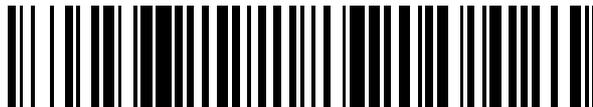


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 032**

51 Int. Cl.:

**H01M 10/0568** (2010.01)

**H01M 12/06** (2006.01)

**C25B 9/06** (2006.01)

**C07D 471/04** (2006.01)

**C07D 471/08** (2006.01)

**C07D 487/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2012 PCT/US2012/042955**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2012 WO12174531**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2012 E 12731836 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 2721681**

54 Título: **Métodos para producir sales de sulfato de cationes a partir de compuestos heteroatómicos y sulfatos de dialquilo y usos de los mismos**

30 Prioridad:

**17.06.2011 US 201161498308 P**

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

**27.02.2019**

73 Titular/es:

**NANTENERGY, INC. (100.0%)  
8455 North 90th Street, Suite 4  
Scottsdale, AZ 85258, US**

72 Inventor/es:

**FRIESEN, CODY A.;  
WOLFE, DEREK y  
JOHNSON, PAUL, BRYAN**

74 Agente/Representante:

**CAMPELLO ESTEBARANZ, Reyes**

ES 2 702 032 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Métodos para producir sales de sulfato de cationes a partir de compuestos heteroatómicos y sulfatos de dialquilo y usos de los mismos

5

## CAMPO DE LA INVENCION

Las formas de realización se refieren a métodos para hacer líquidos iónicos haciendo una sal de sulfato de un compuesto heteroatómico usando un sulfato de dialquilo como reactivo primario y haciendo reaccionar la sal de sulfato de un compuesto heteroatómico con una sal de un anión deseado para producir un líquido iónico que comprende el catión heteroatómico y el anión deseado.

10

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los líquidos iónicos se preparan típicamente a partir de compuestos heteroatómicos mediante una secuencia de alquilación e intercambio aniónico de dos etapas. La alquilación generalmente se realiza con un cloruro, bromuro o yoduro de alquilo. Las sales de haluro (es decir, las sales de cloruro, bromuro o yoduro) preparadas de esta manera son frecuentemente líquidos iónicos en sí mismos y pueden ser apropiadas para algunas aplicaciones. Además, la sal de un anión distinto de un haluro es a menudo deseable, y hay muchos protocolos disponibles para realizar el intercambio de aniones. Sin embargo, hay al menos dos deficiencias en un método típico de preparación de líquidos iónicos.

20

En primer lugar, en una preparación líquida iónica típica, el compuesto heteroatómico debe ser suficientemente nucleófilo, y el haluro de alquilo debe ser suficientemente electrófilo, para que la alquilación se produzca en un grado útil en las condiciones convenientes.

25

En segundo lugar, y más significativamente, los líquidos iónicos preparados por métodos convencionales están típicamente contaminados con alguna cantidad de haluro antecedente inherente al proceso de alquilación de los haluros, y los haluros son perjudiciales para muchas aplicaciones. Por ejemplo, se pueden usar líquidos iónicos en dispositivos electroquímicos, pero se sabe que los haluros tienen efectos perjudiciales sobre los dispositivos electroquímicos, incluyendo corroer los materiales comúnmente utilizados para construir dispositivos electroquímicos; dañar el dispositivo electroquímico a través de la descomposición del contaminante de haluro; y reducir la eficiencia del ciclo del dispositivo electroquímico a través de reacciones secundarias indeseables con el contaminante haluro.

35

Aunque la eliminación de haluros a la escala de ppm puede lograrse a menudo en la preparación de un líquido iónico hidrófobo, la contaminación por haluros es particularmente difícil de eliminar en la preparación de un líquido iónico hidrófilo. Por ejemplo, la concentración de haluro residual después de un intercambio aniónico representativo de una sal de haluro a un líquido iónico hidrófilo representativo se midió al 27% en peso (270.000 ppm). Por lo tanto, es deseable evitar la alquilación de haluros cuando se preparan líquidos iónicos, y particularmente líquidos iónicos hidrófilos. Como se describe en la presente descripción, los sulfatos de dialquilo, que son electrófilos agresivos y fácilmente alquilan nucleófilos incluso sometidos (por ejemplo, morfolinas y tiazoles), pueden alquilar compuestos heteroatómicos para preparar líquidos iónicos que pueden no prepararse fácilmente mediante un método típico de preparación de líquidos iónicos.

45

El cátodo de la batería posee un perjuicio importante en cuanto a la densidad de energía de la mayoría de las baterías. Esto es cierto para la química de la batería que usa, por ejemplo, litio o níquel. Típicamente, el oxidante se almacena en el cátodo a una capacidad de carga molar que es de dos a cinco veces más baja que la del ánodo. Muchas celdas de combustible, por otro lado, usan oxígeno del aire como fuente de oxidante. La existencia de una fuente de oxidante continua y prácticamente ilimitada permite, en principio, una alta densidad de energía. Sin embargo, el uso de hidrógeno y combustibles orgánicos impide una alta eficiencia energética debido a problemas con la presión de vapor y la complejidad del equilibrio de sistemas, tal como la humidificación y los problemas de membrana. Las celdas electroquímicas de metal y aire pueden combinar la capacidad del ánodo ultraalta de las baterías con el cátodo de aire ambiental de las celdas de combustible que para lograr densidades de energía sustanciales que son relevantes para las demandas de energía modernas.

55

Las baterías de metal-aire incluyen típicamente un electrodo de combustible en el que se oxida el combustible de metal, un electrodo de aire en el que se reduce el oxígeno, y una solución de electrolitos para proporcionar conductividad iónica. Un factor limitante con las baterías de metal-aire es la evaporación de la solución de

electrólitos, particularmente la evaporación del disolvente a granel, tal como el agua en una solución de electrólitos acuosa. Debido a que se requiere que el electrodo de aire sea permeable al aire para absorber oxígeno, también puede permitir que el vapor del disolvente, tal como el vapor de agua, escape de la celda. Con el tiempo, la celda se vuelve incapaz de operar eficazmente debido a este problema. De hecho, en muchos diseños de celdas, este problema de evaporación hace que la celda sea inoperativa antes de que se consuma el combustible. Y este problema se agrava en las celdas secundarias (es decir, recargables), porque el combustible puede recargarse repetidamente durante la vida útil de la celda, mientras que la solución de electrolitos no (sin reposición desde una fuente externa). Además, en las celdas recargables, el disolvente de agua se oxida típicamente para que el oxígeno se desprenda durante la recarga, lo que también puede agotar la solución.

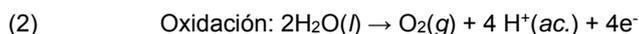
10

Existen otros problemas asociados con las baterías de electrólitos acuosos convencionales, tales como la electrólisis del agua durante la recarga y la autodescarga. Durante la recarga, una corriente se pasa a través de la batería para reducir el combustible oxidado en el electrodo de combustible. Sin embargo, parte de la corriente electróliza el agua dando como resultado un desprendimiento de hidrógeno (reducción) en el electrodo de combustible y el desprendimiento de oxígeno (oxidación) en el electrodo de oxígeno, como se representa en las siguientes ecuaciones:

15



20 y



De esta manera, el electrolito acuoso adicional se pierde de la batería. Adicionalmente, los electrones que se consumen en la reducción del hidrógeno no están disponibles para reducir el óxido de combustible. Por lo tanto, la electrólisis parásita del electrolito acuoso reduce la eficiencia de ida y vuelta de la batería secundaria.

25

La autodescarga puede ser resultado de impurezas en los electrodos o de la reacción con el electrolito. Típicamente, la autodescarga de impurezas en los electrodos es pequeña (pérdida del 2-3% por mes). Sin embargo, la reacción de un metal activo con agua y/o  $\text{O}_2$  disuelto en el agua puede ser bastante alta (20-30% por mes).

30

Para compensar estos problemas, las baterías de metal-aire con soluciones acuosas de electrólitos están diseñadas típicamente para contener un volumen relativamente alto de solución de electrólitos. Algunos diseños de celdas incluso incorporan medios para reponer el electrolito de un depósito adyacente para mantener el nivel de electrolitos. Sin embargo, cualquiera de los dos enfoques aumenta significativamente tanto el tamaño general de la celda como el peso de la celda, sin mejorar el rendimiento de la celda (excepto para asegurar que haya un volumen suficiente de solución de electrolitos para compensar la evaporación del agua u otro disolvente en el tiempo). Específicamente, el rendimiento de la celda generalmente se determina por las características del combustible, las características del electrodo, las características del electrolito y la cantidad de área de superficie del electrodo disponible para que tengan lugar las reacciones. Pero el volumen de la solución de electrolitos en la celda generalmente no tiene un efecto beneficioso significativo en el rendimiento de la celda, y por lo tanto, en general, solo resta el rendimiento de la celda en términos de relaciones volumétricas y basadas en peso (potencia con respecto al volumen o peso, y energía con respecto al volumen o peso). Además, un volumen excesivo de electrolito puede crear una mayor cantidad de espacio entre los electrodos, lo que puede aumentar la resistencia iónica y disminuir el rendimiento.

45

Se ha sugerido el uso de sistemas no acuosos para celdas electroquímicas (véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N.º 5.827.602). En sistemas no acuosos, el electrolito acuoso puede reemplazarse con un líquido iónico. Sin embargo, se sabe que los líquidos iónicos que contienen un ácido de Lewis fuerte tal como  $\text{AlCl}_3$  liberan gases tóxicos cuando se exponen a la humedad.

50

El uso de un líquido iónico a temperatura ambiente o baja en lugar de un electrolito acuoso en una celda electroquímica de metal-aire, como se describe en las Solicitudes Provisionales de Estados Unidos N.º de Serie 61/383.510, presentada el 16 de septiembre de 2010; 61/355.081, presentada el 15 de junio de 2010; 61/334.047, presentada el 12 de mayo de 2010; 61/329.278, presentada el 29 de abril de 2010; 61/177.072, presentada el 11 de mayo de 2009, y 61/267.240, presentada el 7 de diciembre de 2009, y como se describe en las Solicitudes de Patente de Estados Unidos N.º: 13/105.794, presentada el 11 de mayo de 2011; 13/096.851, presentada el 28 de abril de 2011; 13/085714, presentada el 13 de abril de 2011; y 12/776.962, presentada el 10 de mayo de 2010. El uso de un líquido iónico a temperatura ambiente o baja en la celda elimina esencialmente los problemas asociados con la evaporación del disolvente de una solución electrolítica.

55

Los líquidos iónicos a temperatura ambiente tienen presiones de vapor extremadamente bajas (algunos tienen presiones de vapor que son esencialmente inconmensurables en condiciones estándar) y, por lo tanto, experimentan poca o ninguna evaporación. Por lo tanto, las celdas que utilizan líquidos iónicos a temperatura ambiente o baja  
 5 como sus medios conductores iónicos no necesitan incorporar volúmenes excesivos de solución para compensar la evaporación en el tiempo. Cantidades relativamente pequeñas de líquido iónico son suficientes para soportar las reacciones electroquímicas necesarias para el funcionamiento de la celda, reduciendo de este modo el peso y el volumen de la celda y aumentando la relación de potencia con respecto a volumen/peso. Además, se pueden evitar otros problemas asociados con los disolventes, tal como el desprendimiento de hidrógeno en una solución acuosa.  
 10 Este desarrollo inventivo no se concede como técnica anterior y se describe simplemente con fines contextuales para facilitar la comprensión del desarrollo adicional descrito en el presente documento.

El documento GB1297955 describe un método para la fabricación de sales de amonio cuaternario haciendo reaccionar una amina terciaria con un éster tal como sulfato de dietilo seguido de hidrólisis y tratamiento con álcali.  
 15

El documento EP 1182196 describe un proceso para preparar un líquido iónico por alquilación de un compuesto heteroatómico (por ejemplo, una amina) usando un sulfato de dialquilo e intercambio iónico de la sal de sulfato de alquilo del compuesto heteroatómico.

20 El documento US2008/0251759 describe un método para producir líquidos iónicos a partir de un precursor de carbonato iónico que comprende un catión heteroaromático. El carbonato se puede formar por alquilación de una amina con un sulfato de dialquilo e hidrólisis para formar una sal de sulfato, seguido de intercambio iónico con un carbonato de metal alcalinotérreo.

