(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 535 294**

(51) Int. CI.:

C25D 3/44 (2006.01)
C25D 3/66 (2006.01)
C07C 233/05 (2006.01)
C07C 275/02 (2006.01)
C07C 275/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2010 E 10801669 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2504468**

(54) Título: **Nuevos líquidos iónicos**

(30) Prioridad:

25.11.2009 GB 0920590

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.05.2015

(73) Titular/es:

UNIVERSITY OF LEICESTER (100.0%)
University Road
LeicesterLeicestershire LE1 7RH, GB

(72) Inventor/es:

ABBOTT, ANDREW, PETER y
ABOOD, HADI

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

Nuevos líquidos iónicos

La presente invención se refiere a una nueva mezcla que es un líquido iónico de baja temperatura (por ejemplo, temperatura ambiente o en su proximidad), así como a usos y métodos para la preparación de tales mezclas.

El listado o la discusión de documentos publicados anteriormente en la presente memoria descriptiva no se debería tomar necesariamente como un reconocimiento de que el documento es parte del estado de la técnica o es de conocimiento general habitual.

Los compuestos iónicos son por lo general sólidos cristalinos que tienen un elevado punto de fusión. Estas propiedades de los compuestos iónicos derivan de las fuertes interacciones electrostáticas entre los iones de cargas opuestas, que proporcionan una gran fuerza impulsora entálpica para la formación de redes ordenadas (en cuyas redes se pueden maximizar las interacciones iónicas).

Sin embargo, existen ciertos sistemas basados en iones que permanecen en estado fundido a temperaturas relativamente bajas (por ejemplo, aproximadamente a temperatura ambiente) y se denominan por lo tanto "líquidos iónicos". El estado fluido en estos sistemas se mantiene, por ejemplo, mediante el uso de cationes y/o aniones que permiten minimizar la interacción electrostática entre los iones de carga opuesta (por ejemplo, aumentando la distancia de la aproximación más cercana posible entre los centros de carga).

Los líquidos iónicos tienen diversas propiedades útiles e interesantes. Por ejemplo, debido a su presión de vapor muy baja característica, representan una alternativa atractiva a los sistemas de disolventes convencionales (sin carga), que pueden producir vapores peligrosos. Además, tienen aplicaciones particulares como electrolitos o como disolventes para compuestos iónicos (tales como sales metálicas) y de ese modo tienen utilidad, por ejemplo, en sistemas electroquímicos (tales como celdas de combustible, dispositivos electrocrómicos y dispositivos fotovoltaicos) y procesos electroquímicos (tales como electrodeposición y electropulido).

Se conocen diversos líquidos iónicos que derivan del $AlCl_3$. Tales líquidos se pueden preparar por reacción de un haluro de amonio terciario o una sal de amonio o fosfonio cuaternario con $AlCl_3$ (como se describe, por ejemplo, en los documentos de Patente US 4.764.440, US 5.525.567, US 5.731.101, US 5.892.124, FR 2 611 700, FR 2 626 572, EP 0 838 447, WO 95/21872).

En la formación de tales líquidos iónicos, la reacción con el contraanión de la sal de amonio o fosfonio convierte el $AlCl_3$ en una especie aniónica (es decir, en aniones aluminato tales como $AlCl_4^-$). Tales especies aniónicas son más difíciles de reducir (es decir, requieren más energía) a aluminio metálico de lo que son las especies equivalentes neutras o catiónicas que contienen aluminio.

Se conoce que, para ciertos metales distintos del aluminio (es decir, Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Tl, Pb, Cd, Hg e Y), se pueden formar líquidos iónicos por reacción de una sal metálica con un "agente de complejación". En este caso, el agente de complejación actúa solvatando los aniones (mediante enlace de hidrógeno) y coordinando el ion metálico (a través de un heteroátomo que tiene un par de electrones libre). Tales líquidos iónicos se describen en el documento de Patente WO 2007/003956.

Sin embargo, debido a la fuerza de los enlaces entre el aluminio y los átomos de halógeno (tales como cloro, bromo o flúor), los expertos en la materia no esperarían que los agentes de "complejación" orgánicos y neutros fueran capaces de formar líquidos iónicos por reacción con trihaluros de aluminio.

Los presentes inventores han descubierto, sorprendentemente, que se pueden formar líquidos iónicos por reacción entre un trihaluro de aluminio y ciertas moléculas orgánicas específicas (amidas o ureas).

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona una mezcla que tiene un punto de congelación de hasta 100 ºC formada mediante un proceso que comprende la etapa de poner en contacto:

(A) de 1 a 2 equivalentes molares de un compuesto de fórmula (I)

$$AlX_3 \qquad (I)$$

en la que cada X representa independientemente Cl, Br o F; con

(B) 1 equivalente molar de un compuesto de fórmula (II)

$$R^1\text{-}C(O)\text{-}N(R^2)(R^3) \qquad (II)$$

en la que

R^1 representa
alquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido con uno o más átomos de F, $-N(H)R^4$,

R^4 representa H o alquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido con uno o más átomos de F y

R^2 y R^3 representan independientemente
H,
alquilo C_{1-6} opcionalmente sustituido con uno o más átomos de F o
arilo,

en el que,
cada grupo alquilo es de cadena lineal, de cadena ramificada, cíclico o en parte cíclico/acíclico; y
arilo es un grupo aromático carbocíclico C_{6-10}, que puede comprender uno o dos anillos y puede estar sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre halo, nitro, alquilo y alcoxi C_{1-4}, estando los dos últimos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de F
denominándose la mezcla en lo sucesivo en el presente documento "*la mezcla de la invención*".

Debido a que las mezclas de la invención son líquidas a temperaturas relativamente bajas y contienen especies iónicas, se pueden denominar líquidos iónicos.

Cuando se usa en el presente documento, la expresión "*poner en contacto*" incluye referencias a poner en contacto los componentes de la mezcla de la invención (incluyendo el compuesto de fórmula (I) y el compuesto de fórmula (II)). Esto se puede conseguir, por ejemplo, mediante la adición de un componente a los demás componente o componentes, con o sin mezcla activa (es decir, agitación física) de la mezcla resultante. Dado que los compuestos de fórmulas (I) y (II) pueden interactuar químicamente (ya que el compuesto de fórmula (II) se puede unir/coordinar con el centro metálico del compuesto de fórmula (I) y puede formar también enlaces de hidrógeno con los aniones X^-), la expresión "*poner en contacto*" también incluye referencias a reaccionar.

Cuando se usa en el presente documento, el término "*equivalente*" se refiere a un equivalente molar. Las referencias a "*equivalentes*" se han de interpretar en consecuencia.

Cuando se usa en el presente documento, el término "arilo" incluye referencias a grupos aromáticos carbocíclicos C_{6-10} (por ejemplo, grupos naftilo o, particularmente, fenilo), pudiendo comprender los grupos uno o más anillos y pudiendo estar sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados entre halo, nitro, alquilo y alcoxi C_{1-4}, estando los dos últimos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de F.

El término "*halo*", cuando se usa en el presente documento, incluye fluoro, cloro, bromo y yodo.

A menos que se especifique otra cosa, los grupos alquilo y alcoxi, como se definen en el presente documento, pueden ser de cadena lineal o, cuando existe un número suficiente de átomos de carbono (es decir, un mínimo de tres), puede ser de cadena ramificada, y/o cíclicos. Además, cuando existe un número suficiente de átomos de carbono (es decir, un mínimo de cuatro), tales grupos alquilo y alcoxi también pueden ser en parte cíclicos/acíclicos.

Las realizaciones de la invención incluyen aquellas en las que:

(1) los 1 a 2 equivalentes del compuesto de fórmula (I) comprenden una mezcla de dos o más compuestos de fórmula (I) diferentes que difieren en la definición o definiciones de X;
(2) el 1 equivalente del compuesto de fórmula (II) comprende una mezcla de dos o más compuestos de fórmula (II) diferentes que difieren en la definición o definiciones de uno o más de R^1, R^2 y R^3.

Sin embargo, realizaciones particulares de la invención incluyen aquellas en las que:

(1) los 1 a 2 equivalentes del compuesto de fórmula (I) se forman a partir de un compuesto de fórmula (I) individual (es decir, un compuesto que tiene una definición individual de X, tal como $AlCl_3$);
(2) el 1 equivalente del compuesto de fórmula (II) se forma a partir de un compuesto de fórmula (II) individual (por ejemplo, acetamida, urea o 1,3-dimetilurea);
(3) los 1 a 2 equivalentes del compuesto de fórmula (I) se forman a partir de un compuesto de fórmula (I) individual (es decir un compuesto que tiene una definición individual de X, tal como $AlCl_3$) y el 1 equivalente del compuesto de fórmula (II) se forma a partir de un compuesto de fórmula (II) individual (por ejemplo, acetamida, urea o 1,3-dimetilurea).

