

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 195**

51 Int. Cl.:  
**C07D 233/61** (2006.01)  
**C07F 5/02** (2006.01)  
**B01J 31/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04764475 .2**  
96 Fecha de presentación: **25.08.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1660457**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.05.2006**

54 Título: **LÍQUIDOS IÓNICOS A BASE DE SALES DE IMIDAZOLIO QUE INCORPORAN UNA FUNCIONALIDAD NITRILO.**

30 Prioridad:  
**26.08.2003 US 497776 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.02.2012**

73 Titular/es:  
**ECOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE  
LAUSANNE (EPFL)  
CH. DE L'ORMET 79  
CH-1024 ECUBLENS, CH**

72 Inventor/es:  
**DYSON, Paul;  
ZHAO, Dongbin y  
FEI, Zhaofu**

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

**ES 2 374 195 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 a base de sales de imidazolio que incorporan una funcionalidad nitrilo

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a líquidos iónicos novedosos. Los líquidos iónicos pueden usarse como disolventes para inmovilizar catalizadores para la síntesis bifásica o multifásica de productos químicos tales como productos farmacéuticos.

Antecedentes de la invención

Los líquidos iónicos son sales con una temperatura de fusión por debajo del punto de ebullición del agua. Líquidos iónicos útiles como disolventes en aplicaciones industriales también son líquidos a temperatura ambiente.

10 Se describieron por primera vez sales fundidas o líquidos iónicos a temperatura ambiente en la patente estadounidense n.º 2.446.331. El problema con estos líquidos iónicos descritos en esta patente es que el componente aniónico puede descomponerse en contacto con la humedad atmosférica.

Más recientemente, se han preparado líquidos iónicos estables al aire y a la humedad, y se han llevado a cabo ahora estudios extensos en dos áreas principales:

- 15
1. El desarrollo de nuevos líquidos iónicos basándose en muchas combinaciones de diferentes aniones y cationes.
  2. La aplicación de líquidos iónicos como medios de inmovilización para la serie de lantánidos y actínidos y catalizadores de metal de transición.

20 Los líquidos iónicos actualmente atraen considerable atención como disolventes novedosos para la catálisis y síntesis orgánica debido a que la industria química está bajo presión de sustituir disolventes orgánicos volátiles que dañan el medio ambiente por alternativas más benignas. "Líquidos iónicos a temperatura ambiente", especialmente aquellos a base de cationes de 1,3-dialquilimidazolio, han surgido como contendientes principales puesto que tienen una presión de vapor insignificante, son estables al aire y a la humedad y tienen alta solvatación para especies tanto iónicas como moleculares, y como resultado son adecuados para catálisis multifásica. Aunque se han explorado lo

25 más ampliamente aplicaciones en síntesis y catálisis, con el primer proceso a escala industrial ahora en línea por más de un año, los líquidos iónicos también están encontrando usos en procesos de separación, en electroquímica, como electrolitos en celdas solares, como lubricantes y como matrices en espectrometría de masas MALDI.

Una de las características atractivas de los líquidos iónicos en síntesis y catálisis es que tanto los componentes catiónicos como los aniónicos pueden variarse y modificarse, de modo que puede adaptarse un líquido para

30 aplicaciones específicas. La frase "líquidos iónicos específicos de tarea" se ha usado para describir sales de bajo punto de fusión con grupos funcionales, tales como funcionalidades amina y amida, ácido sulfónico, éter y alcohol, carboxílico, urea y tiourea y fosfina, así como cadenas fluoradas unidas a las cadenas laterales de alquilo. La definición de líquidos iónicos específicos de tarea también se extiende para incluir líquidos iónicos con aniones funcionales tales como carboranos, aniones de carbonilo de metal tales como  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ; el catalizador registrado

35  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$  y alquilselenitas.

Si los líquidos iónicos van a usarse para inmovilizar catalizadores en reacciones multifásicas, entonces el diseño y la síntesis de líquidos iónicos específicos de tarea es extremadamente importante. Se han catalizado muchas reacciones diferentes usando líquidos iónicos como disolventes de inmovilización incluyendo reacciones de

40 hidrogenación, hidroformilación y acoplamiento C-C. Mientras que la naturaleza no nucleófila de muchos líquidos iónicos parece ser ventajosa, proporcionando un entorno protector para el catalizador que puede extender su vida útil, también ha surgido que los líquidos iónicos que incorporan un centro de coordinación podrían ser extremadamente útiles, de modo que el líquido iónico sirve como tanto disolvente de inmovilización como ligando para el catalizador. Wasserscheid *et al* describieron por primera vez este concepto introduciendo un grupo difenilfosfina en la posición 2 de un catión imidazolio; la sal resultante no era un "líquido iónico a temperatura

45 ambiente" y tenía que disolverse en otro líquido iónico para su uso eficaz en catálisis bifásica. El ligando, en virtud de ser una sal, es altamente soluble en líquidos iónicos y se retiene fuertemente durante la extracción del producto. Grupos tales como  $\text{NH}_2$  y  $\text{OH}$  también se han introducido exitosamente en los restos de catión imidazolio pero su capacidad para coordinarse con serie de lantánidos y actínidos y metales de transición para dar complejos catalíticamente útiles está algo limitada. Grupos funcionales más sofisticados tales como tioureas y tioéteres se han unido a líquidos iónicos a base de imidazolio y se ha mostrado que extraen iones metálicos tóxicos de la disolución

50 acuosa.

Es un objeto de esta invención proporcionar la síntesis y caracterización de compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno cuaternizado, por ejemplo especialmente compuestos heterocíclicos de imidazolio o piridinio, tales como sales, en los que un grupo nitrilo está unido a la cadena lateral de alquilo. El grupo nitrilo se selecciona ya que es un donador prometedor para metales del grupo principal tales como litio y potasio, así como la serie de lantánidos y actínidos y metales de transición tales como paladio y platino. Se describen las propiedades fisicoquímicas de estos nuevos líquidos iónicos. Es un objeto adicional de esta invención proporcionar información acerca de la relación de la longitud de la unidad alquilo que une el anillo heterocíclico que contiene nitrógeno cuaternizado y el grupo CN, y cómo esta relación influye en el punto de fusión del líquido iónico. Aún otro objeto de esta invención es producir líquidos iónicos, que proporcionan centros de coordinación (es decir, que actúan como ligandos), mientras mantienen un bajo punto de fusión, menos de aproximadamente 100°C, idealmente a o por debajo de la temperatura ambiente (es decir, que actúan como disolvente). Todavía un objeto adicional de la invención es demostrar la aplicabilidad de estos nuevos líquidos iónicos en catálisis; ya que tienen valor particular en la inmovilización de catalizadores, permitiendo que se recupere y se recicle eficazmente el catalizador.

Es aún un aspecto adicional de la invención proporcionar líquidos iónicos doblemente funcionalizados y sus propiedades.

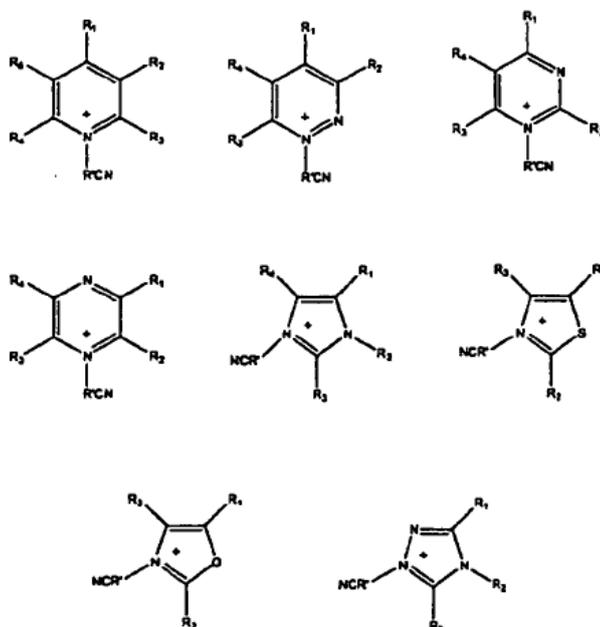
#### Descripción y sumario de la invención

Se proporcionan compuestos químicos según la reivindicación 1.

Estos compuestos son útiles en la inmovilización del catalizador, especialmente la serie de lantánidos y actínidos y cloruros de metal de transición, tales como cloruros de paladio y platino, para formar complejos solubles en el líquido iónico. Los catalizadores pueden recuperarse y reciclarse fácilmente de los líquidos iónicos.

En los compuestos anteriores, el grupo  $R'C\equiv N$  en el que  $R'$  es un alquilo actúa como grupo funcional y debe estar siempre presente. También puede incluirse más de un grupo  $R'C\equiv N$ , o bien unido a nitrógeno o bien a un carbono en el anillo.

Particularmente preferidos como anillo  $K^+$  son los anillos de pirrolio, pirazolio, piridinio, pirazinio, pirimidinio, imidazolio, tiazolio, oxazolio y triazolio, algunos de los cuales se ilustran en la serie representada a continuación,



Los más particularmente preferidos son los anillos de imidazolio y piridinio. Esencialmente se incluye cualquier combinación de catión con uno o más grupos  $R'C\equiv N$  con cualquier anión que dé como resultado una sal con un punto de fusión por debajo de 100°C.

En un aspecto adicional la invención proporciona líquidos iónicos con un anión funcionalizado, en lugar de los aniones habituales que incluyen  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $(CF_3SO_2)_3C^-$ ,  $CF_3CO_2^-$ ,  $N(CN)_2^-$ ,

El anión funcionalizado es un anión funcionalizado de nitrilo,  $[\text{BF}_3\text{RCN}]^-$  en el que R' es alquilo ( $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{18}$ , por ejemplo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$ ). Preferiblemente el anión es  $[\text{BF}_3\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{CN}]^-$ .