## 25 RESUMEN DE LA INVENCION

La invención proporciona un método para preparar un líquido iónico que tiene un punto de fusión igual o inferior a 150 °C a 1,01325 bar (1 atm), que comprende:

- 30 (1) hacer reaccionar un compuesto heteroatómico con un exceso de sulfato de dialquilo para producir una sal de sulfato de alquilo del compuesto heteroatómico;  
 (2) hidrolizar la sal de sulfato de alquilo para producir una sal bisulfato del compuesto heteroatómico;  
 (3) neutralizar la sal de bisulfato para producir una sal de sulfato del compuesto heteroatómico; y  
 35 (4) hacer reaccionar la sal de sulfato del compuesto heteroatómico con una sal de un anión deseado para producir un líquido iónico que comprende el catión del compuesto heteroatómico y el anión deseado.

Se puede preparar una celda electroquímica de metal-aire que comprende un electrodo de combustible para oxidar un combustible metálico; un electrodo de aire para absorber y reducir el oxígeno gaseoso; y un medio iónicamente conductor que comprende un líquido iónico a baja temperatura que tiene un punto de fusión igual o inferior a 150 °C  
 40 a 1,01325 bar (1 atm), en donde el líquido iónico comprende un anión deseado y un catión del compuesto heteroatómico preparado de acuerdo con el método descrito anteriormente. El líquido iónico está contenido en un espacio entre el electrodo de combustible y el electrodo de aire para conducir iones para soportar las reacciones electroquímicas en los electrodos de combustible y aire.

45 Para los fines de esta solicitud, un líquido iónico a baja temperatura se define como un líquido iónico que tiene un punto de fusión igual o inferior a 150 °C a 1,01325 bar (1 atm). Estos líquidos iónicos a baja temperatura también pueden incluir las especies conocidas como líquidos iónicos a temperatura ambiente, que se definen como líquidos iónicos que tienen un punto de fusión igual o inferior a 100 °C a 1,01325 bar (1 atm). Los líquidos iónicos también se conocen como sales líquidas. Por definición, un líquido iónico se compone principalmente de aniones y cationes de la sal. Si bien un líquido iónico en sí mismo puede ser un disolvente con respecto a uno o más productos solubles presentes en el líquido iónico, tal como un aditivo o un subproducto reactivo creado por el funcionamiento de la celda, un líquido iónico no requiere el uso de un disolvente para disolver la sal, ya que el líquido en sí mismo se "autodisuelve", es decir, es un líquido de los aniones y cationes de sal de electrolito, por su propia naturaleza, y no es necesario el uso de un disolvente separado para disolver la sal.  
 50

55 Sin embargo, aunque los líquidos iónicos a baja temperatura o temperatura ambiente se definen por sus respectivos puntos de fusión a 1,01325 bar (1 atm), la celda puede funcionar en un entorno con una presión diferente y, por lo tanto, el punto de fusión puede variar con la presión operativa. Por lo tanto, la referencia a un punto de fusión a 1,01325 bar (1 atm) se utiliza como punto de referencia para definir estos líquidos, y no implica ni restringe sus

condiciones de uso reales en funcionamiento.

Otros objetos, características y ventajas de la presente invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, los dibujos adjuntos y las reivindicaciones adjuntas.

5

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

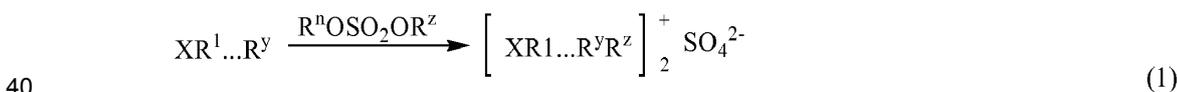
La Figura 1 es una vista en despiece ordenado de una celda;

10 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los líquidos iónicos generalmente se refieren a sales que forman líquidos estables que comprenden iones. Es decir, los líquidos iónicos están completamente disociados, consistiendo esencialmente en iones negativos y positivos. Por lo tanto, los líquidos iónicos conducen inherentemente la electricidad. Además, los líquidos iónicos tienen una presión de vapor despreciable, baja viscosidad, líquidos extensos (hasta 400 °C), alta estabilidad térmica y una gran ventana electroquímica (>5 V). Debido a estas propiedades, los líquidos iónicos típicamente no se evaporarán ni se consumirán durante el ciclo de carga/descarga de una celda electroquímica.

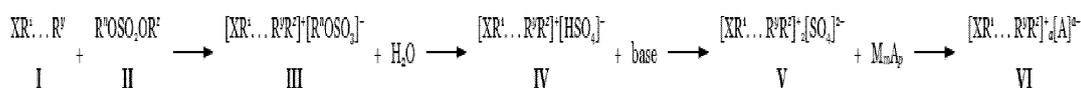
Los líquidos iónicos generalmente existen en dos formas: próticas y apróticas. Los líquidos iónicos próticos tienen protones disponibles que pueden oxidarse o reducirse o pueden coordinarse con iones negativos, tal como oxígenos reducidos. Se sintetizan algunos ejemplos de IL próticos a partir de combinaciones de aniones tetracloroaluminato, bis(trifluorometilsulfonyl)imida, sulfonato de metilo, nitrato y acetato, y cationes trietilamonio, dietilmetilamonio, dimetiletilamonio, triflato de dimetiletilamonio, etilamonio, α-picolinio, piridinio y 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno, 2,6-di-terc-butilpiridina y derivados de las guanidinas. Los líquidos iónicos apróticos, sin embargo, generalmente no tienen actividad de protón. Algunos ejemplos de líquidos iónicos a temperatura ambiente apróticos se sintetizan a partir de combinaciones de aniones seleccionados de cloruro (Cl<sup>-</sup>), hexafluorofosfato (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), yoduro, tetrafluoroborato, bis(trifluorometilsulfonyl)imida (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>) (TFSI), trifluorometanosulfonato (CF<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sup>-</sup>), y cationes seleccionados de imidazolio, sulfonio, pirrolidinio, amonio cuaternizado o fosponio y sus derivados. A pesar de la falta de actividad protónica, un líquido iónico aprótico puede comprender un protón. Por ejemplo, un líquido iónico aprótico puede comprender al menos un catión que tiene al menos un protón fuertemente unido al mismo. Existen muchas otras opciones de líquidos iónicos, y estas listas de ejemplos no pretenden ser limitantes de ninguna manera.

La expresión "compuesto heteroatómico" se conoce generalmente en la técnica, y se usa en el presente documento para indicar su significado convencional, incluidos los compuestos que contienen un heteroátomo, es decir, un átomo distinto de carbono. En una forma de realización, un compuesto heteroatómico es un compuesto alifático, alicíclico o aromático que incluye un átomo distinto de carbono, tal como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre. Una reacción preferida para producir una sal de sulfato de un compuesto heteroatómico, que se materializa en la presente invención, puede representarse mediante la siguiente ecuación general:



en al que XR<sup>1</sup>...R<sup>y</sup> es un compuesto heteroatómico alifático, acíclico o aromático que puede ser lineal o puede formar un anillo hetero o heteroatómico; X = cualquier átomo distinto de C o H, y preferiblemente N, P o S; y R<sup>1</sup>...R<sup>y</sup> son grupos funcionales que pueden ser un grupo funcional orgánico o inorgánico, incluido H. La identidad de X determina cuántos grupos funcionales R<sup>1</sup>...R<sup>y</sup> están asociados con el compuesto heteroatómico. Los grupos funcionales R<sup>1</sup>...R<sup>y</sup> no necesitan ser idénticos. R<sup>n</sup> y R<sup>z</sup>= alquilo, incluyendo, pero sin limitación, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido y sin sustituir, o aralquilo sustituido y sin sustituir, más preferiblemente un grupo metilo o metilo. R<sup>n</sup> y R<sup>z</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan cualquier grupo alquilo.

La reacción global se muestra a continuación:



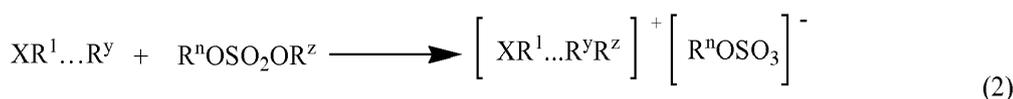
Los diversos sustituyentes se describirán con más detalle a continuación con respecto a cada porción del proceso.

55

Las ventajas de este proceso incluyen estar libre de haluros; hacer uso de sulfatos de dialquilo, que son potentes agentes alquilantes que pueden cuaternizar compuestos heteroatómicos que, por lo demás, son difíciles de cuaternizar; y producir lotes consistentes del líquido iónico resultante. Otras ventajas, características y objetos de la presente invención se harán evidentes a partir de la descripción de las etapas de reacción, los ejemplos y las reivindicaciones adjuntas.

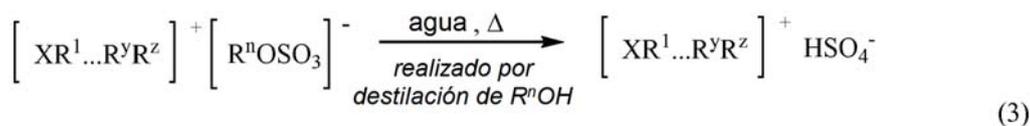
En las formas de realización preferidas, el compuesto heteroatómico se selecciona del grupo que consiste en pirrolidinas, morfolin, piperidinas, piperazinas, quinuclidinas, aminas bicíclicas, amidinas, guanidinas, alcanolaminas, monoalquilaminas, dialquilaminas, trialquilaminas, pirroles, imidazoles, pirazoles, triazoles, tiazoles, oxazoles, piridinas, imidazopiridinas, imidazopirimidinas, monoalquilfosfinas, dialquilfosfinas, trialquilfosfinas, monoalquilfosfitos, dialquilfosfitos, trialquilfosfitos, monoaminas de fósforo, diaminas de fósforo, triaminas de fósforo, mercaptanos, tiofenos, dihidrotiofenos, tetrahidrotiofenos, tioéteres, dialquilsulfóxidos, y combinaciones de los mismos. En otra forma de realización preferida,  $R^nOSO_2R^z$  es un sulfato de dialquilo, en el que  $R^n$  y  $R^z$  pueden ser iguales o diferentes y representan cualquier grupo alquilo. Preferiblemente, el sulfato de dialquilo es sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo.

La reacción inicial incluye preferiblemente hacer reaccionar un compuesto heteroatómico con un exceso de sulfato de dialquilo para producir una sal de sulfato de alquilo del compuesto heteroatómico. La reacción se muestra en la siguiente ecuación:



en la que  $XR^1...R^y$  es el compuesto heteroatómico; los sustituyentes  $R^1-R^y$  pueden incluir uno o más grupos funcionales orgánicos y/o inorgánicos, el hidrógeno puede ser igual o diferente, y junto con X representa el compuesto heteroatómico;  $R^z$  y  $R^n$  = alquilo, pueden ser iguales o diferentes, e incluyen, pero sin limitación, alquilo  $C<1<-C<20<$  sustituido y sin sustituir, aralquilo sustituido y sin sustituir, más preferiblemente un grupo metilo o etilo; X = cualquier átomo distinto de C o H, incluyendo, pero sin limitación, N, P o S o SO, y puede ser alifático, alicíclico o aromático.  $[XR^1...R^yR^z]^+[R^nOSO_3]^-$  es la sal de sulfato de alquilo resultante del catión heteroatómico. La carga positiva en  $[XR^1...R^yR^z]^+$  reside en X.

