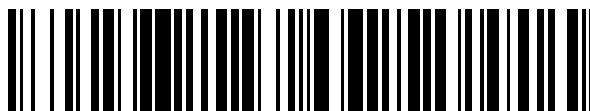


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 924**

51 Int. Cl.:

C07F 5/02

(2006.01)

H01M 10/50

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05700668 .6**

96 Fecha de presentación: **03.01.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1730157**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.12.2006**

54 Título: **LÍQUIDOS IÓNICOS CON ANIONES FLUORALQUILTRIFLUORBORATO.**

30 Prioridad:
02.04.2004 DE 102004017026

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.11.2011

73 Titular/es:
**MERCK PATENT GMBH
FRANKFURTER STRASSE 250
64293 DARMSTADT, DE**

72 Inventor/es:
**IGNATYEV, Nikolai (Mykola);
WELZ-BIERMANN, Urs;
BISSKY, German;
WILLNER, Helge y
KUCHERYNA, Andriy**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 368 924 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

Líquidos iónicos con aniones fluoralquiltrifluorborato

La presente invención comprende líquidos iónicos con aniones fluoralquiltrifluorborato acordes a la reivindicación 2, así como un procedimiento para la obtención de compuestos de la fórmula I acorde a la reivindicación 1.

- 5 Los líquidos iónicos o sales líquidas son de la especie iónica, que consisten en un catión orgánico y un anión generalmente inorgánico. No contienen moléculas neutras y presentan, generalmente, puntos de fusión inferiores a 373 K.

En la actualidad se analiza intensamente el sector de los líquidos iónicos, ya que sus posibilidades de aplicación son muy diversas. Algunos artículos generales acerca de líquidos iónicos son, por ejemplo R. Sheldon "Catalytic reactions in ionic liquids" (Reacciones catalíticas en líquidos iónicos), Chem. Commun., 2001, 2399-2407; M.J. Earle, K.R. Seddon "Ionic liquids. Green solvent for the future" (Líquidos iónicos, solventes verdes para el futuro), Pure Appl. Chem., 72 (2000), 1391-1398; P. Wasserscheid, W. Keim "Ionische Flüssigkeiten - neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse" (Líquidos iónicos, nuevas soluciones para la catálisis metálica de transición), Angew. Chem., 112 (2000), 3926-3945; T. Welton "Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis" (Líquidos iónicos a temperatura ambiente. Solventes para la síntesis y la catálisis), Chem. Rev., 92 (1999), 2071-2083 o R. Hagiwara, Ya. Ito "Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions" (Líquidos iónicos a temperatura ambiente de cationes de alquilimidazolio y fluoroaniones), J. Fluorine Chem., 105 (2000), 221-227).

20 Las características de líquidos iónicos, por ejemplo, el punto de fusión, la estabilidad térmica y electroquímica, viscosidad, dependen en gran medida de la naturaleza del anión. A diferencia de ello, la polaridad y la hidrofiliia o lipofilia pueden variar gracias a la selección adecuada del par catión/anión. Existe, sobre todo, una demanda de nuevos líquidos iónicos que presentan una baja viscosidad.

25 El objeto de la presente invención fue poner a disposición compuestos del tipo salino nuevos y térmica y electroquímicamente estables, como así también estables ante la hidrólisis, con una baja viscosidad, que pudieran ser utilizados como líquidos iónicos, así como un procedimiento para su obtención.

El objeto se alcanza a través de un procedimiento acorde a la reivindicación 1 y las sales acordes a la invención con un catión heterocíclico y aniones fluoralquiltrifluorborato acordes a la reivindicación 2.

30 A partir de la memoria EP 1 174 941 se conocen sales de metales alcalinos y de amonio con aniones fluoralquiltrifluorborato, especialmente, sales de litio o tetraalquilamonio, con una elevada estabilidad térmica y una conductividad iónica elevada y por ello son adecuadas para la implementación como electrolitos no acuosos.

35 Por la memoria EP 1 229 038 también se conocen, además de las sales fluoralquiltrifluorborato descritas, el tetraetilfosfonio trifluormetiltrifluorborato. Se describe adicionalmente que también los cationes heterocíclicos son adecuados como sales con aniones fluoralquilborato para la implementación como electrolitos, sin describirlos en mayor detalle. Por ello, la presente invención debe ser considerada invención de selección con respecto a la EP 1 229 038.

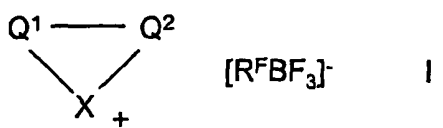
A partir del artículo de Zhi-Bin Zhou et al, J. Fluor. Chem 2004, 125, 471-476 se conocen los compuestos 1-metil- 3-etilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato, 1-metil-3-etilimidazolio (n-heptafluorpropil)trifluorborato y 1-metil- 3-etilimidazolio (n-nonafluorbutil)trifluorborato, que mediante la presente se excluye del ámbito de protección.

40 El artículo de Zhi-Bin Zhou et al, J. Fluor. Chem 2003, 123, 127-131 describe la síntesis de sales de litio y tetraetilamonio con los aniones pentafluoretiltrifluorborato, heptafluorpropiltrifluorborato y nonafluorbutiltrifluorborato.

Sorprendentemente, se ha descubierto que los compuestos de la fórmula I, como se describen a continuación, permiten la obtención de líquidos iónicos especialmente adecuados, dado que su viscosidad es muy reducida.

45 Una diferencia importante con respecto al estado actual de la técnica es, además, que los compuestos con aniones trifluormetiltrifluorborato siempre se igualaron a los compuestos con aniones trifluorborato perfluoralquilados mayores. Pero en el desarrollo de la presente invención se puede demostrar que los compuestos con cationes acordes a la fórmula I y el anión trifluormetiltrifluorborato son térmicamente inestables y, con ello, no satisfacen los requisitos.

Son objeto de la presente invención, por ello, los compuestos de la fórmula I



en donde

X es $N(R^1)_2$,

$-Q^1-Q^2-$ es $-CHR^3-CHR^4-CHR^5-CHR^6$,

5 R^1 es, en cada caso, independientemente entre sí, alquilo con 1-10 átomos de C o $-(CH_2)-R^{11}$,

R^2-R^6 es hidrógeno o alquilo con 1-10 átomos de C,

R^{11} es alquilo perfluorado o parcialmente fluorado con 1-8 átomos de C, y

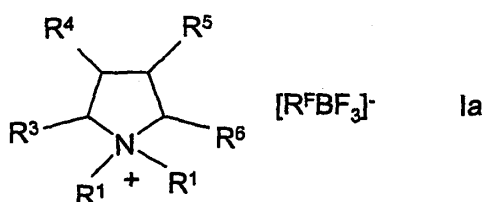
R^F es alquilo perfluorado con 2-8 átomos de C.

10 El grupo alquilo C_1-C_{10} es, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, propilo, butilo, sec.-butilo o terc.-butilo, además también es pentilo, 1-, 2- o 3-metilbutilo, 1,1-, 1,2- o 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo. Los grupos alquilos pueden estar eventualmente completamente o parcialmente fluorados.

15 Arilo significa fenilo o fenilo fluorado ($C_6F_{5-x}H_x$ con $x = 0-4$), que puede estar mono o polisustituido por alquilo C_1 a C_8 , por ejemplo, metilfenilo, (metil)tetrafluorfenilo, etilfenilo, propilfenilo, isopropilfenilo, terc.-butilfenilo, pentilfenilo, hexilfenilo, heptilfenilo, octilfenilo, (trifluometil)fenilo, (trifluometil) tetrafluorfenilo, (pentafluoretil)fenilo, (heptafluorpropil)fenilo, (heptafluorpropil)tetrafluorfenilo, dimetilfenilo, dietilfenilo, di(terc.-butil)fenilo, tri(terc.-butil)fenilo, trimetilfenilo o bis(trifluometil)fenilo.

Cicloalquilo con 3-7 átomos de C significa ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexil o cicloheptilo, sustituido, eventualmente, por F, Cl o Br, especialmente, F.

