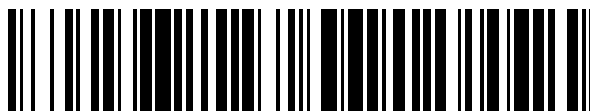


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 931**

51 Int. Cl.:
C07F 5/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05788793 .7**

96 Fecha de presentación: **04.10.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1802638**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.07.2007**

54 Título: **SALES QUE CONTIENEN BORO, SU PREPARACIÓN Y UTILIZACIÓN.**

30 Prioridad:
21.10.2004 DE 102004051278

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:
**FINZE, Maik;
BERNHARDT, Eduard;
WILLNER, Helge;
IGNATYEV, Nikolai (Mykola) y
WELZ-BIERMANN, Urs**

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

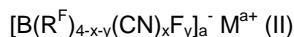
ES 2 368 931 T3

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

Sales que contienen boro, su preparación y utilización

La invención se refiere a sales de la fórmula general (II)



5 en cuyo caso

$x = 1, 2 \text{ o } 3,$

$y = 0 \text{ o } 1,$

$x+y = 1, 2 \text{ o } 3,$

$a = 1 \text{ o } 2,$

10 y donde

los ligandos R^{F} pueden ser iguales o distintos y R^{F} representa un grupo alquilo de C_{1-12} y en cuyo caso el grupo CN se presenta, tanto enlazado por el átomo de C al átomo B y

$\text{M}^{\text{a}+}$ es un catión orgánico, el cual se selecciona del grupo de

$[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+$, $[\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+$, $(\text{P}(\text{NR}^1\text{R}^2)_2(\text{NR}^3\text{R}^4)_2)^+$, $[\text{C}(\text{NR}^1\text{R}^2)(\text{NR}^3\text{R}^4)(\text{NR}^5\text{R}^6)]^+$, $[(\text{R}^1\text{R}^2\text{N})-\text{C}(=\text{OR}^7)(\text{NR}^3\text{R}^4)]^+$ o

15 $[(\text{R}^1\text{R}^2\text{N})-\text{C}(=\text{SR}^7)(\text{NR}^3\text{R}^4)]^+$, donde

R^1 a R^7 , cada uno independientemente uno de otro, significan

hidrógeno,

alquilo de cadena recta o ramificado con 1 a 20 átomos de C,

alqueno de cadena recta o ramificado con 2 - 20 átomos de C y uno o varios enlaces dobles,

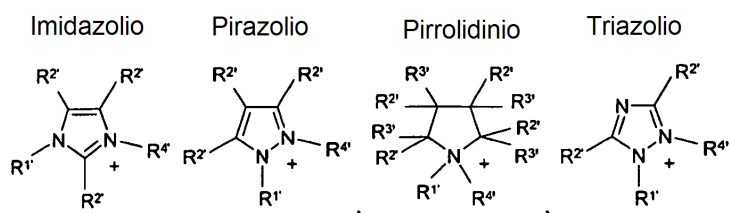
20 alquino de cadena recta o ramificado con 2 - 20 átomos de C y uno o varios enlaces triples,

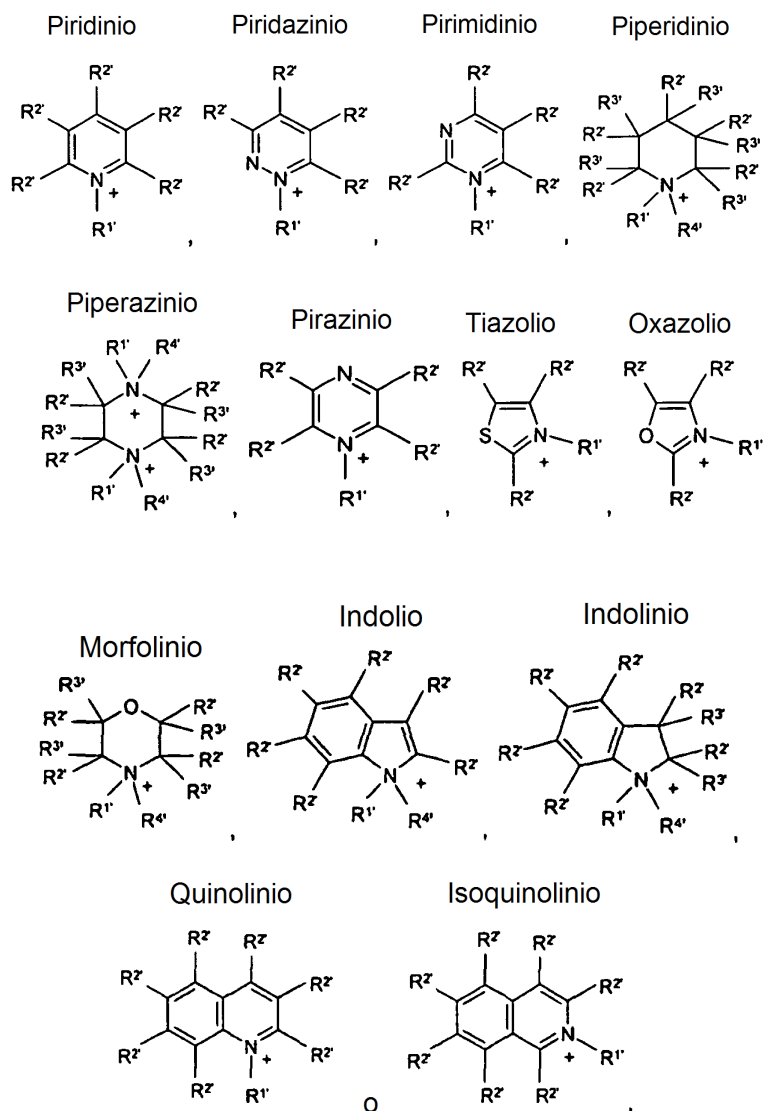
cicloalquilo saturado, parcial o totalmente insaturado con 3-7 átomos de C, que puede estar sustituido con grupos alquilo que tienen 1-6 átomos de C,

25 en cuyo caso, uno o varios de los sustituyentes R^1 a R^7 pueden estar sustituidos parcial o totalmente con halógenos, principalmente F y/o Cl, o parcialmente con CN o NO_2 , y en cuyo caso uno o dos átomos de carbono no adyacentes y no ubicados en posición α de los sustituyentes R^1 a R^6 pueden reemplazarse por átomos y/o agrupaciones de átomos seleccionados del grupo de -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, - SO_2 -, - SO_2 O-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, - SO_2 NH-, - SO_2 NR'-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, -P(O)(NR'_2)-NR'- y -PR'_2=N- o con los grupos finales -C(O)X' o - SO_2 X', con $\text{R}^1 =$ alquilo de C_1 a C_6 no fluorado, parcialmente fluorado o perfluorado, cicloalquilo de C_3 a C_7 , fenilo sustituido o sin sustituir o heterociclo sustituido o sin sustituir y $\text{X}' = \text{F}, \text{Cl}$ o Br ,

30 excepto $[\text{NH}_4][\text{B}(\text{CF}_3)_3\text{CN}]$

o el catión orgánico es un catión heterocíclico que se selecciona del grupo





5

en cuyo caso los sustituyentes

R¹ a R⁴, cada uno independientemente uno de otro, significan

hidrógeno,

alquilo de cadena recta o ramificado con 1-20 átomos de C,

10 alqueno de cadena recta o ramificado con 1 - 20 átomos de C y uno o varios enlaces dobles,

alquino de cadena recta o ramificado con 1 - 20 átomos de C y uno o varios enlaces triples,

cicloalquilo saturado, parcial o totalmente insaturado con 3-7 átomos de C,

que pueden estar sustituidos con grupos alquilo que tienen 1-6 átomos de C, heteroarilo saturado, parcial o totalmente insaturado, heteroaril-alquilo de C₁-C₆ o aril-alquilo de C₁-C₆,

15 en cuyo caso uno o varios sustituyentes R¹ a R⁴ pueden estar sustituidos parcial o totalmente con halógenos, principalmente F y/o Cl, o parcialmente con CN o NO₂, en cuyo caso R¹ y R⁴ no pueden estar perfluorados o perclorados simultáneamente y en cuyo caso uno o dos átomos de carbono de los sustituyentes R¹ a R⁴ no

5 ubicados adyacentes y no ubicados en posición α hacia el heteroátomo, pueden reemplazarse por átomos y/o agrupaciones de átomos seleccionados del grupo - O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH-, -SO₂NR'-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, -P(O)(NR'₂)-NR'- y -PR'₂=N- o con los grupos extremos -C(O)X' o -SO₂X', donde R' = alquilo de C1 a C6 no fluorado, parcialmente fluorado o perfluorado, cicloalquilo de C₃ a C₇, fenilo sustituido o sin sustituir o heterociclo sustituido o sin sustituir y X' = F, Cl o Br.