Una segunda reacción puede incluir hidrolizar la sal de sulfato de alquilo para producir una sal bisulfato del compuesto heteroatómico, como se muestra en la siguiente ecuación:



en la que  $[XR^1...R^yR^z]^+$  es el catión heteroatómico; los sustituyentes  $R^1-R^y$  pueden incluir uno o más grupos funcionales orgánicos y/o inorgánicos, el hidrógeno puede ser igual o diferente, y junto con X representa el compuesto heteroatómico;  $R^z$  y  $R^n$  = alquilo, pueden ser iguales o diferentes, e incluyen, pero sin limitación, alquilo  $C<1<-C<20<$  sustituido y sin sustituir, aralquilo sustituido y sin sustituir, más preferiblemente un grupo metilo o etilo; X = cualquier átomo distinto de C o H, incluyendo, pero sin limitación, N, P o S o SO, y puede ser alifático, alicíclico o aromático.  $[XR^1...R^yR^z]^+[R^nOSO_3]^-$  es la sal de sulfato de alquilo resultante del catión heteroatómico. La carga positiva en  $[XR^1...R^yR^z]^+$  reside en X. La reacción, que se realiza en presencia de agua, se calienta preferiblemente, por ejemplo, cerca del punto de ebullición del agua.

La hidrólisis de la sal de sulfato de alquilo para formar la sal bisulfato del compuesto heteroatómico mostrado anteriormente en la ecuación 3 continúa hasta su finalización, lo cual es un resultado inesperado. Típicamente, la hidrólisis de un sulfato de alquilo es una reacción improductivamente lenta. Por ejemplo, la hidrólisis del sulfato de metilo tiene  $k_{25^\circ C} = 2,2 \times 10^{-11} M^{-1}s^{-1}$  a pH = 7. (Véase Wolfenden y Yuan, PNAS 2007 83 - 86.) Aunque la hidrólisis del sulfato de metilo se produce más de 1000 veces más rápido en condiciones ácidas, y cuatro veces más rápido en condiciones alcalinas que en condiciones ácidas (véase Wolfenden y Yuan), no se esperaba que la hidrólisis de la sal de sulfato de alquilo ilustrada anteriormente en la Ecuación 3 anterior se completara en ácido en un tiempo razonable. Sin pretender quedar ligado a ninguna teoría operativa, se cree que cuando el exceso de sulfato de dialquilo reacciona con el agua, el exceso de sulfato de dialquilo se convierte primero en ácido alquilsulfúrico,

después en una mezcla de ácido alquilsulfúrico y ácido sulfúrico, y finalmente en ácido sulfúrico. Esta creencia está respaldada por la observación de que la mezcla de reacción se vuelve cada vez más ácida, a un pH inferior a aproximadamente -2. Se cree que estos ácidos catalizan la hidrólisis de la sal de sulfato de alquilo. Además, se cree que, una vez más sin pretender quedar ligado a ninguna teoría operativa, la eliminación del subproducto de alcohol de la hidrólisis (R<sup>n</sup>OH según la ecuación 3 anterior) (por ejemplo, por destilación) impulsa aún más la hidrólisis hasta su finalización.

Una tercera reacción puede implicar la neutralización de la sal de bisulfato producida en la segunda reacción para producir una sal de sulfato del compuesto heteroatómico, como se muestra en la siguiente ecuación:

10



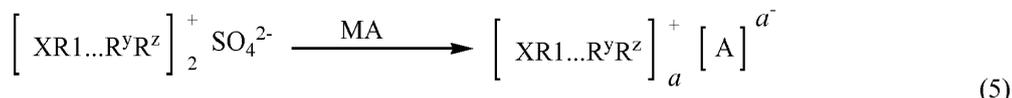
en la que [XR<sup>1</sup>...R<sup>y</sup>R<sup>z</sup>]<sup>+</sup> es el catión heteroatómico; los sustituyentes R<sup>1</sup>-R<sup>y</sup> pueden incluir uno o más grupos funcionales orgánicos y/o inorgánicos, el hidrógeno puede ser igual o diferente, y junto con X representa el compuesto heteroatómico; R<sup>z</sup> y R<sup>n</sup> = alquilo, pueden ser iguales o diferentes, e incluyen, pero sin limitación, alquilo C<1-<C<20< sustituido y sin sustituir, aralquilo sustituido y sin sustituir, más preferiblemente un grupo metilo o etilo; X = cualquier átomo distinto de C o H, incluyendo, pero sin limitación, N, P o S o SO, y puede ser alifático, alicíclico o aromático. La carga positiva en [XR<sup>1</sup>...R<sup>y</sup>R<sup>z</sup>]<sup>+</sup> reside en X. La base es preferiblemente bicarbonato sódico.

20 El subproducto de la reacción descrita en la ecuación 4 anterior, es una sal de sulfato (preferiblemente sulfato sódico) que precipita de la solución tras la adición de un antisolvente. La sal de sulfato del compuesto heteroatómico se puede aislar entonces y purificar mediante técnicas de banco estándar, incluyendo, pero sin limitación, filtración y cristalización. La sal de sulfato del compuesto heteroatómico, después del aislamiento, preferiblemente es sustancialmente pura.

25

En otra forma de realización preferida de la invención, la sal de sulfato de un compuesto heteroatómico puede hacerse reaccionar con una sal de un anión deseado para producir líquidos iónicos con el catión del compuesto heteroatómico y el anión deseado. Esta forma de realización se muestra en la siguiente ecuación:

30



en la que [XR<sup>1</sup>...R<sup>y</sup>R<sup>z</sup>]<sup>+</sup> es el catión heteroatómico; los sustituyentes R<sup>1</sup>-R<sup>y</sup> pueden incluir uno o más grupos funcionales orgánicos y/o inorgánicos, el hidrógeno puede ser igual o diferente, y junto con X representa el compuesto heteroatómico; R<sup>z</sup> y R<sup>n</sup> = alquilo, pueden ser iguales o diferentes, e incluyen, pero sin limitación, alquilo C<1-<C<20< sustituido y sin sustituir, aralquilo sustituido y sin sustituir, más preferiblemente un grupo metilo o etilo; X = cualquier átomo distinto de C o H, incluyendo, pero sin limitación, N, P o S o SO, y puede ser alifático, alicíclico o aromático; y MA es una sal de un anión deseado, en donde M es preferiblemente un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, o amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), y mucho más preferiblemente sodio, y A es un anión. Se prefiere que A sea un anión seleccionado del grupo que consiste en fosfato, halofosfatos, especialmente aniones hexafluorofosfato, alquilfosfatos, arilfosfatos, nitrato, sulfato, bisulfato, alquilsulfatos, arilsulfatos, alquil y arilsulfatos perfluorados, sulfonato alquilsulfonatos, arilsulfonatos, alquil y arilsulfonatos perfluorados, especialmente trifluorometilsulfonato, tosilato, perclorato, tetracloroaluminato, heptaclorodialuminato, tetrafluoroborato, alquilboratos, arilboratos, amidas, especialmente amidas perfluoradas, dicianamida, sacarinato, tiocianato, carboxilatos, acetatos, preferiblemente trifluoroacetato, y bis(perfluoroalquilsulfonil)amida. Los aniones ejemplares incluyen, pero sin limitación, cloruro (Cl<sup>-</sup>), hidróxido (OH<sup>-</sup>), hexafluorofosfato (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), yoduro, otros haluros, tetrafluoroborato, bis(trifluorometilsulfonil)imida (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>), trifluorometanosulfonato (CF<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, TfO<sup>-</sup>), dicianamida (N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>; dca), benzoato, acesulfamo, sacarinato, y metanosulfonato. La carga positiva en [XR<sup>1</sup>...R<sup>y</sup>R<sup>z</sup>]<sup>+</sup> reside en X. Otros aniones incluyen los descritos en, por ejemplo, la solicitud de patente de Estados Unidos N.º de Serie 13/448.923 pendiente junto con la presente, titulada: "Ionic Liquids Containing Sulfonate Ions", N.º de expediente 085378.0405781 presentada el 17 de abril de 2012. Los aniones adecuados incluye, por ejemplo, isetionato ([ise]), taurinato ([tau]), 3-morfolinopropanosulfonato (MOPS), 4-(2-hidroxi-etil)-1-piperazinapropanosulfonato (HEPPS, EPPS), 1,4-piperazinadietanosulfonato (PIPES), N-(2-acetamido)-2-aminoetanosulfonato (ACES), N-ciclohexil-3-aminopropanosulfonato (CAPS), 4-(2-hidroxi-etil)-1-piperazinaetanosulfonato (HEPES), 2-[(2-hidroxi-1,1-bis(hidroxi-etil)amino)etanosulfonato (TES), N-[tris(hidroxi-etil)metil]-3-aminopropanosulfonato (TAPS), 3-(N-tris(hidroxi-etil)metilamino)-2-hidroxiopropanosulfonato

40

45

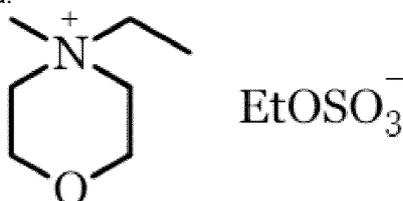
50

(TAPSO), y mezclas de los mismos.

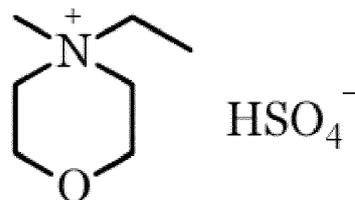
La reacción mostrada en la ecuación 5 se realiza preferiblemente en una mezcla de un disolvente orgánico y agua. El disolvente orgánico es opcionalmente un disolvente orgánico que es al menos un 5% en peso soluble en agua, y puede seleccionarse del grupo que consiste en alcoholes, alcohol reactivo, diéteres, éteres cíclicos y mezclas de los mismos. La mezcla de disolvente orgánico y agua puede estar en una relación de aproximadamente 2 partes de disolvente orgánico por 1 parte de agua. Se puede usar un disolvente tal como un alcohol, preferiblemente etanol o "alcohol reactivo", que sea aproximadamente etanol al 90%, isopropanol al 5% y metanol al 5%, y se vende por Fisher Scientific. Otros disolventes viables incluyen metanol y tetrahidrofurano.

Una forma de realización preferida es un método para preparar un líquido iónico de *N*-etil-*N*-metilmorfolinio que comprende:

(1) hacer reaccionar *N*-metilmorfolina con un exceso de sulfato de dietilo para producir la sal de sulfato de etilo con la siguiente estructura:



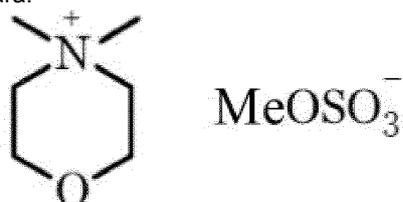
(2) hidrolizar la sal de sulfato de etilo de *N*-metilmorfolina para producir la sal de bisulfato con la siguiente estructura:



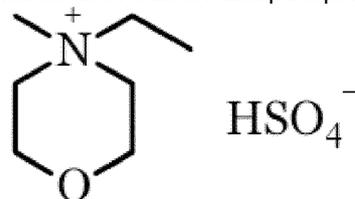
(3) neutralizar la sal de bisulfato para producir sulfato de *N*-etil-*N*-metilmorfolinio.

Otra forma de realización preferida es un método para preparar un líquido iónico de sulfato de *N*-etil-*N*-metilmorfolinio que comprende:

(1) hacer reaccionar *N*-etilmorfolina con un exceso de sulfato de dimetilo para producir la sal de sulfato de metilo con la siguiente estructura:



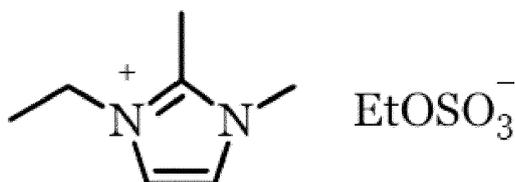
(2) hidrolizar la sal de sulfato de metilo de *N*-etilmorfolina para producir la sal con la siguiente estructura:



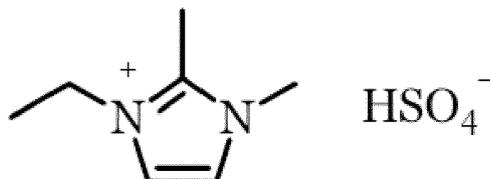
(3) neutralizar la sal de bisulfato para producir sulfato de *N*-etil-*N*-metilmorfolinio.