Otras realizaciones de la invención incluyen aquellas en las que:

(1) cada X representa Cl;
(2) R^1 representa alquilo C_{1-3} (por ejemplo, metilo) o $-N(H)R^4$;
(3) R^2 representa H o alquilo C_{1-3} (por ejemplo, metilo);

(4) R^3 representa H;
(5) R^4 representa H o alquilo C_{1-3} (por ejemplo, metilo).

Aún otras realizaciones de la invención incluyen aquellas en las que:

(1) el compuesto de fórmula (I) es $AlCl_3$;
(2) R^1 representa metilo, $-NH_2$ o $-N(H)CH_3$;
(3) R^2 representa H o metilo;
(4) R^3 representa H.

A este respecto, las realizaciones particulares de la invención que se pueden mencionar incluyen aquellas en las que el compuesto de fórmula (I) es $AlCl_3$ y el compuesto de fórmula (II) es 1,3-dimetilurea o, particularmente, acetamida o urea.

El punto de congelación de la mezcla, como se ha mencionado anteriormente, es hasta 100 ºC pero, en ciertas realizaciones de la invención, puede ser hasta 95, 90, 80, 60, 50, 45, 40, 35, 30 o, particularmente, 25, 20, 15 o 10 ºC. Por lo tanto, el punto de congelación de la mezcla puede estar en el intervalo de -35 ºC (o, particularmente, -30 ºC) a cualquiera de los límites superiores mencionados anteriormente. A este respecto, el punto de congelación de una mezcla se define como la temperatura a la que es observable por primera vez la solidificación cuando la mezcla se deja enfriar desde una temperatura superior.

Debido a la capacidad de los iones para migrar a través de la mezcla líquida de la invención, la mezcla de la invención es conductora en estado líquido. La conductividad de la mezcla de la invención dependerá, entre otras cosas, de la temperatura y de los componentes específicos de la mezcla. Sin embargo, en una realización particular, la mezcla de invención, si es líquida a 25 ºC, tiene una conductividad a esa temperatura de cualquier valor en el intervalo de 1 a 10,000 microsiemens por centímetro ($\mu S\ cm^{-1}$), tal como de 10 a 1000 $\mu S\ cm^{-1}$. En otras realizaciones de la invención, la mezcla de la invención, si es líquida a 50 ºC, tiene una conductividad a esa temperatura de cualquier valor en el intervalo de 10 a 10,000 $\mu S\ cm^{-1}$, tal como de 100 a 2000 $\mu S\ cm^{-1}$.

Como se ha mencionado anteriormente, la mezcla de la invención se forma por contacto de 1 (un) equivalente del compuesto de fórmula (II) con de 1 a 2 equivalentes de un compuesto de fórmula (I). Sin embargo, las realizaciones particulares de la invención se refieren a mezclas formadas poniendo en contacto 1 equivalente del compuesto de fórmula (II) con 1 o 2 equivalentes de un compuesto de fórmula (I).

El proceso para formar la mezcla de la invención se puede llevar a cabo en diversas condiciones y en presencia o ausencia de sustancias distintas del compuesto o compuestos de fórmula (I) y el compuesto o compuestos de fórmula (II).

Por lo tanto, las realizaciones de la invención incluyen aquellas en la que la mezcla se forma poniendo en contacto el compuesto o compuestos de fórmula (I) y el compuesto o compuestos de fórmula (II) a temperatura ambiente (por ejemplo, de 15 a 30 ºC). Dado que poner en contacto el compuesto o compuestos de fórmula (I) con el compuesto o compuestos de fórmula (II) puede dar como resultado una reacción exotérmica, la mezcla resultante, en algunas realizaciones, se puede enfriar (por ejemplo, usando métodos de refrigeración convencionales) para evitar el sobrecalentamiento. Sin embargo, en otras realizaciones de la invención, la mezcla resultante no se enfría activamente sino que se deja enfriar gradualmente a temperatura ambiente. En aún otras realizaciones de la invención, la mezcla formada poniendo en contacto el compuesto o compuestos de fórmula (I) con el compuesto o compuestos de fórmula (II) se calienta, antes o después de refrigeración a temperatura ambiente, a una temperatura superior a la temperatura ambiente (por ejemplo, a una temperatura de 80 a 150 ºC, tal como a una temperatura de aproximadamente 100 ºC) con el fin de garantizar la conversión completa en una mezcla de la invención.

Además, ciertas realizaciones de la invención se refieren a una mezcla que tiene un punto de congelación de hasta 100 ºC formada mediante un proceso que consiste básicamente en la etapa de poner en contacto de 1 a 2 equivalentes de un compuesto de fórmula (I) con 1 equivalente de un compuesto de fórmula (II). En estas realizaciones, los componentes de la mezcla, las proporciones de estos componentes, y las condiciones en las que se puede formar la mezcla, son como se han descrito con respecto a las realizaciones de la invención mencionadas anteriormente.

La expresión "*que consiste básicamente*", cuando se usa en el presente documento con respecto a un proceso para formar una mezcla, se refiere a un proceso que consiste en la etapa o etapas descritas pero no se requieren etapas anteriores o posteriores que no se describen o no se pueden inferir.

Además de lo anterior, otras realizaciones de la invención se refieren a mezclas formadas poniendo en contacto los compuestos de fórmulas (I) y (II) en ausencia básica de:

(i) líquidos distintos del compuesto o compuestos de fórmula (II); y/o
(ii) compuestos orgánicos distintos del compuesto o compuestos de fórmula (II).

Aún otras realizaciones de la invención se refieren a mezclas formadas poniendo en contacto los compuestos de fórmulas (I) y (II) en ausencia básica de cualquier material distinto de los compuestos de fórmulas (I) y (II).

Por lo tanto, las realizaciones de la invención se refieren a mezclas que consisten básicamente en los compuestos de fórmulas (I) y (II) y/o el producto o productos/aducto o aductos de reacción formados a partir de estos componentes.

La expresión "*ausencia básica*", cuando se usa en el presente documento, se refiere a la presencia de al menos un 10 % en peso del material o sustancia en cuestión, tal como al menos un 5 o, particularmente, un 1, 0,1 o 0,01 % en peso de dicho material o sustancia. En este caso, el porcentaje en peso se calcula por referencia al peso de la mezcla de la invención resultante (o al peso combinado de los componentes usados para formar dicha mezcla).

La expresión "*compuesto orgánico*", cuando se usa en el presente documento, se refiere a cualquier compuesto químico (distinto de carbono, óxidos de carbono, o ácidos o sales de (bi)carbonato, cianuro, cianato, isocianato o fulminato), cuyas moléculas contienen carbono.

Las mezclas de la invención que se describen en el presente documento se forman, en realizaciones particulares de la invención, en una atmósfera inerte (por ejemplo, en una atmósfera de argón o, particularmente, nitrógeno). En estas realizaciones, las mezclas de la invención se pueden formar, en particular, usando reactivos anhidros (compuesto o compuestos de fórmula (I) y sal o sales de fórmula (II)) y gases (por ejemplo, argón o nitrógeno). En este contexto, el término "*anhidro*" incluye referencias a reactivos y gases que comprenden menos de un 0,5 % en peso de agua (por ejemplo, menos de un 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 o 0,05 % en peso de agua).

La invención también se refiere a mezclas que comprenden más materiales que solo los compuestos de fórmulas (I) y (II) (y su producto o productos/aducto o aductos de reacción). Por lo tanto, otro aspecto de la invención se refiere a una mezcla formada mediante un proceso que comprende (o, alternativamente, que consiste básicamente en) las etapas de:

(1) poner en contacto de 1 a 2 equivalentes de un compuesto de fórmula (I), como se ha definido anteriormente en el presente documento, con 1 equivalente de un compuesto de fórmula (II), como se ha definido anteriormente en el presente documento; y
(2) poner en contacto la mezcla formada de ese modo con un aditivo.

La mezcla formada de ese modo también se denomina en lo sucesivo en el presente documento "*la mezcla de la invención*".

Las realizaciones de este aspecto de la invención también incluyen aquéllas en las que la mezcla formada en la etapa (2) tiene un punto de congelación de hasta 100 ºC (o cualquiera de los demás valores o intervalos del punto de congelación descritos anteriormente con respecto a la mezcla de la invención).

Los aditivos que se pueden mencionar con respecto a este aspecto de la invención incluyen los que modifican las propiedades electroquímicas (por ejemplo, conductividad o potenciales redox) o las propiedades fisicoquímicas (por ejemplo, viscosidad o color) de las mezclas de la invención. De ese modo, los aditivos específicos que se pueden mencionar incluyen: diluyentes (para disminuir la viscosidad), tales como diluyentes que son compuestos orgánicos que no contienen ningún átomo de oxígeno (por ejemplo, tolueno); electrolitos (para aumentar la conductividad), tales como cloruro de litio; y abrillantadores (para modificar el potencial de reducción del metal o absorber en la interfase electrodo), tales como ligandos donadores de nitrógeno (por ejemplo, etilendiamina).

