o $-C(O)R^9$;

R^7 es hidrógeno, alquilo C_{1-6} o cicloalquilo C_{3-7};

R^8 es hidrógeno, alquilo C_{1-6} opcionalmente sustituido con halo, alcoxi C_{1-6}, cicloalquilo C_{3-7}, o arilo C_{6-12}; cicloalquilo C_{3-7}; u $-OR^4$;

R^9 es alquilo C_{1-12};

R^{10} es Cl, Br, F o I o alquilo C_{1-12};

R^{11} es F, Cl, Br, o I;

n es un número entero de 0 a 4;

Het como grupo o parte de un grupo es un anillo heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o completamente insaturado de 5 o 6 miembros que contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados cada uno independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre, estando dicho anillo heterocíclico opcionalmente condensado con un anillo de benceno, y en la que el grupo Het en su conjunto puede estar opcionalmente sustituido con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, alquilo C_{1-6}, polihaloalquilo C_{1-6}, hidroxi, alcoxi C_{1-6}, polihaloalcoxi C_{1-6}, alcoxi C_{1-6}alquilo C_{1-6}, carboxilo, alquil C_{1-6}carbonilo, alcoxi C_{1-6}carbonilo, ciano, nitro, amino, mono o dialquil C_{1-6}amino, aminocarbonilo, y mono o dialquil C_{1-6}aminocarbonilo.

En una segunda realización relacionada con la composición de la primera realización,

X es N, **R^1**, **R^2**, y **R^3**, junto con el átomo **X** al que están unidos, forman un anillo seleccionado entre piridinio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, triazolio, pirrolio, indolio, tetrazolio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, piperazinio, y piperidinio;

L es alquileno C_{1-6};

Y es arilo C_{6-12} opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes halo tales como cloro o bromo; y

A es $[Br^-]$, $[Cl^-]$, $[PF_6^-]$, $[AsF_6^-]$, $[SbF_6^-]$, $[N(SO_2CF_3)_2^-]$, $[BF_4^-]$, $[CF_3SO_3^-]$, $[CH_3CO_2^-]$, $[CF_3SO_2^-]$, $[NO_2^-]$, $[NO_3^-]$, $[ClO_4^-]$, $[I^-]$, y $[AlR^{10}_{4-n}R^{11}_n^-]$.

En una tercera realización relacionada con una cualquiera de la primera a la segunda realizaciones, el sustrato comprende resina de fase normal e inversa basada en sílice opcionalmente derivatizada con grupos alquilo o grupos aromáticos, preferentemente gel de sílice 60F254.

En una cuarta realización, la presente invención se refiere al uso de una composición de acuerdo con una cualquiera de la primera a la tercera realizaciones, como fase estacionaria en cromatografía.

En una quinta realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para realizar cromatografía plana caracterizado por que la fase estacionaria plana es una composición de acuerdo con cualquiera de la primera a la tercera realizaciones anteriores, o por que la fase estacionaria plana está impregnada con un líquido iónico de fórmula (I) o (II), como se describe en una cualquiera de la primera a la tercera realizaciones anteriores.

En una sexta realización, la presente invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con la quinta realización anterior, en un procedimiento para analizar, separar, o caracterizar polímeros seleccionados entre poliolefinas, poliamidas, policarbonatos, poli(ácido hidroxicarboxílico), poliestirenos, poliésteres, tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(acrilato de metilo) (PMA), polímeros de vinilo, proteínas, y polisacáridos, o las mezclas de los mismos.

En una séptima realización, la presente invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de la quinta a la sexta realizaciones anteriores, en el que la cromatografía se realiza a una temperatura de trabajo entre 30 ºC y 250 ºC.

En una octava realización, la presente invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de la quinta a la séptima realizaciones anteriores, en el que la cromatografía se realiza con un gradiente de temperatura.

En una novena realización, la presente invención se refiere al procedimiento de acuerdo con la octava realización anterior, en el que el gradiente de temperatura es mayor que, o igual a 1 ºC por minuto.

En una décima realización, la presente invención se refiere al procedimiento de acuerdo con una cualquiera de la quinta a la novena realizaciones anteriores, en el que la cromatografía se realiza usando una fase móvil seleccionada entre el grupo que comprende tolueno, xileno, tetrahidrofurano, alcano C_4-C_{20} ramificado o no ramificado, dióxido de carbono supercrítico, triclorobenceno, acetato de etilo, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, un líquido iónico de fórmula (I) o (II), y las mezclas de los mismos; opcionalmente en presencia de un coeluyente seleccionado entre el grupo que comprende un alcohol y un líquido iónico de fórmula (I) o (II).

En una undécima realización, la presente invención se refiere al procedimiento de acuerdo con una cualquiera de la quinta a la décima realizaciones anteriores, en el que la cromatografía se realiza a presión externa por aplicación de i) un gas neutro a presión aplicado a una membrana sobre la fase estacionaria plana; ii) una almohada neumática o membrana metálica sobre la fase estacionaria plana; o iii) una prensa neumática sobre la fase estacionaria plana.

En una duodécima realización, la presente invención se refiere al procedimiento de acuerdo con una cualquiera de la quinta a la undécima realizaciones anteriores, en el que la cromatografía se somete a una elución en gradiente y comprende al menos dos etapas de cromatografía subsiguientes con distancias de migración que disminuyen progresivamente de la fase móvil sobre la placa de cromatografía plana, en el que dicha elución en gradiente comprende aumentar la fuerza de elución de la fase móvil entre dos etapas de cromatografía subsiguientes, realizándose dichas etapas sobre la misma placa de cromatografía plana.

En una decimotercera realización, la presente invención se refiere al procedimiento de acuerdo con una cualquiera de la quinta a la duodécima realizaciones anteriores, en el que la cromatografía plana se selecciona entre Cromatografía en Capa Fina (TLC), Cromatografía en Capa Fina de Alto Rendimiento (HPTLC), y Cromatografía en Capa Sobrepresurizada (OPLC).

En una decimocuarta realización, la presente invención se refiere al procedimiento de acuerdo con una cualquiera de la quinta a la decimotercera realizaciones anteriores, en el que la cromatografía plana es Cromatografía en Capa Sobrepresurizada (OPLC).

En una decimoquinta realización, la presente invención se refiere al procedimiento de acuerdo con una cualquiera de la quinta a la decimocuarta realizaciones anteriores, en un procedimiento para analizar, separar, y/o caracterizar poliolefinas.

Como se usa en el presente documento, las formas de singular "un", "uno", "una", "el", y "la" incluyen las referencias tanto en singular como en plural a menos que el contexto indique claramente otra cosa.

El término "comprende", y las expresiones "que comprende" y "comprendido por", como se usan en el presente documento, son sinónimos de "que incluye", "incluye", o "que contiene", "contiene", y son inclusive o indefinidas y no excluyen miembros, elementos o etapas de procedimiento adicionales no indicadas. Se apreciará que el término "comprende", y las expresiones "que comprende" y "comprendido por", como se usan en el presente documento, comprenden el término "consiste" y las expresiones "que consiste en", y "consiste en".

La enumeración de intervalos numéricos mediante los extremos incluye todos los números y fracciones subsumidos dentro de los intervalos respectivos, así como los extremos indicados.

El término "cromatografía" se refiere a un procedimiento físico de separación en el que los componentes que se van a separar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales es estacionaria (fase estacionaria) mientras que la otra (la fase móvil) se mueve en una dirección definida.

La expresión "cromatografía plana" se refiere a una técnica de separación en la que la fase estacionaria está presente como o sobre un plano (fase estacionaria plana). El plano puede ser un papel, usado como tal o impregnado con un sustrato como lecho estacionario (cromatografía en papel, PC) o una capa de partículas sólidas extendidas sobre un soporte, por ejemplo, un vidrio o una placa metálica.

El término "soporte" o "placa" o la expresión "placa de soporte" se refiere a la placa que soporta la fase estacionaria, tal como la capa fina en la cromatografía en capa fina.

De acuerdo con una realización de la invención, una placa de cromatografía plana es cualquier medio sobre el que se puede realizar la separación cromatográfica plana. En general, una placa consiste en un soporte, por ejemplo en forma de una placa de vidrio, una placa o lámina metálica o una película de plástico que está cubierta o revestida con la fase estacionaria.

Las expresiones "etapa de cromatografía", "procedimiento cromatográfico", "etapa de elución" o "etapa de separación" se usan de forma intercambiable y se refieren a una etapa en la que la muestra que se va a analizar, separar y/o caracterizar se deposita sobre una fase estacionaria y en la que la muestra se pone en las condiciones para migrar a lo largo de al menos un eje de la placa de cromatografía, de acuerdo con al menos una propiedad

física o química de dicha muestra, tal como la masa molecular, carga eléctrica, propiedades ácido/base, etc.

Las expresiones "fase estacionaria" o "lecho estacionario" o "lecho adsorbente" o "adsorbente" se usan de forma intercambiable y se refieren a una fase inmóvil o fase no fluida empleada en el procedimiento de cromatografía. Las expresiones lecho cromatográfico o lecho adsorbente se pueden usar como término general para indicar cualquiera de las diferentes formas en las que se usa la fase estacionaria. Las fases estacionarias usadas son por lo general los adsorbentes base conocidos para fines cromatográficos. Estas son, por ejemplo, gel de sílice, óxido de aluminio, celulosa, kieselguhr u otros polímeros orgánicos o inorgánicos o polímeros híbridos orgánicos/inorgánicos. Los adsorbentes base se pueden derivatizar además con grupos funcionales que modifican sus propiedades de separación. Ejemplos de los mismos son las fases RP, en las que, por ejemplo, se ha derivatizado gel de sílice con ligandos que tienen cadenas C8 o C18 (material de fase inversa). Otros ejemplos son fases CN o modificadas con dioles. Se describen fases de adsorbentes comunes adecuadas para cromatografía plana en Klaus K. Unger, Packings and Stationary Phases in Chromatographic Techniques, M. Decker, Nueva York 1990.

La expresión "fase móvil" se refiere a un fluido que migra a través o a lo largo del lecho estacionario, en una dirección definida, arrastrando de ese modo la muestra a través de la fase estacionaria. Este fluido puede ser un líquido o un fluido supercrítico. También se usa el término "eluyente" para la fase móvil.

La expresión "fuerza de elución" o fuerza de una fase móvil se usa para describir la afinidad que tendrá un componente de la muestra por la fase móvil o la fase estacionaria.

Las expresiones "fase inmóvil fuerte" y "fase móvil débil" se conocen en la técnica. Como se usa en el presente documento, una "fase móvil fuerte" se refiere a una fase móvil que tiene una alta fuerza de elución y da como resultado poca o ninguna retención de la muestra en la fase estacionaria. Una muestra en una fase móvil "fuerte" tendrá una mayor afinidad por la fase móvil que por la fase estacionaria, dando como resultado poca o ninguna retención de la muestra en la fase estacionaria y un corto tiempo de elución.

Como se usa en el presente documento, una "fase móvil débil" se refiere a una fase móvil que tiene una baja fuerza de elución y da como resultado una mayor cantidad de retención de la muestra en la fase estacionaria con respecto a una fase móvil fuerte. Por el contrario que una muestra en una fase móvil fuerte, una muestra proporcionada en una fase móvil "débil" tendrá menos afinidad por la fase móvil que por la fase estacionaria, dando como resultado que los componentes de la muestra se retengan fuertemente en la fase estacionaria y un tiempo de elución mayor.

La expresión "cromatografía en capa fina" o TLC se refiere a una cromatografía realizada en una capa fina de adsorbente extendida sobre un soporte, por ejemplo, un vidrio o una placa metálica.

El término "mancha" en cromatografía se refiere a una zona sobre la placa de cromatografía plana de aspecto aproximadamente circular.

La expresión "gradiente de temperatura" se refiere al procedimiento en el que la temperatura de la fase estacionaria, la fase móvil, la placa, o todas, se cambia sistemáticamente durante una parte o la totalidad de la separación o el procedimiento de cromatografía.

Las expresiones "elución en gradiente" o "gradiente disolvente" o "fase móvil en gradiente" en el campo de la cromatografía se refiere a un procedimiento en el que la composición de la fase móvil se cambia continuamente o por etapas durante el procedimiento de elución. Preferentemente, la composición de la fase móvil se cambia por etapas. Preferentemente, la composición de la fase móvil se cambia en términos de fuerza de elución.

La expresión "elución por etapas" en cromatografía se refiere a un procedimiento de elución en el que la composición de la fase móvil se cambia en etapas durante un procedimiento cromatográfico individual o entre dos etapas de cromatografía subsiguientes.

La expresión "cromatografía en fase normal" se refiere a un procedimiento de elución en el que la fase estacionaria es más polar que la fase móvil.

La expresión "cromatografía en fase inversa" se refiere a un procedimiento de elución usado en cromatografía en el que la fase móvil es considerablemente más polar que la fase estacionaria, por ejemplo, un material basado en sílice microporosa con cadenas alquilo unidas químicamente.

La expresión "factor de retención, R_F" en cromatografía plana se refiere a la proporción entre la distancia recorrida por el centro de la mancha (b) y la distancia recorrida simultáneamente por la fase móvil (a): $R_F = \frac{b}{a}$. Por definición, los valores de R_F son siempre menores que la unidad.

La expresión "cromatografía a presión programada" o "programación de presión" se refiere a un procedimiento en el que la presión de entrada de la fase móvil se cambia sistemáticamente durante una parte o la totalidad de la separación.

Siempre que se usa el término "sustituido" en la definición de los compuestos de la presente invención, pretende indicar que uno o más hidrógenos del átomo indicado en la expresión que usa "sustituido" está reemplazado con una selección del grupo indicado, con la condición de que no se exceda la valencia normal del átomo indicado, y que la sustitución de como resultado un compuesto clínicamente estable, es decir, un compuesto que sea lo suficientemente robusto para sobrevivir al aislamiento a partir de la mezcla de reacción con un grado útil de pureza.

Como se usa en el presente documento, el término "halo" o "halógeno" como grupo o parte de un grupo es genérico para flúor, cloro, bromo o yodo.

La expresión "alquilo C_{1-6}" como grupo o parte de un grupo define radicales hidrocarburo saturados de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono tales como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, 2-metil-propilo, pentilo, hexilo, 2-metilbutilo, 3-metilpentilo y similares.

La expresión "alquilo C_{1-12}" como grupo o parte de un grupo define radicales hidrocarburo saturados de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, tales como, los que se han definido para alquilo C_{1-6} y heptilo, octilo, 2-metil-heptilo, 3-etil-hexilo, nonilo, decilo, undecanilo, dodecanilo, y similares.

La expresión "cicloalquilo C_{3-7}" como grupo o parte de un grupo es genérico de ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, o cicloheptilo.

