



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE LÍQUIDOS IÓNICOS DERIVADOS DE
TIOMORFOLINA Y EXPLORACIÓN DE SU CMC**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO
DE
QUÍMICO**

**PRESENTA
VICTOR MANUEL TEJADA CÁRDENAS**

CDMX 2023





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Prof. MENDEZ STIVALET JOSE MANUEL
VOCAL Prof. ROMERO AVILA MARGARITA
SECRETARIO: Prof. MENES ARZATE MARTHA
SUPLENTE 1: Prof. GOMEZ DUEÑAS JUAN
SUPLENTE 2: Prof. JIMENEZ CURIEL CRISTINA DEL CARMEN

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO B,
LABORATORIO 201.

ASESOR DEL TEMA:

SUPERVISOR TÉCNICO:

Margarita Romero A.



M. en C. Margarita Romero Ávila

M. en C. María Magdalena Vázquez
Alvarado

SUSTENTANTE:



Victor Manuel Tejada Cárdenas

ÍNDICE

1. Introducción	5
2. Antecedentes	6
2.1 Líquidos Iónicos	6
2.1.1 Características de líquidos iónicos.....	8
2.1.2 Aplicaciones de líquidos iónicos	9
2.1.3 Síntesis de líquidos iónicos.....	10
2.2 Concentración Micelar Crítica	13
2.2.1 Métodos de medición de CMC.....	13
2.2.2 Aplicaciones de CMC.....	15
3. Objetivos	16
4. Reacción General	16
5. Resultados y Discusión	17
5.1 Síntesis de los líquidos iónicos	17
5.2 CMC de los líquidos iónicos.....	26
6. Conclusiones	38
7. Parte Experimental	39
7.1 Reactivos y equipos	39
7.2 Síntesis de líquidos iónicos.....	40
7.3 Determinación de la CMC de los líquidos iónicos	47
8. Referencias	49
9. Anexos	53

ABREVIATURAS

°C	Grados Celsius
δ	Desplazamiento químico
AlCl₃	Cloruro de aluminio
CDCl₃	Cloroformo deuterado
CH₂Cl₂	Diclorometano
CH₃CN	Acetonitrilo
CMC	Concentración Micelar Crítica
CTAB	Bromuro de cetiltrimetilamonio
D₂O	Agua deuterada
EtOH	Etanol
h	Hora
H	Hidrógeno
HCl	Ácido Clorhídrico
HPF₆	Ácido Hexafluorofosfórico
Hz	Hertz
IR	Espectrofotometría de absorción en el infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
LI	Líquidos Iónicos
MeOH	Metanol
NaBF₄	Tetrafluorobato de sodio
NaCl	Cloruro de sodio
nm	Nanómetro
PAN	1-(2-piridilazo)-2-naftol
ppm	Partes por millón
RMN ¹³C	Resonancia magnética nuclear de carbono trece
RMN ¹H	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
SN₂	Sustitución nucleofílica bimolecular
UV	Ultravioleta
W	Watts

1. INTRODUCCIÓN

Los líquidos iónicos poseen propiedades químicas, físicas y biológicas particulares, las cuales son diferentes dependiendo del tipo de catión y anión que se utilicen en su estructura, es por eso que hoy en día existe una enorme cantidad de líquidos iónicos ya que se pueden tener infinidad de combinaciones, lo que hace que sean de mucha importancia al tener demasiadas aplicaciones en diferentes áreas y al ser una alternativa más amigable con el medio ambiente.

La concentración micelar crítica es una medida de la eficiencia del surfactante y una propiedad importante para la caracterización de la formación de micelas y que se utiliza para aplicaciones biológicas de los líquidos iónicos.

Sabiendo esto, este proyecto tiene como propósito realizar la síntesis de líquidos iónicos derivados de tiomorfolina, utilizando dos métodos de calentamiento; el convencional y el de microondas, así como determinar la concentración micelar crítica (CMC) y su respectiva caracterización por métodos espectroscópicos de cada líquido iónico sintetizado.

Se sintetizaron ocho compuestos por ambos métodos de calentamiento, obteniendo mejores rendimientos por el calentamiento convencional, sin embargo, en algunas reacciones conviene el calentamiento en microondas debido a que se reduce demasiado el tiempo de reacción de 24 h a 1 h y con rendimientos similares a los obtenidos por el otro método.

Así mismo, se les determinó la CMC a los ocho compuestos mediante el método de espectroscopia UV-Visible y se observaron algunas tendencias dependiendo del largo de la cadena alquílica, del contraión, de la presencia de grupos polares, ramificaciones y dobles enlaces.

2. ANTECEDENTES

2.1 Líquidos iónicos

La sociedad del siglo XXI ha estado forzando una creciente conciencia medioambiental tanto en la comunidad científica como en la industria, lo que ha llevado a la sustitución de disolventes orgánicos peligrosos por homólogos más ecológicos. Los líquidos iónicos (LI), debido a sus favorables propiedades químicas y físicas, se han convertido en alternativas más ecológicas.^[1]

Un líquido iónico es un líquido que consiste únicamente de iones.^[2] Son sales orgánicas ^[3] que tienen puntos de fusión por debajo de 100 °C ^[4] y son combinaciones de cationes (p. ej., imidazolio, pirrolidinio, fosfonio) y aniones (p. ej., hexafluorofosfato, haluros).^[5]

En 1914 la síntesis del nitrato de etilamonio realizada por Walden, definió el primer líquido iónico el cual fue conocido en ese momento como sal de bajo punto de fusión (12 °C). Los líquidos iónicos a temperatura ambiente basados en sales de 1-alkil-3-metilimidazolio se informaron en 1982 por Wilkes como tetracloroaluminatos (1^{ra} generación). El reemplazo de este anión sensible a la humedad por el ion tetrafluoroborato y otros aniones dio lugar, en 1992, a líquidos iónicos estables en el aire y en el agua (2^{da} generación), y desde entonces se han encontrado aplicaciones cada vez mayores como medio de reacción para varios tipos de reacciones orgánicas. ^[6]

A principios del nuevo milenio, Davis introdujo el concepto de líquidos iónicos para tareas específicas (3^{ra} generación), los cuales son compuestos en los que el anión, el catión, o ambos, incorporan covalentemente un grupo funcional (diseñado para dotarlos de propiedades particulares, ya sean físicas o químicas o en términos de reactividad) como parte de la estructura iónica. ^[6]

En la figura 1 se muestran las tres generaciones de líquidos iónicos.

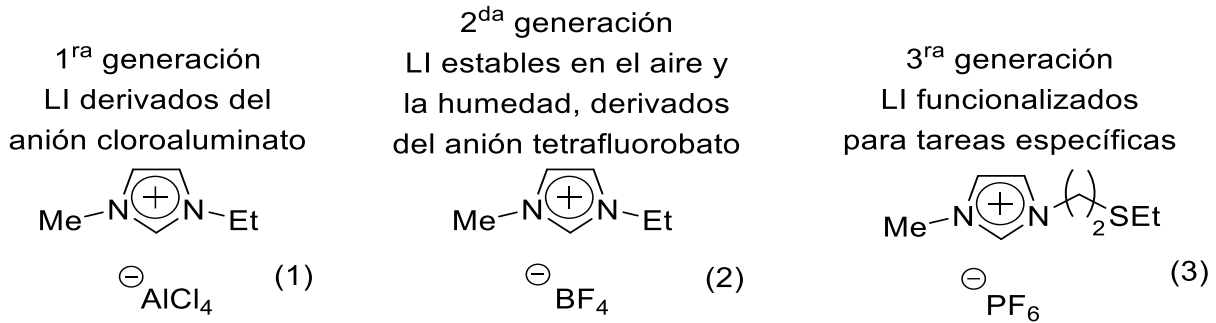


Figura 1. Las tres generaciones de LI. [6]

Los LI también se clasifican de acuerdo con sus propiedades. [4]

➤ 1^{ra} Generación:

LI con propiedades físicas ajustables únicas. Entre las propiedades que se encuentran aquí son punto de fusión, densidad, viscosidad, estabilidad térmica, conductividad, hidrofobicidad e índice de refracción.

➤ 2^{ra} Generación:

LI con propiedades químicas específicas combinadas con propiedades físicas elegidas. Entre las propiedades que se encuentran aquí son reactividad química, alta densidad de energía, inflamabilidad, solvatación y bloqueador UV.

➤ 3^{ra} Generación:

LI con propiedades biológicas específicas combinadas con propiedades físicas y químicas elegidas. Entre las propiedades que los LI tienen aquí son antibacteriales, antibióticos, anestésicos locales, antifúngicos, emolientes, antiacné, vitaminas, medicamentos antiinflamatorios no esteroideos.

Los LI se diseñaron como medios de reacción no inflamables, no volátiles y no explosivos con alta estabilidad térmica. Los LI podrían contribuir al reemplazo de solventes orgánicos volátiles e inflamables estándar con materiales ambientalmente benignos. Además, se ha informado que varias reacciones químicas realizadas con LI son más eficientes energéticamente, considerablemente más fáciles de llevar a cabo y también producen menos desechos. [7]

2.1.1 Características de líquidos iónicos

Las propiedades más importantes de los líquidos iónicos incluyen su presión de vapor insignificante, no inflamabilidad y su poder solvente [5] y alta conductividad iónica, [8] baja volatilidad, bajo punto de fusión, elevada estabilidad térmica y química (condición imprescindible para su utilización como medio de reacción), formación de sistemas polifásicos, elevada densidad y viscosidad, baja toxicidad, pocos riesgos, etc., que aportan grandes ventajas frente a otros disolventes. [9]

Los LI se consideran solventes alternativos amigables a los solventes orgánicos, principalmente debido a su baja presión de vapor, lo que evita la contaminación atmosférica. [5] El punto de fusión establece el límite inferior del intervalo de temperatura en el que puede utilizarse el líquido iónico como disolvente. Se puede disponer de líquidos iónicos en un intervalo cercano a los 300° ya que la temperatura de fusión en este tipo de compuestos varía desde 90 °C hasta 200 °C. La baja presión de vapor junto al amplio intervalo de temperatura de los líquidos iónicos constituye un gran atractivo para que sustituyan a los compuestos orgánicos volátiles como disolventes y permitan desarrollar una química más limpia y sostenible. [9]

Las propiedades físicas y químicas de los LI se pueden ajustar en gran medida eligiendo una combinación adecuada de cationes y aniones. [10] Algunos de los cationes y aniones más utilizados en LI se muestran en la figura 2:

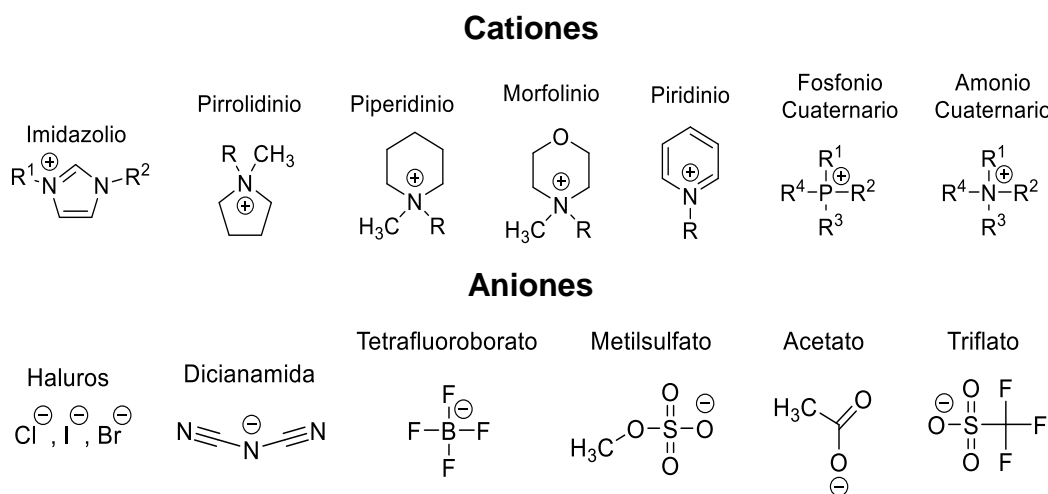


Figura 2. Estructuras de los cationes y aniones que más se utilizan en LI. [11]

2.1.2 Aplicaciones de líquidos iónicos

Están recibiendo una atención global considerable porque ofrecen un entorno único para la biocatálisis, la síntesis de materiales, la electroquímica, ^[12] la química, la física, ^[10] la catálisis, la síntesis orgánica, las transformaciones biomoleculares, la investigación de nanopartículas, ^[7] la síntesis industrial, las separaciones líquido-líquido, las aplicaciones industriales como los procesos de separación, y los tratamientos de aguas residuales y gases. ^[1]

Además de ser medios ventajosos para la química tradicional, los LI han demostrado tener propiedades únicas en la aplicación como lubricantes y electrolitos de batería y para extracción, conversión de biomasa, conversión de energía solar y térmica, procesamiento de combustible nuclear, procedimientos biológicos y médicos, entre otros. ^[7]

Los líquidos iónicos (LI) también se aplican ampliamente en muchos bioprocesos que involucran microorganismos debido a sus propiedades únicas. ^[5]

Otras aplicaciones más se muestran en la figura 3:

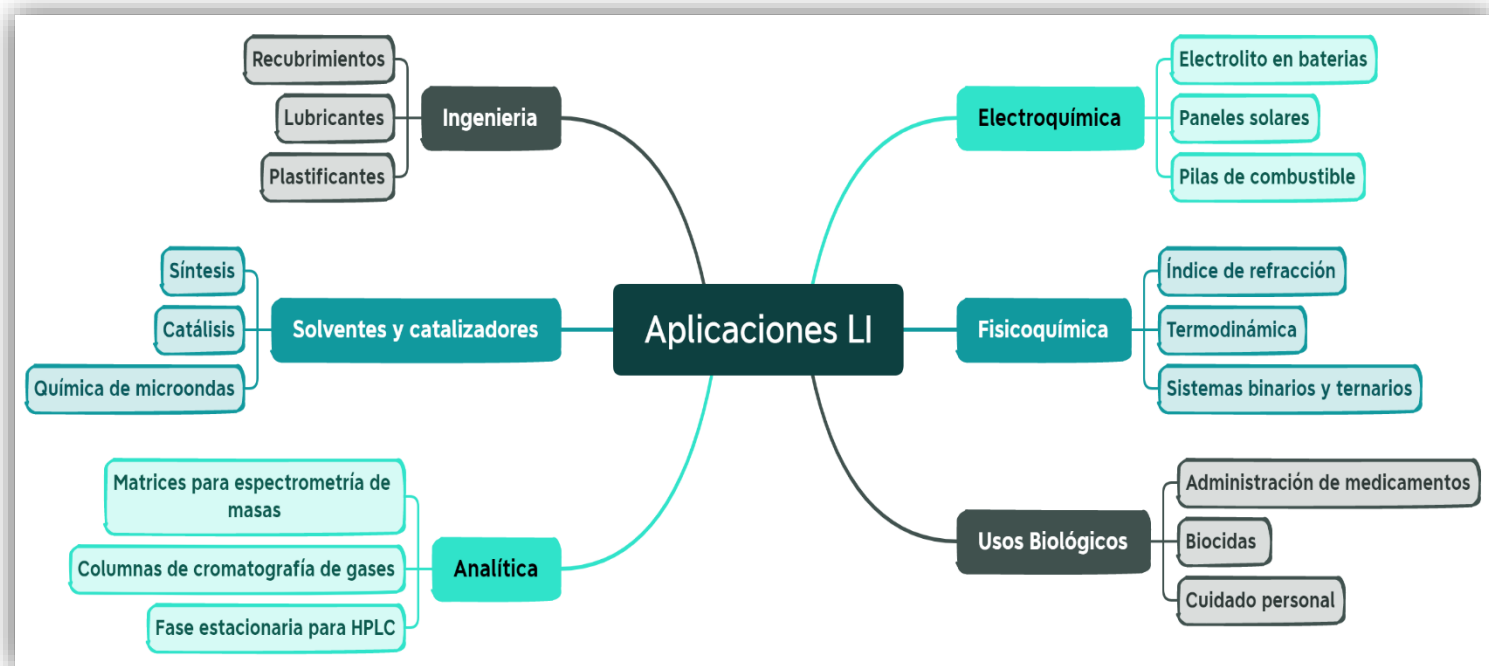


Figura 3. Algunas aplicaciones de los líquidos iónicos. ^[13]

2.1.3 Síntesis de líquidos iónicos:

Los líquidos iónicos son típicamente sales que comprenden un núcleo catiónico grande; comúnmente un grupo de cabeza orgánica que contiene nitrógeno con una cadena de alquilo lineal sustituyente, con un pequeño contra anión. La gran variedad de emparejamientos iónicos teóricamente posibles en la química de líquidos iónicos es de millones, con algunas estimaciones tan altas como 10^{18} . [14]

El proceso de síntesis se fundamenta en dos etapas: la reacción de cuaternización de una amina o fosfina principalmente con un haluro de alquilo para formar el catión [15] y la reacción de intercambio iónico que generará el producto deseado. [16]

➤ **Reacción de cuaternización.** La formación de los cationes que posteriormente constituirán el líquido iónico se fundamenta en sustituir una amina o una fosfina hasta conseguir hacerla cuaternaria mediante la reacción con un haluro de alquilo. Aquí se esquematiza la síntesis con base en el catión imidazolio. Sin embargo, esta metodología puede ser aplicada para cualquier catión. En esta etapa un haluro de alquilo (R-Cl en este caso), reacciona con la amina metilimidazolio [MIM]⁺ (4) para formar la sal de haluro de imidazolio [RMIM]⁺ Cl⁻ (5). Dicha ruta sintética se observa en la figura 4.

Estos procesos de cuaternización poseen como ventajas el amplio rango de halo alcanos disponibles, y el hecho que las reacciones transcurran a temperaturas moderadas. Sin embargo, el tiempo de reacción es muy dependiente de la reactividad del halo alcano utilizado. Recientemente ha surgido un método que involucra la síntesis de líquidos iónicos imidazolio asistida con radiación de microondas, reduciendo el tiempo de reacción desde varias horas a minutos y evitando el uso de solventes orgánicos como medio de reacción. [17]

En general, la reacción se puede llevar a cabo con cloro alcanos, bromo alcanos y yodo alcanos, y las condiciones de reacción requeridas se vuelven cada vez más suaves en el orden Cl → Br → I, como se espera para las reacciones de sustitución nucleofílica. Las sales de fluoruro no se pueden formar de esta manera. [18]

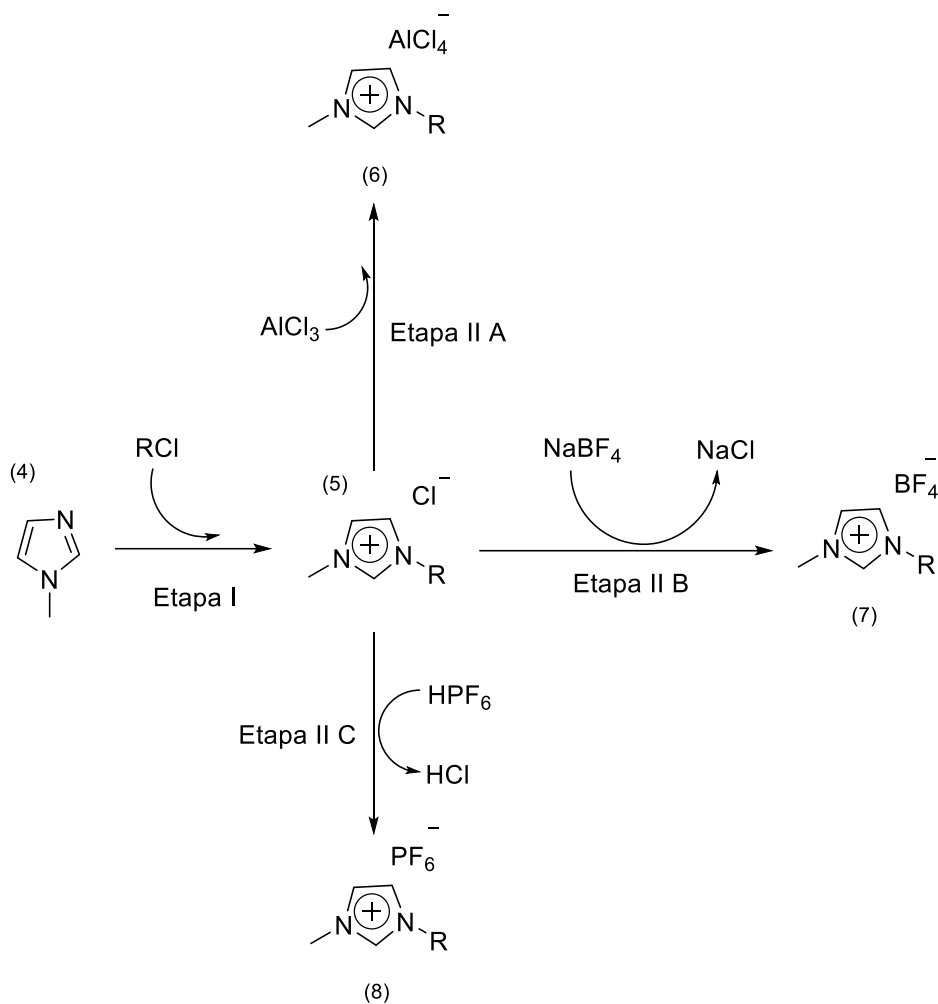


Figura 4. Rutas sintéticas de líquidos iónicos.^[17]

Las reacciones de cuaternización son extremadamente simples: la amina (o fosfina) se mezcla con el halo alcano deseado, y luego la mezcla, se agita y se calienta. La temperatura y el tiempo de reacción dependen mucho del halo alcano empleado, siendo los cloroalcanos los menos reactivos y los yodoalcanos los más reactivos. La reactividad del halo alcano generalmente también disminuye al aumentar la longitud de la cadena de alquilo. La reacción se puede llevar a cabo sin el uso de un solvente, sin embargo, a menudo se usa un solvente; como el propio haluro de alquilo, etanoato de etilo, y tolueno, entre algunos otros.^[18]

El esquema de las rutas de síntesis típicas de LI se muestra en la figura 5.

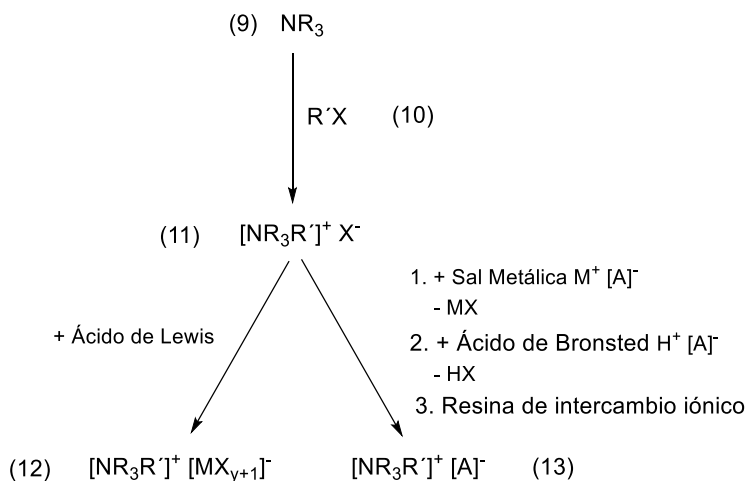
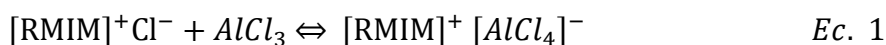
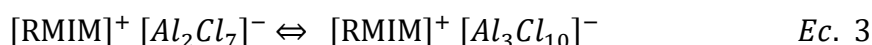
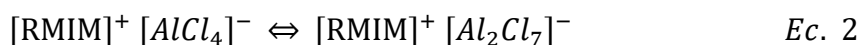


Figura 5. Esquema de las rutas de síntesis típicas de LI. [18]

➤ **Reacciones de intercambio.** En situaciones donde no es posible formar el anión deseado por medio de la reacción de cuaternización, se requiere de una etapa adicional de intercambio iónico (etapas II A, II B o II C). Por ejemplo, iniciando desde una sal de haluro de metilimidazolio $[\text{RMIM}]^+ \text{Cl}^-$ (5), tres diferentes rutas pueden ser utilizadas para variar el anión. Primero, el haluro $[\text{RMIM}]^+ \text{Cl}^-$ (5) puede ser tratado con un ácido de Lewis, AlCl_3 a un líquido iónico del tipo $[\text{RMIM}]^+ [\text{AlCl}_4]^-$ (6) (etapa II A). La segunda alternativa se fundamenta en la adición de una sal metálica NaBF_4 ($\text{W}^+ [\text{A}]^-$) (con precipitación de NaCl) sobre la sal de haluro $[\text{RMIM}]^+ \text{Cl}^-$ (5) para obtener el líquido $[\text{RMIM}]^+ [\text{BF}_4]^-$ (7) (etapa II B). La tercera ruta para modificar el anión consiste en la reacción de desplazamiento del ion haluro por un ácido fuerte HPF_6 ($\text{H}^+ [\text{A}]^-$) (con generación de HCl) generando el líquido iónico $[\text{RMIM}]^+ [\text{PF}_6]^-$ (8) (etapa II C). Con respecto a la primera trayectoria de síntesis (etapa II A) varias especies aniónicas pueden presentarse en equilibrio, las cuales dependen de la relación molar del catión $[\text{RMIM}]^+ \text{Cl}^-$ y el ácido de Lewis AlCl_3 (Ec. 1) utilizado en la síntesis. [17]



Con un exceso del ácido de Lewis, una especie de anión adicional puede ser formada desde las reacciones ácido-base con el anión ya presente. Tal comportamiento es presentado por los líquidos iónicos cloroaluminatos, por ejemplo, ecuaciones 2 y 3. [17]



2.2 Concentración Micelar Crítica

Los tensioactivos son comunes en la sociedad y son los componentes clave de los productos formulados, como detergentes, cosméticos, fibras, productos químicos para yacimientos petrolíferos, productos farmacéuticos y alimentos. [19]

Los tensioactivos o surfactantes son compuestos orgánicos anfílicos [20] compuestos estructuralmente por una porción hidrofílica polar, llamada cabeza y una porción hidrofóbica no polar, llamada cola, tal como se muestra en la figura 6. Este carácter anfipático de los tensioactivos es responsable de mostrar sus notables propiedades como solubilización, actividad superficial y micelización. Por lo general, la micelización ocurre en solución acuosa debido a la presencia de carácter dual, es decir, parte hidrofílica e hidrofóbica en un compuesto. [21]

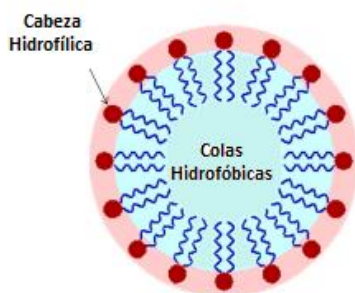


Figura 6. Representación esquemática de micelas.[20]

La concentración característica del tensioactivo a la que se inicia espontáneamente la micelización se denomina concentración micelar crítica (CMC) [21] o la concentración de surfactante en agua, por encima de la cual las micelas comienzan a formarse espontáneamente. [19]

La CMC es una medida de la eficiencia del surfactante y un parámetro importante para la caracterización de la formación de micelas, cuyo valor más bajo indica que se requiere menos surfactante para formar micelas. [21]

2.2.1 Métodos de medición de CMC

Para la determinación de los valores de CMC existen varios métodos, como la conductimetría [22], estudios espectrales como el espectro de absorción de la primera derivada [23], tensión superficial [24], voltamperometría cíclica [25] y solubilización de colorantes. [26]

La CMC también puede calcularse a través de la medida de la variación de propiedades físicas como presión osmótica, viscosidad, índice de refracción y por espectros de absorción en la región del UV-Visible, en función de la concentración del surfactante. [27]

➤ **Medición de CMC por el método espectroscópico**

La determinación de la CMC por espectroscopia en la región del ultravioleta se realiza considerándose la concentración a partir de la cual la absorbancia en una longitud de onda predeterminada permanece constante (método del desvío de la absorbancia) o disminuye con el aumento de la concentración, indicando la formación de agregados. En otro método que usa la absorción en la región del ultravioleta, la CMC se determina a partir de la curva de absorbancia en función de la concentración, ajustando los puntos a un modelo sigmoideal en el que el centro de la sigmoidea corresponde a la CMC. [27]

Uno de los métodos más simples para la determinación de CMC es medir la absorbancia de 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), un colorante orgánico insoluble en agua, a 470 nm. Por debajo de la CMC, el colorante no se disuelve en la solución acuosa de tensioactivo y la absorbancia de la solución permanece baja. En la CMC, se observa un aumento repentino en la absorbancia de la solución, ya que el tinte se encapsula en micelas y se disuelve en la solución. La medición de la absorbancia de la solución colorante-tensioactivo en función de la concentración de tensioactivo permite determinar la CMC de cada solución. [20]

➤ **Medición de CMC por el método conductimétrico**

En este método se utiliza un medidor de conductividad para medir la conductancia específica de todas las muestras surfactantes en diferentes concentraciones. Después, se mide la conductancia específica de diferentes concentraciones de los surfactantes en presencia de concentraciones fijas de un colorante (azul de metileno, por ejemplo). Finalmente, se trazan gráficos entre la conductancia específica del surfactante (en ausencia y presencia del colorante) frente a diferentes concentraciones de surfactante. [21]

2.2.2 Aplicaciones de CMC

La CMC tiene algunas otras aplicaciones, las cuales se describen a continuación. Se utiliza para ver la forma en la que se encuentra un tensioactivo, para valores inferiores a esta concentración, todo el tensioactivo presente en solución se encuentra en forma de monómeros ubicados en la interfase agua-aire, mientras que, a valores más altos, algunas moléculas de tensioactivo se encuentran en forma micelar. [28]

En la figura 7 se puede apreciar el arreglo de las moléculas de tensioactivo alrededor de la CMC, en la estructura I se encuentra la molécula de tensioactivo, en la estructura II se observa que, por debajo de la CMC, todo el tensioactivo se encuentra en forma de monómeros, en la estructura III por arriba de la CMC, el tensioactivo se encuentra formando micelas y en la estructura IV a concentraciones mucho mayores a la CMC se forman superestructuras como arreglos cilíndricos de micelas.