Las mezclas de acuerdo con la invención se pueden utilizar para un amplio intervalo de aplicaciones. De ese modo, otros aspectos de la invención se refieren al uso de una mezcla de la invención como disolvente, como electrolito, como reactivo o como catalizador.

Cuando se usan como disolvente, las mezclas de la invención se pueden usar, por ejemplo:

(i) para disolver compuestos iónicos que contienen metales (por ejemplo, sales metálicas y óxidos metálicos);
(ii) como sistemas de disolvente para compuestos inorgánicos y orgánicos;
(iii) como sistemas de disolvente en los que se llevan a cabo reacciones químicas; o
(iv) como sistemas de disolvente en los que se extraen compuestos de una fase fluida inmiscible.

De ese modo, otro aspecto de la invención se refiere a un método para formar un soluto, comprendiendo el método disolver el soluto en una mezcla de la invención.

Cuando se usan como electrolito, las mezclas de la invención se pueden usar, por ejemplo:

(i) como electrolitos en dispositivos electroquímicos (tales como baterías o celdas de combustible), en dispositivos fotovoltaicos o electrocrómicos; o

(ii) como electrolitos/disolventes para reacciones electroquímicas (por ejemplo, deposición electroquímica, electropulido o electrorrefinado).

De ese modo, otro aspecto de la invención se refiere a un método para llevar a cabo una reacción electrolítica (tal como una reacción de electropulido o, particularmente, una reacción de electrodeposición), comprendiendo el método emplear una mezcla de la invención como disolvente y/o como electrolito para la reacción electrolítica.

Debido a la presencia de iones de aluminio trivalente en las mezclas de la invención, estas mezclas se pueden emplear (como se ha mencionado anteriormente) como catalizadores o como reactivos químicos.

Cuando se usan como catalizador, las mezclas de la invención se pueden usar, por ejemplo, como catalizador ácido de Lewis en reacciones tales como:

(i) reacción de Friedel-Crafts (reacción entre grupos aromáticos y haluros de alquilo o acilo);
(ii) reacciones de cicloadición (por ejemplo, reacción de Diels Alder (acoplamiento de un dieno a un dienófilo) o de cicloadición 1,3-bipolar);
(iii) síntesis de indoles de Fischer (ciclación de arilhidrazonas);
(iv) polimerización de olefinas;
(v) adición aldólica de Mukaiyama (adición de un silil enol éter a un aldehído);
(vi) reacción de McMurry (acoplamiento de los grupos aldehído o cetona para formar un alqueno); y
(vii) reacción de Baylis-Hillman (acoplamiento de un aldehído y un alqueno que tiene un grupo atractor de electrones unido a un átomo de C insaturado del grupo funcional alqueno).

De ese modo, otro aspecto de la invención se refiere a un método para catalizar una reacción que requiere catálisis mediante un ácido de Lewis (por ejemplo, una reacción de Friedel-Crafts, una reacción de Diels Alder, una síntesis de indoles de Fischer o una polimerización de olefinas), comprendiendo dicho método la etapa de poner en contacto el reactivo o reactivos de la reacción con una mezcla de la invención.

Además de lo anterior, una aplicación particular para la mezcla de la invención es la electrodeposición de aluminio.

De ese modo, aún otro aspecto de la invención se refiere a un método para electrodepositar aluminio metálico sobre un sustrato conductor, comprendiendo dicho método las etapas de:

(a) poner en contacto el sustrato y un contraelectrodo con una mezcla de la invención; y
(b) electrolizar la mezcla aplicando un potencial de reducción al sustrato, con respecto al contraelectrodo.

En un aspecto diferente de la invención, se proporciona un método para electrodepositar sobre un sustrato conductor una aleación de aluminio con otro metal, comprendiendo dicho método las etapas de:

(a) poner en contacto el sustrato y un contraelectrodo con una mezcla de la invención que contiene un aditivo que comprende, en un estado de oxidación positivo, un metal distinto del aluminio; y
(b) electrolizar la mezcla aplicando un potencial de reducción al sustrato, con respecto al contraelectrodo.

Con respecto a los métodos de electrodeposición descritos anteriormente, el sustrato conductor puede ser cualquier material conductor sólido adecuado, tal como acero, cobre, platino, oro, níquel o aluminio.

Además, el potencial de reducción aplicado al sustrato conductor puede ser, por ejemplo, un potencial constante. Alternativamente, la deposición se puede conseguir utilizando una corriente constante. En cualquier caso, el potencial aplicado al sustrato conductor puede ser, por ejemplo, cualquier potencial entre -0,5 V y -2,5 V (por ejemplo, entre -1,0 V y -2,5 V, tal como entre -1,5, -1,6, -1,7, -1,8, -1,9 o -2,0 V y -2,5 V) con respecto a un electrodo de referencia de alambre de Ag sumergido en la mezcla que se va a electrolizar.

La temperatura a la que se llevan a cabo los métodos de electrodeposición descritos anteriormente puede ser, por ejemplo, cualquier temperatura de 0 a 200 ºC (por ejemplo, de 25 a 160 ºC, tal como de 25 a 125, 100, 80, 70, 60 o 50 ºC).

En realizaciones particulares de la invención, la electrodeposición de los métodos de electrodeposición descritos anteriormente se lleva a cabo en una atmósfera inerte (por ejemplo, en una atmósfera de argón o, particularmente, nitrógeno). En estas realizaciones, el gas o gases (por ejemplo, argón o nitrógeno) usados para formar la atmósfera inerte son anhidros. En este contexto, el término "*anhidro*" incluye referencias a gases que comprenden menos de un 0,5 % en peso de agua (por ejemplo, menos de un 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 o un 0,05 % en peso de agua).

Las mezclas de la invención pueden tener la ventaja de que, en comparación con las mezclas iónicas de la técnica anterior que son líquidas a bajas temperaturas, son más fáciles y/o más baratas de preparar, tienen un punto de congelación inferior, son menos viscosas, son más conductoras, son menos densas y/o tienen una tensión superficial menor.

Las mezclas de la invención pueden tener la ventaja de que representan una forma "estabilizada" del compuesto de fórmula (I) (tal como $AlCl_3$). En particular, las mezclas de la invención retienen numerosas propiedades del compuesto de fórmula (I) aislado (tal como la acidez de Lewis), pero tienen una sensibilidad reducida al aire y/o agua. De ese modo, las mezclas de la invención pueden tener la ventaja de que, en comparación con los compuestos de fórmula (I) aislados, son mucho más fáciles y más seguras de manipular y/o almacenar (por ejemplo, tienen una necesidad reducida del uso de condiciones estrictamente anhidras para su uso y/o almacenamiento). Las mezclas de la invención también poseen tales ventajas con respecto a líquidos iónicos conocidos basados en trihaluros de aluminio (por ejemplo, líquidos iónicos basados en la mezcla de $AlCl_3$ con una sal de imidazolio (tal como cloruro de 1-metil-3-etilimidazolio) o una sal de piridinio (tal como cloruro de 1-butilpiridinio).

Otras ventajas que pueden poseer las mezclas de la invención son que proporcionan un sistema sencillo de baja temperatura a partir del que se puede obtener la electrodeposición o deposición electrolítica de aluminio metálico (o aleado).

Además, debido a las condiciones suaves empleadas, las mezclas de la invención pueden proporcionar la ventaja de que el aluminio metálico o aleado se puede producir con un bajo consumo de energía y/o una necesidad reducida de materiales de contención de alta temperatura.

Las mezclas de la invención también tienen la ventaja de que pueden actuar como catalizadores en reacciones químicas.

Breve descripción de las figuras

La **Figura 1a** muestra una mezcla de la invención formada por reacción entre $AlCl_3$ y acetamida (en una proporción molar 1:1), como se describe en el Ejemplo 1.

La **Figura 1b** muestra una mezcla de la invención formada por reacción entre $AlCl_3$ y urea (en una proporción molar 1:1), como se describe en el Ejemplo 3.

La **Figura 2** muestra el gráfico de calorimetría diferencial de barrido (DSC) (obtenido con una velocidad de barrido de 10 ºC/min) para la mezcla del Ejemplo 1, exhibiendo el gráfico una transición vítrea con un inicio a -62,5 ºC y un punto medio a -62,94 ºC.

La **Figura 3a** muestra el espectro de FAB-MS (modo positivo) para la mezcla del Ejemplo 1.

La **Figura 3b** muestra el espectro de FAB-MS (modo negativo) para la mezcla del Ejemplo 1.

La **Figura 4** muestra el espectro de RMN ^{27}Al para la mezcla del Ejemplo 1.

La **Figura 5** muestra el gráfico de DSC (obtenido con una velocidad de barrido de 10 ºC/min) para la mezcla del Ejemplo 3, exhibiendo el gráfico una transición vítrea con un inicio a -44,47 ºC y un punto medio a -44,83 ºC.

La **Figura 6a** muestra el espectro de FAB-MS (modo positivo) para la mezcla del Ejemplo 3.

La **Figura 6b** muestra el espectro de FAB-MS (modo negativo) para la mezcla del Ejemplo 3.