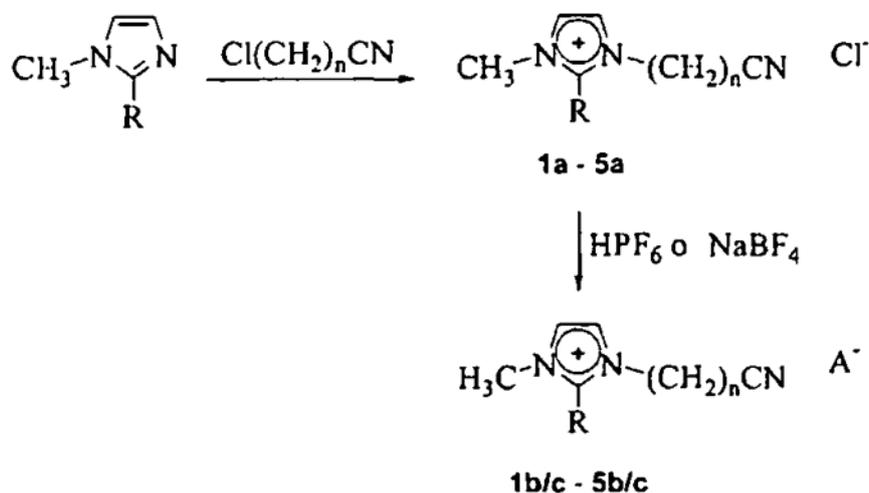
Cómo preparar líquidos  $\text{K}^+\text{A}^-$  iónicos

5 La ruta sintética para preparar sales  $\text{K}^+\text{A}^-$  utiliza como material de partida el compuesto heterocíclico sustituido con alquilo apropiado, que se hace reaccionar entonces con el cloroalquilnitrilo apropiado. Se emplean los reactivos en cantidades aproximadamente equimolares, en un disolvente que puede ser cualquiera de los sistemas de disolventes habituales para la química heterocíclica, tales como tetrahidrofurano, acetonitrilo y dietil éter. La reacción avanza a temperaturas ambiente hasta aproximadamente  $200^\circ\text{C}$ .

10 La síntesis de por ejemplo, sales de 1-alquilnitrilo-3-metilimidazolio y 1-alquilnitrilo-2,3-dimetilimidazolio se representa en el esquema 1, a continuación. Se preparan los cloruros de imidazolio, por ejemplo, [1-alquilnitrilo-3-metilimidazolio][Cl], en los que el alquilo es  $\text{C}=1-12$ , especialmente  $\text{C}=1-4$ , tal como ( $\text{C}_n = (\text{CH}_2)_n$ ,  $n = 1$  1a,  $n = 2$  2a,  $n = 3$  3a y  $n = 4$  4a) con alto rendimiento a partir de 1-metilimidazol y el cloroalquilnitrilo apropiado  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$  en una modificación al procedimiento de la bibliografía para los cloruros de 1-alquil-3-metilimidazolio relacionados. Se prepara la sal de 1-alquilnitrilo-2,3-dimetilimidazolio [1-alquilnitrilo-3-metilimidazolio]Cl 5a de manera similar a partir de 1,2-dimetilimidazol y  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$ . La síntesis de 1a se ha descrito previamente usando una alternativa a un método algo más complicado. Ambos métodos se encuentran en las referencias: (a) Hitchcock, P. B.; Seddon, K. R.; Welton, T. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1993, 2639. (b) Suarez, Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. Polyhedron 1996, 15, 1217, y Herrmann, W. A.; Goossen, L. J.; Spiegler, M.; Organometallics 1998, 17, 2162.

20 El efecto de la retirada del electrón relativamente fuerte del grupo nitrilo activa el clorometilacetonitrilo  $\text{ClCH}_2\text{CN}$  en tal grado que reacciona suavemente con 1-metilimidazol en ausencia del disolvente para dar 1a. Sin embargo, a medida que la cadena de alquilo en el precursor de cloroalquilnitrilo  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$  aumenta en longitud, la temperatura requerida para completar la reacción también aumenta.

Esquema 1



25 Esquema 1: Síntesis de líquidos iónicos: 1a  $n = 1$ , R = H; 2a  $n = 2$ , R = H; 3a  $n = 3$ , R = H; 4a  $n = 4$ , R = H; 5a  $n = 3$ , R =  $\text{CH}_3$ ; 1b  $n = 1$ , R = H, A =  $\text{PF}_6^-$ ; 1c  $n = 1$ , R = H, A =  $\text{BF}_4^-$ ; 2b  $n = 2$ , R = H, A =  $\text{PF}_6^-$ ; 2c  $n = 2$ , R = H, A =  $\text{BF}_4^-$ ; 3b  $n = 3$ , R = H, A =  $\text{PF}_6^-$ ; 3c  $n = 3$ , R = H, A =  $\text{BF}_4^-$ ; 4b  $n = 4$ , R = H, A =  $\text{PF}_6^-$ ; 4c  $n = 4$ , R = H, A =  $\text{BF}_4^-$ ; 5b  $n = 3$ , R =  $\text{CH}_3$ , A =  $\text{PF}_6^-$ ; 5c  $n = 3$ , R =  $\text{CH}_3$ , A =  $\text{BF}_4^-$ .

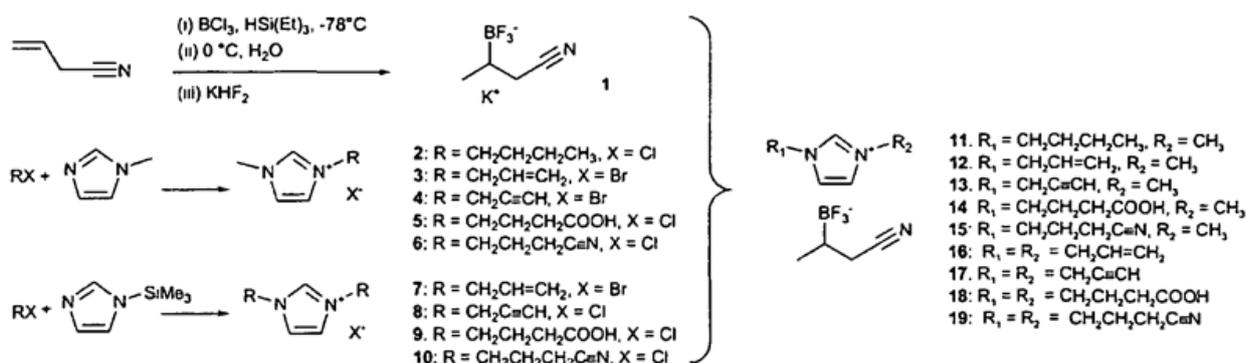
30 La reacción de 1a - 4a con un equivalente molecular de  $\text{HPF}_6$  o  $\text{NaBF}_4$  proporciona las sales de imidazolio [1-alquilnitrilo-3-metilimidazolio][ $\text{PF}_6^-$ ] ( $n = 1 - 4$ ) 1b - 4b y [1-alquilnitrilo-3-metilimidazolio][ $\text{BF}_4^-$ ] ( $n = 1 - 4$ ) 1c - 4c, respectivamente. Las sales de imidazolio [1-alquilnitrilo-3-metilimidazolio] $\text{PF}_6^-$  5b y [1-alquilnitrilo-3-metilimidazolio] $\text{BF}_4^-$  5c se preparan a partir de 5a usando un método análogo. Para 1b - 5b se lavan las sales con agua con el fin de eliminar el cloruro de hidrógeno formado durante la reacción de intercambio aniónico, mientras que el tetrahidrofurano y dietil éter se usan para lavar 1c - 5c. Las sales se secan entonces a vacío durante 1 - 2 días. Las sales 2c, 3c, 4a, 4b y 3c son líquidas a temperatura ambiente y se purifican adicionalmente mediante filtración a través de sílice y se dejan a vacío a  $40 - 50^\circ\text{C}$  durante varios días. Todas las sales de imidazolio se

obtienen en medio a alto rendimiento. Son estables en aire y no muestran signos de descomposición hasta 150°C. Algunos de los líquidos iónicos dentro del alcance de esta invención se enumeran en los ejemplos y apéndice).

La ruta sintética para preparar líquidos iónicos con un anión funcionalizado implica la preparación del anión como una sal de potasio, seguida por la metátesis del anión con diversos haluros de imidazolio. La síntesis de por ejemplo  $K[BF_3CHCH_3CH_2CN]^-$  se representa en el esquema 2. La primera etapa de la síntesis aniónica implica la hidroboración de cianuro de alilo usando tricloruro de boro y trietilsilano, luego la adición de agua para proporcionar el ácido borónico que se agita posteriormente con  $KHF_2$  en éter/ $H_2O$  a temperatura ambiente. El producto,  $K[BF_3CHCH_3CH_2CN]^-$  1, se recristaliza en acetona con adición de dietil éter como agujas incoloras en un rendimiento del 74%. Sorprendentemente, la hidroboración de alfa-alqueno proporciona ácidos o ésteres borónicos en la posición alfa.

Comenzando con 1-metilimidazol o 1-trimetilsilimidazol, se prepararon una serie de haluros de imidazolio 2-10. La metátesis posterior con 1 en acetona da los líquidos iónicos doblemente funcionalizados 11 - 19 en un rendimiento del 80 al 90%.

### Esquema 2



Esquema 2 Síntesis de líquidos iónicos “doblemente funcionalizados” con el anión  $[BF_3CHCH_3CH_2CN]^-$

### Usos de los líquidos iónicos

Estos líquidos iónicos pueden reaccionar con la serie de lantánidos y actínidos y cloruros de metal de transición y otras sales o compuestos de metal usados como catalizadores para formar complejos, por ejemplo, con  $PdCl_2$ ,  $PtCl_2$ ,  $RuCl_3$ ,  $RhCl_3$  y  $[Ru(areno)Cl_2]_2$ . No sólo se incluyen dentro del término sales los cloruros, sino otras sales que los expertos en la técnica conocen y emplean. También pueden emplearse en esta invención compuestos moleculares que contienen metales usados como catalizadores, por ejemplo catalizador de Wilkinson y catalizador de Grubb, o similares.

El proceso para preparar el complejo es un proceso sencillo de disolución de una cantidad catalíticamente eficaz del catalizador deseado en suficiente líquido iónico para formar una disolución. Si el catalizador y la disolución de líquido iónico van a usarse inmediatamente en una reacción catalizada, las cantidades de los dos pueden ser las requeridas para la reacción, sirviendo el líquido iónico como disolvente para la etapa de reacción que sigue inmediatamente. El producto de reacción habitualmente se separa de los reactivos mediante extracción con disolvente, pero el catalizador inmovilizado permanece en el disolvente de líquido iónico, de modo que se recupera y puede usarse para otra reacción. El catalizador también puede prepararse en una forma concentrada en el líquido iónico, entonces se diluye más tarde con un exceso del líquido iónico hasta la concentración de catalizador deseada.

Puesto que estos complejos forman parte del líquido, son altamente solubles en el líquido iónico. Muchos catalizarán una amplia gama de transformaciones orgánicas, como hidrogenación, hidroformilación, metátesis, reacciones de acoplamiento C-C, dimerización, oligomerización y polimerización.

