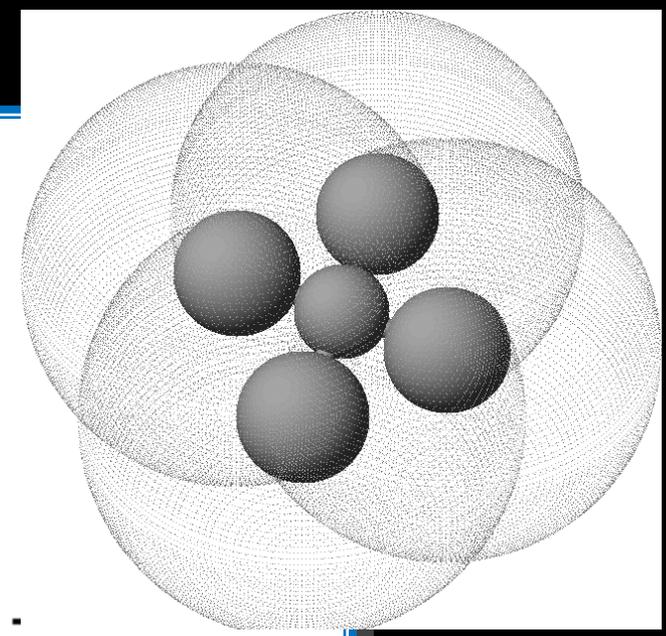
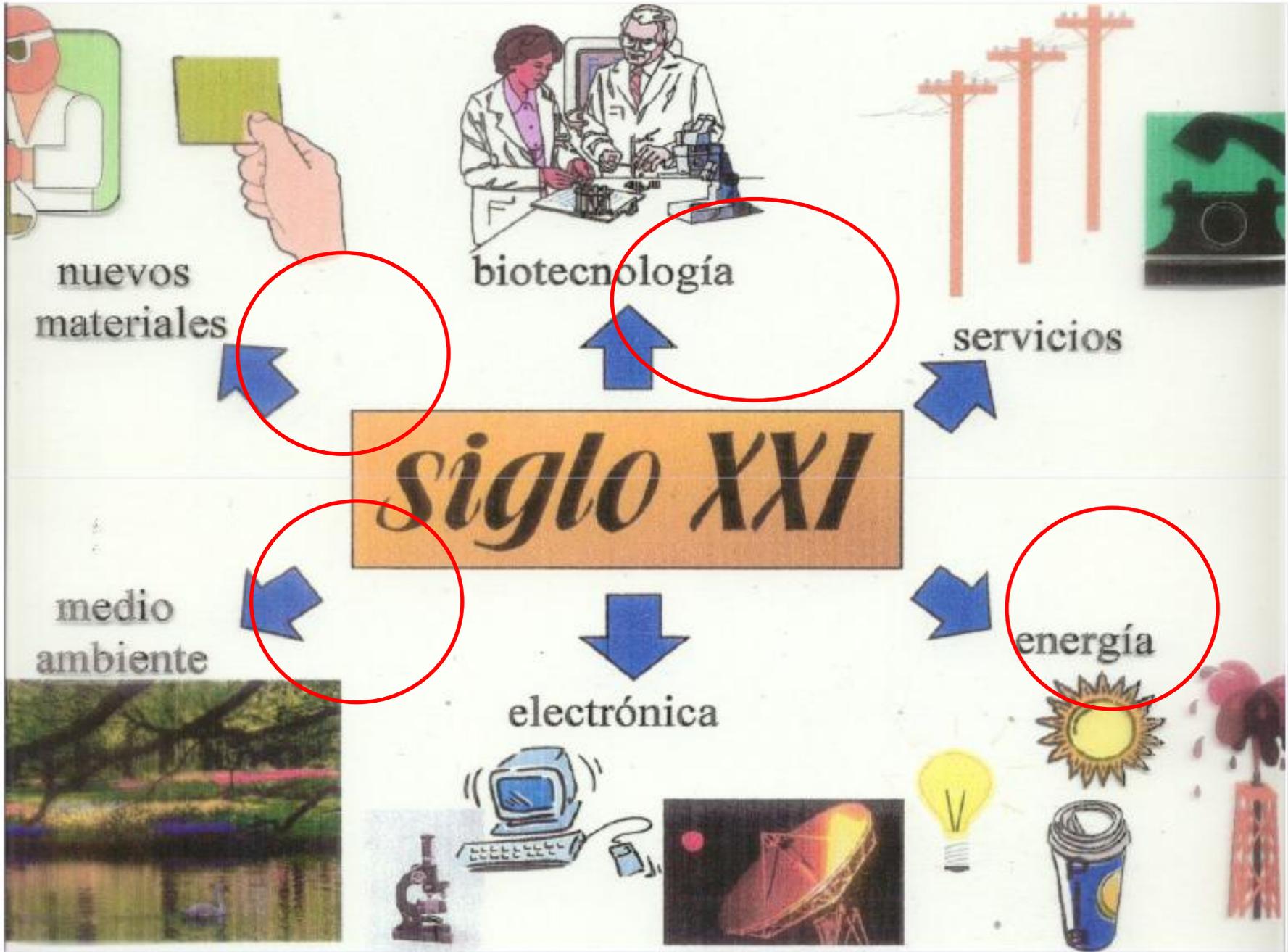


*Líquidos Iónicos  
Disolventes del  
Nuevo siglo*

*Dr. Alejandro Baeza  
F.Q. UNAM*





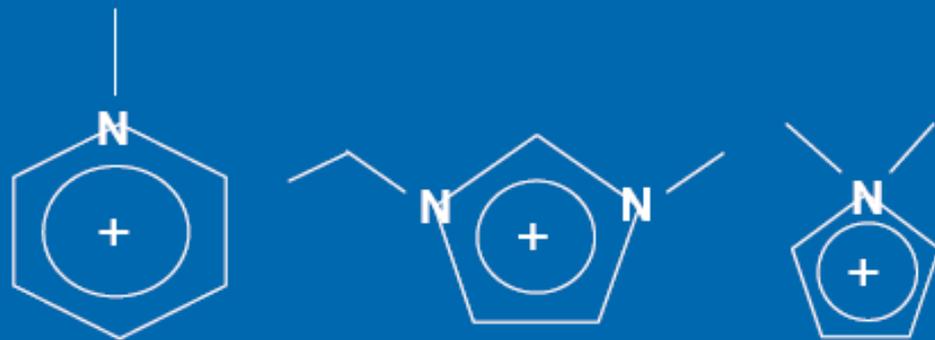
# Introducción

## ¿ Que son *Líquidos Iónicos* ?

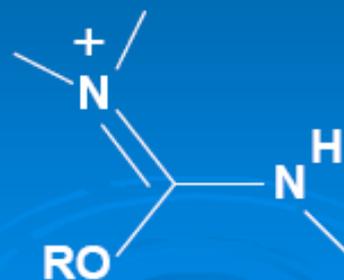
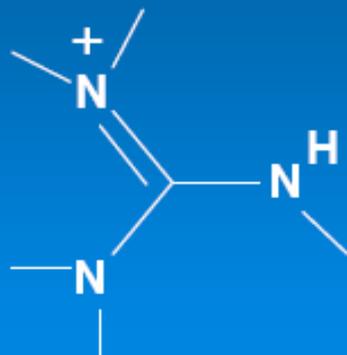
- ✦ Sales
- ✦ Temperatura de fusión  $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$   
grupo especial: L.I. a temperatura ambiental (RTIL)
- ✦ Cationes orgánicos
- ✦ Aniones inorgánicos

# Tipos de Iones

Cationes:



“EMIm”



Aniones:

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$

$\text{CF}_3^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PF}_3]^-$

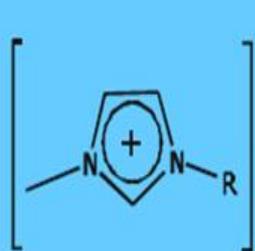
$\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$  (=NTf<sub>2</sub>)

$\text{N}(\text{CN})_2^-$

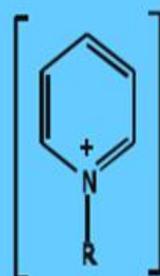
$\text{CF}_3\text{CO}_2^-$

$\text{MeSO}_4^-$ , PTSA

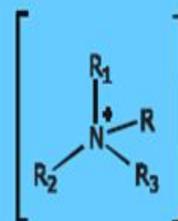
Cationes más comunes:



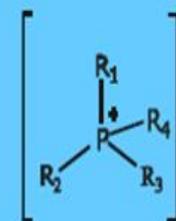
1-alkil-3-metil-  
imidazolium



N-alkil-  
pyridinium



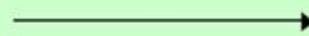
Tetraalkil-  
ammonium



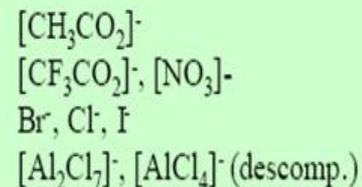
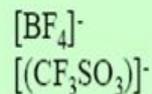
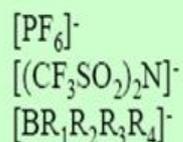
Tetraalkil-  
phosphonium  
( $R_{1,2,3,4}$  =alkil)

Aniones posibles:

insolubles en agua



solubles en agua



Alquilos más comunes:

etilo    octilo  
butilo    decilo  
hexilo

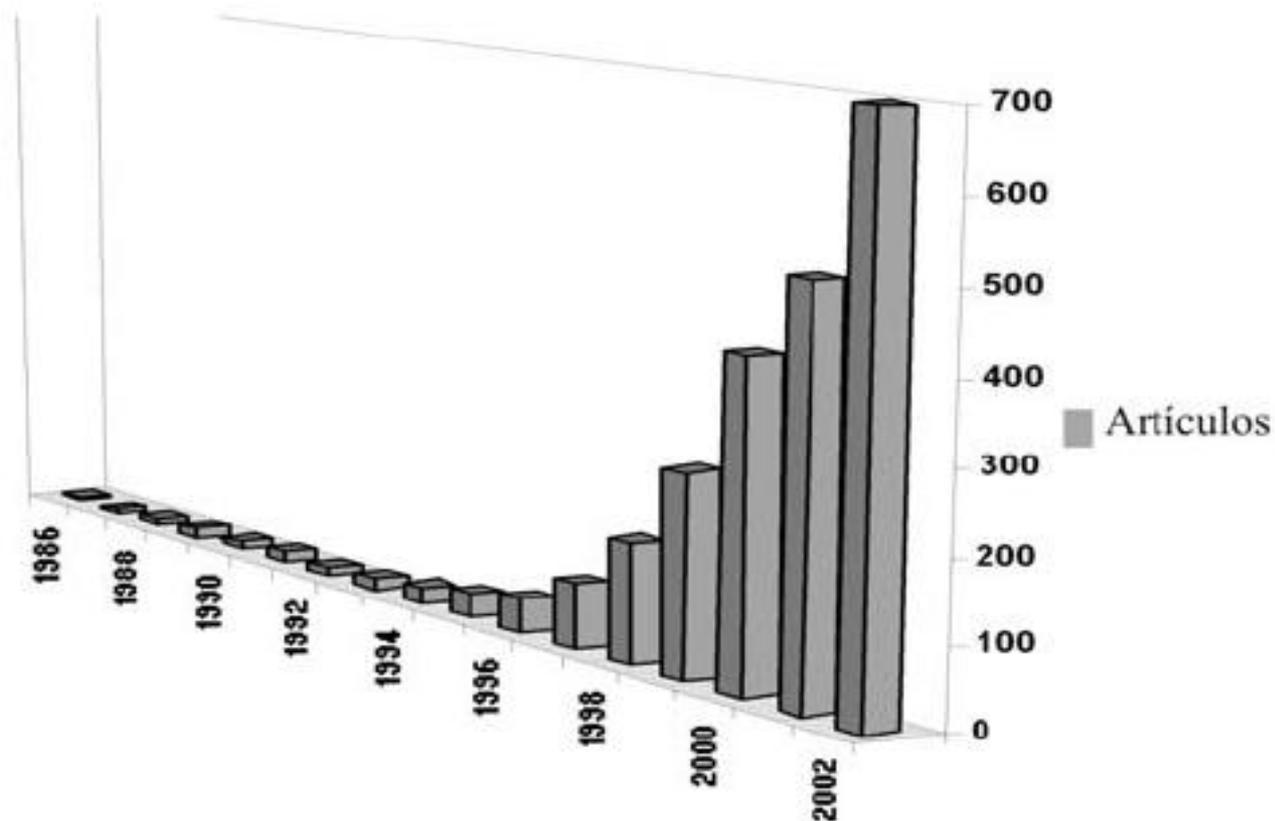
# Historia

## ¿ Nuevo ?

- 1914: nitrato de etilamonio,  $T_m=12\text{ °C}$  (Walden)
- 1951: cloroaluminatos para *electroplating* (Hurley & Wier)
- 1972: mencionado como solvente para catálisis homogénea (Parshall)
- 1986: propuesto como solvente para síntesis orgánica (Fry, Pienta, Boon)
- Años 90: creciente atención para el uso de L.I.T.A. (RTIL) como medio para reacciones químicas

Publicaciones: 1982=10, 1992=10, 1997=10, 2000=100, 2002=1000

## Líquidos iónicos a temperatura ambiente



**Figura 1.** Número de artículos publicados en todo el mundo por año en el tema “*room temperature ionic liquids*” (2002 = estimación) (Bases de datos utilizadas: Chemical Abstracts, Current Contents y Medline).

## Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids

Philippe Hapiot\* and Corinne Lagrost

*Université de Rennes 1, Sciences Chimiques de Rennes (Equipe MaCSE), and CNRS, UMR No. 6226, Campus de Beaulieu. Bat 10C, 35042 Rennes Cedex, France*

Since 2000, more than 6000 papers have been dedicated to the field of ionic liquids, with more than 1000 in 2004, 1300 in 2005 and nearly 1900 in 2006.<sup>17</sup> In recent electrochemistry research papers, a larger and larger part is dedicated to the nonhaloaluminate RTILs, and it is likely that these air- and water-stable ionic liquids will dominate the field of RTILs in the future.<sup>18</sup>

# Propiedades

- notable capacidad de disolver compuestos orgánicos e inorgánicos
- no-transitorio; presión de vapor despreciable
- alta estabilidad térmica (250-400 °C)
- no-inflamable
- densidad: > agua (hasta 1.6 x)

# Estabilidad Térmica

Análisis TG de  
dos L.I.'s con  
aniones diferentes  
(Deelman, 2003)

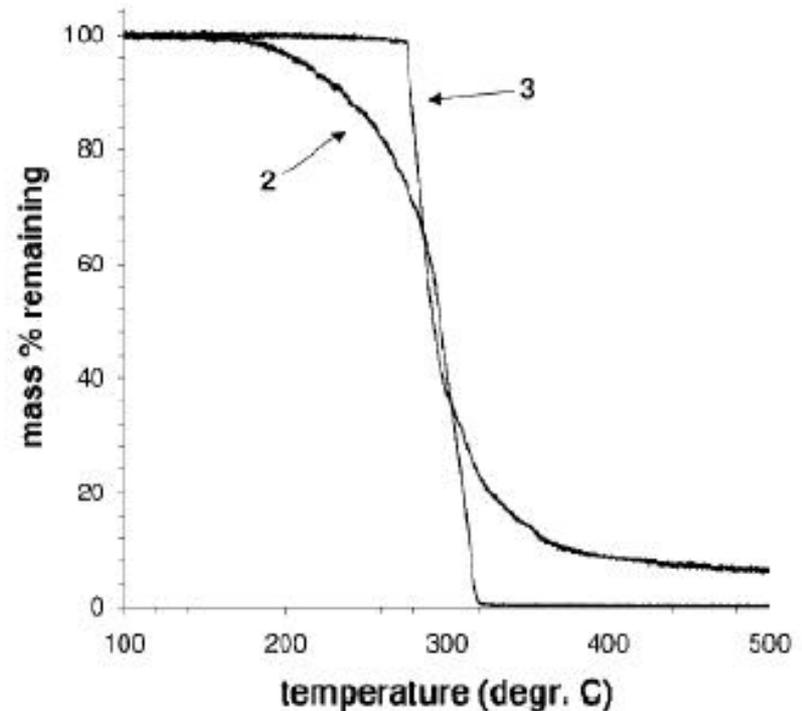


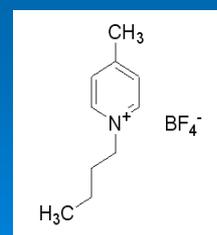
Figure 10. Thermogravimetric analysis for [BMIm][B{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4}<sub>4</sub>] (2) and [BMIm][B{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)-4}<sub>4</sub>] (3)

# Disponibilidad

- ✍ Merck
- ✍ Ionic Liquids Technologies
- ✍ Covalent Associates
- ✍ Acros
- ✍ Sigma-Aldrich
- ✍ Solvent Innovation
- ✍ TCI America
- ✍ SACHEM
- ✍ C-TRI

**Precio:**

**> 2000 €/kg!!!**



**50 g = \$3600 (PM)**

# Preparación

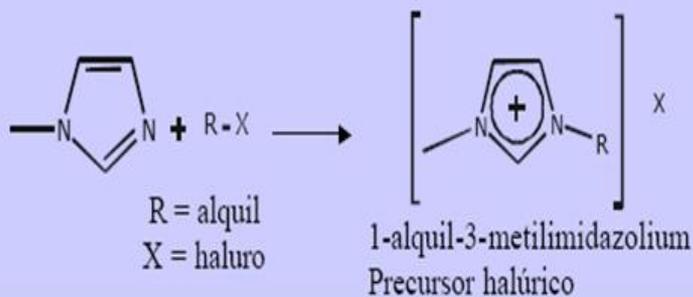
La mayoría de los L.I. está preparada por metátesis de alquilamonios:



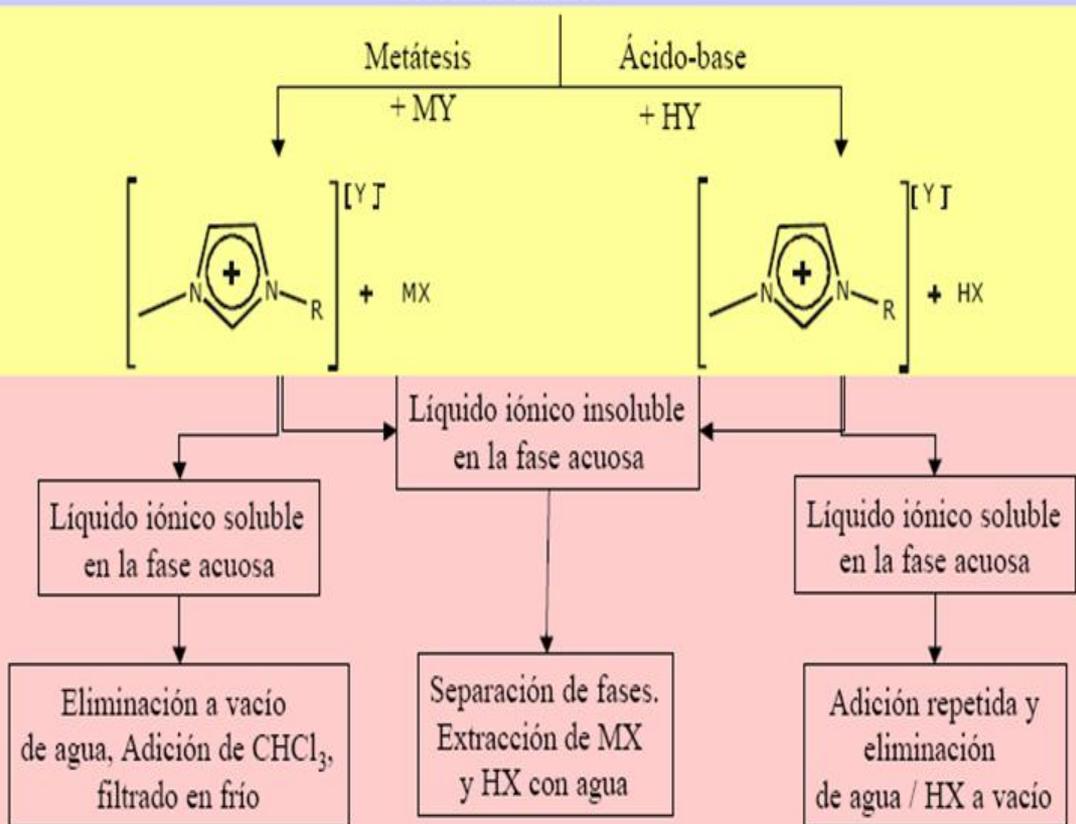
M = metal o amonio; A = anión

3) quitar MX por filtración o lavado

4) quitar solvente (si necesario) por evaporación



M = grupo I, metal ó Ag  
Y = anión distinto de X

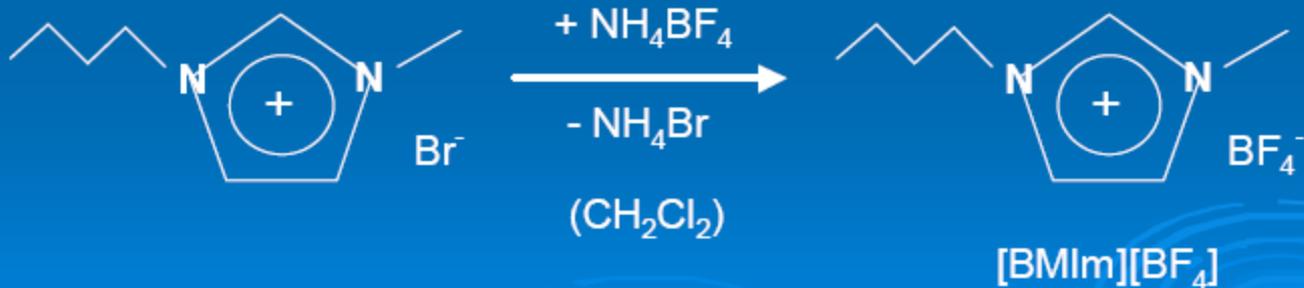
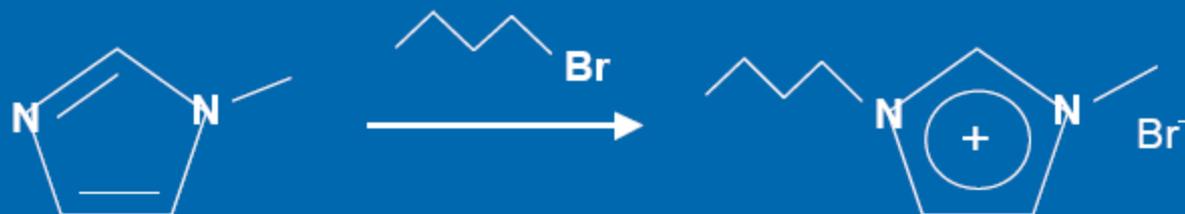


- **Premio Nobel en Química 2005**

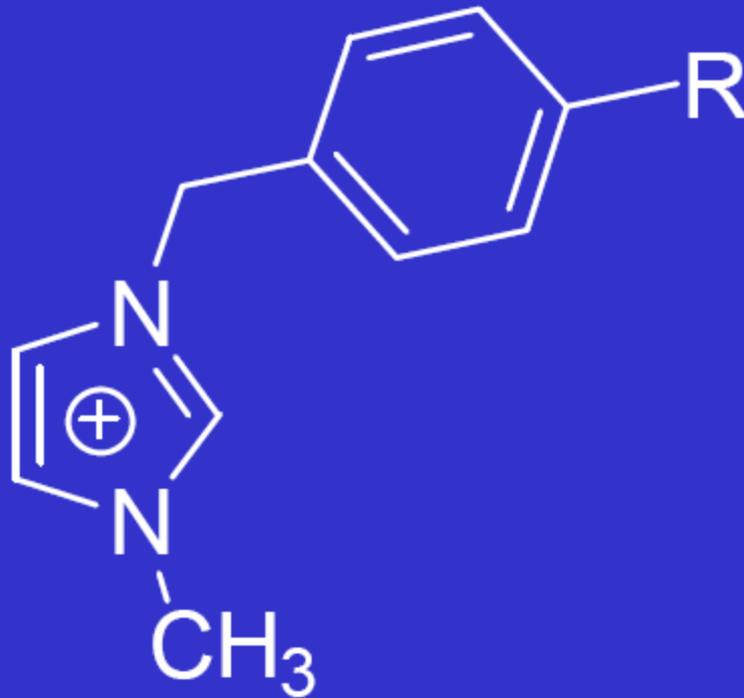
- Yves Chauvin (Francia)
  - Robert H. Grubbs (EE.UU.)
  - Richard R. Schrock (EE.UU.)
- 
- Por el desarrollo del método de metátesis en la síntesis orgánica



Ejemplo:



# NUEVOS LÍQUIDOS IÓNICOS BENCIL SUSTITUIDOS



# Caracterización

- ✍ RMN (cationes)
- ✍ IR
- ✍ Análisis elemental
- ✍ Temperatura de fusión (DSC)
- ✍ Temperatura de degradación (TGA)

Impurezas: agua, haluros, materias primas

# Caracterización

- ✍ RMN (cationes)
- ✍ IR
- ✍ Análisis elemental
- ✍ Temperatura de fusión (DSC)
- ✍ Temperatura de degradación (TGA)

Impurezas: agua, haluros, materias primas

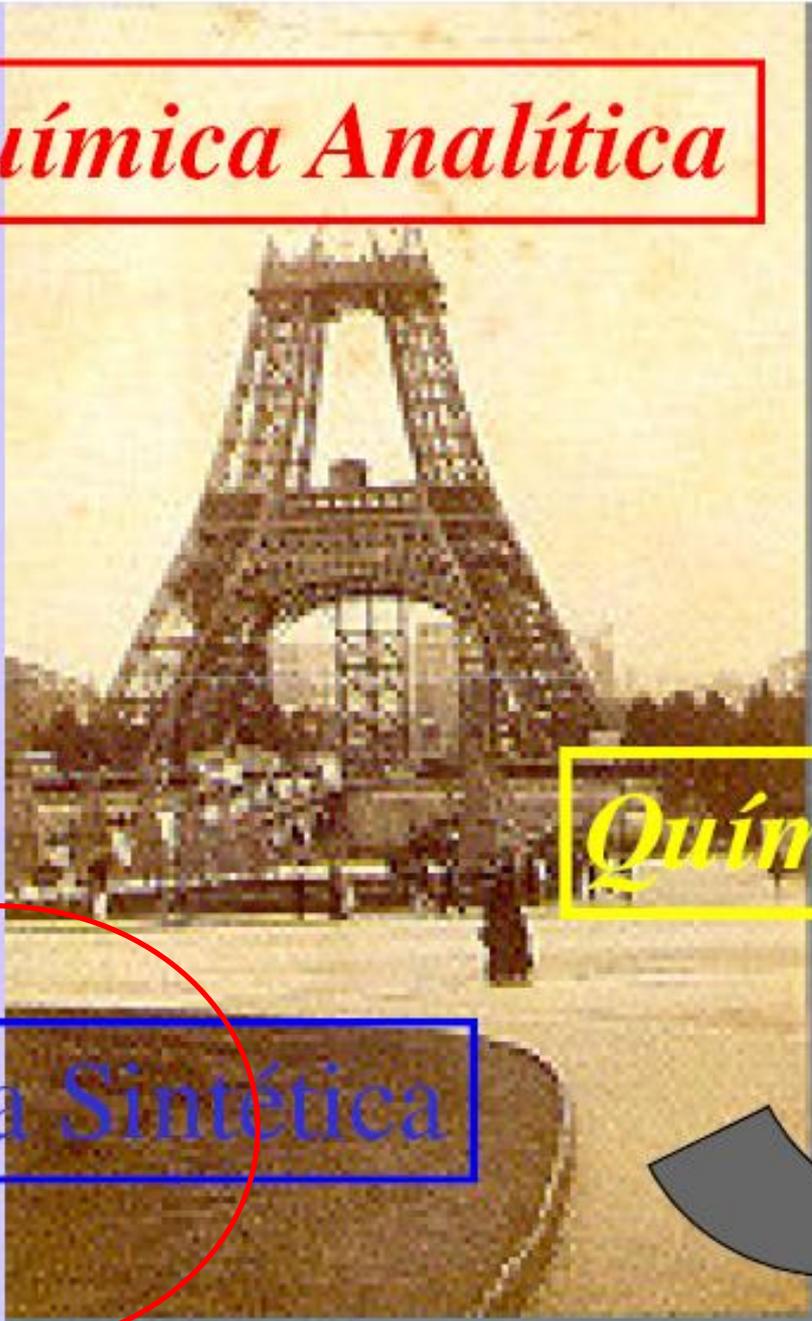
**iCaracterización electroanalítica!**

# Aplicaciones

## Ventajas

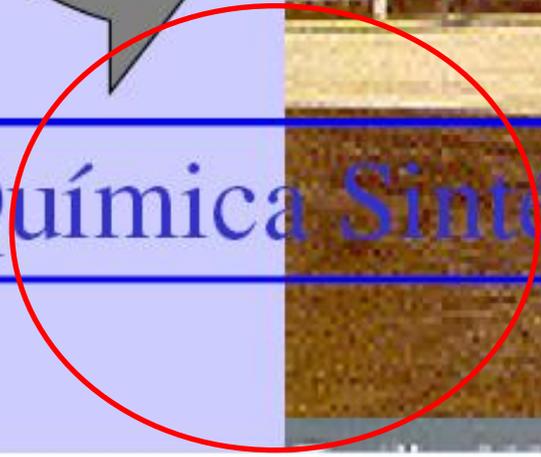
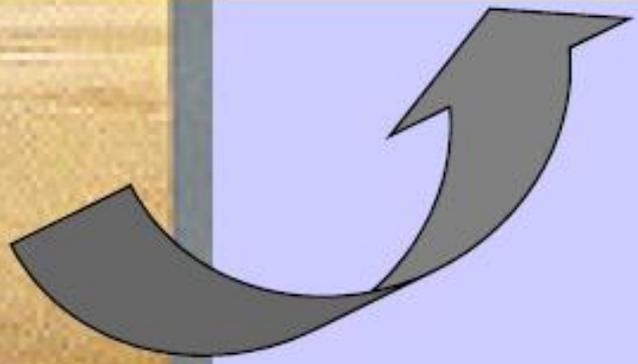
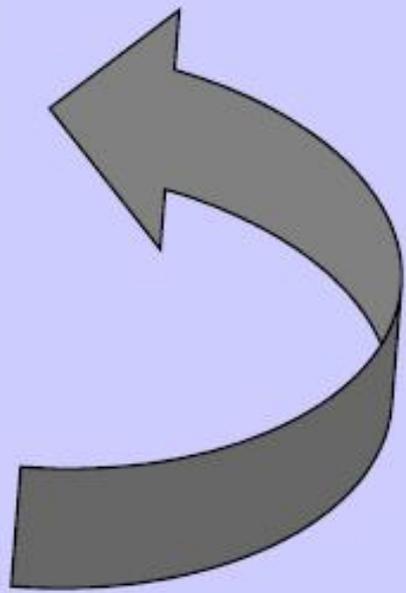
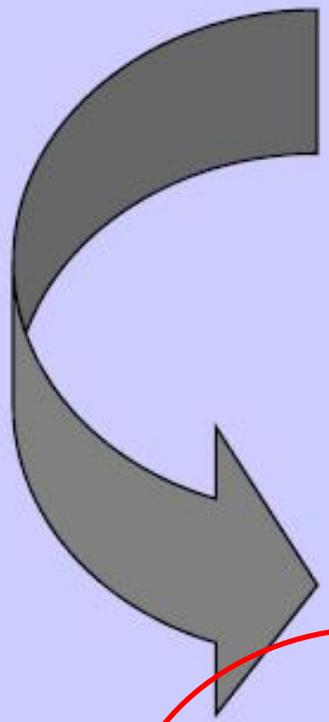
- ✍ Diseño de propiedades físicas y químicas a través de combinación de cationes y aniones
- ✍ Subida de velocidad, selectividad y rendimiento de reacciones
- ✍ Substituto de Compuestos Orgánicos Volátiles en procesos químicos o en extracciones

*Química Analítica*



*Química Teórica*

*Química Sintética*



# Síntesis en L.I.'s

Gran variedad de reacciones influidas:

a) Reacciones orgánicas (asimétricas) catalizadas por metales de transición:

- hidrogenación de alquenos, cetonas y 1,3-dicetonas
- hidrogenación de transferencia de cetonas
- cianosililación de aldehidos
- epoxidación *Jacobsen* de alquenos
- abertura asimétrica de anillo de epóxidos
- bishidroxilación de alquenos
- hidroformilación
- ciclopropanación asimétrica
- reacciones de unir C-C: *Suzuki*, *Stille*, *Heck* y *Negishi*

# Síntesis en L.I.'s (2)

## b) Síntesis Orgánica

- reacciones Diels-Alder
- reacciones Fischer-Indol
- reacciones de alquilación de N y O
- alquilaciones y acilaciones Friedel-Craft

## c) Biocatálisis

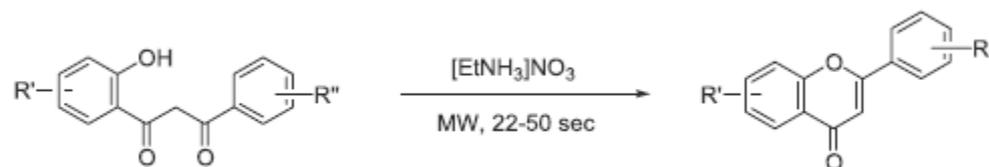
- solventes para reacciones catalizadas por enzimas, ej: lipasa
- mejor estabilidad y actividad

## Ionic Liquid and Microwave-Assisted Organic Synthesis: A “Green” and Synergic Couple

Rafael Martínez-Palou

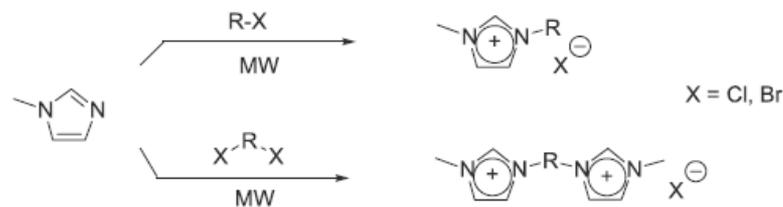
Programa de Ingeniería Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central L. Cárdenas 152, 07730 México, D.F., México.

Tel. + 52 55 91757846, Fax: + 52 55 91756380, e-mail: rafael.palou@impr.mx

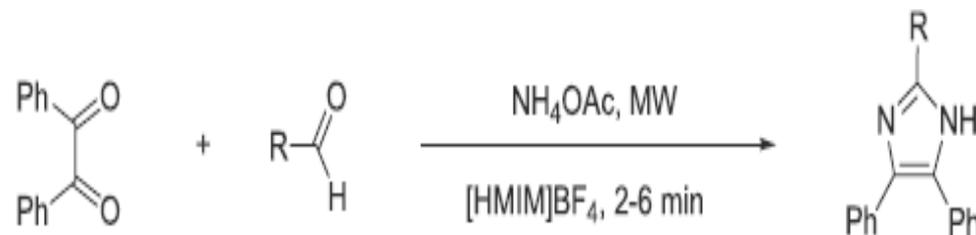


Scheme 35.

tions. ILs were obtained in less than 2 minutes and with yields higher than 70% (Scheme 1) [28]. The same researchers published an efficient synthesis of ILs using ultrasounds as non-conventional energy source [29].



Scheme 1.



Scheme 25.

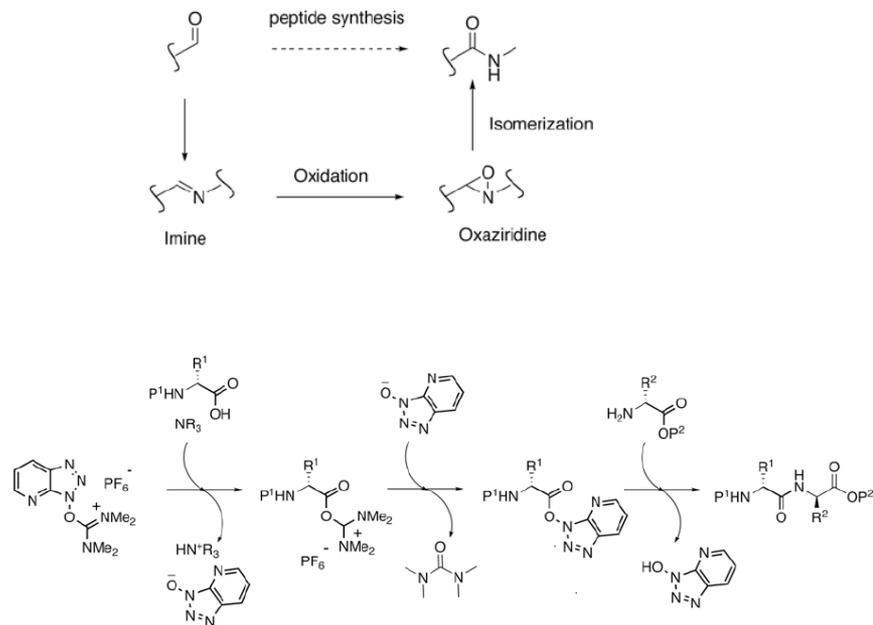
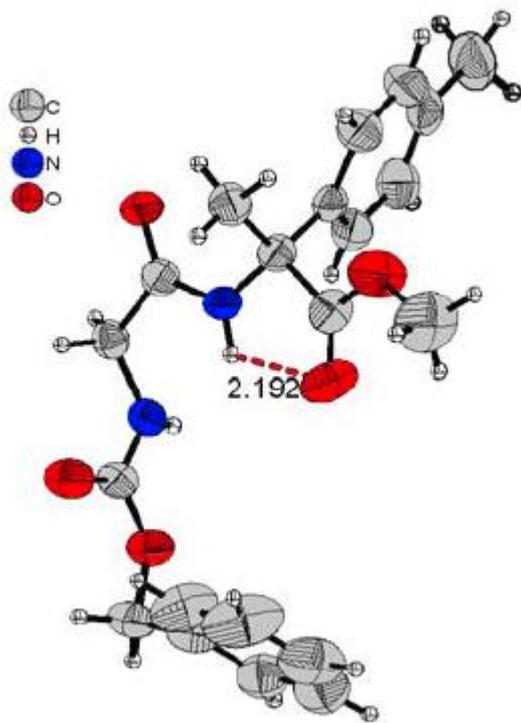
# Room temperature ionic liquids (RTIL's) are convenient solvents for peptide synthesis !