La **Figura 7** muestra los voltamogramas cíclicos superpuestos de la mezcla del Ejemplo 2 (marcado como "1") y la mezcla del Ejemplo 4 (marcado como "2").

La **Figura 8a** muestra la deposición de aluminio sobre un cátodo de cobre a partir de una mezcla de acuerdo con Ejemplo 2 (la superficie mostrada es la que se orienta hacia el ánodo de aluminio empleado en el experimento de electrodeposición descrito en el Ejemplo 15).

La **Figura 8b** muestra la deposición de aluminio sobre un cátodo de cobre a partir de una mezcla de acuerdo con Ejemplo 2 (la superficie mostrada es la que se opone al ánodo de aluminio empleado en el experimento de electrodeposición descrito en el Ejemplo 15).

Ejemplos

Procedimientos experimentales generales

Las muestras de $AlCl_3$ (99 %), acetamida (99 %), urea (99 %) y dimetilurea (99 %) se obtuvieron en Aldrich.

Se supuso que la preparación de las mezclas de la invención (líquidos iónicos) era completa cuando se observó la formación de una fase homogénea.

El punto de congelación de las mezclas de la invención se puede determinar enfriando las mezclas (por ejemplo, con una velocidad de 1 ºC min^{-1}) y estableciendo la temperatura (punto de congelación) a la que se observa que se forma el primer sólido, o mediante el uso de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Cuando fue pertinente, se midió la conductividad de las mezclas usando un conductivímetro Jenway 4071, con sondas de temperatura y conductividad (constante de la celda de la sonda 1,01 cm^{-1}).

Los experimentos de voltametría cíclica se llevaron a cabo usando un potenciostato Echo Chemie Autolab PGSTAT12, a temperatura ambiente (es decir, a aproximadamente 20 ºC), y usando un electrodo de trabajo de platino (1 mm de diámetro), un contraelectrodo de platino y un electrodo de cuasireferencia de alambre de plata.

Los análisis de superficie se llevaron a cabo usando microscopía electrónica de barrido (Philips XL30 ESEM) y análisis dispersivo de energía por rayos X (EDX).

Todos los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro Bruker ARX 300 a temperatura ambiente en el líquido puro.

Los espectros de masas por bombardeo atómico rápido (FAB) se registraron en un equipo Kratos Concept 1 H usando xenón con el líquido puro.

Los espectros de infrarrojo (IR) se registraron usando un equipo Perkin Elmer Spectrum One FT-IR con accesorio de ATR y se midieron en unidades de cm^{-1}.

La viscosidad se determinó usando un viscosímetro DV-E de Brookfield.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se mezcló cloruro de aluminio (2,1 g, 15,75 mmol) en una proporción molar 1:1 con acetamida (0,93 g, 15,75 mmol) en un tubo de ensayo con una manta de gas nitrógeno seco. El cloruro de aluminio reaccionó inmediatamente después de conseguir una mezcla completa, desprendiendo una pequeña cantidad de vapores de color blanco y formando un líquido transparente. La reacción fue exotérmica y el líquido se dejó enfriar gradualmente a temperatura ambiente, para producir un líquido transparente de libre fluir de color amarillo pálido (véase la Figura 1a).

Se descubrió que el líquido resultante es miscible en algunos disolventes orgánicos (por ejemplo, tolueno). También se descubrió, mediante observación visual de las velocidades relativas de hidrólisis, que es menos sensible al aire que los líquidos iónicos de cloroaluminato formados a partir de cloruro de aluminio y cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio o 1-butilpiridinio.

Análisis a 25 ºC

Densidad:	1,4 a 1,5 g/cm^3
Conductividad:	0,804 $mScm^{-1}$
Viscosidad:	60 Cp

Conductividad

Temperatura (ºC)	**Conductividad (mS)**
20	0,672
25,5	0,855
30	0,983
35	1,158
40	1,319
44,5	1,45
50	1,64
55	1,798
60	1,98

64	2,22
71	2,42
73	2,51

Viscosidad

Temperatura (ºC)	Viscosidad (Cp)
20	70
25	60
30	48
35	42
40	36
45	31

Análisis por DSC

Cuando se analizó por DSC usando una velocidad de barrido de 10 ºC/min (véase la Figura 2), el líquido mostró una temperatura de transición vítrea a aproximadamente -63 ºC. Además, el líquido pareció ser químicamente estable hasta aproximadamente 100 ºC.

Análisis por infrarrojos

El análisis por IR mostró picos de vibración que indican la interacción del tricloruro de aluminio con la acetamida, probablemente a través del oxígeno del grupo carbonilo, influenciando de ese modo las vibraciones de N-H, NH_2, C=O y C-H en comparación con la acetamida pura en su forma sólida. La siguiente tabla muestra los picos para la acetamida sólida y los picos para los líquidos de $AlCl_3$/acetamida, los últimos en proporciones tanto 1:1 (Ejemplo 1) como 2:1 (Ejemplo 2).

Acetamida sólida		**Líquido de $AlCl_3$ / Acetamida**		
Vibración (cm^{-1})	**Intensidad**	**Vibración (cm^{-1})**	**Intensidad**	**Asignación de banda**
3300	S	3435	M	N-H
3151	Vs	3361	M	N-H
2818	W	3292	M	C-H
1673	VS	1662	VS	C=O
1631	Vs	1557	S	C=O
1459	M	1494	S	C-H
1393	VS	1410	M	C-H
1357	S	1368	M	C-H
1149	VS	1129	M	NH_2
1046	W	1016	W	Cadena
1006	W	902	M	cadena
873	S	-	-	cadena v
Clave: W = débil; M = media; S = fuerte; VS = muy fuerte.				

Análisis por FAB-MS

El líquido del Ejemplo 1 se examinó por FAB-MS en modo tanto positivo como negativo (véanse las Figuras 3a y 3b). Se proporciona una interpretación de los picos observados en las siguientes tablas (en las que Ac = acetamida).

Modo positivo

Intensidad de pico relativa (%)	m/z	Iones
100	215	$[AlCl_2(Ac)_2]^{+1}$
50	156	$[AlCl_2(Ac)]^{+1}$
20	179	$[AlCl(Ac)_2]^{+1}$
15	120	$[AlCl(Ac)]^{+1}$

Modo negativo

Intensidad de pico relativa (%)	m/z	Iones
100	169	$[AlCl_4]^{-1}$
50	283	$[Cl_8]^{-1}$
30	247	$[Cl_7]^{-1}$
5	301	$[Al_2Cl_7]^{-1}$

Análisis por RMN ^{27}Al

El análisis por RMN ^{27}Al del líquido del Ejemplo 1 indicó la presencia de cuatro especies de aluminio diferentes en el líquido (la Figura 4).

Ejemplo 2

En condiciones análogas a las que se han descrito en el Ejemplo 1 anterior, se mezcló cloruro de aluminio (2,1 g, 15,75 mmol) con acetamida (0,46 g, 7,8 mmol), haciendo que la proporción molar de $AlCl_3$:acetamida fuera aproximadamente 2:1. El líquido obtenido después de dejar que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente fue de nuevo de libre fluir y de color amarillo pálido.

Análisis por DSC

Cuando se analizó por DSC usando una velocidad de barrido de 10 ºC/min, el líquido mostró una temperatura de transición vítrea a aproximadamente -64 ºC.

Análisis por infrarrojos

Véase la tabla del Ejemplo 1 anterior.

Ejemplo 3

En condiciones análogas a las que se han descrito en el Ejemplo 1 anterior, se mezcló cloruro de aluminio (4,3 g, 32,25 mmol) en un tubo de ensayo con urea (1,93 g, 32,13 mmol) en una proporción molar de aproximadamente 1:1. La mezcla de los componentes produjo una reacción exotérmica repentina, que implicó el desprendimiento de una pequeña cantidad de vapores de color blanco y la formación de un líquido de color amarillo. Cuando este líquido se dejó enfriar a menos de 20 ºC, se volvió más viscoso que el líquido de los Ejemplos 1 y 2.

Se descubrió que el líquido resultante (véase la Figura 1b) es miscible en algunos disolventes orgánicos (por ejemplo, tolueno). Además, se determinó, mediante observación visual de las velocidades relativas de hidrólisis, que es menos sensible al aire que los líquidos iónicos de cloroaluminato formados a partir de cloruro de aluminio y cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio o 1-butilpiridinio.

Análisis por DSC

Cuando se analizó por DSC usando una velocidad de barrido de 10 ºC/min (véase la Figura 5), el líquido mostró una temperatura de transición vítrea a aproximadamente -44 ºC.

Análisis por infrarrojos

El análisis por IR mostró picos de vibración que indican una fuerte interacción del aluminio con la urea, probablemente a través del oxígeno del grupo carbonilo. También se mostró la formación de una nueva energía de vibración a 2272 cm^{-1}. La siguiente tabla muestra los picos para la urea sólida y los picos para los líquidos de $AlCl_3$ / urea, los últimos en proporciones tanto 1:1 (Ejemplo 3) como 2:1 (Ejemplo 4).