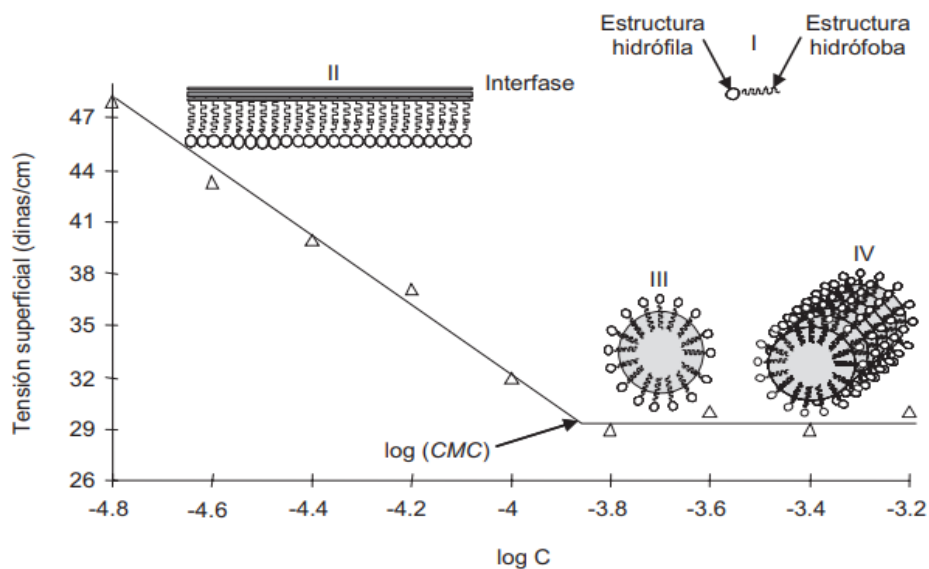
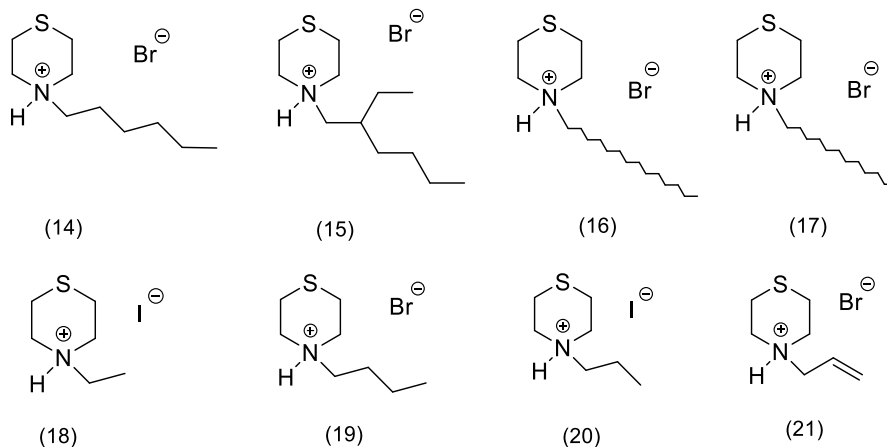


Figura 7. Representación esquemática en el arreglo de las moléculas de tensioactivo alrededor de la concentración micelar crítica (CMC). [28]

El valor de CMC del tensioactivo es muy importante en las celdas fotogalvánicas, porque la salida eléctrica máxima se obtiene alrededor del valor de CMC de un tensioactivo en particular. [29] Es muy importante para la solubilización, caracterización y, en particular, para la reconstitución en membranas lipídicas y la cristalización. [30]

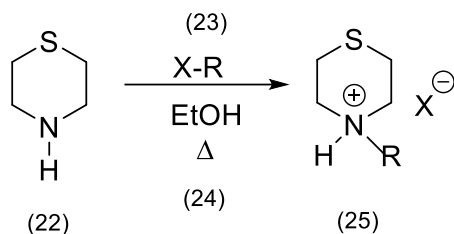
3. OBJETIVOS:

- Realizar la síntesis de líquidos iónicos derivados de tiomorfolina.



- Medir la CMC de los líquidos iónicos sintetizados utilizando métodos espectroscópicos.

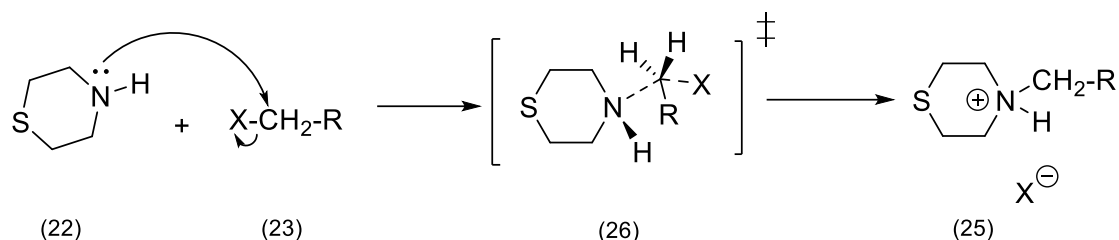
4. REACCIÓN GENERAL:



Esquema 1. Reacción general de la síntesis de LI.

Para la síntesis de LI derivados de tiomorfolina con cadenas alquílicas de diferentes longitudes se lleva a cabo una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular (SN_2), en la cual se usan haluros de alquilo, en este caso se hace reaccionar la tiomorfolina con bromuros y en algunos casos con yoduros, ya que son buenos grupos salientes y favorecen al mecanismo de reacción de la SN_2 (Esquema 1).

Como sabemos, la reacción SN_2 es una reacción concertada, es decir, que ocurre en un solo paso con la ruptura y formación simultánea de enlaces, además se tiene un estado de transición, en lugar de un intermediario. En el estado de transición, se forma parcialmente el enlace hacia el nucleófilo, y el enlace hacia el grupo saliente (Br^- o I^-) se rompe parcialmente (Esquema 2). En esta reacción se utiliza etanol o acetonitrilo como disolventes, además se necesita calentar la mezcla de reacción.



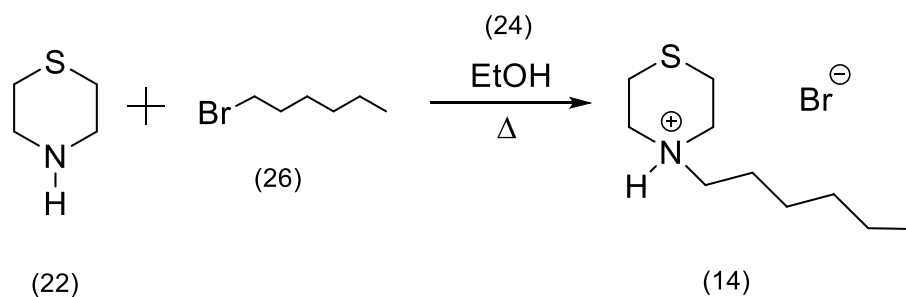
Esquema 2. Mecanismo general de reacción para la formación de LI a partir de tiomorfolina.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Síntesis de los líquidos iónicos

Se realizó la síntesis de varios líquidos iónicos derivados de tiomorfolina, cada uno con diferente cadena alquílica, dichos compuestos se sintetizaron utilizando dos métodos, calentamiento convencional y calentamiento en microondas. El método por calentamiento convencional resultó ser un proceso de reacción muy lento ya que tomaba 24 h realizarlo, por lo cual se decidió realizar la síntesis utilizando el calentamiento en microondas, el cual reduce el tiempo de reacción a 1 h solamente, tomando así ventaja sobre el calentamiento convencional.

➤ Síntesis de Bromuro de 4-hexiltiomorfolin-4-io (14)



Esquema 3. Síntesis de Bromuro de 4-hexiltiomorfolin-4-io (14).

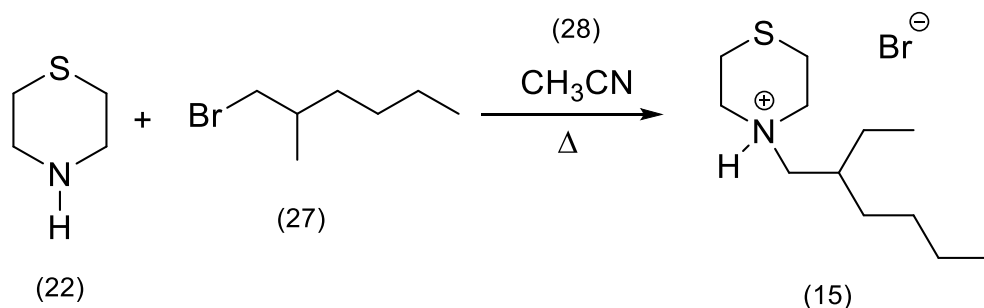
Este compuesto (14) se sintetizó por ambos métodos (Esquema 3), en ambos se logró obtener un sólido de color blanco, con el calentamiento convencional se obtuvo un rendimiento del 83.7% y con calentamiento en microondas un 8.2%, obteniendo un mejor rendimiento en este caso con el calentamiento convencional. Adicional al líquido iónico deseado se obtiene en gran rendimiento la sal de la tiomorfolina. Se realizaron los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y de IR para caracterizar el compuesto.

En RMN ^1H (Espectro 1) se puede ver un triplete en 0.83 ppm que integra para 3 H, que corresponden a los hidrógenos del metileno en la cadena alquílica, también se logran ver las demás señales de los H de los metilenos, además de las señales características de los H del núcleo de tiomorfolina. Los H de los carbonos enlazados al nitrógeno se encuentran más desplazados hacia campo bajo que los H de los carbonos que están enlazados al azufre.

En RMN ^{13}C (Espectro 2) se pueden ver las señales de los carbonos del núcleo de tiomorfolina, en donde se logra ver que los carbonos unidos al nitrógeno están más desplazados hacia campo bajo que los dos carbonos que están unidos al azufre, también se ven las señales de los carbonos del metilo y de los metilenos, los cuales se encuentran menos desplazados hacia campo bajo.

En IR (Espectro 3) se pueden ver las señales de las vibraciones de estiramientos y de torsión tanto del metilo y de los metilenos de la cadena alquílica, entre las señales de torsión se logra ver un doblete característico por 726 cm^{-1} de cuando hay más de cuatro metilenos en la cadena alquílica. También se ven las señales de vibración y de torsión del enlace entre el nitrógeno y el hidrógeno que están presentes en el catión de amonio cuaternario. Además, se logra ver la señal del enlace entre el carbón y el azufre en 673 cm^{-1} .

➤ **Síntesis de Bromuro de 4-(2-etilhexil)tiomorfolin-4-io (15)**



Esquema 4. Síntesis de Bromuro de 4-(2-etilhexil)tiomorfolin-4-io (15).

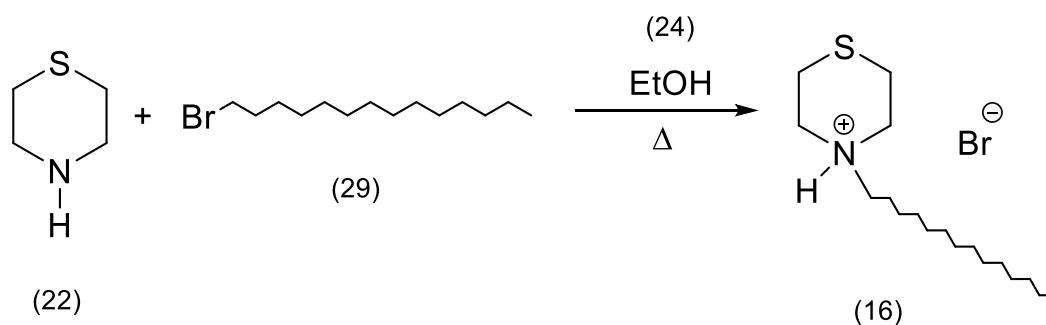
Dicho compuesto (15) se intentó sintetizar por ambos métodos (Esquema 4), sin embargo, solo se logró obtener por calentamiento convencional con un rendimiento del 64.8% y un producto de color café claro.

En RMN ^1H (Espectro 4) se alcanza a ver un multiplete en 1.89 ppm que integra para un H, el cual corresponde al hidrógeno del carbono que tiene unido un etilo en la cadena alquílica, lo que hace que la cadena se encuentre ramificada. Además, se logran ver las señales de los H de los metilos y metilenos de la cadena alquílica. También se ve que los H de los carbonos unidos al nitrógeno se encuentran más desplazados hacia campo bajo que los H de los carbonos que están unidos al azufre.

En RMN ^{13}C (Espectro 5) se ven las señales de los carbonos de los metilos, de los metilenos y del carbono que está tri sustituido en la cadena alquílica y que está unido a un H, también se ven los carbonos del núcleo de tiomorfolina, se aprecia que los dos carbonos unidos al nitrógeno están más desplazados hacia campo bajo que los dos carbonos que están unidos al azufre.

En IR (Espectro 6) se aprecian las señales de vibración y de torsión del enlace entre el nitrógeno y el hidrógeno que están presentes en el catión de amonio cuaternario. Además, se logra ver la señal del enlace entre el carbono y el azufre en 668 cm^{-1} , así como también se pueden ver las señales de las vibraciones de estiramientos y de torsión de los metilos y de los metilenos de la cadena alquílica.

➤ **Síntesis de Bromuro de 4-tetradeciltiomorfolin-4-io (16)**



Esquema 5. Síntesis de Bromuro de 4-tetradeciltiomorfolin-4-io (16).

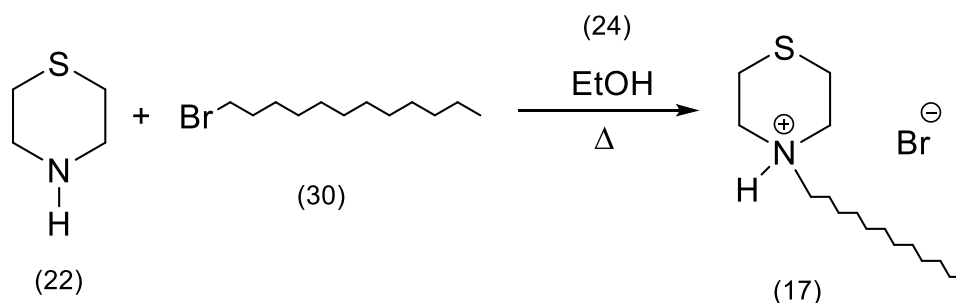
El compuesto (16) se logró sintetizar por ambos métodos (Esquema 5), en ambos se obtuvo un sólido de color blanco, con el calentamiento convencional se obtuvo un rendimiento del 67.9% y con calentamiento en microondas un 25.0%, obteniendo de nuevo un mejor resultado con el calentamiento convencional.

En RMN ^1H (Espectro 7) se puede ver un multiplete en 1.22 ppm que integra para 22 H, los cuales corresponden a los H que se encuentran en gran parte de la cadena alquílica, así como también se pueden ver las señales características de los H del núcleo de tiomorfolina. Los H de los carbonos unidos al nitrógeno se encuentran más desplazados hacia campo bajo que los H de los carbonos unidos al azufre.

En RMN ^{13}C (Espectro 8) se logran ver las señales de los carbonos del metilo y de los metilenos, así como los carbonos del núcleo de tiomorfolina, se logra ver que los dos carbonos unidos al nitrógeno están más desplazados hacia campo bajo que los dos carbonos que están unidos al azufre.

En IR (Espectro 9) se logra ver la señal del enlace entre el carbón y el azufre en 725 cm^{-1} , así como también las señales de vibración y de torsión del enlace entre el nitrógeno y el hidrógeno que están presentes en el catión de amonio cuaternario. Además, se pueden ver las señales de las vibraciones de estiramientos y de torsión tanto del metilo y de los metilenos de la cadena alquílica, entre las señales de torsión se logra ver un doblete característico de cuando hay más de cuatro metilenos en la cadena alquílica en 718 cm^{-1} .

➤ **Síntesis de Bromuro de 4-dodeciltiomorfolin-4-io (17)**



Esquema 6. Síntesis de Bromuro de 4-dodeciltiomorfolin-4-io (17).

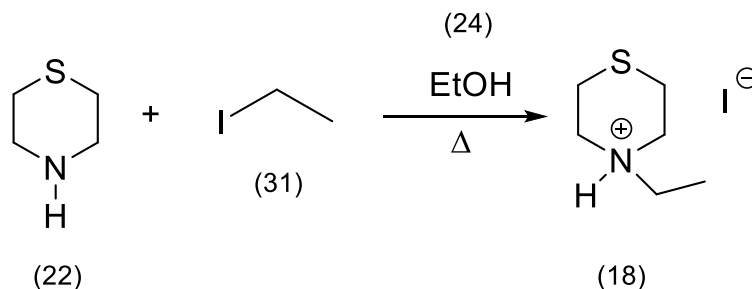
Este compuesto (17) se sintetizó por ambos métodos (Esquema 6), en ambos se obtuvo un sólido de color blanco, con el calentamiento convencional se obtuvo un rendimiento del 93.9% y con calentamiento en microondas solo el 1.0%, obteniendo un porcentaje de rendimiento mucho mayor sintetizando el compuesto por calentamiento convencional.

En RMN ^1H (Espectro 10) se logra ver un multiplete en 1.20 ppm que integra para 18 H, que corresponden a los H que se encuentran en mayor parte de la cadena alquílica, también se pueden ver las señales características de los H del núcleo de tiomorfolina. Los H de los carbonos unidos al nitrógeno se encuentran nuevamente más desplazados hacia campo bajo que los H de los carbonos unidos al azufre.

En RMN ^{13}C (Espectro 11) se logran ver las señales de los carbonos del núcleo de tiomorfolina, en las cuales se logra ver que los carbonos unidos al nitrógeno están más desplazados que los dos carbonos que están unidos al azufre, así como también se aprecian los carbonos del metilo y de los metilenos, que se encuentran menos desplazados hacia campo bajo.

En IR (Espectro 12) se pueden ver las señales de las vibraciones de estiramientos y de torsión tanto del metilo y de los metilenos de la cadena alquílica, entre las señales de torsión se logra ver un doblete característico de cuando hay más de cuatro metilenos en la cadena alquílica en 718 cm^{-1} . Además, se logra ver la señal del enlace entre el carbón y el azufre en 725 cm^{-1} , así como también las señales de vibración y de torsión del enlace entre el nitrógeno y el hidrógeno que están presentes en el catión de amonio cuaternario.

➤ **Síntesis de Yoduro de 4-etiltiomorfolin-4-io (18)**



Esquema 7. Síntesis de Yoduro de 4-etiltiomorfolin-4-io (18).

El compuesto (18) se logró sintetizar por ambos métodos (Esquema 7), en ambos se obtuvo un producto de color café oscuro, con el calentamiento convencional se obtuvo un rendimiento del 45.8% y con calentamiento en microondas un rendimiento del 42.4%, en este caso no varía mucho el porcentaje de rendimiento por lo que,

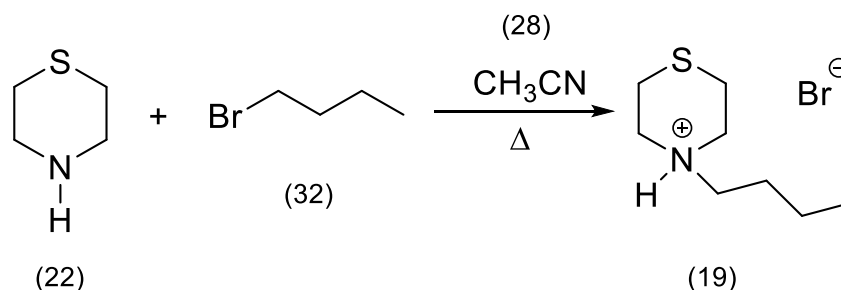
para este compuesto, recomendaría utilizar el método de calentamiento en microondas para reducir el tiempo de reacción sin perder el rendimiento.

En RMN ^1H (Espectro 13) se puede ver un triplete en 1.53 ppm que pertenece a los H del metilo de la cadena alquílica, así como también se pueden ver las señales características de los H del núcleo de tiomorfolina. Los H de los carbonos unidos al nitrógeno se encuentran más desplazados hacia campo bajo que los H de los carbonos unidos al azufre. Se logra ver un singulete en 10.44 ppm que es del hidrogeno que está unido al nitrógeno y es el que se encuentra más desplazado.

En RMN ^{13}C (Espectro 14) se ven las señales de los carbonos del núcleo de tiomorfolina, donde se observa que los carbonos enlazados al nitrógeno están más desplazados hacia campo bajo que los dos carbonos que están unidos al azufre, también se aprecian los carbonos del metilo y del metileno, siendo el carbono del metileno el que está más desplazado hacia campo bajo hasta 53.60 ppm debido a que está unido al nitrógeno.

En IR (Espectro 15) se pueden ver las señales de las vibraciones de estiramientos y de torsión tanto del metilo y del metileno de la cadena alquílica. Además, se logra ver la señal del enlace entre el carbón y el azufre en 668 cm^{-1} , así como también las señales de vibración y de torsión del enlace entre el nitrógeno y el hidrógeno que están presentes en el catión de amonio cuaternario. Por los 1400 cm^{-1} se aprecia la señal de la vibración del enlace que se forma entre el metileno y el nitrógeno.

➤ **Síntesis de Bromuro de 4-butiltiomorfolin-4-io (19)**



Esquema 8. Síntesis de Bromuro de 4-butiltiomorfolin-4-io (19).

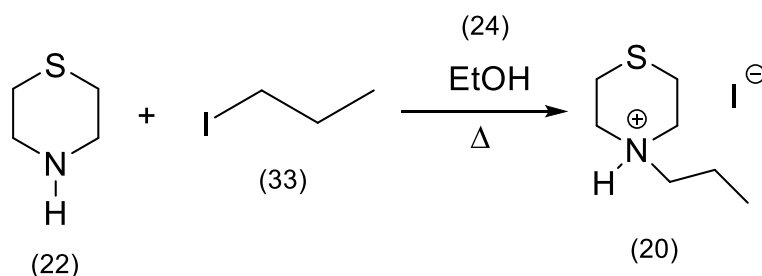
Este compuesto (19) se intentó sintetizar por ambos métodos (Esquema 8), pero solo se logró obtener por calentamiento convencional con un rendimiento del 76.0% y un producto de color café claro.

En RMN ^1H (Espectro 16) se pueden ver las señales características de los H del núcleo de tiomorfolina. Se puede ver que los H de los carbonos unidos al nitrógeno se encuentran más desplazados hacia campo bajo que los H de los carbonos unidos al azufre. También se aprecian las señales de los H del metilo y de los metilenos de la cadena alquílica. Además, se logra ver por 11.30 ppm un singulete que es la señal del H unido al nitrógeno.

En RMN ^{13}C (Espectro 17) se aprecian las señales de los carbonos del núcleo de tiomorfolina, donde se ve que los carbonos unidos al nitrógeno están más desplazados hacia campo bajo que los dos carbonos que están unidos al azufre, también se aprecian los carbonos del metilo y de los metilenos que están menos desplazados hacia campo bajo, a excepción del carbono del metileno que está unido al nitrógeno ya que está más desplazado hasta 58.34 ppm.

En IR (Espectro 18) se logra ver un doblete que pertenece al enlace entre el carbón y el azufre en 673 cm^{-1} y 735 cm^{-1} , así como también se ven las señales de vibración y de torsión del enlace entre el nitrógeno y el hidrógeno que están presentes en el catión de amonio cuaternario. Por los 1410 cm^{-1} se aprecia la señal de la vibración del enlace que se forma entre el metileno y el nitrógeno. Además, se pueden ver las señales de las vibraciones de estiramientos y de torsión tanto del metilo y de los metilenos de la cadena alquílica.

➤ **Síntesis de Yoduro de 4-propiltiomorfolin-4-io (20)**



Esquema 9. Síntesis de Yoduro de 4-propiltiomorfolin-4-io (20).

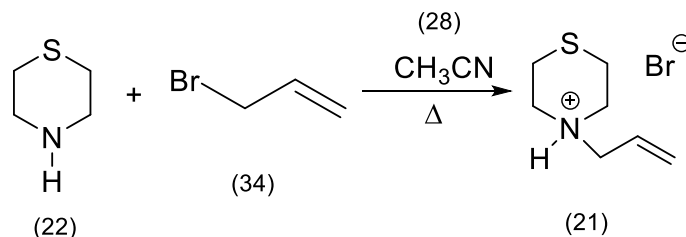
El compuesto (20) también se intentó sintetizar por ambos métodos (Esquema 9), sin embargo, solo se logró obtener por calentamiento convencional con un rendimiento del 84.7% y un producto de color café.

En RMN ^1H (Espectro 19) se ve un triplete en 1.01 ppm que pertenece al metilo de la cadena alquímica, un multiplete en 3.05 ppm que es de los dos hidrógenos del metileno unido al nitrógeno, también se pueden ver las señales características de los H del núcleo de tiomorfolina. Los H de los carbonos unidos al nitrógeno se encuentran más desplazados que los H de los carbonos unidos al azufre. Se logra ver un singulete en 10.34 ppm que pertenece al hidrogeno que está unido al nitrógeno, siendo el que se encuentra más desplazado.

En RMN ^{13}C (Espectro 20) se logran ver las señales de los carbonos del núcleo de tiomorfolina, se observa que los carbonos enlazados al nitrógeno están más desplazados hacia campo bajo que los dos carbonos que están unidos al azufre, también se aprecian los carbonos del metilo y de los metilenos, siendo el carbono del metileno que está unido al nitrógeno el que está más desplazado hacia campo bajo hasta 59.89 ppm.

En IR (Espectro 21) se ven las señales de las vibraciones de estiramientos y de torsión tanto del metilo y de los metilenos de la cadena alquímica. En los 1409 cm^{-1} se aprecia la señal de la vibración del enlace que se forma entre el metileno y el nitrógeno. Además, se logra ver el doblete que pertenece al enlace entre el carbón y el azufre en 670 cm^{-1} y 757 cm^{-1} , así como también las señales de vibración y de torsión del enlace entre el nitrógeno y el hidrógeno que están presentes en el catión de amonio cuaternario.

➤ **Síntesis de Bromuro de 4-aliltiomorfolin-4-io (21)**



Esquema 10. Síntesis de Bromuro de 4-aliltiomorfolin-4-io (21).

Este compuesto (21) se sintetizó por ambos métodos (Esquema 10), en ambos se logró obtener un sólido de café claro, con el calentamiento convencional se obtuvo un rendimiento del 69.6% y con calentamiento en microondas un 61.0%, se observa que tampoco varía mucho el rendimiento obtenido por ambos métodos.

En RMN ^1H (Espectro 22) se aprecian las señales de los H del metileno, de los H del vinilo terminal y un H del metino de la cadena alquílica. Además, se pueden ver las señales características de los H del núcleo de tiomorfolina. Se puede ver que los H de los carbonos unidos al nitrógeno se encuentran más desplazados hacia campo bajo que los H de los carbonos unidos al azufre.

En RMN ^{13}C (Espectro 23) se pueden ver las señales de los carbonos del núcleo de tiomorfolina, en las cuales se logra ver que los carbonos unidos al nitrógeno están más desplazados hacia campo bajo que los dos carbonos que están unidos al azufre, así como también se aprecian los carbonos del metileno, del metino y del carbono del vinilo terminal, siendo estos últimos dos los que se encuentran más desplazados hacia campo bajo, por 125 ppm y 127 ppm.