20 Acorde a la invención, se prefiere un grupo de compuestos de la fórmula I, en donde X es $N(R^1)_2$ y $-Q^1-Q^2-$ es $-CHR^3-CHR^4-CHR^5-CHR^6$, que pueden ser representados por la fórmula la y, en donde los sustituyentes R^F , R^1 y R^3 a R^6 presentan el significado indicado en la fórmula I.



25 Los compuestos de la fórmula la se caracterizan especialmente por su elevada estabilidad electroquímica. Esto queda demostrado con el ciclovoltamograma (figura 1) del compuesto N-metil-N-butilpirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato.

R^F en la fórmula la es, preferentemente, pentafluoretilo, heptafluorpropilo o nonafluorbutilo. R^1 en la fórmula la es, preferentemente, alquilo C_1-C_{10} .

Los sustituyentes R^3 a R^6 en la fórmula la son, preferentemente, hidrógeno.

Son especialmente preferidos los compuestos de la fórmula la, en los que dos sustituyentes R^1 son diferentes.

30 Se prefieren especialmente los siguientes compuestos acordes a la invención

N-metil-N-butilpirrolididinio pentafluoretiltrifluorborato,

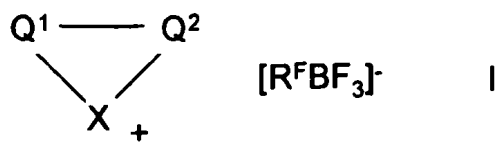
N-metil-N-hexilpirrolididinio pentafluoretiltrifluorborato,

N-metil-N-octilpirrolididinio pentafluoretiltrifluorborato.

Los compuestos acorde a la invención de la fórmula I con la característica especial de la baja viscosidad son especialmente adecuados para la utilización como líquido iónico, en donde la utilización de líquidos iónicos a su vez se encuentran nuevamente en primer plano, preferentemente, como disolvente, medio de extracción o termotransmisor.

Los compuestos de la fórmula I pueden ser sintetizados a través de la reacción del halogenuro correspondiente de los compuestos de la fórmula I con un perfluoralquiltrifluorborato de metal alcalino o alcalinotérreo o amonio, obtenido acorde al procedimiento de Chambers et al., J. Am. Soc. 82 (1960), 5298 o la memoria EP 1 229 038.

También es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de compuestos de la fórmula I,



en donde

X es NR^1 o $\text{N}(\text{R}^1)_2$,

$-\text{Q}^1-\text{Q}^2-$ es $-\text{CHR}^3-\text{CHR}^4-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6$, $-\text{CR}^2=\text{CR}^3-\text{CR}^4=\text{CR}^5-\text{CR}^6=$ o $-\text{CR}^7=\text{CR}^8-\text{NR}^{10}-\text{CR}^9=$,

R^1 es, en cada caso, independientemente entre sí, alquilo con 1-10 átomos de C o $-(\text{CH}_2)-\text{R}^{11}$,

R^2-R^6 es hidrógeno o alquilo con 1-10 átomos de C,

R^7-R^9 es hidrógeno, alquilo con 1-10 átomos de C, o arilo,

R^{10} es alquilo con 2-10 átomos de C o $-(\text{CH}_2)-\text{R}^{11}$,

R^{11} es alquilo perfluorado o parcialmente fluorado con 1-8 átomos de C,

R^{F} es alquilo perfluorado con 2-8 átomos de C y

Arilo es fenilo, fenilo perfluorado o fenilo sustituido por alquilo con 1-8 átomos de C o fenilo perfluorado

en el sentido de una síntesis en un único recipiente, caracterizada porque en la primera etapa se convierte un compuesto de la fórmula II



en donde

R^{F} es, en cada caso, independientemente entre sí, alquilo perfluorado con 2-8 átomos de C, preferentemente, alquilo C_2-C_4 perfluorado

en donde los tres sustituyentes R^{F} son iguales, y

R^{12} es, en cada caso, independientemente entre sí, alquilo con 1-8 átomos de C, alcoxi con 1-8 átomos de C, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, halógeno (F, Cl o Br) o arilo, con un fluoruro de la fórmula III

MF III,

en donde

M es amonio, un metal alcalino o alcalinotérreo o un metal del grupo 11 o 12

y un éster de ácido bórico de la fórmula IV

$B(OR^{13})_3$ IV,

en donde

R^{13} es, en cada caso, independientemente entre sí, alquilo con 1-8 átomos de C o arilo,

y la sal resultante de la fórmula V

5 $M[R^F B(OR^{13})_3]$ V,

en donde M, R^F y R^{13} tienen uno de los significados mencionados anteriormente ,

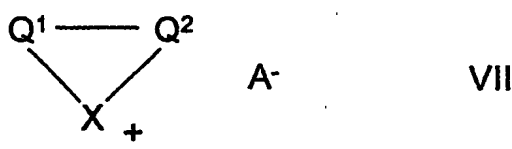
se convierte, en la segunda etapa, con HF

y la sal resultante de la fórmula VI,

$M[R^F BF_3]$ VI,

10 en donde R^F tiene uno de los significados mencionados anteriormente,

se convierte, en la tercera etapa con un compuesto de la fórmula VII



en donde X y $-Q^1-Q^2-$ tienen un significado indicado en la fórmula I y ,

15 y A^- es alquilsulfato, alquilsulfonato, trifluorometansulfonato, tetrafluorborato, acetato, trifluoracetato, bis(perfluoralquil)fosfinato, F^- , HF_2^- , Cl^- , Br^- o I^- .

Los compuestos de la fórmula II



en donde

20 R^F es, en cada caso, independientemente entre sí, alquilo perfluorado con 2-8 átomos de C, preferentemente, alquilo C_2-C_4 perfluorado, en donde los tres sustituyentes R^F son iguales y

R^{12} es, en cada caso, independientemente entre sí, alquilo con 1-8 átomos de C, alcoxi con 1-8 átomos de C, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, halógeno (F, Cl o Br) o arilo, son nuevos.

Se conocen compuestos similares por la memoria EP 0 250 999 y EP 0 137 389, especialmente $(fenilo)_3P=NSi(CH_3)_3$.

25 Los N-silil-tris(perfluoralquil)fosfazenos (son denominaciones sinónimas Nsilil- tris(perfluoralquil)iminofosforanos o N-silil-tris(perfluoralquil)fosfiniminas) deben ser considerados una selección en relación con la memoria EP 0 250 999.

Se prefieren los compuestos de la fórmula II, en donde R^F es un alquilo perfluorado con 2 a 4 átomos de C. También se prefieren los compuestos de la fórmula II, en donde R^{12} es un alquilo con 1-4 átomos de C.

30 Los compuestos especialmente preferidos son los compuestos de la fórmula II, en donde R^F es un alquilo perfluorado con

2-4 átomos de C y en donde R^{12} es un alquilo con 1-4 átomos de C, por ejemplo, $(C_2F_5)_3P=NSi(CH_3)_3$, $(C_3F_7)_3P=NSi(CH_3)_3$, $(C_4F_9)_3P=NSi(CH_3)_3$, $(C_2F_5)_3P=NSi(C_2H_5)_3$, $(C_3F_7)_3P=NSi(C_2H_5)_3$, $(C_4F_9)_3P=NSi(C_2H_5)_3$, $(C_2F_5)_3P=NSi(C_3H_7)_3$, $(C_3F_7)_3P=NSi(C_3H_7)_3$, $(C_4F_9)_3P=NSi(C_3H_7)_3$, $(C_2F_5)_3P=NSi(C_4H_9)_3$, $(C_3F_7)_3P=NSi(C_4H_9)_3$ oder $(C_4F_9)_3P=NSi(C_4H_9)_3$.

Los compuestos especialmente preferidos son $(C_2F_5)_3P=NSi(CH_3)_3$, $(C_4F_9)_3P=NSi(CH_3)_3$.

Para la trifluormetilización de compuestos orgánicos o para la síntesis del anión trifluormetiltrifluorborato conocido son adecuados los compuestos $(CF_3)_3P=NSi(CH_3)_3$, $(CF_3)_3P=NSi(C_2H_5)_3$, $(CF_3)_3P=NSi(C_3H_7)_3$ o $(CF_3)_3P=NSi(C_4H_9)_3$, especialmente, el compuesto $(CF_3)_3P=NSi(CH_3)_3$.