La presente invención también se refiere a métodos para la preparación de sales de acuerdo con la invención.

La invención se refiere además a la utilización de las sales según la invención.

10 En el estado de la técnica se describen aniones borato en los que se intercambian ligandos de flúor por cianuro (E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, Z. Anorg. Allg. Chem. (Revista Quím. Gen. Inorg.) 626 (2000) 560; D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams, R. A. Andersen, J. Amer. Chem. Soc. 122 (2000) 7735; E. Bernhardt, M. Berkel, M. Schürmann, H. Willner, Z. Anorg. Allg. Chem. (Revista Quím. Gen. Inorg.) 628 (2002) 1734) y ligandos de trifluorometilo (E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, Chem. Eur. J. 7 (2001) 4696; G. Pawelke, H. Bürger, Coord. Chem. Rev. 215 (2001) 243). En tal caso se sintetizan boratos de trifluoro metilo a partir de
15 cianoboratos (boratos de cianuro), en cuyo caso en realidad los cianoboratos se encuentran difícilmente accesibles y sólo en cantidades bajas disponibles. La síntesis de [B(CN)₄]⁻ es intensa en trabajo y puede realizarse solo a pequeña escala preparativa. Además, los materiales de partida son costosos. En EP 1205480 A1 se describen sales con aniones tetrakis(trifluorometilo)borato. Una nueva síntesis de tetracianoboratos de metal alcalino y sales, principalmente líquidos iónicos, con un anión de cianoborato, que también contiene ligandos de F, se describe en
20 WO 2004/07089.

La presente invención tiene como fundamento la tarea de proporcionar sales que conducen a líquidos iónicos o sistemas catalizadores.

Este problema se resuelve mediante las sales de la fórmula general (II).

La síntesis de ácidos de boro de la fórmula I



donde

$$x = 0, 1, 2, 3 \text{ o } 4 \text{ y}$$

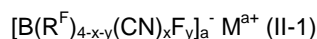
$$y = 0, 1, 2 \text{ o } 3 \text{ y}$$

$$x+y \leq 4$$

30 y donde

los ligandos R^F pueden ser iguales o diferentes y R^F representa un grupo alquilo de C₁-C₁₂ perfluorado o parcialmente fluorado, así como sus complejos con un solvente,

se efectúa mediante la reacción de sales de metal alcalino de la fórmula (II-1)



35 en cuyo caso

$$x = 0, 1, 2, 3 \text{ o } 4,$$

$$y = 0, 1, 2, \text{ o } 3 \text{ y}$$

$$x+y \leq 4,$$

$$a = 1,$$

40 y donde

R^F pueden ser iguales o diferentes y

R^F representa un ligando del grupo de alquilo C₁ – C₁₂ perfluorado o parcialmente fluorado y

M^{a+} es un catión de metal alcalino,

5 con un ácido, en cuyo caso opcionalmente pueden tener lugar previamente una transformación hacia el éter de trialquilsililo, principalmente en el caso de una reacción más tarde con HF anhidro.

Generalmente, los ácidos de la fórmula (I) se generan de la reacción de las sales metálicas correspondientes, principalmente sales de metal alcalino, con ácidos fuertes, por ejemplo ácido clorhídrico.

10 Las sales metálicas de los ácidos de la fórmula (I) pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la siguiente reacción de dos etapas: tetrafluoroborato de potasio puede reaccionar con NaCN en presencia de KCl para producir la sal de tetracianoborato de potasio como producto principal, tal como se describe en WO 2004/07089, aunque en cuyo caso las sales K[B(CN)₃F], K[B(CN)₂F₂] y K[B(CN)F₃] también se generan en proporciones de cantidad distintas. Mediante el intercambio por etapas de los ligandos de flúor por los ligandos de CN es posible un control del intercambio de ligandos y de las proporciones de cantidades de las sales que se generan durante el tiempo de reacción y no causan dificultades de ningún tipo al experto en la materia. La reacción a continuación con ClF₃, ClF o (CH₃)₂NF, tal como se describe J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 15385-15398, conduce, por ejemplo, a las sales K[B(CF₃)₄], K[B(CF₃)₃CN], K[B(CF₃)₃F], K[B(CF₃)₂CNF] o K[B(CF₃)CNF₂] en proporciones de cantidades diferentes. La proporción de cantidad de los productos de reacción puede controlarse mediante el proceso de la reacción.

15 Los ácidos de la fórmula (I), que contienen al menos un grupo CN, pueden aislarse como ácidos libres de solventes. Los ácidos de la fórmula (I), en los que x es = 0, requieren el solvente para solvatar el protón y de esta manera estabilizar la estructura.

20 Los ácidos tienen una alta actividad de protones como, por ejemplo, se evidencia por un intercambio con deuterio en C₆D₆.

25 Los ácidos pueden usarse para la síntesis de otras sales inorgánicas u orgánicas que a su vez pueden aprovecharse como sales conductoras (electrolitos) para distintos dispositivos electroquímicos o usarse como líquidos iónicos. La transformación en sus sales se efectúa, por ejemplo, mediante neutralización con una base inorgánica y orgánica, por ejemplo la reacción de ácido tetracianobórico con hidróxido de tetra(butil)amonio para formar tetracianoborato de tetra(butil)amonio.

Según la invención se prefiere un grupo de las sales de la fórmula (II) en las que y es = 0.

30 Según la invención se prefiere un grupo de compuestos de la fórmula (II) en los que el catión M^{a+} es un catión orgánico.

El catión orgánico puede seleccionarse en tal caso del grupo [NR¹R²R³R⁴]⁺, [PR¹R²R³R⁴]⁺, [P(NR¹R²)₂(NR³R⁴)₂]⁺, [C(NR¹R²)(NR³R⁴)(NR⁵R⁶)]⁺, [(R¹R²N)C(=OR⁷)(NR³R⁴)]⁺, [(R¹R²N)C(=SR⁷)(NR³R⁴)]⁺ o [(C₆H₆)₃C]⁺, en cuyo caso los grupos fenilo del tritilo pueden estar presentes, cada uno independientemente uno de otro, sustituidos por R¹ a R⁴.

35 R¹ a R⁷, cada uno independientemente uno de otro, significan hidrógeno o alquilo de cadena recta o ramificado con 1 a 20 átomos de C, alquilo de cadena recta o ramificado con 2 - 20 átomos de C y uno o varios enlaces dobles, alquilo de cadena recta o ramificado con 2 - 20 átomos de C y uno o varios enlaces triples, cicloalquilo saturado, parcial o totalmente insaturado con 3-7 átomos de C, que pueden estar sustituidos con grupos alquilo con 1-6 átomos de C, en cuyo caso uno o varios, aunque no todos los sustituyentes R¹ a R⁷ pueden estar sustituidos parcial o totalmente con halógenos, principalmente F y/o Cl, o parcialmente con CN o NO₂, y en cuyo caso uno o dos átomos de carbono no adyacentes y no ubicados en posición α de los sustituyentes R¹ a R⁶ pueden reemplazarse por átomos y/o agrupaciones de átomos seleccionados del grupo de -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH-, -SO₂NR'-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, -P(O)(NR'₂)-NR'- y -PR'₂=N- o con los grupos extremos -C(O)X' o -SO₂X', donde R' = alquilo de C₁ a C₆ no fluorado, parcialmente fluorado o perfluorado, cicloalquilo de C₃ a C₇, fenilo sustituido o sin sustituir o heterociclo sustituido o sin sustituir y X' = F, Cl o Br.

40 Por un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de C se entiende, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, propilo, butilo, sec.-butilo o ter.-butilo, además también pentilo, 1-, 2- o 3-metilbutilo, 1,1-, 1,2- o 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, C₁₁H₂₃, C₁₂H₂₅, C₁₃H₂₇, C₁₄H₂₉, C₁₅H₃₁, C₁₆H₃₃, C₁₇H₃₅, C₁₈H₃₇, C₁₉H₃₉ o C₂₀H₄₁. Los grupos alquilo también pueden estar sustituidos parcial o totalmente con halógenos, principalmente F y/o Cl. Grupos alquilo fluorados son difluorometilo, trifluorometilo, pentafluoroetilo, pentafluoropropilo, heptafluoropropilo, heptafluorobutilo o nonafluorobutilo.

Un alqueno de cadena recta o ramificado con 2 a 20 átomos de C, en cuyo caso también pueden estar presentes varios enlaces dobles, es por ejemplo alilo, 2- o 3-butenilo, isobutenilo, sec.-butenilo, además 4-pentenilo, iso-pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, C₉H₁₇, C₁₀H₁₉ a C₂₀H₃₉; preferentemente alilo, 2- o 3-butenilo, isobutenilo, sec.-butenilo, además se prefiere 4-pentenilo, iso-pentenilo o hexenilo.