Otra forma de realización preferida es un método para preparar un líquido iónico de sulfato de 1-etil-2,3-dimetilimidazol que comprende:

(1) hacer reaccionar 1,2-dimetilimidazol con un exceso de sulfato de dietilo para producir la sal de sulfato de etilo con la siguiente estructura:



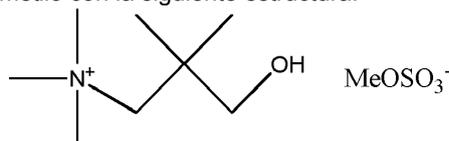
(2) hidrolizar la sal de sulfato de etilo de 1-etil-2-metilimidazol para producir la sal de bisulfato con la siguiente estructura:



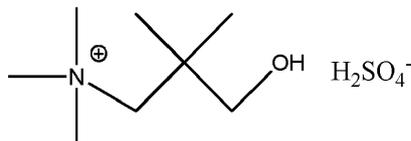
5 (3) neutralizar la sal de bisulfato para producir sulfato de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio.

Otra forma de realización preferida es un método para preparar un líquido iónico de 1-propanaminio, sulfato de 2-(hidroximetil)-N,N,N,2-tetrametilo que comprende:

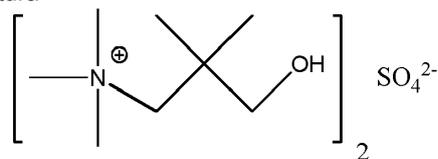
10 (1) hacer reaccionar 3-dimetilamino-2,2-dimetil-1-propanol con un exceso de sulfato de dimetilo para producir la sal de sulfato de metilo con la siguiente estructura:



(2) hidrolizar la sal de sulfato de metilo de 1-etil-2-metilimidazol para producir la sal de bisulfato con la siguiente estructura:



15 (3) neutralizar la sal bisulfato para producir 1-propanaminio, sulfato de 2-(hidroximetil)-N,N,N,2-tetrametilo que tiene la siguiente estructura



20 Se puede preparar una celda líquida iónica a baja temperatura de metal-aire. Se puede hacer referencia a las Solicitudes de patente de Estados Unidos N.º de Serie 61/267.240 y 12/776.962 para obtener más detalles sobre la construcción y el funcionamiento de una celda de líquido iónico de baja temperatura de metal-aire.

En una batería de metal-aire, el metal es el combustible. Es decir, durante la descarga, el metal se oxida en el ánodo, lo que proporciona electrones que pueden usarse para trabajos eléctricos. La reacción de oxidación puede representarse por la siguiente ecuación:



30 El combustible metálico puede ser de cualquier tipo, y puede electrodeponerse, absorberse, depositarse físicamente, o proporcionarse de otro modo o constituyendo el electrodo de combustible. El combustible puede ser de cualquier metal, incluyendo aleaciones o hidruros del mismo, por ejemplo. Por ejemplo, el combustible puede comprender metales de transición, metales alcalinos, metales alcalinotérreos y otros metales "pobres". Los metales de transición incluyen, pero sin limitación, cinc, hierro, manganeso y vanadio. El metal alcalino más común es el litio,

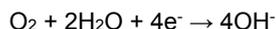
pero se pueden usar otros metales alcalinos. Los otros metales incluyen, pero sin limitación, magnesio, aluminio y galio. Como se usa en el presente documento, el término combustible metálico se refiere ampliamente a cualquier combustible que comprenda un metal, incluyendo metal elemental, metal unido en una molécula o complejo, incluyendo óxidos, aleaciones metálicas, hidruros metálicos, etc. El electrodo de combustible puede estar formado por el combustible metálico como el propio cuerpo del electrodo.

El electrodo de combustible puede tener cualquier construcción o configuración. Por ejemplo, el electrodo de combustible puede ser una estructura porosa con una red tridimensional de poros, un tamiz de malla, una pluralidad de tamices de malla aislados entre sí, o cualquier otro electrodo adecuado. El electrodo de combustible incluye un colector de corriente, que puede ser un elemento separado, o el cuerpo en el que se recibe el combustible puede ser electroconductor y, por lo tanto, también ser el colector de corriente. El electrodo de combustible puede estar laminado, unido o fijado a un respaldo que proporciona la superficie externa del electrodo de combustible. Este respaldo puede ser impermeable a los líquidos o esencialmente impermeable al líquido iónico para evitar que el líquido iónico se salga hacia fuera a través del electrodo de combustible a través de su superficie externa. Más preferiblemente, el respaldo también es impermeable al aire, y particularmente al oxígeno u otro oxidante, para prevenir cualquier reacción parasitaria no deseada, tal como la reducción de oxidante en presencia de la oxidación del combustible que tiene lugar en el electrodo durante la descarga.

Se pueden encontrar detalles adicionales con respecto a los combustibles metálicos y los electrodos de combustible en las Solicitudes de Patente de Estados Unidos N.º 12/385.217, 12/385.489, 12/885.268, 12/901.410, 12/631.484, 12/549.617, 13/019.923, 13/028.496, 61/193.540, 61/301.377, 61/323.384, 61/329.278, 61/365.645, 61/394.954, 61/358.339, 61/383.510 y 61/243.970.

Durante la descarga, el oxígeno en el electrodo de aire se reduce, consumiendo electrones. Hay varios mecanismos posibles para la reducción de oxígeno. La reacción de reducción de oxígeno puede tener lugar, por ejemplo, a través de uno de los tres mecanismos que se analizan a continuación. Sin embargo, pueden producirse otros mecanismos dependiendo del sistema químico elegido (líquido iónico, materiales de electrodo).

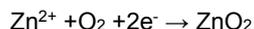
Un primer mecanismo posible y no limitativo es una reacción de reducción de oxígeno de cuatro electrones (ORR) en la que el producto es un dianión de oxígeno completamente reducido. La reacción de reducción de oxígeno de cuatro electrones se puede representar mediante la siguiente ecuación:



Dependiendo de la química específica del sistema, esta reacción puede formar un producto soluble o dar como resultado localmente la formación de un óxido metálico insoluble.

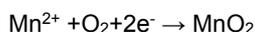
En esta reacción, los aniones liberados pueden servir para mediar la reacción continua del ánodo. En relación con los otros mecanismos de reducción de oxígeno, la reacción de reducción de oxígeno de cuatro electrones tiene las ventajas de una mayor densidad de energía y la extracción del número máximo de electrones por molécula de oxígeno.

Un segundo mecanismo posible y no limitativo es una ruta de peróxido de dos electrones. Un ejemplo de este mecanismo puede representarse por la siguiente ecuación:



Este mecanismo tiene la ventaja de un sobrepotencial relativamente bajo para la reacción del peróxido. También tiende a tener una capacidad de recarga mejorada en relación con el primer mecanismo. Sin embargo, el mecanismo de peróxido de dos electrones da como resultado una menor densidad de energía en la batería de electrodos de oxígeno en relación con un proceso de cuatro electrones.

Un tercer mecanismo posible y no limitativo es una ORR mixta de dos electrones/cuatro electrones que aprovecha el poder reductor de ciertos cationes aliovalentes. Un ejemplo de este mecanismo puede representarse por la siguiente ecuación:



El matiz en este mecanismo es que el producto involucra especies de  $\text{O}^{2-}$  totalmente reducidas generadas por el

poder reductor del metal aliovalente. En este ejemplo,  $Mn^{2+}$  termina en el estado  $Mn^{4+}$  a la derecha. Este mecanismo tiene la ventaja de un menor sobrepotencial debido al poder reductor del catión aliovalente. Además, se pueden usar metales aliovalentes para hacer celdas más eficientes. Sin embargo, el mecanismo mixto de dos electrones/cuatro electrones produce una batería de menor densidad de energía en relación con un proceso de cuatro electrones.

5 Los electrodos de aire son típicamente estructuras porosas hechas de materiales de politetrafluoroetileno (PTFE) tal como Teflon®. Preferiblemente, el material del electrodo de aire tiene un alto grado de solvofobicidad con el electrolito. La solvofobicidad dentro del electrodo de aire cumple la doble función de "protección contra la humedad" (es decir, evita que el electrolito líquido salga de la celda) y mejora el acceso del oxígeno en el aire al catalizador de  
10 reacción de reducción de oxígeno dentro de la estructura porosa. El acceso al catalizador se ve reforzado por la solvofobicidad debido a un aumento en la longitud de la línea de unión triple de aire-catalizador-electrolito. El aumento en la longitud de la línea de unión triple reduce las limitaciones de transporte. Mientras que un fuerte carácter solvópho es ventajoso, sin embargo, incluir constituyentes solvófilos en el electrodo mejora la tortuosidad de la triple unión, mejorando la densidad del sitio de reacción superficial.

15 La Figura 1 ilustra una celda electroquímica de líquido iónico (IL) a baja temperatura ("celda electroquímica"), generalmente indicada con 10. Como se ilustra y se describe a continuación, la celda electroquímica 10 incluye una pluralidad de electrodos que incluyen un primer electrodo 12 y un segundo electrodo 14. En otras disposiciones, el primer electrodo o el segundo electrodo de la celda electroquímica 10 pueden proporcionarse mediante  
20 configuraciones distintas de un solo electrodo. En la disposición no limitativa ilustrada en la Figura 1, el primer electrodo 12 es un cátodo, y más específicamente un cátodo de aire, y será denominado en lo sucesivo en el presente documento como un electrodo de aire 12. El segundo electrodo 14 es un ánodo, y se denominará en lo sucesivo en el presente documento como un electrodo de metal 14. En una disposición, y como se describe a continuación, la celda electroquímica 10 puede generar electricidad en virtud de una semirreacción de oxidación de  
25 un combustible en el electrodo de metal 14 en paralelo, es decir, sustancialmente al mismo tiempo, con una semirreacción de reducción de un oxidante 20 en el electrodo de aire 12. El electrodo de aire 12 y el electrodo de metal 14 están espaciados preferiblemente para formar un hueco 16 entre los mismos. Un líquido iónico a temperatura ambiente (RTIL), generalmente indicado en 18, puede fluir a lo largo del hueco 16, de modo que el RTIL 18 puede entrar en contacto tanto con el electrodo de aire 12 como con el electrodo de metal 14 al mismo tiempo.  
30 Debe entenderse que la celda electroquímica 10 puede estar orientada de cualquier manera, y el RTIL puede fluir en direcciones diferentes a las ilustradas. Por lo tanto, cualquier referencia direccional se hace con respecto a la orientación como se muestra en la Figura 1, y no pretende limitar una disposición de trabajo a ninguna orientación particular. En otras disposiciones, el RTIL 18 puede ser estático sin flujo alguno. El RTIL 18 puede hacer contacto con el electrodo de aire 12 en una interfaz de electrodo de aire/RTIL 24. El RTIL 18 puede hacer contacto con el  
35 electrodo de metal 14 en una interfaz de electrodo de metal/RTIL 26. En disposiciones alternativas, el RTIL no fluye. Es decir, no se incluye ningún mecanismo para el flujo forzado en la celda.

Como se mencionó anteriormente, puede producirse una semirreacción de reducción en el electrodo de aire 12. En una disposición, un oxidante 20 puede reducirse a través de la semirreacción de reducción en el electrodo de aire 12.  
40 Con fines ilustrativos no limitantes, los electrones del electrodo de metal 14 pueden fluir a un circuito externo 22 (es decir, una carga) y regresar al electrodo de aire 12 para facilitar la reducción del oxidante 20. El oxidante 20 se reduce en el electrodo de aire 12 en los sitios de reacción de reducción del oxidante 21. En una forma de realización, se usa un catalizador para facilitar la semirreacción de reducción del oxidante en los sitios de reacción de reducción del oxidante 21. El electrodo de aire 12 puede incluir material catalizador, tal como óxido de manganeso, níquel,  
45 cobalto pirolizado, carbono activado, plata, platino o cualquier otro material catalizador o mezcla de materiales con alta actividad de reducción de oxígeno para catalizar la reducción del oxidante, que se analizará más adelante. En una disposición, el electrodo de aire 12 puede ser poroso y el cuerpo poroso con un área superficial elevada puede comprender el material catalizador.