En IR (Espectro 24) por los 904 cm^{-1} se pueden ver las señales de la flexión fuera del plano del vinilo terminal, en 2975 cm^{-1} se ve la señal de estiramiento del CH_2 del vinilo terminal. También, se logra ver la señal de vibración del enlace entre el carbón y el azufre, así como también las señales de vibración del enlace entre el nitrógeno y el hidrógeno que están presentes en el catión de amonio cuaternario en 2646 cm^{-1} y 2550 cm^{-1} . Por los 1417 cm^{-1} se aprecia la señal de la vibración del enlace que se forma entre el metileno y el nitrógeno. Además, se pueden ver las señales de las vibraciones de estiramientos y de torsión del metileno de la cadena alquílica.

5.2 CMC de los líquidos iónicos

Se realizó la determinación de la concentración micelar crítica (CMC) de los líquidos iónicos sintetizados por el método de espectrometría UV-Visible a una longitud de onda de 470 nm.

Para comprobar que el método funcionaba se determinó la CMC del bromuro de hexadeciltrimetilamonio o bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB por sus siglas en inglés, con fórmula química $C_{19}H_{42}BrN$, figura 8) que es una sal de amonio cuaternaria y un surfactante catiónico y como cualquier otro surfactante forma micelas en solución acuosa.

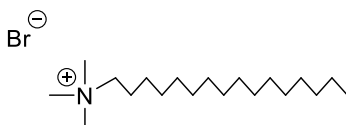
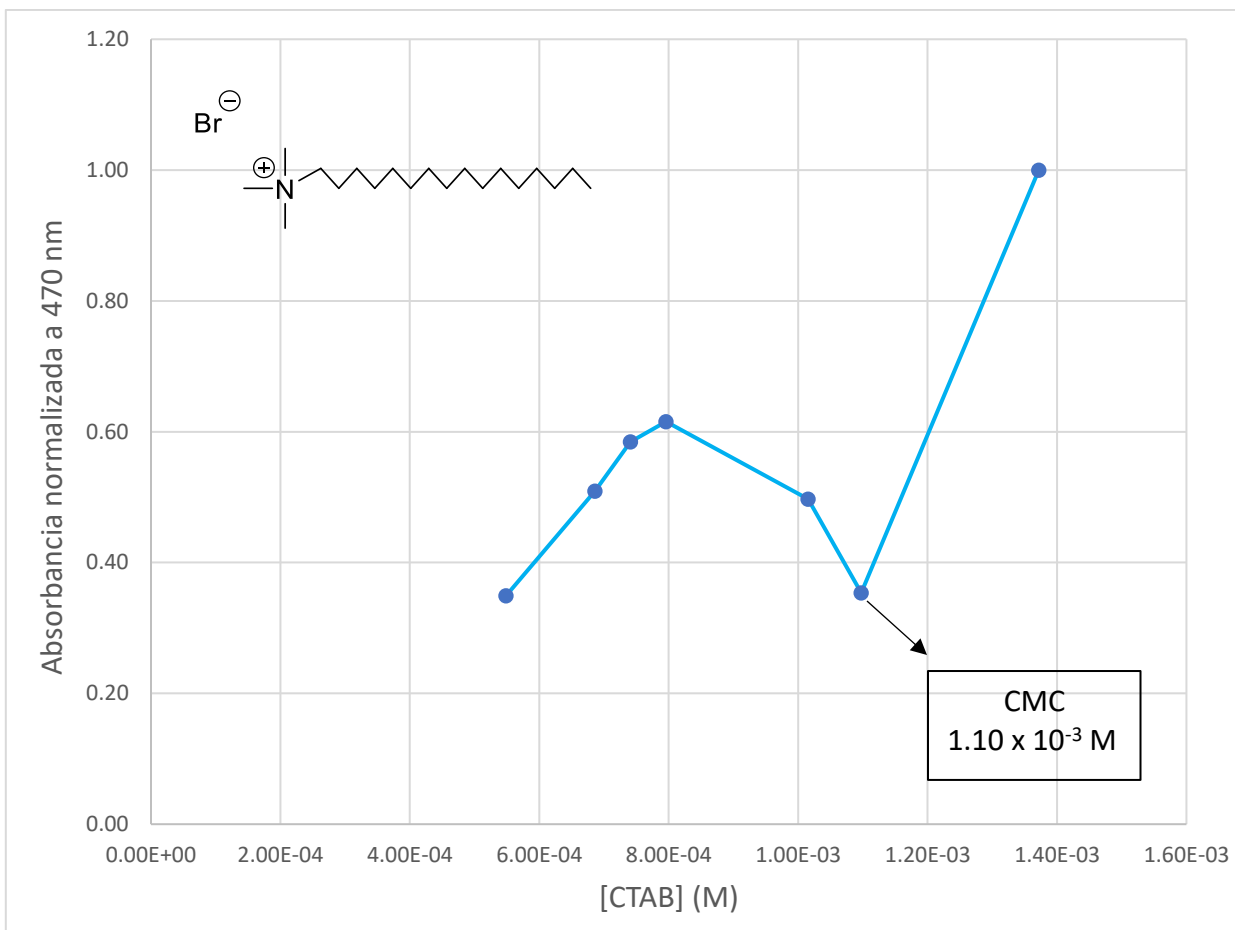


Figura 8. Estructura química del bromuro de hexadeciltrimetilamonio o bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB).

La gráfica 1 muestra la medición de la absorbancia a 470 nm de la solución colorante-tensioactivo en función de la concentración de tensioactivo, en este caso el CTAB, dicha gráfica permite determinar la CMC.

Es importante mencionar que se busca el cambio de pendiente para determinar que en ese punto de intersección se encuentra la CMC, esto es debido a que, por debajo de la CMC, la absorbancia de la solución permanece muy baja y el colorante no se disuelve en la solución acuosa del tensioactivo, y cuando se llega a la CMC se observa un aumento repentino en la absorbancia de la solución, ya que el colorante se encapsula en micelas y se disuelve en la solución.

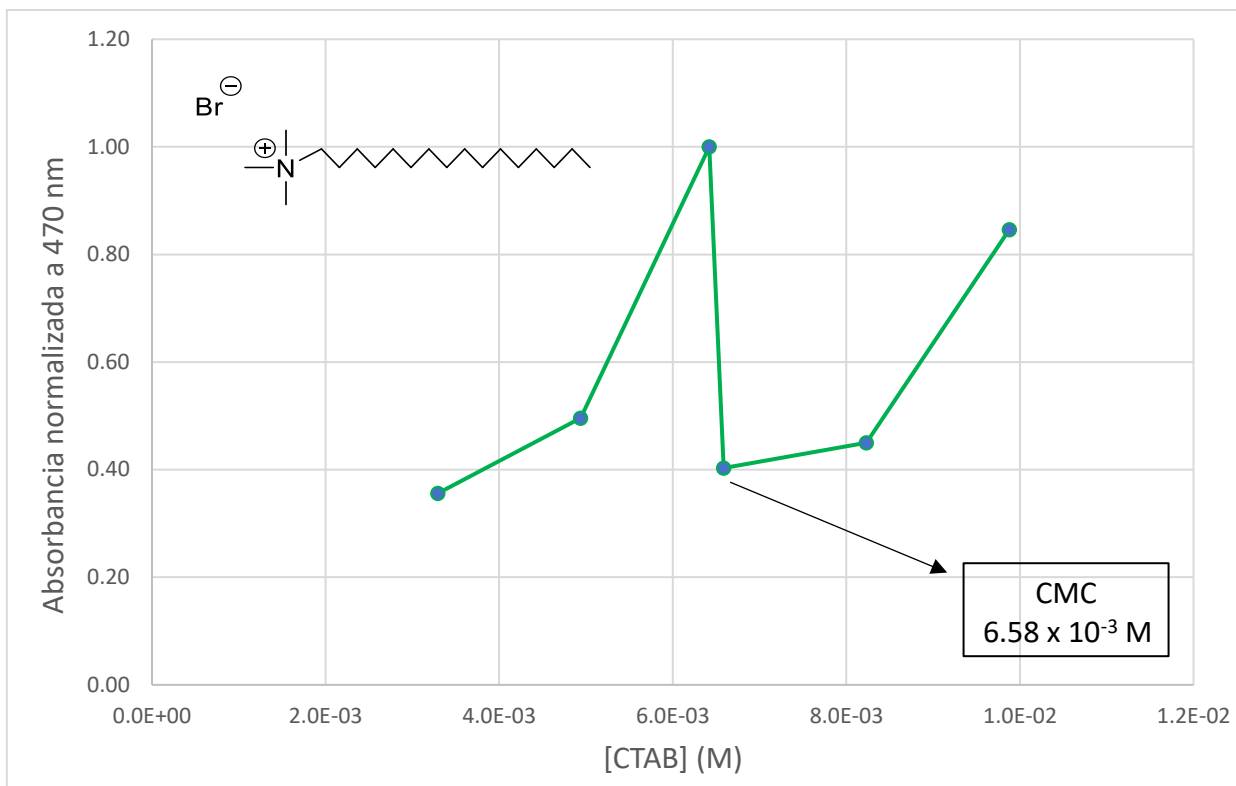
En dicha gráfica se puede apreciar que la absorbancia de la solución es muy baja a concentraciones que están por debajo de la CMC. En la CMC, hay una disminución en la absorbancia, por encima de la CMC, la absorbancia de la solución aumenta al aumentar la concentración. La CMC es la concentración donde las dos líneas se interceptan, donde hay un cambio de pendiente o donde la línea de absorción plana comienza a aumentar. Eso significa que la concentración que corresponde a esa intersección es en donde se empiezan a formar las micelas.



Gráfica 1. Determinación de la CMC del CTAB utilizando agua. Absorbancia a 470 nm en función de la concentración de CTAB.

De acuerdo con la gráfica 1, la CMC obtenida del CTAB es de 1.10×10^{-3} M, en general, varía muy poco comparándola con la CMC que está reportada en la literatura la cual tiene un valor de 9.8×10^{-4} M a 1.0×10^{-3} M. [31]

Para el caso de los compuestos 16 y 17, se tuvo que buscar una metodología en la que se utilizaran mezclas de disolventes ya que estos compuestos son insolubles en agua, se utilizó el mismo procedimiento y colorante, pero ahora disolviendo los compuestos en una mezcla 6:4 de agua/metanol. Para esto se determinó la CMC del CTAB disuelto en la mezcla agua/metanol 6:4 (Gráfica 2).



Gráfica 2. Determinación de la CMC del CTAB utilizando una mezcla agua/metanol 6:4. Absorbancia a 470 nm en función de la concentración de CTAB.

La CMC del CTAB en este caso resultó ser de 6.58×10^{-3} M. El valor de CMC del CTAB aumentó con la mezcla agua/metanol, lo cual, según Shah, ^[32] es de esperarse ya que la CMC aumenta cuando aumenta el volumen de metanol en la mezcla, debido a que las moléculas de surfactante ocupan más áreas superficiales en la interfase aire/metanol-agua.

Además, el valor de CMC obtenido por Shah utilizando la misma proporción de disolventes en la mezcla es de 6.43×10^{-3} M, comparando ambos valores se puede apreciar que varía muy poco.

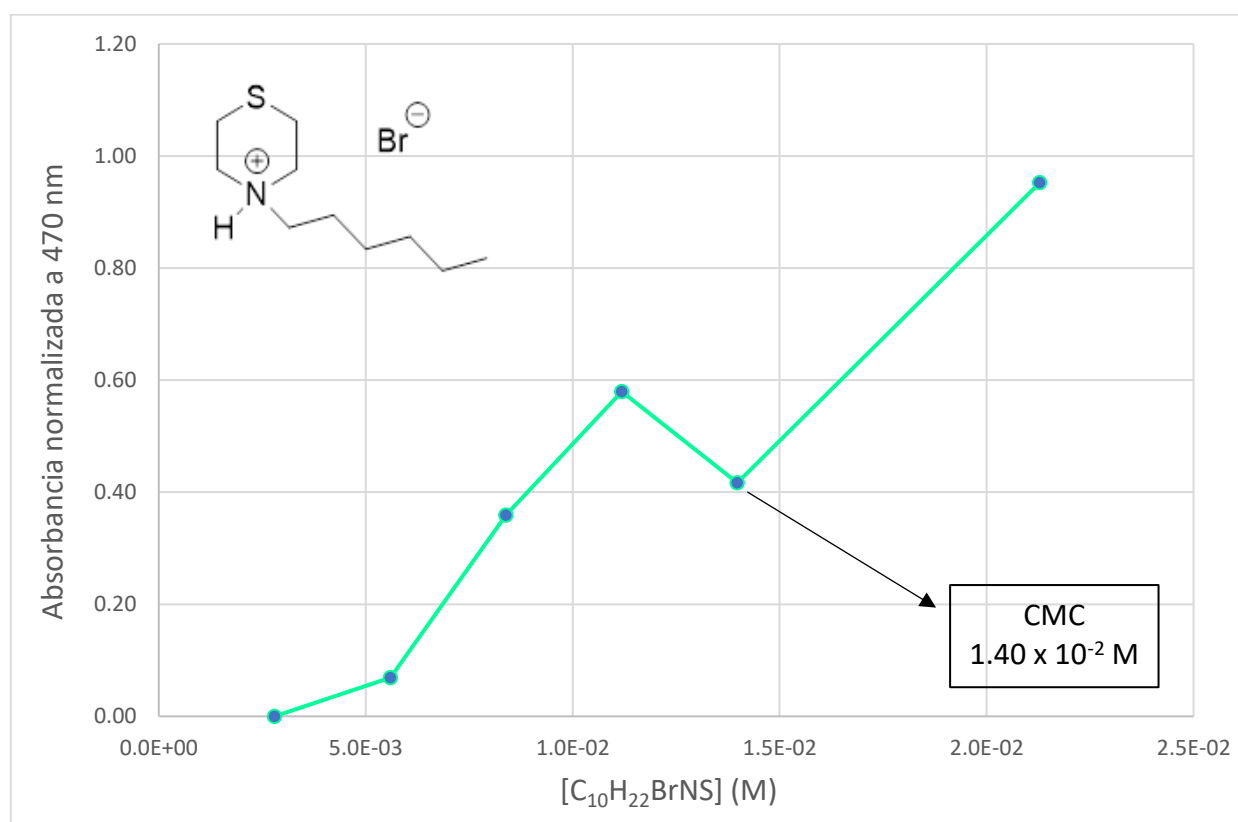
La CMC aumenta al agregar metanol ya que es un compuesto polar y la CMC tiende a aumentar cuando se agregan grupos polares, esto también se debe a que la permitividad relativa del medio disminuye cuando se agrega metanol al agua porque el metanol tiene una permitividad relativa más baja que el agua y una permitividad relativa más baja disminuye la interacción hidrofóbica, lo que aumenta la CMC.

Además, esto sucede también por el efecto de solvatación del grupo polar, ya que se favorece la solubilización mono molecular del surfactante en el agua, lo que indica que mientras más polar sea el grupo, menor será la tendencia en formar micelas y, por lo tanto, se tendrá una mayor CMC.

Los valores de CMC obtenidos para los compuestos sintetizados se muestran a continuación, todos los valores de absorbancia se encuentran normalizados.

➤ CMC de Bromuro de 4-hexiltiomorfolin-4-io (14)

De acuerdo con la gráfica 3 la CMC para este compuesto es de 1.40×10^{-2} M ya que a partir de ahí la absorbancia empieza a aumentar cuando la concentración de compuesto aumenta y ya no disminuye, además de que se observa la intersección entre ambas líneas, justo antes de este valor se logra apreciar la disminución en la absorbancia y, después un aumento de absorbancia que se mantiene aumentando.

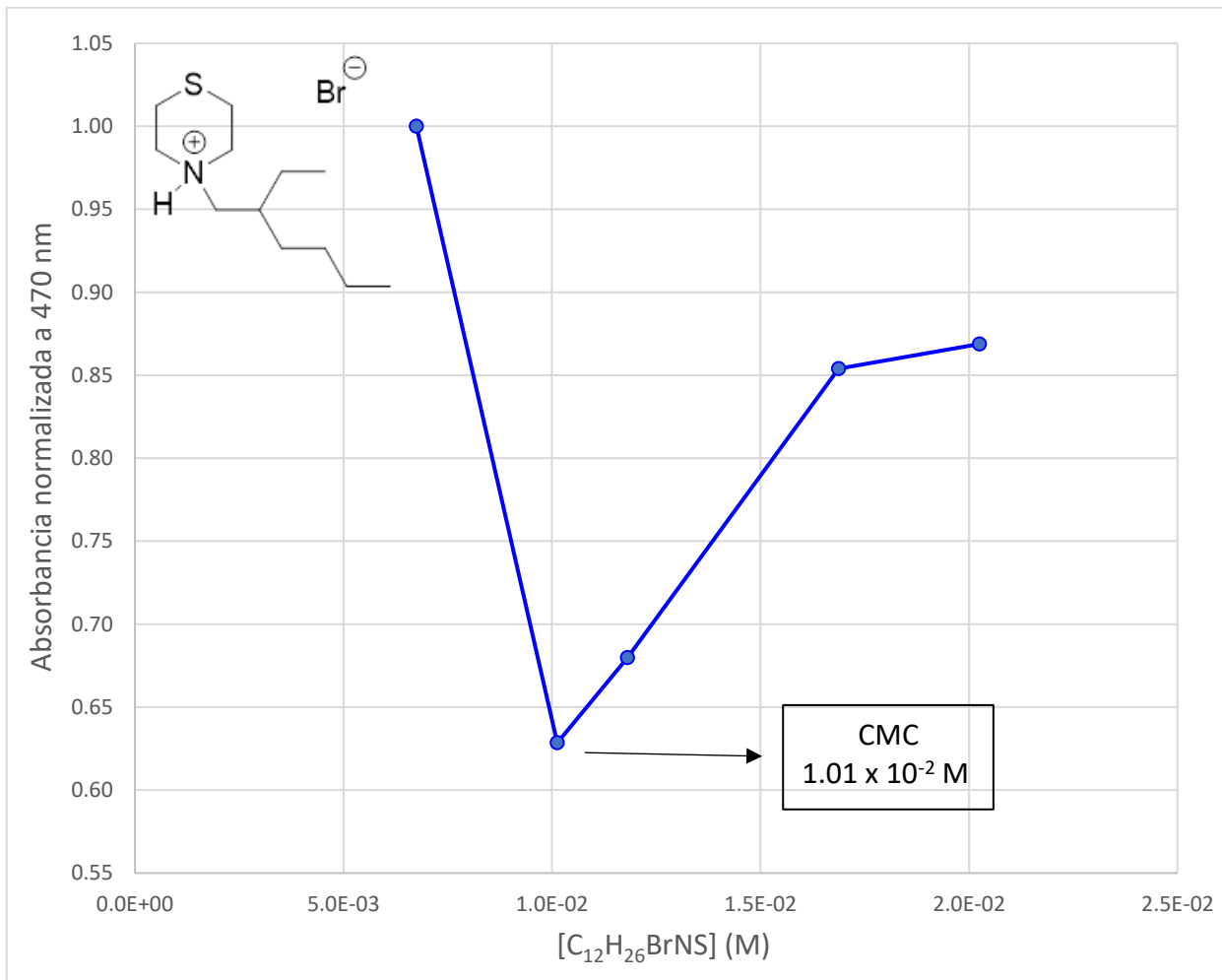


Gráfica 3. Determinación de la CMC del bromuro de 4-hexiltiomorfolin-4-io.

Absorbancia normalizada a 470 nm en función de la concentración de bromuro de 4-hexiltiomorfolin-4-io.

➤ **CMC de Bromuro de 4-(2-etilhexil)tiomorfolin-4-io (15)**

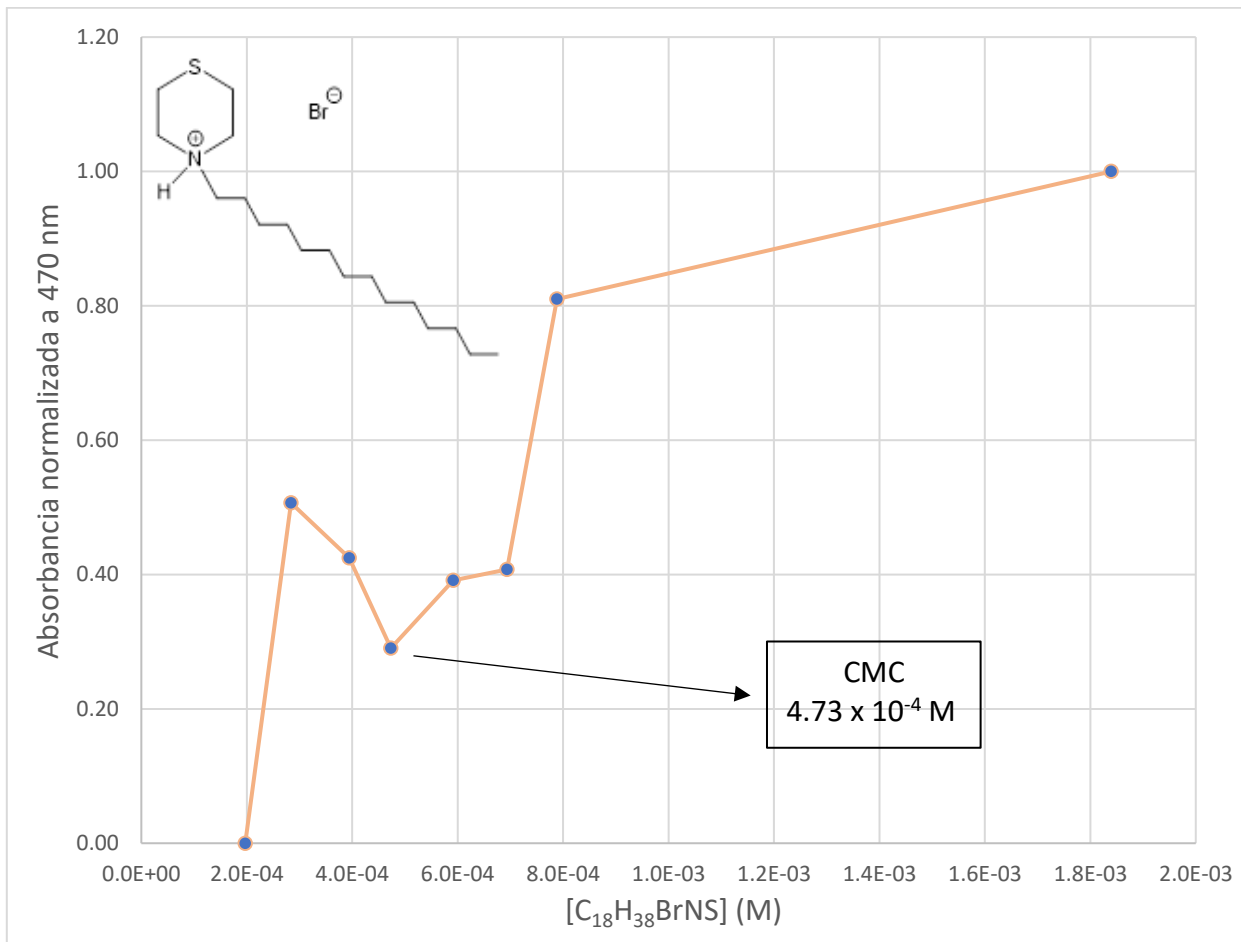
En la gráfica 4 se puede observar el cambio de pendiente y el punto de intersección entre ambas líneas, la que decrece al inicio y la que aumenta, por lo cual, el valor de la CMC para este compuesto es de 1.01×10^{-2} M, se logra ver que antes de este valor de concentración la absorbancia va disminuyendo y justo después de este valor comienza a incrementar a concentraciones más altas.



Gráfica 4. Determinación de la CMC del Bromuro de 4-(2-etilhexil)tiomorfolin-4-io. Absorbancia normalizada a 470 nm en función de la concentración de Bromuro de 4-(2-etilhexil)tiomorfolin-4-io.

➤ **CMC de Bromuro de 4-tetradeciltiomorfolin-4-io (16)**

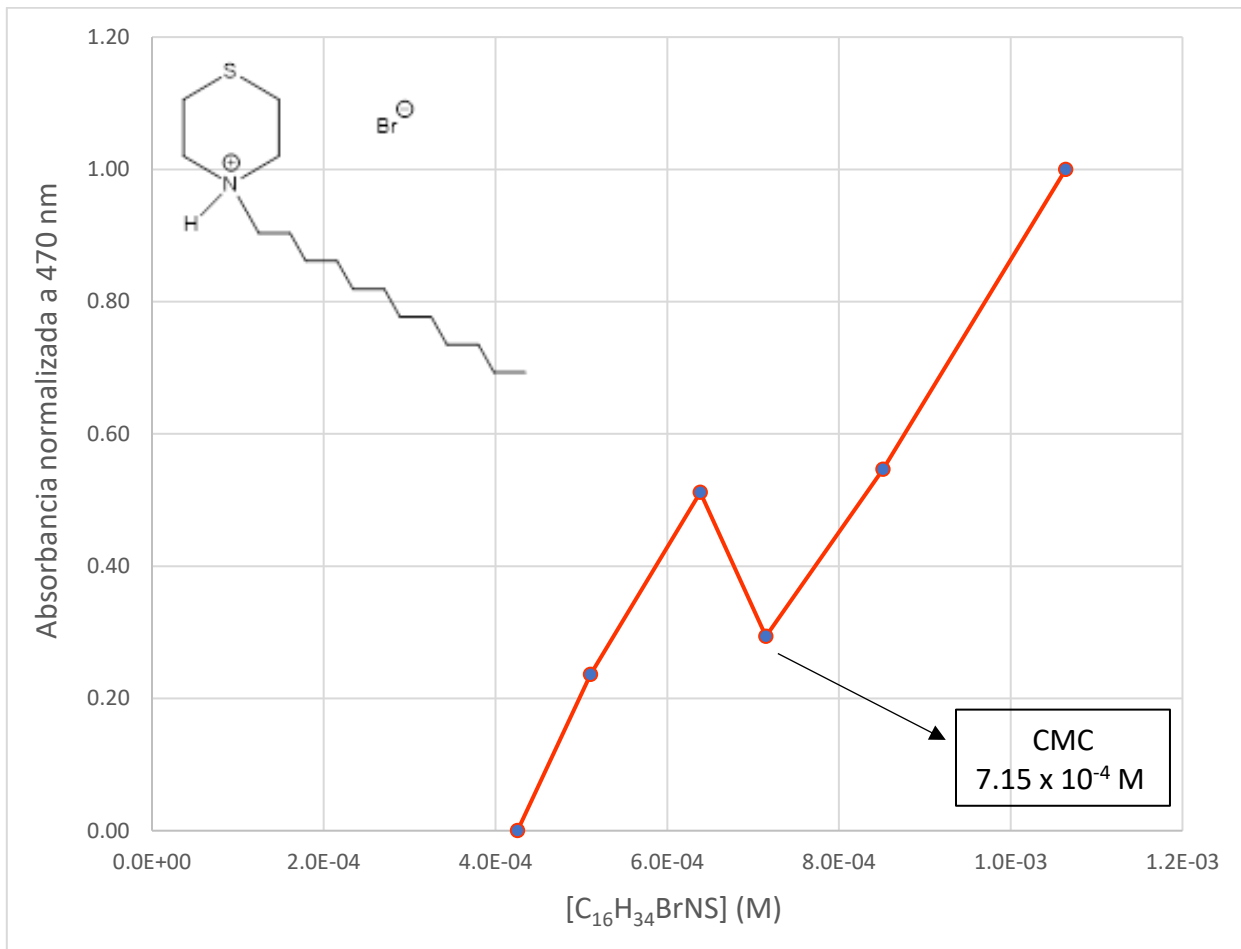
En la gráfica 5 se observa la intersección entre las dos líneas, entonces la CMC para este compuesto es de 4.73×10^{-4} M, justo antes de este punto se observa cómo va disminuyendo la absorbancia de una concentración a otra y después de ese punto se ve como aumenta la absorbancia cuando la concentración de producto aumenta y se mantiene aumentando.



Gráfica 5. Determinación de la CMC del bromuro de 4-tetradeciltiomorfolin-4-io. Absorbancia normalizada a 470 nm en función de la concentración de bromuro de 4-tetradeciltiomorfolin-4-io.