Las ventajas principales de la invención son:

1. Los líquidos iónicos actúan como tanto ligando como disolvente cuando se usan como medio para la síntesis orgánica en catálisis multifásica, por tanto, no son necesarios otros ligandos.

2. Los catalizadores se inmovilizan fuertemente en los líquidos iónicos y pueden reciclarse fácilmente sin pérdida (o pérdida mínima) del catalizador.

Los líquidos iónicos doblemente funcionalizados son particularmente ventajosos debido a sus viscosidades muy bajas, por ejemplo tal como se muestra en las tablas 33 a 35.

- 5 Tal como se indicó anteriormente, los líquidos iónicos derivatizados con nitrilo de esta invención son útiles como disolventes para catálisis multifásica, en cuanto a retención del catalizador y separación del producto. La disolución de PdCl<sub>2</sub> en [C<sub>3</sub>CNmim][BF<sub>4</sub>] 3c proporciona [Pd(NCC<sub>3</sub>mim)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> en rendimiento cuantitativo. La disolución resultante se usa para hidrogenar 1,3,-ciclohexadieno en condiciones bifásicas, lo que proporciona ciclohexeno y ciclohexano. La conversión global es del 90% y la frecuencia de recambio 247 molmol<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>: se forma ciclohexeno con una selectividad del 97%. Esto es posible debido a que el monoeno se disocia del catalizador y es menos soluble en el líquido iónico que el dieno, que por tanto se hidrogena con preferencia. Las reacciones de hidrogenación se han estudiado ampliamente en líquidos iónicos, incluyendo el sustrato 1,3-ciclohexadieno, pero esta parecería ser la primera vez que se ha observado selectividad por el ciclohexeno. Se ha notificado previamente la hidrogenación selectiva de 1,3-ciclohexadieno usando complejos de paladio y platino con sulfuro de ferrocenilamina quirral y ligandos de seleniuro. Es claramente una ventaja que el sistema de líquidos iónicos de paladio dé tal selectividad sin la necesidad de coligandos adicionales. Sin embargo, la característica más importante de ese sistema es que el catalizador es parte del líquido iónico y por tanto no se pierde fácilmente durante la extracción del producto. No se observa disminución en la actividad tras volver a usar la disolución de catalizador. No se detecta ningún residuo de paladio en la fase orgánica usando análisis de plasma inductivamente acoplado.
- 10
- 15
- 20 Esta invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la síntesis de líquidos iónicos y su aplicación en catálisis.

- Se adquieren el 1-metilimidazol y 1,2-dimetilimidazol y cloronitrilos de Fluka, se adquieren el HPF<sub>6</sub> y NaBF<sub>4</sub> de Aldrich y se usan tal como se reciben sin purificación adicional. Se realiza la síntesis de las sales de imidazolio 1a - 5a bajo una atmósfera inerte de nitrógeno seco usando técnicas de Schlenk convencionales en disolventes secados usando los reactivos apropiados y destilados antes de su uso. Todos los otros compuestos se preparan sin precauciones para excluir el aire y la humedad. Se registran los espectros de IR en un sistema FT-IR 2000 de Perkin-Elmer. Se miden los espectros de RMN en un instrumento Bruker DMX 400, usando SiMe<sub>4</sub> para <sup>1</sup>H, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 85% para <sup>31</sup>P, como patrones externos a 20°C. Se registran los espectros de masas con ionización por electrospray (EM-ESI) en un instrumento de trampa iónica cuadrupolar ThermoFinnigan LCQ™ Deca XP Plus en una muestra diluida en metanol.<sup>19</sup> Se infunden las muestras directamente en la fuente a 5 μl min<sup>-1</sup> usando una bomba de jeringa y se ajusta el voltaje del pulverizador a 5 kV y la temperatura capilar a 50°C. Se purifican las muestras 2c, 3c, 4a, 4b y 4c mediante filtración a través de sílice y se dejan a vacío (aprox. 0,1 mm Hg) a 40 - 50°C con el fin de eliminar las trazas de impurezas de sal y componentes volátiles. Se realiza la calorimetría diferencial de barrido con un instrumento SETARAM DSC 131. Se determina la densidad con un picómetro a temperatura ambiente (20 ± 1°C) en 1,0 ml de muestra. Se repiten las mediciones tres veces y se usan los valores promedios. Se miden las viscosidades con un viscosímetro Brookfield DV-II+ en 0,50 ml de muestra. Se mantiene la temperatura de las muestras a 25 ± 1°C por medio de un controlador de temperatura externo. Se realizan las mediciones por duplicado.
- 25
- 30
- 35

#### EJEMPLO DE REFERENCIA 1. Síntesis de [1-metilnitrilo-3-metilimidazolio]Cl 1a

- 40 Se agita una mezcla de 1-metilimidazol (8,21 g, 0,10 moles) y ClCH<sub>2</sub>CN (9,06 g, 0,12 moles) a temperatura ambiente durante 24 horas, tiempo durante el cual la mezcla de reacción se convirtió en un sólido. Se lava el sólido con dietil éter (3 ± 30 ml) y se seca a vacío durante 24 horas, rendimiento: 14,5 g, 92%; P.f. 170°C. Se obtienen cristales adecuados para difracción por rayos X mediante difusión lenta de etil éter en una disolución en acetonitrilo del compuesto a temperatura ambiente. EM-ESI (CH<sub>3</sub>OH): ion positivo: 122 [CCNmim], ion negativo: 35 [Cl]. <sup>1</sup>H RMN (D<sub>2</sub>O): δ = 9,06 (s, 1H), 7,72 (s, 1H), 7,61 (s, 1H), 4,65 (s, 2H), 3,96 (s, 3H). <sup>13</sup>C RMN (D<sub>2</sub>O): δ = 140,40, 127,65, 125,52, 117,02, 74,82, 39,54. IR (cm<sup>-1</sup>): 3177, 3126, 3033 (ν<sub>C-H</sub> aromático), 2979, 2909, 2838, 2771 (ν<sub>C-H</sub> alifático), 2261 (ν<sub>C=N</sub>), 1769 (ν<sub>C=N</sub>). Análisis calc. para C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>ClN<sub>3</sub> (%): C 45,73, H 5,12, N 22,66; hallado: C 45,86, H 5,26, N 22,58.
- 45

#### EJEMPLO DE REFERENCIA 2. Síntesis de [1-metilnitrilo-3-metilimidazolio]PF<sub>6</sub> 1b

- 50 A una disolución de 1a (4,73 g, 0,03 moles) en agua (50 ml), se le añade HPF<sub>6</sub> (8,03 g, al 60% en peso, 0,033 moles) a temperatura ambiente. Tras 10 minutos se recoge el sólido que se había formado mediante filtración y se lava con agua helada (3 x 15 ml) y entonces se seca a vacío. Rendimiento: 5,61 g, 70%; P.f. 78°C. EM-ESI (CH<sub>3</sub>OH): ion positivo: 122 [CCNmim], ion negativo: 145 [PF<sub>6</sub>]. <sup>1</sup>H RMN (CD<sub>3</sub>CN): δ = 8,59 (s, 1H), 7,53 (s, 1H), 7,44

(s, 1H), 5,41 (s, 2H), 3,86 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta=139,9, 127,6, 125,5, 120,5, 40,0, 39,3$ .  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): -145,25 (hept). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3180, 3133, 3027 ( $\nu_{\text{C-H}}$  aromático), 2983, 2938 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 2274 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), 1602 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ). Análisis calc. para  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{F}_6\text{P}$  (%): C 26,98, H 3,02, N 15,73; hallado: C 27,02, H 3,09, N 15,66.

#### EJEMPLO DE REFERENCIA 3. Síntesis de [1-metilnitrilo-3-metilimidazolio] $\text{BF}_4$ 1c

5 Se agita una mezcla de 1a (4,73 g, 0,03 moles) y  $\text{NaBF}_4$  (3,62 g, 0,033 moles) en acetona (80 ml) a temperatura ambiente durante 48 horas. Tras la filtración y eliminación de los disolventes se lava el sólido ceroso amarillo pálido resultante con tetrahidrofurano y dietil éter para dar el producto. Rendimiento: 5,76 g, 92%; P.f. 35°C. EM-ESI ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): ion positivo: 122 [ $\text{CCNmim}$ ], ion negativo: 87 [ $\text{BF}_4$ ].  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8,67$  (s, 1H), 7,56 (s, 1H), 7,47 (s, 1H), 5,26 (s, 2H), 3,87 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140,35, 127,57, 125,46, 116,76, 39,79, 39,21$ . IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3171, 3124, 3015 ( $\nu_{\text{C-H}}$  aromático), 2977, 2845 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 2253 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), 1588 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ). Análisis calc. para  $\text{C}_6\text{H}_8\text{BF}_4\text{N}_3$  (%): C 34,48, H 3,86, N 20,11; hallado: C 34,52, H 3,82, N 20,26.

#### EJEMPLO DE REFERENCIA 4. Síntesis de [1-etilnitrilo-3-metilimidazolio] $\text{Cl}$ 2a

15 Se agita una mezcla de 1-metilimidazol (8,21 g, 0,10 mmoles) y  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$  (10,74 g, 0,12 moles) en tolueno (20 ml) a 70°C durante 24 horas. Se lava el sólido blanco resultante con dietil éter (5 x 30 ml). Se seca entonces el producto a vacío durante 24 horas. Rendimiento: 15,5 g, 82%; P.f. 50°C. EM-ESI ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): ion positivo: 136 [ $\text{C}_2\text{CNmim}$ ], ion negativo: 35 [ $\text{Cl}$ ].  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 8,73$  (s, 1H), 7,48 (s, 1H), 7,46 (s, 1H), 4,64 (t, J(H, H) = 6,8 Hz, 2H), 3,94 (s, 3H), 3,03 (t, J(H, H) = 6,8 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 139,58, 138,05, 126,16, 122,53, 47,86, 42,12, 38,83$ . IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3244 ( $\nu_{\text{C-H}}$  aromático), 2916, 2788, 2700 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 2250 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), 1720 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ). Análisis calc. para  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ClN}_3$  (%): C 48,99, H 5,87, N 24,48; hallado: C 50,02, H 5,75, N 24,71.