Hélène Vallette,<sup>a</sup> Laurent Ferron,<sup>b</sup> Gérard Coquerel,<sup>b</sup> Frédéric Guillen,<sup>a</sup>  
and Jean-Christophe Plaquevent<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>UMR-CNRS 6014 de l'IRCOF, Université de Rouen, rue Tesnière, F-76821  
Mont-Saint-Aignan Cedex, France

<sup>b</sup>UPRES-EA 3233, SMS, IRCOF, Université de Rouen, rue Tesnière, F-76821  
Mont-Saint-Aignan Cedex, France

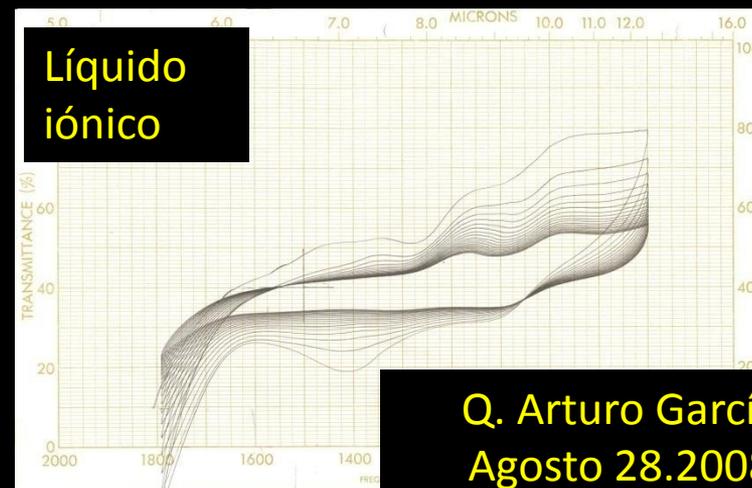
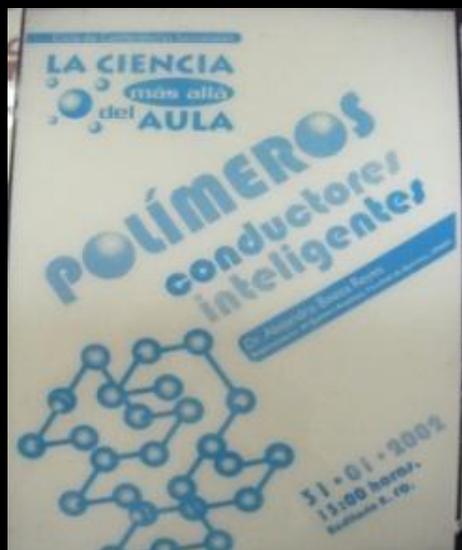
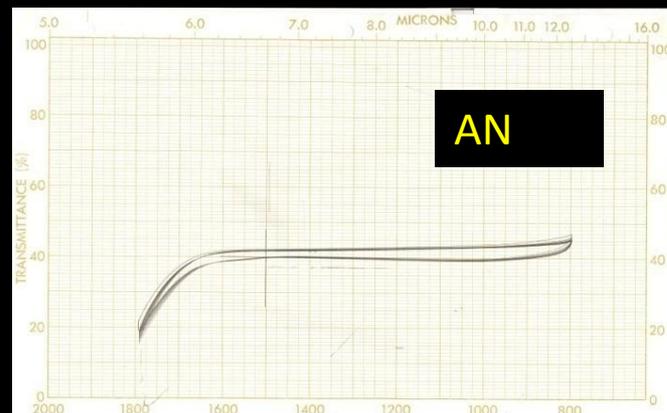
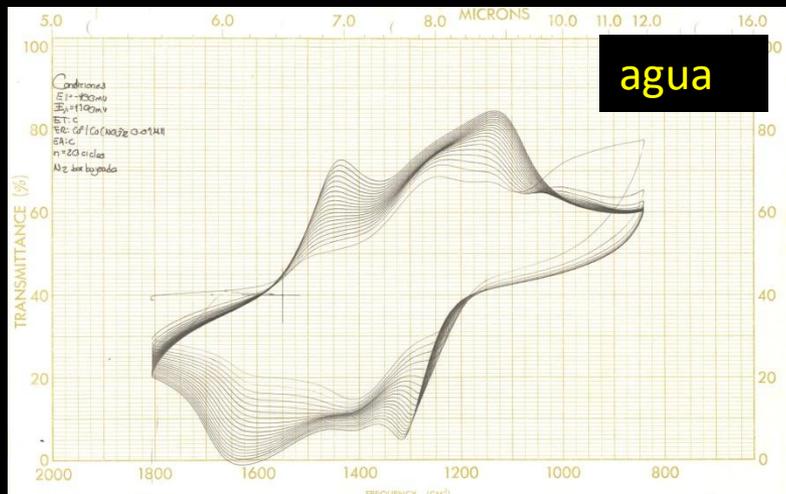
E-mail: [jean-christophe.plaquevent@univ-rouen.fr](mailto:jean-christophe.plaquevent@univ-rouen.fr)



Scheme 5. Simplified mechanism for peptide coupling using HATU as coupling reagent.

# Nuevos materiales

## Electropolimerización, PANI:



Q. Arturo García  
Agosto 28.2008  
joresen@hotmail.com

# Nuevos materiales

## Electropolimerización

Several works reported improved properties that were exhibited by the polymers when prepared in the RTILs or when prepared in conventional electrolytes then cycled in RTILs such as an increase of the conductivity,<sup>256,257</sup> a better electrochemical capacity,<sup>257</sup> or an enhanced cycling stability.<sup>265,273–275</sup> These results boost the use of RTILs as electrolyte in electrochemical devices involving conducting polymers.<sup>250,274–276</sup> As examples, while operating electro-

# Magnetic Ionic Liquid, $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$

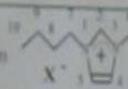
Satoshi Hayashi<sup>1)</sup>, Yasuhiro Inamura<sup>2)</sup>, Toshiro Sakakibara<sup>2)</sup>, Osamu Yamamuro<sup>2)</sup>, Hiro-o Hamaguchi<sup>2)</sup>,  
<sup>1)</sup>Department of Chemistry, The University of Tokyo, Tokyo, Japan <sup>2)</sup>Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Tokyo, Japan

## Background

$\text{bmimX}$

: 1-n-butyl-3-methylimidazolium

X: Cl, Br, I

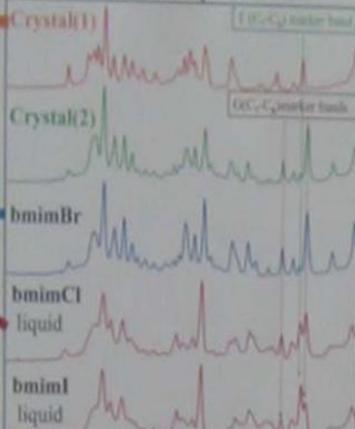
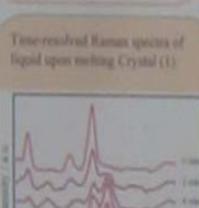


Raman spectra

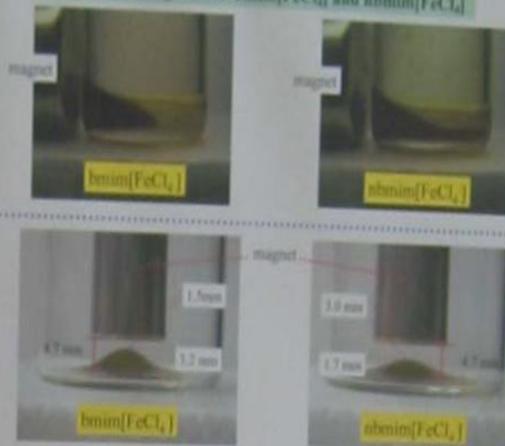
X-ray crystallography



Time-resolved Raman spectra of liquid upon melting Crystal (1)



Response to Magnetic of  $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  and  $\text{nbmim}[\text{FeCl}_4]$



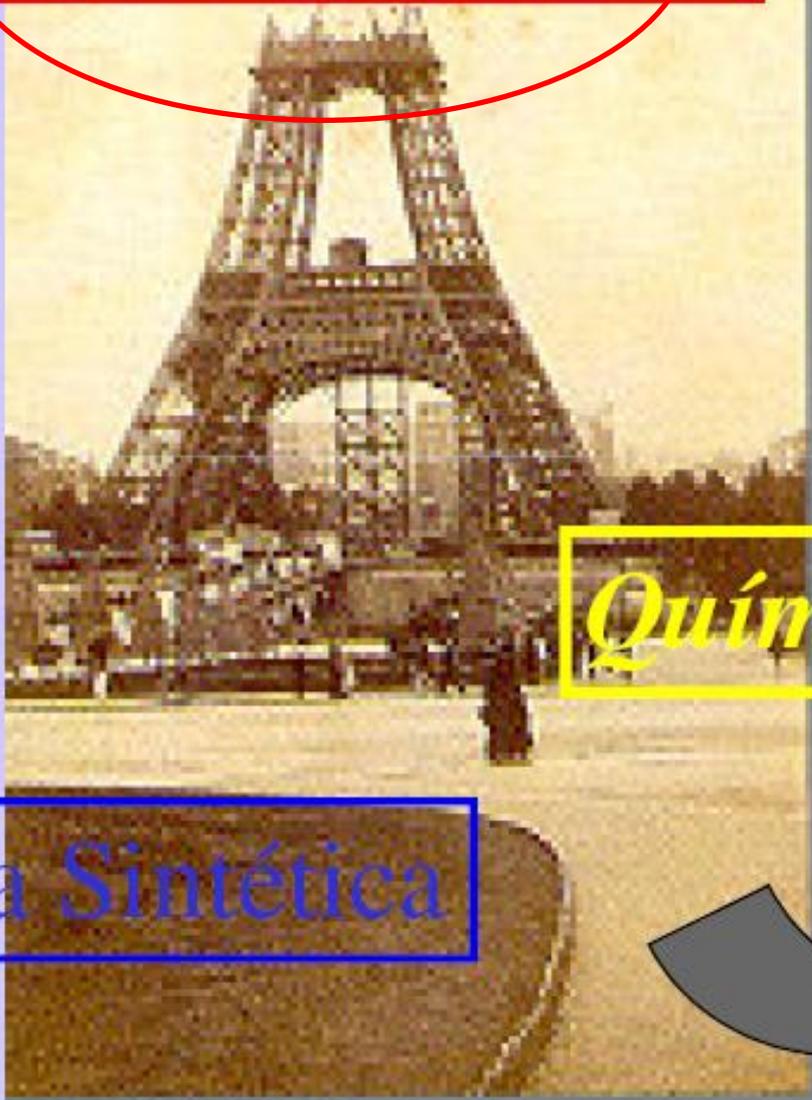
•  $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  is attracted more strongly to the magnet than  $\text{nbmim}[\text{FeCl}_4]$ .

Magnetic susceptibility of  $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  and  $\text{nbmim}[\text{FeCl}_4]$

## Response of $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$ to a magnet

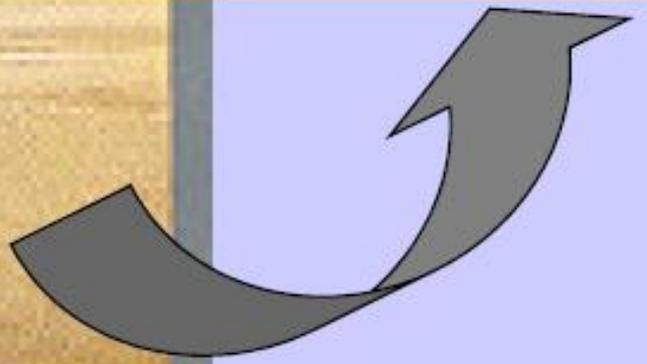
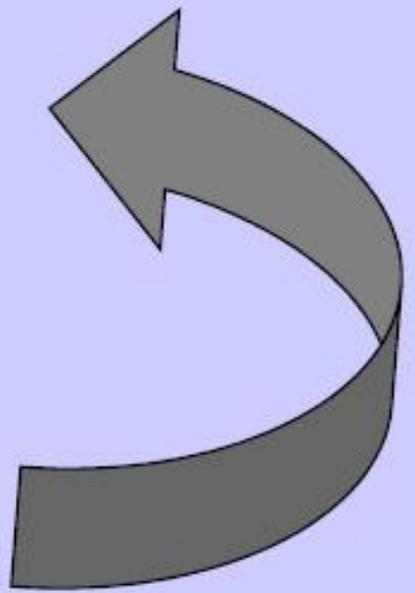
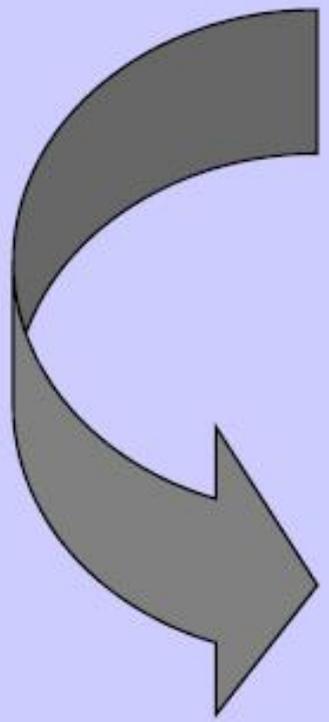


*Química Analítica*

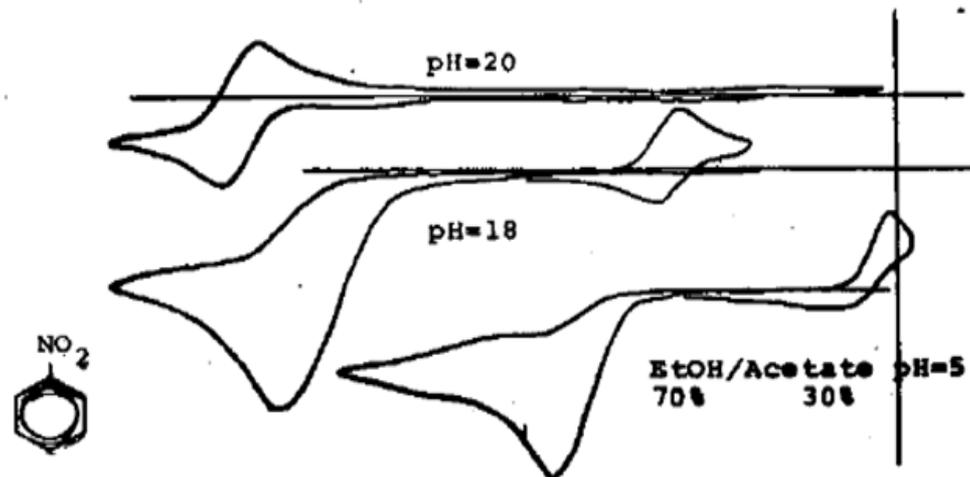
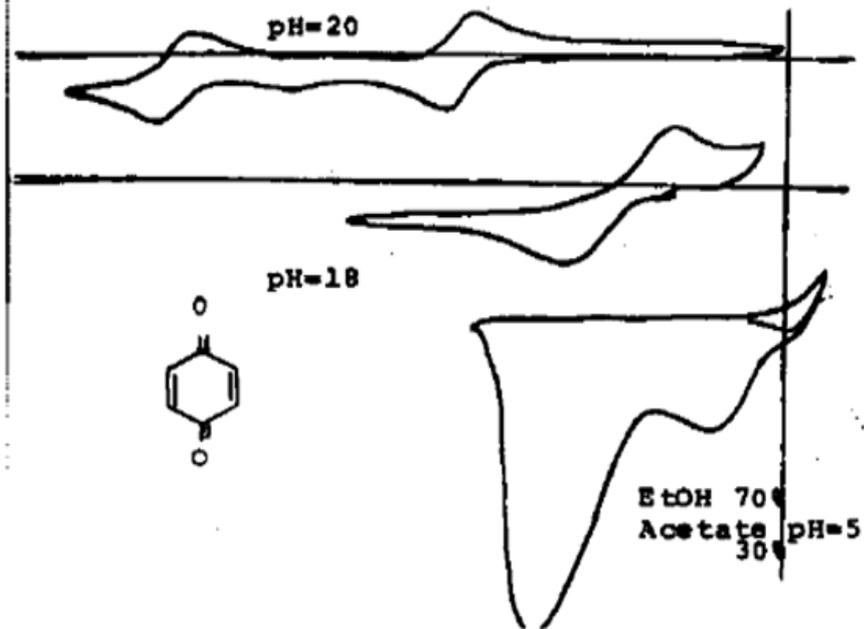


*Química Teórica*

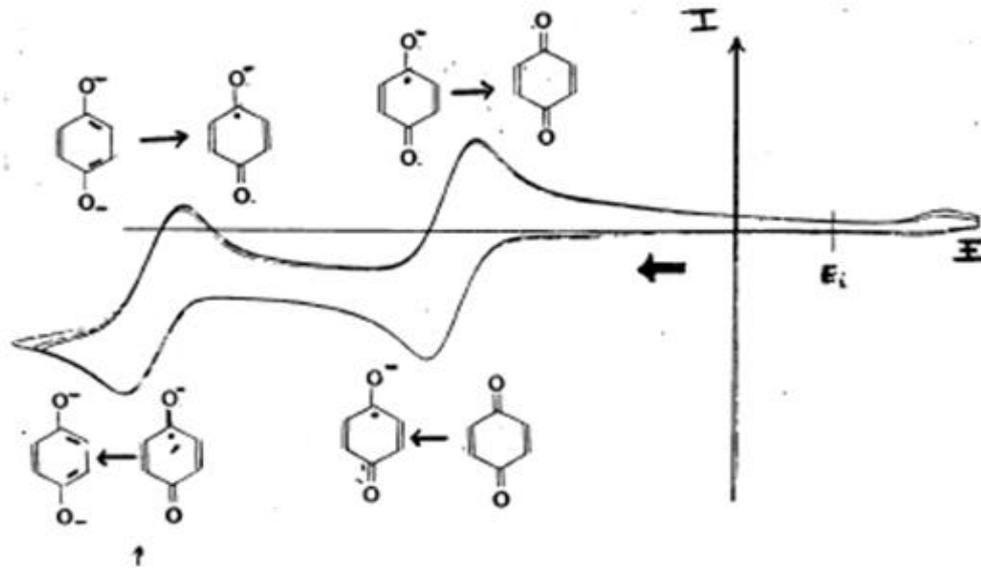
*Química Sintética*



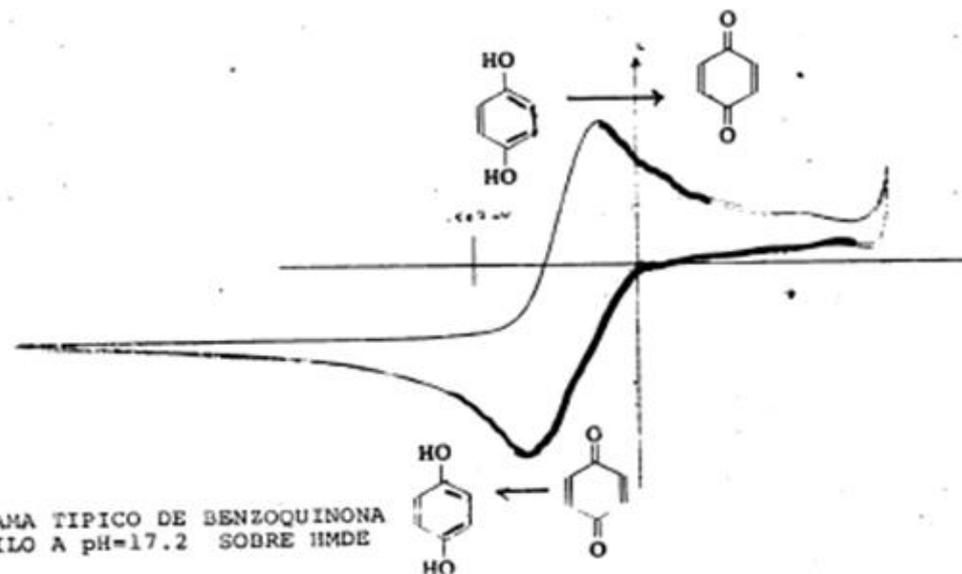
# Influencia del pH en mecanismos de reacción orgánicos



electroquímica de la quinona en medios muy alcalinos en el acetonitrilo (pH=20) y a un pH menor en presencia de un amortiguador ácido base (pH = 17.2)



VOLTAMPEROGRAMA TIPICO DE BENZOQUINONA EN ACETONITRILLO A pH=20.1 SOBRE HMDE



VOLTAMPEROGRAMA TIPICO DE BENZOQUINONA EN ACETONITRILLO A pH=17.2 SOBRE HMDE

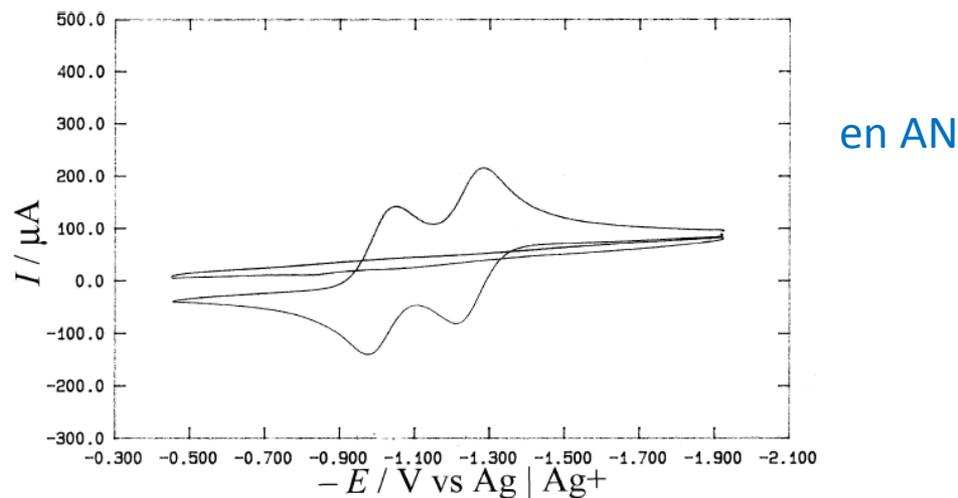


Fig. 1. Cyclic voltammogram of 1,4-dinitrobenzene (1 mM) in acetonitrile + 0.1 M  $\text{Bu}_4^+ \text{N BF}_4^-$  at a glassy carbon electrode and a scan rate of  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

en L.I.