Urea sólida		Líquido de $AlCl_3$ / Urea		
Vibración (cm^{-1})	**Intensidad**	**Vibración (cm^{-1})**	**Intensidad**	**Asignación de banda**
3429	Vs	3484	S	N-H
3329	Vs	3378	S	N-H
-	-	2272* 2340**	S M	
3255	Vs	3255	W	N-H
1676	Vs	1637	VS	C=O
1590	Vs	1560	VS	C=O
1540	M	1523	S	NH2
1460	Vs	1408	S	C-N
1149	Vs	1156	S	NH2
1046	W	1056	W	C-N
1003	W	-	-	-
787	W	756	W	cadena
Clave: W = débil; M = media; S = fuerte; VS = muy fuerte. * Líquido formado a partir de una proporción 1:1 de $AlCl_3$: urea (véase el Ejemplo 3) ** Líquido formado a partir de una proporción 2:1 de $AlCl_3$: urea (véase el Ejemplo 4)				

Análisis por FAB-MS

El líquido del Ejemplo 3 se examinó por FAB-MS en modo tanto positivo como negativo (véanse las Figuras 6a y 6b). Se proporciona una interpretación de los picos observados en las siguientes tablas (en las que U = urea).

Modo positivo

Intensidad de pico relativa (%)	**m/z**	**Iones**
100	217	$[AlCl_2(U)_2]^{+1}$
30	157	$[AlCl_2(U)]^{+1}$
25	121	$[AlCl(U)]^{+1}$
10	181	$[AlCl(U)_2]^{+1}$

Modo negativo

Intensidad de pico relativa (%)	**m/z**	**Iones**
100	169	$[AlCl4]^{-1}$
7	247	$[Cl_7]^{-1}$
3	301	$[Al_2Cl_7]^{-1}$

Ejemplo 4

En condiciones análogas a las que se han descrito en el Ejemplo 1 anterior, se mezcló cloruro de aluminio (3,5 g, 26,25 mmol) en un tubo de ensayo con urea (0,788 g, 13,1 mmol) en una proporción molar de aproximadamente 2:1. La mezcla de los componentes dio como resultado de nuevo una reacción exotérmica y el desprendimiento de una pequeña cantidad de vapores de color blanco. Sin embargo, cuando el líquido se enfrió a temperatura ambiente se volvió un sólido vítreo con numerosas partículas sólidas. El sólido vítreo resultante se calentó a aproximadamente 100 ºC, temperatura a la cual se convirtió en un líquido. Este líquido de color amarillo no solidificó tras enfriarlo de nuevo a temperatura ambiente, sino que retuvo su consistencia líquida.

Análisis por DSC

Cuando se analizó por DSC usando una velocidad de barrido de 10 ºC/min, el líquido mostró una temperatura de

transición vítrea a aproximadamente -43 ºC.

Análisis por infrarrojos

Véase la tabla del Ejemplo 3 anterior.

Ejemplo de Referencia 5

En condiciones análogas a las que se han descrito en el Ejemplo 1 anterior, se mezcló cloruro de aluminio en un tubo de ensayo con urea en una proporción molar 3:1 de cloruro de aluminio con respecto a urea. La mezcla de los componentes produjo de nuevo una reacción exotérmica y un líquido. Sin embargo, cuando este líquido se dejó enfriar, solidificó (a una temperatura superior a la temperatura ambiente). Además, el sólido resultante no se licuó incluso cuando se calentó a 100 ºC.

Ejemplo de Referencia 6

En condiciones análogas a las que se han descrito en el Ejemplo 1 anterior, se mezcló cloruro de aluminio en un tubo de ensayo con urea en una proporción molar 4:1 de cloruro de aluminio con respecto a urea. La reacción entre los componentes dio como resultado finalmente un material sólido similar al que se observó en el Ejemplo de Referencia 5.

Ejemplo de Referencia 7

En condiciones análogas a las que se han descrito en el Ejemplo 1 anterior, se mezcló cloruro de aluminio (2,0 g, 15 mmol) en un tubo de ensayo con cloruro de colina (1,05 g, 7,5 mmol) en una proporción molar de aproximadamente 2:1. Aunque la mezcla de los componentes produjo una reacción exotérmica, no se formó ningún líquido. Además, cuando la mezcla sólida resultante se calentó a 150 ºC, no se licuó.

Ejemplo de Referencia 8

En condiciones análogas a las que se han descrito en el Ejemplo 1 anterior, se mezcló cloruro de aluminio (2,3 g, 17,25 mmol) en un tubo de ensayo con benzamida (1,04 g, 8,58 mmol) en una proporción molar de aproximadamente 2:1. La mezcla sólida resultante no se licuó incluso después de calentamiento a 150 ºC.

Ejemplo de Referencia 9

Se mezcló cloruro de aluminio (2,5 g, 18,75 mmol) en un tubo Schlenk en una atmósfera de nitrógeno con etilenglicol (0,5 g, 8,05 mmol) en una proporción molar de aproximadamente 23:10 por adición del etilenglicol al cloruro de aluminio o viceversa. La mezcla de los componentes dio como resultado el desprendimiento repentino de una gran cantidad de vapores de color blanco, que solo cesó cuando se completó la adición de los componentes. La mezcla resultante fue un material sólido incoloro, que no se licuó incluso después de calentar a 100 ºC.

Ejemplo 10

Una muestra del líquido iónico de acuerdo con Ejemplo 1 se puede proteger del aire si se cubre con una capa de alcano líquido. Por ejemplo, al cubrir el líquido iónico del Ejemplo 1 con una capa de decano se estabilizó el líquido frente a la degradación (según se determina mediante análisis por RMN) durante un día, después del cual el líquido iónico cambió a un color pardo (el cambio de color comenzó en la interfase con la capa de decano). No se observó ningún cambio de color en la capa de decano.

Ejemplo 11

Una muestra del líquido iónico de acuerdo con Ejemplo 3 se puede proteger del aire si se cubre con una capa de alcano líquido. Por ejemplo, al cubrir el líquido iónico del Ejemplo 3 con una capa de decano se estabilizó el líquido frente a la degradación (según se determina mediante análisis por RMN) durante un mes.

Ejemplo 12

Se mezcló cloruro de aluminio (0,92 g, 6,9 mmol) con 1,3-dimetilurea (0,304 g, 3,45 mmol) en una proporción molar 2:1 en un tubo de ensayo en una manta de gas nitrógeno seco. Tras completar la mezcla de los componentes, tuvo lugar una reacción inmediata, desprendiendo una pequeña cantidad de humo de color blanco y formando un líquido transparente. La reacción fue exotérmica y el líquido se dejó enfriar gradualmente a temperatura ambiente para producir un líquido transparente de color amarillo pálido.

Ejemplo 13

En condiciones análogas a las que se han descrito en el Ejemplo 12 anterior, se mezcló cloruro de aluminio (0,884 g, 6,6 mmol) en un tubo de ensayo con 1,3-dimetilurea (0,584 g, 6,6 mmol) en una proporción molar 1:1. El líquido obtenido después de dejar que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente fue libre de fluir y de color amarillo pálido.

Ejemplo 14

Se registraron los voltamogramas cíclicos a temperatura ambiente de las muestras preparadas a partir de los líquidos de los Ejemplos 2 y 4 anteriores. Los voltamogramas se representan en la Figura 7 y muestran picos para la deposición y la oxidación de aluminio.

Ejemplo 15

La electrodeposición de aluminio se puede conseguir aplicando, a una temperatura de ambiente (es decir, la temperatura ambiente) a aproximadamente 150 ºC, una tensión constante o una corriente constante a través de dos electrodos sumergidos en líquidos iónicos de acuerdo con la invención, como se han descrito anteriormente.

Por ejemplo, se llevó a cabo la electrodeposición de aluminio sobre cobre sumergiendo un ánodo de aluminio y un cátodo de cobre a temperatura ambiente en un líquido iónico que se había preparado recientemente como en el Ejemplo 2 y cubierto con decano como en el Ejemplo 10. La deposición se consigue aplicando una corriente constante de 2 mA/cm^2 cuando se registró una tensión estable (0,4 V) durante una hora. El cátodo de cobre se cubrió después de una hora con un revestimiento liso de color negro que se adhirió fuertemente a la superficie orientada hacia el ánodo, y con un revestimiento mate de color gris en la cara opuesta del cátodo (véanse las Figuras 8a y 8b).

Los revestimientos se examinaron mediante SEM y EDX y se descubrió que contenían únicamente aluminio.

Ejemplo 16

Se llevó a cabo la electrodeposición de aluminio sobre cobre sumergiendo un ánodo de aluminio y un cátodo de cobre en un líquido iónico que se había preparado recientemente como en el Ejemplo 4 y cubierto con decano como en el Ejemplo 11. La deposición se consiguió aplicando una corriente constante de 2 mA/cm^2 cuando se registró un aumento de tensión hasta 23 V después de 10 minutos. El cátodo de cobre se cubrió después de 10 minutos con un revestimiento liso de color negro adherido fuertemente a la superficie orientada hacia el ánodo, y con un revestimiento mate de color gris en la cara opuesta del cátodo.