➤ **CMC de Bromuro de 4-dodeciltiomorfolin-4-io (17)**

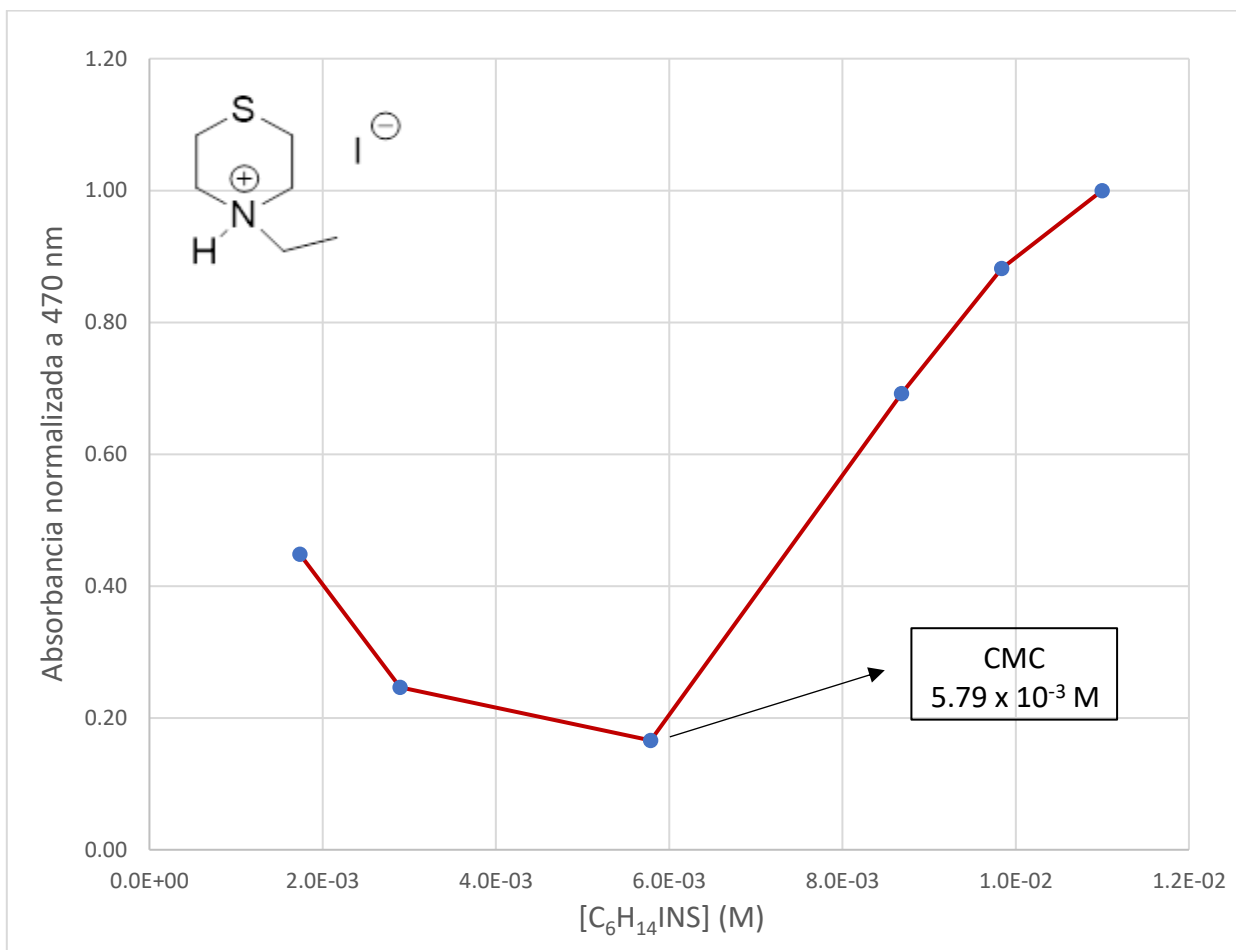
En la gráfica 6 se observa la intersección entre las dos líneas, por lo que la CMC de este compuesto es de 7.15×10^{-4} M además de que a partir de esa concentración la absorbancia empieza a aumentar conforme la concentración de compuesto aumenta y se mantiene aumentando. A concentraciones más altas aproximadamente de 10^{-2} M, la disolución empieza a precipitar.



Gráfica 6. Determinación de la CMC del bromuro de 4-dodeciltiomorfolin-4-io.
Absorbancia normalizada a 470 nm en función de la concentración de bromuro de 4-dodeciltiomorfolin-4-io.

➤ **CMC de Yoduro de 4-etiltiomorfolin-4-io (18)**

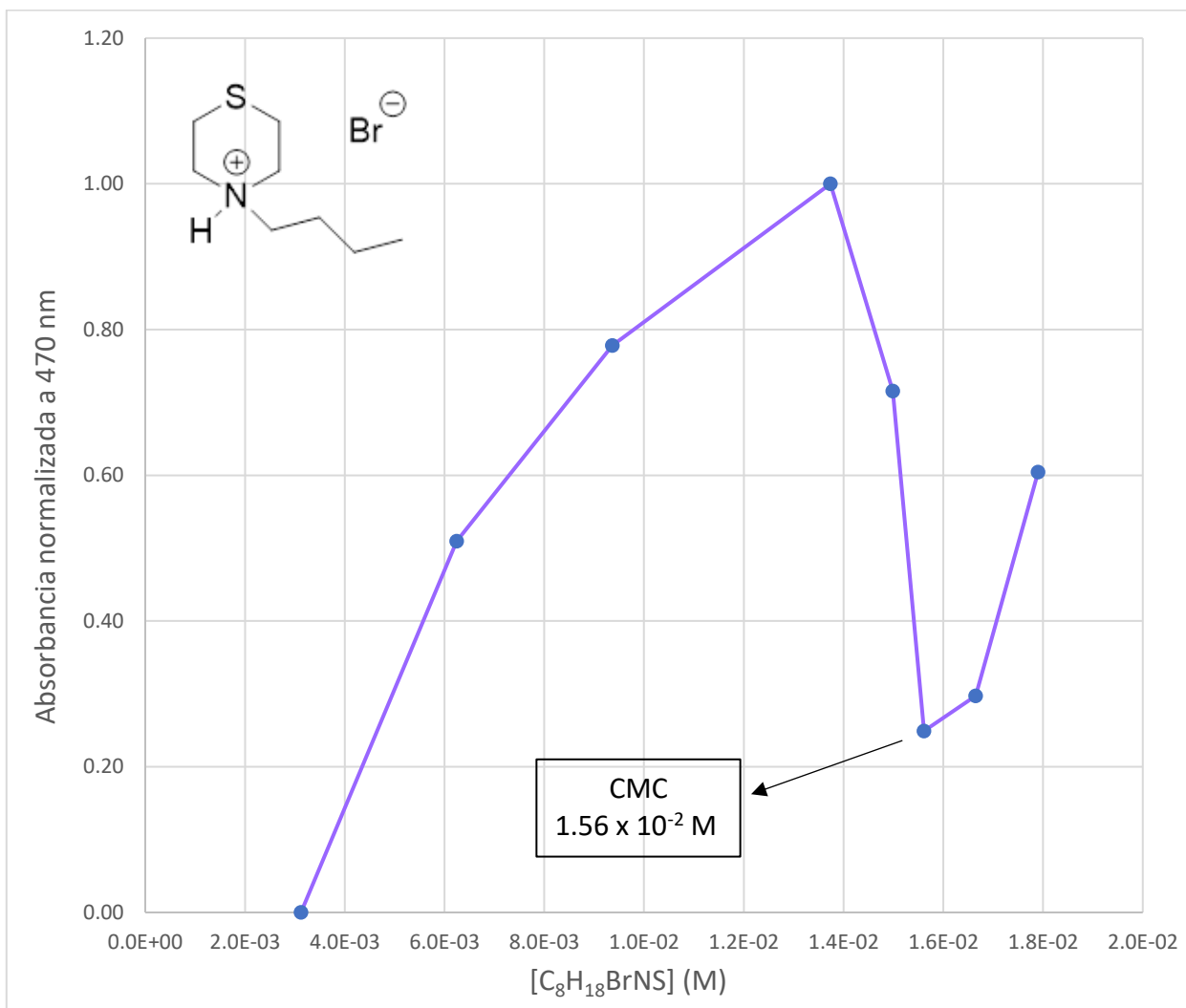
De acuerdo con la gráfica 7 el valor de CMC del compuesto es de 5.79×10^{-3} M porque en ese punto se interceptan las líneas y la absorbancia empieza a aumentar cuando la concentración de compuesto aumenta, sin presentar un deceso conforme sigue aumentando la concentración.



Gráfica 7. Determinación de la CMC del yoduro de 4-etiltiomorfolin-4-io.
Absorbancia a 470 nm en función de la concentración de yoduro de 4-etiltiomorfolin-4-io.

➤ **CMC de Bromuro de 4-butiltiomorfolin-4-io (19)**

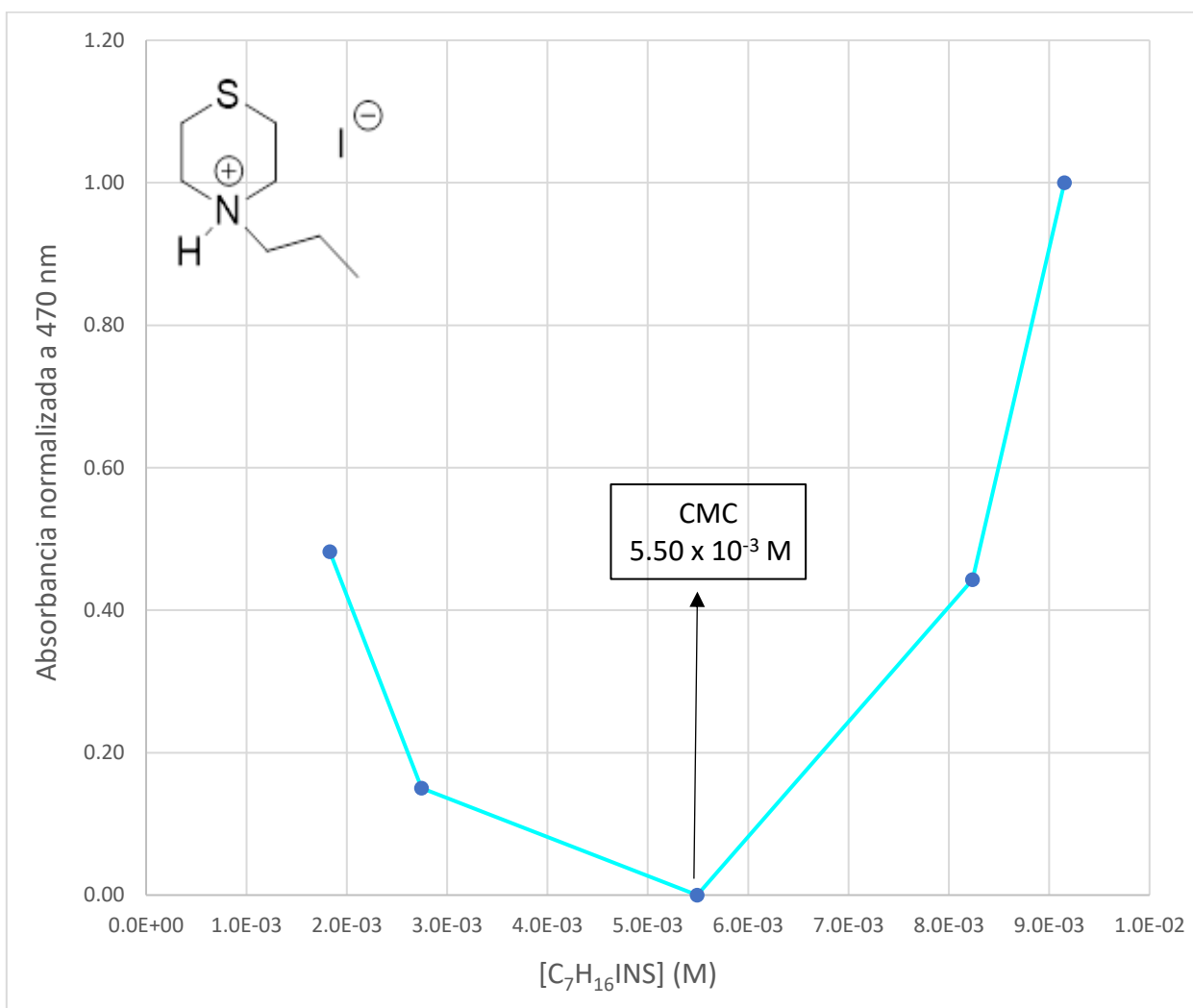
En la gráfica 8 se observa un comportamiento en donde primero aumentan la absorbancia y la concentración, después disminuye la absorbancia a una concentración mayor y justo después la absorbancia vuelve a aumentar, por lo que ahí se determina que el valor de CMC para este compuesto es de 1.56×10^{-2} M.



Gráfica 8. Determinación de la CMC del bromuro de 4-butiltiomorfolin-4-io.
Absorbancia normalizada a 470 nm en función de la concentración de
bromuro de 4-butiltiomorfolin-4-io.

➤ **CMC de Yoduro de 4-propiltiomorfolin-4-io (20)**

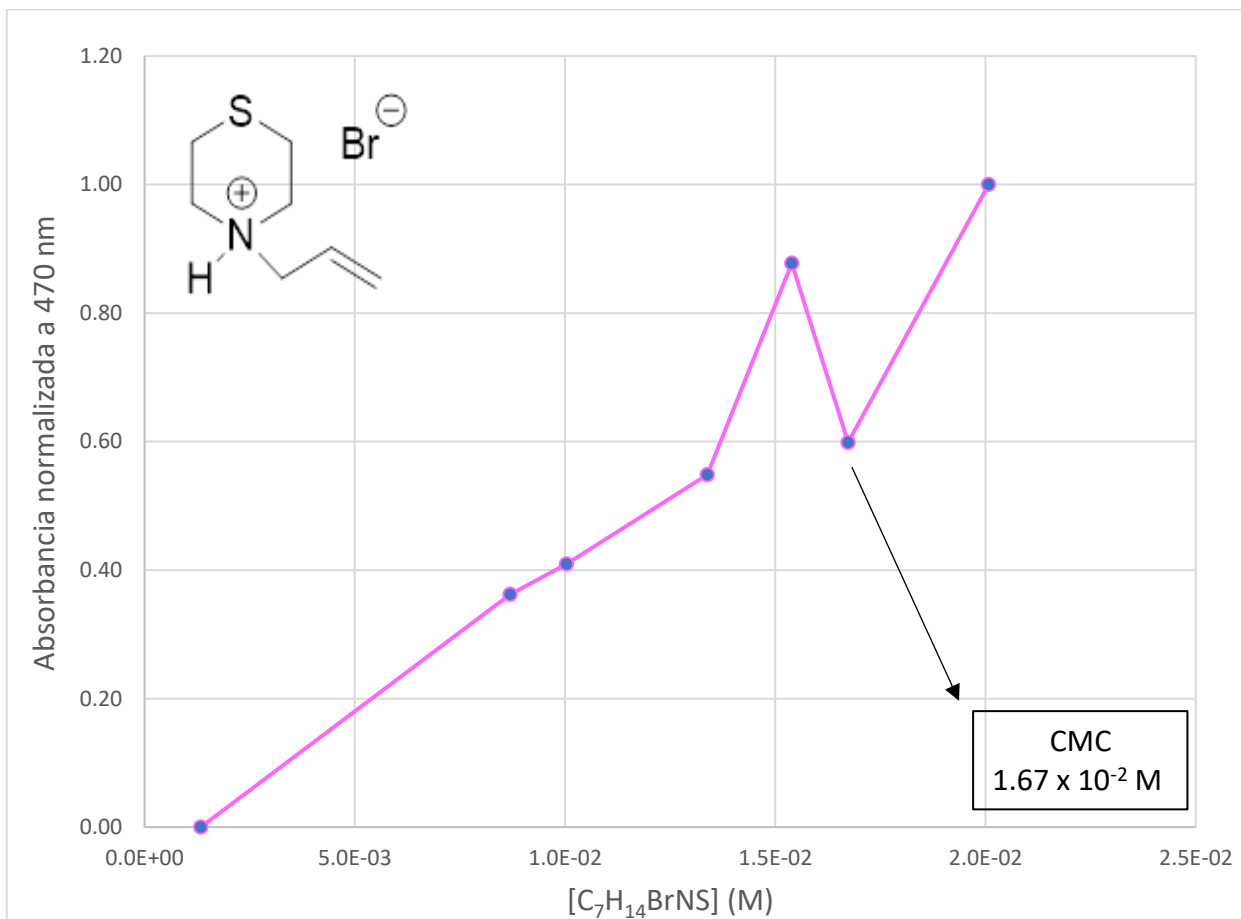
En la gráfica 9 se puede apreciar muy bien la intersección entre las dos líneas y se ve como a partir de la intersección la absorbancia empieza a aumentar cuando la concentración de compuesto aumenta. El valor de CMC para este compuesto es de 5.50×10^{-3} M.



**Gráfica 9. Determinación de la CMC del Yoduro de 4-propiltiomorfolin-4-io.
Absorbancia normalizada a 470 nm en función de la concentración de
Yoduro de 4-propiltiomorfolin-4-io.**

➤ **CMC de Bromuro de 4-aliltiomorfolin-4-io (21)**

En la gráfica 10 se puede apreciar muy bien la intersección entre las dos líneas y a partir del punto de intersección la absorbancia empieza a aumentar, sin presentar un deceso de nuevo. El valor de CMC para este compuesto es de 1.67×10^{-2} M.



Gráfica 10. Determinación de la CMC del Bromuro de 4-aliltiomorfolin-4-io. Absorbancia a 470 nm en función de la concentración de Bromuro de 4-aliltiomorfolin-4-io.

Una vez obtenidas todas las CMC de los compuestos sintetizados se pueden notar algunas tendencias, las cuales dependen del tamaño de la cadena alquílica, del contraión y de las ramificaciones o dobles enlaces presentes en el LI.

A continuación, se muestra la tabla 1 en la que se resumen las CMC obtenidas, agrupando los compuestos de acuerdo con el contraión, el tipo y el largo de la cadena alquílica.

Tabla 1. Resumen del tipo de compuestos y el valor de su CMC.

LI con cadena alquílica lineal y Br^- como contraión	No. de compuesto	Fórmula	CMC
	19	$C_8H_{18}BrNS$	$1.56 \times 10^{-2} M$
	14	$C_{10}H_{22}BrNS$	$1.40 \times 10^{-2} M$
	17	$C_{16}H_{34}BrNS$	$7.15 \times 10^{-4} M$
	16	$C_{18}H_{38}BrNS$	$4.73 \times 10^{-4} M$
LI con ramificación en la cadena alquílica y Br^- como contraión	15	$C_{12}H_{26}BrNS$	$1.01 \times 10^{-2} M$
LI con doble enlace en la cadena alquílica y Br^- como contraión	21	$C_7H_{14}BrNS$	$1.67 \times 10^{-2} M$
LI con cadena alquílica lineal y I^- como contraión	18	$C_6H_{14}INS$	$5.79 \times 10^{-3} M$
	20	$C_7H_{16}INS$	$5.50 \times 10^{-3} M$

Se puede observar que la CMC disminuye cuando el número de átomos de carbono aumenta en la cadena alquílica lineal, esto se observa en los compuestos 19, 14, 17 y 16, y en los compuestos 18 y 20, donde al aumentar el número de átomos de carbono de la cadena alquílica disminuye la CMC.

Al agregar un doble enlace en la cadena alquílica la CMC aumenta, esto se puede apreciar en el compuesto 21 en donde la CMC es mayor que la del compuesto 19, así mismo, la CMC disminuye si se tiene un anión más grande, en este caso el anión yoduro es más grande que el anión bromuro, por lo que la CMC del compuesto 20 es menor a la del compuesto 21, ambos tienen el mismo número de carbonos y se pueden comparar por ser similares a pesar de tener distinto contraión, ya que el compuesto 21 tiene como contraión al bromuro y el compuesto 20 al yoduro, lo que hace que la CMC del compuesto 21 sea mayor a la del compuesto 20, sin olvidar que el compuesto 21 también presenta un doble enlace lo que hace que la CMC sea aún mayor.

La ramificación del grupo hidrofílico (cadena alquílica) también es un factor importante, ya que, la CMC aumenta notablemente con la ramificación, esto sigue la misma tendencia que la solubilidad en agua de los hidrocarburos con su ramificación, ya que también aumenta, y se debe a que tienen menos contacto con la fase acuosa.

6. CONCLUSIONES

- Se lograron sintetizar los ocho líquidos iónicos objetivo, obteniendo rendimientos que van de 45.8% a 93.9%.
- El calentamiento convencional resultó ser una mejor vía de síntesis para obtener mejores rendimientos, sin embargo, en algunas reacciones conviene más utilizar el calentamiento en microondas ya que se reduce drásticamente el tiempo de reacción de 24 horas a 1 hora y se obtienen rendimientos similares a los del calentamiento convencional.
- Espectroscopia UV-Visible resultó ser un método útil para la determinación de la CMC de los líquidos iónicos que se sintetizaron.
- La CMC disminuye cuando se aumenta el número de átomos de carbono en la cadena alquílica, así como también disminuye si se tiene un mayor tamaño de contraión.
- La CMC aumenta al agregar grupos polares, ramificaciones en la cadena alquílica y dobles enlaces.

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1 Reactivos y equipos

Los reactivos utilizados se adquirieron en Sigma-Aldrich sin purificación adicional. Tiomorfolina (98%), 1-bromohexano (98%), 1-bromo-2-etilhexano (95%), 1-bromotetradecano (97%), 1-bromododecano (97%), Yodoetano (99%), 1-bromobutano (99%), 1-yodopropano (99%), bromuro de alilo (99%), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) (98%). Los disolventes fueron adquiridos de la compañía J. T. Baker.

La determinación de los R_f se llevó a cabo en placas de aluminio cubiertas de sílice gel con adsorbente ALUGRAM® SIL G/UV254 de MACHEREY-NAGEL como fase estacionaria y como eluyente se utilizó mezcla diclorometano/metanol 95:5. Las placas fueron reveladas con una cámara de yodo.

Los puntos de fusión de los compuestos finales purificados se determinaron utilizando un equipo marca Barnstead Electrothermal modelo 9300.

Los espectros de absorción se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro de doble haz Thermo Scientific Evolution 220. La síntesis de los compuestos por medio de microondas se llevó a cabo en un Microondas CEM Discover SP.

Los espectros de infrarrojo se adquirieron utilizando un equipo Agilent modelo Cary Spectrum 600 series FT-IR y las unidades se expresan en cm^{-1} .

Los estudios de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C fueron realizados en un espectrómetro marca JEOL de 600 MHz. Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear, modelo Spinsolve 80 MHz, marca Magritek. Como disolvente se utilizaron CDCl_3 y D_2O . Los desplazamientos químicos (δ) se reportan en partes por millón (ppm), las constantes de acoplamiento (J) se encuentran expresadas en Hertz (Hz). La terminología utilizada para indicar la multiplicidad de las señales de los espectros RMN ^1H fue la siguiente:

s, singulete

q, cuádruplete

d, doblete

m, múltiplete

t, triplete

7.2 Síntesis de líquidos iónicos

Se emplearon dos tipos de metodologías para poder realizar la síntesis de las moléculas objetivo, las cuales se describen a continuación.

- Calentamiento convencional:

En un matraz bola de 10.0 mL se adicionó una barra de agitación magnética, la materia prima, 2.0 mL de disolvente (etanol y en algunos casos acetonitrilo) y una vez añadido todo, se calentó a reflujo por 24 h. La reacción se monitoreó con ayuda de una cromatografía en capa fina (CH_2Cl_2 : MeOH 95:5), al término de la reacción se evaporó el disolvente al vacío. Al sólido obtenido se le realizaron lavados y se filtró al vacío, se pesó y se obtuvo el rendimiento. Los productos obtenidos se caracterizaron mediante técnicas de IR, RMN – ^1H y RMN – ^{13}C , así como también se les determinó su punto de fusión y su CMC.

- Calentamiento en microondas:

En un matraz bola de 10.0 mL se adicionó una barra de agitación magnética, la materia prima, 2.0 mL de disolvente (etanol y en algunos casos acetonitrilo) y una vez añadido todo, se calentó en un microondas CEM Discover SP, a una temperatura de 90 °C y una potencia de 30 W durante un ciclo de 1 h. La reacción se monitoreó mediante una cromatografía en capa fina (CH_2Cl_2 : MeOH 95:5), al término de la reacción se evaporó el disolvente al vacío. Al sólido obtenido se le realizaron lavados y se filtró al vacío, se pesó y se obtuvo el rendimiento. Los productos obtenidos se caracterizaron mediante técnicas de IR, RMN – ^1H y RMN – ^{13}C , así como también se les determinó su punto de fusión y CMC.

Caracterización espectroscópica de los líquidos iónicos:

- **Bromuro de 4-hexiltiomorfolin-4-io (14)**

Calentamiento convencional:

En un matraz bola de 10.0 mL se adicionó una barra de agitación magnética, 1 equivalente de tiomorfolina (0.10 mL, 0.97 mmol), 2.0 mL de etanol y 1.1 equivalentes de 1-bromohexano (0.15 mL, 1.07 mmol), posteriormente, la mezcla

de reacción se calentó a reflujo por 24 h. La reacción se monitoreó con ayuda de una cromatografía en capa fina (CH_2Cl_2 : MeOH 95:5), al término de la reacción se evaporó el disolvente al vacío. El sólido obtenido se lavó con hexano, se filtró al vacío y se pesó.

Calentamiento en microondas:

En un matraz bola de 10.0 mL se adicionó una barra de agitación magnética, 1 equivalente de tiomorfolina (0.10 mL, 0.97 mmol), 2.0 mL de etanol y 1.1 equivalentes de 1-bromohexano (0.15 mL, 1.07 mmol), posteriormente, la mezcla de reacción se calentó en un microondas CEM Discover SP, a una temperatura de 90 °C y una potencia de 30 W durante un ciclo de 1 h. La reacción se monitoreó mediante una cromatografía en capa fina (CH_2Cl_2 : MeOH 95:5), al término de la reacción se evaporó el disolvente al vacío. El sólido obtenido se lavó con hexano, se filtró al vacío y se pesó.

Se obtuvo un sólido color blanco con punto de fusión de 118.6-121.3 °C y un rendimiento de 83.7%.

Identificación:

IR (cm^{-1}): 2956, 2930, 2852, 2653, 2549, 1480, 1444, 1409, 1369, 726, 673.

RMN – ^1H : (80 MHz, CDCl_3): δ : 3.39 (m, 4H), 3.08 (m, 6H), 1.85 (m, 2H), 1.28 (m, 6H), 0.83 (t, 3H).

RMN – ^{13}C : (20 MHz, CDCl_3): δ : 58.68, 54.11, 31.24, 26.63, 24.81, 23.13, 22.57, 14.07.

- **Bromuro de 4-(2-etilhexil)tiomorfolin-4-io (15)**

Calentamiento convencional:

En un matraz bola de 10.0 mL se adicionó una barra de agitación magnética, 1 equivalente de tiomorfolina (0.10 mL, 0.97 mmol), 2.0 mL de acetonitrilo y 1.1 equivalentes de 1-bromo-2-etilhexano (0.20 mL, 1.07 mmol), posteriormente, la mezcla de reacción se calentó a reflujo por 24 h. La reacción se monitoreó con ayuda de una cromatografía en capa fina (CH_2Cl_2 : MeOH 95:5), al término de la

reacción se evaporó el disolvente al vacío. El sólido obtenido se recrystalizó con diclorometano, se lavó con hexano, se filtró al vacío y se pesó.

Se obtuvo un sólido color café claro con punto de fusión de 109.2-111.7 °C y un rendimiento de 64.8%.

Identificación:

IR (cm⁻¹): 2953, 2923, 2855, 2691, 2570, 1464, 1456, 1411, 1379, 668.

RMN – ¹H: (80 MHz, CDCl₃): δ: 11.05 (s, 1H), 3.78 (m, 4H), 2.95 (m, 6H), 1.89 (m, 1H), 1.33 (m, 8H), 0.87 (m, 6H).

RMN – ¹³C: (20 MHz, CDCl₃): δ: 62.73, 55.00, 54.49, 34.10, 31.41, 28.32, 24.88, 24.23, 22.76, 14.02, 10.34.

- **Bromuro de 4-tetradeciltiomorfolin-4-io (16)**

Calentamiento convencional:

En un matraz bola de 10.0 mL se adicionó una barra de agitación magnética, 1 equivalente de tiomorfolina (0.1 mL, 0.97 mmol), 2.0 mL de etanol y 1.1 equivalentes de 1-bromotetradecano (0.30 mL, 1.07 mmol), posteriormente, la mezcla de reacción se calentó a reflujo por 24 h. La reacción se monitoreó con ayuda de una cromatografía en capa fina (CH₂Cl₂: MeOH 95:5), al término de la reacción se evaporó el disolvente al vacío. El sólido obtenido se lavó con hexano, se filtró al vacío y se pesó.

Calentamiento en microondas:

En un matraz bola de 10.0 mL se adicionó una barra de agitación magnética, 1 equivalente de tiomorfolina (0.1 mL, 0.97 mmol), 2.0 mL de etanol y 1.1 equivalentes de 1-bromotetradecano (0.30 mL, 1.07 mmol), posteriormente, la mezcla de reacción se calentó en un microondas CEM Discover SP, a una temperatura de 90 °C y una potencia de 30 W durante un ciclo de 1 h. La reacción se monitoreó mediante una cromatografía en capa fina (CH₂Cl₂: MeOH 95:5), al término de la reacción se evaporó el disolvente al vacío. El sólido obtenido se lavó con hexano, se filtró al vacío y se pesó.

