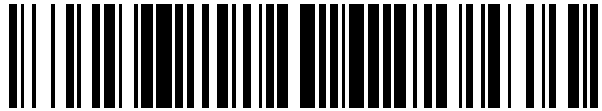


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 915**

51 Int. Cl.:

**B01F 17/00** (2006.01)

**C07F 5/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2010 E 10701323 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2013 EP 2391446**

54 Título: **Nuevos tricianoboratos**

30 Prioridad:

**02.02.2009 EP 09001388**

**10.02.2009 US 151224 P**

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

**14.02.2014**

73 Titular/es:

**LONZA LTD (100.0%)**

**Lonzastrasse**

**3930 Visp, CH**

72 Inventor/es:

**WENGER, WOLFGANG y**

**ZUR TÄSCHLER, CORNELIA**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 442 915 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).



Aquí y en lo sucesivo, la expresión "arilo C<sub>6-10</sub>" se refiere a un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono y puede estar sustituido por uno o más grupos alquilo C<sub>1-4</sub> o alcoxi C<sub>1-4</sub>. Por ejemplo, "arilo C<sub>6-10</sub>" engloba fenilo, bencilo, metilfenilo, metoxifenilo, dimetilfenilo, etilmetilfenilo, dietilfenilo y naftilo.

5 Se prefieren los tricrianoboratos de la fórmula I, en la que X es oxígeno.

También se prefieren los tricrianoboratos de la fórmula I, en la que R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>1-6</sub>, preferentemente metilo, etilo o propilo, y más preferentemente metilo.

10 En una realización preferida adicional, el catión Cat<sup>n+</sup> es un catión inorgánico M<sup>n+</sup> con n que es 1 o 2, que se selecciona del grupo constituido por Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> y Ba<sup>2+</sup>.

15 En una realización también preferida, el catión Cat<sup>n+</sup> es un catión orgánico Q<sup>n+</sup> con n que es 1 o 2, preferentemente con n que es 1, que contiene al menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, fósforo, azufre y oxígeno.

Son particularmente preferidos los tricrianoboratos de la fórmula I que tienen un catión orgánico divalente Q<sup>2+</sup>, tal como, por ejemplo, etilendiamonio.

20 Además son particularmente preferidos los tricrianoboratos de la fórmula I que tienen un catión orgánico monovalente Q<sup>+</sup> seleccionado del grupo que consiste en cationes con la fórmula

(a) (WR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>)<sup>+</sup>, en la que W es nitrógeno o fósforo, y

25 (i) en la que de R<sup>2</sup> a R<sup>4</sup> son, independientemente, alquilo C<sub>1-20</sub>, y R<sup>5</sup> es alquilo C<sub>1-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-10</sub> o arilo C<sub>6-10</sub>, en la que opcionalmente de R<sup>2</sup> a R<sup>5</sup>, de forma independiente, contienen uno o más halógenos, o  
 (ii) en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> junto con W forman un anillo de 5 a 7 miembros y R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente, alquilo C<sub>1-20</sub>, en la que opcionalmente R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, de forma independiente, contienen uno o más halógenos, o  
 (iii) en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> o R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> en cada caso junto con W forman un anillo de 5 a 7 miembros, o

30 (b) (XR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>)<sup>+</sup>, en la que X es nitrógeno y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> junto con X forman un anillo en el que X formalmente tiene un enlace sencillo y un doble enlace a R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup>, y R<sup>8</sup> es alquilo C<sub>1-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-10</sub> o arilo C<sub>6-10</sub>, en la que R<sup>8</sup> opcionalmente contiene uno o más halógenos o

35 (c) (YR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>)<sup>+</sup>, en la que Y es azufre y

(i) en la que R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son, independientemente, alquilo C<sub>1-20</sub> y R<sup>11</sup> es alquilo C<sub>1-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-10</sub> o arilo C<sub>6-10</sub>, en la que opcionalmente de R<sup>9</sup> a R<sup>11</sup>, de forma independiente, contienen uno o más halógenos, o  
 (ii) en la que R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> junto con Y forman un anillo de 5 a 7 miembros y R<sup>11</sup> es alquilo C<sub>1-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-10</sub> o arilo C<sub>6-10</sub>, en la que R<sup>11</sup> opcionalmente contiene uno o más halógenos, o

(d) (ZR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>)<sup>+</sup>, en la que Z es oxígeno o azufre y R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> junto con Z forman un anillo en el que Z formalmente tiene un enlace sencillo y un doble enlace a R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup>, y