Los revestimientos se examinaron mediante SEM y EDX y se descubrió que contenían únicamente aluminio.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla que tiene un punto de congelación de hasta 100 ºC formada mediante un proceso que comprende la etapa de poner en contacto:

(A) de 1 a 2 equivalentes molares de un compuesto de fórmula (I)

$$AlX_3 \qquad (I)$$

en la que cada X representa independientemente Cl, Br o F; con
(B) 1 equivalente molar de un compuesto de fórmula (II)

$$R^1\text{-}C(O)\text{-}N(R^2)(R^3) \qquad (II)$$

en la que

R^1 representa
alquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido con uno o más átomos de F,
$-N(H)R^4$,
R^4 representa H o alquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido con uno o más átomos de F, y
R^2 y R^3 representan independientemente
H,
alquilo C_{1-6} opcionalmente sustituido con uno o más átomos de F o
arilo;

en la que,
cada grupo alquilo es de cadena lineal, de cadena ramificada, cíclico o en parte cíclico/acíclico; y
arilo es un grupo aromático carbocíclico C_{6-10}, que puede comprender uno o dos anillos y puede estar sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre halo, nitro, alquilo C_{1-4} y alcoxi C_{1-4}, estando los dos últimos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de F.

2. Una mezcla como se reivindica en la reivindicación 1, en la que el compuesto de fórmula (I) es $AlCl_3$.

3. Una mezcla como se reivindica en la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que:

R^1 representa metilo, $-NH_2$ o $-N(H)CH_3$;
R^2 representa H o metilo; y
R^3 representa H.

4. Una mezcla como se reivindica en la reivindicación 3, en la que el compuesto de fórmula (II) es acetamida o urea.

5. Una mezcla como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el proceso se lleva a cabo en ausencia básica de compuestos orgánicos distintos del compuesto de fórmula (II).

6. Una mezcla como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la mezcla tiene un punto de congelación de hasta 80 ºC.

7. Mezcla formada mediante un proceso que comprende las etapas de:

(1) poner en contacto de 1 a 2 equivalentes molares de un compuesto de fórmula (I), como se define en la reivindicación 1 o la reivindicación 2, con 1 equivalente molar de un compuesto de fórmula (II), como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 y 4; y
(2) poner en contacto la mezcla formada de ese modo con un aditivo.

8. Una mezcla como se reivindica en la reivindicación 7, en la que el aditivo se selecciona entre la lista que comprende diluyentes, electrolitos y abrillantadores.

9. El uso de una mezcla definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como disolvente, como electrolito, como reactivo o como catalizador.

10. Método para llevar a cabo una reacción electrolítica, comprendiendo el método emplear como disolvente y/o como electrolito para la reacción electrolítica una mezcla definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

11. Método para electrodepositar aluminio metálico sobre un sustrato conductor, comprendiendo dicho método las etapas de:

(a) poner en contacto el sustrato y un contraelectrodo con una mezcla como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8; y
(b) electrolizar la mezcla aplicando un potencial de reducción al sustrato, con respecto al contraelectrodo.

12. Método para electrodepositar sobre un sustrato conductor una aleación de aluminio con otro metal, comprendiendo dicho método las etapas de:

(a) poner en contacto el sustrato y un contraelectrodo con una mezcla como se define en la reivindicación 7 o la reivindicación 8 que contiene un aditivo que comprende, en un estado de oxidación positivo, un metal distinto del aluminio; y
(b) electrolizar la mezcla aplicando un potencial de reducción al sustrato, con respecto al contraelectrodo.

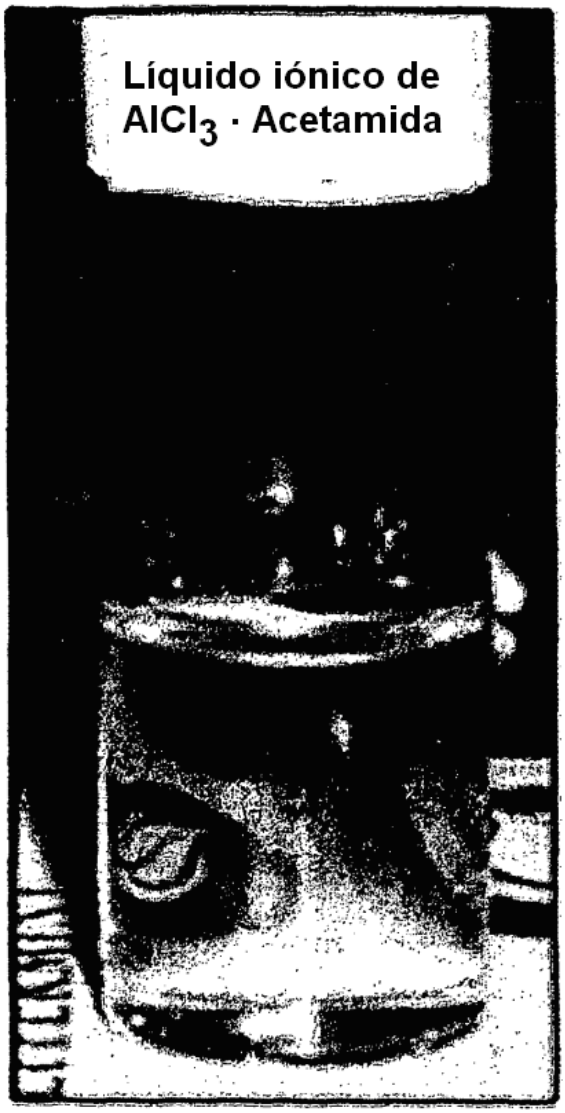
Líquido iónico de
$AlCl_3$ · Acetamida

Fig. 1a

Líquido iónico de
$AlCl_3$ · Urea

Fig. 1b

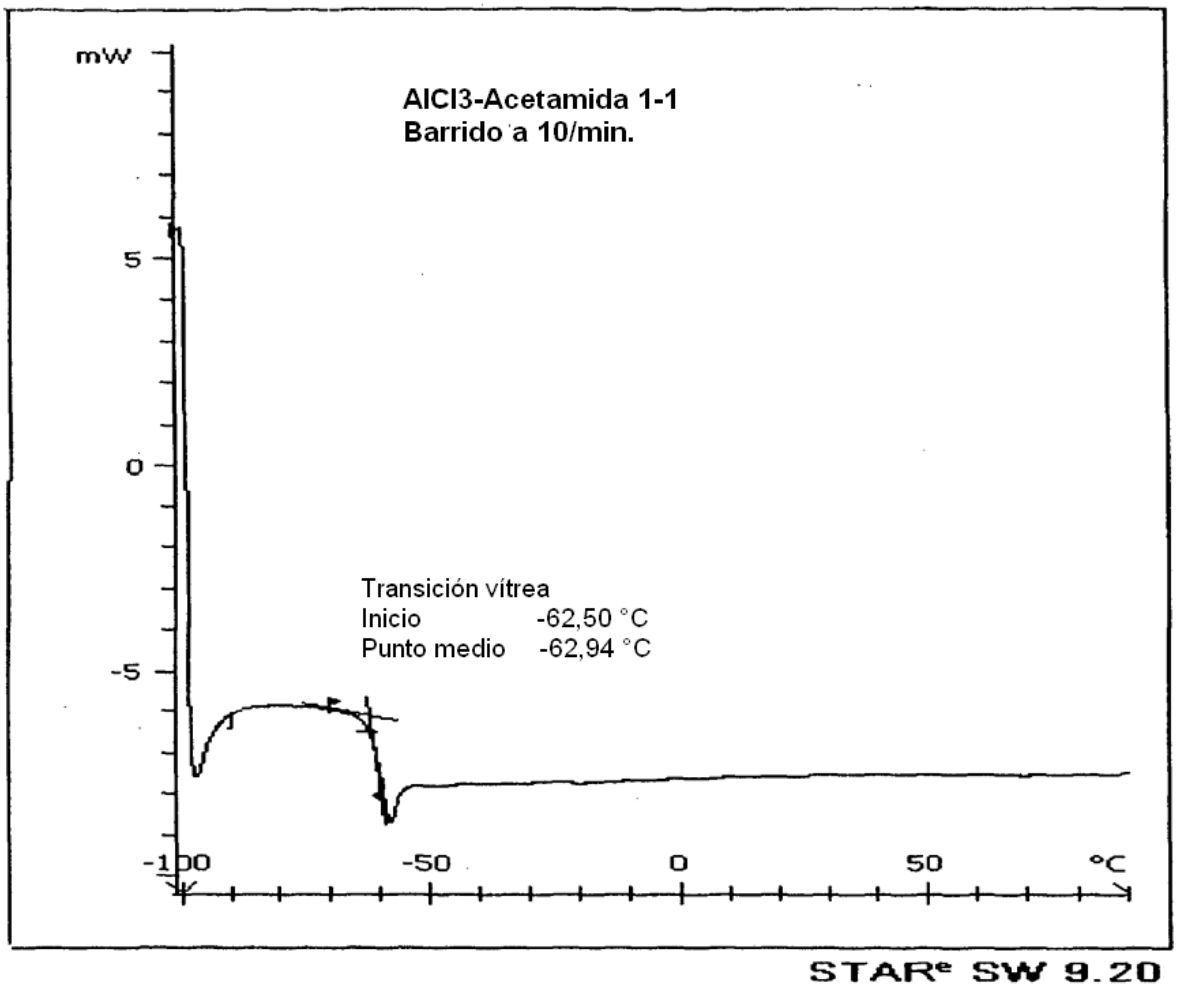
mW
AlCl3-Acetamida 1-1
Barrido a 10/min.
5
0
-5
Transición vítrea
Inicio -62,50 °C
Punto medio -62,94 °C
-100
-50
0
50
°C
STARe SW 9.20