50 En una disposición, el electrodo de aire 12 puede ser un electrodo de aire pasivo o de aire "ambiental" 12 que está expuesto pasivamente, tal como a través de ventanas o aberturas a una fuente de oxidante (típicamente oxígeno presente en el aire ambiente) y absorbe el oxidante 20 para el consumo en las reacciones de la celda electroquímica 10. Es decir, el oxidante 20 penetrará desde la fuente del oxidante al electrodo de aire 12. Por lo tanto, el oxidante 20 no necesita ser bombeado activamente o dirigido de otra manera al electrodo de aire 12, tal como, por ejemplo, a  
55 través de una entrada. Cualquier parte del electrodo de aire 12 por la cual el oxidante 20 se absorbe o, de lo contrario, se impregna o entra en contacto con el electrodo de aire 12, se puede denominar genéricamente como una "entrada". El término entrada puede incluir ampliamente todas las formas de administrar el oxidante al electrodo de aire 12 para la semirreacción de reducción del oxidante en los sitios de reacción de reducción del oxidante 21 en el electrodo de aire 12.

Por medio de una ilustración no limitativa, el electrodo de aire 12 puede ser un electrodo permeable a los gases que tiene una superficie exterior expuesta al aire ambiente de tal manera que el oxidante 20 comprende oxígeno que impregna el electrodo de aire 12. De forma similar, el electrodo de aire 12 puede comprender una membrana de barrera en la superficie exterior del electrodo de aire 12 que es permeable a los gases e impermeable a los líquidos para permitir la penetración del oxidante 20 a través de la superficie exterior del electrodo de aire 12 y evitar que el RTIL 18 fluya a través de la superficie exterior del electrodo de aire 12. En una disposición, el electrodo de aire 12 puede ser un cuerpo poroso cubierto en el lado interno por una capa permeable a los líquidos a través de la cual puede pasar el RTIL 18 de manera que el IL de baja temperatura 18 pueda entrar en contacto con el cuerpo poroso.

La relación entre el RTIL 18 y el electrodo de aire 12 puede afectar a la densidad de energía general de la celda electroquímica 10. Por esa razón, las características de presión de vapor y tensión superficial del RTIL 18 en vista del electrodo de aire 12 deben seleccionarse cuidadosamente. Por ejemplo, en una disposición, el electrodo de aire 12 puede repeler el RTIL, de manera que puede evitar que la RTIL 18 se desplace, es decir, que fluya de manera capilar a través del electrodo de aire 12. En otra disposición, el electrodo de aire 12 puede diseñarse con porosidad para absorber el RTIL de manera que esponja el RTIL a una mayor área de superficie del electrodo de aire 12 para permitir las reacciones electroquímicas deseadas en el electrodo de aire 12. El electrodo de aire 12 puede soportar la decoración del catalizador en los sitios de reacción de reducción del oxidante 21 para mejorar la eficiencia de la reacción. En una disposición, el catalizador puede estar decorado con iones metálicos que pueden aumentar la actividad del catalizador para catalizar la reacción de reducción del oxidante en los sitios de reacción de reducción del oxidante 21 en el electrodo de aire 12. El electrodo de aire 12 puede tener una alta conductividad iónica para proporcionar reactivos y eliminar los productos de la reacción de reducción del oxidante del electrodo de aire 12. En una disposición, el electrodo de aire 12 puede tener un alto carácter de conductividad eléctrica para transportar electrones desde la carga externa 22 a los sitios de reacción de reducción del oxidante 21. El electrodo de aire 12 y las características de RTIL 18 pueden definirse adicionalmente.

En una disposición, los subproductos de óxido metálico 28 pueden formarse en el electrodo metálico 14. Mientras que los iones de oxidante reducidos en un electrolito acuoso coordinan, es decir, donan electrones a moléculas de agua para formar agua, peróxidos y/o hidróxidos, y, por lo tanto, aumentan los problemas con la presión de vapor y la corrosión, en esta disposición no limitante, el RTIL 18 puede promover tanto la reacción de reducción del oxidante en el electrodo de aire 12 como la conducción de los iones de oxidantes reducidos al electrodo de metal 14. En apoyo de este resultado, el RTIL 18 puede contener especies solubles que interactúan con los iones de oxidantes reducidos, siendo el RTIL 18 típicamente prótico. El RTIL 18 también puede soportar los iones de oxidantes reducidos a medida que migran al electrodo metálico 14. Por medio de una ilustración no limitativa, la migración de los iones de oxidantes reducidos puede referirse al transporte de los iones de oxidantes reducidos a través del transporte por convención, transporte por conducción o transporte por difusión. El RTIL 18 también puede soportar los iones de combustible metálico oxidados que permanecen en el electrodo de metal 14. Al hacerlo, el RTIL 18 promueve la reacción entre los iones de oxidantes reducidos y los iones de combustible metálico oxidados para producir los subproductos de óxido de metal 28. En una disposición, los subproductos de óxido metálico 28 pueden almacenarse en el electrodo de metal 14. En una disposición en la que el subproducto de óxido metálico 28 se almacena en el electrodo de metal 14, este es el mejor uso como una batería primaria (es decir, no recargable), ya que el oxígeno se almacena en el electrodo de metal 14 y no está disponible localmente para un electrodo que desprende oxígeno para la oxidación de las especies de oxígeno reducido.

El almacenamiento del óxido metálico localmente en el electrodo de aire se facilita por el electrodo de aire 12 que tiene un tamaño de poro en al menos las regiones que entran en contacto con el líquido iónico suficiente para contener el óxido dentro del cuerpo del electrodo de aire 12. Es decir, el tamaño de poro puede depender del tamaño del óxido. Una red de tales poros puede aumentar la capacidad de almacenamiento del electrodo de aire 12.

En una disposición, la fuente del oxidante es aire ambiente, y el oxidante 20 es oxígeno. En una forma de realización, el oxígeno como oxidante 20 puede reducirse en el electrodo de aire 12 para formar iones de oxígeno reducidos. En una disposición, el oxígeno puede suministrarse desde un sistema de recuperación de oxígeno desprendido utilizado en una celda electroquímica regenerativa. Otros ejemplos de celdas electroquímicas que pueden ser útiles se muestran, por ejemplo, en la Solicitud de Patente de Estados Unidos 12/549.617, presentada el 28 de agosto de 2009.

Los electrólitos de la presente invención se pueden usar en otras configuraciones de celdas. Una configuración de celda alternativa, por ejemplo, comprende una celda bobinada compacta ilustrada en las Solicitudes de Patente de Estados Unidos N.º 61/267.240 y 12/776.962.

Debido a la evaporación, la electrólisis del agua durante la recarga y la autodescarga, los electrolitos acuosos son problemáticos para las baterías metálicas de aire. Estos problemas no solo provocan una pérdida de electrolitos sino también una reducción en la eficiencia de ida y vuelta de una batería recargable. El uso de un electrolito líquido iónico reduce o puede eliminar algunos de estos problemas. Sin embargo, incluso con un electrolito líquido iónico, la presencia de agua puede provocar la liberación de gases tóxicos y/o la autodescarga. Por otro lado, un electrolito líquido iónico puede incluir pequeñas cantidades de agua. Por ejemplo, se ha encontrado que el contenido de agua de 10-100 ppm mejora la reducción de oxígeno de los sistemas apróticos sin causar una autodescarga o liberación inaceptable de gases tóxicos.

10

Las disposiciones anteriores se han proporcionado únicamente para ilustrar los usos de la presente invención y no deben considerarse limitantes.

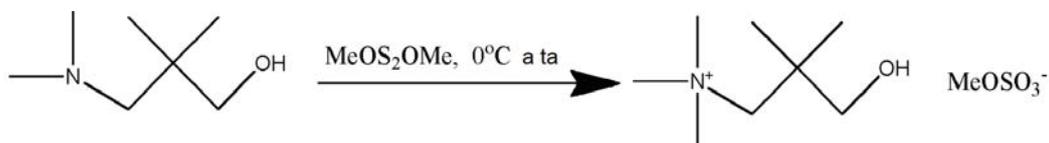
### Ejemplos

15

Las formas de realización de la presente invención ilustradas a continuación se proporcionan únicamente para ilustrar los principios de reacción de la presente invención y no deben considerarse como limitantes.

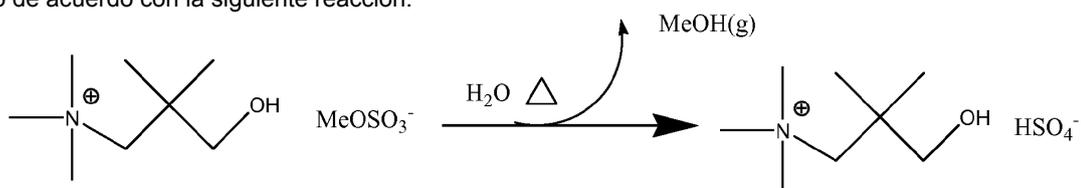
Ejemplo 1: 1-Propanaminio, sulfato de 2-(hidroximetil)-N,N,N,2-tetrametilo La sal sulfato de 1-propanaminio, 2-(hidroximetil)-N,N,N,2-tetrametilo- puede sintetizarse como se muestra en las secuencias de reacción a continuación. Aproximadamente 22,595 g (25 ml) de amino alcohol, disponible en TCI America, Portland, OR se alquiló con aproximadamente 33 ml de sulfato de dimetilo, disponible en Sigma-Aldrich, St. Louis, MO para producir la sal de sulfato de metilo

25 Alquilación:



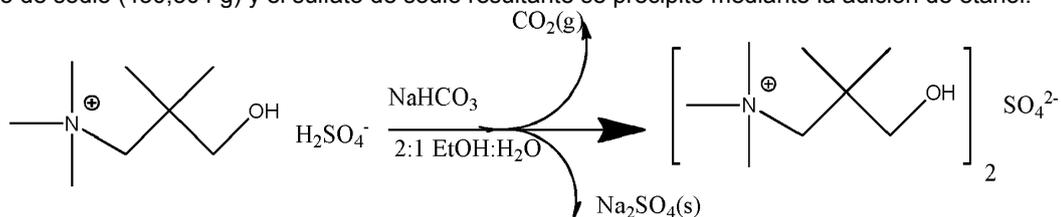
Hidrólisis: La sal de sulfato de metilo de la reacción de alquilación anterior se hidrolizó para producir la sal de bisulfato de acuerdo con la siguiente reacción:

30



Neutralización y purificación: La sal de bisulfato de la reacción de hidrólisis se neutralizó en un 9% en peso de carbonato de sodio (430,304 g) y el sulfato de sodio resultante se precipitó mediante la adición de etanol.

35

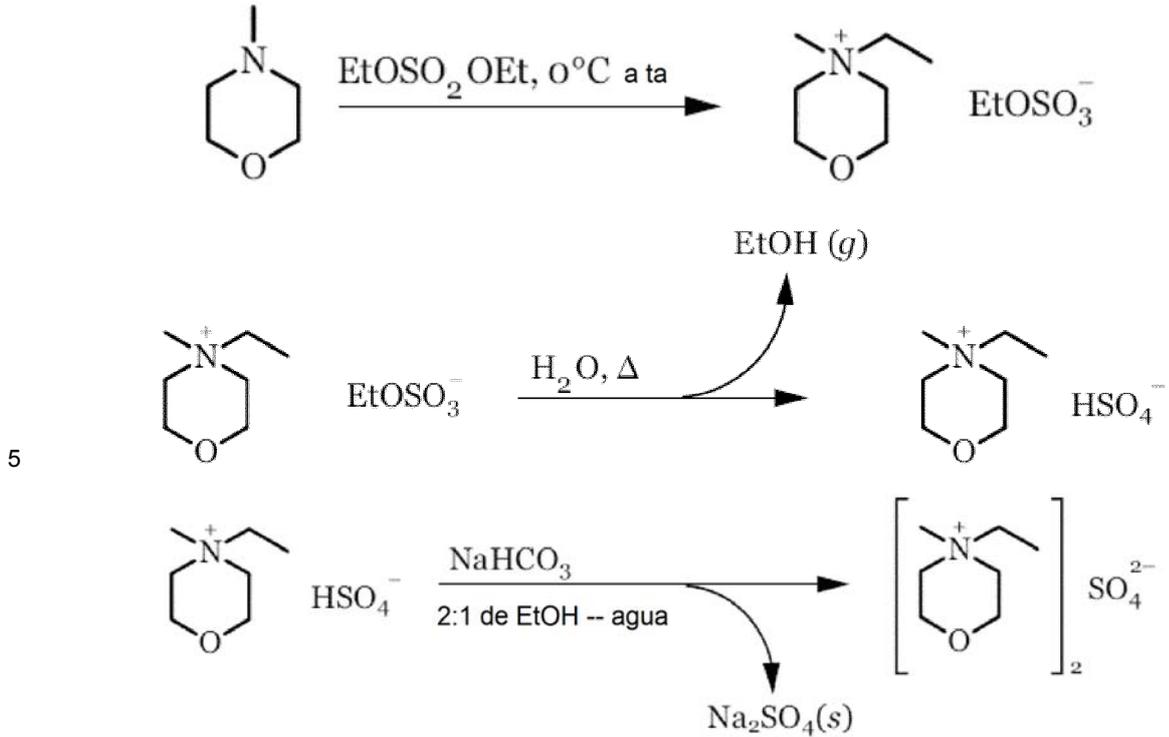


Las reacciones anteriores produjeron aproximadamente 33,030 gramos de 1-propanaminio, sal sulfato de 2-(hidroximetil)-N,N,N,2-tetrametilo. Después, esta sal puede convertirse en un líquido iónico haciendo reaccionar la sal de sulfato producida anteriormente con una sal de un ión deseado para producir un líquido iónico que comprende el catión del compuesto heteroatómico y el anión deseado.