- 5 Los compuestos de la fórmula II se obtienen por la reacción de un difluortris(perfluoralquil)fosforano $(R^F)_3PF_2$ con una sililamina $[(R^{12})_3Si]_2NH$ o una sililamida $[(R^{12})_3Si]_2N^+K^+$, en donde los sustituyentes R^F y R^{12} presentan un significado mencionado anteriormente y significa $K^+ Li^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Mg_2^+ , Ca_2^+ o Cu^+ (la neutralidad de la carga se debe considerar en este caso de manera habitual), en donde, sin embargo, también se pueden obtener compuestos de la fórmula II a través de dicho procedimiento, en los que R^F también puede ser trifluormetilo, adicionalmente al significado mencionado anteriormente.

La reacción se lleva a cabo de manera ventajosa sin disolventes, en donde las temperaturas adecuadas son de 10-150°C, preferentemente, de 50-120°C, de modo especialmente preferido, de 60-90°C. Sin embargo, la reacción también puede llevarse a cabo de modo alternativo en disolventes, a temperaturas de entre 10 y 150 °C. Los disolventes adecuados son, en este caso, bencol, hexano, acetonitrilo, dioxano o dimetoxietano.

- 15 N-Silil-tris(perfluoralquil)fosfiniminas son líquidos estables que en parte también son estables al aire. Perfluoralquilo significa, en este caso, un grupo perfluoralquilo con 1 a 8 átomos de C. Son muy adecuados como agentes de perfluoralquilación. Al agregar bases fuertes se liberan los perfluoralquilaniones, que pueden reaccionar los más diversos electófilos, por ejemplo, con los grupos carbonilo.

- 20 Las N-silil-tris(perfluoralquil)fosfiniminas de la fórmula II son especialmente adecuadas, acorde a la invención, para obtener aniones perfluoralquiltrifluorborato con 1 a 8 átomos de C y para la síntesis de compuestos de la fórmula I, como se ha descrito anteriormente.

Para la síntesis de los compuestos de la fórmula I, en una primera etapa se convierte un compuesto de la fórmula II



del modo descrito anteriormente,

- 25 con un fluoruro de la fórmula III



en donde

M es amonio, un metal alcalino o alcalinotérreo o un metal del grupo 11 o 12

y un éster de ácido bórico de la fórmula IV

- 30 $B(OR^{13})_3 \text{ IV,}$

en donde

R^{13} es, en cada caso, independientemente entre sí, alquilo con 1-8 átomos de C o arilo,

Hasta obtener la sal de la fórmula V



- 35 Los compuestos adecuados de la fórmula III son NaF, KF, RbF, CsF, MgF_2 , fluoruro de tetraalquilamonio, AgF o CdF_2 . Se prefiere utilizar, sobre todo, KF.

Los esteres de ácido bórico adecuados de la fórmula IV son trimetiéster de ácido bórico, trietiléster de ácido bórico, tripropiléster de ácido bórico, tri(terc-butil)éster de ácido bórico o trifeniléster de ácido bórico, especialmente, trimetiléster de ácido bórico.

- 40 La reacción de la primera etapa se lleva a cabo, preferentemente, en un disolvente orgánico a temperaturas de entre 0 y 120 °C, preferentemente, de entre 20 y 100 °C, de modo especialmente preferido, de entre 40 y 80 °C y,

preferentemente, bajo atmósfera de gas inerte. Los disolventes adecuados son dimetoxietano, tetrahidrofurano, diglimas o triglimas.

De modo especialmente preferido se utiliza dimetoxietano.

La sal obtenida de la fórmula V



en donde R^F y R^{13} tienen uno de los significados mencionados anteriormente, y M es amonio, un metal alcalino o alcalinotérreo o un metal del grupo 11 o 12, puede ser convertido posteriormente sin otra purificación en HF, en una reacción de un único recipiente.

10 Es de común conocimiento de que en el marco de la síntesis de un único recipiente es posible destilar primero el disolvente utilizado, y disponer el material restante nuevamente en un disolvente. Dicho proceso no corresponde a un aislamiento. Por ejemplo, el disolvente tetrahidrofurano no puede ser utilizado en la conversión con HF, ya que también reaccionaría con HF. Por ello, es necesario un cambio del disolvente para una conversión exitosa en un compuesto de la fórmula VI.

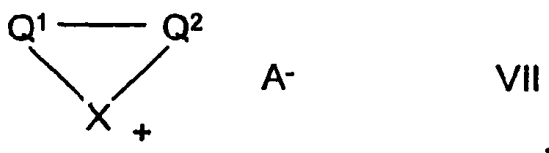
15 La conversión con HF se lleva a cabo, preferentemente, en el disolvente de la primera etapa, en donde es extraído el tetrahidrofurano, a temperaturas de -10 a 60 °C, preferentemente, de 0 a 40 °C, de modo especialmente preferido, a temperatura ambiente. Sin aislamiento, eventualmente tras la destilación previa del disolvente, la sal obtenida de la fórmula VI,



en donde R^F tiene uno de los significados mencionados anteriormente y

20 M es amonio, un metal alcalino o alcalinotérreo o un metal del grupo 11 o 12,

se convierte, en la tercera etapa, con un compuesto de la fórmula VII

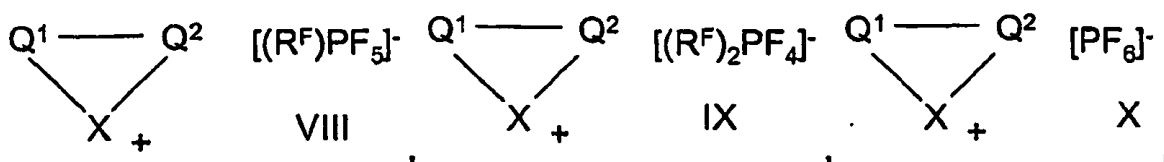


en donde X y $-Q^1-Q^2-$ tienen un significado indicado en la fórmula I o el indicado como preferido, y

25 A- es alquilsulfato, alquilsulfonato, trifluormetansulfonato, tetrafluorborato, acetato, trifluoracetato, bis(perfluoralquilo)fosfinato, F-, HF_2^- , Cl-, Br- o I-, a temperaturas de entre 0 y 100°C, preferentemente, a 10°C-50°C, de modo especialmente preferido, a temperatura ambiente.

Dicho paso de reacción puede realizarse en agua o en una mezcla de agua y un disolvente orgánico, por ejemplo, dimetoxietano, tetrahidrofurano, diglimas o triglimas, o en uno de los disolventes orgánicos puros.

30 A partir de la tercera etapa de reacción se obtiene, necesariamente, una mezcla de las sales de la fórmula I, como definida anteriormente, con sales de las fórmulas VIII, IX y X



en donde X, $-Q^1-Q^2-$ y R^F tienen el mismo significado que para una sal de la fórmula I.

Por ello, en la conversión, el compuesto de la fórmula II puede liberar uno, dos o los tres grupos perfluoralquilo enlazados al P.

La mezcla obtenida puede contener 50-75 % en mol de compuestos de la fórmula I y 25-50 % en mol de compuestos de las fórmulas VIII, IX y X.

La mezcla de las sales de fosfato de las fórmulas VIII, IX y X puede consistir en 0-75 % en mol del compuesto de la fórmula VIII, 0-50 % en mol del compuesto de la fórmula IX y 0-25 % en mol del compuesto de la fórmula X.

- 5 La mezcla de las sales de las fórmulas I, VIII, IX y/o X también son adecuadas para la utilización como líquido iónico. Es posible una separación de las sales acorde a métodos conocidos, especialmente, según métodos indicados en los ejemplos.