#### 20 EJEMPLO DE REFERENCIA 5. Síntesis de [1-etilnitrilo-3-metilimidazolio] $\text{PF}_6$ 2b

25 Se sigue el mismo procedimiento que se describió anteriormente para 1b, excepto porque se usan 2a (5,15 g, 0,03 moles) y  $\text{HPF}_6$  (8,03 g, al 60% en peso, 0,033 moles), y se obtiene el producto como un sólido blanco. Rendimiento: 6,83 g, 81%; P.f. 35°C. EM-ESI ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): ion positivo: 136 [ $\text{C}_2\text{CNmim}$ ], ion negativo: 145 [ $\text{PF}_6$ ].  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8,64$  (s, 1H), 7,50 (s, 1H), 7,43 (s, 1H), 4,46 (t, J(H, H) = 6,49 Hz, 2H), 3,89 (s, 3H), 3,03 (t, J(H, H) = 6,49 Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta=139,36, 127,13, 125,34, 120,49, 47,87, 39,01, 21,92$ .  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): -142,90 (hept). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3168, 3126, 3101 ( $\nu_{\text{C-H}}$  aromático), 2964 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 2255 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), 1704 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ). Análisis calc. para  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_3\text{P}$  (%): C 29,90, H 3,58, N 14,95; hallado: C 29,95, H 3,62, N 14,88.

#### EJEMPLO DE REFERENCIA 6. Síntesis de [1-etilnitrilo-3-metilimidazolio] $\text{BF}_4$ 2c

30 Se sigue el mismo procedimiento que se describió anteriormente para 1c, excepto porque se usa 2a (5,15 g, 0,03 moles) en lugar de 1a. Se obtiene el producto como un líquido amarillo pálido a temperatura ambiente. Rendimiento: 5,69 g, 85%; P.f. 20°C. EM-ESI ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): ion positivo: 136 [ $\text{C}_2\text{CNmim}$ ], ion negativo: 87 [ $\text{BF}_4$ ].  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8,56$  (s, 1H), 7,41 (s, 1H), 7,37 (s, 1H), 4,48 (sa, 2H), 3,88 (s, 3H), 3,05 (sa, 2H).  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 138,33, 126,22, 122,56, 121,04, 47,81, 38,54, 21,81$ . IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3165 y 3124 ( $\nu_{\text{C-H}}$  aromático), 2955 y 2855 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 2251 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), 1736 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ). Análisis calc. para  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_3\text{BF}_4$  (%): C 37,70, H 4,52, N 18,84; hallado: C 37,52, H 4,65, N 19,05.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 7. Síntesis de [1-propilnitrilo-3-metilimidazolio] $\text{Cl}$ 3a

40 Se agita una mezcla de 1-metilimidazol (8,21 g, 0,10 mmoles) y  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$  (12,43 g, 0,12 moles) a 80°C durante 24 horas. Se lava el sólido blanco resultante con dietil éter (3 x 30 ml). Se seca el producto a vacío durante 24 horas. Rendimiento: 17,6 g, 95%; P.f. 80°C. EM-ESI ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): ion positivo: 150 [ $\text{C}_3\text{CNmim}$ ], ion negativo: 35 [ $\text{Cl}$ ].  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,73$  (s, 1H), 7,45 (s, 1H), 7,39 (s, 1H), 4,27 (t, J(H, H) = 6,8 Hz, 2H), 3,82 (s, 3H), 2,50 (t, J(H, H) = 6,8 Hz, 2H), 2,20 (t, J(H, H) = 6,8 Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 134,11, 130,49, 120,01, 116,19, 44,01, 30,87, 21,21, 9,87$ . IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3373, 3244, 3055 ( $\nu_{\text{C-H}}$  aromático), 3029, 2974, 2949, 2927 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 2243 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), 1692 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ). Análisis calc. para  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClN}_3$  (%): C 51,76, H 6,51, N 22,63; hallado: C 51,72, H 6,55, N 22,71.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 8. Síntesis de [1-propilnitrilo-3-metilimidazolio] $\text{PF}_6$ 3b

45 Se sigue el mismo procedimiento que se describió anteriormente para 1b, excepto porque se usa 3a (5,57 g, 0,03 moles) en lugar de 1a. Se obtiene el producto como un sólido blanco. Rendimiento: 6,90 g, 78%; P.f. 75°C. EM-ESI ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): ion positivo: 150 [ $\text{C}_3\text{CNmim}$ ], ion negativo: 145 [ $\text{PF}_6$ ].  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,63$  (s, 1H), 7,59 (s, 1H), 7,55 (s, 1H), 4,42 (t, J(H, H) = 7,0 Hz, 2H), 4,03 (s, 3H), 2,66 (t, J(H, H) = 7,0 Hz, 2H), 2,33 (m, 2H).  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 135,50, 131,80, 120,10, 116,50, 44,25, 33,30, 22,50, 9,98$ .  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): -145,90 (hept). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3171, 3158, 3128 ( $\nu_{\text{C-H}}$  aromático), 2980, 2807 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 2246 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), 1696 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ). Análisis calc. para  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_3\text{P}$  (%): C

32,55, H 4,10, N 14,24; hallado: C 32,59, H 4,11, N 14,30.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 9. Síntesis de [1-propilnitrilo-3-metilimidazolio]BF<sub>4</sub> 3c

Se sigue el mismo procedimiento que se describió anteriormente para 1c, excepto porque se usa 3a (5,57 g, 0,03 moles) en lugar de 1a. Rendimiento: 6,4 g, 90%; M. p. -71,9°C. EM-ESI (CH<sub>3</sub>OH): ion positivo: 150 [C<sub>3</sub>CNmim], ion negativo: 87 [BF<sub>4</sub>]. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9,32 (s, 1H), 8,18 (s, 1H), 8,14 (s, 1H), 4,96 (sa, 2H), 4,54 (s, 3H), 3,20 (sa, 2H), 2,85 (sa, 2H). <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ = 135,03, 131,17, 120,69, 116,71, 44,69, 33,78, 22,01, 10,15. IR (cm<sup>-1</sup>): 3161, 3121 (ν<sub>C-H</sub> aromático), 2971 (ν<sub>C-H</sub> alifático), 2249 (ν<sub>C≡N</sub>), 1712 (ν<sub>C=N</sub>). Análisis calc. para C<sub>8</sub>F<sub>4</sub>BH<sub>12</sub>N<sub>3</sub> (%): C 40,54, H 5,10, N 17,73; hallado: C 40,58, H 5,13, N 17,69.

#### EJEMPLO DE REFERENCIA 10. Síntesis de [1-butilnitrilo-3-metilimidazolio]Cl 4a

Se agita una mezcla de 1-metilimidazol (8,21 g, 0,10 mmoles) y Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> CN (14,1 g, 0,12 moles) a 80°C durante 4 horas. Entonces se aumenta la temperatura hasta 110°C y se agita la mezcla de reacción durante otras 2 horas. Tras enfriar, se lava la mezcla de reacción con dietil éter (3 15 ml) y se seca a vacío durante 24 horas. Se obtiene el producto como un líquido parduzco viscoso. Rendimiento: 17,9 g, 90%; P.f. 32°C. EM-ESI (CH<sub>3</sub>OH): ion positivo: 164 [C<sub>4</sub>CNmim], ion negativo: 35 [Cl]. <sup>1</sup>H RMN (CD<sub>3</sub>CN): δ = 9,99 (s, 1H), 7,75 (s, 1H), 7,70 (s, 1H), 4,41 (t, J(H, H) = 7,2 Hz, 2H), 3,94 (s, 3H), 2,57 (t, J(H, H) = 7,0 Hz, 2H), 2,07 (m, J(H, H) = 6,8 Hz, 2H), 1,64 (m, J(H, H) = 6,8 Hz, 2H). <sup>13</sup>C RMN (CD<sub>3</sub>CN): δ = 134,22, 129,29, 127,97, 125,81, 123,18, 41,50, 34,43, 27,47, 21,77. IR (cm<sup>-1</sup>): 3138, 3088, 3082 (ν<sub>C-H</sub> aromático), 2948 (ν<sub>C-H</sub> alifático), 2241 (ν<sub>C≡N</sub>), 1701 (ν<sub>C=N</sub>). Análisis calc. para C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>CIN<sub>3</sub> (%): C 54,13, H 7,07, N 21,04; hallado: C 54,21, H 7,09, N 21,09.

#### EJEMPLO DE REFERENCIA 11. Síntesis de [1-butilnitrilo-3-metilimidazolio]PF<sub>6</sub> 4b

Se sigue el mismo procedimiento que se describió anteriormente para 1b, excepto porque se usa 4a (5,99 g, 0,03 moles) en lugar de 1a. Se obtiene el producto como un líquido marrón a temperatura ambiente. Rendimiento: 7,6 g, 82%; P.f. -60,3°C. EM-ESI (CH<sub>3</sub>OH): ion positivo: 164 [C<sub>3</sub>CNmim], ion negativo: 145 [PF<sub>6</sub>]. <sup>1</sup>H RMN (CD<sub>3</sub>CN): δ = 8,45 (s, 1H), 7,38 (s, 1H), 7,35 (s, 1H), 4,15 (t, J(H, H) = 7,17 Hz, 2H), 3,83 (s, 3H), 2,44 (t, J(H, H) = 7,17 Hz, 2H), 1,93 (m, J(H, H) = 7,17, 2H), 1,64 (m, J(H, H) = 7,17, 2H). <sup>13</sup>C RMN (CD<sub>3</sub>CN): δ = 138,95, 126,72, 125,16, 122,85, 120,80, 38,78, 31,61, 24,74, 18,93. <sup>31</sup>P RMN (CDCl<sub>3</sub>): -140,80 (hept). IR (cm<sup>-1</sup>): 3168, 3123 (ν<sub>C-H</sub> aromático), 2972, 2901 (ν<sub>C-H</sub> alifático), 2250 (ν<sub>C≡N</sub>), 1577 (ν<sub>C=N</sub>). Análisis calc. para C<sub>9</sub>F<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>P (%): C 34,96, H 4,56, N 13,59; hallado: C 35,05, H 4,41, N 13,64.

#### EJEMPLO DE REFERENCIA 12. Síntesis de [1-butilnitrilo-3-metilimidazolio]BF<sub>4</sub> 4c

Se sigue el mismo procedimiento que se describió anteriormente para 1c, excepto porque se usa 4a (5,99 g, 0,03 moles) en lugar de 1a. Se obtiene el producto como un líquido marrón a temperatura ambiente. Rendimiento: 6,4 g, 85%; P.f. -71,9°C. EM-ESI (CH<sub>3</sub>OH): ion positivo: 164 [C<sub>3</sub>CNmim], ion negativo: 87 [BF<sub>4</sub>]. <sup>1</sup>H RMN (CD<sub>3</sub>CN): δ = 8,54 (s, 1H), 7,43 (s, 1H), 7,39 (s, 1H), 4,17 (sa, 2H), 3,83 (s, 3H), 2,44 (sa, 2H), 1,92 (sa, 2H), 1,60 (sa, 2H). <sup>13</sup>C RMN (CD<sub>3</sub>CN): δ = 139,24, 131,19, 128,02, 126,68, 123,72, 38,69, 31,64, 24,70, 18,64. IR (cm<sup>-1</sup>): 3161, 3120 (ν<sub>C-H</sub> aromático), 2955, 2876 (ν<sub>C-H</sub> alifático), 2247 (ν<sub>C≡N</sub>), 1575 (ν<sub>C=N</sub>). Análisis calc. para C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>BF<sub>4</sub> (%): C 43,06, H 5,62, N 16,74; hallado: C 43,12, H 5,53, N 16,70.