40

Ejemplo 2: Sulfato de N-etil-N-metilmorfolinio

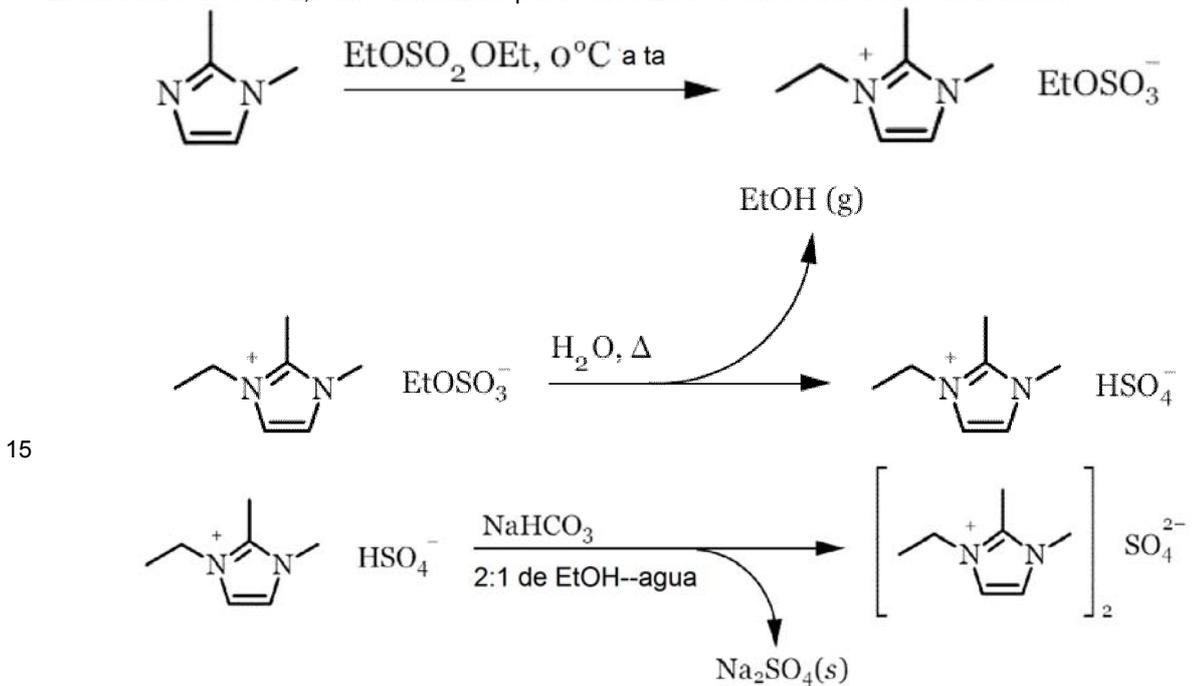
La sal sulfato de N-etil-N-metilmorfolinio se sintetiza como se muestra a continuación:



Ejemplo 3: Sulfato de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio

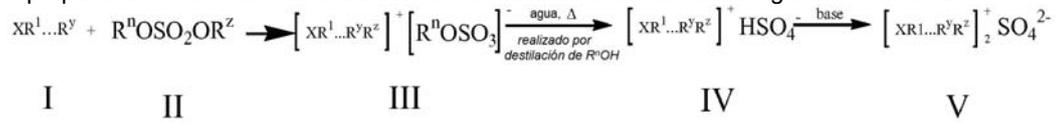
10

La sal sulfato de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio puede sintetizarse como se muestra a continuación:



Ejemplos 4-35

Se pueden preparar diversas sales de sulfato heteroatómico de acuerdo con la siguiente reacción:



5 Los respectivos sustituyentes y compuestos I-V se muestran en las tablas a continuación:

EJEMPLOS ALIFÁTICOS

		I		II		III		IV		V	
X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	nombre	CAS n.º	Z	n	CAS n.º	nombre	CAS n.º	nombre
N	Et	Et	Et	triethylamina NC <sub>222</sub>		Me	Me		metilsulfato de trietilmetilamonio		sulfato de trietilmetilamonio
N	Bu	Bu	Bu	tributilamina NC <sub>444</sub>	[NC <sub>222</sub> ][Me <sub>6</sub> OS <sub>3</sub> ]	Et	Et	[NC <sub>222</sub> ][HSO <sub>4</sub> ]	bisulfato de trietilmetilamonio	[PC <sub>222</sub> ][HSO <sub>4</sub> ]	sulfato de tributiletilamonio
P	Bu	Bu	Bu	tributilfosfina PC <sub>444</sub>	[NC <sub>442</sub> ][PO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ]	Et	Et	[NC <sub>342</sub> ][HSO <sub>4</sub> ]	bisulfato de tributiletilfosfonio	[PC <sub>442</sub> ][HSO <sub>4</sub> ]	sulfato de tributiletilfosfonio
P	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	trihexilfosfina PC <sub>666</sub>	[PC <sub>442</sub> ][PO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ]	Me	Me	[PC <sub>442</sub> ][HSO <sub>4</sub> ]	bisulfato de trihexilmetilfosfonio	[PC <sub>666</sub> ][HSO <sub>4</sub> ]	sulfato de trihexilmetilfosfonio
P	NMe <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>	hexametilfosforo triamida hmpt	[C <sub>3</sub> hmpt][PO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ]	Me	Me	[C <sub>3</sub> hmpt][HSO <sub>4</sub> ]	metilsulfato de tris(dimetilamino)metilfosfonio	[C <sub>3</sub> hmpt][HSO <sub>4</sub> ]	sulfato de tris(dimetilamino)metilfosfonio
P	NMe <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>	hexametilfosforus triamida hmpt	[C <sub>2</sub> hmpt][PO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ]	Et	Et	[C <sub>2</sub> hmpt][HSO <sub>4</sub> ]	bisulfato de tris(dimetilamino)etilfosfonio	[C <sub>2</sub> hmpt][HSO <sub>4</sub> ]	sulfato de tris(dimetilamino)etilfosfonio

X	I			II		III		IV		V
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	nombre	CAS n.º	Z	n	CAS n.º	nombre	estructura
P	OMe	OMe	OMe	trimetilfosfito P(OMe) <sub>3</sub>		Et	Et		etilsulfato de etiltrimetoxifosfonio [(PE)(OMe) <sub>2</sub> ](EtOSO <sub>2</sub> )	
S	Me	Me	n/a	dimetilsulfuro dms		Et	Et		bisulfato de etiltrimetilsulfonio [(Et)(OMe) <sub>2</sub> ](HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
SO	Me	Me	n/a	dimetilsulfóxido dmso		Me	Me		metilsulfato de trimetilsulfoxonio [(C <sub>2</sub> dms) <sub>3</sub> ](MeOSO <sub>2</sub> )	
									bisulfato de trimetilsulfoxonio [(C <sub>2</sub> dms) <sub>3</sub> ](HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
									bisulfato de etiltrimetoxifosfonio [(PE)(OMe) <sub>2</sub> ](HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
									bisulfato de etiltrimetilsulfonio [(Et)(OMe) <sub>2</sub> ](HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
									bisulfato de trimetilsulfoxonio [(C <sub>2</sub> dms) <sub>3</sub> ](HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>

EJEMPLOS ALICÍCLICOS

		I		II		III		IV		V	
X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	nombre	CAS n.º	Z	n	CAS n.º					
NMe	ninguno	N-metilpirrolidina mpy	Et	Et		etilsulfato de N-etil-N-metilpirrolidinio [C <sub>5</sub> ampy][EtOSO <sub>3</sub> ]	bisulfato de N-etil-N-metilpirrolidinio [C <sub>5</sub> ampy][HSO <sub>4</sub> ]	bisulfato de N-etil-N-metilpirrolidinio [C <sub>5</sub> ampy][HSO <sub>4</sub> ]	sulfato de N-etil-N-metilpirrolidinio [C <sub>5</sub> ampy] <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ]		
NMe	ninguno	N-metilpirrolidina mpy	Bn	Bu		butilsulfato de N-butil-N-metilpirrolidinio [C <sub>5</sub> ampy][BuOSO <sub>3</sub> ]	bisulfato de N-butil-N-metilpirrolidinio [C <sub>5</sub> ampy][HSO <sub>4</sub> ]	bisulfato de N-butil-N-metilpirrolidinio [C <sub>5</sub> ampy] <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ]	sulfato de N-butil-N-metilpirrolidinio [C <sub>5</sub> ampy] <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ]		
NEt	ninguno	N-etilpirrolidina	Me	Me		metilsulfato de N-etil-N-metilpirrolidinio [C <sub>5</sub> ampy][MeOSO <sub>3</sub> ]	bisulfato de N-etil-N-metilpirrolidinio [C <sub>5</sub> ampy][HSO <sub>4</sub> ]	bisulfato de N-etil-N-metilpirrolidinio [C <sub>5</sub> ampy] <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ]	sulfato de N-etil-N-metilpirrolidinio [C <sub>5</sub> ampy] <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ]		
NBu	ninguno	N-butilpirrolidina	Me	Me		metilsulfato de N-butil-N-metilpirrolidinio [C <sub>5</sub> ampy][MeOSO <sub>3</sub> ]	bisulfato de N-butil-N-metilpirrolidinio [C <sub>5</sub> ampy][HSO <sub>4</sub> ]	bisulfato de N-butil-N-metilpirrolidinio [C <sub>5</sub> ampy] <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ]	sulfato de N-butil-N-metilpirrolidinio [C <sub>5</sub> ampy] <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ]		
NMe	O	N-metilmorfolina nmm	Et	Et		etilsulfato de N-etil-N-metilmorfolinio [C <sub>5</sub> nmm][EtOSO <sub>3</sub> ]	bisulfato de N-etil-N-metilmorfolinio [C <sub>5</sub> nmm][HSO <sub>4</sub> ]	bisulfato de N-etil-N-metilmorfolinio [C <sub>5</sub> nmm] <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ]	sulfato de N-etil-N-metilmorfolinio [C <sub>5</sub> nmm] <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ]		
NMe	O	N-metilmorfolina nmm	Bn	Bu		butilsulfato de N-butil-N-metilmorfolinio [C <sub>5</sub> nmm][BuOSO <sub>3</sub> ]	bisulfato de N-butil-N-metilmorfolinio [C <sub>5</sub> nmm][HSO <sub>4</sub> ]	bisulfato de N-butil-N-metilmorfolinio [C <sub>5</sub> nmm] <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ]	sulfato de N-butil-N-metilmorfolinio [C <sub>5</sub> nmm] <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ]		
NBu	O	N-butilmorfolina	Me	Me		metilsulfato de N-butil-N-metilmorfolinio [C <sub>5</sub> nmm][MeOSO <sub>3</sub> ]	bisulfato de N-butil-N-metilmorfolinio [C <sub>5</sub> nmm][HSO <sub>4</sub> ]	bisulfato de N-butil-N-metilmorfolinio [C <sub>5</sub> nmm] <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ]	sulfato de N-butil-N-metilmorfolinio [C <sub>5</sub> nmm] <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ]		