Las primeras dos etapas del procedimiento acorde a la invención, sin embargo, también se pueden entender de modo tal que mediante dicha reacción las sales de la fórmula VI,



en donde R^F tiene uno de los significados mencionados anteriormente y

M es amonio, un metal alcalino o alcalinotérreo o un metal del grupo 11 o 12, pueden ser obtenidos de manera conveniente en un nuevo procedimiento, en donde, para ello, el sustituyente R^F también puede comprender trifluorometilo. Según dicho procedimiento, pueden sintetizarse, especialmente, los siguientes compuestos:

- 15 $K[CF_3BF_3]$, $K[C_2F_5BF_3]$, $K[C_3F_7BF_3]$, $K[C_4F_9BF_3]$, $Rb[C_2F_5BF_3]$, $Rb[C_4F_9BF_3]$, $Ag[C_2F_5BF_3]$, $Ag[C_4F_9BF_3]$ o $Cs[C_2F_5BF_3]$.

También se supone, sin más realizaciones, que un especialista puede aprovechar la descripción anterior en el sentido más amplio. Los modos de realización y ejemplos preferidos deben considerarse por ello sólo como presentación descriptiva, pero de ningún modo limitante.

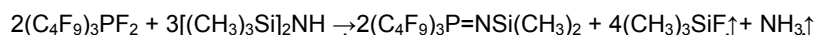
- 20 Los espectros NMR fueron medidos en soluciones en disolventes deuterados a 20 °C en un espectrómetro Bruker Avance 250. Las frecuencias de medición de los diferentes núcleos son: 1H : 250,13 MHz, ^{19}F : 235,357 MHz y ^{31}P : 101.254 MHz El método de referencia se indica en cada espectro o en cada conjunto de datos por separado.

- Ejemplo 1:** Síntesis de las materias primas A) síntesis de N-trimetilsilil tris(pentafluoretil)fosfazeno $2(C_2F_5)_3PF_2 + 3[(CH_3)_3Si]_2NH \rightarrow 2(C_2F_5)_3P=NSi(CH_3)_2 + 4(CH_3)_3SiF_3 \uparrow + NH_3 \uparrow$ 210,4 g (0,49 mol) de tris(pentafluoretil) difluorofosforano se mezclan con 123,0 g (0,76 mol) de bis(trimetilsilil)amina en un equipo correspondiente y se agitaron durante 3 horas a temperaturas del baño de aceite de 80°-90 °C. El N-trimetilsilil tris(pentafluoretil) fosfazeno obtenido puede ser convertido sin purificación adicional. Para la caracterización del compuesto se destila a presión atmosférica. Se obtienen 204,2 g de N-trimetilsilil tris(pentafluoretil)fosfazeno con un punto de ebullición de 143-145 °C, correspondiendo a un rendimiento de 87 %.

- 30 ^{19}F NMR, ppm ($CDCl_3$, referencia interna: CCl_3F): -79,08 m (CF_3), -118,59 dm (CF_2), $^2JP,F = 85$ Hz.

1H NMR, ppm ($CDCl_3$, referencia TMS): 0,07 br.s (CH_3). ^{31}P NMR, ppm ($CDCl_3$, referencia: 85 % H_3PO_4): -41,07 hep, $^2JP,F = 85$ Hz.

B) N-trimetilsilil tris(nonafluorbutil)fosfazeno

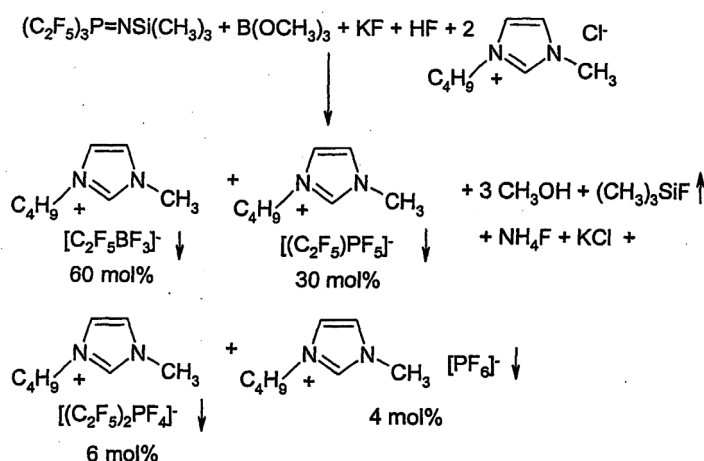


- 35 De modo análogo al ejemplo 1A) se convierten 72,0 g (99,2 mmol) de tris(nonafluorbutil)difluorofosforano con 24,9 g (154,3 mmol) de bis(trimetilsilil)amina. Se obtienen 64,0 g de N-trimetilsilil tris(nonafluorbutil)fosfazeno, que corresponde a un rendimiento de 83,2 %. Sdp.: 108-110 °C a 2,27 kPa.

- ^{19}F NMR, ppm (sin disolvente, película de acetonitrilo- D_3 , referencia interna: CCl_3F): -82,38 t (CF_3), -113,72 dm (CF_2), -118,92 m (CF_2), -126,93 m (CF_2), $^4JF,F = 9,1$ Hz, $^2JP,F = 87$ Hz. 1H NMR, ppm (sin disolvente, película de acetonitrilo- D_3 , referencia externa: TMS): -0,70 br.s (CH_3). ^{31}P NMR, ppm (sin disolvente, película de acetonitrilo- D_3 , referencia: 85 % H_3PO_4): -42,09 hep, $^2JP,F = 87$ Hz.

Ejemplo 2:

Síntesis de 1-metil-3-butilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato



3,32 g (57,1 mmol) de KF desecado por pulverización y 10,4 g (100 mmol) de trimetiléster de ácido bórico se disuelven en 100 ml de 1,2-dimetoxietano seco. A dicha solución se agregan por goteo y a temperatura ambiente, bajo una atmósfera inerte, 30,0 g (63,1 mmol) de N-trimetilsiltris (pentafluoretil)fosfazeno, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$. La mezcla de reacción se calienta bajo agitación a 60 °C y se agita durante una hora a dicha temperatura, hasta la disolución completa del KF. El disolvente se destila y el material restante oleoso es absorbido en 100 ml de 1,2-dimethoxietano. A la solución se agregan 20,0 g (1 mol) de HF bajo refrigeración de la mezcla de reacción, en un baño de hielo. Tras 3 horas de agitación a temperatura ambiente el ácido excedente HF se destila y el producto restante se absorbe en 200 ml de agua. A dicha solución se agregan 25,2 g (144,27 mmol) de cloruro de 1-metil-3-butilimidazolio en 50 ml de agua. Se separa la fase inferior en la cual la mezcla contienen nuevas sales de imidazolio. Tras el secado a 7 Pa y 50 °C se obtiene una mezcla de las sales de 1-metil-3-butilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato (aprox. 60 % en mol), 1-metil-3-butilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato (aprox. 30 % en mol), 1-metil-3-butilimidazolio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato (aprox. 6 % en mol) y 1-metil-3-butilimidazolio hexafluorofosfato (aprox. 4 % en mol). Si por el contrario se lava varias veces la fase inferior con 100 ml de agua, el (pentafluoretil)pentafluorofosfato y los demás fosfatos son separados del pentaetiltrifluorborato. El borato se seca entonces a 7 Pa y 50 °C.

Se obtienen 13,7 g de 1-metil-3-butilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato en forma líquida, lo cual corresponde a un rendimiento de 70,2 %, en relación a KF.

^{11}B NMR: ppm (acetonitrilo- D_3 ; referencia externa: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$): -0.60 qt; $J^1 \text{B,F} = 40.9 \text{ Hz}$; $J^2 \text{B,F} = 20.3 \text{ Hz}$. ^{19}F NMR: ppm (acetonitrilo- D_3 ; referencia interna: CCl_3F): -83.20 q (CF_3); -135.98 q (CF_2); -152.84 q,q (BF_3); $^1\text{JB,F} = 41 \text{ Hz}$; $^2\text{JB,F} = 19.6 \text{ Hz}$; $^4\text{JF,F} = 5.0 \text{ Hz}$. ^1H NMR: ppm (acetonitrilo- D_3 ; referencia: TMS): 0.95 t (CH_3); 1.34 m (CH_2); 1.82 t,t (CH_2); 3.83 s (CH_3); 4.13 t (CH_2); 7.33 d,d (CH); 7.36 d,d (CH); 8.39 br.s (CH); $^3\text{JH,H} = 7.3 \text{ Hz}$; $^3\text{JH,H} = 6.8 \text{ Hz}$; $\text{JH,H} = 1.8 \text{ Hz}$.