#### EJEMPLO DE REFERENCIA 13. Síntesis de [1-metilnitrilo-2,3-dimetilimidazolio]Cl 5a

Se agita una mezcla de 1,2-dimetilimidazol (9,61 g, 0,10 moles) y Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CN (12,43 g, 0,12 moles) a 100°C durante 24 horas. Se forman dos fases al final de la reacción. Se decanta la fase superior y se lava la fase inferior con dietil éter (3 x 30 ml). Se forma un sólido amarillo pálido durante el lavado y se seca el producto a vacío durante 24 horas a temperatura ambiente. Rendimiento: 18,6 g, 93%; P.f. 105°C. X (CH<sub>3</sub>OH): ion positivo: 164 [C<sub>3</sub>CNdimim], ion negativo: 35 [Cl]. <sup>1</sup>H RMN (CD<sub>3</sub>CN): δ = 7,50 (s, 1H), 7,31 (s, 1H), 4,14 (t, J(H, H) = 7,17 Hz, 2H), 3,71 (s, 3H), 2,53 (s, 3H), 2,46 (t, J(H, H) = 7,17 Hz, 2H), 2,11 (m, J(H, H) = 7,17 Hz, 2H). <sup>13</sup>C RMN (CD<sub>3</sub>CN): δ = 125,52, 123,70, 122,32, 120,73, 49,47, 37,66, 28,12, 16,50, 11,92. IR (cm<sup>-1</sup>): 3182, 3098, 3046 (ν<sub>C-H</sub> aromático), 2989, 2898, 2834 (ν<sub>C-H</sub> alifático), 2240 (ν<sub>C≡N</sub>), 1631 (ν<sub>C=N</sub>). Análisis calc. para C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>CIN<sub>3</sub>(%): C 54,13, H 7,07, N 21,04; hallado: C 54,18, H 7,17, N 20,92.

#### EJEMPLO DE REFERENCIA 14. Síntesis de [1-metilnitrilo-2,3-dimetilimidazolio]PF<sub>6</sub> 5b

Se sigue el mismo procedimiento que se describió anteriormente para 1b, excepto porque se usa 5a (5,99 g, 0,03 moles) en lugar de 1a. Se obtiene el producto como un sólido blanco a temperatura ambiente. Rendimiento: 7,33 g, 79%; P.f. 85°C. EM-ESI (CH<sub>3</sub>OH): ion positivo: 164 [C<sub>3</sub>CNdimim], ion negativo: 145 [PF<sub>6</sub>]. <sup>1</sup>H RMN (CD<sub>3</sub>CN): δ = 7,34 (s, 1H), 7,32 (s, 1H), 4,18 (t, J(H, H) = 7,17 Hz, 2H), 3,75 (s, 3H), 2,55 (s, 3H), 2,51 (t, J(H, H) = 7,17 Hz, 2H), 2,14

(m, J(H, H) = 7,17, 2H).  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 144,91, 122,87, 120,99, 120,59, 46,85, 35,08, 25,02, 14,09, 9,37.  $^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): -140,80 (hept). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3150 ( $\nu_{\text{C-H}}$  aromático), 2966 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 2249 ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ), 1628 ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ). Análisis calc. para  $\text{C}_9\text{F}_6\text{H}_{14}\text{N}_3\text{P}$  (%): C 34,96, H 4,56, N 13,59; hallado: C 35,02, H 4,52, N 13,61.

#### EJEMPLO DE REFERENCIA 15. Síntesis de [1-metilnitrilo-2,3-dimetilimidazolio] $\text{BF}_4$ 5c

- 5 Se sigue el mismo procedimiento que se describió anteriormente para 1c, excepto porque se usa 5a (5,99 g, 0,03 moles) en lugar de 1a. Se obtiene el producto como un sólido ceroso blanco a temperatura ambiente. Rendimiento: 6,77 g, 90%; P.f. 40°C. EM-ESI ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): ion positivo: 164 [ $\text{C}_3\text{CNdimim}$ ], ion negativo: 87 [ $\text{BF}_4$ ].  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 7,31 (s, 1H), 7,30 (s, 1H), 4,15 (t, J(H, H) = 6,84 Hz, 2H), 3,72 (s, 3H), 2,59 (s, 3H), 2,47 (t, J(H, H) = 6,84, 2H), 2,13 (m, J(H, H) = 6,84, 2H).  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 125,54, 123,70, 122,08, 120,52, 49,51, 37,71, 28,04, 16,59, 11,98. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3185, 3145 ( $\nu_{\text{C-H}}$  aromático), 2966 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 2244 ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ), 1701 ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ). Análisis calc. para  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{BF}_4\text{N}_3$  (%): C 43,06, H 5,62, N 16,74; Hallado: C 42,85, H 5,75, N 16,68.

#### EJEMPLO DE REFERENCIA 16. Síntesis de [Pd(1-metilnitrilo-2,3-dimetilimidazolio) $_2\text{Cl}_2$ ][ $\text{BF}_4$ ] $_2$

- 15 Se agita una mezcla de 5c (153 mg, 0,61 mmoles) y cloruro de paladio (54 mg, 0,305 mmoles) en 5,0 ml de diclorometano a temperatura ambiente durante 3 días. Se extrae el sólido amarillo resultante mediante filtración, se lava con dietil éter (2 x 5,0 ml) y se seca a vacío. Rendimiento: 195 mg, 94%; P.f.: 130°C;  $^1\text{H}$  RMN (DMSO):  $\delta$  = 7,62 (s, 1H), 7,61 (s, 1H), 4,16 (t, J(H, H) = 7,17 Hz, 2H), 3,72 (s, 3H), 2,57 (s, 3H), 2,56 (sa, 3H), 2,06 (m, J(H, H) = 7,17 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  RMN (DMSO):  $\delta$  = 148,10, 125,91, 124,20, 123,16, 49,61, 38,09, 28,39, 16,81 y 12,60; Análisis calc. para  $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{F}_8\text{N}_6\text{Pd}$  (%): C 31,82, H 4,15, N 12,37; hallado: C 31,75, H 4,10, N 12,34; IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3152 y 3120 ( $\nu_{\text{C-H}}$  aromático), 2988, 2973 y 2901 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 2325 ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ), 1692 ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ).

#### 20 EJEMPLO DE REFERENCIA 17. Síntesis de [1-cianopropil-3-metilimidazolio] $_2$ [PdCl $_4$ ]

- 25 Se agita una mezcla de reacción de PdCl $_2$  (177 mg, 1,0 mmoles) y 3a (377 mg, 2,00 mmoles) en diclorometano (2 ml) a t.a. durante 4 días. Se recoge el sólido naranja resultante mediante centrifugación y se lava con diclorometano (20 ml). El secado a vacío dio el producto en forma pura. Rendimiento: 548 mg, 100%. Mp: 178°C.  $^1\text{H}$  RMN (DMSO- $d_6$ ): 2,18 (t, 2H), 2,64 (t, 2H), 3,89 (s, 3H), 4,32 (t, 2H), 7,79 (s, 1H), 7,87 (s, 1H), 9,37 (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  RMN (DMSO- $d_6$ ): 135,28, 131,36, 120,13, 116,18, 44,02, 31,22, 21,77, 9,99. Microanálisis: hallado (calc.): C 35,03 (35,07), H 4,41 (4,44), N 15,32 (15-29) %. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{CN}}$ , 2241(s). El compuesto podía disolverse en líquidos iónicos y usarse como catalizador, los resultados en la hidrogenación de 1,3-ciclohexadieno son similares a los obtenidos en el ejemplo 19.

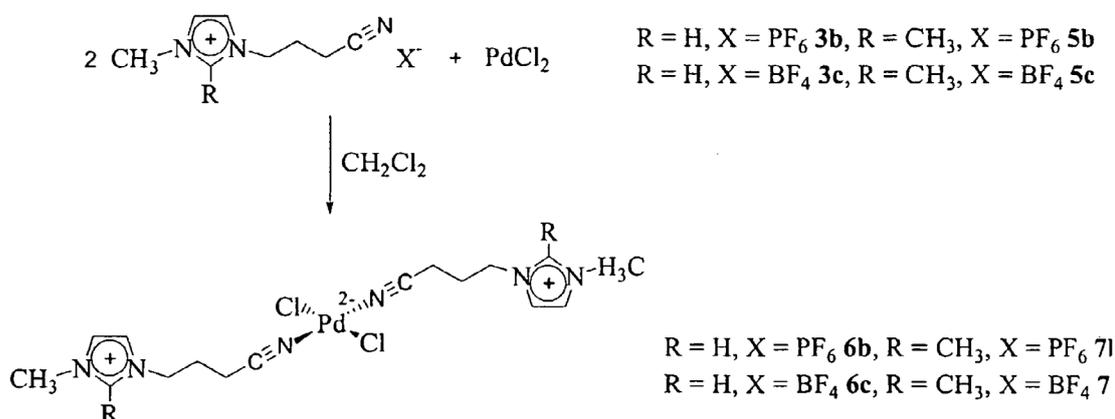
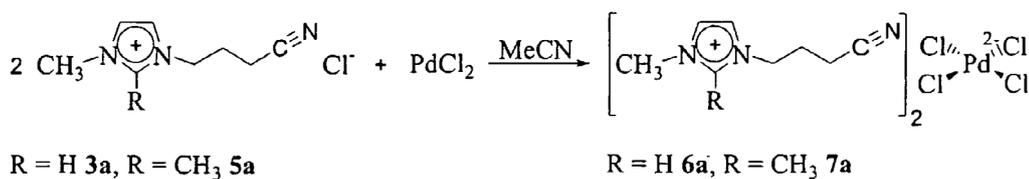
#### EJEMPLO DE REFERENCIA 18. Síntesis de [(1-cianopropil-3-metilimidazolio) $_2\text{PdCl}_2$ ][ $\text{BF}_4$ ] $_2$

- 30 Se agita una mezcla de reacción de PdCl $_2$  (177 mg, 1,0 mmoles) y (474 mg, 2,00 mmoles) [ $\text{C}_3\text{CNmim}$ ][ $\text{BF}_4$ ] 3c en diclorometano (2 ml) a temperatura ambiente durante 4 días. Se recoge el sólido amarillo pálido resultante mediante centrifugación y se lava con diclorometano (20 ml). El secado a vacío dio el producto en forma pura. Rendimiento: 99%. P.f.: 80°C.  $^1\text{H}$  RMN (DMSO- $d_6$ ): 2,18 (m, 2H), 2,58 (t, 2H), 3,86 (s, 3H), 4,25 (t, 2H), 7,71 (s, 1H), 7,77 (s, 1H), 9,09 (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  RMN (DMSO- $d_6$ ): 132,12, 120,15, 118,69, 116,09, 44,08, 33,35, 27,87, 9,84. Microanálisis: hallado (calc.): C 29,51 (29,50), H 3,74 (3,71), N 12,88 (12,90)%. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3159, 3112 ( $\nu_{\text{C-H}}$  aromático), 2933 ( $\nu_{\text{C-H}}$  alifático), 2324 ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ), 1721 ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ); este compuesto puede disolverse en líquidos iónicos y usarse como catalizador, los resultados en la hidrogenación de 1,3-ciclohexadieno son similares a los obtenidos en el ejemplo 19.