- 5 Un alquino de cadena recta o ramificado con 2 a 20 átomos de C, en cuyo caso también pueden estar presentes varios enlaces triples, es por ejemplo etinilo, 1- o 2-propinilo, 2- o 3-butinilo, además 4-pentinilo, 3-pentinilo, hexinilo, heptinilo, octinilo, C₉H₁₅, C₁₀H₁₇ a C₂₀H₃₇, preferentemente etinilo, 1- o 2-propinilo, 2- o 3-butinilo, 4-pentinilo, 3-pentinilo o hexinilo.

- 10 Grupos cicloalquilo no sustituidos saturados o insaturados parcial o totalmente, que tienen 3-7 átomos de C, son por lo tanto ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclopentenilo, ciclopenta-1,3-dienilo, ciclohexenilo, ciclohexa-1,3-dienilo, ciclohexa-1,4-dienilo, fenilo, cicloheptenilo, ciclohepta-1,3-dienilo, ciclohepta-1,4-dienilo o ciclohepta-1,5-dienilo, los cuales pueden estar sustituidos con grupos alquilo de C₁ a C₆, en cuyo caso los grupos cicloalquilo o los grupos cicloalquilo sustituidos con grupos alquilo de C₁ a C₆ también pueden estar sustituidos a su vez con átomos de halógeno como F, Cl, Br o I, principalmente F o Cl, CN o NO₂.

- 15 Los sustituyentes R¹ a R⁷ pueden estar sustituidos parcial o totalmente con átomos de halógeno, principalmente con F y/o Cl, o parcialmente con CN o NO₂.

- Además, los sustituyentes R¹ a R⁶ pueden reemplazarse por uno o dos heteroátomos o agrupaciones de átomos, no adyacentes uno junto a otro, seleccionados del grupo de -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH-, -SO₂NR'-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, -P(O)(NR'₂)-NR'- y -PR'₂=N- o con los grupos extremos -C(O)X' o -SO₂X', donde R' = alquilo de C₁ a C₆ no fluorado, parcialmente fluorado o perfluorado, cicloalquilo de C₃ a C₇, fenilo sustituido o sin sustituir o heterociclo sustituido o sin sustituir y X' = F, Cl o Br, los cuales no se ubican en posición α hacia un átomo de nitrógeno o átomo de fósforo.

En R', cicloalquilo de C₃ a C₇ es, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo.

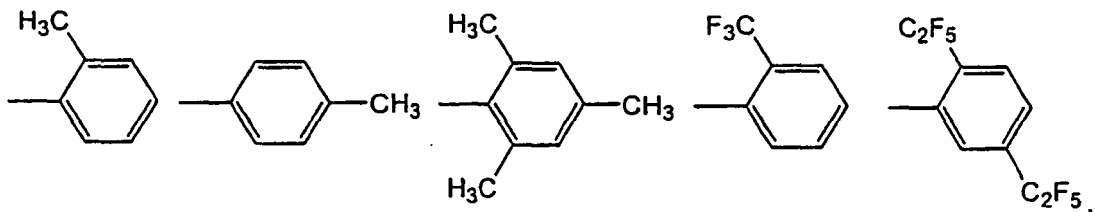
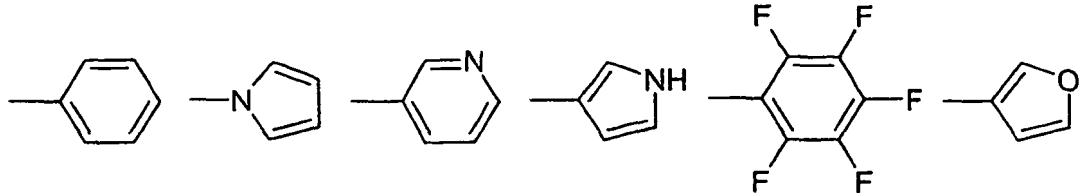
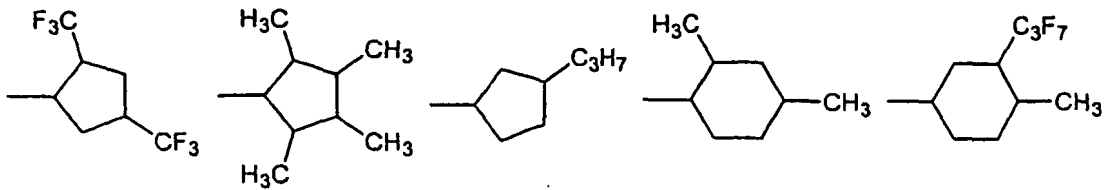
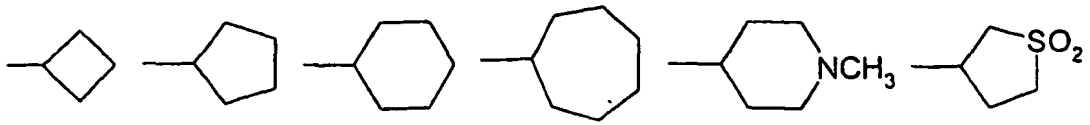
- 25 En R', fenilo sustituido significa un fenilo sustituido por alquilo de C₁ a C₆, alqueno de C₁ a C₆, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, alcoxi de C₁ - C₆, CN, SCN, SCF₃, SO₂CF₃, C(O)O-alquilo de C₁-C₆, NH₂, alquil(de C₁-C₆)amino o dialquil(de C₁-C₆)amino, COOH, C(O)NH₂, C(O)NHR", C(O)NR"₂, SO₂OR", SO₂X', SO₂NH₂, SO₂NHR", SO₂NR"₂, SO₃H, NR"C(O)R" o NHC(O)R", en cuyo caso X' F, Cl o Br y R" significa un alquilo de C₁ a C₆ no fluorado, parcialmente fluorado o perfluorado o cicloalquilo de C₃ a C₇ como se define para R', por ejemplo, o-, m- o p-metilfenilo, o-, m- o p-etilfenilo, o-, m- o p-propilfenilo, o-, m- o p-isopropilfenilo, o-, m- o p-ter.-butilfenilo, o-, m- o p-aminofenilo, o-, m- o p-(N,N-dimetilamino)fenilo, o-, m- o p-nitrofenilo, o-, m- o p-hidroxifenilo, o-, m- o p-metoxifenilo, o-, m- o p-etoxifenilo, o-, m-, p-(trifluorometil)fenilo, o-, m-, p-(trifluorometoxi)fenilo, o-, m-, p-(trifluorometilsulfonil)fenilo, o-, m- o p-fluorofenilo, o-, m- o p-clorofenilo, o-, m- o p-bromofenilo, o-, m- o p-yodofenilo, más preferiblemente 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- o 3,5-dimetilfenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- o 3,5-dihidroxifenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- o 3,5-difluorofenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- o 3,5-diclorofenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- o 3,5-dibromofenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- o 3,5-dimetoxifenilo, 5-fluoro-2-metilfenilo, 3,4,5-trimetoxifenilo o 2,4,5-trimetilfenilo.

- 40 En R' como heterociclo se entiende un residuo heterocíclico saturado o insaturado, mono- o bicíclico con 5 a 13 miembros de anillo, en cuyo caso pueden estar presentes 1, 2 o 3 átomos de N y/o 1 o 2 átomos de S o de O y el residuo heterocíclico puede estar sustituido uno o varias veces por alquilo de C₁ a C₆, alqueno de C₁ a C₆, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, alcoxi de C₁ - C₆, CN, SCN, SCF₃, SO₂CF₃, C(O)O-alquilo de C₁-C₆, NH₂, alquil(de C₁-C₆)amino o dialquil(C₁-C₆)amino, COOH, C(O)NH₂, C(O)NHR", C(O)NR"₂, SO₂OR", SO₂X', SO₂NH₂, SO₂NHR", SO₂NR"₂, SO₃H, NR"C(O)R" o NHC(O)R", en cuyo caso X' y R" tienen un significado previamente indicado.