Los fosfatos pueden ser aislados de la fase acuosa acorde a métodos conocidos.

1-metil-3-butilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato ^{19}F NMR (CD_3CN : referencia interna CCl_3F): -70.14 d, d,m (PF_4); -73.50 d,quin (PF); -82.46 quin,m (CF_3); -118.79 d,quin (CF_2); $^1\text{JP,F} = 827 \text{ Hz}$; $^1\text{JP,F} = 720 \text{ Hz}$; $^2\text{JP,F} = 91 \text{ Hz}$; $^2\text{JF,F} = 47 \text{ Hz}$; $^3\text{JF,F} = 9.2 \text{ Hz}$; $^4\text{JF,F} = 7.6 \text{ Hz}$.

1-metil-3-butilimidazolio bis-(pentafluoretil)pentafluorofosfato ^{19}F NMR (CD_3CN : referencia interna: CCl_3F): -71.59 d,m (PF_4); -82.27 quin,d,t (2CF_3); -118.99 d,quin,q (2CF_2); $^1\text{JP,F} = 916 \text{ Hz}$; $^2\text{JP,F} = 100 \text{ Hz}$; $^3\text{JP,F} = 2.4 \text{ Hz}$; $^3\text{JF,F} = 9.2 \text{ Hz}$; $^4\text{JF,F} = 1.1 \text{ Hz}$; $^4\text{JF,F} = 7.4 \text{ Hz}$.

1-metil-3-butilimidazolio hexafluorofosfato

^{19}F NMR (CD_3CN , referencia interna: CCl_3F): -71.53 d (PF_4); $^1\text{JP,F} = 707 \text{ Hz}$.

De modo análogo a este ejemplo se obtienen las siguientes mezclas y también los compuestos aislados

A) 1,2-dimetil-3-butilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1,2-dimetil-3-butilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-butilimidazolio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-butilimidazolio hexafluorofosfato;

- B) 1-metil-3-etilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1-metil-3-etilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1-metil-3-etilimidazolio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o 1-metil-3-etilimidazolio hexafluorofosfato;
- 5 C) 1-metil-3-i-propilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1-metil-3-i-propilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1-metil-3-i-propilimidazolio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o 1-metil-3-i-propilimidazolio hexafluorofosfato;
- D) 1-metil-3-n-propilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1-metil-3-n-propilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1-metil-3-n-propilimidazolio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o 1-metil-3-n-propilimidazolio hexafluorofosfato;
- 10 E) 1-metil-3-pentilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1-metil-3-pentilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1-metil-3-pentilimidazolio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o 1-metil-3-pentilimidazolio hexafluorofosfato;
- F) 1-metil-3-hexilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1-metil-3-hexilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1-metil-3-hexilimidazolio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o 1-metil-3-hexilimidazolio hexafluorofosfato;
- 15 G) 1-metil-3-heptilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1-metil-3-heptilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1-metil-3-heptilimidazolio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o 1-metil-3-heptilimidazolio hexafluorofosfato;
- H) 1-metil-3-octilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1-metil-3-octilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1-metil-3-octilimidazolio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o 1-metil-3-octilimidazolio hexafluorofosfato;
- I) 1-metil-3-nonilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1-metil-3-nonilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1-metil-3-nonilimidazolio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o 1-metil-3-nonilimidazolio hexafluorofosfato;
- 25 J) 1-metil-3-decilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1-metil-3-decilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1-metil-3-decilimidazolio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o 1-metil-3-decilimidazolio hexafluorofosfato;
- K) 1,2-dimetil-3-etilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1,2-dimetil-3-etilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-etilimidazolio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-etilimidazolio hexafluorofosfato;
- 30 L) 1,2-dimetil-3-i-propilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1,2-dimetil-3-i-propilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-i-propilimidazolio bis(pentafluoretil) tetrafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-i-propilimidazolio hexafluorofosfato;
- M) 1,2-dimetil-3-n-propilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1,2-dimetil-3-n-propilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-n-propilimidazolio bis(pentafluoretil) tetrafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-n-propilimidazolio hexafluorofosfato;
- 35 N) 1,2-dimetil-3-fenilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1,2-dimetil-3-pentilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-pentilimidazolio bis(pentafluoretil) tetrafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-pentilimidazolio hexafluorofosfato;
- O) 1,2-dimetil-3-hexilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1,2-dimetil-3-hexilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-hexilimidazolio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-hexilimidazolio hexafluorofosfato;
- 40 P) 1,2-dimetil-3-heptilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1,2-dimetil-3-heptilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-heptilimidazolio bis(pentafluoretil) tetrafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-heptilimidazolio hexafluorofosfato;
- 45 Q) 1,2-dimetil-3-octilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1,2-dimetil-3-octilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-octilimidazolio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-octilimidazolio hexafluorofosfato;

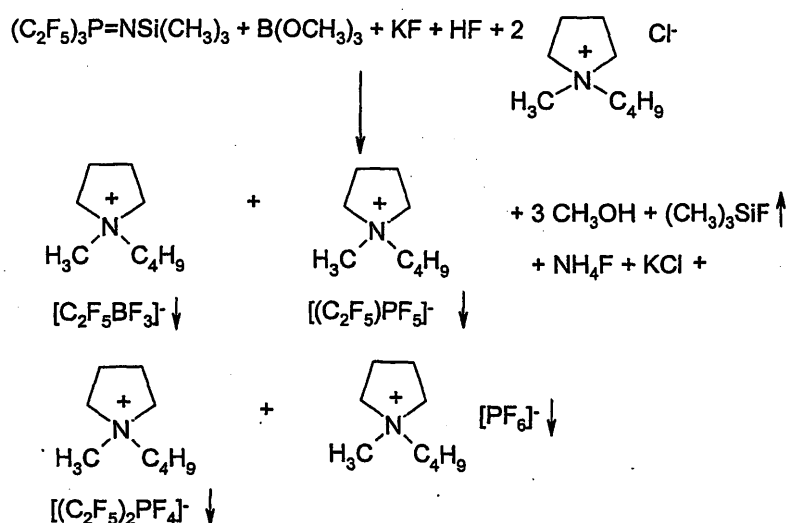
R) 1,2-dimetil-3-nonilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1,2-dimetil-3-nonilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-nonilimidazolio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-nonilimidazolio hexafluorofosfato;

5 S) 1,2-dimetil-3-decilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1,2-dimetil-3-decilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-decilimidazolio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o 1,2-dimetil-3-decilimidazolio hexafluorofosfato;

T) 1-etil-3-butilimidazolio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con 1-etil-3-butilimidazolio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o 1-etil-3-butilimidazolio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o 1-etil-3-butilimidazolio hexafluorofosfato.

10 Ejemplo 3:

Síntesis de N-metil-N-butilpirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato



De modo análogo al ejemplo 2, se convierten 1,67 g (28,7 mmol) de KF desecado por pulverización, 6,24 g (60,1 mmol) de metiléster de ácido bórico, 15,0 g (31,6 mmol) de N-trimetilsililtris(pentafluoretil)fosfazeno, 15 g (0,75 mol) de HF y 11,5 g (64,7 mmol) de cloruro de N-metil N-butilpirrolidinio.

La fase inferior se separa de manera análoga al ejemplo 2 de la fase acuosa y se lava con pequeñas porciones de agua. Consiste en la mezcla de las sales N-metil-N-butilpirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato y N-metil-N-butilpirrolidinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-metil-N-butilpirrolidinio bis (pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-metil-N-butilpirrolidinio hexafluorofosfato. Dicha fase sólida inferior es absorbida en 40 ml de etanol y se agregan 100 ml de agua, tras lo cual se obtiene N-metil-N-butilpirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato. Dicha cristalización se lleva a cabo tres veces para una mayor purificación de los fosfatos y luego la sustancia sólida se seca al vacío a 7 Pa y 50 °C. Se obtienen 6,9 g de N-metil-N-butilpirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato, lo cual corresponde a un rendimiento de 73,1 %, en relación al KF. Smp: 79-81 °C.