#### EJEMPLO DE REFERENCIA 19. Hidrogenación de 1,3-ciclohexadieno mediante PdCl $_2$ en 3c

- 40 Se disuelve PdCl $_2$  (~5 mg) en el líquido iónico 3c (1 ml), y se añade 1,3-ciclohexadieno (1 ml). Se presuriza la reacción con H $_2$  hasta 45 atm., se sella y se calienta hasta 100°C durante 4 h, lo que dio ciclohexeno en un rendimiento del 90%. El producto simplemente se separa mediante decantación y no se detecta paladio (basándose en análisis ICP).

#### EJEMPLO DE REFERENCIA 20 Comparación de las reacciones de Suzuki llevadas a cabo en [ $\text{C}_4\text{mim}$ ][ $\text{BF}_4$ ] y [ $\text{C}_3\text{CNmim}$ ][ $\text{BF}_4$ ] (representado en el esquema 3)

**Esquema 3**

Se usan los complejos **7a**, **7b**, **7c** para la reacción de acoplamiento de Suzuki de yodobenceno y ácido benzenoborónico, tal como se muestra en el esquema 2, anterior. Se mezclan yodobenceno (2,5 mmoles, 1 equiv.), ácido benzenoborónico (2,75 mmoles, 1,1 equiv.), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (560 mg, 5,28 mmoles, 2,1 equiv.), complejo de paladio (0,03 mmoles) y agua (2,5 ml) con [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] (5 ml). Se calienta la mezcla hasta 110°C con agitación vigorosa durante 12 horas, entonces se enfría y se extrae con dietil éter (3 x 15 ml). Se seca la fase orgánica combinada sobre MgSO<sub>4</sub> y se filtra. El producto, bifenilo, se obtiene en un rendimiento del 100%. Si se usa un líquido iónico de nitrilo, [C<sub>3</sub>CNmim][BF<sub>4</sub>], en lugar del [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], se obtiene un rendimiento similar. Significativamente, usando [C<sub>3</sub>CNmim][BF<sub>4</sub>] los rendimientos pueden mantenerse por encima del 90% incluso tras seis rondas de catálisis, mientras los rendimientos disminuyen rápidamente para [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]. La disolución de PdCl<sub>2</sub> en el [C<sub>3</sub>CNmim][BF<sub>4</sub>] da el mismo resultado que usando los complejos **6** y **7**. Los ejemplos **21** a **32** describen los líquidos iónicos doblemente funcionalizados con el anión [BF<sub>3</sub>CHCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CN]<sup>-</sup>.

**EJEMPLO DE REFERENCIA 21 Síntesis de 3 (R = CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, X = Br)**

Se agita una mezcla de 1-metilimidazol (8,21 g, 0,10 moles) y bromuro de propenilo (12,1 g, 0,10 moles) en metanol (50 ml) a temperatura ambiente durante 5 días. Se elimina el disolvente a presión reducida. Se lava el líquido viscoso amarillo pálido resultante con dietil éter (3 x 100 ml) y entonces se seca a vacío. Rendimiento: 18,67 g, 92%; P.f.: - 52,5°C; EM-ESI (H<sub>2</sub>O, m/z): ion positivo, 123, [CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup>; ion negativo, 80, [Br]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H RMN (D<sub>2</sub>O): δ 8,79 (s, 1H), 7,62 (s, 1H), 7,60 (s, 1H), 6,15 (m, 1H), 5,50 (m, 1H), 4,96 (m, 2H), 4,05 (s, 3H); <sup>13</sup>C RMN (D<sub>2</sub>O): 136,1, 130,7, 124,5, 122,8, 121,5, 51,8, 36,3; análisis calc. para C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Br (%): C 41,40, H 5,46, N, 13,79; Hallado: C 40,41, H 5,41, N 13,27.

**EJEMPLO DE REFERENCIA 22 Síntesis de 7 (R = CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, X = Br)**

Se agita una mezcla de 1-alilimidazol (10,8 g, 0,10 mmoles) y bromuro de propenilo (12,1 g, 0,10 moles) en metanol (50 ml) a temperatura ambiente durante 5 días. Se elimina el disolvente a presión reducida. Se lava el líquido viscoso amarillo pálido resultante con dietil éter (3 x 30 ml). Se seca el producto a vacío durante 24 h. Rendimiento: 19,3 g, 95%; P.f.: - 26,5°C. EM-ESI (H<sub>2</sub>O, m/z): ion positivo, 149 [DiCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup>; ion negativo, 80 [Br]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H RMN (D<sub>2</sub>O): δ 9,20 (s, 1H), 7,85 (s, 2H), 6,20 (m, 2H), 5,55 (m, 4H), 5,10 (m, 4H); <sup>13</sup>C RMN (D<sub>2</sub>O): 135,5, 130,5, 123,1, 122,0, 51,9; análisis calc. para C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Br (%): C 41,40, H 5,46, N, 13,79. Hallado: C 40,41, H 5,41, N 13,27.

**EJEMPLO DE REFERENCIA 23 Síntesis de 10 (R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡N, X = Cl)**

Se agita una mezcla de trimetilsililimidazol (14,03 g, 0,10 moles) y Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CN (24,86 g, 0,24 moles) a 80°C durante 24 h. Se lava el sólido blanco resultante con dietil éter (3 x 30 ml). Se seca el producto a vacío durante 24 h. Rendimiento: 22,4 g, 94%; P.f.: 100°C. EM-ESI (H<sub>2</sub>O, m/z): ion positivo, 203 [Di(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C≡Nim]<sup>+</sup>; ion negativo, 35, 37 [Cl]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H RMN (D<sub>2</sub>O): δ 8,56 (s, 1H), 7,52 (s, 2H), 4,48 (t, 4H, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,15 Hz), 2,66 (m, 4H), 2,35 (t, 4H, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,15 Hz); <sup>13</sup>C RMN (D<sub>2</sub>O): 137,10, 123,4, 119,2, 48,3, 29,3, 25,1; IR (cm<sup>-1</sup>): 3166, 3075, 2939, 2895, 2839, 2241, 1781, 1669, 1570, 1559; análisis calc. para C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>4</sub> (%): C 55,35, H 6,33, N 23,47. Hallado: C 54,98, H 6,08, N 23,55.

**EJEMPLO DE REFERENCIA 24 Síntesis de 11 (R<sub>1</sub> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>)**

Se agita una mezcla de 1 (1,0 g, 5,71 mmoles) y 2 (1,0 g, 5,71 mmoles) en acetona a temperatura ambiente durante 24 h. Se filtra la suspensión resultante y se seca el filtrado a vacío. Se purifica el líquido iónico resultante mediante lavado con dietil éter, y se eliminan los disolventes a vacío. Rendimiento: 1,32 g, 84%. Líquido amarillo pálido, P.f.: -84,5°C; EM-ESI (H<sub>2</sub>O, m/z): ion positivo, 139, [C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup>; ion negativo, 136, [CH<sub>3</sub>(BF<sub>3</sub>)CHCH<sub>2</sub>CN]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H RMN (d<sub>6</sub>-acetona): δ 8,28 (s, 1H), 7,16 (s, 1H), 7,11 (s, 1H), 4,45 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,15 Hz, 2H), 3,85 (s, 3H), 2,35-1,94 (m, 4H), 1,92-1,85 (m, 2H), 1,32 (t, 3H, <sup>3</sup>J(H, H) = 6,98 Hz), 1,20 (m, 2H), 0,89 (d, 3H, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,3 Hz), 0,56 (m, 1H); <sup>13</sup>C RMN (d<sub>6</sub>-acetona): 6 136,8, 126,3, 124,5, 121,7, 49,0, 35,7, 31,9, 29,2, 20,6, 19,6, 15,5, 13,0; <sup>19</sup>F RMN (d<sub>6</sub>-acetona): -149,8 (m); IR (cm<sup>-1</sup>): 3154, 3117, 2962, 2872, 2239, 1574; análisis calc. para C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>BF<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (%): C 52,39, H 7,69, N 15,27. Hallado: C 52,38, H 7,41, N 15,51.

**EJEMPLO DE REFERENCIA 25 Síntesis de 12 (R<sub>1</sub> = CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>)**

Se usa el mismo método que en la síntesis de 11 excepto porque se usa 3 (1,16 g, 5,71 mmoles) en lugar de 2. Rendimiento: 1,30 g, 88%. Líquido amarillo pálido, m. p.: -89,2°C; EM-ESI (H<sub>2</sub>O, m/z): ion positivo, 123, [CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup>; ion negativo, 136, [CH<sub>3</sub>(BF<sub>3</sub>)CHCH<sub>2</sub>CN]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H RMN (d<sub>6</sub>-acetona): δ 8,89 (s, 1H), 7,67 (s, 1H), 7,66 (s, 1H), 6,07 (m, 1H), 5,58 (m, 1H), 4,92 (m, 1H), 4,61 (s, 3H), 3,95 (s, 2H), 2,34 (dd, 1H, <sup>2</sup>J(H, H) = -17,1 Hz, <sup>3</sup>J(H, H) = 4,3 Hz), 1,96 (dd, 1H, <sup>2</sup>J(H, H) = -17,1, <sup>3</sup>J(H, H) = 10,7 Hz), 0,87 (d, 3H, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,3 Hz), 0,54 (m, 1H); <sup>13</sup>C RMN (d<sub>6</sub>-acetona): 139,01, 136,7, 124,89, 122,7, 121,5, 121,7, 51,3, 35,9, 28,5, 20,2, 14,8; <sup>19</sup>F RMN (d<sub>6</sub>-acetona): -147,4 (m); IR (cm<sup>-1</sup>): 3151, 3114, 1647, 2943, 2865, 2238, 1708, 1647, 1574; análisis calc. para C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>BF<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (%): C 51,00, H 6,61, N 16,22; hallado: C 51,21, H 6,45, N 16,17.