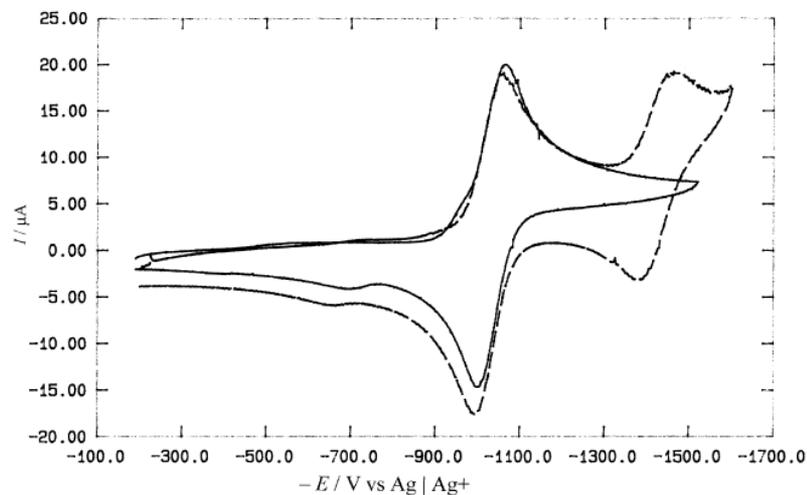


Fig. 2. (a) Solid line: cyclic voltammogram of 1,4-dinitrobenzene (3 mM) in 1-butyl-3-methyl imidazolium  $\text{BF}_4^-$  at a glassy carbon electrode and a scan rate of  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . (b) Dashed line: nitrobenzene (3 mM) added to the solution of (a).

# Reference Electrode for Ionic Liquids

Amir Saheb, Jiří Janata, Mira Josowicz\*

School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, 770 State St., Atlanta, GA, 30332-0400 USA

\*e-mail: mira.josowicz@chemistry.gatech.edu

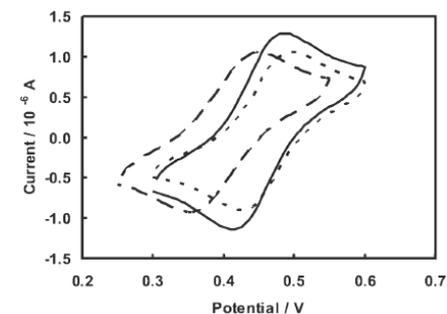
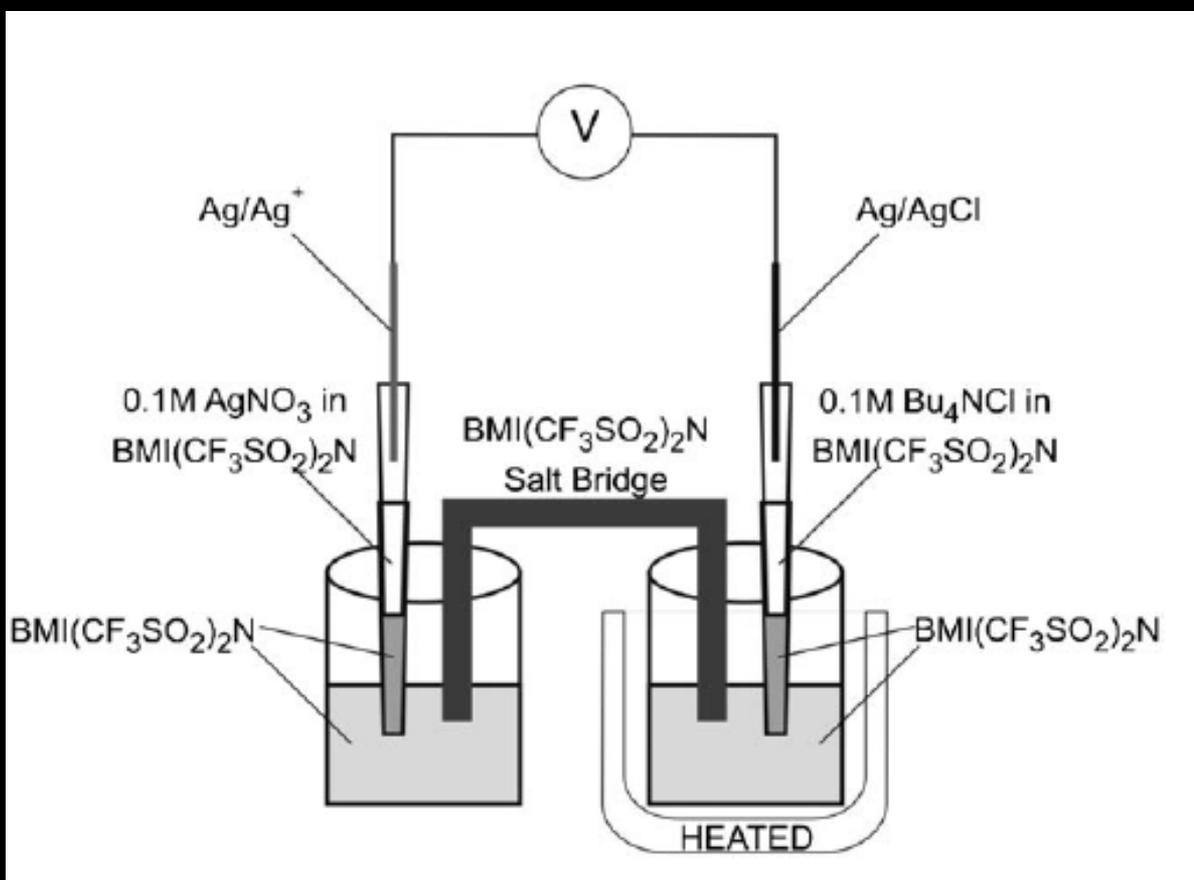


Fig. 1. Cyclic voltammograms of Fc/Fc<sup>+</sup> couple recorded on Pt electrode using Reference B (Ag/AgCl-type). The reference electrodes were assembled and tested with the ionic liquid (---) BMI(BF<sub>4</sub>), (—) BMI(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, and (-·-·) BMI(PF<sub>6</sub>). All CVs were recorded in 2.5 mM ferrocene in the selected IL with the scan rate of 50 mV/s. For clarity only the last CVs from at least 10 consecutive scans are shown.

# ¿reactividad ácido-base en líquidos iónicos?

50 g = \$3600 (PM)

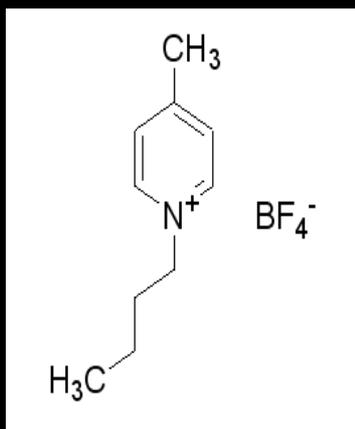
LA CIENCIA  
más allá  
del AULA

## Biosensores y

Dr. Alejandro Baeza Reyes  
Departamento de Química Analítica-Fac. de Química

29 de noviembre de 2001  
Auditorio A, 13:00 horas

"La Ciencia más allá del aula"  
pone a su disposición para sugerencias  
y/o comentarios los siguientes e-mail:  
la.ciencia@affispana.es



LA CIENCIA  
más allá  
del AULA

UNIVERSARIO  
Facultad de Química  
1974-2004

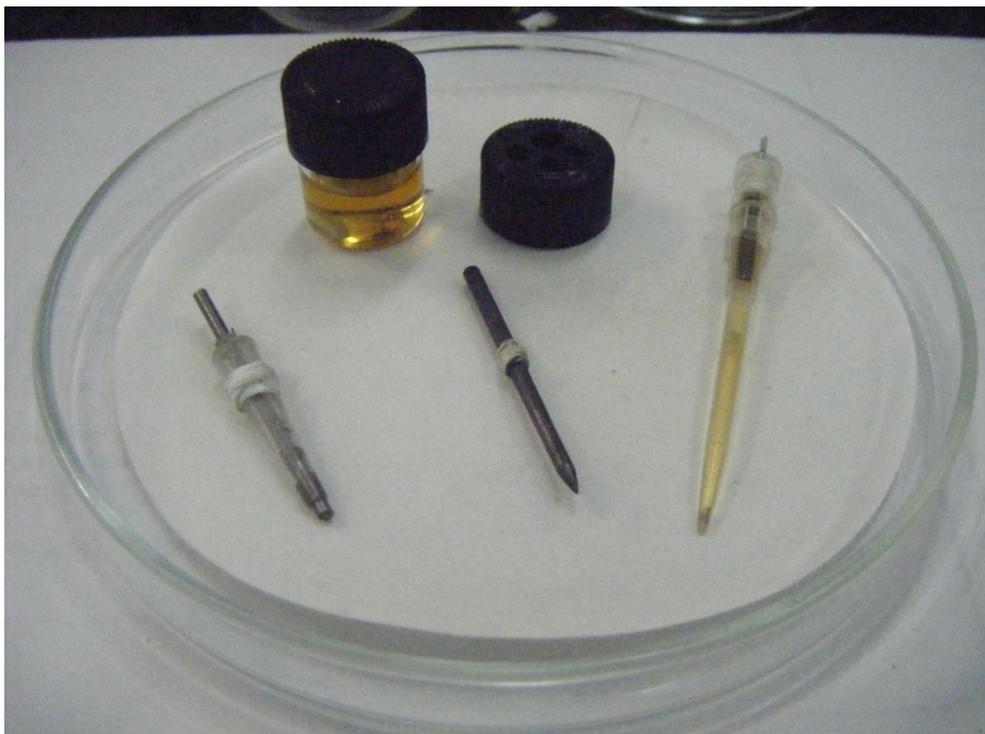
## Química Analítica a microescala Total:

### Impacto en Docencia e Investigación

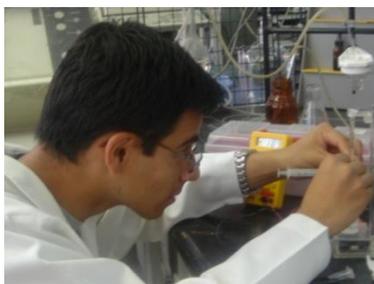
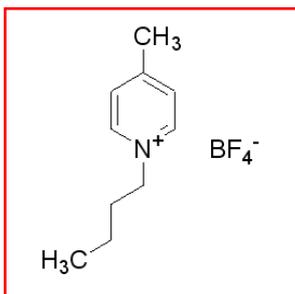
Dr. Alejandro Baeza Reyes  
Departamento de Química Analítica - FQ/UNAM

Auditorio A, 13:00 horas



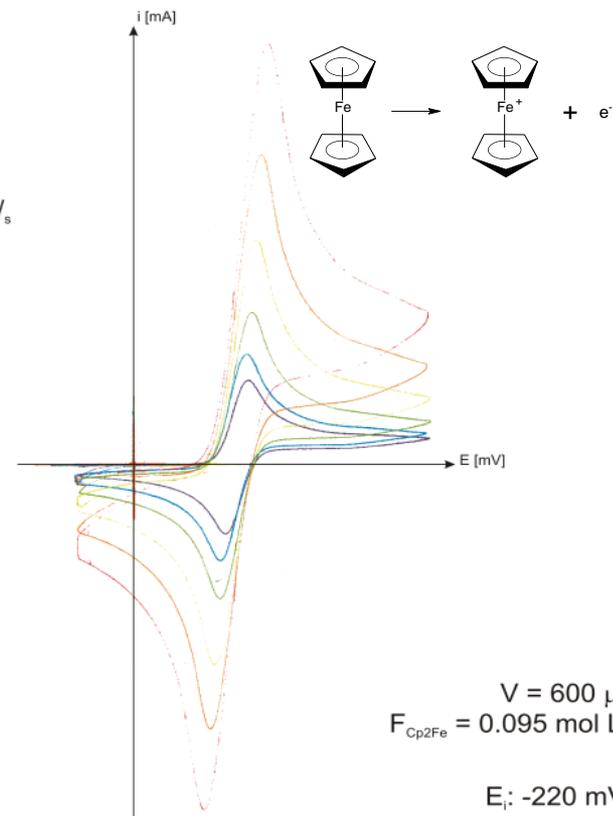


Microelectrodos de trabajo, auxiliar y referencia en líquido iónico:



Electrooxidación de ferroceno en 1B4MPBF<sub>4</sub> a diferentes velocidades de barrido anódico.

- v = 25 mV/s
- v = 50 mV/s
- v = 100 mV/s
- v = 250 mV/s
- v = 500 mV/s
- v = 1000 mV/s



V = 600 μL  
F<sub>Cp2Fe</sub> = 0.095 mol L<sup>-1</sup>

E<sub>i</sub>: -220 mV  
E<sub>λ</sub>: 1150 mV

Escala: 200 mV

ET: Pt  
EA: C  
ER: Ag|AgCl<sub>(s)</sub>||1B4MPBF<sub>4</sub>||

M. En C. Arturo García  
joresen@hotmail.com

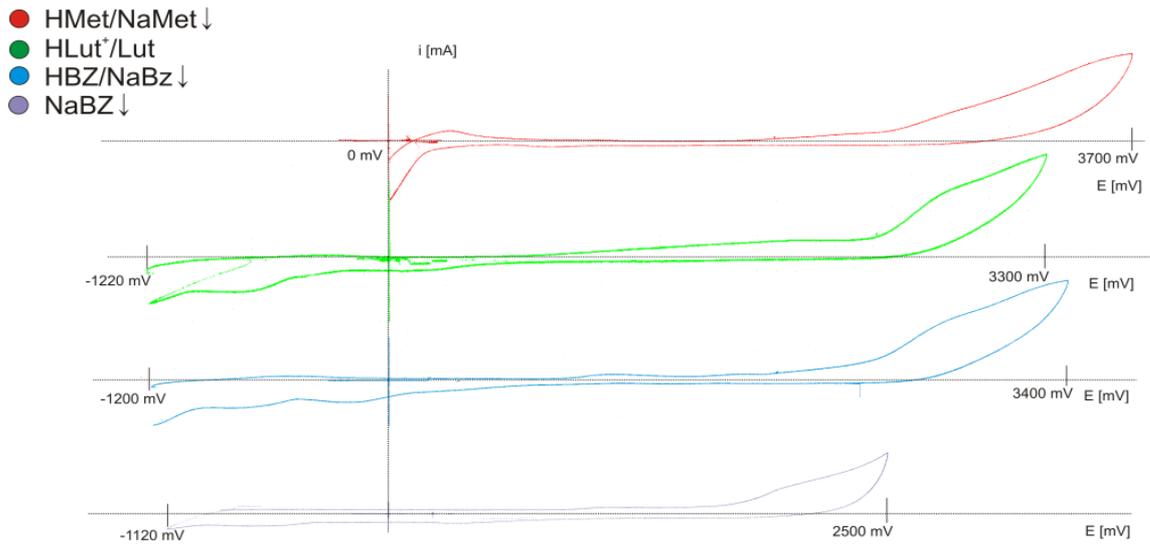
Tabla 1 Valores de pH obtenidos con diferentes cantidades totales en mol de ácido y base sódica conjugada y en acetonitrilo (AN):.

Sistema amortiguador	Cantidades [mol]	pH
HMet/NaMet↓	0.05/0.05	6.84
HLut <sup>+</sup> /Lut	0.05/0.05	15.0
HBz/NaBz↓	0.05/0.05	17.49
NaBz↓	0.05	20.0

¿cómo cambia el pH en un líquido Iónico?



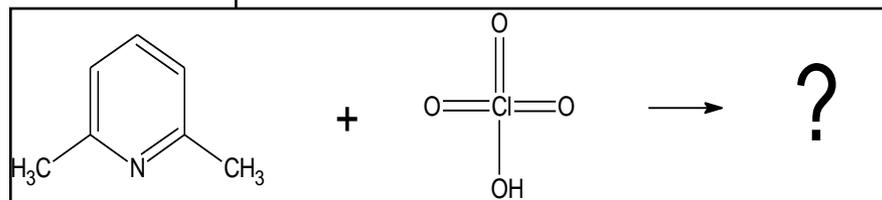
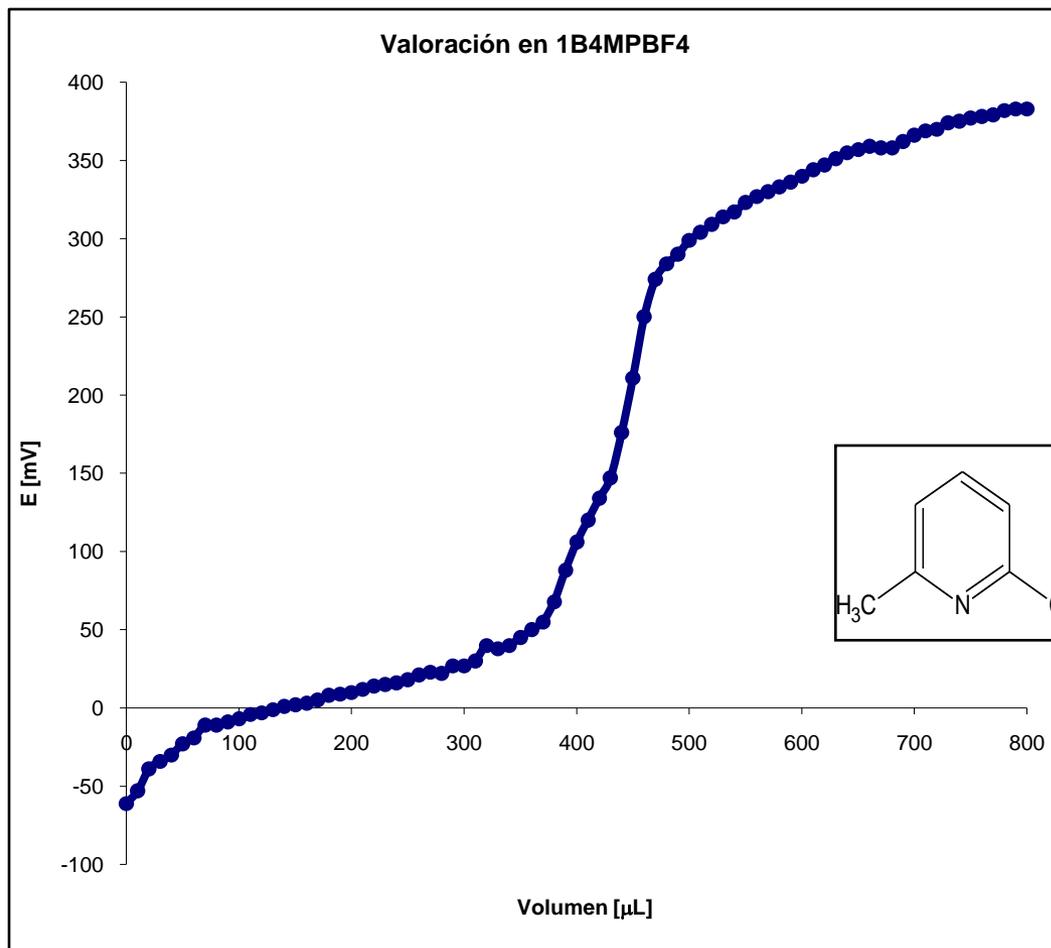
Electrooxidación de 1B4MPBF<sub>4</sub> a 100 mV s<sup>-1</sup>, en diferentes medios de reacción con niveles de acidez controlados