La expresión "cicloalquilo C_{5-6}" como grupo o parte de un grupo es genérico de ciclopentilo o ciclohexilo.

La expresión "alquileno C_{1-12}" como grupo o parte de un grupo define radicales hidrocarburo saturados divalentes de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono tales como, por ejemplo, metileno, etan-1,2-diilo, propan-1,3-diilo, propan-1,2-diilo, butan-1,4-diilo, pentan-1,5-diilo, hexan-1,6-diilo, 2-metilbutan-1,4-diilo, 3-metilpentan-1,5-diilo, octan-1,8-diilo, undecan-1,9-diilo, dodecan-1,12-diilo, y similares.

La expresión "cicloalquileno C_{3-7}" como grupo o parte de un grupo define un anillo de hidrocarburo saturado divalente que tiene de 3 a 7 átomos de carbono.

La expresión "arilo C_{6-12}", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo hidrocarbilo poliinsaturado aromático que tiene un anillo individual (es decir fenilo) o múltiples anillos aromáticos condensados conjuntamente (por ejemplo, naftaleno), o unidos covalentemente, que contienen por lo general de 6 a 12 átomos; en el que al menos un anillo es aromático. Los ejemplos no limitantes de arilo C_{6-12} comprenden fenilo, bifenililo, bifenilenilo, indanilo, o 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, o 1- o 2-naftanelilo, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados entre halo, alquilo C_{1-6}, polihaloalquilo C_{1-6}, hidroxi, alcoxi C_{1-6}, polihaloalcoxi C_{1-6}, alcoxi C_{1-6}alquilo C_{1-6}, carboxilo, alquil C_{1-6}carbonilo, alcoxi C_{1-6}carbonilo, ciano, nitro, amino, mono o dialquil C_{1-6}amino, aminocarbonilo, mono o dialquil C_{1-6}aminocarbonilo, azido, mercapto.

La expresión "arileno C_{6-12}" como grupo o parte de un grupo define un anillo de hidrocarburo aromático divalente que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.

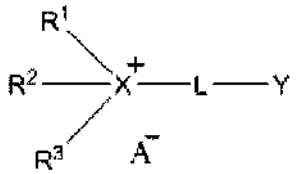
La expresión "alcoxi C_{1-6}" o "alquiloxi C_{1-6}", como se usa en el presente documento, se refiere a un radical que tiene la Fórmula $-OR^a$ en la que R^a es alquilo C_{1-6} como se define en el presente documento. Los ejemplos no limitantes de alcoxi adecuados incluyen metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, pentiloxi y hexiloxi.

La expresión "haloalquilo C_{1-6}", como se usa en el presente documento, se refiere a un alquilo C_{1-6} como se define en el presente documento en el que uno o más hidrógenos están reemplazados con un halógeno, preferentemente, átomos de cloro o flúor, más preferentemente átomos de flúor. Ejemplos de tales radicales haloalquilo C_{1-6} incluyen clorometilo, 1-bromoetilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, 1,1,1-trifluoroetilo, 1-bromopropilo, 2-fluorobutilo, 3,4-difluoropentilo, 3,4,4-trifluoropentilo, 1,1,1-trifluorohexilo, y similares.

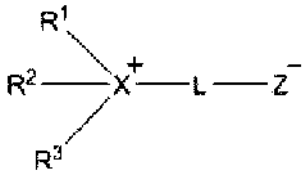
La expresión "haloalcoxi C_{1-6}" o "haloalquiloxi C_{1-6}", como se usa en el presente documento, se refiere a un radical que tiene la Fórmula $-OR^b$ en la que R^b es haloalquilo C_{1-6} como se define en el presente documento. Los ejemplos no limitantes de haloalcoxi adecuados incluyen clorometoxi, 1-bromoetoxi, fluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, 1,1,1-trifluoroetoxi, 1-bromopropoxi, 2-fluorobutoxi, 3,4-difluoropentiloxi, 3,4,4-trifluoropentiloxi, 1,1,1-trifluorohexiloxi, y similares.

El término "oxo" se refiere al grupo =O y forma un resto carbonilo cuando se une a un átomo de carbono, un resto sulfóxido cuando se une a un átomo de azufre y un resto sulfonilo cuando dos de dichos términos se unen a un átomo de azufre. Siempre que un anillo o sistema de anillos esté sustituido con un grupo oxo, el átomo de carbono al que está unido el oxo es un carbono saturado.

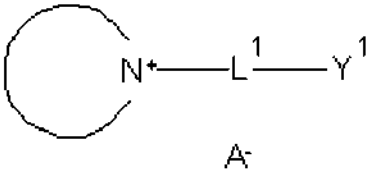
La presente invención también se refiere a una composición para su uso en cromatografía que comprende un sustrato impregnado con un líquido iónico de fórmula (I), (II), (III) o (IV);



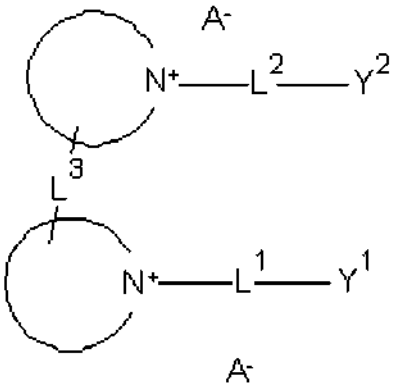
(I)



(II)



(III)



(IV)

en las que

X es N, P, o Al;

R^1, **R^2**, y **R^3** son cada uno independientemente un grupo seleccionado entre alquilo C_{1-10} o arilo C_{6-12}; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre halo, alquilo C_{1-6}, alcoxi C_{1-6}, ciano, polihaloalcoxi C_{1-6}, cicloalquilo C_{3-7}, arilo C_{6-12}, oxo, y Het;

o

X es N, y **R^1** es hidrógeno o no está presente, **y R^2**, y **R^3**, junto con el átomo **X** al que están unidos, forman un anillo seleccionado entre piridinio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, triazolio, pirrolio, indolio, tetrazolio, pirrolidinio, morfolinio pirimidinio, pirazinio, piridazinio, piperazinio, y piperidinio; cada uno opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12};

cada **anillo** que comprende el átomo de nitrógeno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en piridinio, pirazinio, pirrolio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, triazolio, indolio, tetrazolio, pirimidinio, piridazinio, piperazinio, y piperidinio; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12};

L es alquileno C_{1-12}, cicloalquileno C_{3-7}, arileno C_{6-12}; conteniendo opcionalmente cada alquileno C_{1-6}, cicloalquileno C_{3-7}, y arileno C_{6-12}, de 1 a 4 heteroátomos seleccionados cada uno independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre; y estando cada alquileno C_{1-6}, cicloalquileno C_{3-7}, y arileno C_{6-12}, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre alquilo C_{1-6} y oxo;

L^1 es alquileno C_{1-12}; preferentemente alquileno C_{1-6}; más preferentemente alquileno C_{1-2};

L^2 es alquileno C_{1-12}; preferentemente alquileno C_{1-6}; más preferentemente alquileno C_{1-2};

L^3 es un enlace sencillo o alquileno C_{1-12}; en el que un carbono del alquileno C_{1-12} está opcionalmente reemplazado con uno o más heteroátomos; preferentemente **L^3** es un enlace sencillo o alquileno C_{1-12};

Y es hidrógeno, halo, alquilo C_{1-10}, arilo C_{6-12}, $-OR^4$, $-COOR^4$, $-CONR^{5a}R^{5b}$, $-NR^{5a}R^{5b}$, $-SR^6$,$-SO_2R^7$, $-SiR^8{}_3$, $-OP(O)(OH)_2$, epoxi, o Het; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre halo, OH, $-OR^4$,$-COR^4$, alquilo C_{1-6}; arilo C_{6-12}, alcoxi C_{1-6},

oxo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

Y^1 es arilo C_{6-12} sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

Y^2 es arilo C_{6-12} sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

Z es un carboxilato ($-CO_2$), un sulfonato ($-SO_3$), un sulfinato ($-SO_2$), un anión basado en fósforo (tal como fosfonato, fosfito, fosfato y similares), un éster de monosulfato ($-OSO_3$), o un sulfonamidato ($-NHSO_2$);

A es $[PF_6]$, $[AsF_6]$, $[SbF_6]$, $[N(SO_2CF_3)_2]$, $[BF_4]$, $[CF_3SO_3]$, $[CF_3CO_2]$, $[CH_3CO_2]$, $[CF_3SO_2]$, $[NO_2]$, $[NO_3]$, $[ClO_4]$, [Cl], [Br], [I], [HO-CO-O]; y $[AlR^{10}_{4-n}R^{11}_n]$;

R^4 es hidrógeno; o un grupo seleccionado entre alquilo C_{1-6}; arilo C_{6-12}; Het; y cicloalquilo C_{3-7}; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre alquilo C_{1-6}; cicloalquilo C_{3-7}, arilo C_{6-12}, halo, alcoxi C_{1-6}, oxo y Het;

R^{5a} y **R^{5b}** se seleccionan, cada uno independientemente, entre hidrógeno, alquilo C_{1-6}, y aril C_{6-12}alquilo C_{1-6};

R^6 es hidrógeno, alquilo C_{1-6}, arilo C_{6-12}, cicloalquilo C_{3-7}, o $-C(=O)R^9$;

R^7 es hidrógeno, alquilo C_{1-6}, o cicloalquilo C_{3-7};

R^8 es hidrógeno, alquilo C_{1-6} opcionalmente sustituido con halo, alcoxi C_{1-6}, cicloalquilo C_{3-7}, o arilo C_{6-12}; cicloalquilo C_{3-7}; u $-OR^4$;

R^9 es alquilo C_{1-12};

R^{10} es Cl, Br, F o I o alquilo C_{1-12};

R^{11} es F, Cl, Br, o I;

n es un número entero de 0 a 4;

arilo C_{6-12} como grupo o parte de un grupo es fenilo, naftilo, indanilo, o 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados entre halo, alquilo C_{1-6}, polihaloalquilo C_{1-6}, hidroxi, alcoxi C_{1-6}, polihaloalcoxi C_{1-6}, alcoxi C_{1-6}alquilo C_{1-6}, carboxilo, alquil C_{1-6}carbonilo, alcoxi C_{1-6}carbonilo, ciano, nitro, amino, mono o dialquil C_{1-6}amino, aminocarbonilo, mono o dialquil C_{1-6}aminocarbonilo, azido, mercapto;

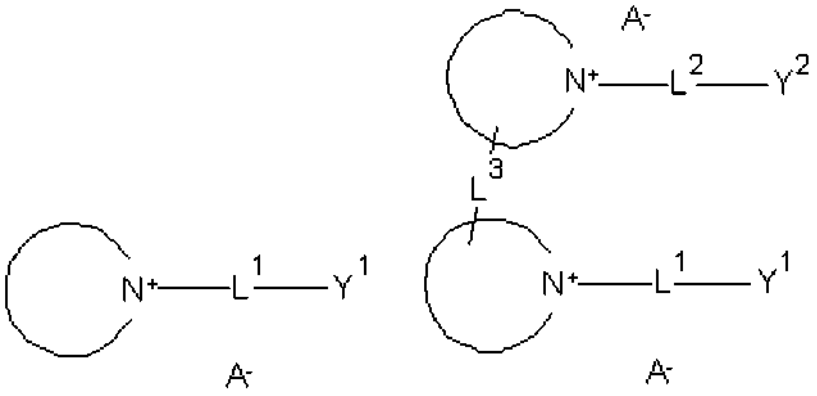
Het como grupo o parte de un grupo es un anillo heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o completamente insaturado de 5 o 6 miembros que contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados cada uno independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre, estando dicho anillo heterocíclico opcionalmente condensado con un anillo de benceno, y en la que el grupo Het en su conjunto puede estar opcionalmente sustituido con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, alquilo C_{1-6}, polihaloalquilo C_{1-6}, hidroxi, alcoxi C_{1-6}, polihaloalcoxi C_{1-6}, alcoxi C_{1-6}alquilo C_{1-6}, carboxilo, alquil C_{1-6}carbonilo, alcoxi C_{1-6}carbonilo, ciano, nitro, amino, mono o dialquil C_{1-6}amino, aminocarbonilo, y mono o dialquil C_{1-6}aminocarbonilo.

Se debería observar en todas las realizaciones pertinentes que en la definición de **R^1**, tal sustituyente es hidrógeno cuando **R^2**, y **R^3**, junto con el átomo **X**, es decir nitrógeno, forman un anillo no aromático y el átomo de nitrógeno no porta ningún doble enlace.

Se debería observar además en todas las realizaciones pertinentes que en la definición de **R^1**, tal sustituyente no está presente cuando **R^2**, y **R^3**, junto con el átomo **X**, es decir nitrógeno, forman un anillo aromático.

La única restricción es que el líquido iónico no se debe eluir durante el procedimiento de separación.

La presente invención también se refiere a una composición para su uso en cromatografía que comprende un sustrato impregnado con un líquido iónico de fórmula (III) o (IV);



(III) (IV)

en las que

cada **anillo** que comprende el átomo de nitrógeno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en piridinio, pirazinio, pirrolio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, triazolio, indolio, tetrazolio, pirimidinio, piridazinio, piperazinio, y piperidinio; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12};

L^1 es alquileno C_{1-12}; preferentemente alquileno C_{1-6}; más preferentemente alquileno C_{1-2};

L^2 es alquileno C_{1-12}; preferentemente alquileno C_{1-6}; más preferentemente alquileno C_{1-2};

L^3 es un enlace sencillo o alquileno C_{1-12}; en el que un carbono del alquileno C_{1-12} está opcionalmente reemplazado con uno o más heteroátomos; preferentemente **L^3** es un enlace sencillo o alquileno C_{1-12};

Y^1 es arilo C_{6-12} sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

Y^2 es arilo C_{6-12} sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

A es $[PF_6]$, $[AsF_6]$, $[SbF_6]$, $[N(SO_2CF_3)_2]$, $[BF_4]$, $[CF_3SO_3]$, $[CF_3CO_2]$, $[CH_3CO_2]$, $[CF_3SO_2]$, $[NO_2]$, $[NO_3]$, $[ClO_4]$, [Cl], [Br], [I], [HO-CO-O]; y $[AlR^{10}_{4-n}R^{11}_n]$;

R^{10} es Cl, Br, F o I o alquilo C_{1-12};

R^{11} es F, Cl, Br, o I;

n es un número entero de 0 a 4;

arilo C_{6-12} como grupo o parte de un grupo es fenilo, naftilo, indanilo, o 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados entre halo, alquilo C_{1-6}, polihaloalquilo C_{1-6}, hidroxi, alcoxi C_{1-6}, polihaloalcoxi C_{1-6}, alcoxi C_{1-6}alquilo C_{1-6}, carboxilo, alquil C_{1-6}carbonilo, alcoxi C_{1-6}carbonilo, ciano, nitro, amino, mono o dialquil C_{1-6}amino, aminocarbonilo, mono o dialquil C_{1-6}aminocarbonilo, azido, mercapto;

Los grupos usados en las definiciones de las variables incluyen todos los posibles isómeros a menos que se indique otra cosa. Por ejemplo piridilo incluye 2-piridilo, 3-piridilo y 4-piridilo; pentilo incluye 1-pentilo, 2-pentilo y 3-pentilo.