Se obtuvo un sólido color blanco con punto de fusión de 134.7-139.2 °C y un rendimiento de 67.9%.

Identificación:

IR (cm⁻¹): 2955, 2916, 2651, 2577, 1471, 1463, 1445, 1409, 1376, 725, 718.

RMN – ¹H: (600 MHz, CDCl₃): δ: 3.75 (m, 4H), 3.00 (m, 4H), 2.66 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.22 (m, 22H), 0.84 (t, 3H).

RMN – ¹³C: (150.9 MHz, CDCl₃): δ: 58.51, 53.96, 31.96, 29.70, 29.68, 29.61, 29.51, 29.41, 29.39, 29.05, 26.87, 24.68, 23.07, 22.73, 14.17.

- **Bromuro de 4-dodeciltiomorfolin-4-io (17)**

Calentamiento convencional:

En un matraz bola de 10.0 mL se adicionó una barra de agitación magnética, 1 equivalente de tiomorfolina (0.10 mL, 0.97 mmol), 2.0 mL de etanol y 1.1 equivalentes de 1-bromododecano (0.30 mL, 1.07 mmol), posteriormente, la mezcla de reacción se calentó a reflujo por 24 h. La reacción se monitoreó con ayuda de una cromatografía en capa fina (CH₂Cl₂: MeOH 95:5), al término de la reacción se evaporó el disolvente al vacío. El sólido obtenido se lavó con hexano, se filtró al vacío y se pesó.

Calentamiento en microondas:

En un matraz bola de 10.0 mL se adicionó una barra de agitación magnética, 1 equivalente de tiomorfolina (0.10 mL, 0.97 mmol), 2.0 mL de etanol y 1.1 equivalentes de 1-bromododecano (0.30 mL, 1.07 mmol), posteriormente, la mezcla de reacción se calentó en un microondas CEM Discover SP, a una temperatura de 90 °C y una potencia de 30 W durante un ciclo de 1 h. La reacción se monitoreó mediante una cromatografía en capa fina (CH₂Cl₂: MeOH 95:5), al término de la reacción se evaporó el disolvente al vacío. El sólido obtenido se lavó con hexano, se filtró al vacío y se pesó.

Se obtuvo un sólido color blanco con punto de fusión de 124.0-127.3 °C y un rendimiento de 93.9%.

Identificación:

IR (cm⁻¹): 2970, 2956, 2917, 2850, 2639, 2562, 2359, 1481, 1471, 1463, 1409, 1377, 725, 718.

RMN – ¹H: (80 MHz, CDCl₃): δ: 3.65 (m, 4H), 3.01 (m, 6H), 1.85 (m, 2H), 1.20 (m, 18H), 0.83 (t, 3H).

RMN – ¹³C: (150.9 MHz, CDCl₃): δ: 58.48, 53.95, 31.91, 29.59, 29.48, 29.38, 29.33, 29.03, 26.84, 24.67, 23.07, 22.69, 14.13.

- **Yoduro de 4-etiltiomorfolin-4-io (18)**

Calentamiento convencional:

En un matraz bola de 10.0 mL se adicionó una barra de agitación magnética, 1 equivalente de tiomorfolina (0.10 mL, 0.97 mmol), 2.0 mL de etanol y 1.1 equivalentes de yodoetano (0.10 mL, 1.07 mmol), posteriormente, la mezcla de reacción se calentó a reflujo por 24 h. La reacción se monitoreó con ayuda de una cromatografía en capa fina (CH₂Cl₂: MeOH 95:5), al término de la reacción se evaporó el disolvente al vacío. El sólido obtenido se lavó con hexano, se filtró al vacío y se pesó.

Calentamiento en microondas:

En un matraz bola de 10.0 mL se adicionó una barra de agitación magnética, 1 equivalente de tiomorfolina (0.10 mL, 0.97 mmol), 2.0 mL de etanol y 1.1 equivalentes de yodoetano (0.10 mL, 1.07 mmol), posteriormente, la mezcla de reacción se calentó en un microondas CEM Discover SP, a una temperatura de 90 °C y una potencia de 30 W durante un ciclo de 1 h. La reacción se monitoreó mediante una cromatografía en capa fina (CH₂Cl₂: MeOH 95:5), al término de la reacción se evaporó el disolvente al vacío. El sólido obtenido se lavó con hexano, se filtró al vacío y se pesó.

Se obtuvo un sólido color café oscuro con punto de fusión de 93.2-96.5 °C y un rendimiento de 45.8%.

Identificación:

IR (cm⁻¹): 2960, 2910, 2706, 2685, 1438, 1400, 1390, 668.

RMN – ^1H : (600 MHz, CDCl_3): δ : 10.44 (s, 1H), 3.86 (m, 2H), 3.75 (m, 2H), 3.22 (m, 2H), 3.10 (m, 2H), 2.74 (m, 2H), 1.53 (t, 3H)

RMN – ^{13}C : (150.9 MHz, CDCl_3): δ : 53.60, 53.52, 24.50, 8.93.

- **Bromuro de 4-butiltiomorfolin-4-io (19)**

Calentamiento convencional:

En un matraz bola de 10.0 mL se adicionó una barra de agitación magnética, 1 equivalente de tiomorfolina (0.10 mL, 0.97 mmol), 2.0 mL de acetonitrilo y 1.1 equivalentes de 1-bromobutano (0.10 mL, 1.07 mmol), posteriormente, la mezcla de reacción se calentó a reflujo por 24 h. La reacción se monitoreó con ayuda de una cromatografía en capa fina (CH_2Cl_2 : MeOH 95:5), al término de la reacción se evaporó el disolvente al vacío. El sólido obtenido se lavó con hexano, se filtró al vacío y se pesó.

Se obtuvo un sólido color café claro con punto de fusión de 107.5-109.3 °C y un rendimiento de 76.0%.

Identificación:

IR (cm^{-1}): 2980, 2930, 2889, 2639, 2548, 2359, 1481, 1444, 1410, 1373, 735, 673.

RMN – ^1H : (600 MHz, CDCl_3): δ : 11.30 (s, 1H), 3.73 (m, 4H), 3.02 (m, 4H), 2.66 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 1.36 (m, 2H), 0.93 (t, 3H)

RMN – ^{13}C : (150.9 MHz, CDCl_3): δ : 58.34, 54.03, 25.03, 24.71, 20.22, 13.60.

- **Yoduro de 4-propiltiomorfolin-4-io (20)**

Calentamiento convencional:

En un matraz bola de 10.0 mL se adicionó una barra de agitación magnética, 1 equivalente de tiomorfolina (0.10 mL, 0.97 mmol), 2.0 mL de etanol y 1.1 equivalentes de 1-yodopropano (0.10 mL, 1.07 mmol), posteriormente, la mezcla de reacción se calentó a reflujo por 24 h. La reacción se monitoreó con ayuda de una cromatografía en capa fina (CH_2Cl_2 : MeOH 95:5), al término de la reacción se evaporó el disolvente al vacío. El sólido obtenido se lavó con hexano, se filtró al vacío y se pesó.

Se obtuvo un sólido color café con punto de fusión de 107.5-109.3 °C y un rendimiento de 84.7%.

Identificación:

IR (cm⁻¹): 2971, 2906, 2709, 1473, 1440, 1409, 1374, 757, 670.

RMN – ¹H: (600 MHz, CDCl₃): δ: 10.34 (s, 1H), 3.87 (m, 2H), 3.76 (m, 2H), 3.12 (m, 2H), 3.05 (m, 12H), 2.73 (m, 2H), 1.97 (m, 2H), 1.01 (t, 3H).

RMN – ¹³C: (150.9 MHz, CDCl₃): δ: 59.89, 54.02, 24.45, 16.85, 11.28.

- **Bromuro de 4-aliltiomorfolin-4-io (21)**

Calentamiento convencional:

En un matraz bola de 10.0 mL se adicionó una barra de agitación magnética, 1 equivalente de tiomorfolina (0.10 mL, 0.97 mmol), 2.0 mL de acetonitrilo y 1.1 equivalentes de bromuro de alilo (0.10 mL, 1.07 mmol), posteriormente, la mezcla de reacción se calentó a reflujo por 24 h. La reacción se monitoreó con ayuda de una cromatografía en capa fina (CH₂Cl₂: MeOH 95:5), al término de la reacción se evaporó el disolvente al vacío. El sólido obtenido se lavó con acetona y después con hexano, se filtró al vacío y se pesó.

Calentamiento en microondas:

En un matraz bola de 10.0 mL se adicionó una barra de agitación magnética, 1 equivalente de tiomorfolina (0.10 mL, 0.97 mmol), 2.0 mL de etanol y 1.1 equivalentes de bromuro de alilo (0.10 mL, 1.07 mmol), posteriormente, la mezcla de reacción se calentó en un microondas CEM Discover SP, a una temperatura de 90 °C y una potencia de 30 W durante un ciclo de 1 h. La reacción se monitoreó mediante una cromatografía en capa fina (CH₂Cl₂: MeOH 95:5), al término de la reacción se evaporó el disolvente al vacío. El sólido obtenido se lavó con acetona y después con hexano, se filtró al vacío y se pesó.

Se obtuvo un sólido color café claro con punto de fusión de 192.7-194.1 °C y un rendimiento de 69.6%.

Identificación:

IR (cm^{-1}): 2975, 2919, 2646, 2550, 1445, 1417, 996, 904, 660.

RMN – ^1H : (600 MHz, D_2O): δ : 5.84 (m, 1H), 5.66 (m, 2H), 3.82 (m, 4H), 3.26 (m, 2H), 3.11 (m, 2H), 2.94 (m, 2H).

RMN – ^{13}C : (150.9 MHz, D_2O): δ : 127.20, 125.25, 59.88, 53.40, 24.73.

7.3 Determinación de la CMC de los líquidos iónicos

Para la determinación de la concentración micelar crítica de los líquidos iónicos sintetizados se utilizó el método de espectroscopia UV-Visible. ²⁰

La metodología fue la siguiente:

Primero se preparó una disolución de 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) (figura 9), un colorante orgánico que es insoluble en agua, por lo que se utilizó pentano para disolverlo. En un matraz aforado o volumétrico de 10.0 mL se agregaron 0.0040 g y se disolvió en el volumen necesario de pentano para aforar hasta 10.0 mL, teniendo así una concentración de 1.6×10^{-3} M para la disolución.

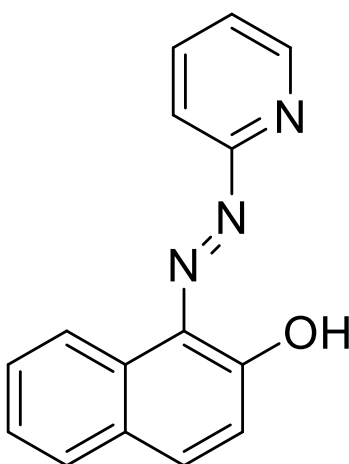


Figura 9. Estructura química de 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN).

Después se prepararon disoluciones madre de cada compuesto sintetizado con concentración de 10^{-3} M. De la solución madre se realizaron mínimo cinco disoluciones con concentraciones en el rango de 10^{-2} a 10^{-3} M, para esto se tomaron de 0.5 mL a 2.5 mL de la solución madre, se colocaron en matraces volumétricos de 10.0 mL y se diluyeron con agua hasta el volumen final.

En una celda de vidrio para UV se agregaron 10 gotas de la disolución de PAN en pentano y se agregó agua para medir el blanco. A continuación, en otra celda se agregaron 10 gotas de la disolución de PAN en pentano y un poco de la disolución menos concentrada del LI y se le midió la absorbancia en un rango de longitud de onda de 300 a 750 nm. El procedimiento se repitió con cada disolución hasta llegar a la más concentrada. La absorbancia de cada solución se midió utilizando el espectrofotómetro de doble haz Thermo Scientific Evolution 220.

Se tomaron los valores de absorbancia a una longitud de onda de 470 nm y se graficaron con las concentraciones de las disoluciones del compuesto, ya con la gráfica se determinaron las CMC, la medición de la absorbancia de la solución colorante-tensioactivo en función de la concentración de tensioactivo permitió determinar la CMC de cada compuesto. Para el caso de los compuestos 3 y 4 debido a que no son solubles en agua se necesitó utilizar una mezcla de agua/metanol 6:4 para poder disolverlos y determinarles su CMC, todo el procedimiento restante fue el mismo que el de los otros compuestos solubles en agua.

8. REFERENCIAS

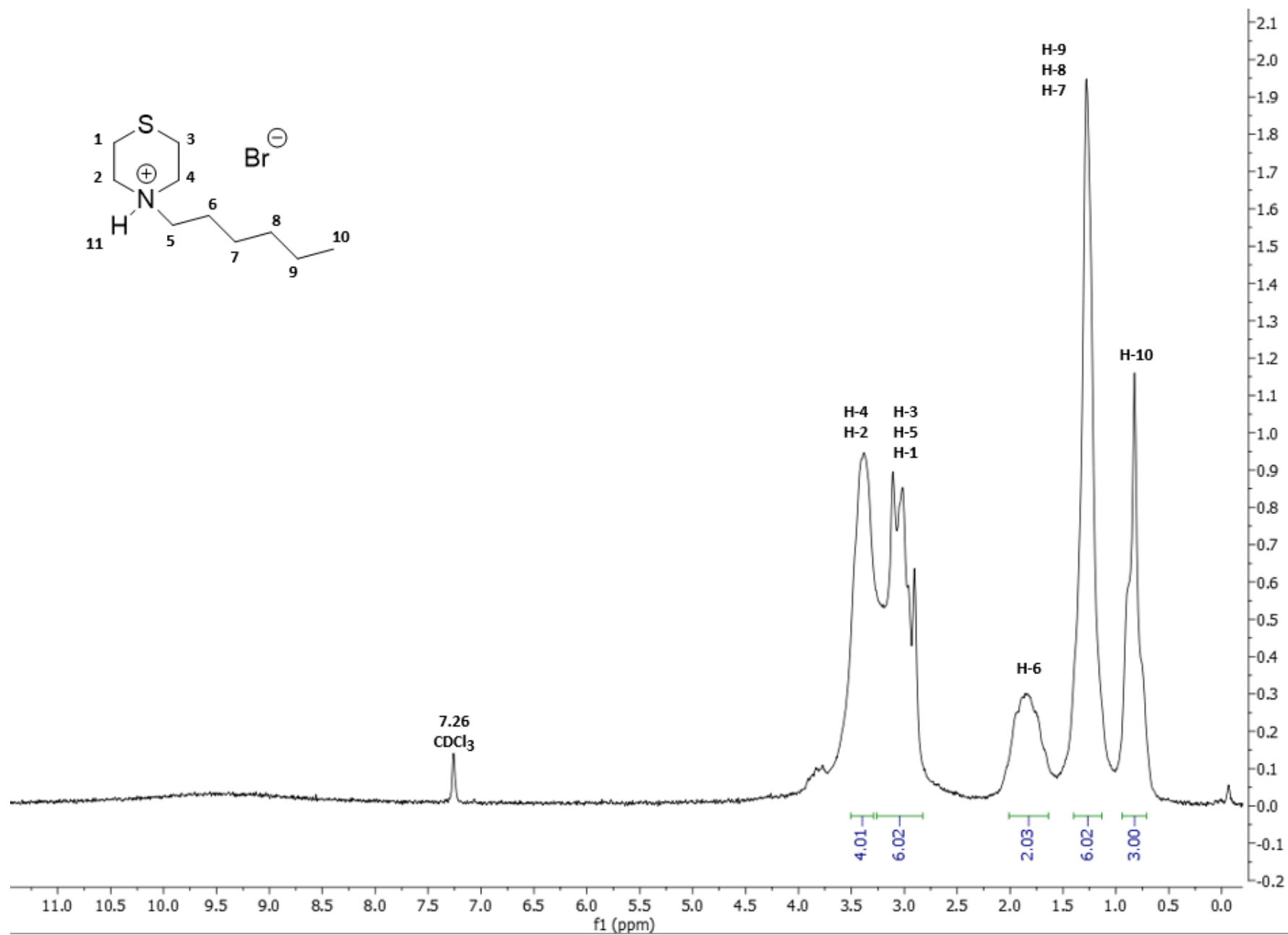
1. Lopes, C., Velho, P., & Macedo, E. (2023). *Predicting the ionicity of ionic liquids in binary mixtures based on solubility data*. *Fluid Phase Equilibria* 567 113717.
2. Wasserscheid, P., & Keim, W. (2000). *Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis*. *Angewandte Chemie*, 39(21), 3772–3789. [doi:10.1002/15213773\(20001103\)39:21<3772::aid-ange3772>3.0.co;2-5](https://doi.org/10.1002/15213773(20001103)39:21<3772::aid-ange3772>3.0.co;2-5)
3. Kuhn, B., Osmari, B. F., Heinen, T., Bonacorso, H., Zanatta, N., Nielsen, S., & Frizzo, C. (2020). *Dicationic imidazolium-based dicarboxylate ionic liquids: Thermophysical properties and solubility*. *Journal of Molecular Liquids*, 112983. [doi:10.1016/j.molliq.2020.112983](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112983)
4. Hough, W., Smiglak, M., Rodríguez, H., Swatloski, R., Spear, S., Daly, D., & Rogers, R. (2007). *The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients*. *New Journal of Chemistry*, 31(8), 1429. [doi:10.1039/b706677p](https://doi.org/10.1039/b706677p)
5. Hernández, F., de los Ríos, A., Licence, P., & Stephens, G. (2022). *Exploring ionic liquids based on pyrrolidinium and imidazolium cations with low toxicity towards Escherichia coli for designing sustainable bioprocesses*. *Journal of Biotechnology*, 360, 192–197. [doi:10.1016/j.jbiotec.2022.11.001](https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2022.11.001)
6. Martins, M., Frizzo, C., Moreira, D., Zanatta, N., & Bonacorso, H. (2008). *Ionic Liquids in Heterocyclic Synthesis*. *Chemical Reviews*, 108(6), 2015–2050. [doi:10.1021/cr078399y](https://doi.org/10.1021/cr078399y)
7. Egorova, K., & Ananikov, V. (2014). *Toxicity of Ionic Liquids: Eco(cyto)activity as Complicated, but Unavoidable Parameter for Task-Specific Optimization*. *ChemSusChem*, 7(2), 336–360. [doi:10.1002/cssc.201300459](https://doi.org/10.1002/cssc.201300459)
8. Fukumoto, K., Yoshizawa, M., & Ohno, H. (2005). *Room Temperature Ionic Liquids from 20 Natural Amino Acids*. *Journal of the American Chemical Society*, 127(8), 2398–2399. [doi:10.1021/ja043451i](https://doi.org/10.1021/ja043451i)
9. Romero, A., (2008). Líquidos iónicos a temperatura ambiente: Un nuevo medio para las reacciones químicas, *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat.*, volumen 102, No. 1, p. 79-90.

10. Shirota, H., Mandai, T., Fukazawa, H., & Kato, T. (2011). *Comparison between Dicationic and Monocationic Ionic Liquids: Liquid Density, Thermal Properties, Surface Tension, and Shear Viscosity*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(5), 2453–2459. [doi:10.1021/je2000183](https://doi.org/10.1021/je2000183)
11. Michalski J., Cezary O., Patrick M., Dorota N., & Tomasz C. (2023). *Defeat undefeatable: Ionic liquids as novel antimicrobial agents*. *Journal of Molecular Liquids* 369, 120782. [doi:10.1016/j.molliq.2022.120782](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120782)
12. Pernak, J., Feder, J., Cieniecka, A., Fischmeister, C., Griffin, S., & Rogers, R. (2007). *Synthesis and properties of chiral imidazolium ionic liquids with a (1R,2S,5R)-(-)-menthoxymethyl substituent*. *New J. Chem.*, 31(6), 879–892. <https://doi.org/doi:10.1039/b616215k>
13. Plechkova, N., & Seddon, K. (2008). *Applications of ionic liquids in the chemical industry*. *Chem. Soc. Rev.*, 37(1), 123–150. [doi:10.1039/b006677j](https://doi.org/10.1039/b006677j)
14. Pendleton, J., & Gilmore, B. (2015). *The antimicrobial potential of ionic liquids: A source of chemical diversity for infection and biofilm control*. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 46(2), 131–139. [doi:10.1016/j.ijantimicag.2015.02.016](https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2015.02.016)
15. Huseey C. (1998). *Room temperature haloaluminate ionic liquids. Novel solvents for transition metal solution chemistry*. *Pure & Appl. Chem*, 60(12), 1763–1772.
16. Wilkes, J., Levisky, J., Wilson, R., & Hussey, C. (1982). *Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis*. *Inorganic Chemistry*, 21(3), 1263–1264. [doi:10.1021/ic00133a078](https://doi.org/10.1021/ic00133a078)
17. Carlos, J., Rey, M., & Acosta, B. (2023). *Ionic liquids: physicochemical properties and potential application in upgrading of heavy crude oils*. *Revista ION*, 25(1), 61–87.
18. Davis, J., Gordon, C., Hilgers, C., & Wasserscheid, P. (2002). *Synthesis and Purification of Ionic Liquids*. *Ionic Liquids in Synthesis*, 7–40. [doi:10.1002/3527600701.ch2](https://doi.org/10.1002/3527600701.ch2)
19. Turchi, M., Karcz, A. y Andersson, M. (2022). *First-principles prediction of critical micellar concentrations for ionic and nonionic surfactants*. *Journal of Colloid and Interface Science* 606, 618–627. [doi:10.1016/j.jcis.2021.08.044](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.044)

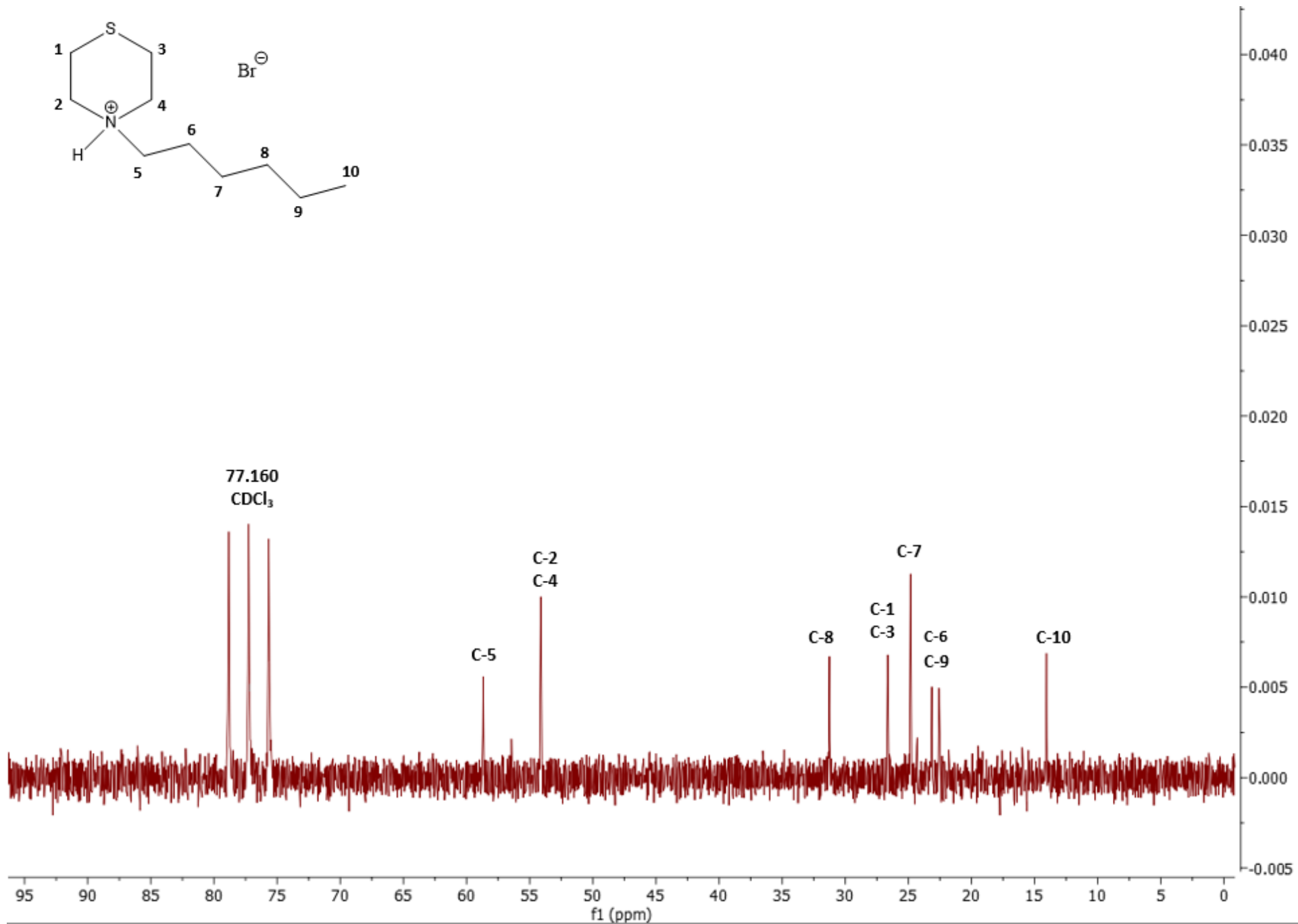
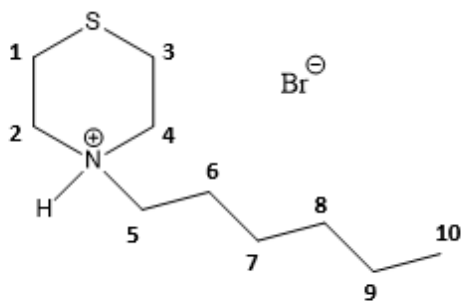
20. Nasiru, T., Avila, L., & Levine, M. (2011). *Determination of Critical Micelle Concentrations Using UV-Visible Spectroscopy*. J. High School Res., vol. 2, issue 1.
21. Tiwari, S., Mall, C., & Solanki, P. (2020). *CMC studies of CTAB, SLS & tween 80 by spectral and conductivity methodology to explore its potential in photogalvanic cell*. Surfaces and Interfaces, 18, 100427. [doi:10.1016/j.surfin.2019.100427](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100427)
22. Nemcova, I., & Nesmerak, K. (2006). *Determination of critical micelle concentration by electrochemical means*. Anal. Lett. 39, 1023–1040.
23. Iwatsuru, M., & Shimizu, K. (1988). *Measurement of the critical micelle concentration of nonionic surfactants by the first derivative absorption spectrum method*. Chem. Pharm. Bull. 36, 4055–4059.
24. Baquerizo, I., Holgado, J., Cabrerizo, M., Gallardo, V., & Ruiz, M. (2000). *Measurement of dynamic surface tension to determine critical micellar concentration in lipophilic silicone surfactants*. Il Farmaco 55, 583–589.
25. Nair, B., Mandal, A. (1991). *Cyclic voltammetric technique for the determination of the critical micelle concentration of surfactants, self-diffusion coefficient of micelle, and partition coefficient of an electrochemical probe*. J. Phys. Chem. 95, 9008–9013.
26. Patil, A., Patil, T. (2011). *Measurement of critical micelle concentration of technical grade non-ionic detergent in presence of chloramines-T using dye-solubilization technique*. Orient. J. Chem. 27, 753–756.
27. Rodríguez J., Meza E., Azevedo M. (2012). *Interfacial Properties Of Surfactant PDMS-PEG-MALEIC Anhydride-Fumaric Acid (PDMS-PEG-AM-AF) In Aqueous Solution*. Rev. Colomb. Quím., 2012, 41(1): 61-74.
28. Jiménez D., Medina S., & Gracida J. (2010). *Properties, Applications And Production Of Biosurfactants*. Rev. Int. Contam. Ambient. 26 (1) 65-84.
29. Malvia, A., Solanki, P. (2016). *Fotogalvánica: un dispositivo sostenible y prometedor para la conversión y el almacenamiento de energía solar*. Renew Sust Energ Rev 59, 662-691.