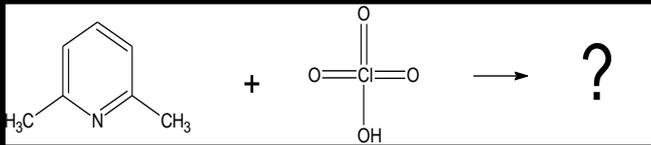


ET: Pt  
 EA: C  
 ER: Ag|AgCl<sub>(s)</sub>||1B4MPBF<sub>4</sub>||

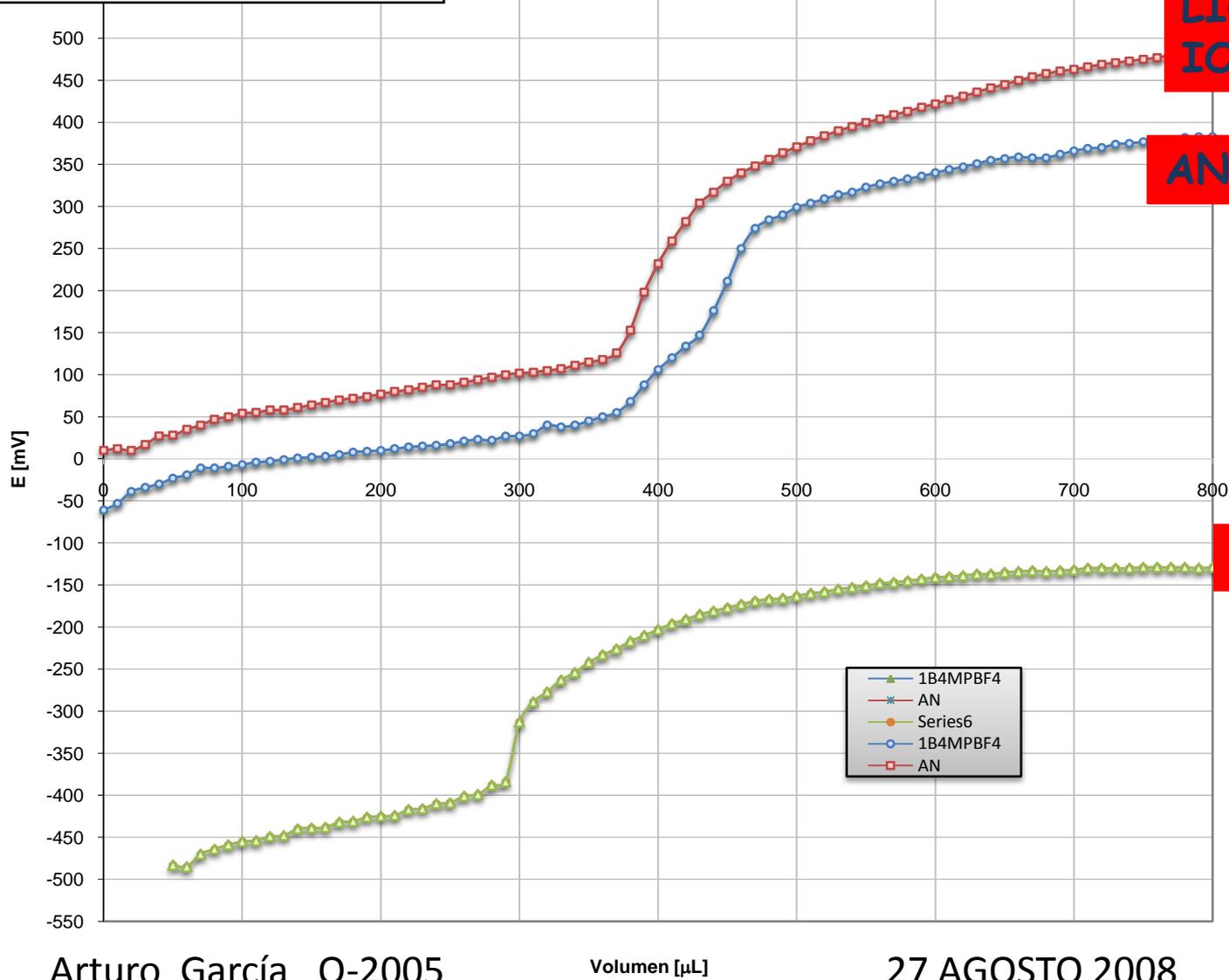
V = 1000 μL  
 F<sub>buffer</sub> = 0.1 mol L<sup>-1</sup>  
 Escala: 200 mV

# ¡Curva del nivel de acidez en un líquido iónico con microsensor de estado sólido!





Valoración de Lut con HClO4





UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DEMEXICO

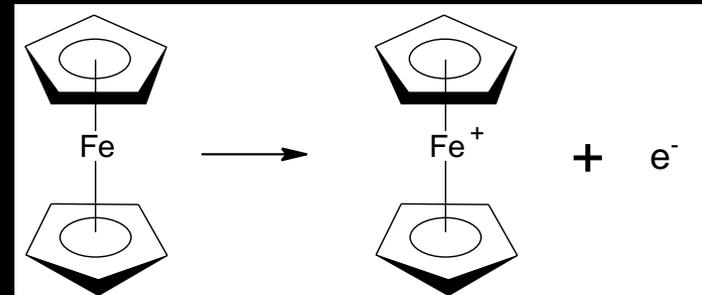
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS

ESTUDIO ELECTROANALÍTICO DE FERROCENO Y p-BENZOQUINONABAJO LA  
INFLUENCIA DEL NIVEL DE ACIDEZ EN CINCO LÍQUIDOS IÓNICOS

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA  
Q. ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA

1. Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metil imidazonio (emimBF<sub>4</sub>).
2. Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-piridinio (bmpBF<sub>4</sub>).
3. Cloruro de 1-etil-3-metil imidazonio (emimCl).
4. Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil imidazonio (bmimPF<sub>6</sub>).
5. Tiocinato de 1-butil-3-metil imidazonio (bmimPF<sub>6</sub>).



[joresen@hotmail.com](mailto:joresen@hotmail.com)

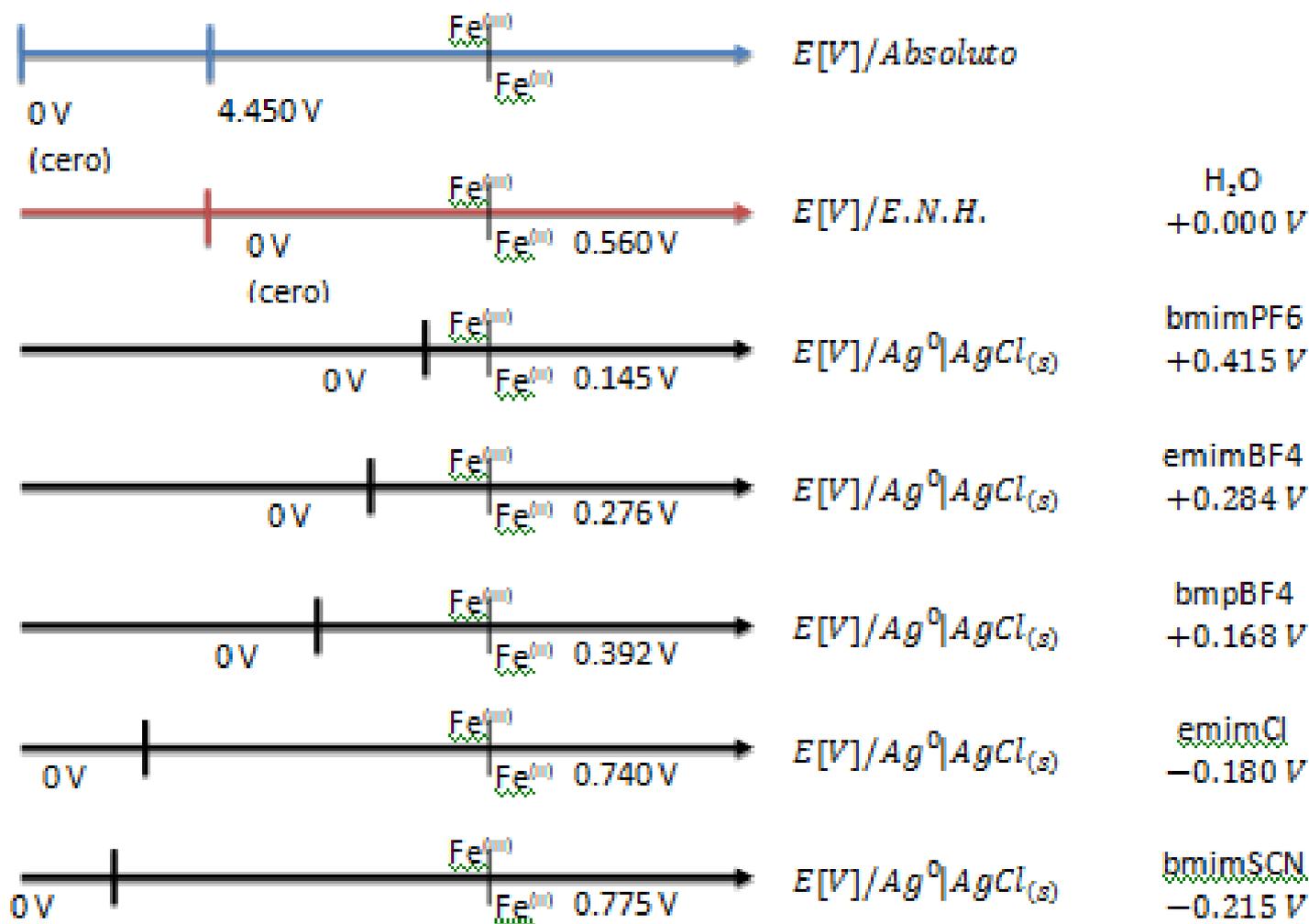


Figura 3.26 Deducción de desfase de la escala de potencial del electrodo de referencia de plata (en cada líquido iónico) con respecto al E. N. H. (en agua).

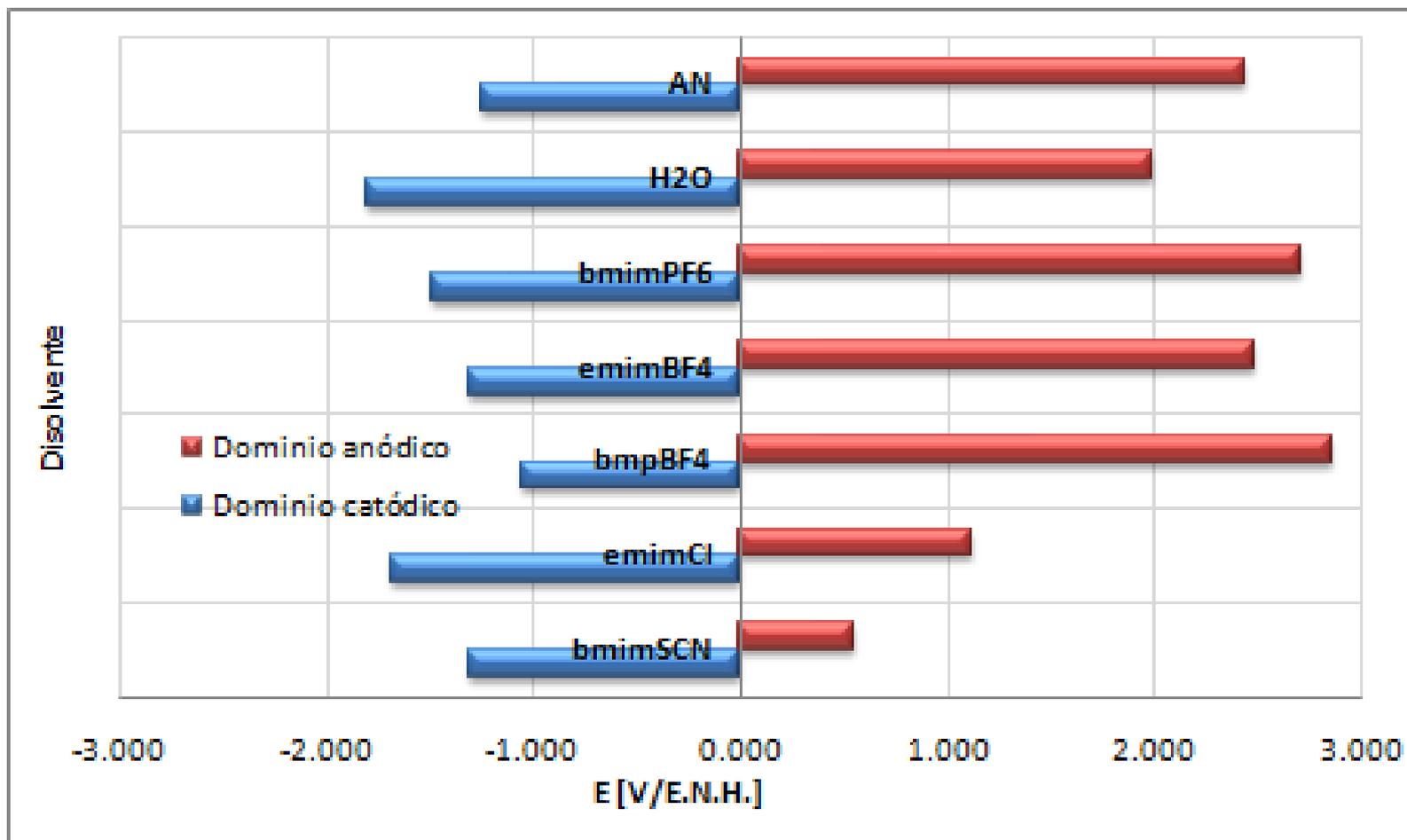


Gráfico 3.119 Ventanas electroactivas para los diversos disolventes empelados en este trabajo. Los valores se reportan con respecto al E.N.H.

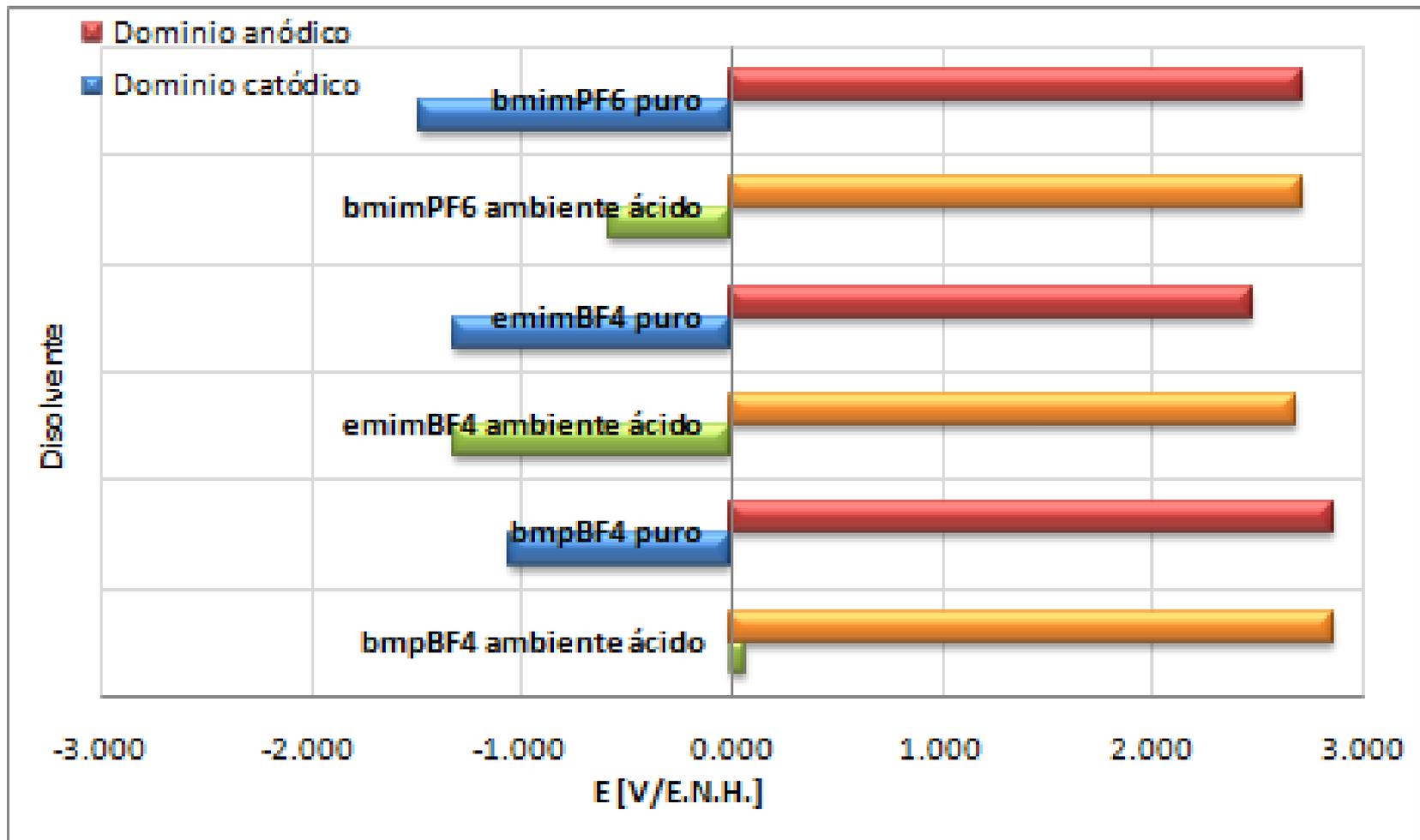


Gráfico 3.120 Ventanas electroactivas para los disolventes empelados en condiciones ácidas. Los valores se reportan con respecto al E.N.H.

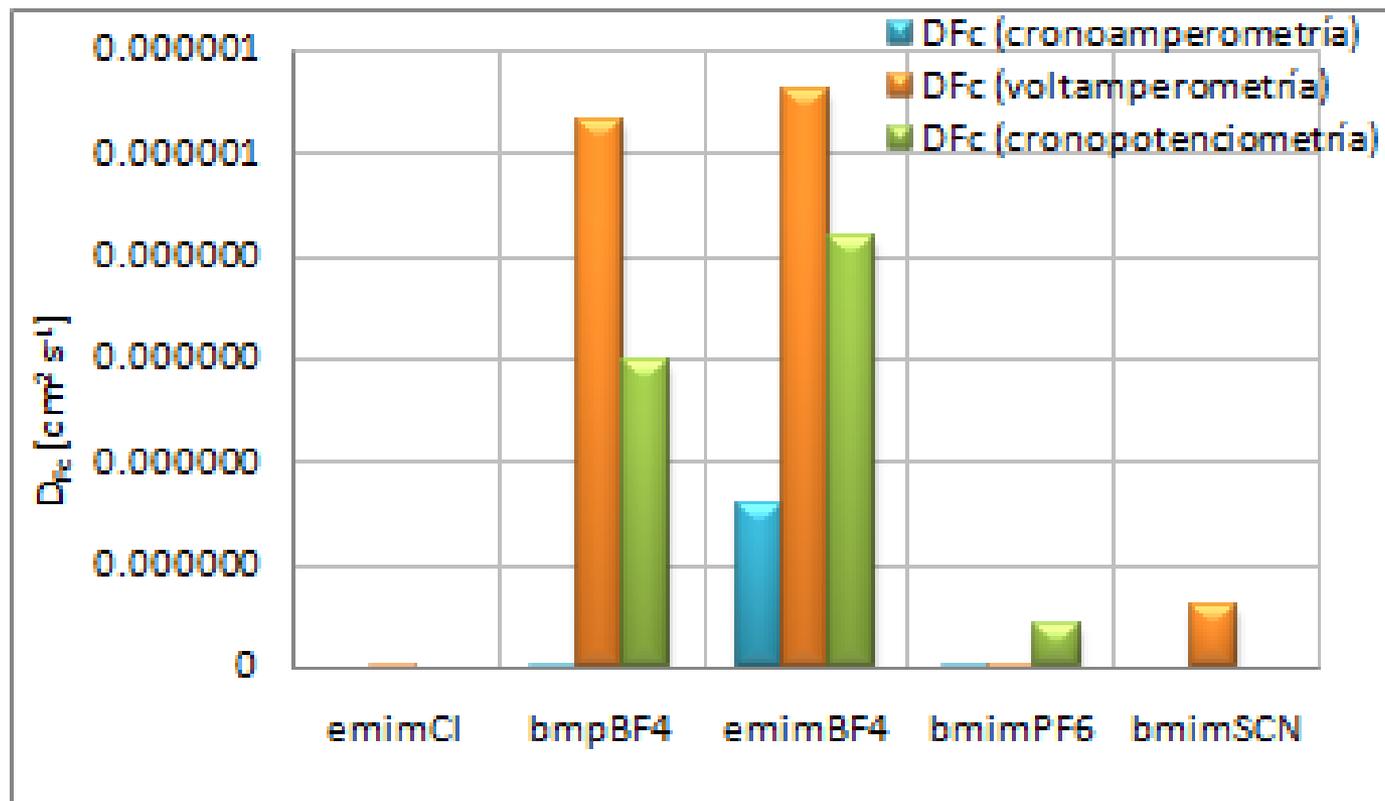


Gráfico 3.121 Comparación entre los valores del coeficiente de difusión para el Fc en varios LI.



# Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable



## ANTEPROYECTO DE INVESTIGACIÓN DOCTORAL

**Alumno:** Q. Arturo de Jesús García Mendoza

**Tutor:** Dr. Bernardo A. Frontana Uribe

**TÍTULO:** Caracterización electroanalítica comparativa de líquidos iónicos quirales y no quirales y evaluación de su uso como inductor quiral en reacciones de electrosíntesis orgánica asimétrica.

## Dr. Bernardo Frontana Uribe



Puesto: Investigador  
Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria. Delegación Coyoacán, C.P. 04510  
México, D.F.

Teléfono: +52 (55) 56-22-44-20

Fax: +52 (55) 56-16-22-17

[bafrontu@servidor.unam.mx](mailto:bafrontu@servidor.unam.mx)

---

Resumen académico

---



## Informe de análisis, VDPRA-Hg

### Determinación de mercurio en líquidos iónicos


**Tabla 1. Datos general del análisis**

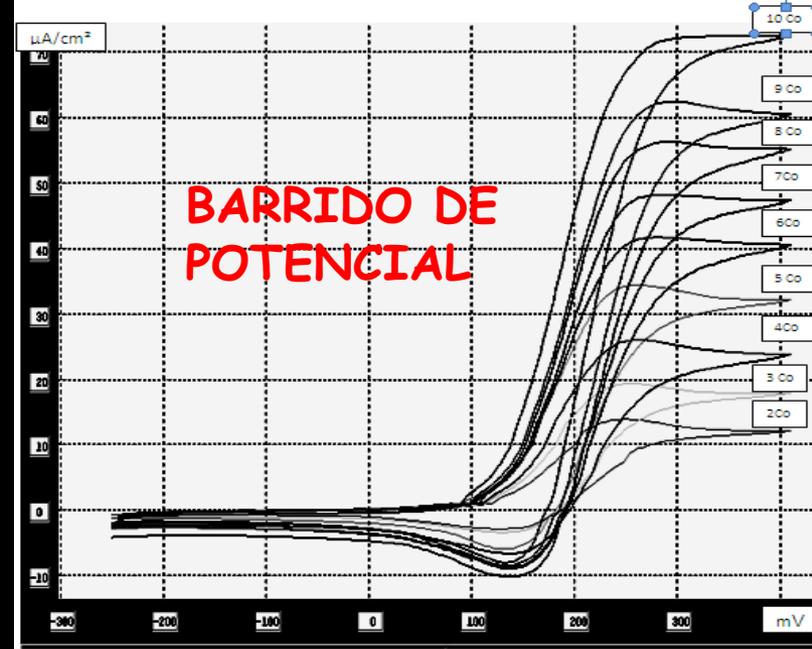
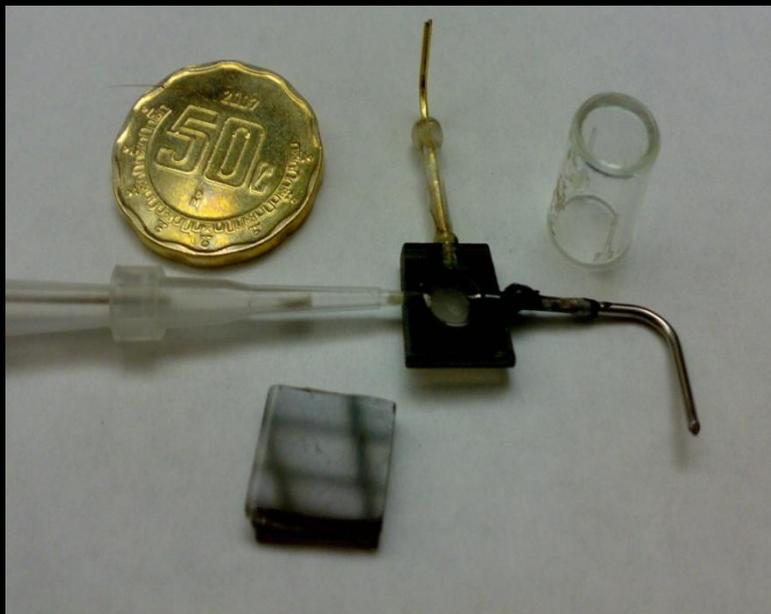
Muestras	A, B, C, D, H, I y K (medio [BMIM]SCN) E, F y G (medio [BMIM]PF <sub>6</sub> )		
Solicitante	Dra. Corina Solís. Instituto Física UNAM		
Elaboró	Elí Sánchez González		
Responsable	Dr. José Alejandro Baeza Reyes		
Historial	Solicitud	Entrega	
	10-08-10	10-08-17	

En todas las muestras se encontraron señales asociadas al mercurio, para las muestras en el medio [BMIM]SCN se tomó como referencia la señal alrededor de 450 mV. El medio [BMIM]PF<sub>6</sub> no es miscible con el medio de análisis, la respuesta fue diferente y se tomó como referencia la señal alrededor de 350 mV.

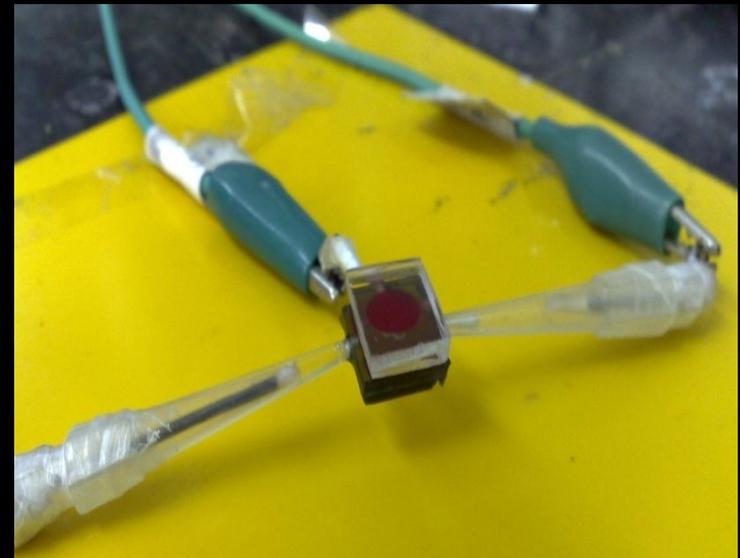
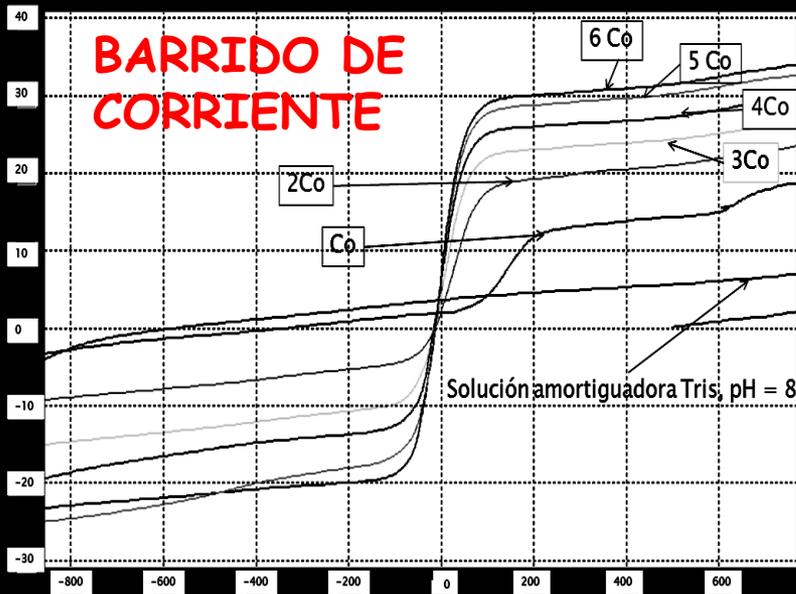

**Tabla 3. Resumen de resultados**

Muestra	Medio	Presencia de mercurio	C <sub>Hg</sub> [ppm] *	C <sub>Hg</sub> [mmol/L]
A	[BMIM]SCN	SI	10,5	0,052
B	[BMIM]SCN	SI	263,0	1,311
C	[BMIM]SCN	SI	543,4	2,709
D	[BMIM]SCN	SI	197,0	0,982
E	[BMIM]PF <sub>6</sub>	SI	31,6	0,158
F	[BMIM]PF <sub>6</sub>	SI	296,1	1,476
G	[BMIM]PF <sub>6</sub>	SI	27,8	0,139
H	[BMIM]SCN	SI	31,8	0,159
I	[BMIM]SCN	SI	78,3	0,390
K	[BMIM]SCN	SI	16,7	0,083

\*ppm: partes por millón, mg de mercurio por litro.



**MICROCELDA DE VOLUMEN TOTAL  $v = 50 \mu\text{L}$**



**Guillermo Álvarez  
QFB-2003**

## Líquidos iónicos: descripción y aplicaciones de esta nueva clase de disolventes en el análisis químico

Alain Berthod<sup>1</sup>, Samuel Carda-Broch<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des Sciences Analytiques, CNRS, Université de Lyon 1, Bat CPE-308, 69622 Villeurbanne, France

<sup>2</sup>Area de Química Analítica, Universidad Jaime I, Cra. Borriol s/n, 12080 Castellón, Spain

benzoico) [23,24].

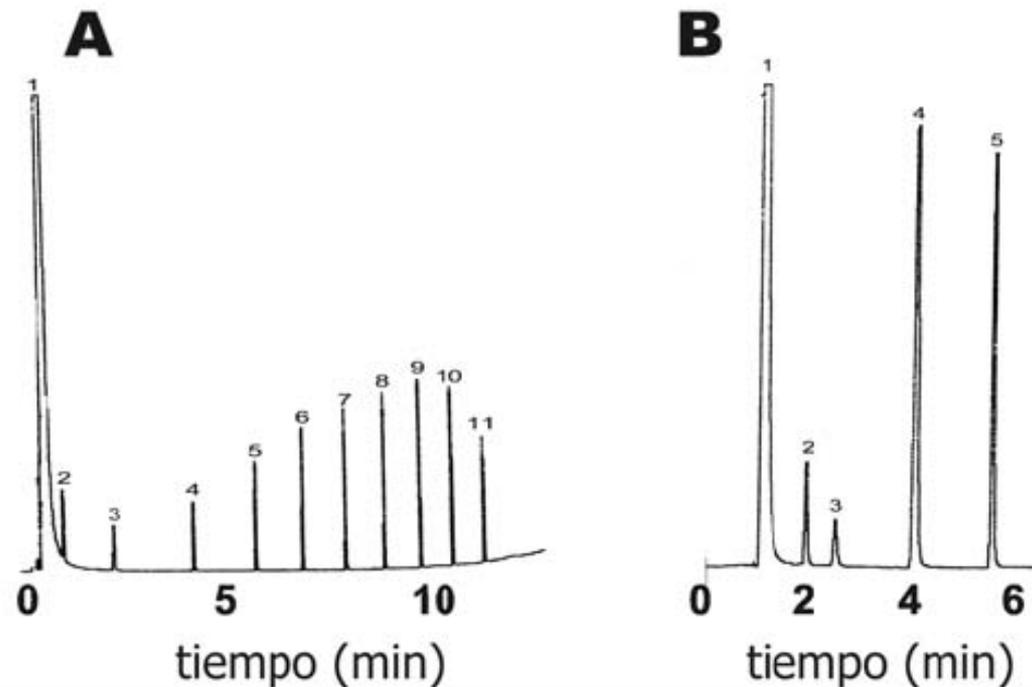
### 3.2. Cromatografía de líquidos

Revista de Química Analítica

### 3.3. Cromatografía de gases

### 3.4. Electroforesis capilar

Guía de Química Analítica



**Figura 4.** Cromatogramas de CG obtenidos en una columna capilar con una fase estacionaria de líquido iónico. A- Alcanos lineales: 1- pico del disolvente, 2-pentano, 3-hexano, 4-heptano, 5-octano, 6-nonano, 7-decano, 8-undecano, 9-dodecano, 10-tridecano, 11-tetradecano. B- Alcoholes lineales: 1- pico del disolvente, 2-metanol, 3-etanol, 4-propanol, 5-pentanol. Columna de 15 m, 200  $\mu$ m de diámetro interno, líquido iónico: trifluorometil sulfonato-BMIM, espesor de la capa  $\sim$ 1  $\mu$ m, gas portador: helio, 100°C durante 4 min, y después gradiente de temperatura de 10°C/min, detector FID.

---

### 3. Applications of ILs in electrochemical analysis

#### 3.1. Ion selective sensors

#### 3.4. Gelation of ILs and their use in biosensors

#### 3.2. Voltammetric sensors

#### 3.3. Gas sensors

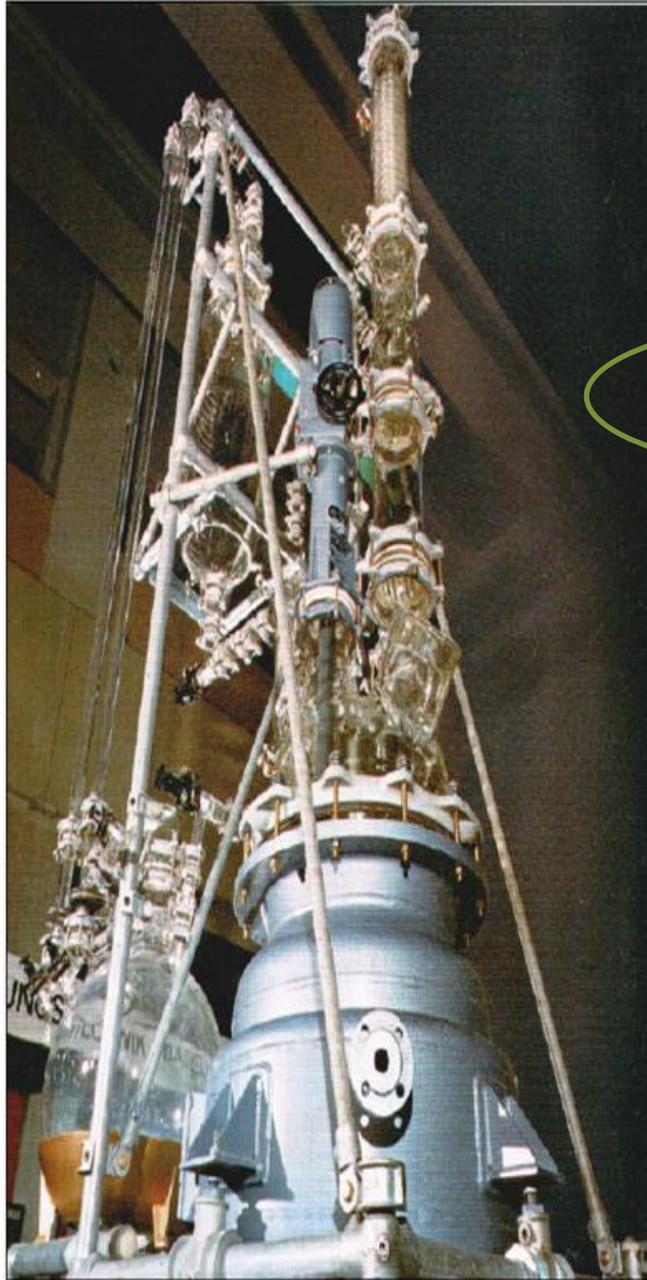
#### 3.5. Biosensors based on carbon-ILs composites

Carbon nanotube (CNT) modified glassy carbon electrodes show enhanced sensitivity and stability in oxidation of phenolic compounds [115]. The CNT modified electrodes were also

# Aplicaciones

## PROCESOS INDUSTRIALES

- ✍ Electrolito (procesos electroquímicos, baterías, célula de combustible, célula fotovoltaica)
- ✍ Ingeniería Química: extracción, separación, membranas, destilación extractiva (ondas de azeotropos; cambio de equilibrio vap-liq y/o liq-liq)
- ✍ Síntesis: inmovilización de catalizador, aumento de actividad (bio)catalítica, incremento de solubilidad de los reactantes



Líquidos iónicos (no sales fundidas)

Disolventes verdes o catalizadores limpios

Presión de vapor casi nula

Facilitan reacciones bifásicas líquido-líquido con el catalizador en una de las fases y separación por simple decantación

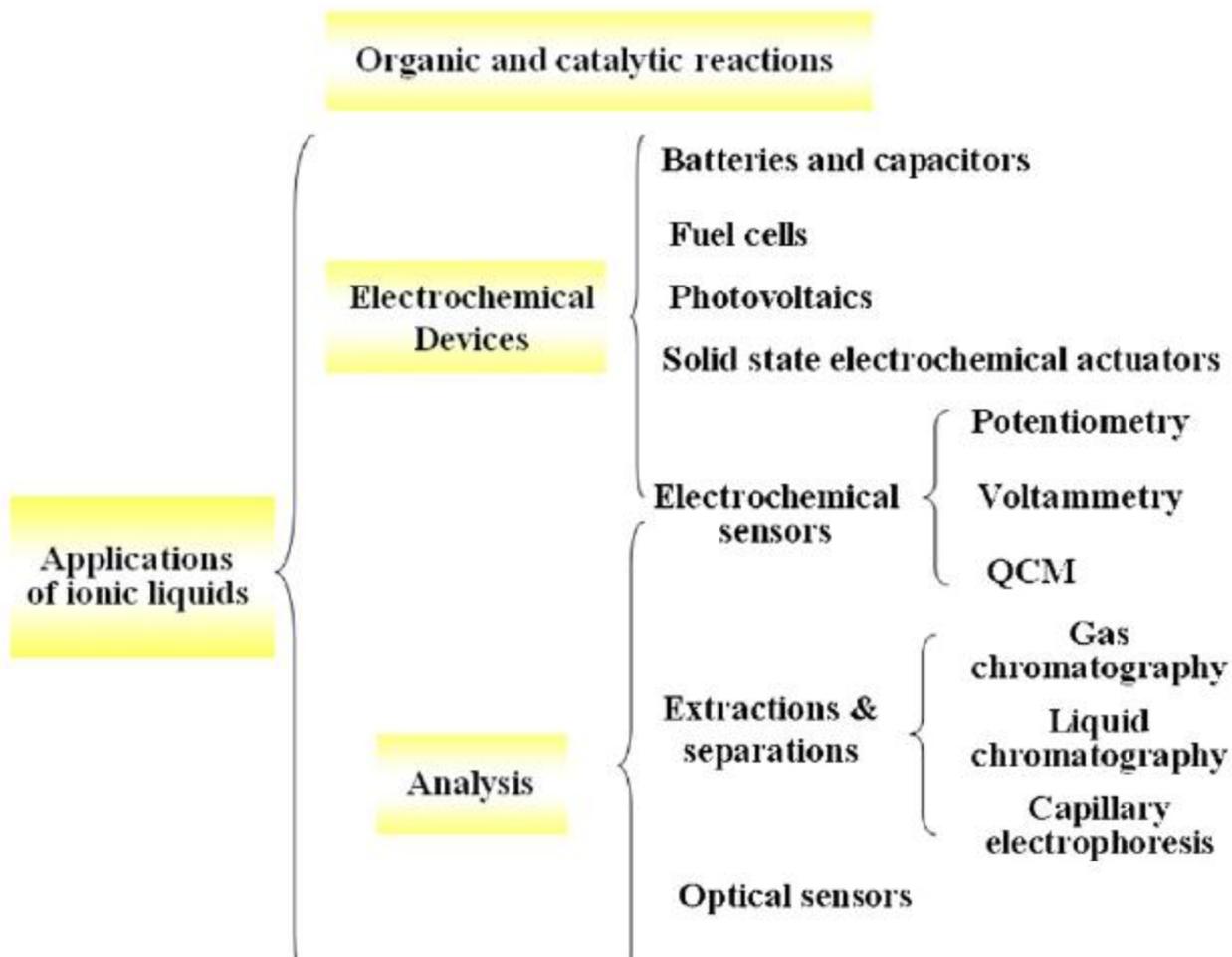
Recuperación de productos por destilación

Acción como carriers en membranas facilitadas



ILs can be used to form multiphase systems. A three-phase system is shown, comprising cyclohexane (top), water with blue dye (center), and an IL (bottom). This picture illustrates that ILs offer new possibilities in multiphase catalysis. Owing to their high density ILs separate easily in such systems. (Photograph reproduced courtesy of Peter Wasserscheid, RWTH Aachen, Germany.)