Un ejemplo no limitante de líquidos iónicos adecuados de fórmula (I) o (II) se puede seleccionar entre nitrato de etilamonio, nitrato de n-propilamonio, tiocianato de butilamonio, cloruro de tetra-n-heptilamonio, 2-hidroxi-4-morfolinopropanosulfonato de tetra-n-butilamonio, bis(trifluorometilsulfonil)amida de 1-butil-3-etilimidazolio, perfluorobutanosulfonato de 1-butil-3-etil-imidazolio, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, bis(trifluorometilsulfonil)amida de 1-iso-butil-3-metilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-n-decil-3-metilimidazolio, trifluorometanosulfonato de 1,3-dietilimidazolio, bis(trifluorometilsulfonil)amida de 1,3-dimetilimidazolio, trifluoroacetato de 1-etil-3-metilimidazolio, hexafluorofosfato de 1-n-hexil-3-metilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-n-octil-3-metilimidazolio.

Se pueden encontrar otros ejemplos de líquidos iónicos adecuados en los documentos de Patente US5.994.602 o WO96/18459 o WO01/81353. Estos desvelan diversos procedimientos para preparar líquidos iónicos y diversas aplicaciones.

En una realización preferente, la fase estacionaria está impregnada con un líquido iónico de fórmula (I), (II), (III) o (IV) en las que

X es N, P, o Al;

R^1, **R^2**, **y R^3** son cada uno independientemente un grupo seleccionado entre alquilo C_{1-10} o arilo C_{6-12}; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre halo, alquilo C_{1-6}, alcoxi C_{1-6}, ciano, polihaloalcoxi C_{1-6}, cicloalquilo C_{3-7}, arilo C_{6-12}, oxo, y Het;

o **X** es N, **R^1** es hidrógeno o no está presente, y **R^2**, **y R^3**, junto con el átomo **X** al que están unidos, forman un anillo seleccionado entre piridinio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, triazolio, pirrolio, indolio, tetrazolio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, piperazinio, pirrolidinio, morfolinio, y piperidinio;

cada **anillo** que comprende el átomo de nitrógeno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en piridinio, pirazinio, pirrolio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, triazolio, indolio, tetrazolio, pirimidinio, piridazinio, piperazinio, y piperidinio; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-6} y alcoxi C_{1-6};

L es alquileno C_{1-6}, cicloalquileno C_{3-7}, arileno C_{6-12}; conteniendo opcionalmente cada alquileno C_{1-6}, cicloalquileno C_{3-7}, y arileno C_{6-12}, de 1 a 4 heteroátomos seleccionados cada uno independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre; y estando cada alquileno C_{1-6}, cicloalquileno C_{3-7}, y arileno C_{6-12}, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre alquilo C_{1-6} y oxo;

L^1 es alquileno C_{1-6};

L^2 es alquileno C_{1-6};

L^3 es un enlace sencillo o alquileno C_{1-6}; en el que un carbono del alquileno C_{1-6} está opcionalmente reemplazado con uno o más heteroátomos;

Y es hidrógeno, halo, o un grupo seleccionado entre alquilo C_{1-10}, arilo C_{6-12}, $-OR^4$, $-COOR^4$, $-CONR^{5a}R^{5b}$, $-NR^{5a}R^{5b}$, $-SR^6$, $-SO_2R^7$, $-SiR^8_3$, $-OP(O)(OH)_2$, epoxi, o Het; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre halo, OH, $-OR^4$, $-COR^4$, alquilo C_{1-6}; arilo C_{6-12}, alcoxi C_{1-6}, y oxo;

Y^1 es arilo C_{6-10} sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

Y^2 es arilo C_{6-10} sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

Z^- es un carboxilato ($-CO_2^-$), un sulfonato ($-SO_3^-$), un sulfinato ($-SO_2^-$), un anión basado en fósforo (tal como fosfonato, fosfito, fosfato y similares), un éster de monosulfato ($-OSO_3^-$), o un sulfonamidato ($-NHSO_2^-$);

A^- es $[Br^-]$, $[PF_6^-]$, $[AsF_6^-]$, $[SbF_6^-]$, $[N(SO_2CF_3)_2^-]$, $[BF_4^-]$, $[CF_3SO_3^-]$, $[CF_3CO_2^-]$, $[CH_3CO_2^-]$, $[CF_3SO_2^-]$, $[NO_2^-]$, $[NO_3^-]$, $[ClO_4^-]$, $[Cl^-]$, $[I^-]$, [HO-CO-O-]; o $[AlR^{10}_{4-n}R^{11}_n]$;

R^4 es hidrógeno; o un grupo seleccionado entre alquilo C_{1-6}; arilo C_{6-12}; Het; y cicloalquilo C_{3-7}; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre alquilo C_{1-6}; cicloalquilo C_{3-7}, arilo C_{6-12}, halo, alcoxi C_{1-6}, oxo, y Het;

R^{5a} y **R^{5b}** se seleccionan, cada uno independientemente, entre hidrógeno, alquilo C_{1-6}, y aril C_{6-12}alquilo C_{1-6};

R^6 es hidrógeno, alquilo C_{1-6}, arilo C_{6-12}, cicloalquilo C_{3-7}, o $-C(O)R^9$;

R^7 es hidrógeno, alquilo C_{1-6} o cicloalquilo C_{3-7};

R^8 es hidrógeno, alquilo C_{1-6} opcionalmente sustituido con halo, alcoxi C_{1-6}, cicloalquilo C_{3-7}, o arilo C_{6-12}; cicloalquilo C_{3-7}; u $-OR^4$;

R^9 es alquilo C_{1-12};

R^{10} es Cl, Br, F, I, o alquilo C_{1-12};

R^{11} es F, Cl, Br, o I;

n es un número entero de 0 a 4;

arilo C_{6-12} como grupo o parte de un grupo es fenilo, naftilo, indanilo, o 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados entre halo, alquilo

C_{1-6}, polihaloalquilo C_{1-6}, hidroxi, alcoxi C_{1-6}, polihaloalcoxi C_{1-6}, alcoxi C_{1-6}alquilo C_{1-6}, carboxilo, alquil C_{1-6}carbonilo, alcoxi C_{1-6}carbonilo, ciano, nitro, amino, mono o dialquil C_{1-6}amino, aminocarbonilo, mono o dialquil C_{1-6}aminocarbonilo, azido, y mercapto;

Het como grupo o parte de un grupo es un anillo heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o completamente insaturado de 5 o 6 miembros que contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados cada uno independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre, estando dicho anillo heterocíclico opcionalmente condensado con un anillo de benceno, y en la que el grupo Het en su conjunto puede estar opcionalmente sustituido con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, alquilo C_{1-6}, polihaloalquilo C_{1-6}, hidroxi, alcoxi C_{1-6}, polihaloalcoxi C_{1-6}, alcoxi C_{1-6}alquilo C_{1-6}, carboxilo, alquil C_{1-6}carbonilo, alcoxi C_{1-6}carbonilo, ciano, nitro, amino, mono o dialquil C_{1-6}amino, aminocarbonilo, y mono o dialquil C_{1-6}aminocarbonilo.

En una realización preferente, la fase estacionaria está impregnada con un líquido iónico de fórmula (I), (II) o (III) o (IV), en las que

X es N, $\mathbf{R^1}$ es hidrógeno o no está presente, y $\mathbf{R^2}$, y $\mathbf{R^3}$, junto con el átomo **X** al que están unidos, forman un anillo seleccionado entre piridinio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, triazolio, pirrolio, indolio, tetrazolio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, piperazinio, y piperidinio; cada uno opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12};

cada **anillo** que comprende el átomo de nitrógeno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en piridinio, imidazolio, pirazinio, pirrolio, pirazolio, tiazolio, triazolio, indolio, tetrazolio, pirimidinio, piridazinio, piperazinio, y piperidinio; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12}, estando preferentemente cada grupo opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-6} y alcoxi C_{1-6};

$\mathbf{L^1}$ es alquileno C_{1-6};

$\mathbf{L^2}$ es alquileno C_{1-6};

$\mathbf{L^3}$ es un enlace sencillo, o alquileno C_{1-6}; en el que un carbono del alquileno C_{1-6} esta opcionalmente reemplazado con uno o dos heteroátomos;

$\mathbf{Y^1}$ es fenilo sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

$\mathbf{Y^2}$ es fenilo sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

L es alquileno C_{1-12}; o arileno C_{6-12}; preferentemente alquileno C_{1-6}; más preferentemente alquileno C_{1-2};

Y es hidrógeno, halo, o un grupo seleccionado entre alquilo C_{1-10}, arilo C_{6-12}, $-OR^4$, $-COOR^4$, $-CONR^{5a}R^{5b}$, $-NR^{5a}R^{5b}$, $-SR^6$, $-SO_2R^7$, $-SiR^8_3$, $-OP(O)(OH)_2$, epoxi, y Het; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre halo, OH, $-OR^4$, $-COR^4$, alquilo C_{1-6}; arilo C_{6-12}, alcoxi C_{1-6}, oxo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6}; preferentemente **Y** es arilo C_{6-12} opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes halo tales como cloro o bromo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6}; más preferentemente **Y** es arilo C_{6-12} sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

A es [Br], [Cl], $[PF_6]$, $[AsF_6]$, $[SbF_6]$, $[N(SO_2CF_3)_2]$, $[BF_4]$, $[CF_3SO_3]$, $[CH_3CO_2]$, $[CF_3SO_2]$, $[NO_2]$, $[NO_3]$, $[ClO_4]$, [I], o $[AlR^{10}_{4-n}R^{11}_n]$; preferentemente [Br] o [Cl];

$\mathbf{Z^-}$ es $-CO_2$, $-SO_3$, $-SO_2$, $-PO_2$, $-PO_3$, $-OSO_3$, o $-NHSO_2$.

En una realización preferente, la fase estacionaria está impregnada con un líquido iónico de fórmula (III) o (IV), preferentemente (III), en las que

cada **anillo** que comprende el átomo de nitrógeno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en piridinio, pirazinio, pirrolio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, triazolio, indolio, tetrazolio, pirimidinio, piridazinio, piperazinio, y piperidinio, estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12}; preferentemente cada anillo que comprende el átomo de nitrógeno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en piridinio, pirazinio, pirrolio, imidazolio, pirazolio, pirimidinio, piridazinio, piperazinio, y piperidinio, estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12}, preferentemente sustituido opcionalmente con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-6} y alcoxi C_{1-6}; más preferentemente cada anillo que comprende el átomo de nitrógeno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en piridinio, pirazinio, pirrolio, imidazolio, pirazolio, pirimidinio, y piridazinio, estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12},

preferentemente sustituido opcionalmente con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-6} y alcoxi C_{1-6}; incluso más preferentemente cada anillo que comprende el átomo de nitrógeno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en piridinio, pirazinio, pirrolio, imidazolio, y pirazolio, estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12}, preferentemente sustituido opcionalmente con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-6} y alcoxi C_{1-6}; también preferentemente cada anillo que comprende el átomo de nitrógeno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en piridinio, pirazinio, pirrolio, y imidazolio, estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12}, preferentemente sustituido opcionalmente con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-6} y alcoxi C_{1-6}; también preferentemente cada anillo que comprende el átomo de nitrógeno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en piridinio, imidazolio, pirazinio, y pirrolio, estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12}, preferentemente sustituido opcionalmente con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-6} y alcoxi C_{1-6}; lo más preferentemente cada anillo que comprende el átomo de nitrógeno es piridinio, o imidazolio, estando cada uno opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12}, preferentemente sustituido opcionalmente con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-6} y alcoxi C_{1-6}; preferentemente sustituido opcionalmente con uno, dos, o tres sustituyentes alquilo C_{1-6};

L^1 es alquileno C_{1-12}; preferentemente **L^1** es alquileno C_{1-6}; más preferentemente **L^1** es alquileno C_{1-3}; también preferentemente **L^1** es alquileno C_{1-2};

L^2 es alquileno C_{1-12}; preferentemente **L^2** es alquileno C_{1-6}; más preferentemente **L^2** es alquileno C_{1-3}; también preferentemente **L^2** es alquileno C_{1-2};

L^3 es un enlace sencillo o alquileno C_{1-12}; en el que un carbono del alquileno C_{1-12} está opcionalmente reemplazado con uno o más heteroátomos; preferentemente **L^3** es un enlace sencillo o alquileno C_{1-6}; en el que un carbono del alquileno C_{1-6} está opcionalmente reemplazado con uno o dos heteroátomos seleccionados entre O, N o S; preferentemente **L^3** es un enlace sencillo o alquileno C_{1-3}; en el que un carbono del alquileno C_{1-3} está opcionalmente reemplazado con un heteroátomo seleccionado entre O, N o S; preferentemente **L^3** es un enlace sencillo o alquileno C_{1-2};

Y^1 es arilo C_{6-12} sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6}; preferentemente **Y^1** es arilo C_{6-10} sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6}; preferentemente **Y^1** es fenilo sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6}; preferentemente **Y^1** es fenilo sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes halo; más preferentemente **Y^1** es fenilo sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados independientemente entre flúor, cloro o bromo; más preferentemente **Y^1** es fenilo sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados independientemente entre flúor, o cloro; más preferentemente **Y^1** es fenilo sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes cloro;

Y^2 es arilo C_{6-12} sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6}; preferentemente **Y^2** es arilo C_{6-10} sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6}; preferentemente **Y^2** es fenilo sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6}; preferentemente **Y^2** es fenilo sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes halo; más preferentemente **Y^2** es fenilo sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados independientemente entre flúor, cloro o bromo; más preferentemente **Y^2** es fenilo sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados independientemente entre flúor, o cloro; más preferentemente **Y^2** es fenilo sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes cloro;

A se selecciona entre el grupo que consiste en [Br], [Cl], [PF_6], [AsF_6], [SbF_6], [$N(SO_2CF_3)_2$], [BF_4], [CF_3SO_3], [CH_3CO_2], [CF_3SO_2], [NO_2], [NO_3], [ClO_4], e [I], preferentemente **A** se selecciona entre el grupo que consiste en [Br], [Cl], [PF_6], [AsF_6], [SbF_6], [BF_4], [CF_3SO_3], [CH_3CO_2], [CF_3SO_2], e [I]; preferentemente **A** se selecciona entre el grupo que consiste en [Br], [PF_6], [BF_4], [Cl], [CF_3SO_3], e [I]; preferentemente **A** se selecciona entre el grupo que consiste en [Br], [PF_6], [BF_4].