**EJEMPLO DE REFERENCIA 26 Síntesis de 13 (R<sub>1</sub> = CH<sub>2</sub>C≡CH, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>)**

Se usa el mismo método que en la síntesis de 11 excepto porque se usa 4 (1,15 g, 5,71 mmoles) en lugar de 2. Rendimiento: 1,20 g, 82%. Líquido amarillo pálido, P.f.: -80,4°C; EM-ESI (H<sub>2</sub>O, m/z): ion positivo, 121, [CH<sub>2</sub>C≡CHmim]<sup>+</sup>; ion negativo, 136, [CH<sub>3</sub>(BF<sub>3</sub>)CHCH<sub>2</sub>CN]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H RMN (d<sub>6</sub>-acetona): δ 9,49 (s, 1H), 7,87 (s, 1H), 7,58 (s, 1H), 5,40 (d, 2H, <sup>4</sup>J(H, H) = 2,80 Hz), 4,37 (s, 3H), 3,21 (d, 4H, <sup>4</sup>J(H, H) = 2,80 Hz); 2,36 (dd, 1H, <sup>2</sup>J(H, H) = -17,1 Hz, <sup>3</sup>J(H, H) = 4,3 Hz), 1,91 (dd, 1H, <sup>2</sup>J(H, H) = -17,1, <sup>3</sup>J(H, H) = 10,7 Hz), 0,89 (d, 3H, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,3 Hz), 0,54 (m, 1H); <sup>13</sup>C RMN (acetona): δ 137,2, 124,2, 122,2, 121,2, 78,2, 75,2, 35,9, 29,3, 28,7, 20,5, 15,1; <sup>19</sup>F RMN (d<sub>6</sub>-acetona): -148,8 (m); IR (cm<sup>-1</sup>): 3252, 3156, 3116, 2960, 2867, 2238, 2131, 1697, 1625, 1576, 1459, 1425; análisis calc. para C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>BF<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (%): C 51,40, H 5,88, N 16,35. Hallado: C 51,21, H 5,75, N 16,32.

**EJEMPLO DE REFERENCIA 27 Síntesis de 14 (R<sub>1</sub> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>)**

Se usa el mismo método que en la síntesis de 11 excepto porque se usa 5 (1,17 g, 5,71 mmoles) en lugar de 2. Rendimiento: 1,53 g, 88%. Líquido incoloro, P.f.: -58,6°C; EM-ESI (H<sub>2</sub>O, m/z): ion positivo, 169, [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOHmim]<sup>+</sup>; ion negativo, 136, [CH<sub>3</sub>(BF<sub>3</sub>)CHCH<sub>2</sub>CN]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H RMN (d<sub>6</sub>-acetona): δ 10,33 (a, 1H), 9,01 (s, 1H), 7,75 (s, 1H), 7,72 (s, 1H), 4,35 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,05 Hz), 4,00 (s, 3H), 2,17 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,05), 2,39-1,96 (m, 2H), 0,89 (d, 3H, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,3 Hz), 0,55 (m, 1H); <sup>13</sup>C RMN (d<sub>6</sub>-acetona): δ = 173,7, 136,0, 124,6, 121,1, 48,46, 35,1, 30,9, 28,9, 20,5, 15,1; <sup>19</sup>F RMN (d<sub>6</sub>-acetona): -148,8 (m); IR (cm<sup>-1</sup>): 3155, 3117, 2943, 2867, 2238, 1728, 1566, 1460; análisis calc. para C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>BF<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (%): C 47,24, H 6,28, N 13,77; hallado: C 47,12, H 6,75, N 13,32.

**Ejemplo 28 Síntesis de 15 (R<sub>1</sub> = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡N, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>)**

Se usa el mismo método que en la síntesis de 11 excepto porque se usa 6 (1,06 g, 5,71 mmoles) en lugar de 2. Rendimiento: 1,39 g, 85%. Líquido amarillo pálido, P.f.: -76,6°C; EM-ESI (H<sub>2</sub>O, m/z): ion positivo, 150, [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CNmim]<sup>+</sup>; ion negativo, 136, [CH<sub>3</sub>(BF<sub>3</sub>)CHCH<sub>2</sub>CN]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H RMN (d<sub>6</sub>-acetona): δ = 8,75 (s, 1H), 7,44 (s, 1H), 7,39 (s, 1H), 4,45 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,15 Hz), 4,00 (s, 3H), 2,64 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,15 Hz), 2,31 (t, 2H, <sup>1</sup>J(H, H) = 7,14 Hz), 2,30 (m, 1H), 1,98 (dd, 1H, <sup>2</sup>J(H, H) = -17,1, <sup>3</sup>J(H, H) = 10,7 Hz), 0,87 (d, 3H, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,3 Hz), 0,55 (m, 1H); <sup>13</sup>C RMN (d<sub>6</sub>-acetona): δ 134,11, 130,49, 120,0, 121,5, 116,1, 48,0, 30,8, 28,9, 25,9, 20,5, 13,6, 9,8; <sup>19</sup>F RMN (d<sub>6</sub>-acetona): -148,8 (m); IR (cm<sup>-1</sup>): 3156, 3116, 2960, 2866, 2239, 1631, 1575, 1566, 1459, 1425; análisis calc. para

$C_{12}H_{18}BF_3N_4$  (%): C 50,38, H 6,34, N, 19,58; hallado: C 50,21, H 6,45, N 19,32.

#### EJEMPLO DE REFERENCIA 29 Síntesis de 16 ( $R_1 = R_2 = CH_2CH=CH_2$ )

Se usa el mismo método que en la síntesis de 11 excepto porque se usa 7 (1,31 g, 5,71 mmoles) en lugar de 2. Rendimiento: 1,43 g, 88%. Líquido amarillo pálido, P.f.: -87,3°C; EM-ESI ( $H_2O$ , m/z): ion positivo, 149 [DiCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>im]<sup>+</sup>; ion negativo, 136, [CH<sub>3</sub>(BF<sub>3</sub>)CHCH<sub>2</sub>CN]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H RMN ( $d_6$ -acetona): δ 9,25 (s, 1H), 7,86 (s, 2H), 6,11 (m, 2H), 5,45-5,35 (m, 4H), 4,99 (m, 4H), 2,31 (dd, 1H, <sup>2</sup>J(H, H) = -17,1 Hz, <sup>3</sup>J(H, H) = 4,3 Hz), 1,95 (dd, 1H, <sup>2</sup>J(H, H) = -17,1, <sup>3</sup>J(H, H) = 10,7 Hz), 1,20 (m, 2H), 0,88 (d, 3H, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,3 Hz), 0,56 (m, 1H); <sup>13</sup>C RMN ( $d_6$ -acetona): δ 136,0, 131,7, 122,07, 121,7, 120,8, 51,4, 29,4, 20,6, 15,3; <sup>19</sup>F RMN ( $d_6$ -acetona): -149,8 (m); R (cm<sup>-1</sup>): 3143, 3087, 2943, 2866, 2238, 1646, 1562, 1451, 1424; análisis calc. para  $C_{13}H_{19}BF_3N_3$  (%): C 54,76, H 6,72, N, 14,74. Hallado: C 54,21, H 6,85, N 14,41.

#### EJEMPLO DE REFERENCIA 30 Síntesis de 17 ( $R_1 = R_2 = CH_2C\equiv CH$ )

Se usa el mismo método que en la síntesis de 11 excepto porque se usa 8 (1,03 g, 5,71 mmoles) en lugar de 2. Rendimiento: 1,38 g, 86%. Líquido amarillo pálido, P.f.: -55,1°C; EM-ESI ( $H_2O$ , m/z): ion positivo, 145 [DiCH<sub>2</sub>C≡CHim]<sup>+</sup>; ion negativo, 136, [CH<sub>3</sub>(BF<sub>3</sub>)CHCH<sub>2</sub>CN]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H RMN ( $D_2O$ ): δ = 9,36 (s, 1H), 7,90 (s, 2H), 5,97 (d, 4H, <sup>4</sup>J(H, H) = 4,0 Hz), 3,36 (t, 2H, <sup>4</sup>J(H, H) = 4,0 Hz), 2,35 (dd, 1H, <sup>2</sup>J(H, H) = -17,1 Hz, <sup>3</sup>J(H, H) = 4,3 Hz), 1,94 (dd, 1H, <sup>2</sup>J(H, H) = -17,1, <sup>3</sup>J(H, H) = 10,7 Hz), 0,89 (d, 3H, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,3 Hz), 0,56 (m, 1H); <sup>13</sup>C RMN ( $D_2O$ ): δ 138,9, 125,7, 121,7, 81,1, 74,8, 42,5, 29,2, 20,5, 15,4; <sup>19</sup>F RMN ( $d_6$ -acetona): -149,8 (m); IR (cm<sup>-1</sup>): 3255, 3145, 2944, 2867, 2239, 2131, 1559, 1445; análisis calc. para  $C_{13}H_{15}BF_3N_3$  (%): C 55,55, H 5,38, N, 14,95; hallado: C 55,21, H 5,45, N 14,69.

#### EJEMPLO DE REFERENCIA 31 Síntesis de 18 ( $R_1 = R_2 = CH_2CH_2CH_2COOH$ )

Se usa el mismo método que en la síntesis de 11 excepto porque se usa 9 (1,58 g, 5,71 mmoles) en lugar de 2 como sólido ceroso. Rendimiento: 1,83 g, 85%. EM-ESI ( $H_2O$ , m/z): ion positivo, 241, [DiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOHim]<sup>+</sup>; ion negativo, 136, [CH<sub>3</sub>(BF<sub>3</sub>)CHCH<sub>2</sub>CN]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H RMN ( $d_6$ -acetona): δ 8,76 (s, 1H), 7,44 (s, 2H), 4,08 (t, 4H, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,05 Hz), 2,38-2,30 (m, 1H), 2,37 (t, 4H, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,05 Hz), 2,08 (m, 4H), 1,97 (dd, 1H, <sup>2</sup>J(H, H) = -17,1, <sup>3</sup>J(H, H) = 10,7 Hz), 1,21 (m, 2H), 0,90 (d, 3H, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,3 Hz), 0,59 (m, 1H); <sup>13</sup>C RMN ( $d_6$ -acetona): δ 179,7, 138,5, 125,5, 121,8, 51,6, 33,1, 28,4, 27,5, 20,3, 14,9; <sup>19</sup>F RMN ( $d_6$ -acetona): -149,8 (m); IR (cm<sup>-1</sup>): 3607, 3454, 3151, 2946, 2873, 2246, 1727, 1651, 1565, 1460, 1421, 1308; análisis calc. para  $C_{15}H_{23}BF_3N_3O_4$  (%): C 47,77, H 6,15, N, 11,14. Hallado: C 47,35, H 6,25, N 11,38.