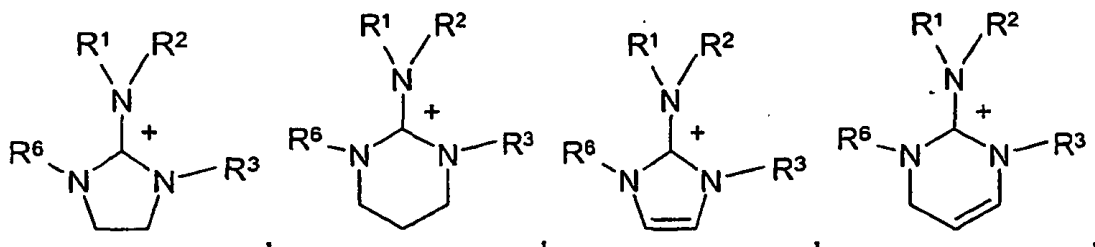
- 45 El residuo heterocíclico es 2- o 3-furilo, 2- o 3-tienilo, 1-, 2- o 3-pirrolilo, 1-, 2-, 4- o 5-imidazolilo, 3-, 4- o 5-pirazolilo, 2-, 4- o 5-oxazolilo, 3-, 4- o 5-isoxazolilo, 2-, 4- o 5-tiazolilo, 3-, 4- o 5-isotiazolilo, 2-, 3- o 4-piridilo, 2-, 4-, 5- o 6-pirimidinilo, preferentemente sustituido o sin sustituir, además preferible 1,2,3-triazol-1-, -4- o -5-ilo, 1,2,4-triazol-1-, -4- o -5-ilo, 1- o 5-tetrazolilo, 1,2,3-oxadiazol-4- o -5-ilo, 1,2,4-oxadiazol-3- o -5-ilo, 1,3,4-tiadiazol-2- o -5-ilo, 1,2,4-tiadiazol-3- o -5-ilo, 1,2,3-tiadiazol-4- o -5-ilo, 2-, 3-, 4-, 5- o 6-2H-tiopiranilo, 2-, 3- o 4-4H-tiopiranilo, 3- o 4-piridazinilo, pirazinilo, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- o 7-benzofurilo, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- o 7-benzotienilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- o 7-1H-indolilo, 1-, 2-, 4- o 5-benzimidazolilo, 1-, 3-, 4-, 5-, 6- o 7-benzopirazolilo, 2-, 4-, 5-, 6- o 7-benzoxazolilo, 3-, 4-, 5-, 6- o 7-benzisoxazolilo, 2-, 4-, 5-, 6- o 7-benzotiazolilo, 2-, 4-, 5-, 6- o 7-benzisotiazolilo, 4-, 5-, 6- o 7-benzo-2,1,3-oxadiazolilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- o 8-quinolinilo, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- o 8-isoquinolinilo, 1-, 2-, 3-, 4- o 9-carbazolilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- o 9-acridinilo, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- o 8-cinnolinilo, 2-, 4-, 5-, 6-, 7- o 8-quinazolinilo o 1-, 2- o 3-pirrolidinilo.

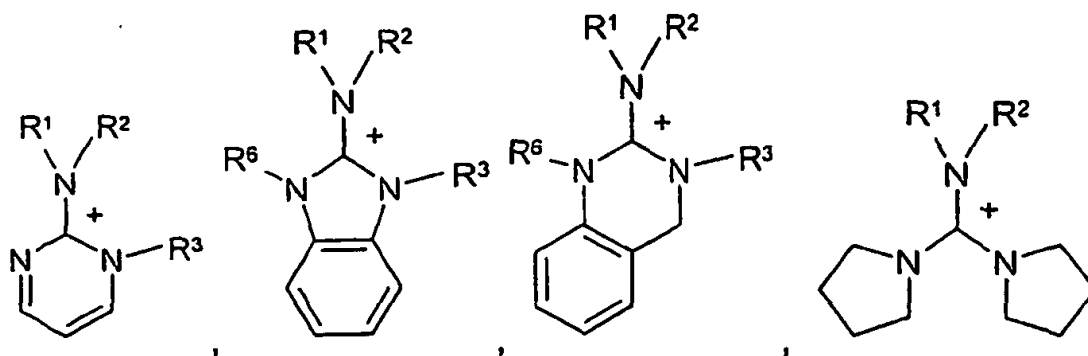
- 55 Sin restricción de la generalidad son ejemplos de los sustituyentes R¹ a R⁶ o también a continuación de los sustituyentes R¹ a R⁷: -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -CH(CH₃)₂, -C₄H₉, -C(CH₃)₃, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅, -C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁, -C₁₂H₂₅, -C₂₀H₄₁, -CH₂OCH₃, -C₂H₄OCH(CH₃)₂, -C₂H₄SC₂H₅, -C₂H₄SCH(CH₃)₂, -CH₂SO₂CH₃, -CH₂N(H)C₂H₅,

-C₂H₄N(H)C₂H₅, -CH₂N(CH₃)CH₃, -CN, -C₂H₄N(CH₃)CH₃, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇, -C₄F₉, -C(CF₃)₃, -CH₂SO₂CF₃, -CF₂SO₂CF₃, -C₂F₄N(C₂F₅)C₂F₅, -CHF₂, -CH₂CF₃, C₂F₄H, -C₂F₂H₃, -C₃FH₆, -CH₂C₃F₇, -C(CF₂)₃, -CH₂C(O)OH, -CH₂C₆H₅, -CH₂C(O)CH₃, -CH₂C(O)C₂H₅, -CH₂C(O)OCH₃, CH₂C(O)OC₂H₅, -C(O)CH₃, -C(O)C₆H₅, -C(O)OCH₃, -C(O)OC₂H₅,

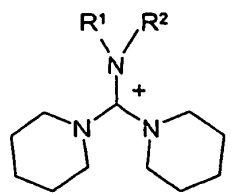


- 10 Hasta cuatro sustituyentes del catión de guanidinio [C(NR¹R²)(NR³R⁴)(NR⁵R⁶)]⁺ también pueden enlazarse por pares de tal manera que se generan cationes mono-, bi- o policíclicos. Sin restricción de la generalidad son ejemplos de tales cationes de guanidinio:





o

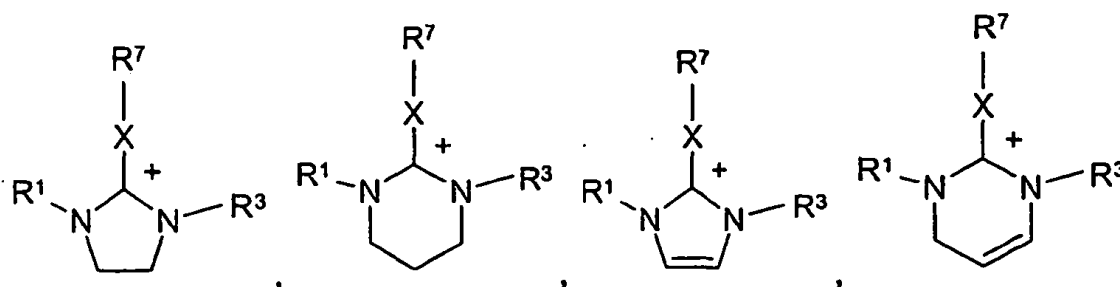


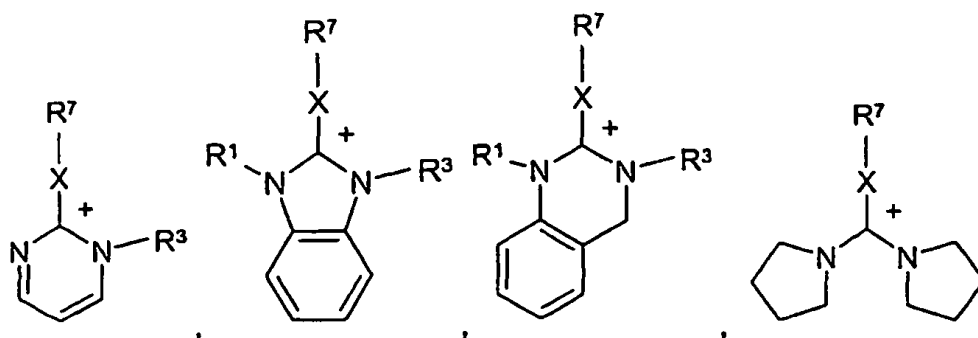
5 en cuyo caso los sustituyentes R¹ a R³ y R⁶ pueden tener un significado previamente indicado o particularmente preferido. Opcionalmente, los carbociclos o los heterociclos de los cationes de guanidinio indicados previamente pueden estar sustituidos además por alquilo de C₁ a C₆, alqueno de C₁ a C₆, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, alcoxi de C₁ - C₆, CN, SCN, SCF₃, SO₂CF₃, C(O)O-alquilo de C₁-C₆, NH₂, alquil(de C₁-C₆)amino o dialquil(de C₁-C₆)amino, COOH, C(O)NH₂, C(O)NHRⁿ, C(O)NRⁿ₂, SO₂ORⁿ, SO₂NH₂, SO₂NHRⁿ, SO₂NRⁿ₂, SO₂Xⁿ, SO₃H, NRⁿC(O)Rⁿ o NHC(O)Rⁿ, en cuyo caso Xⁿ y Rⁿ tienen un significado indicado previamente, fenilo sustituido o sin sustituir o heterociclo sustituido o sin sustituir.