Preferentemente, el líquido iónico es un compuesto de fórmula (III) o (IV) como se han representado anteriormente, preferentemente de fórmula (III), en las que

cada **anillo** que comprende el átomo de nitrógeno se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en piridinio, imidazolio, pirazinio, pirrolio, pirazolio, tiazolio, triazolio, indolio, tetrazolio, pirimidinio, piridazinio, piperazinio, y piperidinio; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12}, estando preferentemente cada grupo opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-6} y alcoxi C_{1-6};

L^1 es alquileno C_{1-6};

L^2 es alquileno C_{1-6};

L^3 es un enlace sencillo, o alquileno C_{1-6}; en el que un carbono del alquileno C_{1-6} está opcionalmente reemplazado con uno o dos heteroátomos;

Y^1 es fenilo sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

Y^2 es fenilo sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

A se selecciona entre el grupo que consiste en [Br], [Cl], [PF_6], [AsF_6], [SbF_6], [$N(SO_2CF_3)_2$], [BF_4], [CF_3SO_3], [CH_3CO_2], [CF_3SO_2], [NO_2], [NO_3], [ClO_4], e [I].

Preferentemente, el líquido iónico usado para impregnar el sustrato es un compuesto de fórmula (III) o (IV), preferentemente (III), en las que

cada **anillo** que comprende el átomo de nitrógeno se selecciona independientemente entre piridinio, imidazolio; pirazinio, y pirrolio, estando cada uno opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-6} y alcoxi C_{1-6}, preferentemente cada uno opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-4} y alcoxi C_{1-4};

L^1 es alquileno C_{1-2};

L^2 es alquileno C_{1-2};

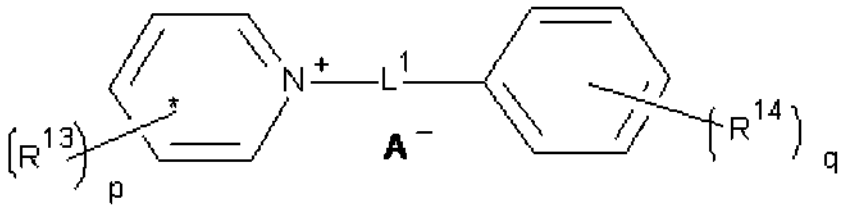
L^3 es un enlace sencillo, o alquileno C_{1-2};

Y^1 es fenilo sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6}; preferentemente halo;

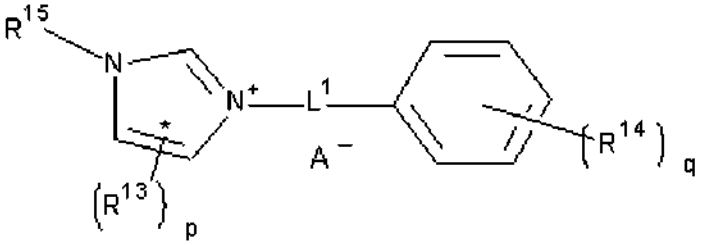
Y^2 es fenilo sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6}; preferentemente halo;

A se selecciona entre el grupo que consiste en [Br], [Cl], [PF_6], [AsF_6], [SbF_6], [$N(SO_2CF_3)_2$], [BF_4], [CF_3SO_3], [CH_3CO_2], [CF_3SO_2], [NO_2], [NO_3], [ClO_4], e [I]; preferentemente **A** se selecciona entre el grupo que consiste en [Br], [PF_6], [BF_4], [Cl], [$N(SO_2CF_3)_2$], [CF_3SO_3], [CH_3CO_2], [CF_3SO_2], [NO_2], [NO_3] [ClO_4], e [I].

Preferentemente, el líquido iónico usado es un compuesto de fórmula (Ia), o (Ib),



(Ia)



(Ib)

en las que

A se selecciona entre el grupo que consiste en [Br], [Cl], [PF_6], [AsF_6], [SbF_6], [$N(SO_2CF_3)_2$], [BF_4], [CF_3SO_3], [CH_3CO_2], [CF_3SO_2], [NO_2], [NO_3], [ClO_4], [I], y [$AlR^{10}_{4-n}R^{11}_n$]; y

R^{10} es halo o alquilo C_{1-12}; preferentemente halo o alquilo C_{1-6};

R^{11} es halo; y

n es un número entero seleccionado entre 0, 1, 2, 3 o 4;

L^1 es alquileno C_{1-6}; preferentemente **L^1** es alquileno C_{1-4}; preferentemente **L^1** es alquileno C_{1-2}; preferentemente $-CH_2-$;

cada **R^{13}** se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C_{1-6} y alcoxi C_{1-6};

cada **R^{14}** se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

R^{15} se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-6} o hidrógeno; preferentemente alquilo C_{1-6};

p es un número entero seleccionado entre 1, 2 o 3; y

q es un número entero seleccionado entre 1, 2 o 3.

En una realización más, el líquido iónico es un compuesto de fórmula (Ia), o (Ib), como se han representado anteriormente, en las que

A se selecciona entre el grupo que consiste en [Br], [Cl], [PF_6], [AsF_6], [SbF_6], [BF_4], [CH_3CO_2], [CF_3SO_2], [NO_2], [NO_3], [ClO_4], [I]; y

L^1 es alquileno C_{1-6}; preferentemente **L^1** es alquileno C_{1-4}; más preferentemente **L^1** es alquileno C_{1-2}; preferentemente $-CH_2-$;

cada **R^{13}** se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C_{1-6} y alcoxi C_{1-6};

cada **R^{14}** se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

R^{15} se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-6} o hidrógeno; preferentemente alquilo C_{1-6};

p es un número entero seleccionado entre 1, 2 o 3; y

q es un número entero seleccionado entre 1, 2 o 3.

En una realización más, el líquido iónico es un compuesto de fórmula (Ia), o (Ib), como se han representado anteriormente, en las que

A se selecciona entre el grupo que consiste en [Br], [Cl], [PF_6], [AsF_6], [SbF_6], [BF_4], [CH_3CO_2], [CF_3SO_2], [NO_2], [NO_3], [ClO_4], [I];

L^1 es alquileno C_{1-4}; preferentemente alquileno C_{1-2}; preferentemente $-CH_2-$;

cada **R^{13}** se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C_{1-4} y alcoxi C_{1-4}; preferentemente hidrógeno

cada **R^{14}** se selecciona independientemente entre cloro, flúor, y bromo, preferentemente cloro o flúor,

R^{15} se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-4} o hidrógeno;

p es 1, 2 o 3, y

q es 1, 2 o 3.

En una realización más, el líquido iónico es un compuesto de fórmula (Ia), o (Ib), como se han representado anteriormente, en las que

A se selecciona entre el grupo que consiste en [Br], [Cl], [PF_6], [BF_4], [CH_3CO_2], [CF_3SO_2], [I]; y

L^1 es alquileno C_{1-4}; más preferentemente **L^1** es alquileno C_{1-2}; preferentemente $-CH_2-$;

cada **R^{13}** se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C_{1-6} y alcoxi C_{1-6};

cada **R^{14}** se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

R^{15} se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-6} o hidrógeno; preferentemente alquilo C_{1-6};

p es un número entero seleccionado entre 1, 2 o 3; y

q es un número entero seleccionado entre 1, 2 o 3.

En una realización más, el líquido iónico es un compuesto de fórmula (Ia), o (Ib), como se han representado anteriormente, en las que

A se selecciona entre el grupo que consiste en [Br], [Cl], [PF_6], y [BF_4]; y

L^1 es alquileno C_{1-4}; más preferentemente **L^1** es alquileno C_{1-2}; preferentemente $-CH_2-$;

cada **R^{13}** se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C_{1-6} y alcoxi C_{1-6};

cada **R^{14}** se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};

R^{15} se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-6} o hidrógeno; preferentemente alquilo C_{1-6};

p es un número entero seleccionado entre 1, 2 o 3; y

q es un número entero seleccionado entre 1, 2 o 3.

En una realización más, el líquido iónico es un compuesto de fórmula (Ia), o (Ib), como se han representado anteriormente, en las que

A es [Br], [PF_6], [BF_4];

L^1 es alquileno C_{1-2}; preferentemente $-CH_2-$;

cada **R^{13}** se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C_{1-4} y alcoxi C_{1-4}; preferentemente hidrógeno;

cada **R^{14}** se selecciona independientemente entre cloro, flúor, y bromo, preferentemente cloro o, bromo,

R^{15} se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-4} o hidrógeno; preferentemente alquilo C_{1-2};

p es 1, 2 o 3, y

q es 1, 2 o 3.

En una realización más, el líquido iónico es un compuesto de fórmula (Ia), o (Ib) como se han representado anteriormente, en las que

A es [Br], [PF_6], o [BF_4],

L^1 es alquileno C_{1-2}; preferentemente $-CH_2-$;

cada **R^{13}** es hidrógeno, o alquilo C_{1-4};

cada **R^{14}** se selecciona independientemente entre cloro o bromo, y

R^{15} se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-2} o hidrógeno;

p es 1, 2 o 3, y

q es 1, 2 o 3.

En una realización más, el líquido iónico es un compuesto de fórmula (Ia), o (Ib) como se han representado anteriormente, en las que

A es [Br], [PF_6], [BF_4];,

L^1 es alquileno C_{1-2}; preferentemente $-CH_2-$;

cada **R^{13}** es hidrógeno, o alquilo C_{1-4}; preferentemente hidrógeno;

cada **R^{14}** se selecciona independientemente entre cloro, y bromo,

R^{15} se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-2} o hidrógeno; preferentemente alquilo C_{1-2};

p es 1 o 2, y

q es 1, 2 o 3.

En una realización más, el líquido iónico es un compuesto de fórmula (Ia), o (Ib) como se han representado anteriormente, en las que

A es [Br], [PF_6], [BF_4];,

L^1 es alquileno C_{1-2}; preferentemente -CH_2-;

cada **R^{13}** es hidrógeno,

cada **R^{14}** se selecciona independientemente entre cloro, y bromo,

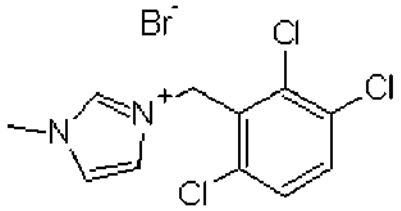
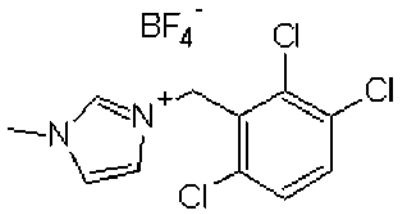
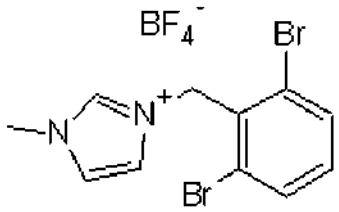
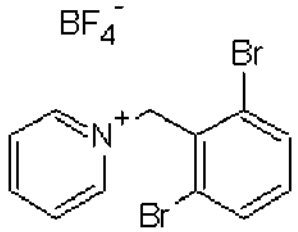
R^{15} se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-2} o hidrógeno; preferentemente alquilo C_{1-2};

p es 1, y

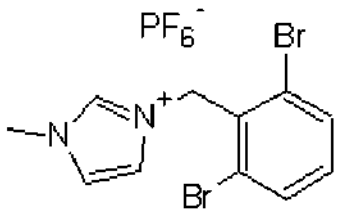
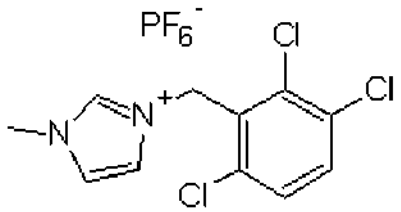
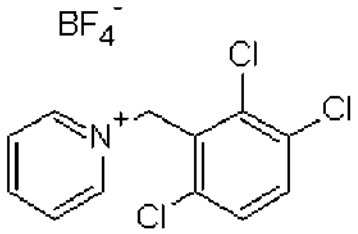
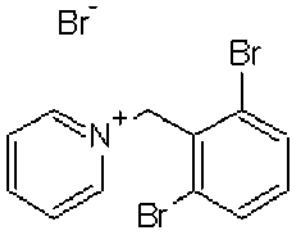
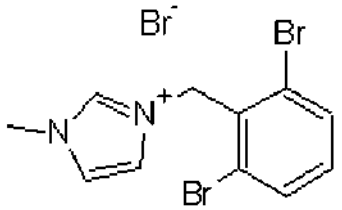
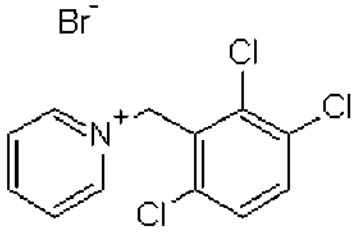
q es 2 o 3.

Preferentemente, el líquido iónico usado es un compuesto que se enumera en la Tabla 1.

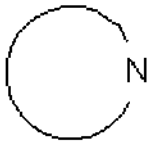
Tabla 1

Líquido iónico	**Estructura**
1	
2	
3	
4	

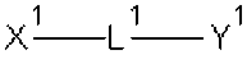
(continuación)

Líquido iónico	Estructura
5	
6	
7	
8	
9	
10	

El compuesto de líquido iónico de fórmula (III) o (IV) se puede preparar poniendo en contacto un compuesto de fórmula (Ig) con un compuesto de fórmula (Ih) formando de ese modo el compuesto de fórmula (III)



(Ig)



(Ih)

en las que X^1 es halo, y el anillo que contiene nitrógeno se selecciona entre el grupo que consiste en piridina, imidazol, pirazina, pirrol, pirazol, tiazol, triazol, indol, tetrazol, pirimidina, piridazina, piperazina, y piperidina; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12}; y L^1, e Y^1 son como se definen en una cualquiera de las realizaciones presentadas en el presente documento.

La etapa de puesta en contacto se puede realizar a temperatura ambiente en un disolvente adecuado tal como acetato de etilo.

Una vez se ha preparado el compuesto de fórmula (III), se pueden sustituir entre sí con diferentes contraiones A, poniendo en contacto del compuesto de fórmula (III) con la sal deseada de dicho contraion.