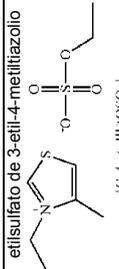
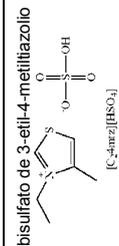
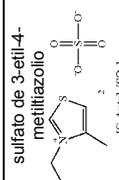
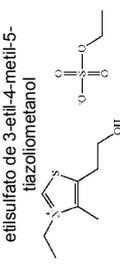
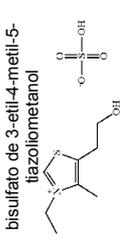
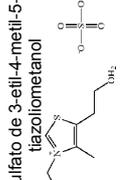
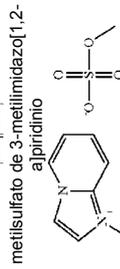
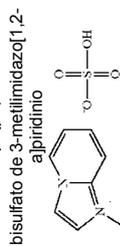
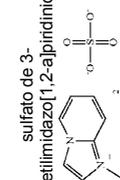
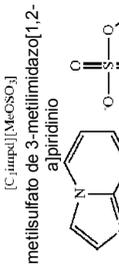
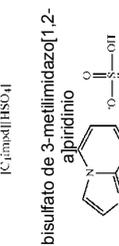
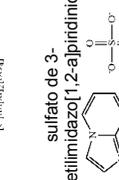
I		II		III		IV		V	
X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	nombre	CAS n.º	Z	D	CAS n.º	nombre	CAS n.º	nombre
NMe	CH <sub>2</sub>	N-metilpiperidina mpp	Et	Et			etilsulfato de N-etil-N-metilpiperidinio <chem>CCN(CC1CCCCC1)S(=O)(=O)CC</chem> [C <sub>2</sub> mpp][EtOSO <sub>2</sub> ]		sulfato de N-etil-N-metilpiperidinio <chem>CCN(CC1CCCCC1)S(=O)(=O)O</chem> [C <sub>2</sub> mpp] <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ]
NMe	NMe	N,N'-dimetilpiperazina dmpz	Et	Et			etilsulfato de N-etil-N,N'-dimetilpiperazinio <chem>CCN(CC1CCN1)S(=O)(=O)CC</chem> [C <sub>2</sub> dmpz][EtOSO <sub>2</sub> ]		sulfato de N-etil-N,N'-dimetilpiperazinio <chem>CCN(CC1CCN1)S(=O)(=O)O</chem> [C <sub>2</sub> dmpz] <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ]
NMe	S	N-metilomorfolin nmfm	Et	Et			etilsulfato de N-etil-N-metilomorfolinio <chem>CCN(CC1CCNCS1)S(=O)(=O)CC</chem> [C <sub>2</sub> nmfm][EtOSO <sub>2</sub> ]		sulfato de N-etil-N-metilomorfolinio <chem>CCN(CC1CCNCS1)S(=O)(=O)O</chem> [C <sub>2</sub> nmfm] <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ]
NMe	SO <sub>2</sub>	N-metiomorfolin-4,4- dióxido nmfmO <sub>2</sub>	Et	Et			etilsulfato de 4,4-dióxido de N-etil-N-metilomorfolinio <chem>CCN(CC1CC(=O)NCS1)S(=O)(=O)CC</chem> [C <sub>2</sub> nmfmO <sub>2</sub> ][EtOSO <sub>2</sub> ]		sulfato de 4,4-dióxido de N-etil-N-metilomorfolinio <chem>CCN(CC1CC(=O)NCS1)S(=O)(=O)O</chem> [C <sub>2</sub> nmfmO <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ]
S	O	1,4-tioxano thx	Et	Et			etilsulfato de S-etil-1,4-tioxanio <chem>CCS1CCOCC1S(=O)(=O)CC</chem> [C <sub>2</sub> thx][EtOSO <sub>2</sub> ]		sulfato de S-etil-1,4-tioxanio <chem>CCS1CCOCC1S(=O)(=O)O</chem> [C <sub>2</sub> thx] <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ]
SO	O	1,4-tioxano-1-óxido thxO	Et	Et			etilsulfato de 1-óxido de S-etil-1,4-tioxanio <chem>CCS1CC(=O)NCS1S(=O)(=O)CC</chem> [C <sub>2</sub> thxO][EtOSO <sub>2</sub> ]		sulfato de 1-óxido de S-etil-1,4-tioxanio <chem>CCS1CC(=O)NCS1S(=O)(=O)O</chem> [C <sub>2</sub> thxO] <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ]



EJEMPLOS AROMÁTICOS

I		II		III		IV		V		
-X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	nombre	CAS n.º	Z	n	CAS n.º	nombre	
NMe	ninguno	ninguno	ninguno	1-metilimidazol mim		Et	Et	etil sulfato de 1-eti-3-metilimidazol [C <sub>2</sub> min][EtOSO <sub>3</sub> ]	bisulfato de 1-eti-3-metilimidazol [C <sub>2</sub> min][HSO <sub>4</sub> ]	sulfato de 1-eti-3-metilimidazol [C <sub>2</sub> min][SO <sub>4</sub> ]
NBu	ninguno	ninguno	ninguno	1-butimidazol		Me	Me	metilsulfato de 1-but-3-metilimidazol [C <sub>4</sub> min][MeOSO <sub>3</sub> ]	bisulfato de 1-but-3-metilimidazol [C <sub>4</sub> min][HSO <sub>4</sub> ]	sulfato de 1-but-3-metilimidazol [C <sub>4</sub> min][SO <sub>4</sub> ]
NMe	Me	ninguno	ninguno	1,2-dimetilimidazol dmim		Et	Et	etil sulfato de 1-eti-2,3-dimetilimidazol [C <sub>2</sub> dimin][EtOSO <sub>3</sub> ]	bisulfato de 1-eti-2,3-dimetilimidazol [C <sub>2</sub> dimin][HSO <sub>4</sub> ]	sulfato de 1-eti-2,3-dimetilimidazol [C <sub>2</sub> dimin][SO <sub>4</sub> ]
NMe	NMe <sub>2</sub>	ninguno	ninguno	2-dimetilaminometilimidazol dmami		Me	Me	metilsulfato de 1,3-dimetil-2-dimetilaminimidazol [C <sub>2</sub> dimin][MeOSO <sub>3</sub> ]	bisulfato de 1,3-dimetil-2-dimetilaminimidazol [C <sub>2</sub> dimin][HSO <sub>4</sub> ]	sulfato de 1,3-dimetil-2-dimetilaminimidazol [C <sub>2</sub> dimin][SO <sub>4</sub> ]
NEt	ninguno	Me	CH <sub>2</sub> OH	1-eti-4(5)-metil-5(4)-imidazolmetanol		Et	Et	metilsulfato de 1,3-di-eti-5-metil-4-imidazolmetanol [C <sub>2</sub> dimin][MeOSO <sub>3</sub> ]	bisulfato de 1,3-di-eti-5-metil-4-imidazolmetanol [C <sub>2</sub> dimin][HSO <sub>4</sub> ]	sulfato de 1,3-di-eti-5-metil-4-imidazolmetanol [C <sub>2</sub> dimin][SO <sub>4</sub> ]
	ninguno	ninguno	ninguno	piridina py		Et	Et	etilsulfato de N-etilpiridinio [C <sub>5</sub> py][EtOSO <sub>3</sub> ]	bisulfato de N-etilpiridinio [C <sub>5</sub> py][HSO <sub>4</sub> ]	sulfato de N-etilpiridinio [C <sub>5</sub> py][SO <sub>4</sub> ]



		I		II		III		IV		V		
X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	nombre	CAS n.º	Z	n	CAS n.º	II	III	IV	V
				4-metiltiazol 4mtz		Et	Et	etilsulfato de 3-etil-4-metiltiazolio  [C <sub>2-4</sub> mztz][HOSO <sub>2</sub> ]	bisulfato de 3-etil-4-metiltiazolio  [C <sub>2-4</sub> mztz][HSO <sub>4</sub> ]	sulfato de 3-etil-4-metiltiazolio  [C <sub>2-4</sub> mztz][SO <sub>4</sub> ]		
				4-metil-5-tiazolelanol		Et	Et	etilsulfato de 3-etil-4-metil-5-tiazolometanol  [C <sub>2-4</sub> mztz][HOSO <sub>2</sub> ]	bisulfato de 3-etil-4-metil-5-tiazolometanol  [C <sub>2-4</sub> mztz][HSO <sub>4</sub> ]	sulfato de 3-etil-4-metil-5-tiazolometanol  [C <sub>2-4</sub> mztz][SO <sub>4</sub> ]		
				imidazo[1,2-a]piridina impd		Me	Me	metilsulfato de 3-metilimidazo[1,2-a]piridinio  [C <sub>1</sub> impd][MeOSO <sub>2</sub> ]	bisulfato de 3-metilimidazo[1,2-a]piridinio  [C <sub>1</sub> impd][HSO <sub>4</sub> ]	sulfato de 3-metilimidazo[1,2-a]piridinio  [C <sub>1</sub> impd][SO <sub>4</sub> ]		
				imidazo[1,2-a]pirimidina imprm		Me	Me	metilsulfato de 3-metilimidazo[1,2-a]piridinio  [C <sub>1</sub> imprn][MeOSO <sub>2</sub> ]	bisulfato de 3-metilimidazo[1,2-a]piridinio  [C <sub>1</sub> imprn][HSO <sub>4</sub> ]	sulfato de 3-metilimidazo[1,2-a]piridinio  [C <sub>1</sub> imprn][SO <sub>4</sub> ]		

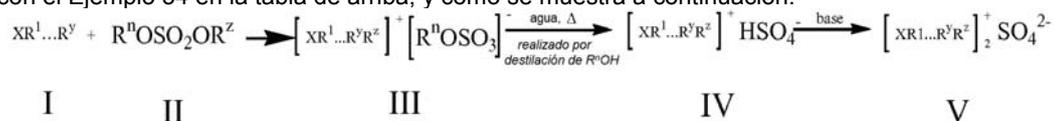
Como se ve en las tablas anteriores, puede prepararse una diversidad de sales de sulfato de acuerdo con los métodos descritos en el presente documento. Estas sales de sulfato pueden convertirse a su vez en líquidos iónicos haciendo reaccionar la sal de sulfato con una sal de un anión deseado para producir líquidos iónicos con el catión del compuesto heteroatómico y el anión deseado.

5

## Ejemplo 36

[C<sub>1</sub>impd][ise] es un líquido iónico compuesto por 1-metilimidazo[1,2-a]piridinio (C<sub>1</sub>impd) como el catión e isetonato (ise) como el anión. El catión líquido iónico se preparó preparando el catión de acuerdo con el Ejemplo 34.

10 Específicamente, [C<sub>1</sub>impd]<sub>2</sub>[SO<sub>4</sub>] (3,166 g, 8,74 mmol) se preparó a partir de imidazo[1,2-a]piridina y dimetilsulfato de acuerdo con el Ejemplo 34 en la tabla de arriba, y como se muestra a continuación:



donde XR<sup>1</sup>...R<sup>y</sup> es imidazo[1,2-a]piridina (impd), y R<sup>n</sup>OSO<sub>2</sub>OR<sup>z</sup> es sulfato de dimetilo. El Producto de reacción III es:



15

El Producto de reacción IV es:



El Producto de reacción V es:



20

El Producto de reacción V, [C<sub>1</sub>impd]<sub>2</sub>[SO<sub>4</sub>] (3,166 g, 8,74 mmol) se disolvió en 2:1 de alcohol-agua (30 ml), después de lo cual se preparó una solución de isetonato de sodio (2,592 g, 17,50 mmol) en 2:1 de alcohol-agua (18 ml) con agitación. La suspensión resultante se agitó durante aproximadamente 2 h, después de lo cual se filtró por succión, y el filtrado se concentró en la medida de lo posible mediante evaporación rotatoria. El residuo se recogió en metanol (25 ml) y se cargó en una columna de aproximadamente 12 g de gel de sílice de malla 230-400 previamente envasado en metanol.