10 Hasta cuatro sustituyentes del catión de uronio [(R¹R²N)-C(=OR⁷)(NR³R⁴)]⁺ o del catión tiouronio [(R¹R²N)-C(=SR⁷)(NR³R⁴)]⁺ también pueden estar enlazados por pares de tal manera que se generan cationes mono-, bi- o policíclicos.

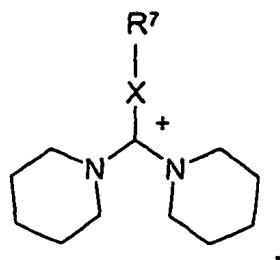
Sin restricción de la generalidad, son ejemplos de tales cationes los indicados a continuación, en cuyo caso X

15 = O o S significa:





o



- 5 en cuyo caso los sustituyentes R^1 , R^3 y R^7 pueden tener un significado previamente indicado o particularmente preferido. Opcionalmente, los carbociclos o heterociclos de los cationes previamente indicados pueden estar sustituidos además por alquilo de C_1 a C_6 , alqueno de C_1 a C_6 , NO_2 , F, Cl, Br, I, OH, alcoxi de $C_1 - C_6$, CN, SCN, SCF_3 , SO_2CF_3 , $C(O)O$ -alquilo de $C_1 - C_6$, NH_2 , alquil(de $C_1 - C_6$)amino o dialquil($C_1 - C_6$)amino, $COOH$, $C(O)NH_2$, $C(O)NHR''$, $C(O)NR''_2$, SO_2OR'' , SO_2NH_2 , SO_2NHR'' , $SO_2NR''_2$, SO_2X' , SO_3H , $NR''C(O)R''$ o $NHC(O)R''$ o fenilo sustituido o sin sustituir o heterociclo sin sustituir o sustituido, en cuyo caso X' y R'' tienen un significado previamente indicado.

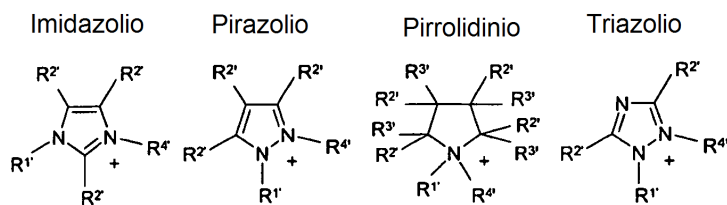
10

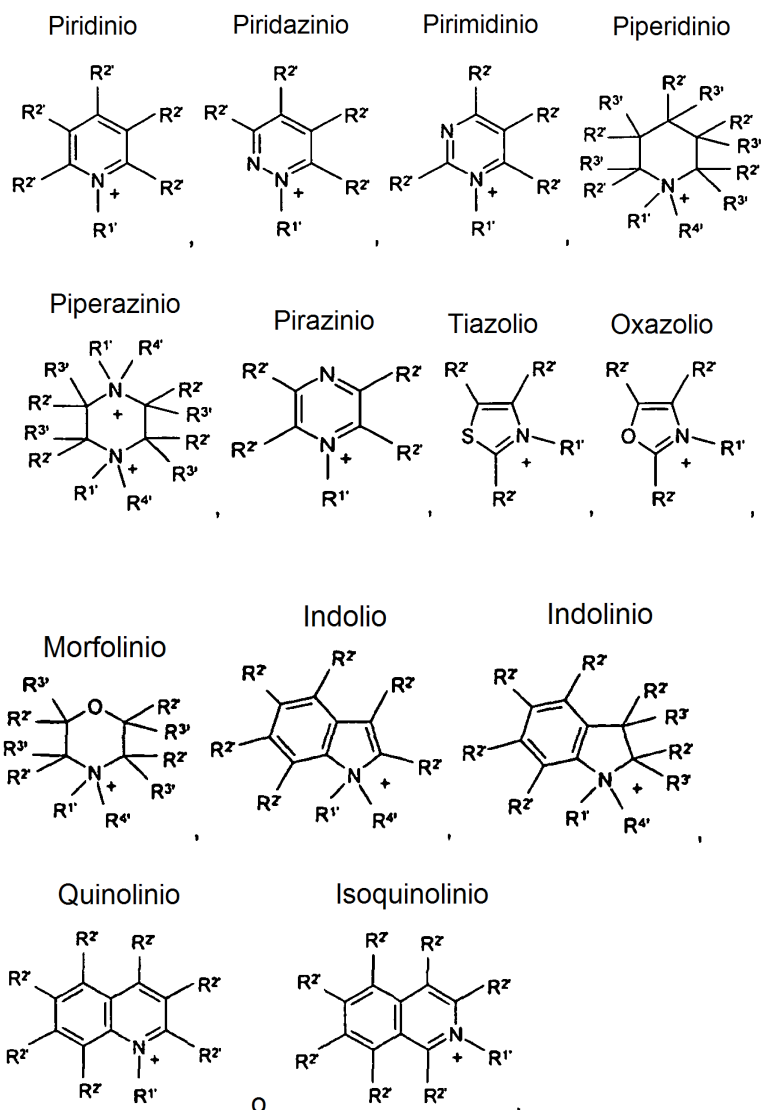
Particularmente se prefiere el catión orgánico seleccionado del grupo de sales de amonio, fosfonio o guanidinio.

Los sustituyentes R^1 a R^7 son, cada uno independientemente uno de otro, preferiblemente un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, de cadena recta o ramificado. De manera particularmente preferida, R^1 a R^7 son metilo, etilo, propilo, i-propilo o butilo.

- 15 De manera particularmente preferida, los sustituyentes R^1 a R^4 son iguales a las fórmulas $[NR^1R^2R^3R^4]^+$ o $[PR^1R^2R^3R^4]^+$.

El catión orgánico puede seleccionarse además del grupo de los cationes heterocíclicos. Cationes heterocíclicos son, por ejemplo





5 en cuyo caso los sustituyentes

R¹ a R^{4'}, cada uno independientemente uno de otro, significan

hidrógeno,

alquilo de cadena recta o ramificado con 1-20 átomos de C,

alqueno de cadena recta o ramificado con 2 - 20 átomos de C y uno o varios enlaces dobles,

10 alquino de cadena recta o ramificado con 2 - 20 átomos de C y uno o varios enlaces triples,

cicloalquilo saturado, parcial o totalmente insaturado con 3-7 átomos de C, que pueden estar sustituidos con grupos alquilo con 1-6 átomos de C,

15 heteroarilo saturado, parcial o totalmente insaturado, heteroaril-alquil (de C₁-C₆) o aril-alquilo de C₁-C₆, en cuyo caso uno o varios sustituyentes R¹ a R^{4'} pueden estar sustituidos parcial o totalmente con halógenos, principalmente -F y/o -Cl, o parcialmente con -CN o -NO₂, en cuyo caso R¹ y R^{4'} no pueden estar perfluorados o perclorados simultáneamente, y en cuyo caso uno o dos átomos de carbono de los sustituyentes R¹ a R^{4'} no están ubicados adyacentes y no se ubican en posición α hacia el heteroátomo, pueden reemplazarse por átomos y/o agrupaciones de átomos del grupo -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH-, -SO₂NR'-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, -P(O)(NR'₂)-NR'- y -PR'₂=N- o con los grupos

extremos - C(O)X' o -SO₂X', donde R' = alquilo de C₁ a C₆ no fluorado, parcialmente fluorado o perfluorado, cicloalquilo de C₃ a C₇, fenilo sustituido o sin sustituir o heterociclo sustituido o sin sustituir y X' = F, Cl o Br.

Arilo significa fenilo sustituido o sin sustituir o naftilo, preferentemente fenilo.

5 Aril-alquilo de C₁-C₆ significa, por ejemplo, bencilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo, fenilpentilo o fenilhexilo. Aril-alquilo de C₁-C₆ fluorado significa, por ejemplo, pentafluorofenildifluorometilo, pentafluorofeniltetrafluoroetilo o pentafluorofeniletilo.

10 La denominación heteroarilo es idéntica a la denominación residuo heterocíclico, tal como se describió previamente. Un sustituyente con la denominación heteroaril-alquilo de C₁-C₆ se compone de un heteroarilo, como se describió previamente y de una cadena de alquileo con 1 a 6 átomos de C, tal como ya se ha descrito de manera expresa en el caso del término aril-alquilo de C₁-C₆.

De manera particularmente preferida, los sustituyentes R^{1'} a R^{4'} son un grupo alquilo de cadena recta o ramificado, con 1 a 20 átomos de C, de manera muy particularmente preferida con 1 a 12 átomos de C.