#### Ejemplo 32 Síntesis de 19 ( $R_1 = R_2 = CH_2CH_2CH_2C\equiv N$ )

Se usa el mismo método que en la síntesis de 11 excepto porque se usa 10 (1,39 g, 5,71 mmoles) en lugar de 2. Rendimiento: 1,68 g, 87%. Líquido incoloro, P.f.: -69,8°C; EM-ESI ( $H_2O$ , m/z): ion positivo, 203 [Di(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C≡Nim]<sup>+</sup>; ion negativo, 136, [CH<sub>3</sub>(BF<sub>3</sub>)CHCH<sub>2</sub>CN]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H RMN ( $d_6$ -acetona): δ 9,30 (s, 1H), 7,83 (s, 2H), 4,46 (t, 4H, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,10 Hz), 2,66 (m, 4H), 2,32 (t, 4H, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,00 Hz), 2,34 (dd, 1H, <sup>2</sup>J(H, H) = -17,1 Hz, <sup>3</sup>J(H, H) = 4,3 Hz), 1,99 (dd, 1H, <sup>2</sup>J(H, H) = -17,1 Hz, <sup>3</sup>J(H, H) = 10,7 Hz), 0,91 (d, 3H, <sup>3</sup>J(H, H) = 7,3 Hz), 0,58 (m, 1 H); <sup>13</sup>C RMN ( $d_6$ -acetona): 137,0, 123,4, 121,9, 119,2, 48,3, 29,3, 29,1, 25,1, 20,6, 13,6; <sup>19</sup>F RMN ( $d_6$ -acetona): -148,8 (m); IR (cm<sup>-1</sup>): 3148, 3117, 2967, 2247, 1567, 1461, 1425; análisis calc. para  $C_{15}H_{12}BF_3N_5$ (%): C 53,12, H 6,24, N, 20,65. Hallado: C 52,97, H 6,25, N 20,34.

Se somete a prueba la estabilidad del anión funcionalizado con nitrilo frente a la hidrogenación catalítica presurizando una disolución de K[CH<sub>3</sub>CH(BF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CN] (8 mg) y RuCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1 mg) en acetona (0,4 ml) con H<sub>2</sub> (40 bar) a 35 °C. No se observó ninguna reducción incluso tras 48 horas.

40

Tabla 33

*Datos de punto de fusión*

Entrada	Catión	Anión	Punto de fusión (°C)
1a	[CCNmim]	Cl	170
1b	[CCNmim]	PF <sub>6</sub>	78
1c	[CCNmim]	BF <sub>4</sub>	35
2a	[C <sub>2</sub> CNmim]	Cl	50

*Datos de punto de fusión*

Entrada	Catión	Anión	Punto de fusión (°C)
2b	[C <sub>2</sub> CNmim]	PF <sub>6</sub>	35
2c	[C <sub>2</sub> CNmim]	BF <sub>4</sub>	20
3a	[C <sub>3</sub> CNmim]	Cl	80
3b	[C <sub>3</sub> CNmim]	PF <sub>6</sub>	75
3c	[C <sub>3</sub> CNmim]	BF <sub>4</sub>	-71,9
4a	[C <sub>4</sub> CNmim]	Cl	32
4b	[C <sub>4</sub> CNmim]	PF <sub>6</sub>	-60,3
4c	[C <sub>4</sub> CNmim]	BF <sub>4</sub>	-74,5
5a	[C <sub>4</sub> CNdimim]	Cl	105
5b	[C <sub>4</sub> CNdimim]	PF <sub>6</sub>	85
5c	[C <sub>4</sub> CNdimim]	BF <sub>4</sub>	40

Tabla 34

Densidad, viscosidad y solubilidad en disolventes comunes

Entrada	Líquidos iónicos	Densidad	Viscosidad	Solubilidad en disolventes comunes				
		(g.ml <sup>-1</sup> )	(mpa.s)	H <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	EtOH	Acetona	Hexano
1	[C <sub>2</sub> CNmim][Cl]	2,67	2856	miscible	inmiscible	miscible	inmiscible	inmiscible
2	[C <sub>2</sub> CNmim][BF <sub>4</sub> ]	2,15	65,5	miscible	inmiscible	miscible	miscible	inmiscible
3	[C <sub>3</sub> CNmim][BF <sub>4</sub> ]	1,87	230	miscible	inmiscible	inmiscible	miscible	inmiscible
4	[C <sub>4</sub> CNmim][Cl]	1,61	5222	miscible	inmiscible	miscible	inmiscible	inmiscible
5	[C <sub>4</sub> CNmim][PF <sub>6</sub> ]	1,99	2181	parcialmente miscible	inmiscible	inmiscible	miscible	inmiscible
6	[C <sub>4</sub> CNmim][BF <sub>4</sub> ]	1,71	552,9	miscible	inmiscible	inmiscible	miscible	inmiscible
7	[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	1,37	320,3	parcialmente miscible	inmiscible	parcialmente miscible	miscible	inmiscible
8	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	1,14	115,2	miscible	inmiscible	inmiscible	miscible	inmiscible

Tabla 35

Comparación de los datos de punto de fusión y viscosidad de los DF-IL con homólogos de tetrafluoroborato.

Líquidos iónicos <sup>a</sup>	Punto de fusión (°C)	Viscosidad (cp, 20°C)
11	-84,5	101,4
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ] <sup>z</sup>	-81,0	115,2
12	-89,2	25,8
[CC=Cmim][BF <sub>4</sub> ] <sup>5b</sup>	-81,1	6110
13	-80,4	175,1
14	-58,6	3047
[C <sub>3</sub> COOHmim][BF <sub>4</sub> ]	-58,0	4415
15	-76,6	107,5

(continuación)

<i>Comparación de los datos de punto de fusión y viscosidad de los DF-IL con homólogos de tetrafluoroborato.</i>		
Líquidos iónicos <sup>a</sup>	Punto de fusión (°C)	Viscosidad (cp, 20°C)
[C <sub>3</sub> CNmim][BF <sub>4</sub> ] <sup>4</sup>	-71,9	230,0
<b>16</b>	-87,3	56,8
<b>17</b>	-55,1	1797
[DiCC≡Cmim][BF <sub>4</sub> ] <sup>3b</sup>	67,0	-
<b>18</b>	38,0	-
<b>19</b>	-69,8	402,4
<sup>a</sup> [C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]: tetrafluoroborato de 1-metil-3-butilimidazolio; [CC=Cmim][BF <sub>4</sub> ]: tetrafluoroborato de 1-metil-3-alilimidazolio; [DiCC≡Cmim][BF <sub>4</sub> ]: tetrafluoroborato de 1,3-di-alquilimidazolio; [C <sub>3</sub> COOHmim][BF <sub>4</sub> ]: tetrafluoroborato de 1-metil-3-propilcarboxilimidazolio.		

## REIVINDICACIONES

1. Compuestos químicos de fórmula general,



5 en la que  $K^+$  es un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros que tiene 1-3 heteroátomos, que pueden ser independientemente N, S, u O; con la condición de que al menos uno de los heteroátomos debe ser un átomo de nitrógeno cuaternizado que tiene un sustituyente  $-R'CN$ , en el que  $R'$  es alquilo ( $C_1$  a  $C_{12}$ );

teniendo el anillo heterocíclico hasta 4 ó 5 sustituyentes seleccionados independientemente de los restos:

(i) H;

(ii) halógeno o

10 (iii) alquilo ( $C_1$  a  $C_{12}$ ), que está no sustituido o parcial o completamente sustituido con grupos adicionales; y

(iv) un anillo de fenilo que está no sustituido o parcial o completamente sustituido con grupos adicionales; y

$A^-$  es  $[BF_3RCN]^-$  en el que R es alquilo ( $C_1$  a  $C_{12}$ ).

2. Compuestos químicos según la reivindicación 1 en los que  $A^-$  es  $[BF_3CHCH_3CH_2CN]^-$ .

15 3. Compuestos químicos según la reivindicación 1 ó 2 en los que en (iii), el alquilo ( $C_1$  a  $C_{12}$ ) está parcial o completamente sustituido con F, Cl,  $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ,  $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$  o  $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$  en los que  $1 < n < 6$  y  $0 < x < 13$ ; y en (iv), el anillo de fenilo está parcial o completamente sustituido con F, Cl,  $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ,  $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$  o  $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$  en los que  $1 < n < 6$  y  $0 < x \leq 13$ .

20 4. Compuestos químicos según la reivindicación 1 ó 2 en los que en (iv), el anillo de fenilo está parcial o completamente sustituido con F, Cl,  $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ,  $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$  o  $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$  en los que  $1 < n < 6$  y  $0 < x < 13$ ; y en (iv), el anillo de fenilo está parcial o completamente sustituido con F, Cl,  $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ,  $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$  o  $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$  en los que  $1 < n < 6$  y  $0 < x \leq 13$ .

5. Compuestos químicos según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4 en los que el anillo heterocíclico es pirrolio, pirazolio, piridinio, pirazinio, pirimidinio, pirazinio, imidazolio, tiazolio, oxazolio o triazolío.

6. Compuestos químicos según la reivindicación 5 en los que el anillo heterocíclico es piridinio o imidazolio.

25 7. Uso de los compuestos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en la inmovilización de catalizadores de metal, mezclando los compuestos según la reivindicación 1 con las cantidades deseadas de la serie de lantánidos y actínidos y compuestos catalizadores de metal de transición, tales como cloruros de paladio y platino  $PdCl_2$ ,  $PtCl_2$ ,  $RuCl_3$ ,  $RhCl_3$  o  $[Ru(areno)Cl_2]_2$ .

30 8. Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 complejo con  $PdCl_2$ ,  $PtCl_2$ ,  $RuCl_3$ ,  $RhCl_3$  o  $[Ru(areno)Cl_2]_2$ .