45 en la que opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo C<sub>1-20</sub>, alcoxi C<sub>1-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-10</sub>, arilo C<sub>6-10</sub>, halógeno y ciano están unidos a cada uno de los anillos formados con los sustituyentes R<sup>2</sup> a R<sup>13</sup>, en la que opcionalmente el alquilo C<sub>1-20</sub>, el alcoxi C<sub>1-20</sub>, el cicloalquilo C<sub>3-10</sub> y el arilo C<sub>6-10</sub>, de forma independiente, contienen uno o más halógenos, y

50 en la que opcionalmente cada uno de los anillos formados con los sustituyentes R<sup>2</sup> a R<sup>13</sup> contiene uno o dos heteroátomos adicionales sustituidos o no sustituidos seleccionados del grupo que consiste en nitrógeno, azufre y oxígeno y/o están fusionados a otro anillo aromático o no aromático de 5 a 7 miembros. Un sustituyente adecuado del heteroátomo es, por ejemplo, alquilo C<sub>1-8</sub>.

55 Aquí y en lo sucesivo, la expresión "cicloalquilo C<sub>3-n</sub>" se refiere a un grupo cicloalquilo que tiene entre 3 y n átomos de carbono. "Cicloalquilo C<sub>3-10</sub>" representa, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoñilo o ciclodecilo.

60 Aquí y en lo sucesivo, la expresión "alcoxi C<sub>1-n</sub>" se refiere a un grupo alcoxi ramificado o no ramificado que tiene entre 1 y n átomos de carbono. "Alcoxi C<sub>1-20</sub>" representa, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, pentiloxi, 1,4-dimetilpentiloxi, hexiloxi, heptiloxi, octiloxi, 1,5-dimetil-hexiloxi, noniloxi, deciloxi, 4-etil-1,5-dimetilhexiloxi, undeciloxi, dodeciloxi, trideciloxi, tetradeciloxi o eicosiloxi.

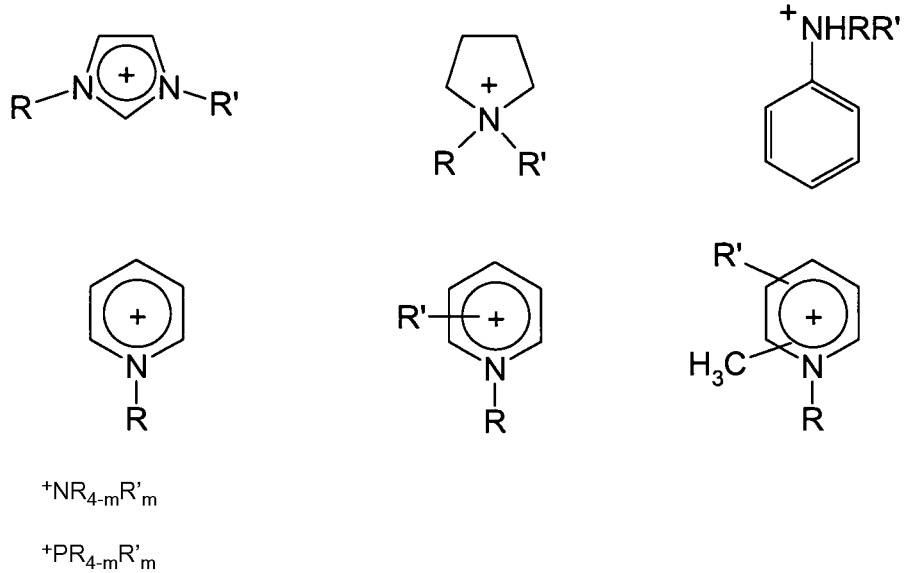
Aquí y en lo sucesivo, la expresión "halógeno" se refiere a flúor, cloro, bromo o yodo.

65 Son particularmente preferidos los tricrianoboratos de la fórmula I con un catión orgánico Q<sup>+</sup> seleccionado del grupo que consiste en un catión orgánico de amonio, fosfonio, sulfonio, pirrolidinio, pirrolinio, pirrolio, pirazolio, imidazolio,

triazolio, oxazolio, tiazolio, piperidinio, piperazinio, morfolinio, piridinio, piridazinio, pirimidinio, pirazinio, 1,3-dioxolio, pirilio y tiopirilio.