Fig. 2

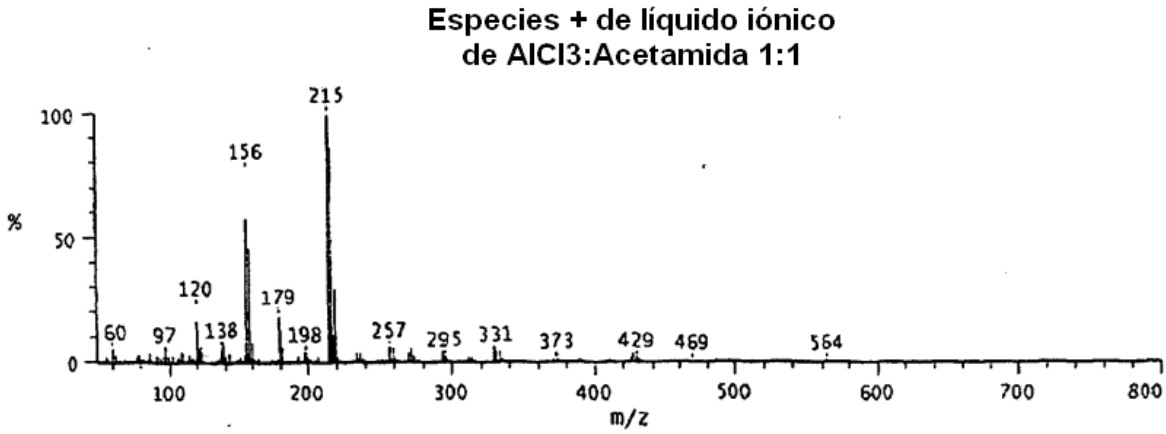
Especies + de líquido iónico
de AlCl3:Acetamida 1:1
%
m/z
215
156
120
179
60
97
138
198
257
295
331
373
429
469
564

Fig. 3a

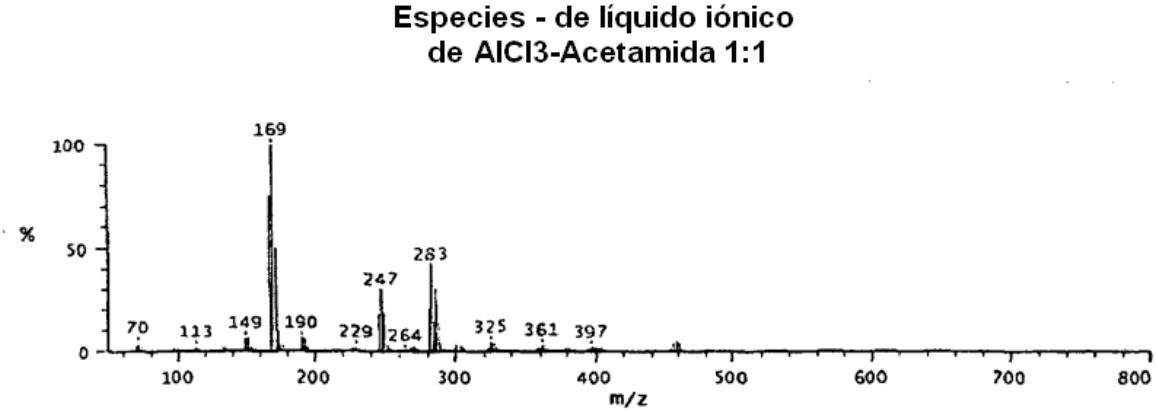
Especies - de líquido iónico
de AlCl3-Acetamida 1:1
%
m/z
169
283
247
70
113
149
190
229
264
325
361
397

Fig. 3b

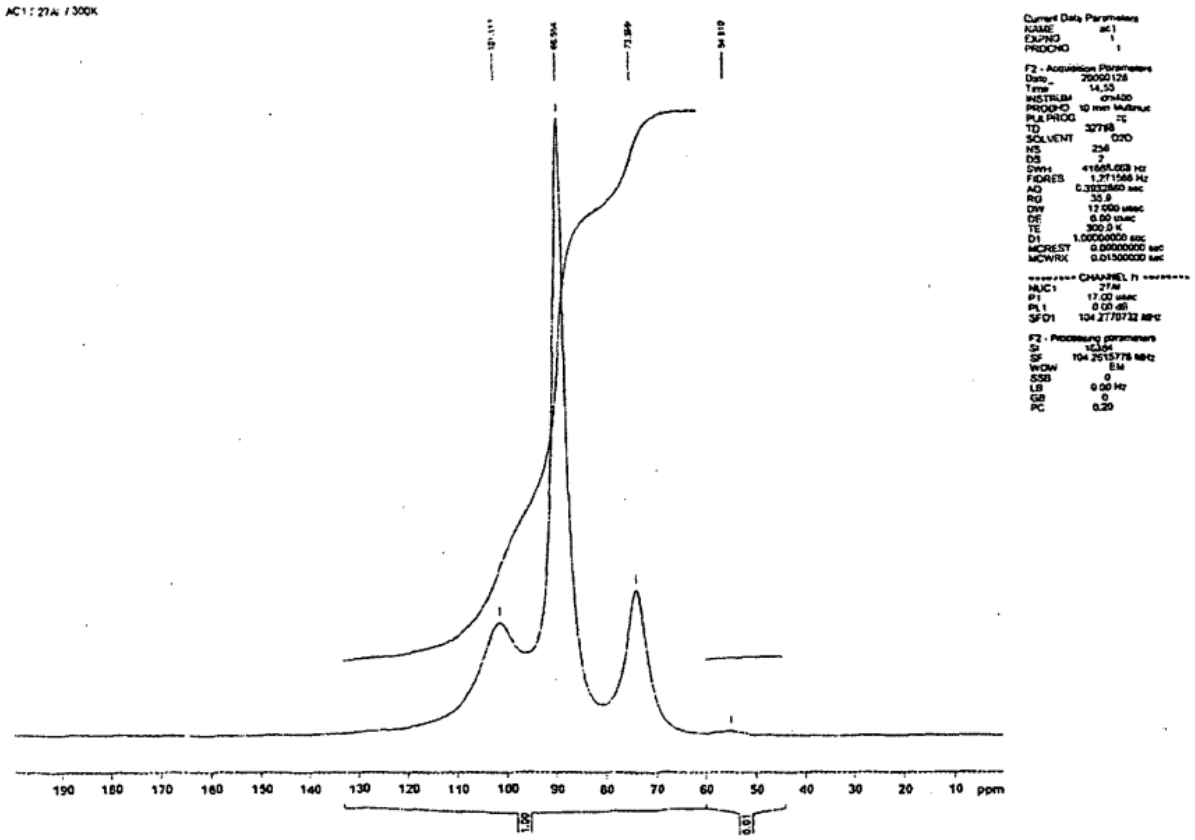
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
ppm