30. Zulauf, M., Fürstenberger, U., Grabo, M., Jäggi, P., Regenass, M., & Rosenbusch, J. P. (1989). *Critical micellar concentrations of detergents*. *Methods in Enzymology*, 528–538. [doi:10.1016/s0076-6879\(89\)72032-2](https://doi.org/10.1016/s0076-6879(89)72032-2)
31. Chandravanshi, S. & Upadhyay, S. (2012). *Natural dye-surfactant interactions: thermodynamic and surface parameters*. *Color. Technol.* 128, 300–305.
32. Shah, S., & Bhattarai, A. (2020). *Interfacial and Micellization Behavior of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) in Water and Methanol-Water Mixture at 298.15 to 323.15 K*. *Journal of Chemistry*, 2020, 1–13. [doi:10.1155/2020/4653092](https://doi.org/10.1155/2020/4653092)

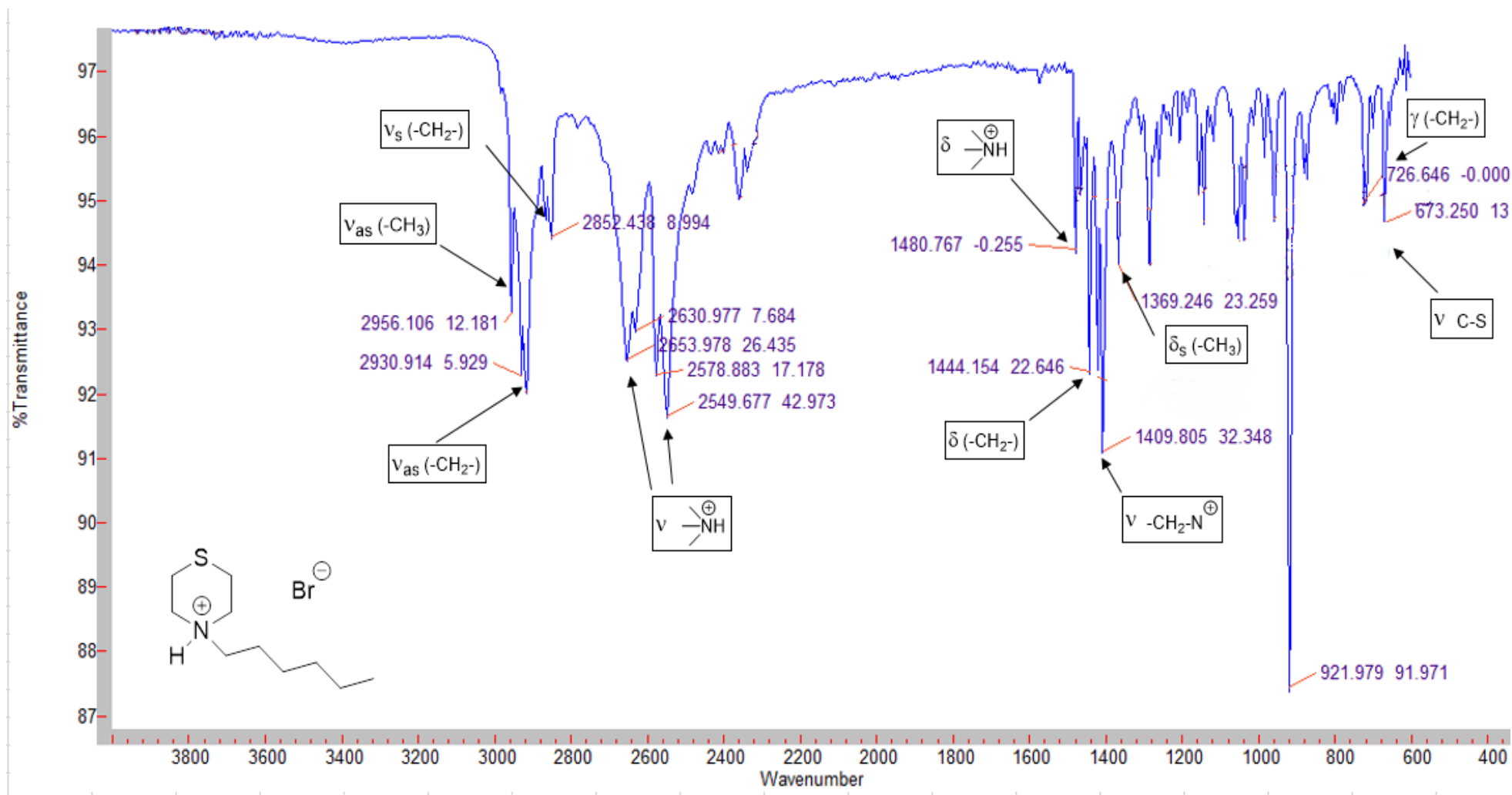
9. ANEXOS



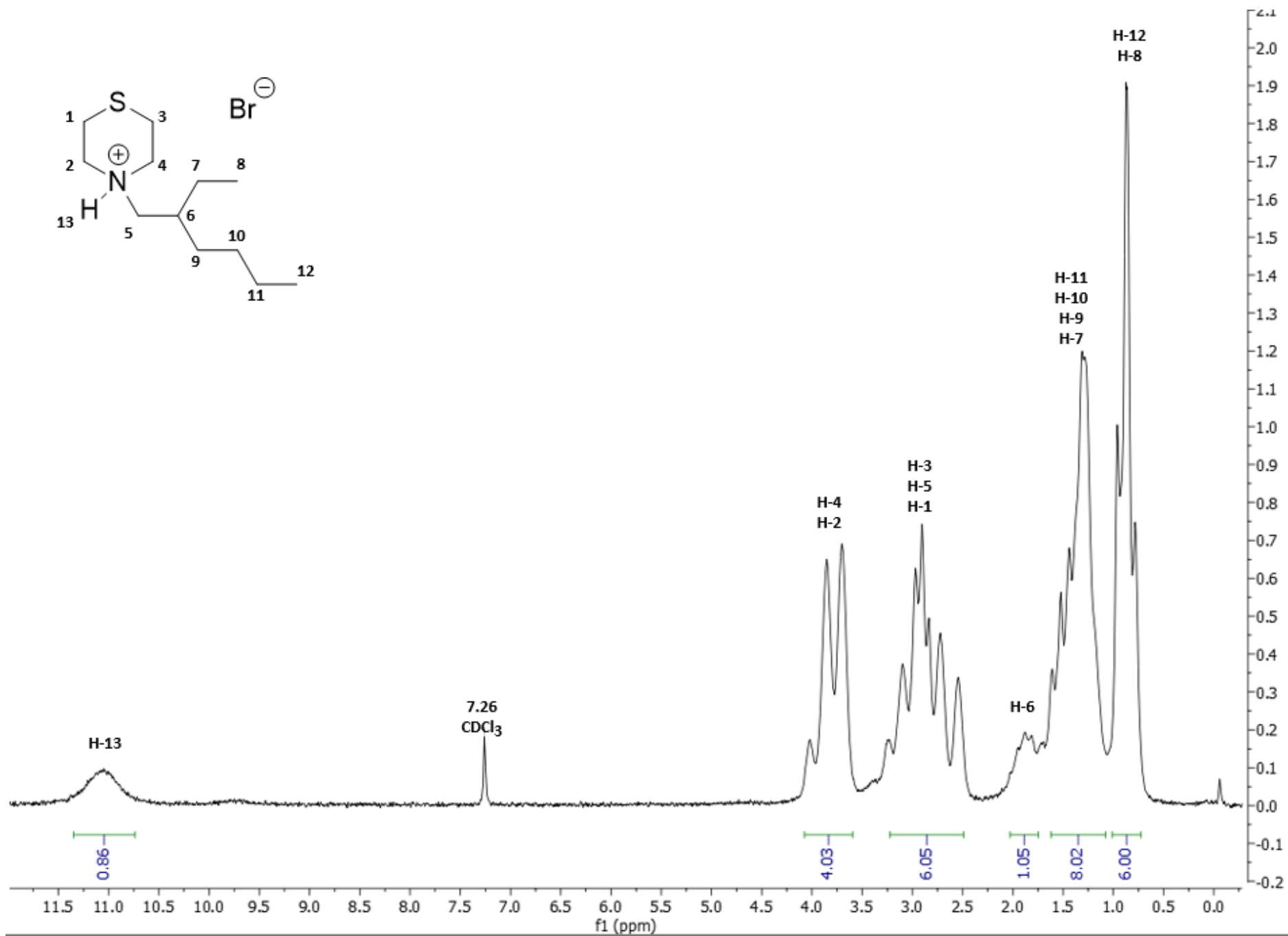
Espectro 1. RMN ¹H para el compuesto 14 (80 MHz, CDCl₃).



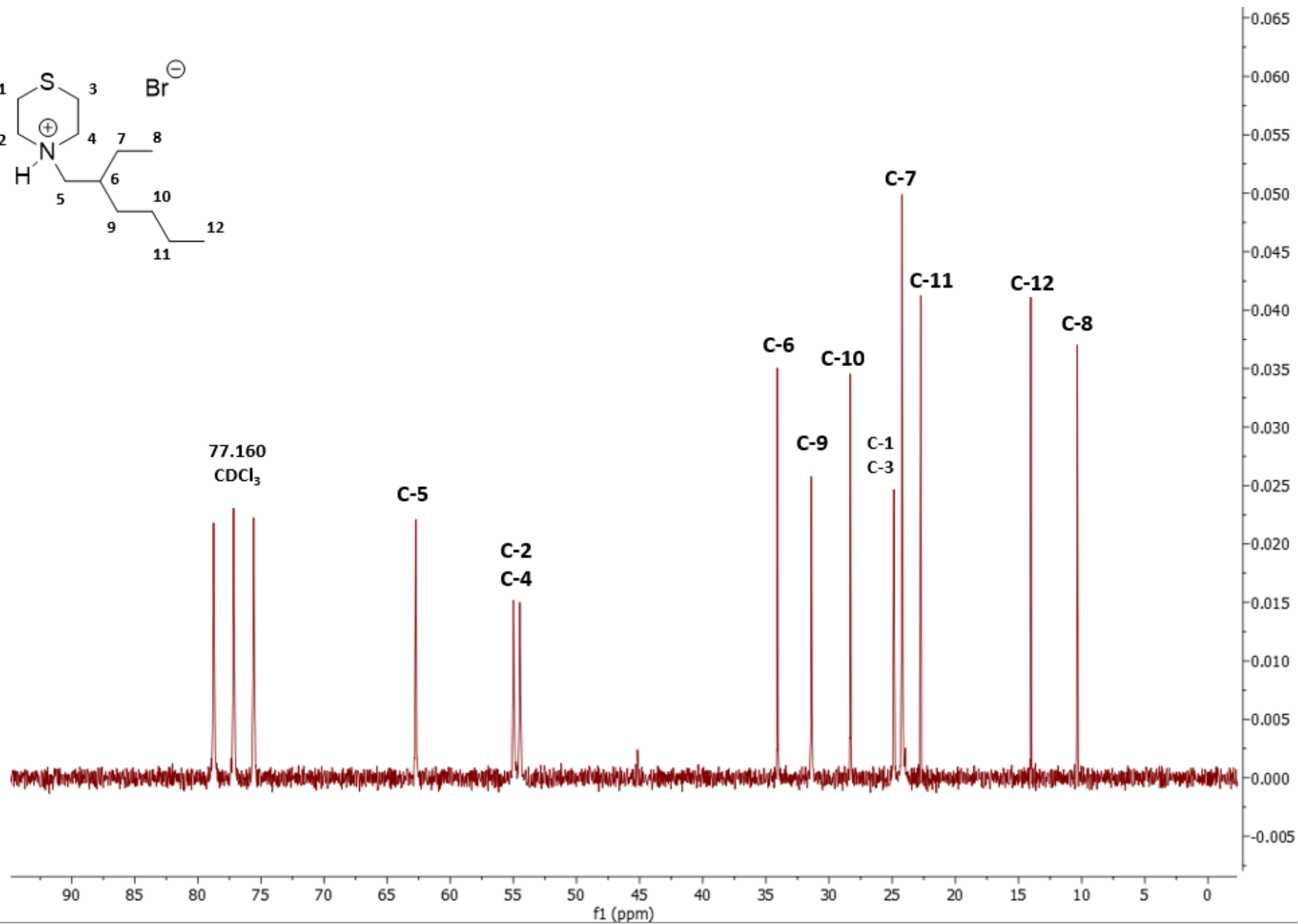
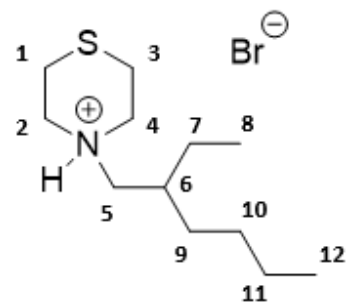
Espectro 2. RMN ^{13}C para el compuesto 14 (20 MHz, CDCl_3).



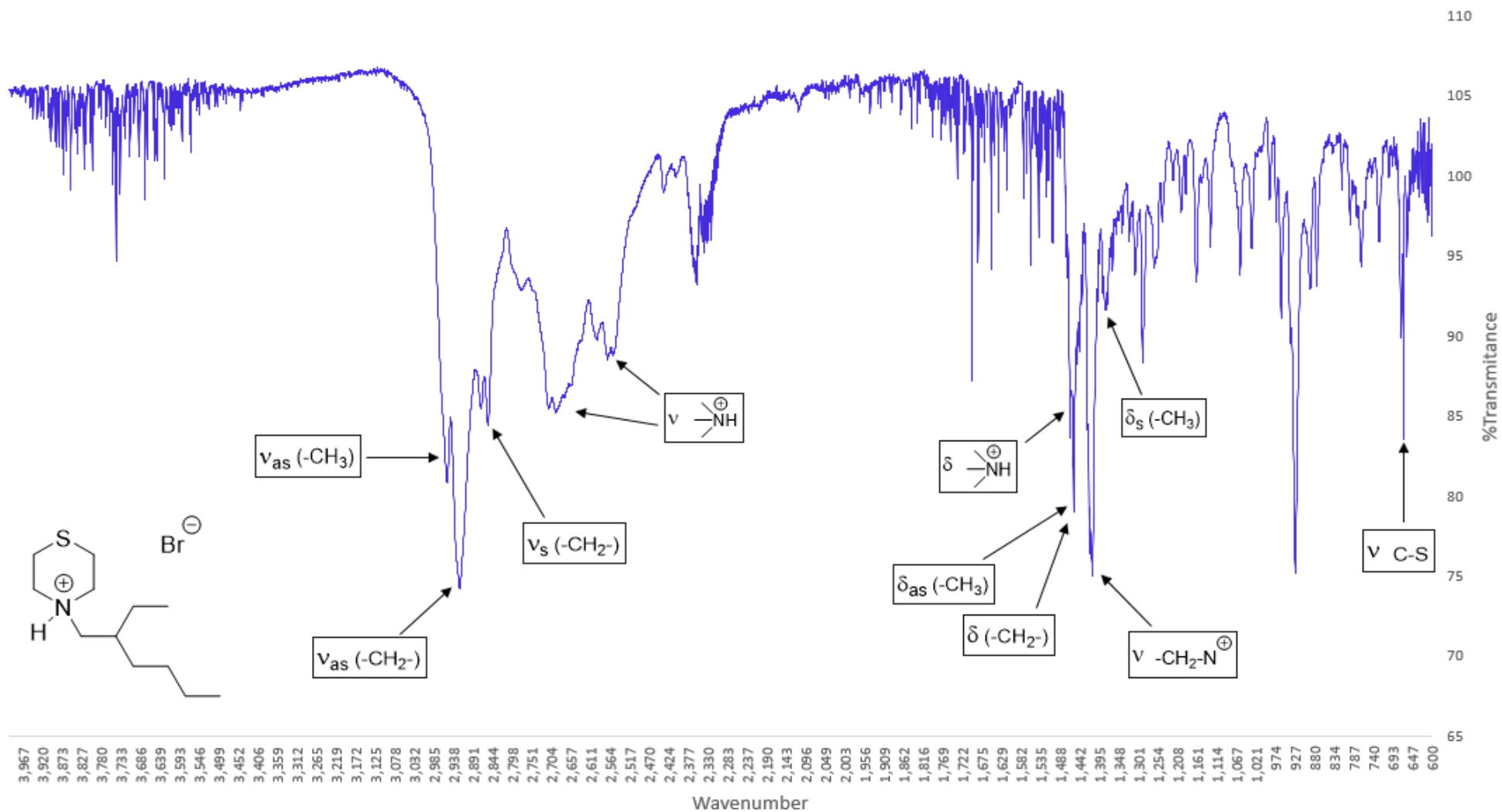
Espectro 3. IR para el compuesto 14.



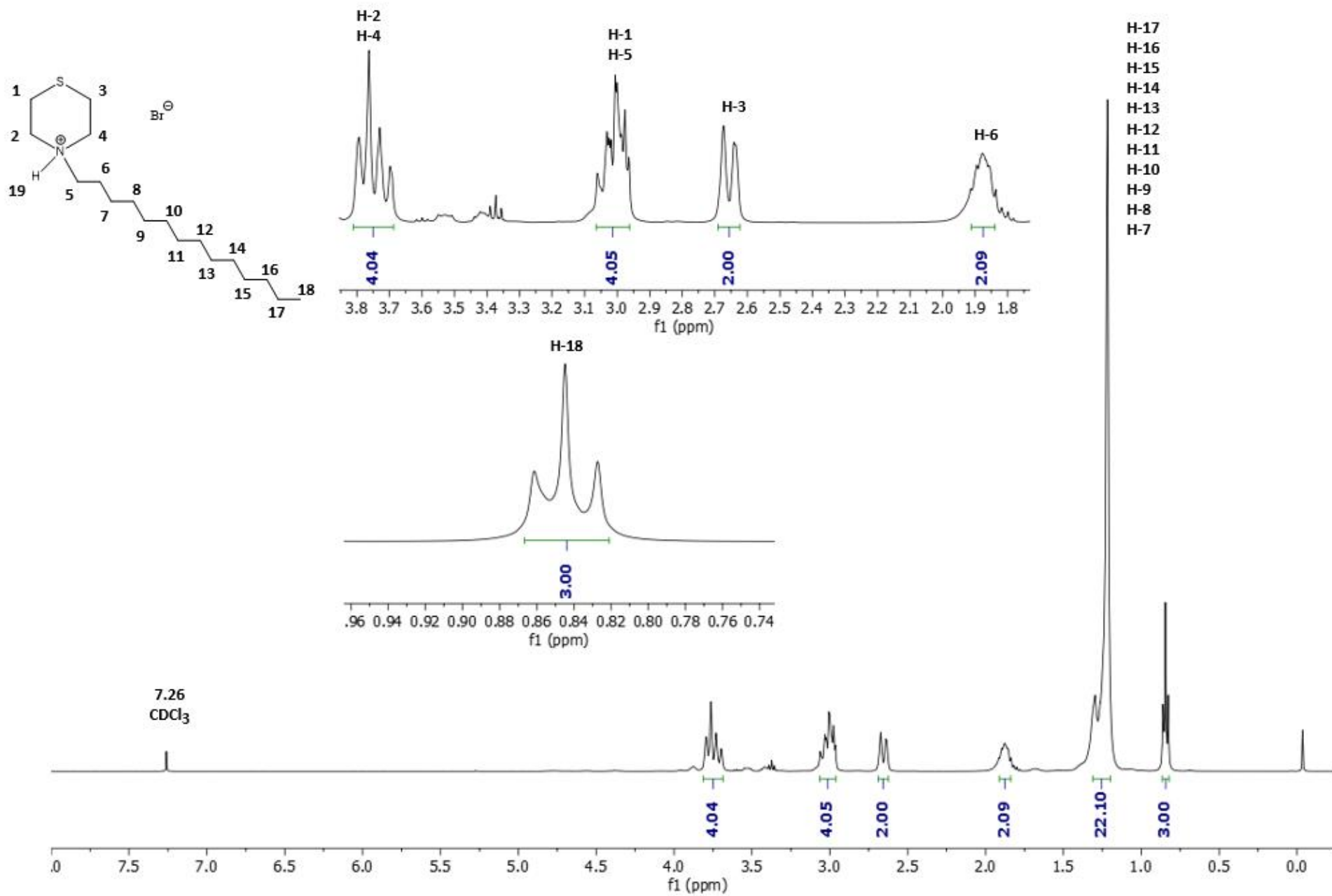
Espectro 4. RMN ¹H para el compuesto 15 (80 MHz, CDCl₃).



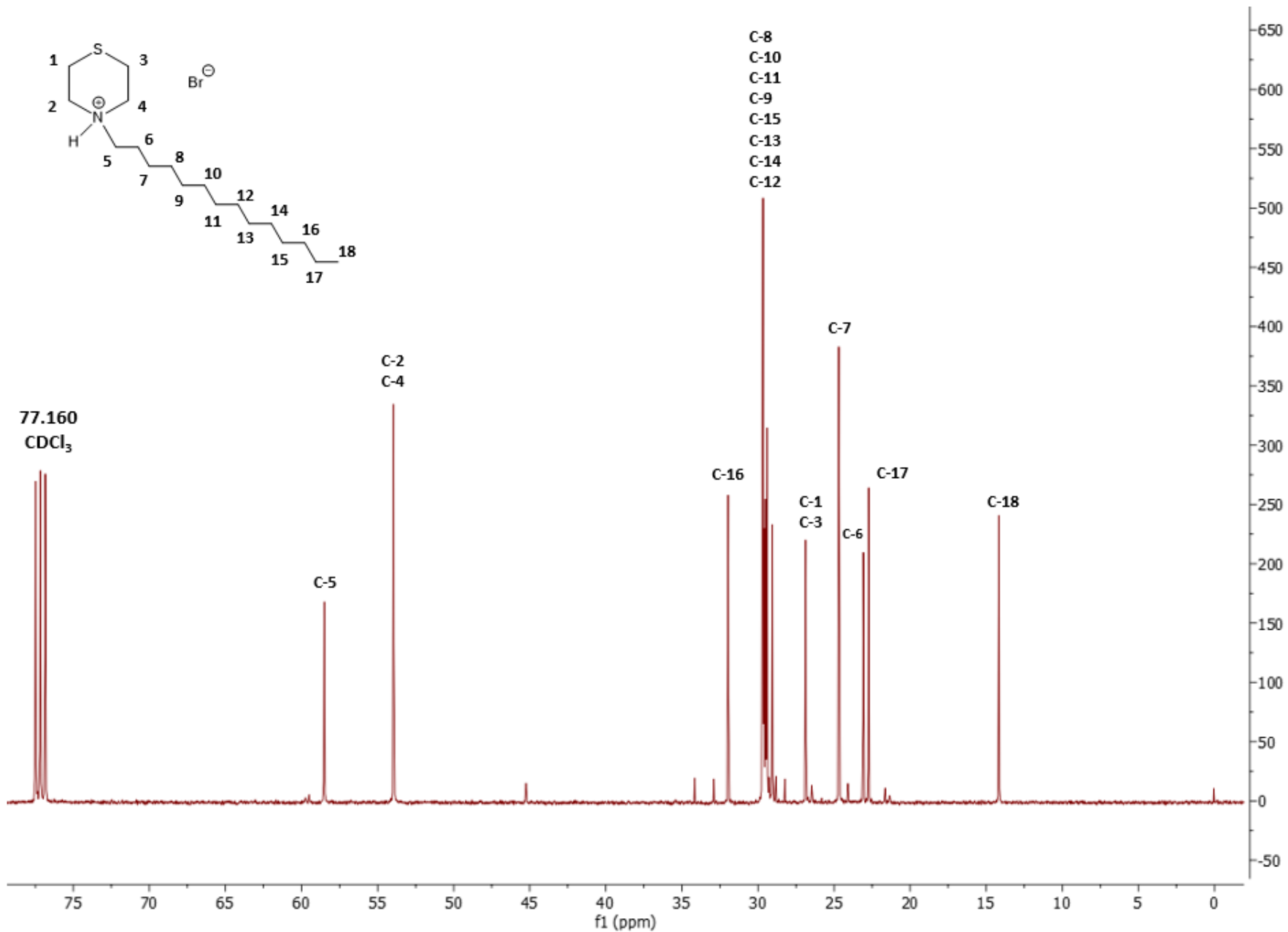
Espectro 5. RMN ¹³C para el compuesto 15 (20 MHz, CDCl₃).



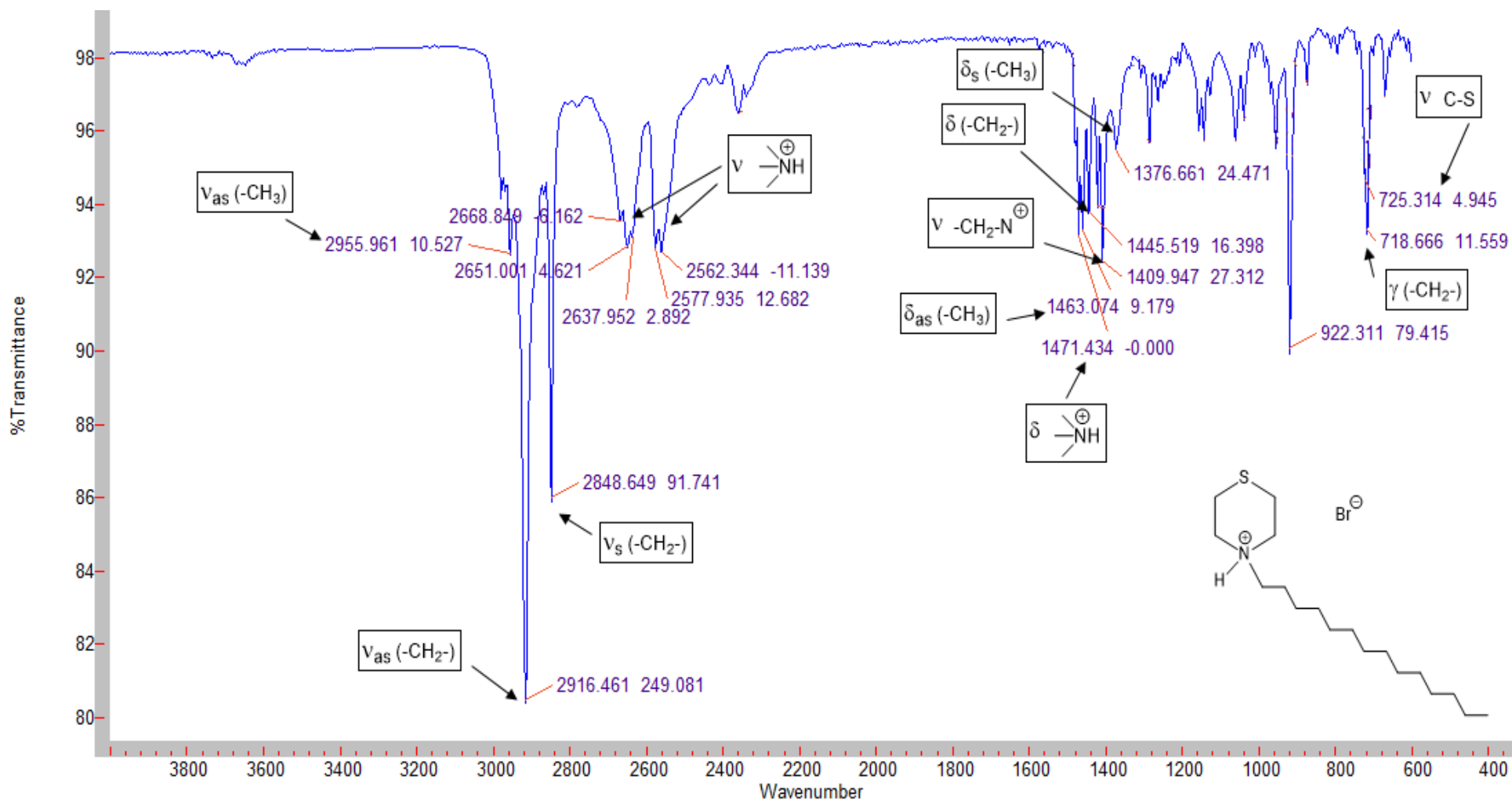
Espectro 6. IR para el compuesto 15.