¹¹B NMR: ppm (acetonitrilo-D₃; referencia externa: BF₃ · OEt₂): -0.47 tq; J¹_{B,F} = 40.9 Hz; J²_{B,F} = 20.7 Hz. ¹⁹F NMR: ppm (acetonitrilo-D₃; referencia interna: CCl₃F): -83.20 q (CF₃); -136,00 q (CF₂); -152,90 q,q (BF₃); ¹J_{B,F} = 41 Hz; ²J_{B,F} = 19.6 Hz; ⁴J_{F,F} = 4,6 Hz. ¹H NMR: ppm (acetonitrilo-D₃; referencia: TMS): 0.98 t (CH₃); 1.38 t,q (CH₂); 1.73 m (CH₂); 2.17 m (2CH₂); 2.94 s (CH₃); 3.40 m (2CH₂); 3.22 t,t (CH₂); ³J_{H,H} = 7.4 Hz; ³J_{H,H} = 4.3 Hz; ²J_{H,H} = 4.1 Hz.

El N-metil-N-butilpirrolidinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y los demás fosfatos pueden ser aislados según métodos conocidos de la fase acuosa etanólica.

De modo análogo a este ejemplo se obtienen las siguientes mezclas y también los compuestos aislados:

A) N-metil-N-etilpirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-metil-N-etilpirrolidinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-metil-N-etilpirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-metil-N-etilpirrolidinio hexafluorofosfato;

- B) N-metil-N-i-propilpirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-metil-N-i-propilpirrolidinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-metil-N-i-propilpirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-metil-N-i-propilpirrolidinio hexafluorofosfato;
- 5 C) N-metil-N-propilpirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-metil-N-propilpirrolidinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-metil-N-propilpirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-metil-N-propilpirrolidinio hexafluorofosfato;
- D) N-metil-N-pentilpirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-metil-N-pentilpirrolidinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-metil-N-pentilpirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-metil-N-pentilpirrolidinio hexafluorofosfato;
- 10 E) N-metil-N-hexilpirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-metil-N-hexilpirrolidinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-metil-N-hexilpirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-metil-N-hexilpirrolidinio hexafluorofosfato;
- F) N-metil-N-heptilpirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-metil-N-heptilpirrolidinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-metil-N-heptilpirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-metil-N-heptilpirrolidinio hexafluorofosfato;
- 15 G) N-metil-N-octilpirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-metil-N-octilpirrolidinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-metil-N-octilpirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-metil-N-octilpirrolidinio hexafluorofosfato;
- H) N-metil-N-nonilpirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-metil-N-nonilpirrolidinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-metil-N-nonilpirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-metil-N-nonilpirrolidinio hexafluorofosfato;
- I) N-metil-N-decilpirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-metil-N-decilpirrolidinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-metil-N-decilpirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-metil-N-decilpirrolidinio hexafluorofosfato;
- 25 J) N,N-dimetil-pirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N,N-dimetil-pirrolidinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N,N-dimetil-pirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N,N-dimetil-pirrolidinio hexafluorofosfato;
- K) N,N-dietil-pirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N,N-dietil-pirrolidinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N,N-dietil-pirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N,N-dietil-pirrolidinio hexafluorofosfato;
- 30 L) N,N-di(i-propil)-pirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N,N-di(i-propil)-pirrolidinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N,N-di(i-propil)-pirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N,N-di(i-propil)-pirrolidinio hexafluorofosfato;
- M) N,N-dipropil-pirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N,N-dipropil-pirrolidinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N,N-dipropil-pirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N,N-dipropil-pirrolidinio hexafluorofosfato;
- 35 N) N,N-dibutil-pirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N,N-dibutil-pirrolidinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N,N-dibutil-pirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N,N-dibutil-pirrolidinio hexafluorofosfato;
- O) N,N-dipentil-pirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N,N-dipentil-pirrolidinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N,N-dipentil-pirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N,N-dipentil-pirrolidinio hexafluorofosfato;
- 40 P) N,N-dihexil-pirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N,N-dihexil-pirrolidinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N,N-dihexil-pirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N,N-dihexil-pirrolidinio hexafluorofosfato;
- 45 Q) N,N-diheptil-pirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N,N-diheptil-pirrolidinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N,N-diheptil-pirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N,N-diheptil-pirrolidinio hexafluorofosfato;

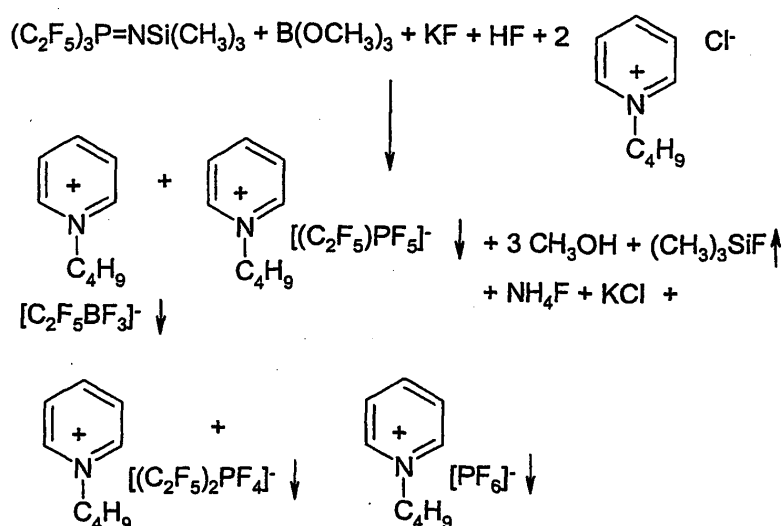
R) N,N-dioctil-pirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N,N-dioctil-pirrolidinio (pentafluoretil) pentafluorofosfato y/o N,N-dioctil-pirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N,N-dioctil-pirrolidinio hexafluorofosfato;

5 S) N,N-dinonil-pirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N,N-dinonil-pirrolidinio (pentafluoretil) pentafluorofosfato y/o N,N-dinonil-pirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N,N-dinonil-pirrolidinio hexafluorofosfato;

T) N,N-didecil-pirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N,N-didecil-pirrolidinio (pentafluoretil) pentafluorofosfato y/o N,N-didecil-pirrolidinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N,N-didecil-pirrolidinio hexafluorofosfato.

10 Ejemplo 4:

Síntesis de N-butilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato



De modo análogo al ejemplo 2, se convierten 1,67 g (28,7 mmol) de KF desecado por pulverización, 6,24 g (60,1 mmol) de metiléster de ácido bórico, 15,0 g (31,6 mmol) de N-trimetilsililtris(pentafluoretil)fosfazeno, 15 g (0,75 mol) de HF y 11,3 g (65,8 mmol) de cloruro de N-butilpirrolidinio. La fase inferior con la mezcla de las sales N-butilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato y N-butilpiridinio (pentafluoretil) pentafluorofosfato y/o N-butilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-butilpiridinio hexafluorofosfato se separa de la fase acuosa y se lava 10 veces con 70 ml de agua. Tras destilar el agua se lava nuevamente el producto restante oleoso con agua y de ese modo se separan los fosfatos. Tras el secado al vacío a 7 Pa y 50 °C se obtienen 7,4 g de N-butilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato, que corresponde a un rendimiento de 79,8 %.

¹¹B NMR: ppm (acetonitrilo-D₃; referencia externa: BF₃·OEt₂): -0,59 tq; J¹_{B,F} = 40,8 Hz; J²_{B,F} = 20,3 Hz. ¹⁹F NMR: ppm (acetonitrilo-D₃; referencia interna: CCl₃F): -83,22 q (CF₃); -135,99 q (CF₂); -152,93 q,q (BF₃); ¹J_{B,F} = 41 Hz; ²J_{B,F} = 19,6 Hz; ⁴J_{F,F} = 4,6 Hz. ¹H NMR: ppm (acetonitrilo-D₃; referencia: TMS): 0,97 t (CH₃); 1,39 t,q (CH₂); 1,96 m (CH₂); 4,53 t (CH₂); 8,03 d,d (2CH); 8,51 t,t (CH); 8,70 d (2CH); ³J_{H,H} = 7,4 Hz; ³J_{H,H} = 7,6 Hz; ³J_{H,H} = 7,8 Hz; ³J_{H,H} = 6,9 Hz; ³J_{H,H} = 5,5 Hz; ⁴J_{H,H} = 1,3 Hz.