15 Del grupo de los cationes orgánicos heterocíclicos particularmente se prefieren los cationes seleccionados de amidazolio sustituido, piridinio sustituido, pirrolidinio sustituido, piperidinio sustituido o morfolinio sustituido, tal como se definió previamente.

20 Las sales según la invención de la fórmula (II) con cationes orgánicos, tal como se describieron previamente, pueden usarse como líquidos iónicos. Los líquidos iónicos pueden emplearse, por ejemplo, como solventes para muchas reacciones sintéticas o catalíticas, por ejemplo acilación y alquilación de Friedel-Crafts, cicloadiciones de Diels-Alder, reacciones de hidrogenación y oxidación, reacciones del tipo Michael o reacciones de Heck, como electrolitos no acuosos que se emplean opcionalmente en combinación con otras sales conductoras (electrolitos), aditivos y solventes conocidos para la persona experta en la materia.

25 Además, estos líquidos iónicos pueden usarse como sustancias polares no acuosas en reacciones adecuadas como catalizador de transferencia de fase, como surfactante (surface active agent = sustancia activa en el límite de la superficie o tensioactiva), como plastificante (plasticizer) o como medio para volver heterogéneos los catalizadores homogéneos.

Además son adecuados como agente de secado, agente de transferencia de calor y como agente de separación para gases.

30 También, sin mayores explicaciones se parte de que un experto en la materia puede aprovecharse de la descripción de arriba en su más amplio alcance. Las formas preferidas de realización y los ejemplos han de concebirse, por esto, solamente como una divulgación descriptiva que de ninguna manera es limitante.

Para el experto en la materia se entiende de por sí que en los compuestos nombrados previamente y a continuación, sustituyentes como, por ejemplo, H, N, O, Cl, F pueden reemplazarse por los isótopos correspondientes.

35 Los espectros de NMR en soluciones se midieron en solventes con deuterio a 20°C en un espectrómetro Bruker Avance 300 con una cabeza de banda ancha de 5 mm ¹H/BB con cerrojo de deuterio (Deuterium Lock), si no se indica en los ejemplos. Las frecuencias de medición de los diferentes núcleos son: ¹H: 300,13 MHz, ¹¹B: 96,92 MHz, ¹⁹F: 282,41 MHz y ³¹P: 121,49 MHz. El método de la referenciación se indica por separado en cada espectro o en cada base de datos.

Ejemplos:

Ejemplo 1:

40 Síntesis de ácido tris(trifluorometil)cianobórico

1. Etapa

45 En un dedo de vidrio con una válvula con un husillo de PTFE se pesaron en una caja de secado 113 mg (0.4 mmol) de K[(CF₃)₃BCN] (en el ejemplo 5 se describe la síntesis). En un aparato de vacío se condensan 2 ml de yoduro de trimetilsililo a -196°C. La mezcla de reacción se revuelve a temperatura ambiente. Después de 10 horas, el yoduro de trimetilsililo en exceso se retira al vacío y se extrae el residuo con diclorometano. La suspensión se filtra en una atmósfera de gas inerte a través de una frita de vidrio recubierta con un auxiliar de filtro, y la solución se recoge en

un matraz de Schlenk. A continuación el recipiente de reacción y la frita se lavan con diclorometano. El solvente se retira al vacío y el residuo se analiza en NMR. Se trata de $[(CF_3)_3BCN]SiMe_3$ al 95%.

Espectro de NMR ^{19}F , ppm (Solvente: CD_2Cl_2 ; estándar: CCl_3F - externo): -60.7 q (CF_3)-

5 Espectro de NMR 1H , ppm (Solvente: CD_2Cl_2 ; estándar: TMS): 0.6 s ($3CH_3$). Espectro de NMR ^{11}B , ppm (Solvente: CD_2Cl_2 ; estándar: $BF_3 \cdot Et_2O/CD_3CN$ - externo): -20.8 m; 2JB, F = 30 Hz.

2. Etapa

10 En una caja de secado se envasan 80 mg (0.25 mmol) de $[(CF_3)_3BCN]SiMe_3$ en un matraz. 5 ml de HF anhidro se condensan revolviendo en un aparato de acero inoxidable al vacío a $-196^\circ C$. La mezcla de reacción se revuelve a continuación por una hora a temperatura ambiente. Todos los componentes volátiles se extraen bombeando. Se obtiene ácido tris(trifluorometil)cianobórico con un rendimiento de 90%, $[(CF_3)_3BCN]H$.

Espectro de NMR ^{19}F , ppm (solvente: CD_2Cl_2 ; estándar: CCl_3F - externo): -60.4 q (CF_3).

Espectro de NMR 1H , ppm (Solvente: CD_2Cl_2 Estándar: TMS): 9.0 br.s (CNH).

Espectro de NMR ^{11}B , ppm (Solvente: CD_2Cl_2 ; estándar: $BF_3 \cdot Et_2O / CD_3CN$ - externo): -20.7 m; 2JB, F = 30 Hz.

Ejemplo 2:

15 Síntesis de Ácido tris(trifluorometil)cianobórico eterato $[(CF_3)_3BCN]H \cdot Et_2O$

109 mg (0.39 mmol) de $K[(CF_3)_3BCN]$ se pesan en un dedo de vidrio con una válvula con un husillo PTFE. Al vacío a $-196^\circ C$ se condensan 5 ml de éter de dietilo seguidos de 0.9 mmol de HCl. La mezcla de reacción se mezcla por varias horas a temperatura ambiente. Inmediatamente después de calentar comienza a precipitarse un sólido incoloro. Al vacío se retiran todos los componentes volátiles. El residuo se recoge en diclorometano. En una atmósfera de N_2 se filtra el sólido a través de una frita de vidrio recubierta con auxiliar de filtro. La solución se concentra y queda un sólido. Se obtiene un rendimiento de 61 % de ácido tris(trifluorometil)cianobórico eterato.

20 Espectro de NMR ^{19}F , ppm (Solvente: CD_2Cl_2 ; estándar: CCl_3F - externo): -61.6 q (CF_3).

Espectro de NMR 1H , ppm (Solvente: CD_2Cl_2 ; estándar: TMS): 13.5 br.s (CNH).

Espectro de NMR ^{11}B , ppm (Solvente: CD_2Cl_2 ; estándar: $BF_3 \cdot Et_2O / CD_3CN$ - externo): -21.8 m; 2JB, F = 30 Hz.

25 **Ejemplo 3:**

Síntesis de $[(CF_3)_4B]H \cdot 2 Et_2O$

30 En un matraz con válvula y husillo PTFE se pesan 546 mg (1,68 mmol) de $K[B(CF_3)_4]$ y se seca al vacío cuidadosamente. 80 ml de éter de dietilo se condensan y se enfría el matraz a $-50^\circ C$. La solución se revuelve de manera permanente durante la reacción. En un segundo matraz con válvula con husillo PTFE se condensan a temperatura ambiente cerca de 12 mmol HCl. Se abren las válvulas de ambos matraces. Pocos minutos después el HCl gaseoso entra en contacto con la solución de éter de dietilo y se precipita sólido blanco de la solución. La temperatura de la solución se ajusta por debajo de $-20^\circ C$. Después de 5 horas se retiraron todas las sustancias volátiles. Al residuo blanco se adicionó diclorometano anhidro a través de una cánula PFA con nitrógeno. La suspensión se filtra con frita de Schlenk empacada con Celit y se obtiene una solución transparente. Al vacío se retira el diclorometano y se transfiere $[(CF_3)_4B]H \cdot 2 Et_2O$ a una caja de secado. Se obtienen 530 mg, que corresponde a un rendimiento de 73%.

35 Espectro de NMR ^{19}F , ppm (Solvente: CD_2Cl_2 ; estándar: CCl_3F - interno): -61.6 q (CF_3), 2JB, F = 25,9 Hz.

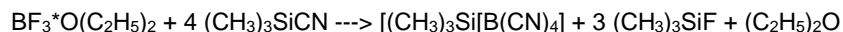
Espectro de NMR 1H , ppm (Solvente: CD_2Cl_2 ; estándar: TMS): 1,44 t (12H), 3JH,H = 7,16 Hz, 4,11q (8H), 3JH,H = 7,16 Hz, 16,25 s (1H).

40 Espectro de NMR ^{11}B , ppm (Solvente: CD_2Cl_2 ; estándar: $BF_3 \cdot Et_2O / CD_3CN$ - externo): -18.9 m; 2JB, F = 25,9 Hz.