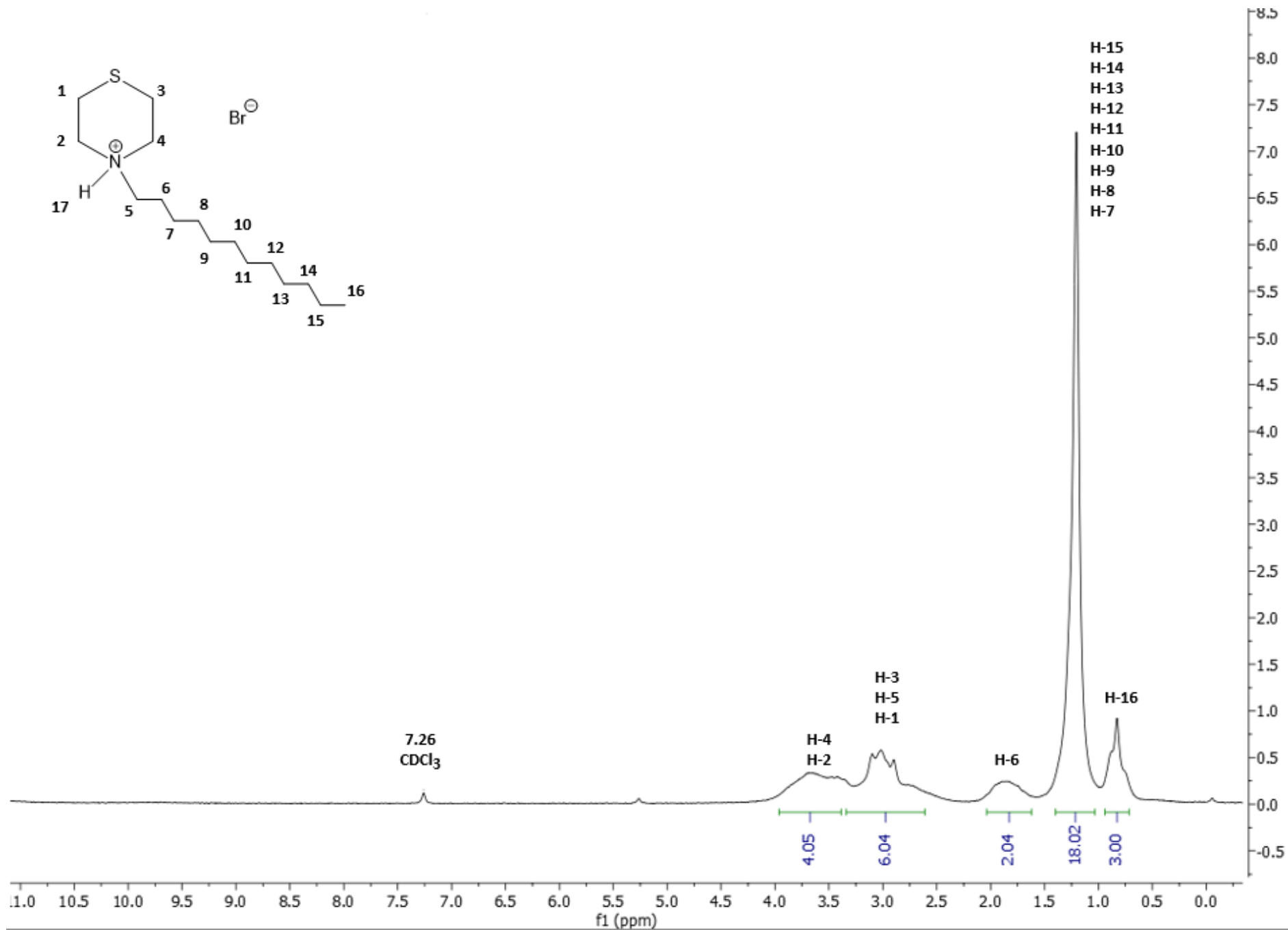
Espectro 7. RMN ¹H para el compuesto 16 (600 MHz, CDCl₃).



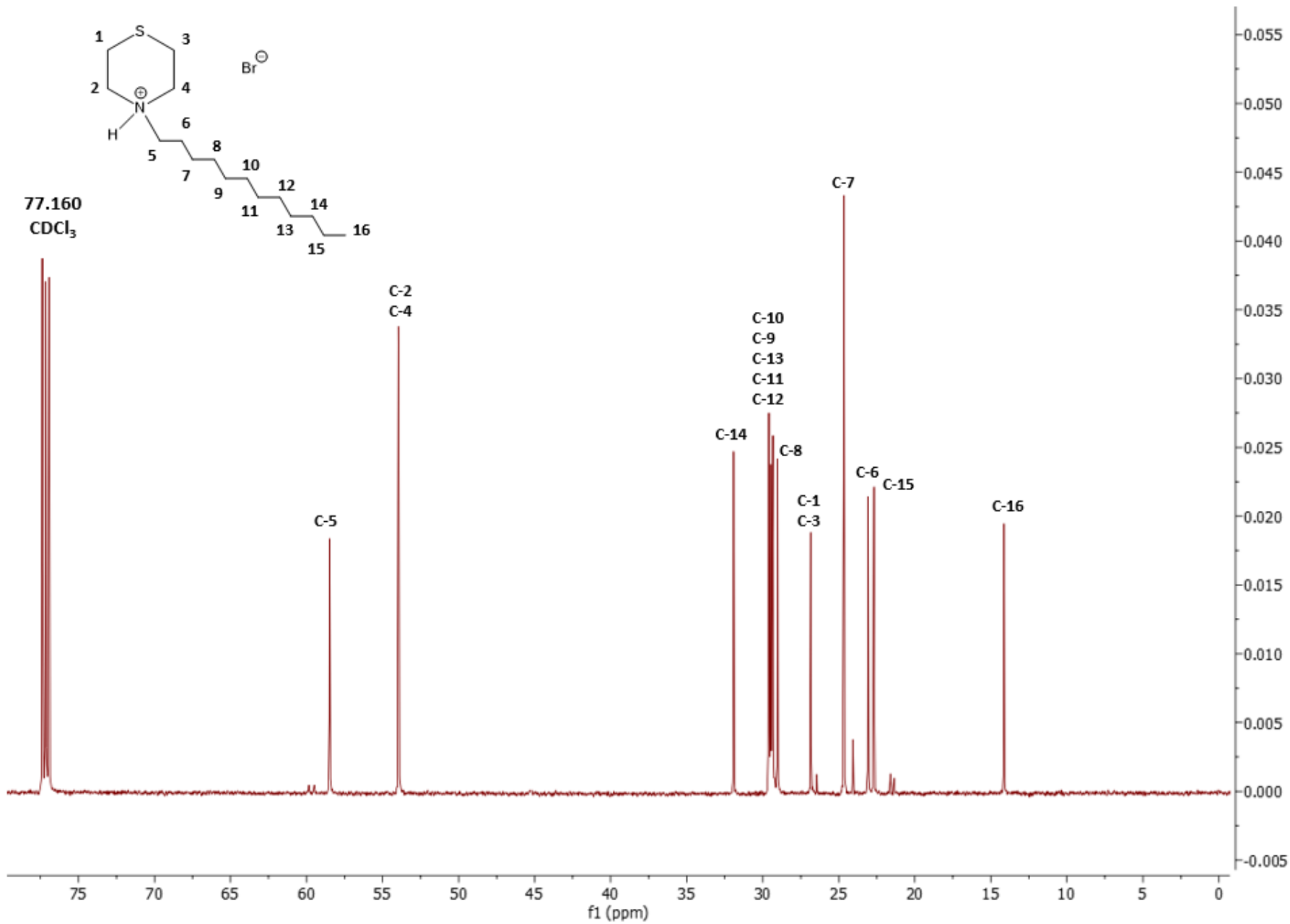
Espectro 8. RMN ¹³C para el compuesto 16 (150.9 MHz, CDCl₃).



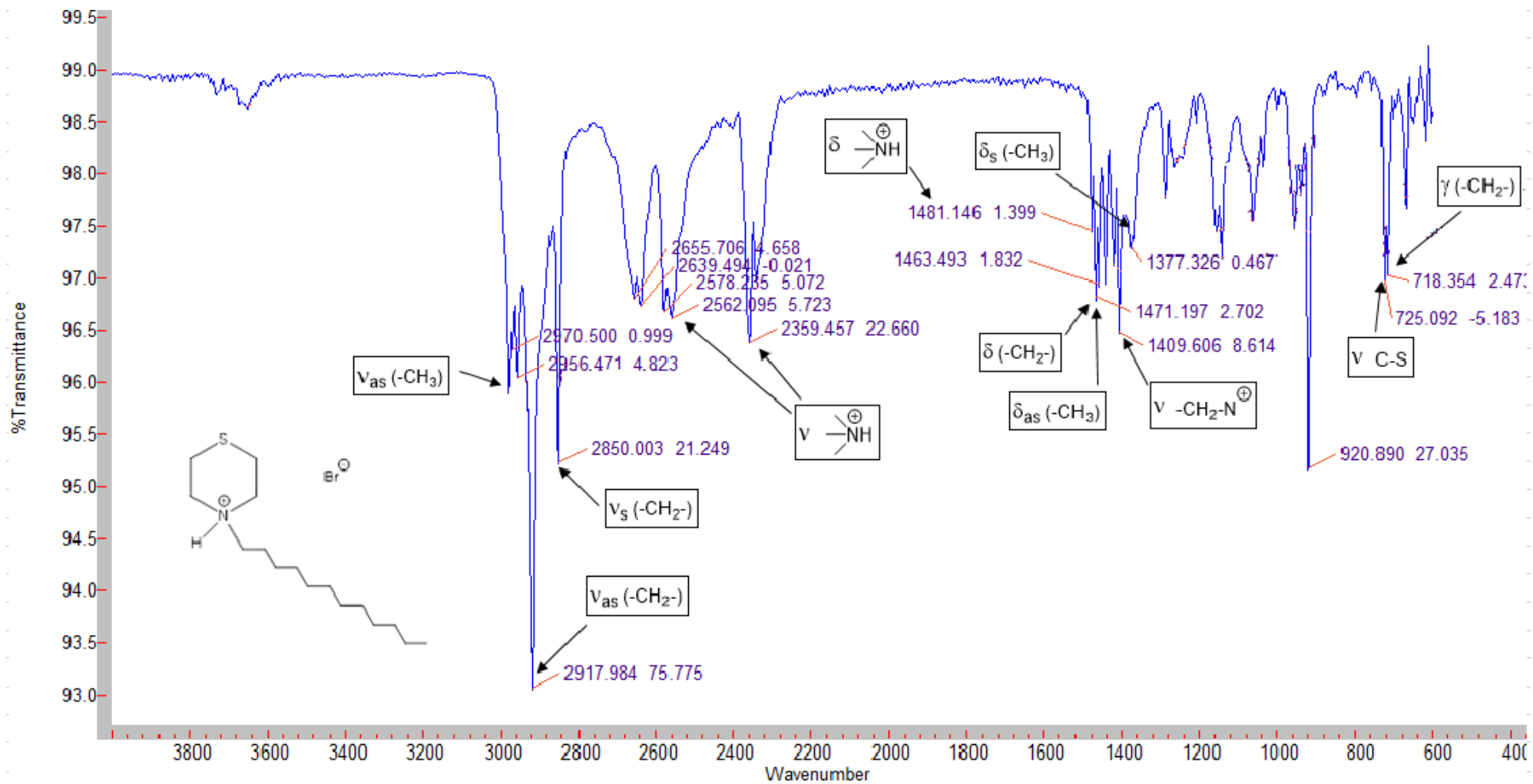
Espectro 9. IR para el compuesto 16.



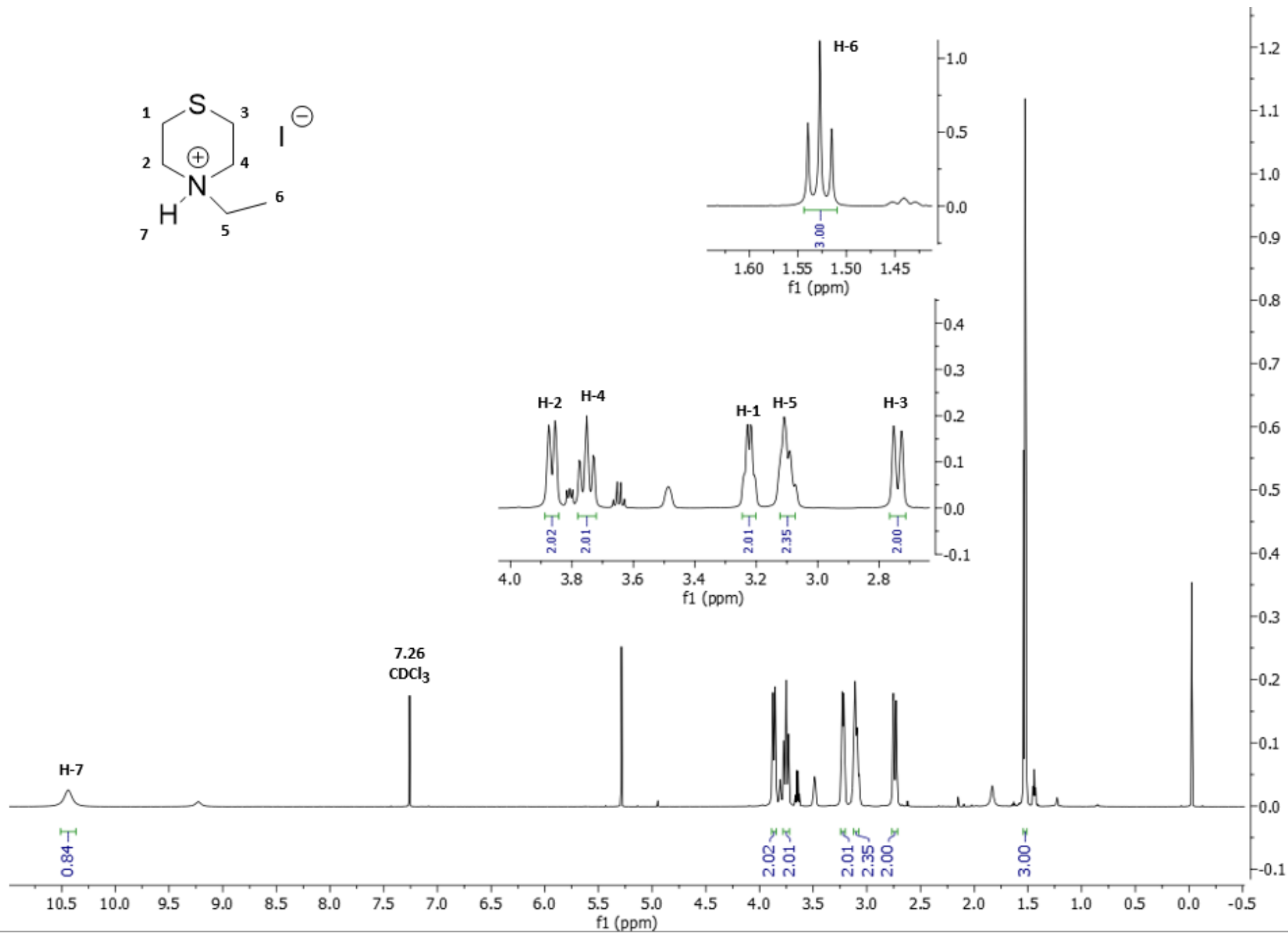
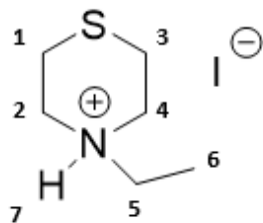
Espectro 10. RMN ¹H para el compuesto 17 (80 MHz, CDCl₃).



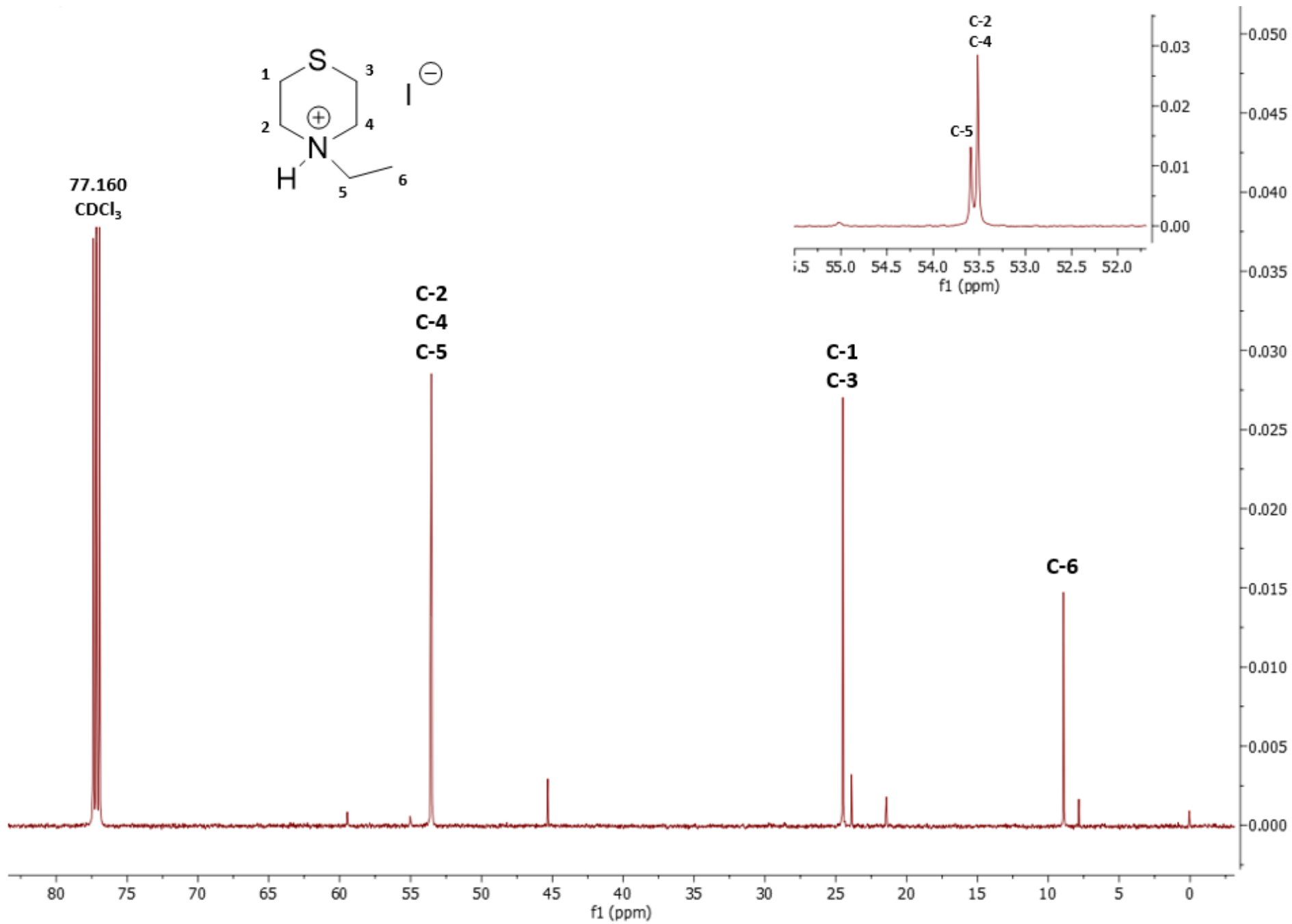
Espectro 11. RMN ¹³C para el compuesto 17 (150.9 MHz, CDCl₃).



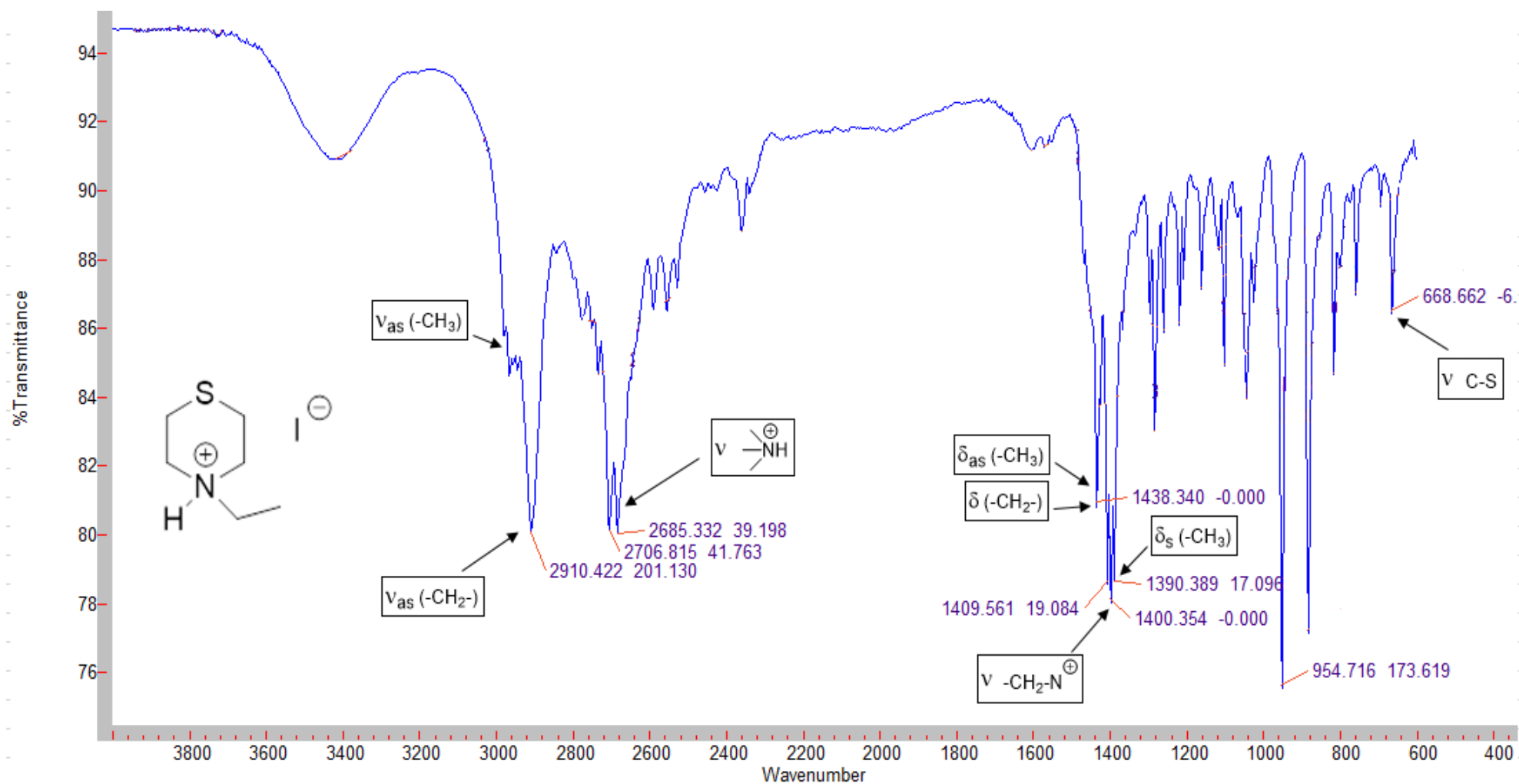
Espectro 12. IR para el compuesto 17.



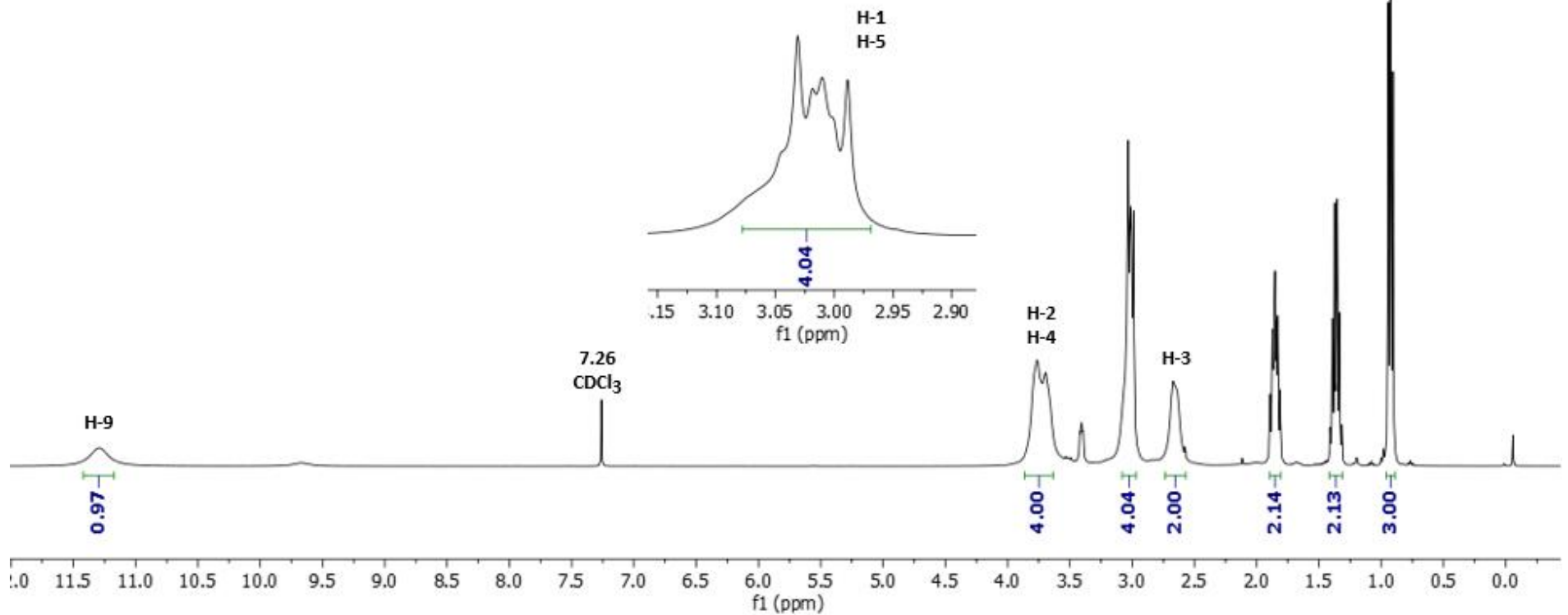
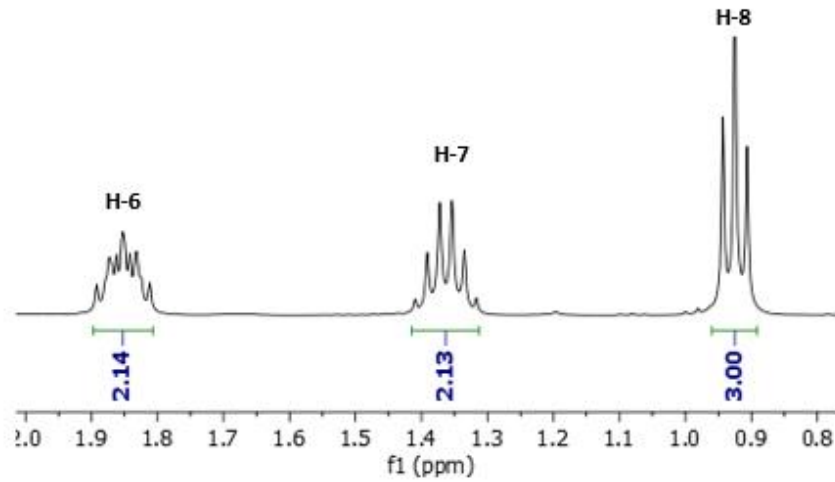
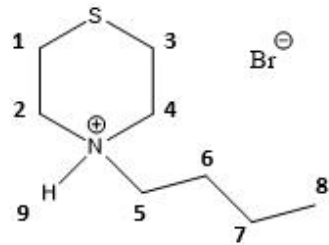
Espectro 13. RMN ¹H para el compuesto 18 (600 MHz, CDCl₃).



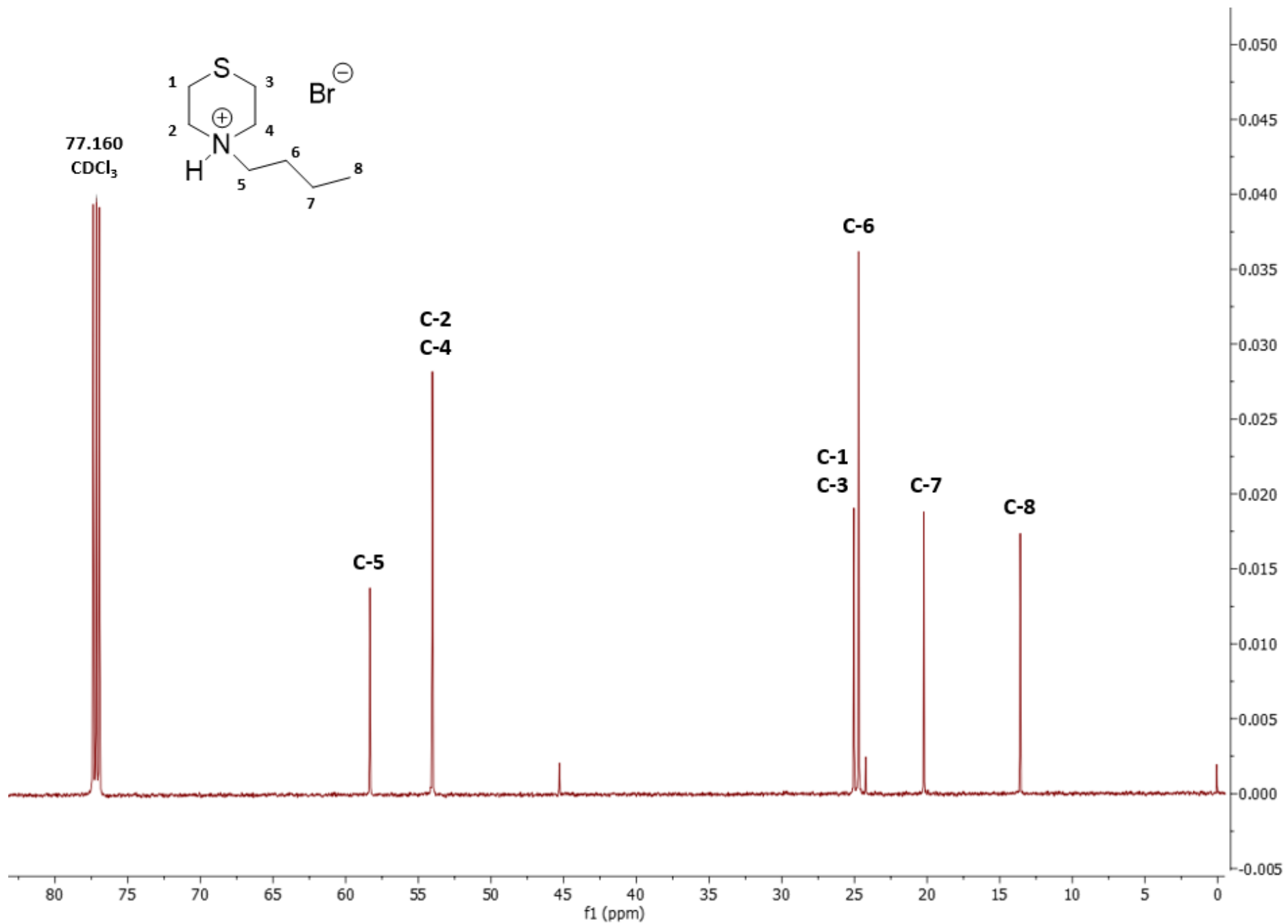
Espectro 14. RMN ^{13}C para el compuesto 18 (150.9 MHz, CDCl_3).