La impregnación de la fase estacionaria plana con un líquido iónico de fórmula (I), (II), (III), (IV); (Ia), o (Ib), se puede realizar por simple vertido o pulverización del líquido iónico puro o en solución sobre la fase estacionaria plana, y opcionalmente dejando que la fase estacionaria se seque. Alternativamente, la impregnación se puede realizar mediante anclaje covalente de aniones no coordinantes sobre soportes minerales para preparar líquidos iónicos soportados como se describe en el documento de Patente US2011/0178258.

En una realización de la presente invención, el sustrato comprende resina de fase normal e inversa basada en sílice opcionalmente derivatizada con grupos alquilo o grupos aromáticos, preferentemente gel de sílice 60F254.

Una realización de la presente invención se refiere al uso de una composición de acuerdo con la presente invención como fase estacionaria en cromatografía.

Una realización de la presente invención se refiere a un procedimiento para realizar cromatografía plana caracterizado por que la fase estacionaria plana es una composición de acuerdo con la presente invención.

Una realización de la presente invención se refiere a un procedimiento para realizar cromatografía plana caracterizado por que la fase estacionaria plana es una composición de acuerdo con la presente invención, en un procedimiento para analizar, separar, o caracterizar compuestos químicos, preferentemente polímeros seleccionados entre poliolefinas, poliamidas, policarbonatos, poli(ácido hidroxicarboxílico) tal como ácido poliláctico, poliestirenos, poliésteres, tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(acrilato de metilo) (PMA), polímeros de vinilo, proteínas, y polisacáridos; o las mezclas de los mismos.

En una realización preferente, la presente invención también se refiere a un procedimiento para realizar cromatografía plana caracterizado por que la fase estacionaria plana está impregnada con un líquido iónico de fórmula (I), (II), (III), (IV), (Ia), o (Ib), en las que $\mathbf{R^1}$, $\mathbf{R^2}$, $\mathbf{R^3}$, **X**, **L**, $\mathbf{L^1}$, $\mathbf{L^2}$, $\mathbf{L^3}$, **Y**, $\mathbf{Y^1}$, $\mathbf{Y^2}$, **Z**, **A**, $\mathbf{R^{13}}$, $\mathbf{R^{14}}$, $\mathbf{R^{15}}$, **p**, **c**, y cada **anillo** tienen el mismo significado que el que se ha definido anteriormente en el presente documento.

En una realización preferente, la presente invención también se refiere a un procedimiento para realizar cromatografía plana caracterizado por que la fase estacionaria plana está impregnada con un líquido iónico de fórmula (I), (II), (III), (IV), (Ia), o (Ib), en un procedimiento para analizar, separar, o caracterizar compuestos químicos, preferentemente polímeros seleccionados entre poliolefinas, poliamidas, policarbonato, poli(ácido hidroxicarboxílico) tal como ácido poliláctico, poliestirenos, poliésteres, tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(acrilato de metilo) (PMA), polímeros de vinilo, proteínas, y polisacáridos; o las mezclas de los mismos.

Los polímeros que se van a analizar, separar y/o caracterizar en la presente invención se pueden producir mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica. Por lo tanto, los expertos en la materia conocen bien su producción y no es necesario que se describa adicionalmente. Preferentemente, los polímeros se seleccionan entre el grupo que comprende poliolefinas, poliamidas, policarbonatos, poli(ácido hidroxicarboxílico), poliestirenos, poliésteres, tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(acrilato de metilo) (PMA), polímeros de vinilo, proteínas, y polisacáridos, o las mezclas de los mismos.

Los compuestos químicos, preferentemente los polímeros, están presentes en una muestra. La muestra puede ser de origen natural o sintético. Se puede proporcionar en forma de una muestra líquida, en la que los analitos están presentes por lo general en un disolvente o mezcla de disolventes. La muestra puede comprender cualquier sólido deseado adicional, constituyentes emulsionadas o disueltos, que, sin embargo, no interferirían ni con la separación plana ni con la tinción opcional posterior de los analitos con fines de visualización.

Las muestras sólidas se recogen generalmente en primer lugar en uno de los disolventes que se mencionan posteriormente con el fin de que se puedan aplicar a la placa de cromatografía. En el caso de muestras concentradas, puede ser necesario diluirlas en primer lugar. Los expertos en la materia en el área de la cromatografía plana conocen la cantidad de muestra y la concentración de la muestra que se puede o debe usar, dependiendo del tipo de placa empleada y del problema de separación en particular, con el fin de obtener bandas que se puedan evaluar de la mejor manera posible.

Los polímeros que se van a analizar, separar y/o caracterizar en la presente invención se pueden producir mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica. Por lo tanto, los expertos en la materia conocen bien su producción y no es necesario que se describa adicionalmente. Preferentemente, los polímeros se seleccionan entre el grupo que comprende poliolefinas, poliamidas, policarbonatos, poli(ácido hidroxicarboxílico), poliestirenos, poliésteres, tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(acrilato de metilo) (PMA), polímeros de vinilo, proteínas, y polisacáridos, o las mezclas de los mismos.

En una realización preferente, el procedimiento es particularmente útil para la separación y/o caracterización de poliolefinas. Las poliolefinas que se van a analizar, separar, y/o caracterizar en la presente invención pueden ser cualquier homopolímero de olefina o cualquier copolímero de una olefina y uno o más comonómeros. Las poliolefinas pueden ser atácticas, sindiotácticas e isotácticas. La olefina puede ser, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno o 1-octeno, pero también cicloolefinas tales como, por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno o norborneno. El comonómero puede ser diferente de la olefina y seleccionarse de modo que sea adecuado para la copolimerización con la olefina. El comonómero puede ser una olefina como se ha definido anteriormente. Otros ejemplos de comonómeros adecuados son acetato de vinilo (H_3C-C(=O)O-CH=CH_2) o alcohol vinílico ("HOCH=CH_2"), acrilato, metacrilato o estireno. Ejemplos de copolímeros de olefina que se pueden analizar, separar, o caracterizar en la presente invención son copolímeros aleatorios de propileno y etileno, copolímeros aleatorios de propileno y 1-buteno, copolímeros heterofásicos de propileno y etileno, copolímeros de etileno-buteno, copolímeros de etileno-hexeno, copolímeros de etileno-octeno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), y copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH).

Las poliolefinas más preferentes que se van a analizar, separar, o caracterizar en la presente invención son homopolímeros de olefina y copolímeros de una olefina y opcionalmente uno o más comonómeros, en los que dicha olefina y dichos uno o más comonómeros son diferentes. Preferentemente, dicha olefina es etileno o propileno. El término "comonómero" se refiere a comonómeros de olefina que son adecuados para polimerizarse con monómeros de olefina, preferentemente monómeros de etileno o propileno. Los comonómeros pueden comprender, pero no se limitan a, alfa-olefinas C_2-C_{20} alifáticas. Ejemplos de alfa-olefinas C_2-C_{20} alifáticas adecuadas incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. Son poliolefinas preferentes para su uso en la presente invención polímeros de propileno y etileno. Como se usa en el presente documento, la expresión "polímeros de propileno" y el término "polipropileno" así como la expresión "polímeros de etileno" y el término "polietileno" se usan de forma intercambiable. Preferentemente, la poliolefinas se selecciona entre homo y copolímeros de polietileno y polipropileno.

En algunas realizaciones, el procedimiento es particularmente útil para la separación y/o caracterización de poliamidas. Las poliamidas se caracterizan porque la cadena del polímero comprende grupos amida (-NHC(=O)-). Las poliamidas que se van a analizar, separar, o caracterizar en la presente invención tienen preferentemente una de las siguientes estructuras químicas:
$[-NH-(CH_2)_n-C(=O)-]_x$, o $[-NH-(CH_2)_m-NH-C(=O)-(CH_2)_n-C(=O)-]_x$
en las que m y n se pueden elegir independientemente entre sí y ser un número entero de 1 a 20.

Ejemplos específicos de poliamidas adecuadas son las poliamidas 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 46, 66, 610, 612, y 613.

Los poliestirenos que se van a analizar, separar, o caracterizar en la presente invención pueden ser cualquier homopolímero o copolímero de estireno. Pueden ser atácticos, sindiotácticos e isotácticos. Los copolímeros de estireno comprenden uno o más comonómeros adecuados, es decir, compuestos polimerizables diferentes del estireno. Son ejemplos de comonómeros adecuados butadieno, acrilonitrilo, ácido acrílico o ácido metacrílico y los ésteres correspondientes. Ejemplos de copolímeros de estireno que se pueden analizar, separar, o caracterizar en la presente invención son copolímeros de butadieno-estireno, que también se denominan poliestireno de alto impacto (HIPS), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN).

Poliésteres que se pueden analizar, separar, o caracterizar en la presente invención son preferentemente los que tienen la siguiente estructura química $[-C(=O)-C_6H_4-C(=O)O-(CH_2-CH_2)_n-O-]_x$ en la que n es un número entero de 1 a 10, siendo los valores preferentes 1 o 2.

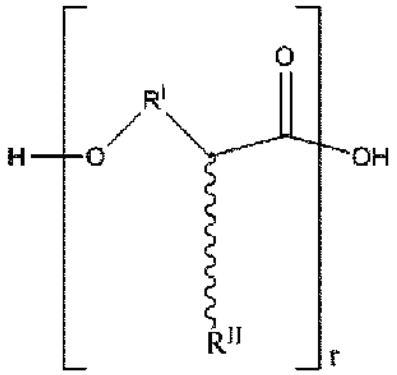
Ejemplos específicos de poliésteres adecuados son tereftalato de polietileno (PET) y tereftalato de polibutileno (PBT).

Además, son poliésteres preferentes los poli(ácidos hidroxicarboxílicos) como se describe a continuación.

Los poli(ácidos hidroxicarboxílicos) que se van a analizar, separar, o caracterizar en la presente invención pueden ser cualquier polímero en el que los monómeros comprendan al menos un grupo hidroxilo y al menos el grupo

carboxilo. El monómero de ácido hidroxicarboxílico se obtiene preferentemente a partir de recursos renovables tales como maíz y arroz u otras plantas que producen azúcares o almidón. La expresión "poli(ácido hidroxicarboxílico)" incluye homo y copolímeros en el presente documento.

El poli(ácido hidroxicarboxílico) se puede representar como en la Fórmula V:



R

Fórmula V

en la que R" es hidrógeno o un alquilo ramificado o lineal que comprende de 1 a 12 átomos de carbono; R^1 es opcional y puede ser una cadena de alquileno ramificado, cíclico o lineal que comprende de 1 a 12 átomos de carbono; y "r" representa el número de unidades de repetición de R y es cualquier número entero de 30 a 15000.

La unidad de repetición monomérica no se limita de forma particular, siempre que sea alifática y tenga un resto hidroxilo y un resto carboxilo. Ejemplos de monómeros posibles incluyen ácido láctico, ácido glicólico, ácido 3-hidroxibutírico, ácido 4-hidroxibutírico, ácido 4-hidroxivalérico, ácido 5-hidroxivalérico, ácido 6-hidroxicaproico y similares.

La unidad de repetición monomérica también puede derivar de un monómeros cíclico o dímeros cíclico del respectivo ácido hidroxicarboxílico alifático. Ejemplos de estos incluyen lactida, glicolida, β-propiolactona, β-butirolactona, γ-butirolactona, γ-valerolactona, 5-valerolactona, ε-caprolactona y similares.

En el caso de átomos de carbono asimétricos en la unidad de ácido hidroxicarboxílico, pueden estar presentes cada una de las formas D y L así como mezclas de ambas. También pueden estar presentes mezclas racémicas. La expresión "poli(ácido hidroxicarboxílico)" también incluye mezclas de más de un poli(ácido hidroxicarboxílico). El poli(ácido hidroxicarboxílico) puede comprender opcionalmente uno o más comonómeros. El comonómero puede ser un segundo ácido hidroxicarboxílico diferente como se ha definido anteriormente en la Fórmula V. El porcentaje en peso de cada ácido hidroxicarboxílico no se limita de forma particular. El comonómero también puede comprender ácidos carboxílicos dibásicos y alcoholes dihídricos. Estos reaccionan conjuntamente para formar ésteres, oligoésteres o poliésteres alifáticos, que tienen un grupo terminal hidroxilo libre y un grupo terminal ácido carboxílico libre, capaces de reaccionar con ácidos hidroxicarboxílicos, tales como ácido láctico y polímeros del mismo. El poli(ácido hidroxicarboxílico) puede ser preferentemente un ácido poliláctico (PLA). Preferentemente, el ácido poliláctico es un homopolímero obtenido directamente a partir de ácido láctico o bien a partir de lactida, preferentemente partir de lactida.

Una realización de la presente invención se refiere a un procedimiento para realizar cromatografía plana caracterizado por que la fase estacionaria plana está impregnada con un compuesto de fórmula (I), (II), (III), (IV), (Ia), o (Ib), caracterizado además por que el procedimiento cromatográfico se realiza a una temperatura de trabajo entre 10 ºC y 250 ºC, por ejemplo entre 25 ºC y 100 ºC, preferentemente entre 25 ºC y 50 ºC.

Una realización de la presente invención se refiere a un procedimiento para realizar cromatografía plana, caracterizado por que la fase estacionaria plana es una composición de acuerdo con la presente invención o en el que la fase estacionaria plana está impregnada con un compuesto de fórmula (I), (II), (III), (IV), (Ia), o (Ib), caracterizado además por que la cromatografía se realiza a una temperatura de trabajo entre 30 ºC y 250 ºC, por ejemplo entre 35 ºC y 200° C, preferentemente entre 45 ºC y 200 ºC, más preferentemente entre 50 ºC y 200 ºC, por ejemplo entre 60 ºC y 200 ºC, por ejemplo entre 70 ºC y 200 ºC, por ejemplo entre 80 ºC y 200 ºC, preferentemente entre 90 ºC y 200 ºC, preferentemente entre 100 ºC y 200 ºC, preferentemente entre 110 ºC y 200 ºC.

Una realización de la presente invención se refiere a un procedimiento para realizar cromatografía plana en el que la fase estacionaria plana está impregnada con un compuesto de fórmula (I), (II), (III), (IV), (Ia), o (Ib), y la cromatografía se realiza a una temperatura de trabajo entre 30 ºC y 250 ºC; por ejemplo entre 35 ºC y 200 ºC, preferentemente entre 45 ºC y 200 ºC, más preferentemente entre 50 ºC y 200 ºC, por ejemplo entre 60 ºC y 200 ºC, por ejemplo entre 70 ºC y 200 ºC, por ejemplo entre 80 ºC y 200 ºC, preferentemente entre 90 ºC y 200 ºC,

preferentemente entre 100 ºC y 200 ºC, preferentemente entre 110 ºC y 200 ºC, en un procedimiento para analizar, separar, o caracterizar compuestos químicos, preferentemente polímeros seleccionados entre poliolefinas, poliamidas, policarbonatos, poli(ácido hidroxicarboxílico) tal como ácido poliláctico, poliestirenos, poliésteres, tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(acrilato de metilo) (PMA), polímeros de vinilo, proteínas, y polisacáridos; o las mezclas de los mismos.