Ejemplo 4:

Síntesis de ácido tetracianobórico monohidrato

1. Etapa:



5 En un matraz, excluyendo la humedad, se hacen reaccionar 100 ml (86.3 g, 0.87 mol) de trimetilsilicnuro con 12 ml (13.1 g, 0.092 mol) de eterato de borotrifluoruro. La solución se calienta ligeramente. Después de 15 minutos la mezcla de reacción se calienta a 30-40°C durante 18 horas, en cuyo caso se precipita un sólido. El producto se retira filtrando y excluyendo la humedad y se lava sucesivamente con 10 ml de cloroformo, 10 ml de tolueno y 20 ml de pentano. Después del secado al vacío se obtienen 3.5 g (0.018 mol) de $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{B}(\text{CN})_4]$, que corresponde a un rendimiento de 20%.

10 2. Etapa

15 $2 [(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{B}(\text{CN})_4] + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] + [(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ 3.5 g de $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{B}(\text{CN})_4]$ se hacen reaccionar con 60 ml de agua, enfriando con hielo. Se forman dos fases de una solución acuosa y $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$. La solución acuosa se separa y se concentra al vacío. Se condensan 80 ml de diclorometano y 40 ml de éter de dietilo sobre el residuo. La solución se retira filtrando y se condensa al vacío. El eterato originado se disuelve en 20 ml de agua y se condensa al vacío. La adición de agua con la concentración a continuación se repite aún dos veces. El producto así generado se seca por 20 horas al vacío (10-3 mbar). Se obtienen 2.115 g (0.016 mol) de ácido tetracianobórico monohidrato, $\text{H}[\text{B}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, que corresponde a un rendimiento de 17%.

Espectro de NMR ^1H , ppm (Solvente: CD_3CN ; estándar: TMS): 10,3 s (1H). Espectro de NMR ^{11}B , ppm (Solvente: CD_3CN ; estándar: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ - externo): -38.6 m; 2JC, B = 71,1 Hz.

20 Análisis elemental:

Calculado $\text{H}_3\text{C}_4\text{BN}_4\text{O}$ C: 35.88% H: 2.26% N: 41.84%

Encontrado: C: 35.69% H: 2.96% N: 42.14%.

Ejemplo 5:Síntesis de $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$

25 1. Etapa: Síntesis de ácido tris(trifluorometil)isocianobórico

30 En un matraz con una válvula y un husillo PTFE se condensan en un aparato de vacío 2.04 g (8.3 mmol) de carboniltris(trifluorometil)borano, 20 ml de diclorometano y 13.1 mmol de HCN a -196°C. La mezcla de reacción se calienta a -80°C y revolviendo se calienta a temperatura ambiente. Al vacío se retiran todos los componentes volátiles. Se obtienen 1.94 g (7.9 mmol) de ácido tris(trifluorometil)isocianobórico $[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]\text{H}$, que corresponde a un rendimiento de 95%.

Análisis elemental:

Calculado $\text{C}_4\text{HBF}_9\text{N}$ C: 19.62% H: 0.41% N: 5.72%

Encontrado: C: 19.80% H: 0.40% N: 5.80%.

2. Etapa: Síntesis de $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BNC}]$

35 1.12 g (4.6 mmol) de ácido tris(trifluorometil)isocianobórico, preparado según el ejemplo 1, se pesan en una caja de secado, en un dedo de Schlenk con una válvula con un husillo PTFE y se coloca un embudo de adición. Un matraz con una válvula con un husillo PTFE se envasa así mismo en una caja de secado con 1.92 g (11.5 mmol) de $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$. Ambos sólidos se disuelven en un aparato de vacío, cada uno, con 40 ml de tolueno. La solución de la amida se transfiere al embudo de adición. El recipiente de reacción se enfría a -20°C y la solución de tolueno/amida se adiciona a gotas durante dos horas, revolviendo. Después de finalizada la adición, la mezcla de reacción se revuelve por otros 30 minutos a -20°C. A continuación se adicionan 20 ml de una solución acuosa de $\text{KOH}/\text{K}_2\text{CO}_3$ a la mezcla. La fase de tolueno se separa y se retira al vacío el solvente en un evaporador de rotación. El residuo se recoge en 50 ml de éter de dietilo y se adiciona a la fase acuosa de la reacción. La mezcla de reacción se extrae con otros 100 y 50 ml de éter de dietilo. Las fases orgánicas reunidas se secan con carbonato de potasio y a continuación se filtra la mezcla. En un evaporador de rotación se retiran bombeando todos los componentes

volátiles. Se obtienen 1.08 g de tris(trifluorometil)isocianoborato de potasio, que corresponde a un rendimiento de 83%.

Espectro de NMR ^{19}F , ppm (Solvente: Acetonitrilo- D_3 ; estándar: CCl_3F - externo): -67.0 q (CF_3).

5 Espectro de NMR ^{11}B , ppm (Solvente: Acetonitrilo- D_3 ; estándar: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} / \text{CD}_3\text{CN}$ - externo): -17.5 m; 2JB, F = 29 Hz.

Espectro de NMR ^{13}C , ppm (Solvente: Acetonitrilo- D_3 ; estándar: TMS): 131.7 q (CF_3); 172.3 s (NC); 1JC, F = 305 Hz.

Análisis elemental:

Calculado $\text{C}_4\text{BF}_9\text{KN}$ C: 16.98% N: 4.95%

10 Encontrado: C: 17.11 % N: 5.10%.

3. Etapa: Síntesis de $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$

515 mg (1.8 mmol) de tris(trifluorometil)isocianoborato de potasio se calienta en una cámara de calentamiento a 240°C con una rata de calentamiento de 10 K min^{-1} y por otros 10 minutos se ambienta a $200\text{-}240^\circ\text{C}$. Durante la isomerización la cámara de calentamiento se lava permanentemente con nitrógeno. A continuación se enfría la sal a temperatura ambiente. Se obtienen 515 mg (tris(trifluorometil)cianoborato) de potasio.

15 Espectro de NMR ^{19}F , ppm (Solvente: acetonitrilo- D_3 estándar: CCl_3F - externo): -62.1q(CF_3).

Espectro de NMR ^{11}B , ppm (Solvente: acetonitrilo- D_3 ; estándar: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} / \text{CD}_3\text{CN}$ - externo): -22.3 m; 2JB, F = 29 Hz.

Espectro de NMR ^{13}C , ppm (Solvente: acetonitrilo- D_3 ; estándar: TMS): 132.4 q (CF_3); 127.5 s (CN); 1JC, F = 303 Hz.

20 Análisis elemental:

Calculado $\text{C}_4\text{BF}_9\text{KN}$ C: 16.98% N: 4.95%

Encontrado: C: 16.79% N: 4.97%.

Ejemplo 6:

Síntesis de $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$

25 A una solución de 1.37 g (14.3 mmol) de cloruro de guanidinio en 150 ml de etanol se adiciona revolviendo una solución de 2.50 g (8.8 mmol) de $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$ en 150 ml de etanol. Se revuelve una hora a temperatura ambiente y a continuación se retira el etanol mediante destilación. El residuo incoloro se extra dos veces con THF. La solución de THF se filtra y se retira el solvente al vacío. Se obtienen 2.55 g (8.4 mmol) de guanidinio tris(trifluorometil)cianoborato, que corresponde a un rendimiento de 95%.

30 Espectro de NMR ^{19}F , ppm (Solvente: acetonitrilo- D_3 ; estándar: CCl_3F - externo): -62.0 q (CF_3).

Espectro de NMR ^{11}B , ppm (Solvente: acetonitrilo- D_3 ; estándar: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} / \text{CD}_3\text{CN}$ - externo): -22.3 m; 2JB, F = 29 Hz.

Espectro de NMR ^1H , ppm (Solvente: Acetonitril- D_3 ; Estándar: TMS): 6.1 br. s (NH).

Ejemplo 7:

35 Síntesis de $[\text{Ph}_3\text{C}][(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$

En un matraz con una válvula con un husillo PTFE se pesan 312 mg (1.1 mmol) de $\text{K}[(\text{CF}_3)_3\text{BCN}]$ y 323 mg (1.2 mmol) de trifenilmetilcloruro. Al vacío se retiran profundamente las trazas (vestigios) de agua. 100 ml de diclorometano anhidro se adicionan en una atmósfera de gas inerte a los sólidos. La suspensión se revuelve por una noche. En una atmósfera de gas inerte la suspensión se filtra a través de una frita de Schlenk recubierta con un

5 auxiliar de filtro y se recoge en un matraz. El matraz de reacción se lava después dos veces con diclorometano (20 ml, 10 ml). El líquido se filtra a continuación a través de una frita. La solución de diclorometano se concentra al vacío a un volumen de aproximadamente 2 ml. Adicionando lentamente 25 ml de hexano, revolviendo permanentemente, resulta la sal de tritilo como un sólido. Después de una hora se deja de revolver y el producto se retira. La fase líquida se retira. El producto crudo se lava con hexano. Se obtienen 445 mg de trifenilmetil(tris(trifluorometil)cianoborato), que corresponde a un rendimiento de 82%.