El N-butilpirrolidinio (pentafluoretil) pentafluorofosfato y los demás fosfatos pueden ser aislados según métodos conocidos de la fase acuosa.

De modo análogo a este ejemplo se obtienen las siguientes mezclas y también los compuestos aislados:

30 A) N-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-metilpiridinio (pentafluoretil) pentafluorofosfato y/o N-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-metilpiridinio hexafluorofosfato;

B) N-etilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-etilpiridinio (pentafluoretil) pentafluorofosfato y/o N-etilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-etilpiridinio hexafluorofosfato;

- C) N-(i-propil)piridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-(i-propil)piridinio (pentafluoretil) pentafluorofosfato y/o N-(i-propil)piridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-(i-propil) piridinio hexafluorofosfato;
- D) N-propilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-propilpiridinio (pentafluoretil) pentafluorofosfato y/o N-propilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-propilpiridinio hexafluorofosfato;
- 5 E) N-pentilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-pentilpiridinio (pentafluoretil) pentafluorofosfato y/o N-pentilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-pentilpiridinio hexafluorofosfato;
- F) N-hexilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-hexilpiridinio (pentafluoretil) pentafluorofosfato y/o N-hexilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-hexilpiridinio hexafluorofosfato;
- 10 G)N-heptilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-heptilpiridinio (pentafluoretil) pentafluorofosfato y/o N-heptilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-heptilpiridinio hexafluorofosfato;
- H)N-octilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-octilpiridinio (pentafluoretil) pentafluorofosfato y/o N-octilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-octilpiridinio hexafluorofosfato;
- I) N-nonilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-nonilpiridinio (pentafluoretil) pentafluorofosfato y/o N-nonilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-nonilpiridinio hexafluorofosfato;
- 15 J) N-decilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-decilpiridinio (pentafluoretil) pentafluorofosfato y/o N-decilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-decilpiridinio hexafluorofosfato;
- K) N-metil-4-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-metil-4-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-metil-4-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-metil-4-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- 20 L) N-etil-4-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-etil-4-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-etil-4-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-etil-4-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- M)N-(i-propil)-4-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-(i-propil)-4-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-(i-propil)-4-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-(i-propil)-4-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- 25 N) N-propil-4-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-propil-4-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-propil-4-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-propil-4-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- O)N-Butil-4-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-Butil-4.-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-Butil-4-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-Butil-4-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- 30 P) N-pentil-4-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-pentil-4-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-pentil-4-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-pentil-4-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- 35 Q)N-hexil-4-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-hexil-4-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-hexil-4-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-hexil-4-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- R) N-heptil-4-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-heptil-4.-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-heptil-4-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-heptil-4-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- 40 S) N-octil-4-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-octil-4-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-octil-4-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-octil-4-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- T) N-nonil-4-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-nonil-4-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-nonil-4-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-nonil-4-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- 45

- U) N-decil-4-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-decil-4-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-decil-4-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-decil-4-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- 5 V) N-metil-3-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-metil-3-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-metil-3-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-metil-3-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- W) N-etil-3-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-etil-3-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-etil-3-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-etil-3-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- 10 X) N-(i-propil)-3-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-(1-propil)-3-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-(i-propil)-3-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-(i-propil)-3-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- Y) N-propil-3-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-propil-3-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-propil-3-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-propil-3-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- 15 Z) N-Butil-3-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato isoliert oder im. Gemisch mit N-Butil-3-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-Butil-3-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-Butil-3-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- A1) N-pentil-3-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-pentil-3-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-pentil-3-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-pentil-3-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- 20 B1) N-hexil-3-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-hexil-3-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-hexil-3-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-hexil-3-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- C1) N-heptil-3-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-heptil-3-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-heptil-3-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-heptil-3-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- 25 D1) N-octil-3-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-octil-3-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-octil-3-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-octil-3-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- 30 E1) N-nonil-3-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-nonil-3-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-nonil-3-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-nonil-3-metilpiridinio hexafluorofosfato;
- F1) N-decil-3-metilpiridinio pentafluoretiltrifluorborato aislado o mezclado con N-decil-3-metilpiridinio (pentafluoretil)pentafluorofosfato y/o N-decil-3-metilpiridinio bis(pentafluoretil)tetrafluorofosfato y/o N-decil-3-metilpiridinio hexafluorofosfato.
- 35

Ejemplo 5: Datos correspondientes a la viscosidad

En la siguiente tabla 1 se encuentran los datos de viscosidad. La viscosidad se determinó con un viscosímetro SVM3000 de Anton Paar, Austria, y se llevó a cabo el procedimiento estándar, como se describe en el folleto adjunto del viscosímetro.

40

Tabla 1: datos correspondientes a la viscosidad

Compuesto	Viscosidad, cP (mPa·s)			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
1-butil-3-metil-imidazolio (pentafluoretil)trifluorborato	70	32	18	11
1-butilpiridinio (pentafluoretil)trifluorborato	86	37	19	11

Ejemplo 6: Ciclovoltamograma, figura 1

- 5 La medición de la estabilidad electroquímica de N-butil-N-metilpirrolidinio (pentafluoretil)trifluorborato se llevó a cabo con un potenciostato Autolab TGSTAT 30 de ECO-Chemie.

Electrodo de trabajo: Glassy Carbon (carbón vítreo)

contraelectrodo: Platin disk (placa de platino)

Electrodo de referencia: Ag/Ag⁺

Scan rate (tasa de barrido): 20 mV/S

- 10 El N-butil-N-metilpirrolidinio (pentafluoretil)trifluorborato se disuelve en 0,5 molar en acetonitrilo y la solución se mide en una caja seca en argón a temperatura ambiente.

El ciclovoltamograma de la figura 1 muestra que el compuesto presenta una estabilidad electroquímica elevada, en el rango de -3 a +4 V (cero es la referencia de E° de Ferroceno).

Ejemplo 7: Estabilidad térmica

- 15 En la siguiente tabla 2 están enumeradas las indicaciones con las que se lleva a cabo una tasa de descomposición de compuestos de perfluoralquilborato en compuestos de tetrafluorborato. Dichos datos demuestran de manera unívoca que las sales de trifluormetiltrifluorborato no son térmicamente estables.

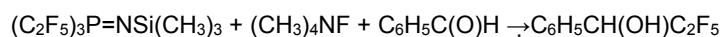
La tasa de descomposición se determinó calentando las muestras a 150 °C y mediante una medición ¹⁹F NMR espectroscópica.

20 Tabla 2: Tasa de descomposición

Compuesto	tasa de descomposición en [BF ₄]-	
	150 °C, 1 hora	150 °C, 5 horas
1-butil-3-metil-imidazolio (pentafluoretil)trifluorborato	0	0
1-butil-3-metil-imidazolio (pentafluoretil)trifluorborato	aprox. 1 % en mol	60 % en mol

Ejemplo 8:

Síntesis de 2,2,3,3-Pentafluor-1-fenilpropan-1-ol



- 25 1,59 g (16.1 mmol) de fluoruro de tetrametilamonio y 8,54 g (80,5 mmol) de benzaldehído se disuelven en 20 ml de 1,2-dimetoxietano seco. A dicha solución se le agregan por goteo y a -30 °C de temperatura de baño, en atmósfera inerte, 8,4 g (17,7 mmol) de N-trimetilsililtris(pentafluoretil)fosfazeno. La mezcla de reacción se calienta poco a poco

hasta la temperatura ambiente y se destila el disolvente. El producto restante se diluye con una solución acuosa de NaOH (4,1 g de NaOH en 40 ml de agua) y la fase acuosa se extrae dos veces con 40 ml de dietiléter. El extracto se lava con 0,1 M de ácido clorhídrico y agua y se seca en MgSO_4 . El disolvente dietiléter se destila y el producto restante se destila en forma fraccionada, correspondiendo la fracción a 110-115 °C al compuesto 2,2,3,3,3-pentafluor-1-fenilpropan-1-ol (2,3 g). El rendimiento es de 63,2 %.