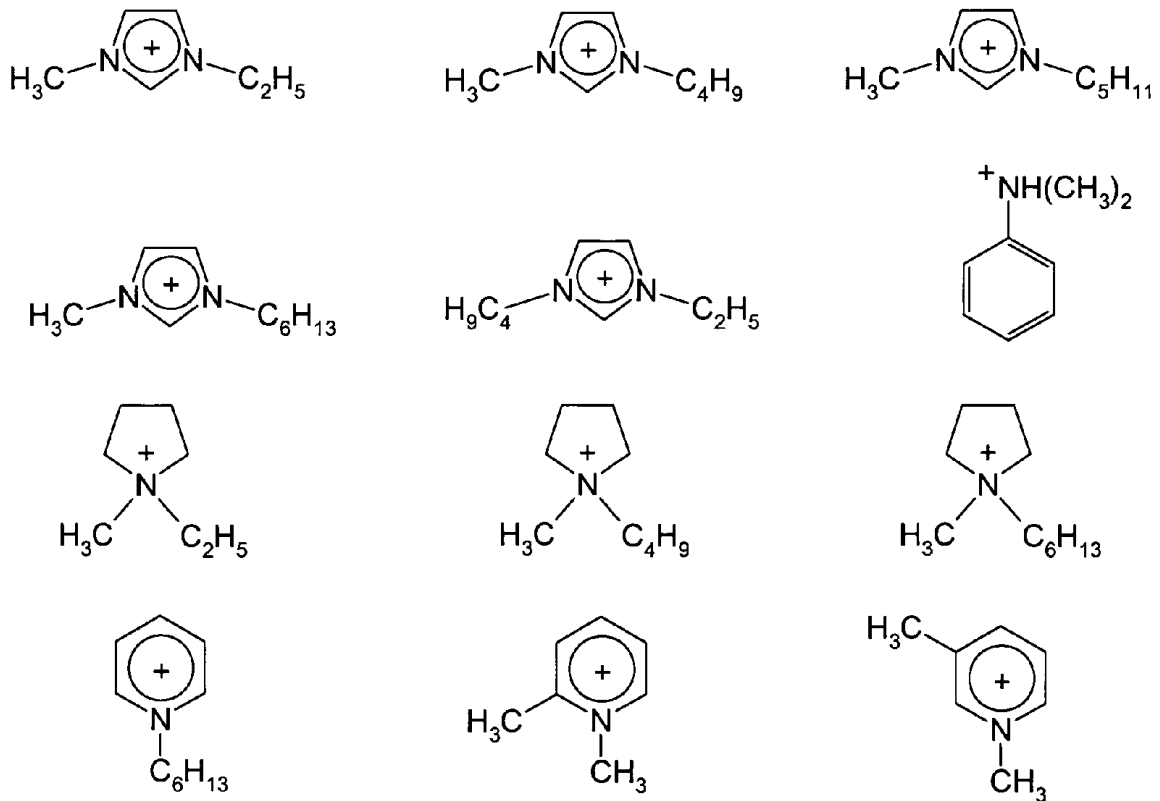
Preferentemente, el catión orgánico Q<sup>+</sup> se selecciona del grupo que consiste en

5

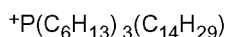
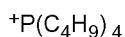
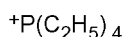
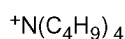
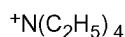
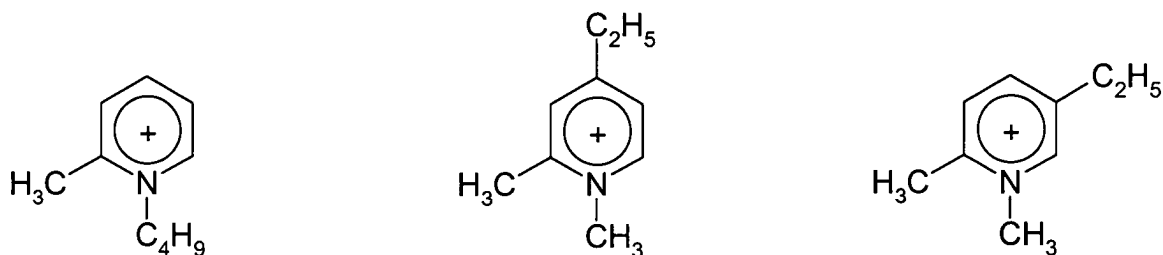


10 en las que R y R' son, independientemente, alquilo C<sub>1-20</sub>, preferentemente alquilo C<sub>1-14</sub> y más preferentemente alquilo C<sub>1-8</sub>, y n es un número entero entre 0 y 4. De manera favorable, los sustituyentes R y R' tienen longitudes diferentes.