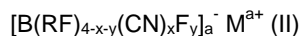
Análisis elemental:

Calculado $C_{23}H_{15}BF_9N$ C: 56.71% H: 3.10% N: 2.88%

Encontrado: C: 55.85% H: 3.15% N: 2.98%.

REIVINDICACIONES

1. Sales de la fórmula general (II)



en cuyo caso

- 5 x = 1, 2 o 3,
- y = 0 o 1,
- x+y = 1, 2 o 3,
- a es = 1 o 2,

y donde

- 10 los ligandos R^F pueden ser iguales o diferentes y R^F representa un grupo alquilo de C₁-C₁₂ perfluorado o parcialmente fluorado y en cuyo caso el grupo CN se presenta enlazado por el átomo de C al átomo de B y

M^{a+} es un catión orgánico que se selecciona del grupo [NR¹R²R³R⁴]⁺, [PR¹R²R³R⁴]⁺, [P(NR¹R²)₂(NR³R⁴)₂]⁺, [C(NR¹R²)(NR³R⁴)(NR⁵R⁶)]⁺, [(R¹R²N)-C(=OR⁷)(NR³R⁴)]⁺ o [(R¹R²N)-C(=SR⁷)(NR³R⁴)]⁺, donde

R¹ a R⁷, cada uno independientemente uno de otro, significan

- 15 hidrógeno,

alquilo de cadena recta o ramificado con 1 a 20 átomos de C, alqueno de cadena recta o ramificado con 2-20 átomos de C y uno o varios enlaces dobles,

alquino de cadena recta o ramificado con 2 - 20 átomos de C y uno o varios enlaces triples,

cicloalquilo saturado, parcial o totalmente insaturado con 3-7 átomos de C,

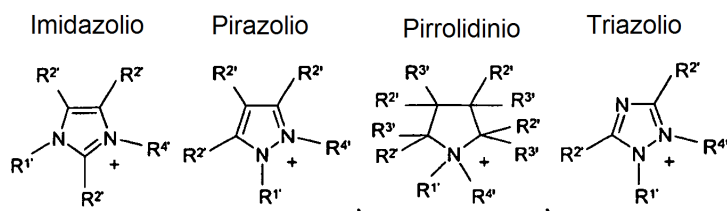
- 20 que pueden estar sustituidos con grupos alquilo que tienen 1-6 átomos de C,

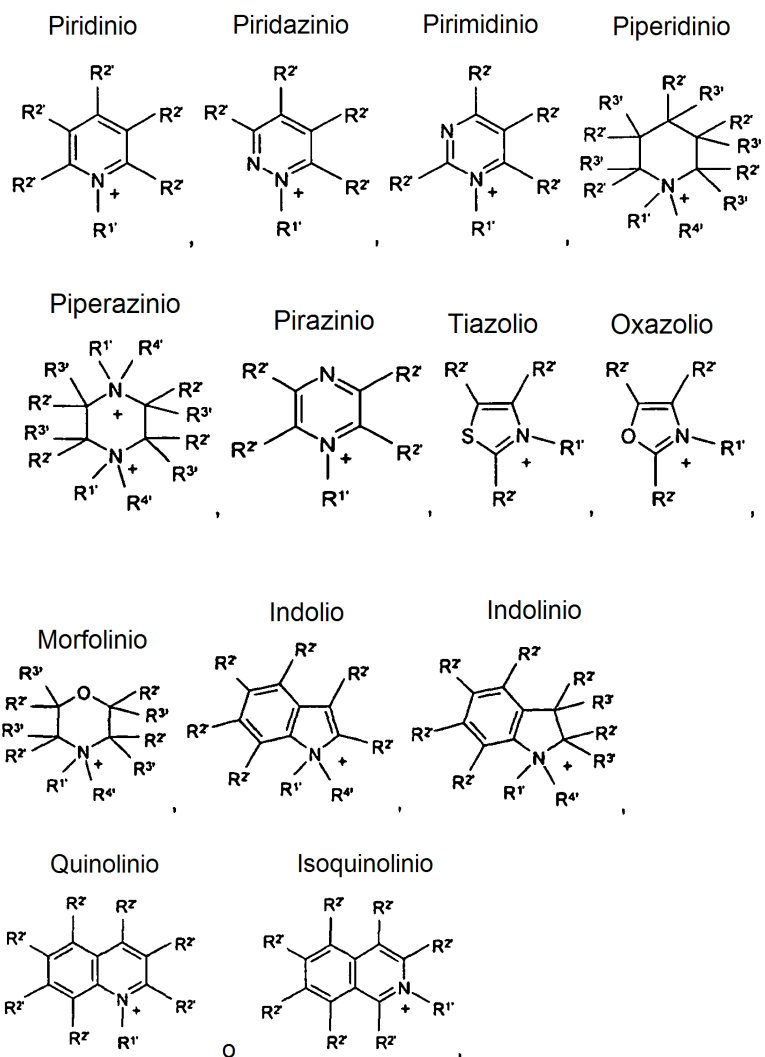
en cuyo caso uno o varios de los sustituyentes R¹ a R⁷, pueden estar parcial o totalmente sustituidos con halógenos, principalmente -F y/o -Cl, o parcialmente con -CN o -NO₂

- 25 y en cuyo caso uno o dos átomos de carbono no adyacentes y no ubicados en posición α de los sustituyentes R¹ a R⁶ pueden reemplazarse por átomos y/o agrupaciones de átomos seleccionados del grupo -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -C(O)NH-, -C(O)NR¹-, -SO₂NH-, -SO₂NR¹-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR¹-, -PR¹-, -P(O)R¹-, -P(O)R¹O-, -O-P(O)R¹O-, -P(O)(NR¹)₂-NR¹- y -PR¹₂=N- o con los grupos extremos -C(O)X' o -SO₂X', donde R¹ = alquilo de C₁ a C₆, cicloalquilo de C₃ a C₇, fenilo sustituido o sin sustituir o heterociclo sustituido o sin sustituir, no fluorados, parcialmente fluorado o perfluorados y X' = F, Cl o Br,

excepto [NH₄][B(CF₃)₃CN],

- 30 o el catión orgánico es un catión heterocíclico que se selecciona del grupo





5 en cuyo caso los sustituyentes

R¹ a R⁴, cada uno independientemente uno de otro, significan

hidrógeno,

alquilo de cadena recta o ramificado con 1-20 átomos de C,

alqueno de cadena recta o ramificado con 2 - 20 átomos de C y uno o varios enlaces dobles,

10 alquino de cadena recta o ramificado con 2 - 20 átomos de C y uno o varios enlaces triples,

15 cicloalquilo saturado, parcial o totalmente insaturado con 3-7 átomos de C, que puede estar sustituido con grupos alquilo que tienen 1-6 átomos de C, heteroarilo saturado, parcial o totalmente insaturado, heteroaril-alquilo de C₁-C₆ o aril-alquilo de C₁-C₆, en cuyo caso uno o varios Sustituyentes R¹ a R⁴ pueden estar sustituidos parcial o totalmente con halógenos, principalmente -F y/o -Cl, o parcialmente con -CN o -NO₂, en cuyo caso R¹ y R⁴ no pueden estar simultáneamente perfluorados o perclorados y en cuyo caso uno o dos átomos de carbono de los sustituyentes R¹ a R⁴ no adyacentes y no ubicados en posición α hacia el heteroátomo pueden reemplazarse por átomos y/o agrupaciones de átomos del grupo - O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH-, -SO₂NR'-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, -P(O)(NR'₂)-NR'- y -PR'₂=N- o con los grupos extremos -C(O)X' o -SO₂X', donde R' = alquilo de C₁ a C₆, cicloalquilo de C₃ a C₇, fenilo sustituido o sin sustituir o heterociclo sustituido o sin sustituir, no fluorados, parcialmente fluorados o perfluorados y X' = F, Cl o Br.

2. Método para la preparación de una sal de la fórmula (II) según la reivindicación 1 en una reacción de transformación de sales caracterizado porque una sal de metal alcalino de la fórmula (II) según la reivindicación 1 reacciona con un compuesto de la fórmula (III)



5 en cuyo caso

M es un catión orgánico según la reivindicación 1 y

A significa OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $[\text{HF}_2]^-$, $[\text{CN}]^-$, $[\text{SCN}]^-$, $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$, $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{COO}]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, tosilato, malonato, malonato sustituido o $[\text{CO}_3]^{2-}$.

10 3. Utilización de una sal según la reivindicación 1 como catalizador, catalizador de transferencia de fases, solvente, líquido iónico o una sal conductora en los electrolitos de los dispositivos electroquímicos.