En una realización de la presente invención, la cromatografía se realiza con un gradiente de temperatura. Se puede aplicar un gradiente de temperatura a la fase estacionaria, o a la fase móvil, o a la placa de cromatografía o a todas usando un dispositivo adecuado que se use para tratar térmicamente de forma controlada la cromatografía plana. En una realización, la fase móvil y/o la fase estacionaria se someten a un gradiente de temperatura. El gradiente de temperatura se puede formar como un gradiente de temperatura temporal aplicado a la totalidad de la fase estacionaria o como un gradiente de temperatura espacial en la fase estacionaria a través de la que migra la muestra. En una realización, el gradiente de temperatura se aplica a la fase móvil. La temperatura de la fase móvil se puede controlar mediante un sistema calefactor externo. La fase estacionaria se puede controlar mediante una placa calefactora interna en contacto con el soporte sobre el que se proporciona la fase estacionaria.

En una realización, el gradiente de temperatura puede ser mayor que, o igual a 1 ºC por minuto, por ejemplo mayor que, o igual a 2 ºC por minuto, preferentemente mayor que, o igual a 3 ºC por minuto, preferentemente mayor que, o igual a 5 ºC por minuto, por ejemplo mayor que, o igual a 8 ºC por minuto, por ejemplo mayor que, o igual a 10 ºC por minuto. La temperatura puede estar en rampa o aumentarse por etapas o linealmente. En una realización, la temperatura se aumenta por etapas. Por ejemplo, la cromatografía se puede comenzar a una temperatura T inicial, a continuación después de x minutos, se aplica una temperatura T1, y a continuación después de y minutos se aplica una temperatura T2. La fase móvil se puede detener durante la fase de equilibrado.

En una realización de la presente invención, la cromatografía se puede realizar a presión externa por aplicación de i) un gas neutro a presión aplicado a una membrana sobre la fase estacionaria plana; ii) una almohada neumática o membrana metálica sobre la fase estacionaria plana; o iii) una prensa neumática sobre la fase estacionaria plana.

En una realización de la presente invención, la fase estacionaria se somete a un diferencial de presión positivo de 2-3 bar (200-300 kPa) respecto a la presión sobre la fase móvil, con una presión máxima de 150 bar (15 MPa), por aplicación de i) un gas neutro a presión aplicado a una membrana sobre la fase estacionaria plana; ii) una almohada neumática o membrana metálica sobre la fase estacionaria plana; o iii) una prensa neumática sobre la fase estacionaria plana.

Los intervalos para temperatura de la fase estacionaria, el caudal del eluyente y la presión usados en el procedimiento de acuerdo con la invención dependen del tamaño de partícula del material de sustrato usado en la placa de separación, de modo que en un caso individual los intervalos dados así como los intervalos preferentes para estos parámetros pueden variar ligeramente.

En una realización de la presente invención, la cromatografía se realiza usando una fase móvil que se selecciona entre el grupo no limitante que comprende tolueno; xileno; tetrahidrofurano; alcano C_4-C_{20} ramificado o no ramificado tal como heptano, hexano, o isobutano; dióxido de carbono supercrítico; triclorobenceno; acetato de etilo; dimetilsulfóxido; dimetilformamida; un líquido iónico de fórmula (I), (II), (III), (IV), (Ia), o (Ib); y las mezclas de los mismos; opcionalmente en presencia de un coeluyente seleccionado entre el grupo que comprende un alcohol y un líquido iónico de fórmula (I), (II), (III), (IV), (Ia), o (Ib), con la condición de que el líquido iónico de fórmula (I), (II), (III), (IV), (Ia), o (Ib), que impregna la fase estacionaria no se eluya con la fase móvil.

Ejemplos de alcoholes particularmente adecuados que se van a usar como coeluyentes son metanol, etanol, propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-metil-1-butanol, 2-metil-2-butanol, 3-metil-1-butanol y 3-metil-2-butanol. Son alcoholes preferentes metanol, etanol, propanol e isopropanol.

En una realización de la presente invención, la cromatografía se somete a una elución en gradiente. En una realización de la presente invención, la elución en gradiente comprende aumentar la fuerza de elución de la fase móvil entre dos etapas de cromatografía subsiguientes. La fase estacionaria se deja secar entre dos etapas de cromatografía subsiguientes. En una realización de la presente invención, el procedimiento comprende al menos dos etapas de cromatografía subsiguientes con distancias de migración que disminuyen progresivamente, en el que dichas etapas se realizan en el mismo dispositivo de cromatografía plana.

Preferentemente, el procedimiento comprende cargar una o más muestras sobre una fase estacionaria plana y mientras se retienen dichas una o más muestras sobre la fase estacionaria plana, someter dicha muestra a la cromatografía plana (separación cromatográfica) usando una fase móvil; en el que la cromatografía es una cromatografía que se realiza con una elución en gradiente de la fase móvil y se repite al menos dos veces con distancias de migración que disminuyen progresivamente de la fase móvil.

Preferentemente, la cromatografía se somete a una elución en gradiente y comprende al menos dos etapas de cromatografía subsiguientes con distancias de migración que disminuyen progresivamente de la fase móvil en la placa de cromatografía plana, en la que dicha elución en gradiente comprende aumentar la fuerza de elución de la

fase móvil entre dos etapas de cromatografía subsiguientes, realizándose dichas etapas sobre la misma placa de cromatografía plana.

Este tipo de cromatografía múltiple es un procedimiento repetido con diferentes disolventes o mezclas de disolventes eluyendo en la misma dirección con distancias de migración que disminuyen. Se usa un eluyente más débil para la primera cromatografía, y se deja que el frente de disolvente migre durante aproximadamente la distancia de migración programada total. Este procedimiento se repite consecutivamente cada vez con disolventes o mezclas de disolventes de mayor fuerza de elución pero reduciéndose las distancias de migración para cada etapa. Este procedimiento se repite consecutivamente y se realiza en el mismo dispositivo de cromatografía plana. Entre cada migración se seca adecuadamente la misma placa.

Usando esta técnica, se realizan separaciones cromatográficas en la misma dirección con un gradiente de elución por etapas que se hace progresivamente más fuerte (aumentando el valor ST) sobre distancias que disminuyen en aproximadamente de 2 a 20 mm para cada etapa.

La cromatografía plana se puede realizar sobre una placa revestida con una capa de fase estacionaria, habitualmente unida a un soporte inerte. La fase estacionaria (también denominada capa activa o lecho adsorbente) se puede seleccionar entre una sustancia polar finamente dividida tal como, por ejemplo, gel de sílice u óxido de aluminio o celulosa.

Por lo general, se deposita una solución de la muestra que se va a caracterizar sobre la fase estacionaria en forma de una mancha pequeña y estrecha y a continuación se deja que se seque. A continuación, la placa se puede insertar en un tanque, un reactor o un dispositivo provisto de cromatografía en capa sobrepresurizada. La cromatografía (también denominada en el presente documento elución o migración) se realiza por capilaridad generalmente en modo ascendente, o mediante un flujo forzado a través de la fase estacionaria.

En una realización de la presente invención, la cromatografía plana se selecciona entre Cromatografía en Capa Fina (TLC), Cromatografía en Capa Fina de Alto Rendimiento (HPTLC), y Cromatografía en Capa Sobrepresurizada (OPLC).

En una realización de la presente invención, la fase estacionaria plana se selecciona entre el grupo que comprende resina de cromatografía en capa fina de fase normal e inversa basada en sílice opcionalmente derivatizada con grupos alquilo o grupos aromáticos.

En una realización, el lecho adsorbente o la placa se trata previamente por humectación con una mezcla seguido de secado. Esto crea una película sobre la superficie del soporte y se selecciona con el fin de controlar y/o modificar las condiciones de separación y el revelado de los polímeros en estudio. La mezcla puede ser una combinación de disolvente y aditivos, y se puede seleccionar, por ejemplo, entre tolueno, xileno, tetrahidrofurano, alcano C_4-C_{20} ramificado o no ramificado tal como heptano, hexano, o isobutano, dióxido de carbono supercrítico, triclorobenceno, disolvente halogenado, acetato de etilo, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, un líquido iónico de fórmula (I), (II), (III), (IV), (Ia), o (Ib), sales inorgánicas, moléculas orgánicas, y las mezclas de los mismos; siendo la única restricción que no se debe eluir durante el procedimiento de separación. Se selecciona función del polímero en estudio.

El disolvente usado para disolver la muestra del polímero se selecciona con el fin de disolver completamente dicho polímero. Si fuera necesario, la solución se calienta para conseguir la disolución completa del polímero. La disolución completa de los polímeros permite su deposición homogénea sobre el lecho adsorbente. Las concentraciones varían por lo general entre 0,2 y 50 mg/ml, preferentemente de 1 a 20 mg/ml, más preferentemente de 1 a 10 mg/ml, más preferentemente de 1 a 5 mg/ml. Una mayor concentración da como resultado una mejor visualización de la muestra migrada, pero se debe evitar la saturación. Se adapta a la naturaleza del polímero y a la naturaleza de la fase estacionaria.

A continuación se depositan pequeñas cantidades de cada solución de polímero sobre la línea de partida del lecho adsorbente, en la posición $R_F = 0$. La cantidad de solución depositada varía entre 0,1 y 10 µl. También son posibles múltiples deposiciones con secado entre cada deposición. Se deja secar antes de someterse a elución.

En algunas realizaciones, los polímeros se estudian mediante TLC o HPTLC. El lecho adsorbente se coloca verticalmente en un tanque que contiene unos pocos milímetros de eluyente y la separación se produce espontáneamente por capilaridad ascendente.

En otra realización preferente, se usa OPLC para caracterizar los polímeros.

En una realización, la cromatografía plana realizada a presión como se ha descrito anteriormente, se realiza usando Cromatografía en Capa Sobrepresurizada (OPLC). La OPLC se basa en el mismo principio que la TLC, excepto en que la capilaridad ascendente se reemplaza con un procedimiento de flujo forzado a través de la fase estacionaria aplicando presión al sistema. El sistema de OPLC disponible en el mercado comprende un módulo metálico que soporta el lecho adsorbente. Está cubierto con una lámina tal como una lámina de Teflón perforada con dos orificios paralelos, uno para permitir que entre la fase móvil y el otro para permitir que salga la fase móvil. El sistema también comprende un cierre hermético alrededor del perímetro completo. Se aplica presión al sistema con el fin de cerrarlo

herméticamente. A continuación se puede introducir la fase móvil a través del orificio de entrada de la placa de Teflón a presión, fluye a través del sistema y se recupera en el orificio de salida de la placa de Teflón.

En una realización de la presente invención, cuando se usa OPLC, la fase móvil se inyecta a una presión de 2 a 100 bar (0,2 a 10,0 MPa), preferentemente a una presión de 5 a 80 bar (0,5 a 8,0 MPa), preferentemente a una presión de 2 a 50 bar (0,2 a 5,0 MPa), preferentemente a una presión de 2 a 20 bar (0,2 a 2,0 MPa), más preferentemente a una presión de 2 a 10 bar (0,2 a 1,0 MPa).

En una realización de la presente invención, el caudal de la fase móvil es de 0,1 a 5 ml/minuto. La fase móvil se bombea preferentemente a través de la fase estacionaria con un caudal de 0,1 a 5 ml/minuto, preferentemente con un caudal de 0,2 a 3 ml/minuto.

En una realización de la presente invención, la fase estacionaria plana se somete a un diferencial positivo de presión externa de 2-3 bar (0,2-0,3 MPa) respecto a la presión de inyección sobre la fase móvil, con una presión máxima de 150 bar (15,0 MPa).

OPLC permite el estudio de polímeros que tienen pesos moleculares que varían entre dímeros de hasta 1.500.000 Da.

En algunas realizaciones, la fase estacionaria, cargada con soluciones de polímero se cubre con una lámina de Teflón y se cierra herméticamente aplicando una presión externa correspondiente a 4 a 103 bar (0,4 a 10,3 MPa), preferentemente de 5 a 80 bar (0,5 a 8,0 MPa), más preferentemente de 5 a 50 bar (0,5 a 5,0 MPa), más preferentemente de 5 a 30 bar (0,5 a 3,0 MPa), más preferentemente de 5 a 10 bar (0,5 a 1,0 MPa). A continuación, se puede inyectar el eluyente a través del orificio de entrada de la lámina de Teflón con una presión de 2 a 3 bar (0,2-0,3 MPa) inferior respecto a la presión aplicada a la fase estacionaria plana, produciendo un flujo de eluyente que varía entre 0,1 y 5 ml/minuto, preferentemente entre 2 y 3 ml/minuto.

El lecho adsorbente puede tener habitualmente un tamaño de 10 a 20 cm y permite el estudio simultáneo de 5 a 40 muestras de polímero en un período de tiempo que varía entre 2 y 30 minutos, preferentemente de 2 a 5 minutos, más preferentemente aproximadamente 3 minutos. Por lo tanto, es muy ventajoso en comparación con la GPC que requiere un periodo de tiempo de al menos 15 minutos por muestra. Preferentemente, la primera migración se interrumpe cuando la muestra más rápida ha alcanzado el final del lecho adsorbente, en la posición $R_F = 1$.

La elección del eluyente se determina de acuerdo con la naturaleza del polímero que se va a estudiar o su peso molecular esperado. Es posible variar el eluyente durante el procedimiento con el fin de favorecer la migración de ciertos intervalos de peso molecular. Por ejemplo, se puede seleccionar un primer eluyente para disolver solo la fracción de bajo peso molecular de un polímero y de ese modo hacerla migrar. A continuación, se puede modificar el eluyente para disolver la siguiente fracción de peso molecular, y así sucesivamente, hasta que se obtiene la caracterización completa del polímero. Alternativamente, se puede usar una mezcla de eluyentes con una proporción variable de componentes. Por ejemplo, se puede usar una mezcla de heptano y acetato de etilo (AcOEt) con una proporción heptano/AcOEt que varía entre 70/30 y 50/50 para migrar las fracciones de peso molecular bajo a alto.

La visualización de los resultados se realiza directamente si los polímeros tienen color, o con luz UV o con un escáner, o con un tratamiento químico o físico previo de la placa.

En una realización, los procedimientos de la presente invención se pueden aplicar a la identificación sistemática de alto rendimiento.