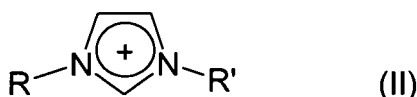
Más preferentemente, el catión orgánico Q<sup>+</sup> se selecciona el grupo que consiste en



15



5 En una realización adicional particularmente preferida, los cationes orgánicos  $Q^+$  son cationes de imidazolio, en particular cationes de imidazolio con la fórmula general



10 en la que R y R' son, independientemente, alquilo  $C_{1-20}$ , preferentemente alquilo  $C_{1-14}$ . En una realización más preferida, R es metilo y R' es etilo.

En particular, se reivindica el compuesto tricrianometoxiborato de 1-etil-3-metilimidazolio.

15 Los tricrianoboratos con un catión orgánico normalmente son líquidos a temperaturas inferiores a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , en particular a temperatura ambiente, y por tanto se denominan líquidos iónicos. Debido a sus propiedades como líquidos iónicos, son muy adecuados como disolventes para muchas sustancias orgánicas e inorgánicas.

20 Por tanto, se reivindica la utilización del tricrianoborato de la fórmula I, en la que  $R^1$  es alquilo  $C_{1-6}$ , alqueno  $C_{2-6}$ , arilo  $C_{6-10}$  o bencilo, X es oxígeno o azufre y  $Cat^{n+}$  es un catión orgánico  $Q^{n+}$ , con n que es 1 o 2, preferentemente con n que es 1, opcionalmente en una mezcla con uno o más líquidos iónicos adicionales, agua o disolventes orgánicos, como disolvente aprótico polar. Los líquidos iónicos son útiles en numerosos campos: éstos abarcan desde la utilización como disolvente en síntesis orgánica e inorgánica mediante la utilización como electrolitos para liberar agentes y/o aditivos para lubricantes y fluidos hidráulicos. El espectro de requisitos específicos que deben satisfacer los líquidos iónicos para que sean adecuados para una aplicación específica en consecuencia es amplio. Los líquidos iónicos de la invención se caracterizan, en particular, por un anión no coordinante. Además, están exentos de halógenos, lo que los hace baratos y hace posible su eliminación ecológica, por ejemplo mediante incineración, y debido a su baja corrosividad hacia los metales, simplifica su uso y almacenamiento.

30 Las propiedades de los líquidos iónicos de acuerdo con la invención se pueden modificar mediante la selección de cationes orgánicos adecuados y sustituyentes  $-X-R^1$  adecuados del anión borato. Así, por ejemplo, el punto de fusión, la estabilidad térmica y electroquímica, la viscosidad, la polaridad y la solubilidad en agua o en disolventes orgánicos se pueden modificar enormemente mediante la variación de los sustituyentes  $-X-R^1$  del anión borato y también mediante la variación del catión orgánico y sus sustituyentes.

35 Además, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de tricrianoboratos inorgánicos con la fórmula I, en la que  $R^1$  es alquilo  $C_{1-6}$ , alqueno  $C_{2-6}$ , arilo  $C_{6-10}$  o bencilo, X es oxígeno o azufre y  $Cat^{n+}$  es un catión inorgánico  $M^{n+}$ , con n que es 1 o 2, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  y  $Ba^{2+}$ , caracterizado por que  $B(XR^1)_3$  se hace reaccionar con un cianotrialkilsilano  $C_{1-6}$ , en particular con cianotrimetilsilano (TMSCN), en presencia de  $M^{n+}(CN)_n$ , en la que  
 40  $R^1$  es alquilo  $C_{1-6}$ , alqueno  $C_{2-6}$ , arilo  $C_{6-10}$  o bencilo,  
 X es oxígeno o azufre, y

$M^{n+}$  es un catión inorgánico con n que es 1 o 2, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  y  $Ba^{2+}$ .

5 Preferentemente,  $B(XR^1)_3$  y  $M^{n+}(CN)_n$  se aplican en una relación molar de entre 0,8:1,0 y 1,2:1,0, en particular en una relación molar de entre 0,9:1,0 y 1,1:1,0. El cianotrialkilsilano  $C_{1-6}$  preferentemente se utiliza en exceso con respecto al  $B(XR^1)_3$ , por ejemplo, en una relación molar de entre 1,5:1 y 10:1, en particular en una relación molar de entre 3:1 y 5:1. El proceso para la preparación de los tricloroboratos inorgánicos preferentemente se lleva a cabo a una temperatura de entre 0 °C y 250 °C, en particular a una temperatura de entre 50 °C y 100 °C. Preferentemente, el proceso para la preparación de los tricloroboratos inorgánicos se lleva a cabo a una temperatura que está por encima del punto de ebullición del alcoxitrialkilsilano  $C_{1-6}$  formado como producto secundario.