Fig. 4

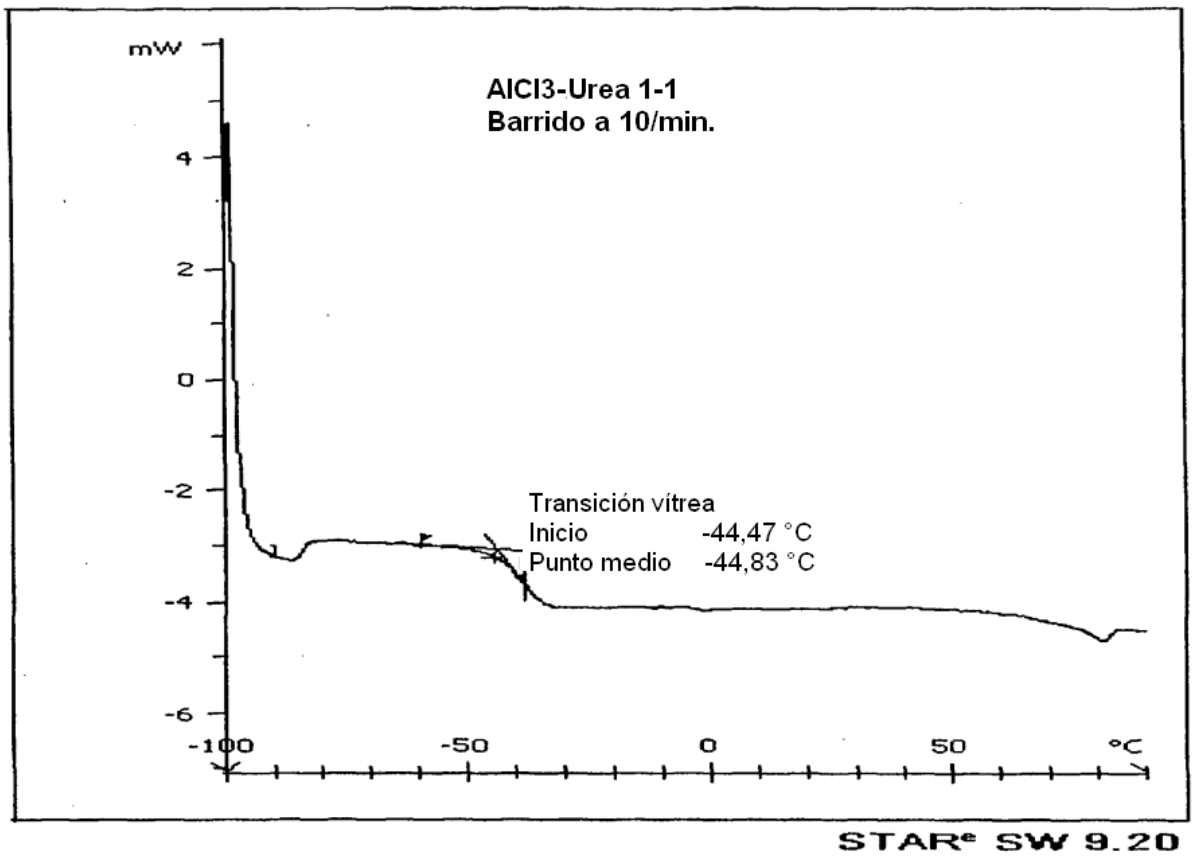
mW
AlCl3-Urea 1-1
Barrido a 10/min.
4
2
0
-2
-4
-6
Transición vítrea
Inicio -44,47 °C
Punto medio -44,83 °C
-100
-50
0
50
°C
STARe SW 9.20

Fig. 5

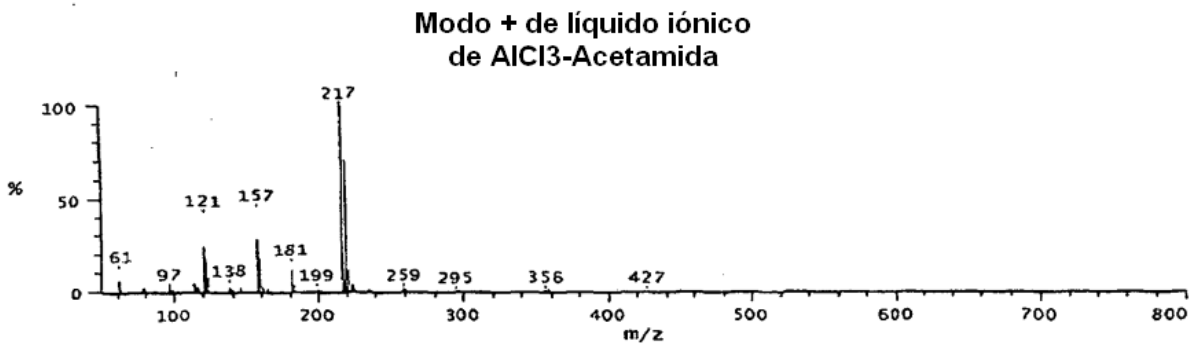
Modo + de líquido iónico
de AlCl3-Acetamida
100
50
0
%
217
121
157
61
97
138
181
199
259
295
356
427
100
200
300
400
500
600
700
800
m/z

Fig. 6a

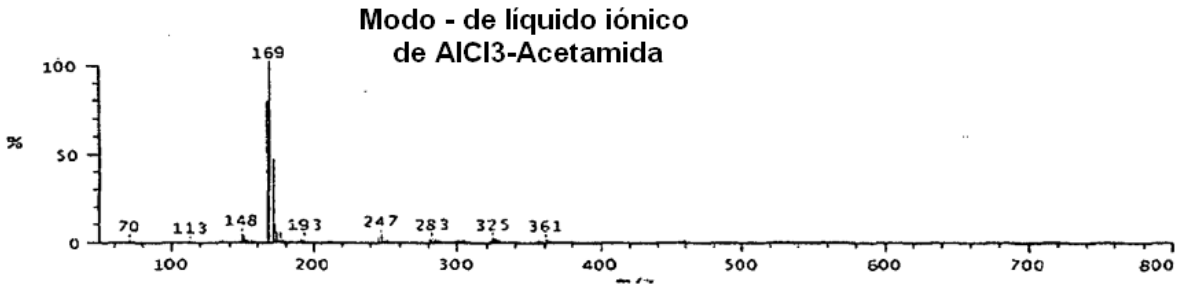
Modo - de líquido iónico
de AlCl3-Acetamida
100
50
0
%
169
70
113
148
193
247
283
325
361
100
200
300
400
500
600
700
800

Fig. 6b

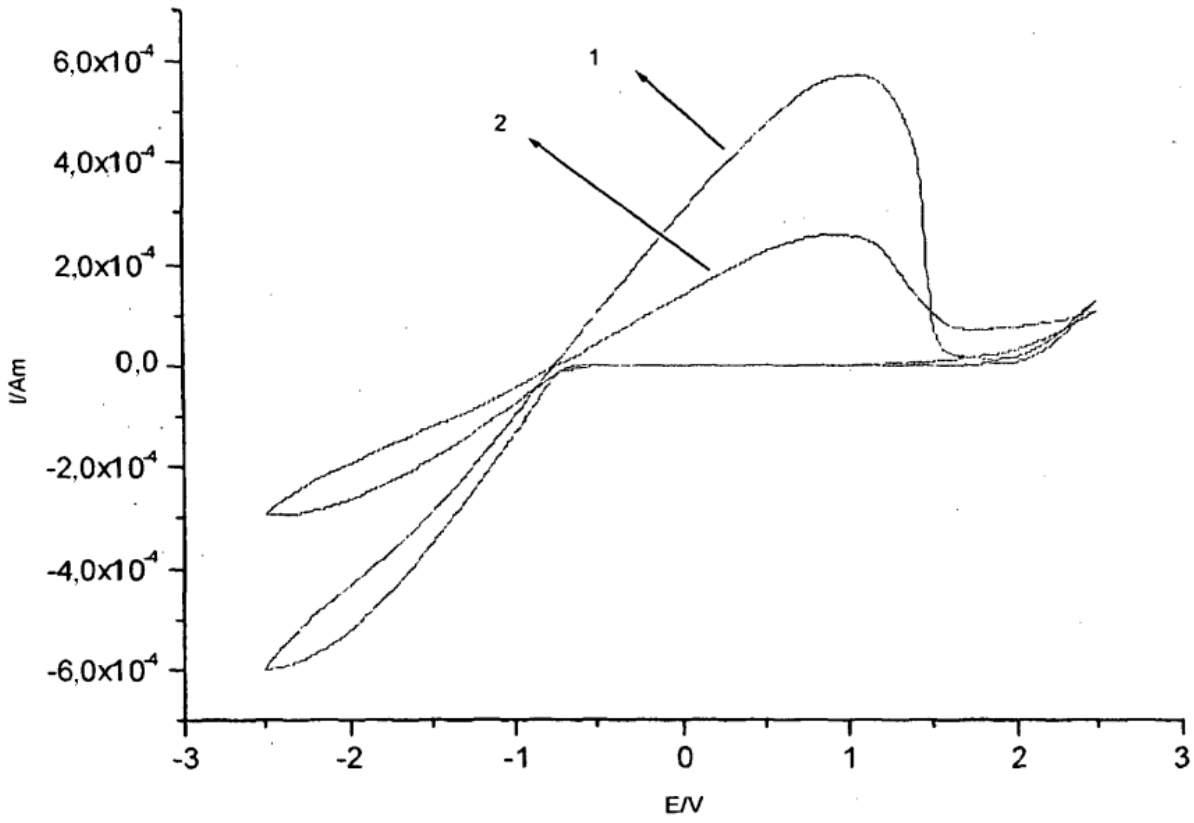
6,0x10-4
4,0x10-4
2,0x10-4
0,0
-2,0x10-4
-4,0x10-4
-6,0x10-4
I/Am
-3
-2
-1
0
1
2
3
E/V
1
2

Fig. 7

Fig. 8a

Fig. 8b