Las placas analíticas pueden ser cualquier placa de TLC disponible en el mercado, preferentemente con dimensiones de 200 x 200 x 0,2 mm. Estas placas analíticas están hechas preferentemente de una lámina de aluminio sobre la que se deposita gel de sílice de 60 Å. Estos tipos de placas garantizan una superficie uniforme y lisa y son físicamente resistentes a grietas y deformaciones. Se impregnan con los líquidos iónicos de fórmula (I), (II), (III), (IV), (Ia), o (Ib), como se describen en el presente documento. También se pueden impregnar con diversos compuestos, orgánicos o inorgánicos, tales como indicadores fluorescentes para detección UV u otros compuestos que facilitan la separación molecular. La parte superior de la superficie de la placa está rodeada preferentemente por un cierre hermético flexible fijo de aproximadamente 2 mm de espesor. Este cierre hermético atraviesa el espesor completo del sustrato de gel de sílice y de la capa de impregnación de líquido iónico de fórmula (I), (II), (III), (IV), (Ia), o (Ib), y proporciona una placa analítica hermética frente al eluyente. Preferentemente, la placa analítica se puede insertar y recuperar de una forma sencilla, teniendo cuidado de la parte superior de la superficie sobre la que se disponen las muestras.

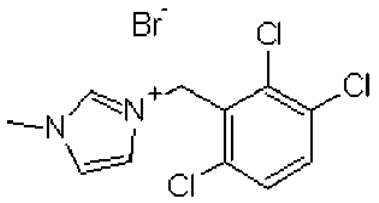
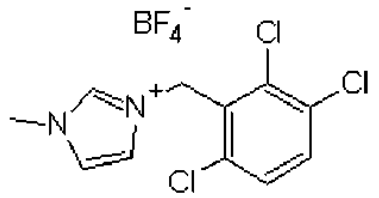
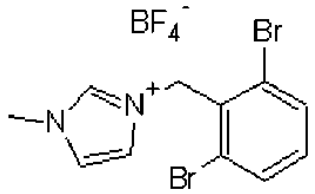
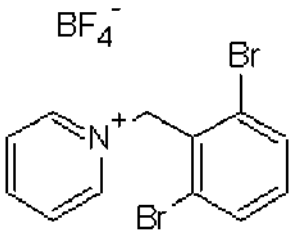
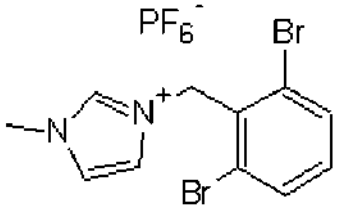
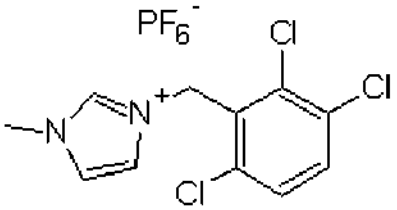
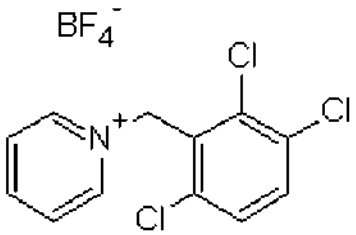
Otras combinaciones o realizaciones preferentes se desvelan en las reivindicaciones.

La presente invención se puede ilustrar adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, aunque se deberá entender que estos ejemplos se incluyen meramente con fines de ilustración y no se pretende que limiten el alcance de la invención a menos que se indique específicamente otra cosa.

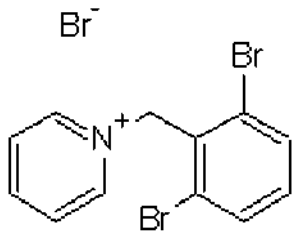
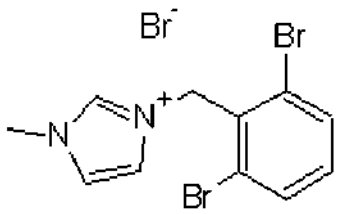
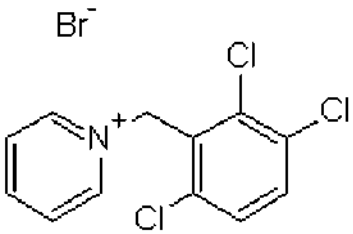
Ejemplos

Los líquidos iónicos adecuados para su uso en impregnación se han preparado como se describe a continuación: Las estructuras de los líquidos iónicos se dan en la Tabla 2.

Tabla 2

Líquido iónico	Estructura	Punto de fusión
1		118 ºC
2		126 ºC
3		139 ºC
4		164 ºC
5		164 ºC
6		165 ºC
7		180 ºC

(continuación)

Líquido iónico	Estructura	Punto de fusión
8		223 ºC
9		224 ºC
10		231 ºC

Líquidos iónicos 1:

Se añadieron 242 µl de N-metil-imidazol a un matraz de fondo redondo. Posteriormente se añadió 1 g de bromuro de 2,3,6-triclorobencilo disuelto en 3 ml de acetato de etilo al matraz de fondo redondo a temperatura ambiente. Después de unos minutos, se obtuvo un precipitado que se filtró y se lavó varias veces con acetato de etilo. Se obtuvieron 594 mg (rendimiento: 55 %) de un sólido de color blanco que tenía un punto de fusión de 117,85 ºC.

Líquido iónico 2:

Se prepararon dos soluciones:

1) se disolvieron 200 mg del líquido iónico 1 en 3 ml de agua destilada.

2) Se disolvieron 74 mg de tetrafluoroborato sódico en 2 ml de agua destilada.

Las dos soluciones se mezclaron y se formó inmediatamente un precipitado de color blanco. La solución acuosa que contenía el precipitado se extrajo varias veces con diclorometano. Las fases orgánicas se combinaron, se lavaron varias veces con agua y se secaron posteriormente usando sulfato de magnesio. El diclorometano se retiró al vacío y se obtuvieron 94 mg (rendimiento: 45 %) de un sólido de color blanco que tenía un punto de fusión de 139,48 ºC.

Líquido iónico 3:

Se prepararon dos soluciones:

1) se disolvieron 3,22 g del líquido iónico 9 en 4 ml de agua destilada.

2) Se disolvieron 1,318 g de tetrafluoroborato sódico en 20 ml de agua destilada.

Las dos soluciones se mezclaron y se formó inmediatamente un precipitado de color blanco. La solución acuosa que contenía el precipitado se extrajo varias veces con diclorometano. Las fases orgánicas se combinaron, se lavaron varias veces con agua y se secaron posteriormente usando sulfato de magnesio. El diclorometano se retiró al vacío y se obtuvieron 1,91 g (rendimiento: 58,6 %) de un sólido de color blanco que tenía un punto de fusión de 125,71 ºC.

Líquido iónico 4:

Se prepararon dos soluciones:

1) se disolvieron 2 g del líquido iónico 8 en 5 ml de agua destilada.

2) Se disolvieron 826 mg de tetrafluoroborato sódico en 4 ml de agua destilada.

Las dos soluciones se mezclaron y se formó inmediatamente un precipitado de color blanco. La solución acuosa que contenía el precipitado se extrajo varias veces con diclorometano. Las fases orgánicas se combinaron, se lavaron varias veces con agua y se secaron posteriormente usando sulfato de magnesio. El diclorometano se retiró al vacío y se obtuvieron 231 mg (rendimiento: 17 %) de un sólido de color blanco que tenía un punto de fusión de 164 ºC.

Líquido iónico 4:

Se prepararon dos soluciones:

1) se disolvieron 3 g del líquido iónico 9 en 4 ml de agua destilada.

2) Se disolvieron 1,2 g de hexafluorofosfato potásico en 20 ml de agua destilada.

Las dos soluciones se mezclaron y se formó inmediatamente un precipitado de color blanco. La solución acuosa que contenía el precipitado se extrajo varias veces con diclorometano. Las fases orgánicas se combinaron, se lavaron varias veces con agua y se secaron posteriormente usando sulfato de magnesio. El diclorometano se retiró al vacío y se obtuvieron 3,28 g (rendimiento: 91 %) de un sólido de color blanco que tenía un punto de fusión de 163,92 ºC.

Líquido iónico 6:

Se prepararon dos soluciones:

1) se disolvieron 200 mg de líquido iónico 1 en 4 ml de agua destilada.

2) Se disolvieron 123,9 mg de hexafluorofosfato potásico en 5 ml de agua destilada.

Las dos soluciones se mezclaron y se formó inmediatamente un precipitado de color blanco. La solución acuosa que contenía el precipitado se extrajo varias veces con diclorometano. Las fases orgánicas se combinaron, se lavaron varias veces con agua y se secaron posteriormente usando sulfato de magnesio. El diclorometano se retiró al vacío y se obtuvieron 203 mg (rendimiento: 86 %) de un sólido de color blanco que tenía un punto de fusión de 164,62 ºC.

Líquido iónico 7:

Se prepararon dos soluciones:

1) se disolvieron 100 mg del líquido iónico 10 en 3 ml de agua destilada.

2) Se disolvieron 37,27 mg de tetrafluoroborato sódico en 2 ml de agua destilada.

Las dos soluciones se mezclaron y se formó inmediatamente un precipitado de color blanco. La solución acuosa que contenía el precipitado se extrajo varias veces con diclorometano. Las fases orgánicas se combinaron, se lavaron varias veces con agua y se secaron posteriormente usando sulfato de magnesio. El diclorometano se retiró al vacío y se obtuvo un sólido de color blanco que tenía un punto de fusión de 180 ºC.

Líquido iónico 8:

Se añadieron 1,535 ml de piridina a un matraz de fondo redondo. Posteriormente se añadieron 5,5 g de bromuro de 2,6-dibromobencilo disuelto en 5 ml de acetato de etilo al matraz de fondo redondo a temperatura ambiente. Se obtuvo un precipitado que se filtró y posteriormente se lavó varias veces con acetato de etilo. Se obtuvieron 4,662 g (rendimiento: 77,6 %) de un sólido de color blanco que tenía un punto de fusión de 223 ºC.

Líquido iónico 9:

se añadieron 1,45 ml de N-metil-imidazol a un matraz de fondo redondo. Posteriormente se añadieron 5,3 g de bromuro de 2,6-dibromobencilo disuelto en 4 ml de acetato de etilo al matraz de fondo redondo a temperatura ambiente. Después de a unos minutos, se obtuvo un precipitado que se filtró y posteriormente se lavó varias veces con acetato de etilo. Se obtuvieron 5,792 g (rendimiento: 49 %) de un sólido de color blanco que tenía un punto de fusión de 224,86 ºC.

Líquido iónico 10:

Se añadieron 245 µl de piridina a un matraz de fondo redondo. Posteriormente se añadió 1 g de bromuro de 2,3,6-triclorobencilo disuelto en 4 ml de acetato de etilo al matraz de fondo redondo a temperatura ambiente. Se obtuvo un precipitado que se filtró y posteriormente se lavó varias veces con acetato de etilo. Se obtuvieron 350 mg (rendimiento: 33 %) de un sólido de color blanco que tenía un punto de fusión de 231 ºC.

Cromatografía con una fase estacionaria plana impregnada con un líquido iónico

Una resina de polipropileno disponible en el mercado se separó mediante cromatografía sobre una placa de TLC.

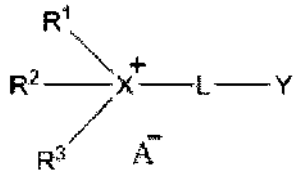
La placa de TLC se impregnó durante 2 minutos con el líquido iónico L1 (15 mg/ml de LI1 en etanol). La placa se secó posteriormente antes de la elución. El resultado de la solución se muestra en la Figura 1B.

Se repitió el mismo experimento con una placa de TLC, en la que la fase estacionaria no se impregnó con el líquido iónico. Se usaron las mismas condiciones de cromatografía (es decir, mismo eluyente, etc.). El resultado de la elución se muestra en la Figura 1A.

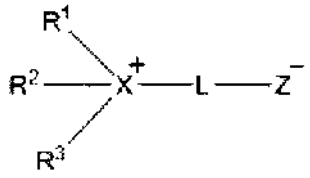
Se puede observar a partir de la Figura 1, que impregnar la fase estacionaria de la placa de TLC con un líquido iónico de la invención permitió una mejor separación del polipropileno.

REIVINDICACIONES

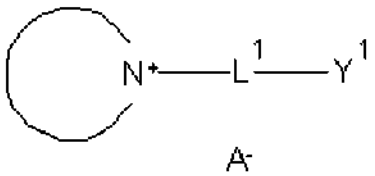
1. Un procedimiento para realizar cromatografía plana en un procedimiento para analizar, separar, o caracterizar polímeros seleccionados entre poliolefinas, poliamidas, policarbonatos, poli(ácido hidroxicarboxílico), poliestirenos, poliésteres, tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(acrilato de metilo) (PMA), polímeros de vinilo, o las mezclas de los mismos, en el que la fase estacionaria plana es un sustrato impregnado con un líquido iónico de fórmula (I), (II), (III) o (IV),



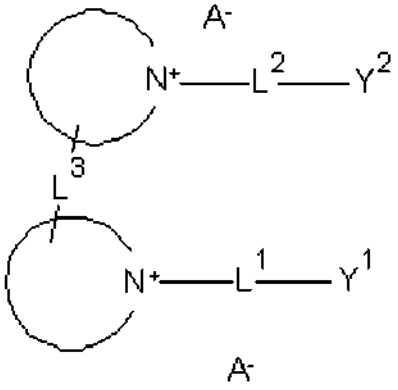
(I)



(II)



(III)