^{19}F NMR: ppm (acetonitrilo- D_3 ; referencia: CCl_3F): -80.63 s (CF_3); -119.19 d,d (ABX-System, CF_A); -129.19 d,d (ABXSystem, CF_B); $J_{A,B} = 274$ Hz; $^3J_{H,F(A)} = 6.5$ Hz; $^3J_{H,F(B)} = 19.1$ Hz.

^1H NMR: ppm (acetonitrilo- D_3 ; referencia: TMS): 4.61 br. s (OH), 5.26 d,d (CH), 7.41 - 7.56 (C_6H_5).

Los datos de NMR y el punto de ebullición corresponden a los datos tomados de la literatura.

10 Ejemplo 9:

Síntesis de 2,2,3,3,3-pentafluor-1,1-difenilpropan-1-ol

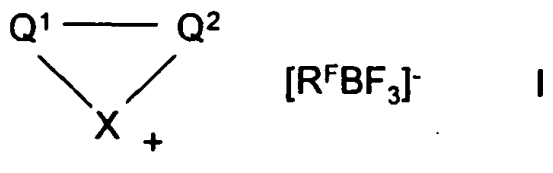
2,23 g (23,9 mmol) de fluoruro de tetrametilamonio y 8,41 g (46,2 mmol) de benzofenona se disuelven en 20 ml de 1,2-dimetoxietano seco. A dicha solución se le agregan por goteo y a -30 °C de temperatura de baño, en atmósfera inerte, 12,32 g (25,9 mmol) de N-trimetilsililtris(pentafluoretil)fosfazeno. La mezcla de reacción se calienta poco a poco a temperatura ambiente y la precipitación se filtra en atmósfera inerte. Tras varios lavados con dietiléter se seca al vacío. El producto restante se trata con 20 ml de un ácido clorhídrico al 20 % y la fase acuosa

Es extraída con dietiléter. La fase orgánica se lava con 0,1 M de una solución acuosa de carbonato de hidrógeno de sodio y se seca en MgSO_4 . El disolvente dietiléter se extrae por destilación. Se obtienen 5,7 g de 2,2,3,3,3-pentafluor-1,1-difenilpropan-1-ol, lo cual corresponde a un rendimiento de 78,9 %. Punto de fusión: 82-83 °C.

^{19}F NMR: ppm (acetonitrilo- D_3 ; referencia: CCl_3F): -76.32 t (CF_3) ; -114.71 q (CF_2); $^3J_{F,F} = 0.9$ Hz. ^1H NMR: ppm (acetonitrilo- D_3 ; referencia: TMS): 5.03 br. s (OH), 7.31 - 7.42 (6H, C_6H_5), 7.58 - 7.63 (4H, C_6H_5).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de compuestos de la fórmula



en donde

5 X es NR^1 o $\text{N}(\text{R}^1)_2$,

$-\text{Q}^1-\text{Q}^2-$ es $-\text{CHR}^3-\text{CHR}^4-\text{CHR}^5-\text{CHR}^6$, $-\text{CR}^2=\text{CR}^3-\text{CR}^4=\text{CR}^5-\text{CR}^6=$ o $-\text{CR}^7=\text{CR}^8-\text{NR}^{10}-\text{CR}^9=$,

R^1 es, en cada caso, independientemente entre sí, alquilo con 1-10 átomos de C o $-(\text{CH}_2)-\text{R}^{11}$,

R^2-R^6 es hidrógeno o alquilo con 1-10 átomos de C,

R^7-R^9 es hidrógeno, alquilo con 1-10 átomos de C, o arilo,

10 R^{10} es alquilo con 2-8 átomos de C o $-(\text{CH}_2)-\text{R}^{11}$,

R^{11} es alquilo perfluorado o parcialmente fluorado con 1-8 átomos de C,

R^F es alquilo perfluorado con 2-8 átomos de C y

arilo es fenilo, fenilo perfluorado o fenilo sustituido por alquilo con 1-8 átomos de C o fenilo perfluorado

caracterizado porque

15 en la primera etapa se convierte un compuesto de la fórmula II



en donde

R^F es, en cada caso independientemente entre sí, alquilo perfluorado con 2-8 átomos de C y

20 R^{12} es, en cada caso, independientemente entre sí, alquilo con 1-8 átomos de C, alcoxi con 1-8 átomos de C, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, halógeno o arilo,

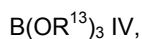
con un fluoruro de la fórmula III



en donde

M es amonio, un metal alcalino o alcalinotérreo o un metal del grupo 11 o 12

25 y un éster de ácido bórico de la fórmula IV



en donde

R^{13} es, en cada caso, independientemente entre sí, alquilo con 1-8 átomos de C o arilo,

Y la sal resultante de la fórmula V



en donde M, R^F y R^{13} tienen uno de los significados mencionados anteriormente ,

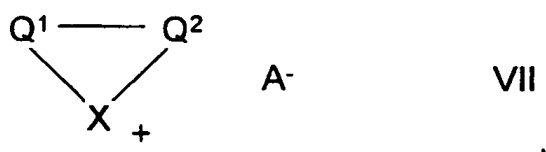
se convierte, en la segunda etapa, con HF

5 y la sal resultante de la fórmula VI,



en donde R^F tiene uno de los significados mencionados anteriormente,

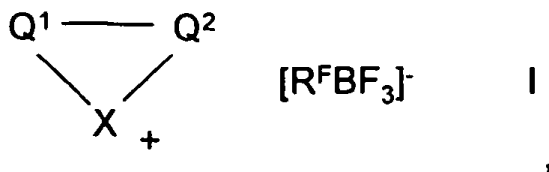
se convierte, en la tercera etapa con un compuesto de la fórmula VII



10 en donde X y $-Q^1-Q^2-$ tienen un significado indicado en la fórmula I y ,

A- es alquilsulfato, alquilsulfonato, trifluormetansulfonato, tetrafluorborato, acetato, trifluoracetato, bis(perfluoralquil)fosfinato, F-, HF_2^- , Cl-, Br- o I-.

2. Compuestos de la fórmula I



15 en donde

X es $N(R^1)_2$, $-Q^1-Q^2-$, $-CHR^3-CHR^4-CHR^5-CHR^6$,

R^1 es, en cada caso, independientemente entre sí, alquilo con 1-10 átomos de C o $-(CH_2)-R^{11}$,

R^2-R^6 es hidrógeno o alquilo con 1-10 átomos de C,

R^{11} es alquilo perfluorado o parcialmente fluorado con 1-8 átomos de C, y

20 R^F es alquilo perfluorado con 2-8 átomos de C.

3. Compuestos acorde a la reivindicación 2, **caracterizado porque** los sustituyentes R^1 son diferentes.

4. Compuestos acorde a la reivindicación 2 o 3, **caracterizado porque** R^F es perfluoretilo, perfluorpropilo o perfluorbutilo.

5. Compuestos acordes a la reivindicación 2:

25 N-metil-N-butilpirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato,
N-metil-N-hexilpirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato,
N-metil-N-octilpirrolidinio pentafluoretiltrifluorborato.

6. Compuestos de la fórmula II



en donde

R^F es, en cada caso, independientemente entre sí, alquilo perfluorado con 1-8 átomos de C y

- 5 R^{12} es, en cada caso, independientemente entre sí, alquilo con 1-8 átomos de C, alcoxi con 1-8 átomos de C, cicloalquilo con 3-7 átomos de C, halógeno o arilo.

7. Compuestos acorde a la reivindicación 6, **caracterizados porque** R^F es alquilo C_1 - C_4 perfluorado.

8. Compuestos acordes a la reivindicación 6 o 7, **caracterizados porque** los tres sustituyentes R^F son iguales.

- 10 9. Compuestos acordes a una o múltiples de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizados porque** R^{12} en cada caso, independientemente entre sí, alquilo con 1-8 átomos de C.

Fig. 1