# Review article





# IONIC LIQUIDS AS ELECTROLYTES IN LITHIUM BATTERIES

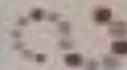
P. C. Howlett<sup>1</sup>, G. Annat<sup>1</sup>, D. R. MacFarlane<sup>1</sup>,  
M. Forsyth<sup>1</sup>, A. S. Best<sup>3</sup> and A. F. Hollenkamp<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Physics and Materials Engineering and <sup>2</sup>School of Chemistry,  
Monash University, Wellington Rd, Clayton 3800 Australia and

<sup>3</sup>Division of Energy Technology, CSIRO, Bayview Ave, Clayton, 3168 Australia.

MONASH University

ARC Centre for Sustainable  
Technology



## INTRODUCTION

Ionic liquids are a promising new family of electrolytes due to their physical characteristics<sup>1</sup>. Some ionic liquids have already been used as electrolytes in lithium batteries<sup>2-4</sup>, however these devices suffer from a significant decay in capacity over a short number of cycles. The lifespan of these batteries (<100 cycles) is considered far too short for commercial purposes.

Lithium plating in half-cells using *N*-methyl-*N*-propyl pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (P<sub>11</sub>-TFSA) as the electrolyte allows plating and stripping over many cycles (~430 cycles) with high efficiency (>99%). When P<sub>11</sub>-TFSA is used in a Li|P<sub>11</sub>-TFSA|LiCoO<sub>2</sub> cell, the capacity of the battery (mAh.g<sup>-1</sup>) decreases rapidly with cycling. This loss of capacity is termed capacity fade.

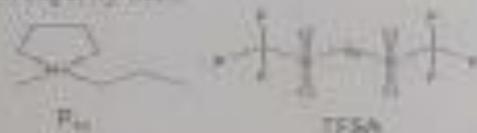


Fig 1: *N*-methyl-*N*-propyl pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (P<sub>11</sub>-TFSA)

Several different mechanisms have been proposed to explain this capacity fade:

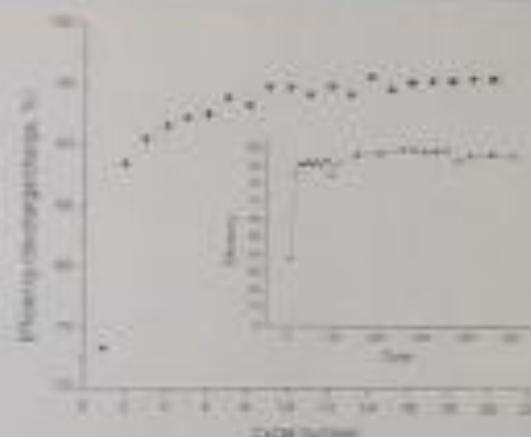


Fig 3: Cycling efficiency (inset of efficiency) at lithium vs P<sub>11</sub>

## MECHANISM?

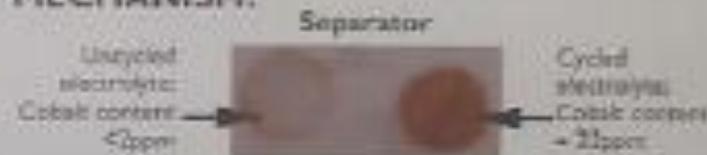


Fig 4: Separators soaked in electrolyte from an uncycled cell (left) and a cell cycled to extreme capacity fade (right): Cobalt

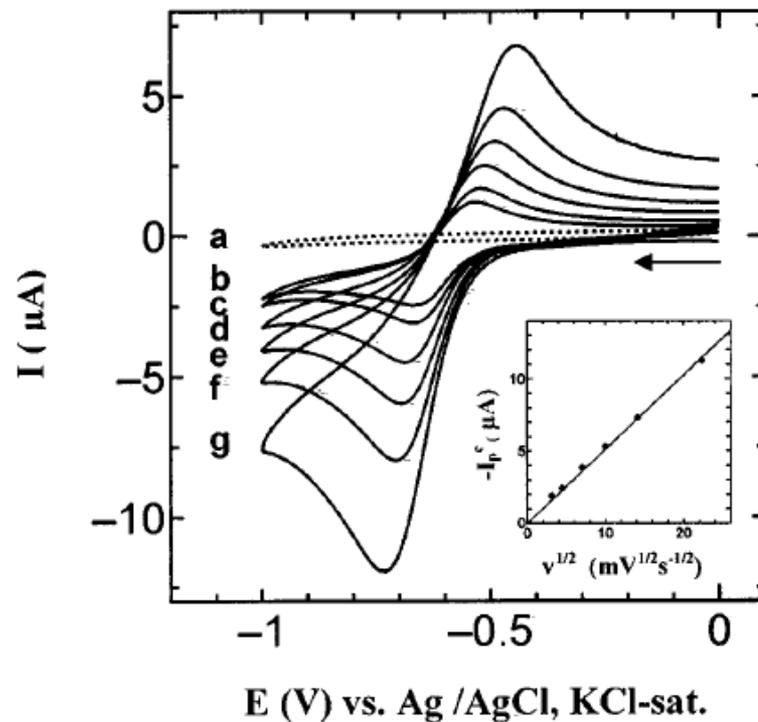


## Electroreduction of Dioxygen in 1-*n*-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Room-Temperature Ionic Liquids

Dun Zhang,<sup>a</sup> Takeyoshi Okajima,<sup>a</sup> Futoshi Matsumoto,<sup>b,\*</sup> and Takeo Ohsaka<sup>a,\*\*z</sup>

<sup>a</sup>Department of Electronic Chemistry, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Midori-ku, Yokohama 226-8502, Japan

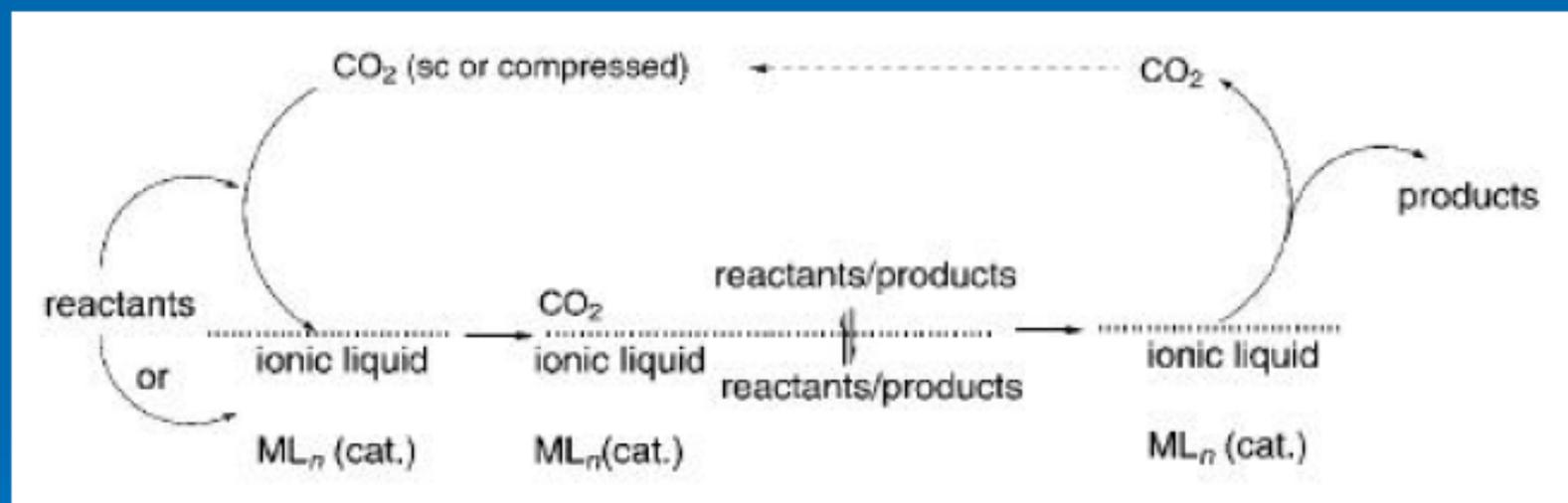
<sup>b</sup>Kanagawa Academy of Science and Technology, Sagamihara, Kanagawa 229-1131, Japan



**Figure 1.** Typical CVs obtained at an Au electrode (diam,  $d = 1.6$  mm) in  $\text{N}_2$ -saturated (dotted line) and  $\text{O}_2$ -saturated (solid line) EMIBF<sub>4</sub> RTIL. Potential scan rate ( $\nu$ ): (a) 10, (b) 10, (c) 20, (d) 50, (e) 100, (f) 200, and (g) 500  $\text{mV s}^{-1}$ . Inset shows the plot of  $-I_p^c$  vs.  $\nu^{1/2}$  obtained from the CVs.

# Combinación de L.I. con CO<sub>2</sub>

Reacciones orgánicas catalizadas por metal realizadas en un L.I. y CO<sub>2</sub>-sc (o comprimido):



(Dzyuba y Bartsch, 2003)



# CONCLUSIONES EN CATALISIS CON L.I.

- Los líquidos iónicos se han estudiado para inmovilizar el catalizador en reacciones de deshidrogenación
- Es demasiado pronto para emplearlos en la industria: se necesitan estudios para desarrollar sus posibilidades
- Ofrecen ventajas frente a otras alternativas bifásicas: agua, compuestos fluorados, fluidos supercríticos
- Hay muchos catalizadores que son solubles en líquidos iónicos e insolubles en compuestos orgánicos no polares
- Los líquidos iónicos pueden servir para:
  - o Dirigir el mecanismo de reacción
  - o Proteger al catalizador de la desactivación
  - o Aportar el control regioselectivo de la reacción

# Enzyme catalysis in ionic liquids

Udo Kragl\*, Marrit Eckstein and Nico

Ionic liquids offer new possibilities for the application of solvent engineering to biocatalytic reactions. Although in many cases ionic liquids have simply been used to replace organic solvents, they have often led to improved process performance. Unlike conventional organic solvents, ionic liquids possess no vapor pressure, are able to dissolve many compounds, and can be used to form two-phase systems with many solvents. To date, reactions involving lipases have benefited most from the use of ionic liquids, but the use of ionic liquids with other enzymes and in whole-cell processes has also been described. In some cases, remarkable results with respect to yield, (enantio)selectivity or enzyme stability were observed.

## Addresses

Rostock University, Department of Chemistry, Albert-Einstein-Strasse 3a,  
18059 Rostock, Germany

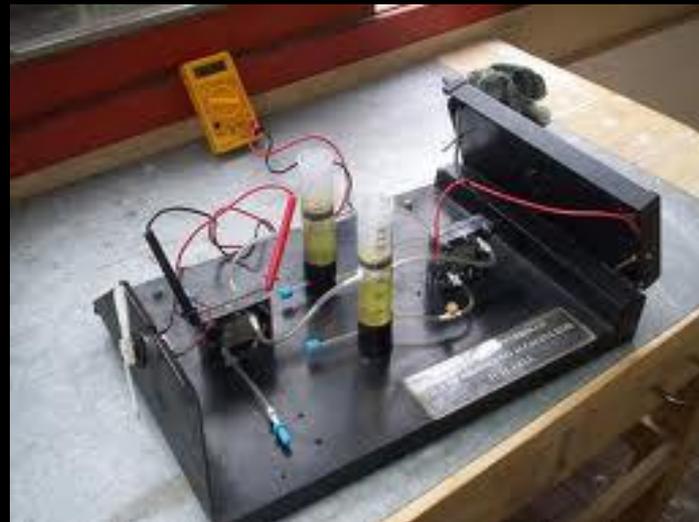
\*e-mail: [udo.kragl@chemie.uni-rostock.de](mailto:udo.kragl@chemie.uni-rostock.de)

*Current Opinion in Biotechnology* 2002, 13:565–571

**Table 1****Examples of biocatalytic reactions using ionic liquids.**

Biocatalyst	IL	Reaction system	Ref
<i>E. coli</i> alkaline phosphatase	[H <sub>3</sub> NEt <sub>3</sub> ][NO <sub>3</sub> ]	Enzyme activity and stability assayed by hydrolysis of <i>p</i> -nitrophenol phosphate	[7]
Hen egg white lysozyme	[H <sub>3</sub> NEt <sub>3</sub> ][NO <sub>3</sub> ]	Protein renaturation	[11]
Whole cells of <i>Rhodococcus</i> R312	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]/buffer (two-phase) [BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Biotransformation of 1,3-dicyanobenzene; extraction of erythromycin	[10*]
Whole cells of baker's yeast	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]/buffer (two-phase)	Reduction of ketones ←	[14*]
Whole cells of yeast	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]/buffer (two-phase)	Recovery of n-butanol from fermentation broth	[39]
Thermolysine	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Synthesis of <i>Z</i> -aspartame ←	[8]
α-Chymotrypsin	[OMIM][PF <sub>6</sub> ] [BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Transesterification of <i>N</i> -acetyl-L-phenylalanine ethyl ester with 1-propanol	[16]
α-Chymotrypsin	[EMIM][BF <sub>4</sub> ] [EMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] [BMIM][BF <sub>4</sub> ] [BMIM][PF <sub>6</sub> ] [MTOA][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]	Transesterification of <i>N</i> -acetyl-L-tyrosinethylester with 1-propanol	[17]
β-Galactosidase, subtilisin	[BMIM][BF <sub>4</sub> ]/buffer (one-phase)	Hydrolytic activity	[40]
<i>Bacillus circulans</i> β-galactosidase	[MMIM][MeSO <sub>4</sub> ]/buffer (1-phase)	Synthesis of <i>N</i> -acetyllactosamine	[19,20]
Formate dehydrogenase	[MMIM][MeSO <sub>4</sub> ] [4-MBP <sub>y</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	Regeneration of NADH ←	[19]
α-Chymotrypsin	[BMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] [EMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]	Transesterification of <i>N</i> -acetyl-L-phenylalanine ethyl ester with 1-butanol	[18*]
CALB	[BMIM][PF <sub>6</sub> ] [BMIM][BF <sub>4</sub> ]	Alcoholysis, aminolysis, perhydrolysis	[9]
Screening of eight lipases and two esterases	Ten different ILs	Kinetic resolution of ( <i>R,S</i> )-1-phenylethanol	[23]
CALB, PCL	[EMIM][PF <sub>6</sub> ] [BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Kinetic resolution of secondary alcohols	[25]
CALB	[EMIM][BF <sub>4</sub> ] [BMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] [BMIM][PF <sub>6</sub> ] [EMIM][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N]	Synthesis of butyl butyrate by transesterification	[26]
CALB, PCL, CRL, porcine liver lipase	[BMIM][PF <sub>6</sub> ] [BMIM][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] [BMIM][BF <sub>4</sub> ]	Kinetic resolution of allylic alcohols	[27]

**Pedro** Roquero Tejeda, Distinción Universidad Nacional para Jóvenes Académicos 2008, Área Innovación Tecnológica y Diseño Industrial



**Ubicación**

Conjunto E, Edificio de Ingeniería Química, Laboratorio 222

**Teléfono**

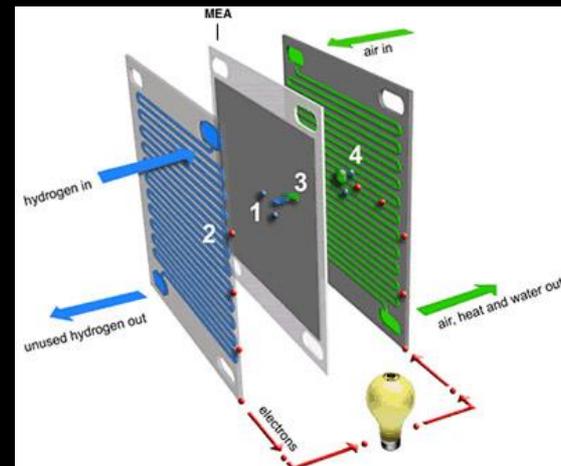
56225363

**Fax**

55501572

**Email**

[roquero1@yahoo.com](mailto:roquero1@yahoo.com)