(IV)

en las que

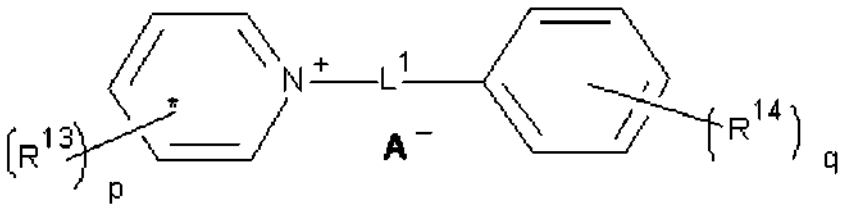
X es N, P, o Al;
R^1, **R^2**, y **R^3** son cada uno independientemente un grupo seleccionado entre alquilo C_{1-10} o arilo C_{6-12}; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre halo, alquilo C_{1-6}, alcoxi C_{1-6}, ciano, polihaloalcoxi C_{1-6}, cicloalquilo C_{3-7}, arilo C_{6-12}, oxo, y Het;
o
X es N, y **R^1** es hidrógeno o no está presente, y **R^2**, y **R^3**, junto con el átomo **X** al que están unidos, forman un anillo seleccionado entre piridinio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, triazolio, pirrolio, indolio, tetrazolio, pirrolidinio, morfolinio pirimidinio, pirazinio, piridazinio, piperazinio, y piperidinio; cada uno opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12};
cada **anillo** que comprende el átomo de nitrógeno es seleccionado independientemente entre el grupo que consiste en piridinio, pirazinio, pirrolio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, triazolio, indolio, tetrazolio, pirimidinio, piridazinio, piperazinio, y piperidinio; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12};
L es alquileno C_{1-12}, cicloalquileno C_{3-7}, arileno C_{6-12}; conteniendo opcionalmente cada alquileno C_{1-6}, cicloalquileno C_{3-7}, y arileno C_{6-12}, de 1 a 4 heteroátomos seleccionados cada uno independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre; y estando cada alquileno C_{1-6}, cicloalquileno C_{3-7}, y arileno C_{6-12}, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre alquilo C_{1-6} y oxo;
L^1 es alquileno C_{1-12};
L^2 es alquileno C_{1-12};
L^3 es un enlace sencillo o alquileno C_{1-12}; en el que un carbono del alquileno C_{1-12} está opcionalmente reemplazado con uno o más heteroátomos;
Y es hidrógeno, halo, alquilo C_{1-10}, arilo C_{6-12}, $-OR^4$, $-COOR^4$, $-CONR^{5a}R^{5b}$, $-NR^{5a}R^{5b}$, $-SR^6$, $-SO_2R^7$, $-SiR^8{}_3$, $-OP(O)(OH)_2$, epoxi, o Het; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre halo, OH, $-OR^4$, $-COR^4$, alquilo C_{1-6}; arilo C_{6-12}, alcoxi C_{1-6}, oxo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};
Y^1 es arilo C_{6-12} sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre

el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};
Y^2 es arilo C_{6-12} sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};
Z es un carboxilato ($-CO_2$), un sulfonato ($-SO_3$), un sulfinato ($-SO_2$), un anión basado en fósforo (tal como fosfonato, fosfito, fosfato y similares), un éster de monosulfato ($-OSO_3$), o un sulfonamidato ($-NHSO_2$);
A es [Br], [PF_6], [BF_4], [AsF_6], [SbF_6], [$N(SO_2CF_3)_2$], [CF_3SO_3], [CH_3CO_2], [CF_3SO_2], [NO_2], [NO_3], [ClO_4], [Cl], [I], [HO-CO-O]; y [$AlR^{10}_{4-n}R^{11}_n$];
R^4 es hidrógeno; o un grupo seleccionado entre alquilo C_{1-6}; arilo C_{6-12}; Het; y cicloalquilo C_{3-7}; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre alquilo C_{1-6}; cicloalquilo C_{3-7}, arilo C_{6-12}, halo, alcoxi C_{1-6}, oxo y Het;
R^{5a} y **R^{5b}** se seleccionan, cada uno independientemente, entre hidrógeno, alquilo C_{1-6}, y aril C_{6-12}alquilo C_{1-6};
R^6 es hidrógeno, alquilo C_{1-6}, arilo C_{6-12}, cicloalquilo C_{3-7}, o $-C(=O)R^9$;
R^7 es hidrógeno, alquilo C_{1-6}, o cicloalquilo C_{3-7};
R^8 es hidrógeno, alquilo C_{1-6} opcionalmente sustituido con halo, alcoxi C_{1-6}, cicloalquilo C_{3-7}, o arilo C_{6-12}; cicloalquilo C_{3-7}; u $-OR^4$;
R^9 es alquilo C_{1-12};
R^{10} es Cl, Br, F o I o alquilo C_{1-12};
R^{11} es F, Cl, Br, o I;
n es un número entero de 0 a 4;
arilo C_{6-12} como grupo o parte de un grupo es fenilo, naftilo, indanilo, o 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados entre halo, alquilo C_{1-6}, polihaloalquilo C_{1-6}, hidroxi, alcoxi C_{1-6}, polihaloalcoxi C_{1-6}, alcoxi C_{1-6}alquilo C_{1-6}, carboxilo, alquil C_{1-6}carbonilo, alcoxi C_{1-6}carbonilo, ciano, nitro, amino, mono o dialquil C_{1-6}amino, aminocarbonilo, mono o dialquil C_{1-6}aminocarbonilo, azido, mercapto;
Het como grupo o parte de un grupo es un anillo heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o completamente insaturado de 5 o 6 miembros que contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados cada uno independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre, estando dicho anillo heterocíclico opcionalmente condensado con un anillo de benceno, y en la que el grupo Het en su totalidad puede estar opcionalmente sustituido con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, alquilo C_{1-6}, polihaloalquilo C_{1-6}, hidroxi, alcoxi C_{1-6}, polihaloalcoxi C_{1-6}, alcoxi C_{1-6}alquilo C_{1-6}, carboxilo, alquil C_{1-6}carbonilo, alcoxi C_{1-6}carbonilo, ciano, nitro, amino, mono o dialquil C_{1-6}amino, aminocarbonilo, y mono o dialquil C_{1-6}aminocarbonilo.

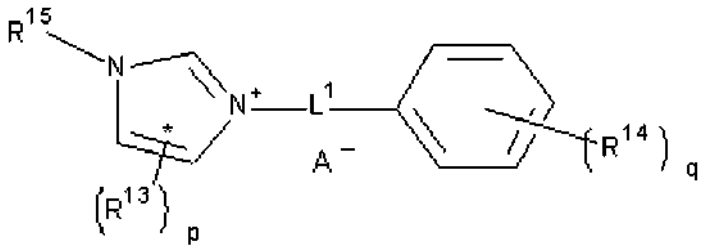
2. El procedimiento para realizar cromatografía plana de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en el líquido iónico de fórmula (I), (II), (III) o (IV):

X es N,
R^1 es hidrógeno o no está presente, y **R^2**, y **R^3**, junto con el átomo **X** al que están unidos, forman un anillo seleccionado entre piridinio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, triazolio, pirrolio, indolio, tetrazolio, pirimidinio, pirazinio, piridazinio, piperazinio, y piperidinio; cada uno opcionalmente sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-12} y alcoxi C_{1-12};
L es alquileno C_{1-6};
L^1 es alquileno C_{1-6};
L^2 es alquileno C_{1-6};
Y es arilo C_{6-12} sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};
Y^1 es arilo C_{6-10} sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};
Y^2 es arilo C_{6-10} sustituido con uno, dos, o tres sustituyentes seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};
A es [Br], [PF_6], [BF_4], [Cl], [AsF_6], [SbF_6], [$N(SO_2CF_3)_2$], [CF_3SO_3], [CH_3CO_2], [CF_3SO_2], [NO_2], [NO_3], [ClO_4], [I], o [$AlR^{10}_{4-n}R^{11}_n$];
Z^- es $-CO_2$, $-SO_3$, $-SO_2$, $-PO_2$, $-PO_3$, $-OSO_3$, o $-NHSO_2$.

3. El procedimiento para realizar cromatografía plana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que en el líquido iónico de fórmula (Ia), o (Ib):



(Ia)



(Ib)

en las que

A es seleccionado entre el grupo que consiste en [Br], [Cl], [PF_6], [AsF_6], [SbF_6], [$N(SO_2CF_3)_2$], [BF_4], [CF_3SO_3], [CH_3CO_2], [CF_3SO_2], [NO_2], [NO_3], [ClO_4], [I], y [$AlR^{10}_{4-n}R^{11}_n$];
R^{10} es halo o alquilo C_{1-12}; preferentemente halo o alquilo C_{1-6};
R^{11} es halo; y
n es un número entero seleccionado entre 0, 1, 2, 3 o 4;
L^1 es alquileno C_{1-6};
cada **R^{13}** es seleccionado independientemente entre hidrógeno, alquilo C_{1-6} y alcoxi C_{1-6};
cada **R^{14}** es seleccionado independientemente entre el grupo que consiste en halo, haloalquilo C_{1-6}, y haloalcoxi C_{1-6};
R^{15} se selecciona independientemente entre alquilo C_{1-6} o hidrógeno;
p es un número entero seleccionado entre 1, 2 o 3; y
q es un número entero seleccionado entre 1, 2 o 3.

4. El procedimiento para realizar cromatografía plana de acuerdo con la reivindicación 3, en el que

A es seleccionado entre el grupo que consiste en [Br], [Cl], [PF_6], [AsF_6], [SbF_6], [BF_4], [CH_3CO_2], [CF_3SO_2], [NO_2],
[NO_3], [ClO_4], [I];
L^1 es alquileno C_{1-4};
cada **R^{13}** es seleccionado independientemente entre hidrógeno, alquilo C_{1-4} y alcoxi C_{1-4}; preferentemente hidrógeno
cada **R^{14}** es seleccionado independientemente entre cloro, flúor, y bromo, preferentemente cloro o flúor,
R^{15} es seleccionado independientemente entre alquilo C_{1-4} o hidrógeno;
p es 1, 2 o 3, y
q es 1, 2 o 3.

5. El procedimiento para realizar cromatografía plana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el sustrato comprende resina de fase normal e inversa basada en sílice opcionalmente derivatizada con grupos alquilo o grupos aromáticos, preferentemente gel de sílice 60F254.

6. El procedimiento para realizar cromatografía plana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la cromatografía se realiza a una temperatura de trabajo entre 30 ºC y 250 ºC.

7. El procedimiento para realizar cromatografía plana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la cromatografía se realiza con un gradiente de temperatura.

8. El procedimiento para realizar cromatografía plana de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el gradiente de temperatura es mayor que, o igual a 1 ºC por minuto.

9. El procedimiento para realizar cromatografía plana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la cromatografía se realiza usando una fase móvil seleccionada entre el grupo que comprende tolueno, xileno, tetrahidrofurano, alcano C_4-C_{20} ramificado o no ramificado, dióxido de carbono supercrítico, triclorobenceno, acetato de etilo, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, un líquido iónico de fórmula (I) o (II) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, y las mezclas de los mismos; opcionalmente en presencia de un coeluyente seleccionado entre el grupo que comprende un alcohol y un líquido iónico de fórmula (I) o (II), como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-2.

10. El procedimiento para realizar cromatografía plana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la cromatografía se realiza a presión externa por aplicación de i) un gas neutro a presión aplicado a una membrana sobre la fase estacionaria plana; ii) una almohada neumática o membrana metálica sobre la fase estacionaria plana; o iii) una prensa neumática sobre la fase estacionaria plana.

11. El procedimiento para realizar cromatografía plana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10,

en el que la cromatografía se somete a una elución en gradiente y comprende al menos dos etapas de cromatografía subsiguientes con distancias de migración que disminuyen progresivamente de la fase móvil sobre la placa de cromatografía plana, en el que dicha elución en gradiente comprende aumentar la fuerza de elución de la fase móvil entre dos etapas de cromatografía subsiguientes, realizándose dichas etapas sobre la misma placa de cromatografía plana.

12. El procedimiento para realizar cromatografía plana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que cromatografía plana es seleccionada entre Cromatografía en Capa Fina (TLC), Cromatografía en Capa Fina de Alto Rendimiento (HPTLC), y Cromatografía en Capa Sobrepresurizada (OPLC).

13. El procedimiento para realizar cromatografía plana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que cromatografía plana es Cromatografía en Capa Sobrepresurizada (OPLC).

14. El procedimiento para realizar cromatografía plana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que el polímero es una poliolefina.

15. El procedimiento para realizar cromatografía plana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en el que el polímero es seleccionado entre polietileno, polipropileno, poliestireno, y ácido poliláctico.

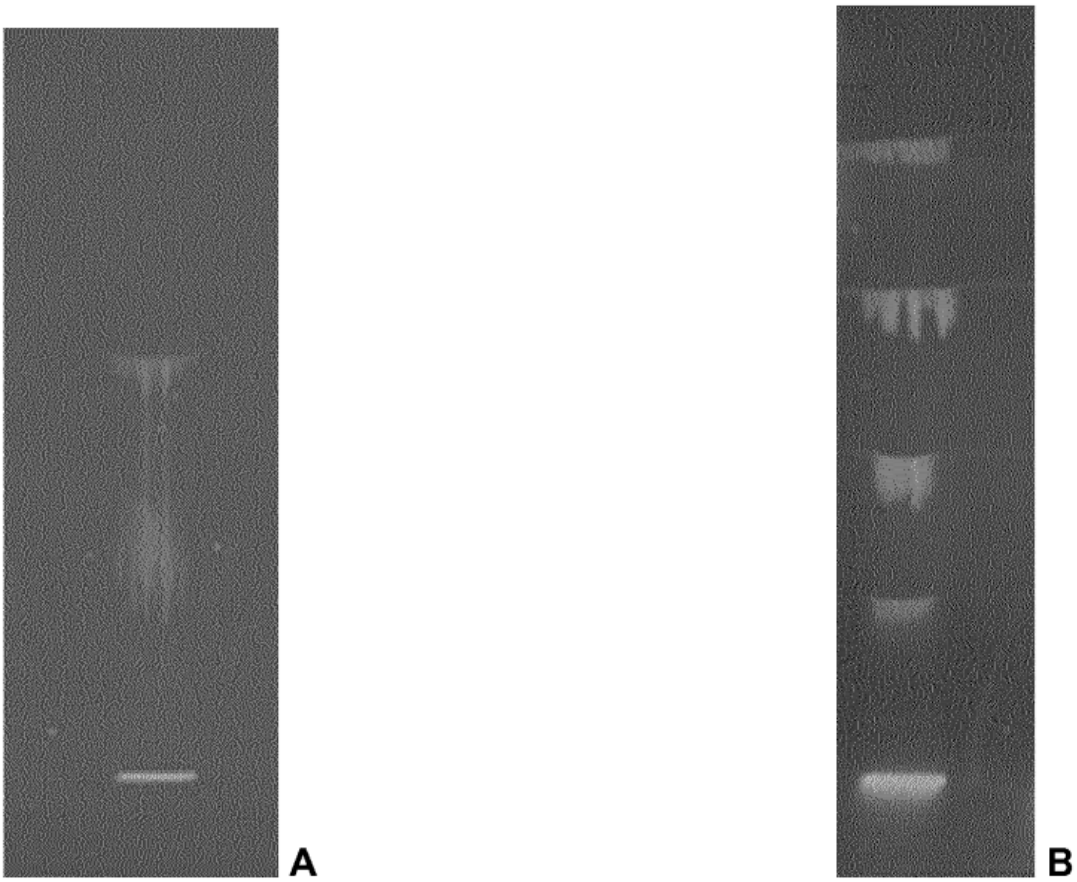


FIG. 1