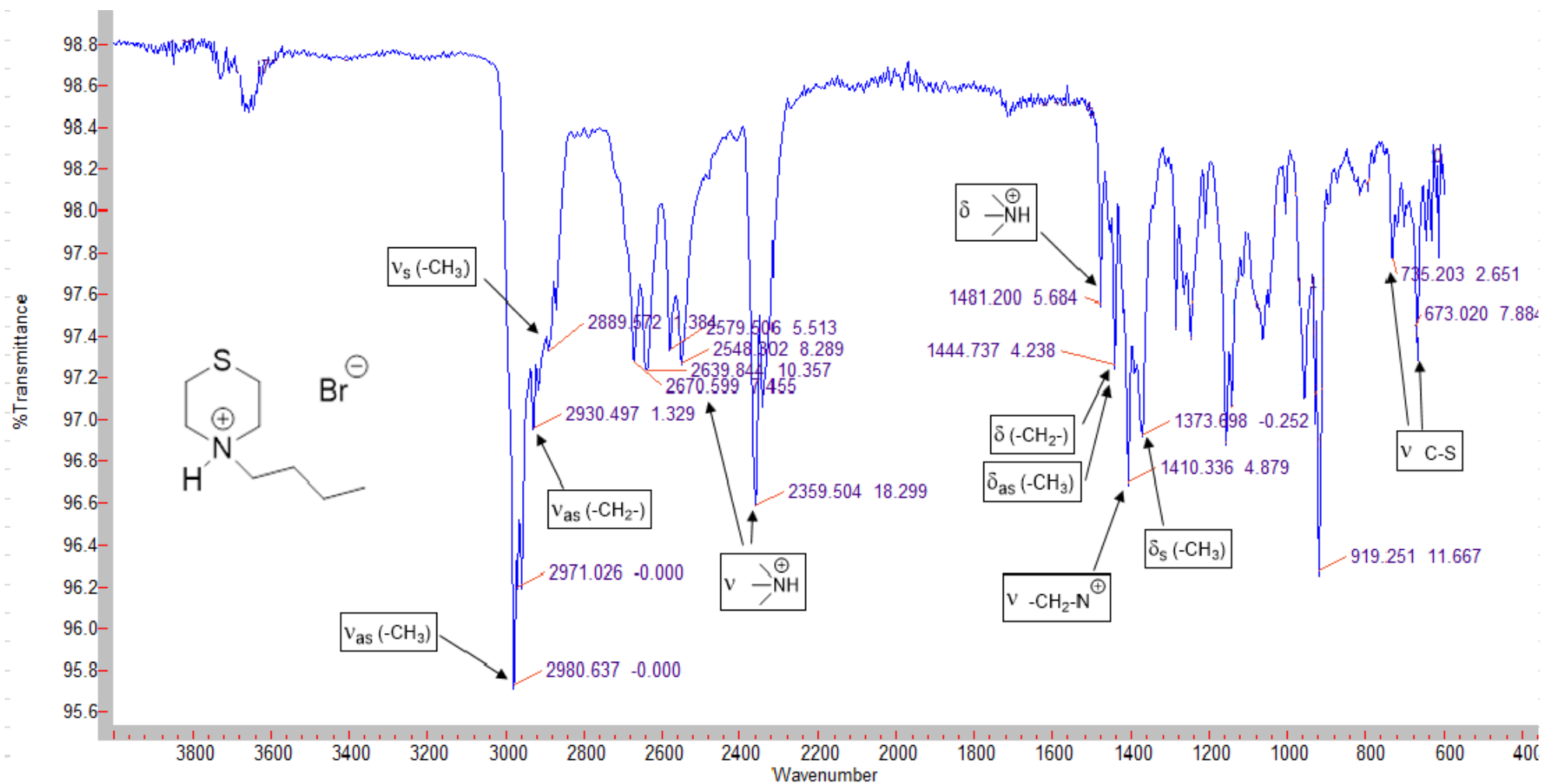
Espectro 15. IR para el compuesto 18.



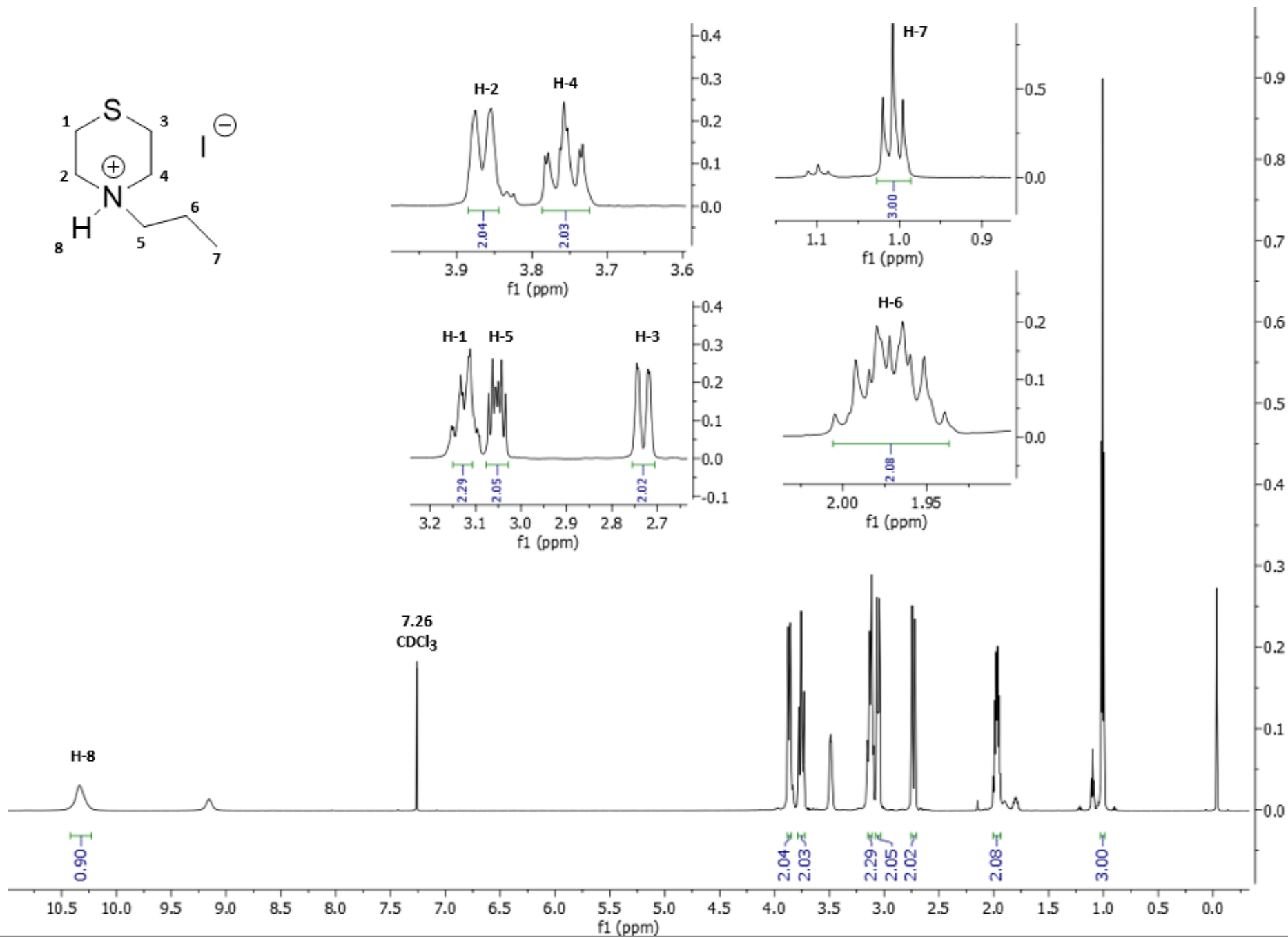
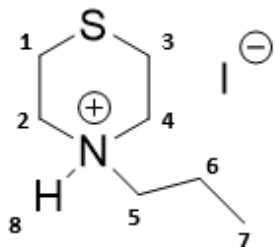
Espectro 16. RMN ^1H para el compuesto 19 (600 MHz, CDCl_3).



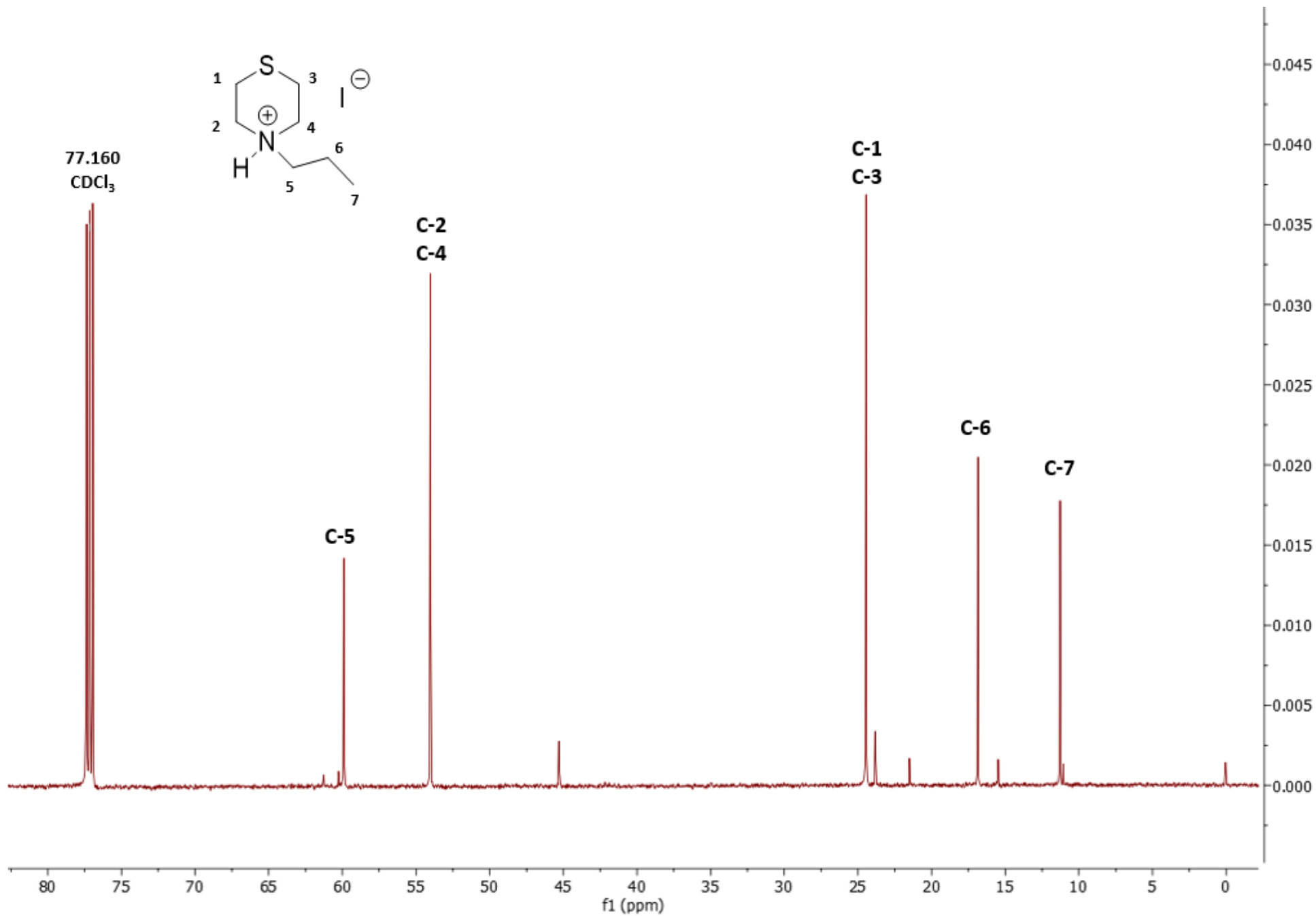
Espectro 17. RMN ¹³C para el compuesto 19 (150.9 MHz, CDCl₃).



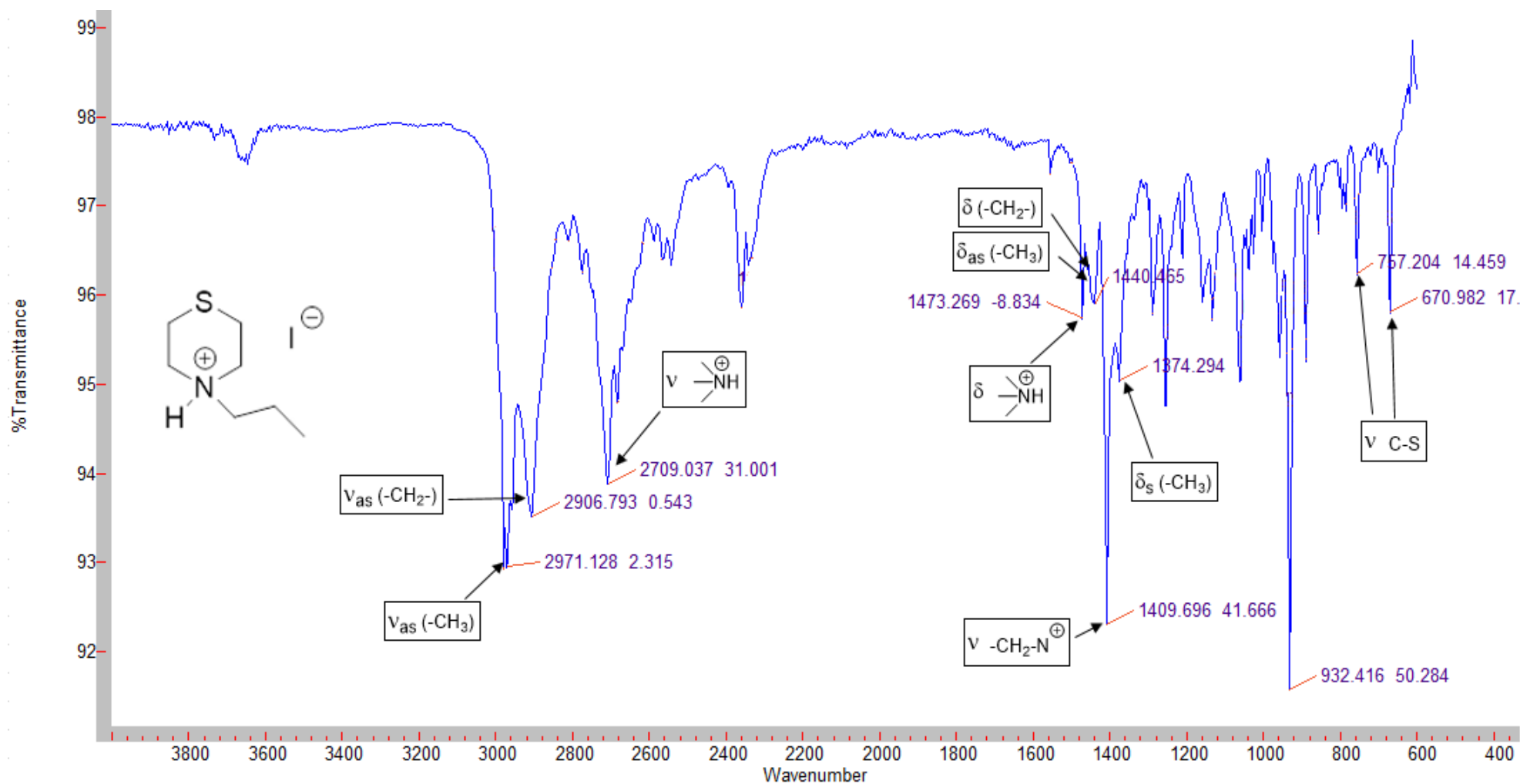
Espectro 18. IR para el compuesto 19.



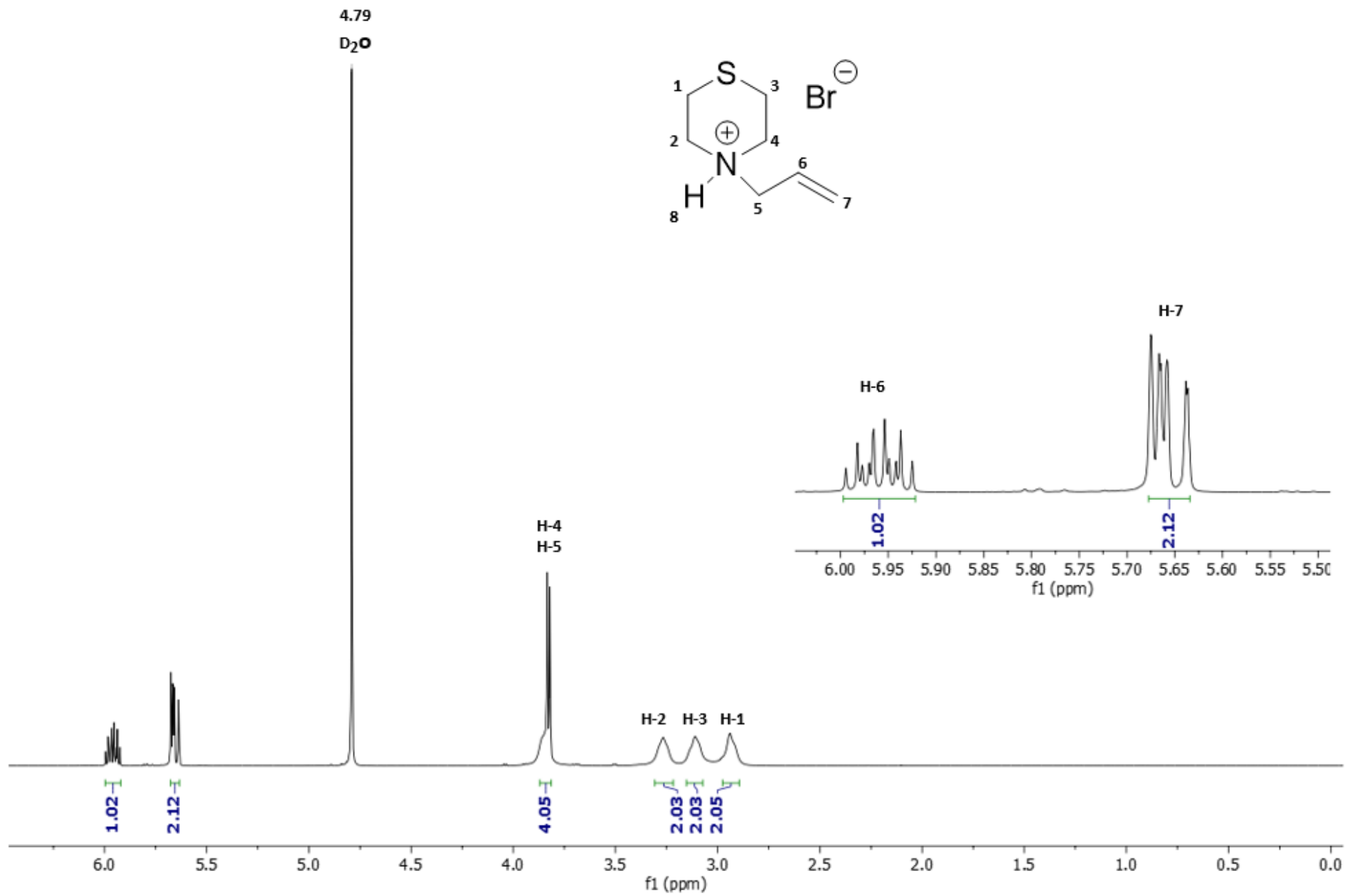
Espectro 19. RMN ¹H para el compuesto 20 (600 MHz, CDCl₃).



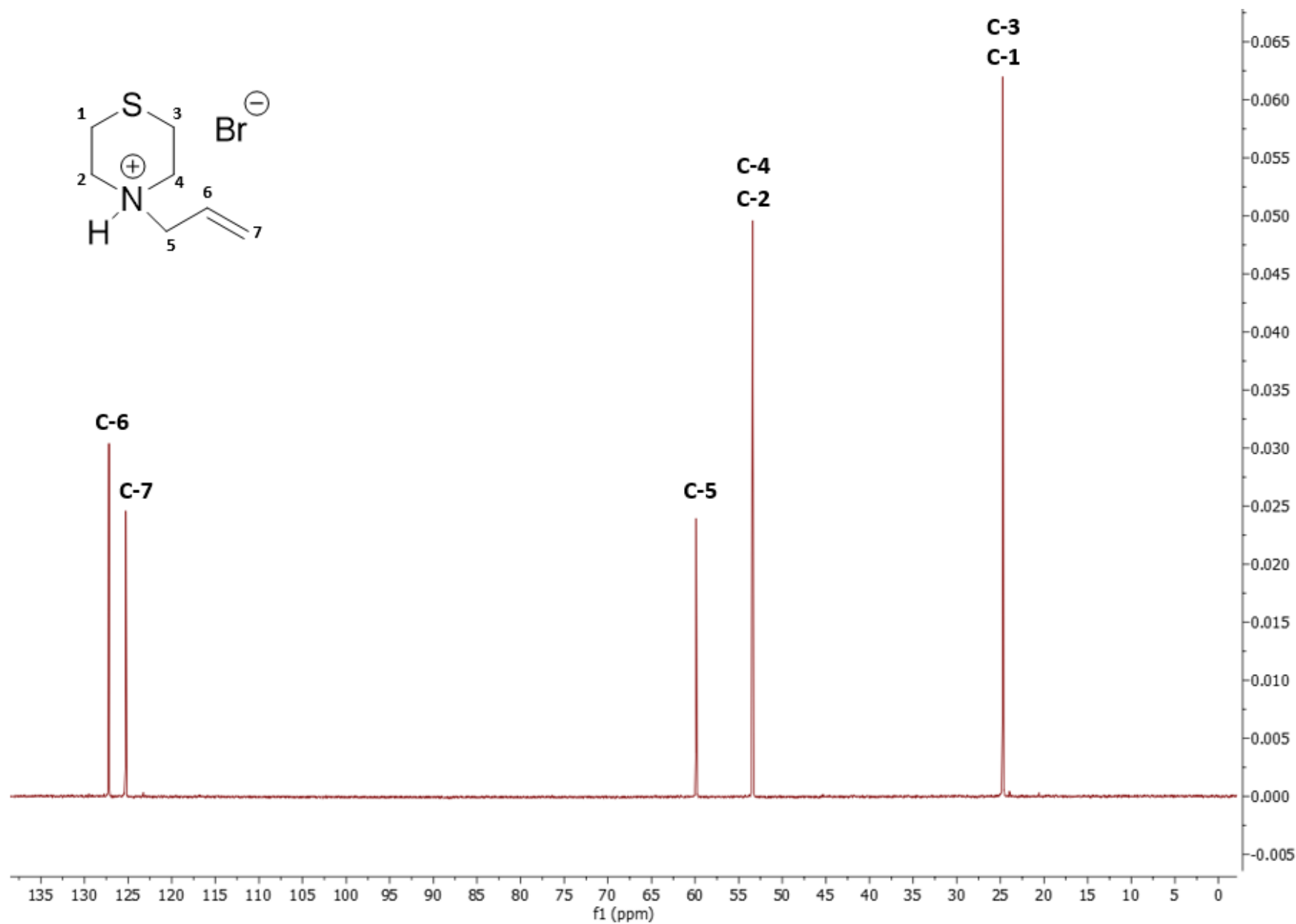
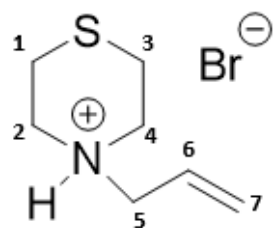
Espectro 20. RMN ¹³C para el compuesto 20 (150.9 MHz, CDCl₃).



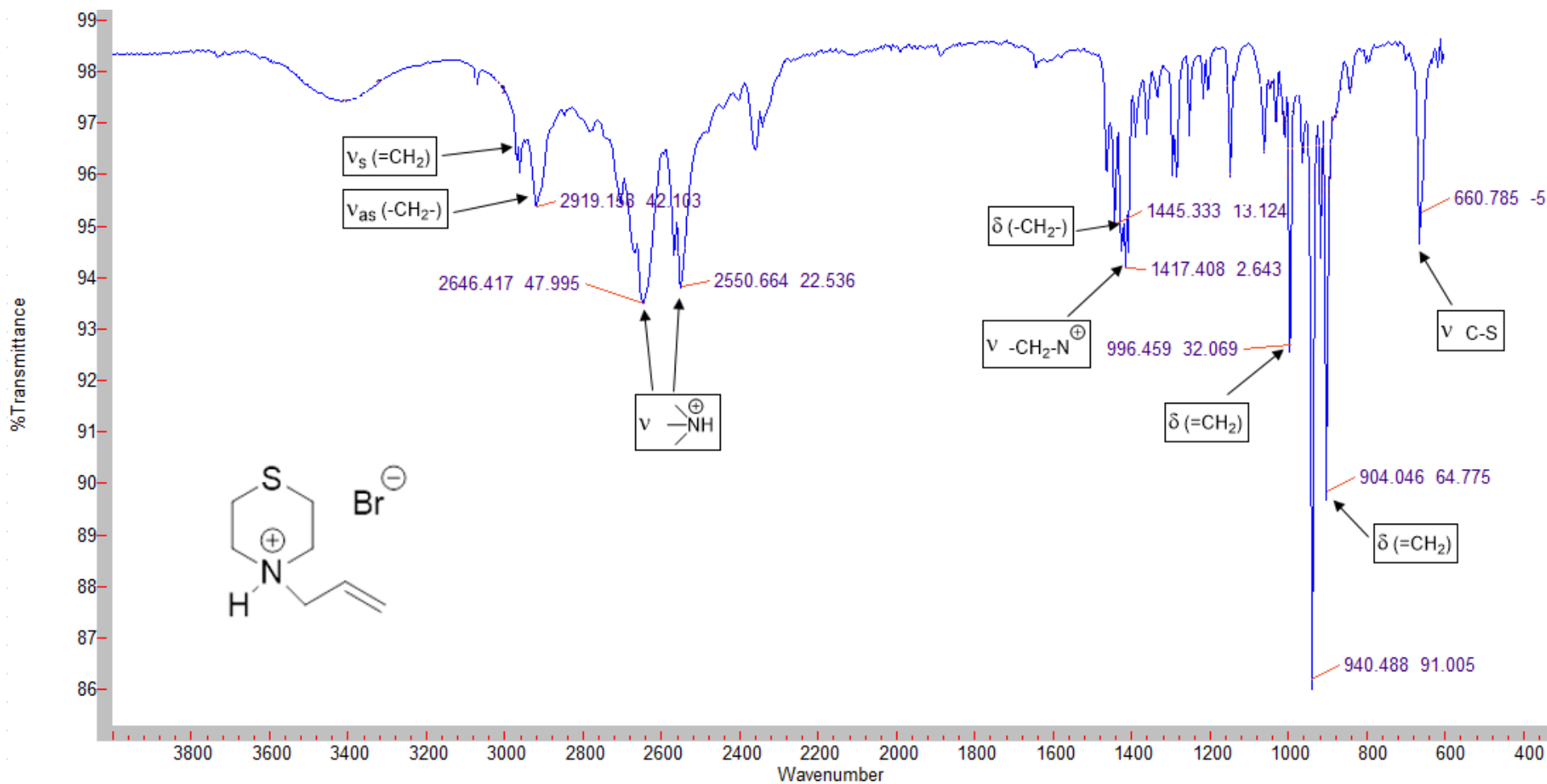
Espectro 21. IR para el compuesto 20.



Espectro 22. RMN ¹H para el compuesto 21 (600 MHz, D₂O).



Espectro 23. RMN ^{13}C para el compuesto 21 (150.9 MHz, D_2O).



Espectro 24. IR para el compuesto 21.