La solución metanólica de [C<sub>1</sub>impd][ise] en bruto se empujó hasta el nivel de la parte superior del lecho de gel de sílice con presión de aire, mientras que la columna se recogió en un matraz de fondo redondo de 250 ml; el matraz que previamente contenía el producto en bruto se aclaró con metanol (25 ml) y el metanol de aclarado se cargó y se presionó de manera similar mientras se recogía la columna por la parte superior de la primera fracción. El proceso

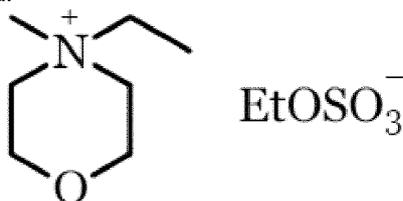
30

de aclarado se repitió una vez antes de que la columna de gel de sílice se lavara con metanol fresco (125 ml), mientras se recogía la columna en la parte superior de la solución de metanol acumulada. Las fracciones metanólicas combinadas se concentraron por evaporación rotatoria para producir [C<sub>1</sub>impd][ise] purificado (4,122 g, 15,96 mmol, 91%) como un líquido iónico. El líquido iónico del Ejemplo 11 se solidificó lentamente en condiciones 5 ambientales. Específicamente, era líquido libremente cuando estaba contenido en un matraz sumergido en un baño de agua a 80 °C; permaneció líquido durante varias horas después de lo cual se retiró del baño de agua. A partir de entonces, varias regiones del líquido comenzaron a solidificarse lentamente independientemente entre sí, y después de aproximadamente 1 día, el IL se había vuelto completamente sólido en condiciones ambientales.

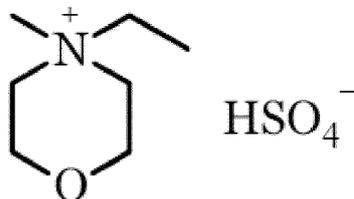
- 10 Las formas de realización y ejemplos se han proporcionado únicamente para ilustrar formas de realización de la invención y no deben considerarse limitantes.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un líquido iónico que tiene un punto de fusión igual o inferior a 150 °C a 1,01325 bar (1 atm), que comprende:
- 5 (1) hacer reaccionar un compuesto heteroatómico con un exceso de sulfato de dialquilo para producir una sal de sulfato de alquilo del compuesto heteroatómico;
- (2) hidrolizar la sal de sulfato de alquilo para producir una sal bisulfato del compuesto heteroatómico;
- 10 (3) neutralizar la sal de bisulfato para producir una sal de sulfato del compuesto heteroatómico; y
- (4) hacer reaccionar la sal de sulfato del compuesto heteroatómico con una sal de un anión deseado para producir un líquido iónico que comprende el catión del compuesto heteroatómico y el anión deseado.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto heteroatómico se selecciona del grupo que consiste en pirrolidinas, morfolinas, piperidinas, piperazinas, quinuclidinas, aminas bicíclicas, amidinas, guanidinas,
- 15 alcanolaminas, monoalquilaminas, dialquilaminas, trialquilaminas, pirroles, imidazoles, pirazoles, triazoles, tiazoles, oxazoles, piridinas, imidazopiridinas, imidazopirimidinas, monoalquilfosfinas, dialquilfosfinas, trialquilfosfinas, monoalquilfosfitos, dialquilfosfitos, trialquilfosfitos, monoaminas de fósforo, diaminas de fósforo, triaminas de fósforo, mercaptanos, tiofenos, dihidrotiofenos, tetrahidrotiofenos, tioéteres, dialquilsulfóxidos, y combinaciones de los mismos.
- 20 3. El método de la reivindicación 1, en el que el sulfato de dialquilo se representa por la fórmula  $R^nOSO_2OR^z$ , en la que  $R^n$  y  $R^z$  pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo alquilo.
4. El método de la reivindicación 3, en el que el sulfato de dialquilo se selecciona del grupo que consiste
- 25 en sulfato de dimetilo y sulfato de dietilo.
5. El método de la reivindicación 1, en el que la hidrólisis comprende hacer reaccionar la sal de sulfato de alquilo con agua, y la hidrólisis opcionalmente comprende aplicar calor a la reacción.
- 30 6. El método de la reivindicación 5, en el que la hidrólisis comprende producir un subproducto de alcohol, y en el que la hidrólisis comprende opcionalmente eliminar el subproducto de alcohol por destilación.
7. El método de la reivindicación 1, en el que la neutralización comprende hacer reaccionar una base con la sal bisulfato, y en el que la base es opcionalmente bicarbonato de sodio.
- 35 8. El método de la reivindicación 1, en el que la sal de un anión deseado es una sal de sodio.
9. El método de la reivindicación 1, en el que la reacción de la sal de sulfato del compuesto heteroatómico con una sal de un anión deseado se realiza en una mezcla de un disolvente orgánico y agua, y en el
- 40 que el disolvente orgánico es opcionalmente un disolvente orgánico que es al menos el 5% en peso soluble en agua.
10. El método de la reivindicación 9, en el que el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en alcoholes, alcohol reactivo, dietéticos, éteres cíclicos y mezclas de los mismos.
- 45 11. El método de la reivindicación 9, en el que la mezcla de disolvente orgánico y agua está en una relación de aproximadamente 2 partes de disolvente orgánico con respecto a 1 parte de agua.
12. Un método, de acuerdo con la reivindicación 1, para preparar un líquido iónico de *N*-etil-*N*-metilmorfolinio que comprende:
- 50 (1) hacer reaccionar *N*-metilmorfolina con un exceso de sulfato de dietilo para producir la sal de sulfato de etilo con la siguiente estructura:



(2) hidrolizar la sal de sulfato de etilo de *N*-etilmorfolina para producir la sal de bisulfato con la siguiente estructura:



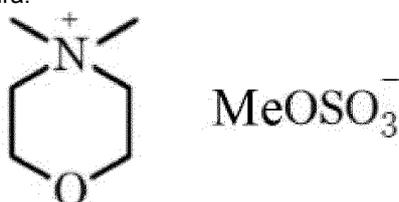
(3) neutralizar la sal de bisulfato para producir sulfato de *N*-etil-*N*-metilmorfolinio.

5

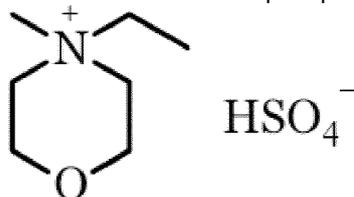
13. Un método, de acuerdo con la reivindicación 1, para preparar un líquido iónico de sulfato de *N*-etil-*N*-metilmorfolinio que comprende:

(1) hacer reaccionar *N*-etilmorfolina con un exceso de sulfato de dimetilo para producir la sal de sulfato de metilo con la siguiente estructura:

10



(2) hidrolizar la sal de sulfato de metilo de *N*-etilmorfolina para producir la sal con la siguiente estructura:



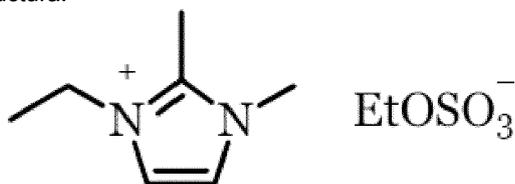
(3) neutralizar la sal de bisulfato para producir sulfato de *N*-etil-*N*-metilmorfolinio.

15

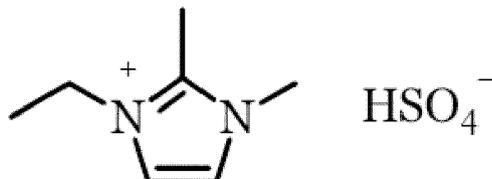
14. Un método, de acuerdo con la reivindicación 1, para preparar un líquido iónico de sulfato de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio que comprende:

(1) hacer reaccionar 1,2-dimetilimidazol con un exceso de sulfato de dietilo para producir la sal de sulfato de etilo con la siguiente estructura:

20



(2) hidrolizar la sal de sulfato de etilo de 1-etil-2-metilimidazol para producir la sal de bisulfato con la siguiente estructura:

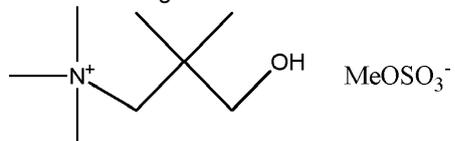


(3) neutralizar la sal de bisulfato para producir sulfato de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio.

25

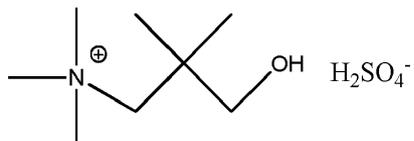
15. Un método, de acuerdo con la reivindicación 1, para preparar un líquido iónico 1-propanaminio, de sulfato de 2-(hidroximetil)-*N,N,N*,2-tetrametilo que comprende:

(1) hacer reaccionar 3-dimetilamino-2,2-dimetil-1-propanol con un exceso de sulfato de dimetilo para producir la sal de sulfato de metilo con la siguiente estructura:



5

(2) hidrolizar la sal de sulfato de metilo de 1-etil-2-metilimidazol para producir la sal de bisulfato con la siguiente estructura:



(3) neutralizar la sal bisulfato para producir 1-propanaminio, sulfato de 2-(hidroximetil)-N,N,N,2-tetrametilo que tiene la siguiente estructura

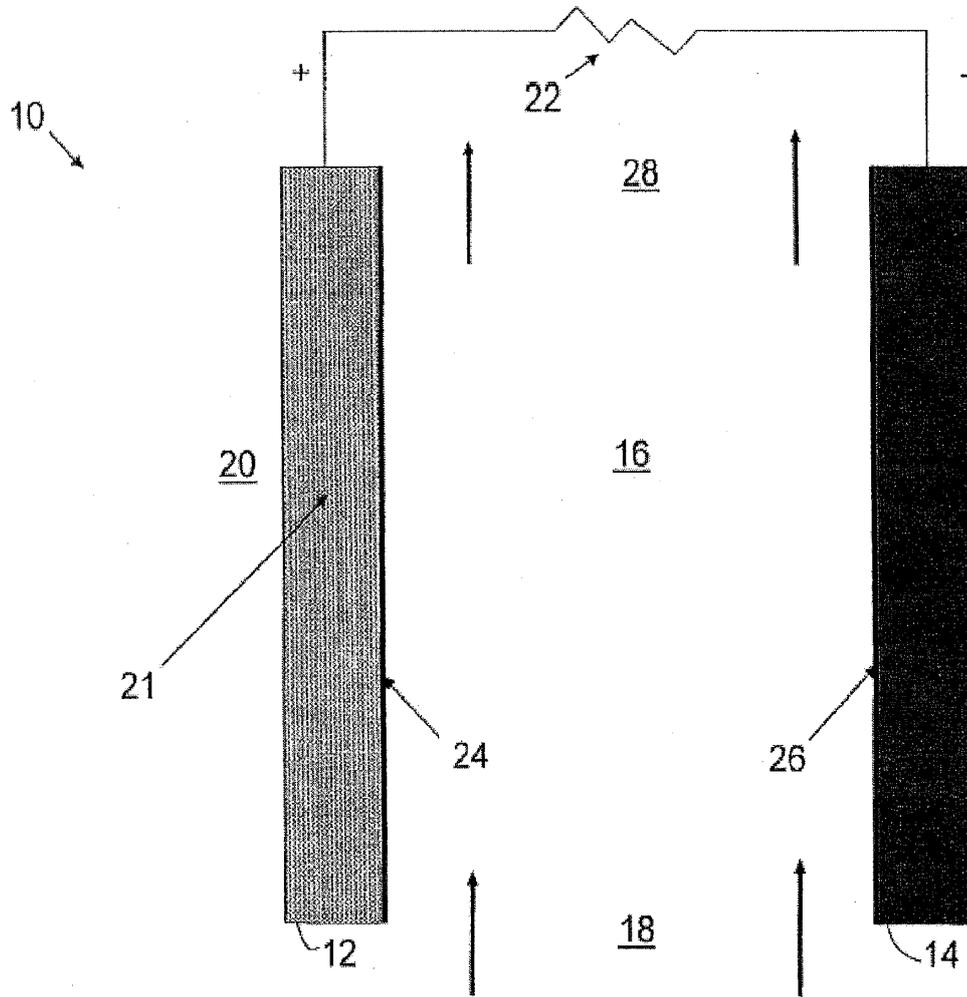


FIG. 1