**coloquios de  
química fundamental**  
año internacional de la química • 2011

**Molecular Chemistry  
with Applications  
in Materials and Catalysis**



***La catálisis asimétrica, fundamental para el desarrollo de nuevos fármacos: Érika Martín***

**Ubicación**

**Edificio B, Laboratorio 217**

**Teléfono**

**56223720**

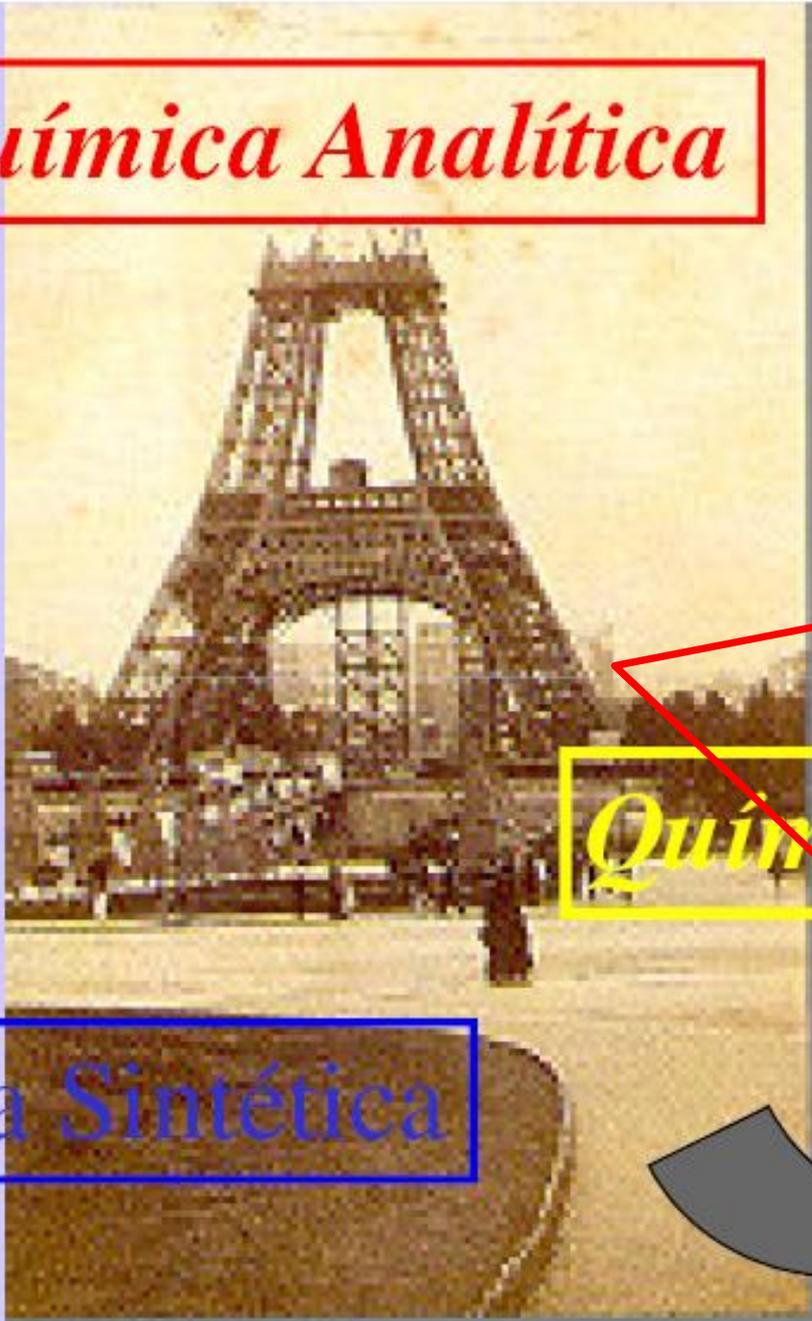
**Fax**

**56223720**

**Email**

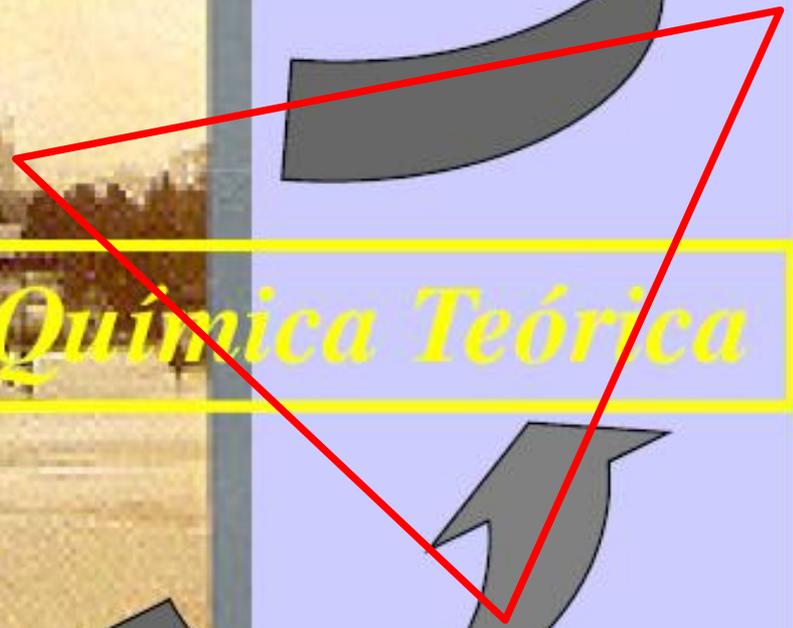
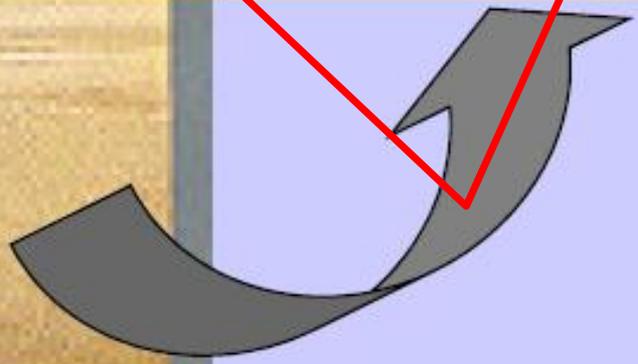
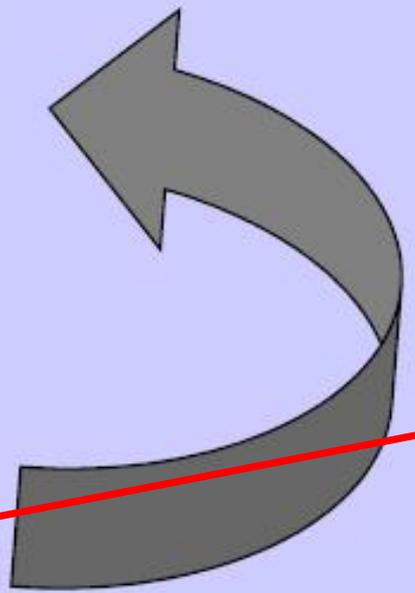
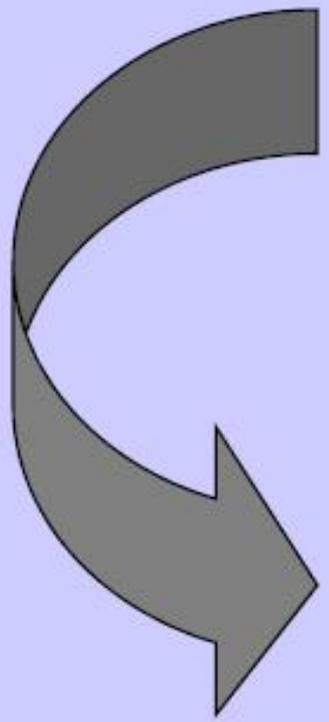
**[erikam@servidor.unam.mx](mailto:erikam@servidor.unam.mx)**

*Química Analítica*



*Química Teórica*

*Química Sintética*



“Un posible modelo . . .

. . . para correlacionar  
cantidades termodinámicas de  
sistemas con líquidos iónicos”

$$z_i = \frac{x_i}{\sum_{j=1}^n (\zeta_j / \zeta_i) x_j} = \frac{x_i}{x_i + \sum_{j \neq i} k_{ji} x_j}$$

$$S_{\text{esfera}} = (4\pi) \left[ \frac{3V_{\text{esfera}}}{4\pi} \right]^{2/3}$$

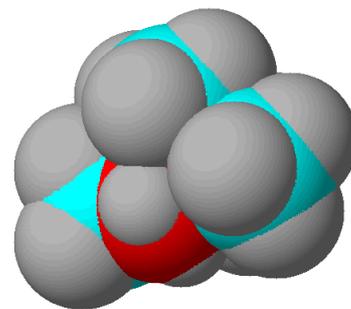
$$\left[ \frac{\textit{superficie}}{\textit{volumen}} \right]_{\text{geométrica}} = \left[ \frac{\textit{superficie}}{\textit{volumen}} \right]_{\text{teórica}}$$

$$\left[ \frac{S_i}{(V_i)^{2/3}} \right]_{\text{geométrico}} = \left[ \frac{q_i}{(r_i)^{2/3}} \right]_{\text{teórico}}$$

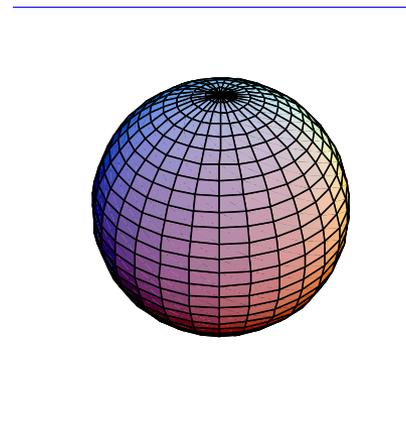
$$k_h = \frac{\zeta_i^o}{\zeta_j^o} = \left( \frac{q_i}{q_j} \right) \left( \frac{r_j}{r_i} \right)^{2/3} \left( \frac{\nu_i^o}{\nu_j^o} \right)^{2/3}$$

$$k_h = \left( \frac{q_i}{q_j} \right) \left( \frac{r_j}{r_i} \right)^{2/3} k_v^{2/3} = k_q \left( \frac{k_v}{k_r} \right)^{2/3}$$

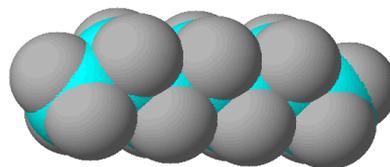
MTBE



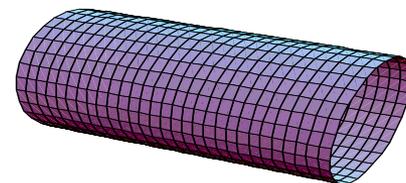
~



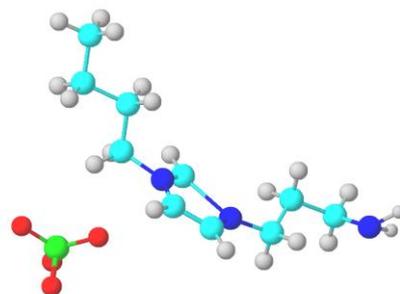
HEPTANO



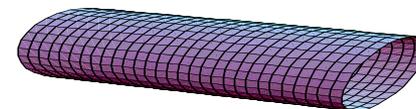
~

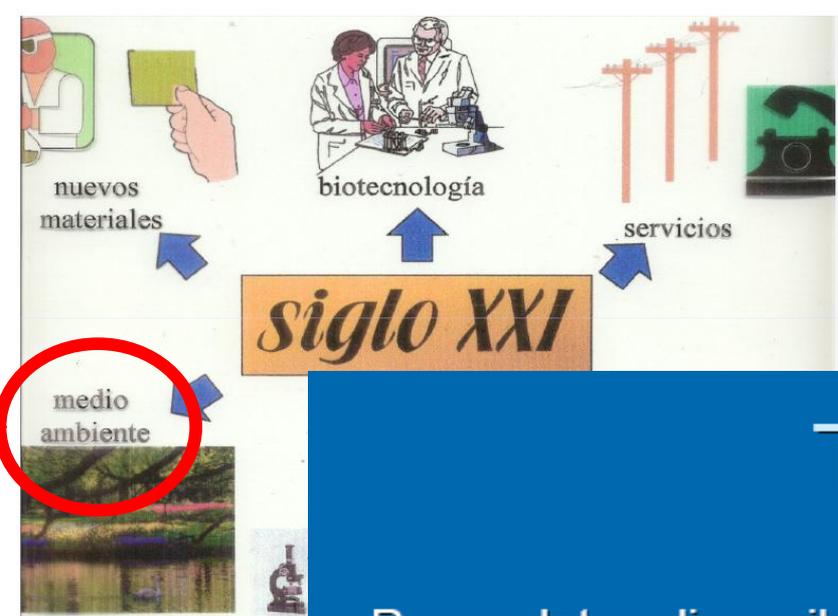


TETRAFLUORBORATO DE  
1-(3'-PROPILAMIN)-4-  
BUTILIMIDAZOLIO



~





# Toxicología

- ❖ Pocos datos disponible sobre toxicidad y eco toxicidad
- ❖ El carácter verde de L.I.'s está conectado con la ausencia de presión de vapor
- ❖ La mayoría está soluble en agua y por eso pueden entrar en el medioambiente fácilmente
- ❖ Iones con halógenos y baja estabilidad en agua, pueden crear especies tóxicas y corrosivas como HF o HCl
- ❖ Efectos ya estudiados: actividad de enzimas, efecto en células, efecto en (micro) organismos, actividad anti-micro bacteriana, influencia de cadena alquilo, permeabilidad a través de membranas de células.

# Desafíos

- Desarrollo de modelos predictivos para encontrar el mejor L.I. para la aplicación deseada
- Fabricación de L.I.'s de alta pureza por un precio económico
- Incrementar la estabilidad química (no todos son inertes)
- Clarificar la toxicología
- Aumentar la degradación biológica, el potencial de reciclaje, la sostenibilidad

Turin Stadio Olimpico, en direct

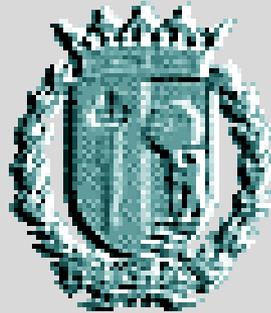
# Bibliografía

10 22:33

RED ESPAÑOLA  
TEMÁTICA DE LÍQUIDOS IÓNICOS



Universidad de Santiago de Compostela



Universidad Autónoma de Madrid



Universidad Complutense de Madrid



Universidad de las Palmas de Gran Canaria



Universidad de Salamanca



Universidad de Vigo

***Laboratoire de Matière Condensée et Systèmes Electroactifs  
Université de Rennes-I, France***





Universidad Nacional  
Autónoma de México

LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA  
ANALÍTICA Y QUÍMICA MICROANALÍTICA



INVESTIGACIÓN Y ENSEÑANZA EXPERIMENTAL

**Dr. Alejandro Baeza Reyes**  
Profesor titular C de TC

Tel.: 56-22-37-50

Fax: 56-22-37-23

[baeza@servidor.unam.mx](mailto:baeza@servidor.unam.mx)

<http://depa.fquim.unam.mx/amyd>

[www.quimica.unam.mx/directorio\\_investigadores](http://www.quimica.unam.mx/directorio_investigadores)

Departamento de  
Química Analítica  
Facultad de Química



II Sus líneas de investigación y docencia en orden de consolidación son:

\* Operaciones analíticas en solución: valoraciones en medio condicionado y bifásico. Separaciones al equilibrio.

\* Electroquímica analítica en medios no acuosos (mecanismos de reacción y electroanálisis).

\* Especiación electroanalítica de metales y metabolitos.

\* Bioelectroquímica enzimática.

\* Sensores y biosensores.

\* Microescalamiento y miniaturización en Química Analítica.

III En los proyectos de investigación y docencia participan:

\* estudiantes de bachillerato y licenciatura en los programas de "Jóvenes hacia la investigación" y "Estancias cortas".

\* estancias para cubrir prácticas profesionales, servicio social o entrenamiento técnico.

\* tesis de licenciatura y posgrado.

\* profesores en estancias de actualización o en proyectos de colaboración.

Laboratorios anexos 3E y 3F, 3er piso, edif. A,  
Facultad de Química, Circuito Escolar s.n.,  
del. Coyoacán, D.F., México, C.P. 04510.

Este laboratorio está dedicado a la investigación, la docencia y la difusión de la Química Analítica en general y a la electroquímica analítica en particular.

Desde 1986 ha generado un número importante de tesis de licenciatura y posgrado, proyectos de investigación básica y aplicada, trabajos en congresos y publicaciones nacionales e internacionales, así como material didáctico para la enseñanza teórica y práctica de la Química Analítica en todos sus cursos de licenciatura y en electroquímica analítica avanzada, así como cursos nacionales e internacionales.

I Alejandro Baeza CV

Licenciatura en Bioquímica (QFB), maestría y doctorado en Química Analítica por la Facultad de Química UNAM.

Graduado de licenciatura con mención honorífica.

Medalla "Gabino Barreda" por estudios de maestría.

Primer estudiante de la UNAM graduado en el doctorado de Química Analítica en 1997. Medalla "Alfonso Caso" por estudios de doctorado en 1998.

Titular de la Cátedra Especial "Juan Salvador Agraz" en 1994 y 1995 por excelencia en docencia en la Facultad de Química.

Premio "Distinción Universidad Nacional a Jóvenes Académicos" en el área de Docencia en Ciencias Naturales. Noviembre de 1997.

Programa de máxima productividad: PRIDE nivel D desde 1996 - 2011.

Miembro del Sistema Nacional de Investigadores de 1996 a 2002 por decisión propia.

Profesor a nivel nacional e internacional de Química Analítica a Microescala Total.

Estancias de investigación en Rennes-I, Francia y en León, España 2005-2006.

Miembro del Comité Editorial de la Revista Chilena de Educación Científica.

## Cursos disponibles.

Administración de Manuales y documentos de la Facultad de Química, UNAM. Los documentos disponibles en este archivo se encuentran en el formato PDF. Es necesario descargar el Acrobat Reader para poder consultarlos. Se puede descargar gratuitamente siguiendo [esta liqa](#).

 Ordenar por: **Departamentos** - **Clave**

### Departamento de Físicoquímica

1111-3	<a href="#">Cálculo de una Variable. Grupos 03-06 Susana Yalú Leticia Rubin</a>	Susana Yalú Leticia Rubin
1603-1	<a href="#">Cinética Química</a>	Norma Angélica Macías Ruvalcaba
1737-1	<a href="#">Cinética Química (Plan antiguo) (Rafael Moreno esparza)</a>	Rafael Moreno Esparza
1737-2	<a href="#">Cinética Química (Silvia Castillo)</a>	Silvia Castillo Blum
1737-3	<a href="#">Cinética Química. Antonio Reyes Chumacero</a>	Antonio Reyes Chumacero
1611-2	<a href="#">Electroquímica. (Aurora Ramos Mejia)</a>	Aurora Ramos Mejia
1611-3	<a href="#">Electroquímica. (Francisco Javier Garfías Vazquez)</a>	Francisco Javier Garfias Vazquez
1417-0	<a href="#">Equilibrio Físico. Ana Isabel Carranco Pérez. Grupo 02 y 03</a>	Ana Isabel Carranco Pérez
1308-11	<a href="#">Equilibrio y Cinética (Omar Hernández)</a>	Gerardo Omar Hernández Segura
1308-4	<a href="#">Equilibrio y Cinética. Ma de los Angeles Martínez Olmedo</a>	Maria de los Angeles Martínez Olmedo
1308-9	<a href="#">Equilibrio y Cinética. Ramiro Dominquez Danache. Grupo: 09</a>	Ramiro Dominguez Danache
1308-13	<a href="#">Equilibrio y Cinética. Silvia Pérez Casas</a>	Silvia Pérez Casas

Búsqueda

» Acerca de Amyd

» Sugerencias

**Inicio** - Búsqueda

## Búsqueda.

Se buscó *BAEZA* en los cursos

Clave-Grupo	Nombre del Curso
1402-5	<a href="#">Química Analítica I. Alejandro Baeza Reyes</a>
1504-0	<a href="#">Química Analítica II. Alejandro Baeza Reyes</a>
1456-1	<a href="#">Química Analítica III. Alejandro Baeza Reyes</a>
1556-1	<a href="#">Química Analítica Instrumental I. Alejandro Baeza Reyes</a>

Se encontraron 4 registros.



Administración de documentos para el curso: Química Analítica III. Alejandro Baeza Reyes - Internet Explorer provided by Dell

http://depa.fquim.unam.mx/amyd/curso.php?curso=179

Archivo Edición Ver Favoritos Herramientas Ayuda

Norton Safe Web

Favoritos Resultados de la Búsqueda Iker casillas - Bing Imágen...

Administración de documentos para el curso: Qu...

# UNAM AMYD

FACULTAD DE QUÍMICA

ADMINISTRACION DE MANUALES Y DOCUMENTOS

[Inicio](#) | [Departamento de Química Analítica](#) | 1456-1 Química Analítica III. Alejandro Baeza Reyes

## Química Analítica III. Alejandro Baeza Reyes 1456-1

Alejandro Baeza Reyes -

### Descripción del Curso.

Se presentan los modelos del manejo de los equilibrios químicos en solución y en las interfases (solubilidad, distribución líquido-líquido e intercambio iónico) en condiciones de amortiguamiento múltiple (grado de generalización mayor o igual a 2) por medio de Diagramas de Zonas de Predominio, DZP, Diagramas de Predominio de Estado, DPE y Diagramas logarímicos de Concentraciones. Se presenta el estudio en Medios NO Acuosa por medio del modelo de coeficientes de transferencia de solvatación.

### Objetivos del Curso.

Se aplican los diagramas al diseño de operaciones químicas de: titulaciones bifásicas, estudio de formación de fases condensadas, y separaciones por precipitación, extracción e intercambio iónico en medios amortiguados de manera múltiple. Determinación de parámetros al equilibrio:  $S_0$ ,  $K_{extrac}$ ,  $K_{int}$ . Operaciones analíticas en medios no acuosa.

Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Química - Departamento de Programas Audiovisuales  
Autores :  
Rodrigo Galindo Murillo  
Jesús Gracia Mora

W3C XHTML 1.0

Internet | Modo protegido: activado

100%

Administración de d... Microsoft PowerPoi... 08:07 p.m.

Documento_de_Apoyo:_BUFFER_CAPACITY_VAN_SLYKE	(PDF)
TALLER_QUIMICA_ANALITICA_MICROESCALA_TOTAL	(PDF)
DOCUMENTO DE APOYO: ACIDEZ_PRECIPITACION_HA_MApp	(PDF)
ENSAYO:_EVALUACION_DEPARTAMENTALES	(PDF)
DOCUMENTO DE APOYO: ACIDEZ_EXTRACCION_LABO	(PDF)
EXPERIENCIA_DE_CATEDRA_solubilidad_AgCl_complejos amoniacales	(PDF)
DOCUMENTO DE APOYO: COEFICIENTES_DE_TRANSFERENCIA	(PDF)
DOCUMENTO DE APOYO: DISOLVENTES_NO_ACUOSOS	(PDF)
REDOX_pH_Ox_A_Red	(PDF)
LIBRO_ELECTRON_MICROESCALA_ANALITICA_2010	(PDF)
RESOLUCIONES_2010_II	(PDF)
SERIE_(2)_SOLUBILIDAD_y_MOH_2009_II	(PDF)
Documento_apoyo_MOHL_DPE	(PDF)
DOCUMENTO_APOYO_TITULACION_en_ETANOL_2009_II	(PDF)
SERIE_(2)_MOH_SOLUB_2011_I	(PDF)
DOC_APOY_DPE_Cu_NH3_pe_pH_2011_I	(PDF)
<b>LIQUIDOS IONICOS IMP 2011 II</b>	(PDF)
EJERCICIO_CLASE_Fe_Oxal_pe_pH_pL	(PDF)
DOCUMENTO_APOYO_Titulacion_BORAX	(PDF)
DOC_APOY_JERARQ_EQ_2011_II	(PDF)
EXAMEN_(1)_2011_II	(PDF)
REGLAS_SEM_2011_II	(PDF)
HISTORIA_QA_MEXICO_2011_II	(PDF)
MAPA_CONCEPTUAL_QA_2011_II	(PDF)
DOC_APOYO_DPE_MICROCOMPLEJOM_2011_I	(PDF)



**¡GRACIAS!**

**alex baeza**