15 La presente invención también se refiere a un proceso para la preparación de tricloroboratos orgánicos de la fórmula I, en la que  $R^1$  es alquilo  $C_{1-6}$ , alqueno  $C_{2-6}$ , arilo  $C_{6-10}$  o bencilo, X es oxígeno o azufre y  $Cat^{n+}$  es un catión orgánico  $Q^{n+}$ , con n que es 1 o 2, preferentemente con n que es 1, caracterizado por que los tricloroboratos inorgánicos de la fórmula I, en la que  $R^1$  es alquilo  $C_{1-6}$ , alqueno  $C_{2-6}$ , arilo  $C_{6-10}$  o bencilo, X es oxígeno o azufre, y

$Cat^{n+}$  es un catión inorgánico  $M^{n+}$  con n que es 1 o 2, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  y  $Ba^{2+}$ ,

20 se hacen reaccionar con una sal de la fórmula  $(Q^{n+})_p(Y_p^-)_n$ , en la que  $Q^{n+}$  es un catión orgánico, en particular un catión orgánico que contiene al menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, fósforo, azufre y oxígeno, n es 1 o 2,

25  $Y_p^-$  es un anión seleccionado del grupo que consiste en haluros, pseudohaluros, sulfatos y aniones de ácidos orgánicos y p es 1 o 2.

En una realización preferida, los tricloroboratos inorgánicos utilizados se preparan previamente de acuerdo con el proceso para su preparación como se reivindica anteriormente.

30 El haluro como anión  $Y^-$  de la sal de la fórmula  $(Q^{n+})(Y^-)_n$  se puede seleccionar del grupo que consiste en fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro. En particular se prefiere el cloruro.

35 Como aniones pseudohaluro  $Y^-$  en la sal  $(Q^{n+})(Y^-)_n$  se pueden utilizar aniones que constan de al menos dos átomos electronegativos y que son químicamente similares a los halógenos. Preferentemente, el anión pseudohaluro se selecciona del grupo que consiste en  $CN^-$ ,  $OCN^-$ ,  $SCN^-$  y  $N_3^-$ . Más preferentemente, el anión pseudohaluro es  $CN^-$ .

40 Ejemplos adecuados de aniones de ácidos orgánicos son aniones de ácidos aromáticos y no aromáticos, monobásicos y dibásicos, tales como acetato, oleato, fumarato, maleato, piruvato, oxalato y benzoato. Son particularmente preferidos los aniones acetato y piruvato.

45 Cuando n y p son 1, y cuando n y p son 2, el tricloroborato inorgánico como se ha definido anteriormente y la sal de la fórmula QY preferentemente se utilizan en una relación molar de entre 0,8:1,0 y 1,2:1,0, en particular en una relación molar de entre 0,9:1,0 y 1,1:1,0.

50 La reacción preferentemente se lleva a cabo en un disolvente o una mezcla disolvente, por ejemplo, en una mezcla disolvente bifásica que comprende agua y al menos un disolvente orgánico, por ejemplo, en una mezcla de agua y cloruro de metileno. Como alternativa, la reacción también se puede llevar a cabo en ausencia de disolvente o en un disolvente orgánico en el que la sal inorgánica formada como producto secundario es muy poco soluble o insoluble. Como alternativa adicional, es posible llevar a cabo la reacción en una solución acuosa utilizando un intercambiador de iones cargado previamente.

El proceso para la preparación de tricloroboratos orgánicos preferentemente se lleva a cabo a una temperatura de entre 10 °C y 250 °C, en particular a una temperatura en el intervalo de temperatura ambiente a 100 °C.

## 55 Ejemplos:

### Abreviaturas:

60 TMSCN = cianotrimetilsilano  
TMSOMe = metoxitrimetilsilano  
EA = análisis elemental  
CP-OES = espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente  
a = ancho

65

Ejemplo 1: Síntesis de tricianometoxiborato de potasio  $K[B(CN)_3(OCH_3)]$ 

B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (20,0 g, 0,19 mol) y KCN (12,5 g, 0,19 mol) se disolvieron en TMSCN (66,8 g, 0,67 mol) y se calentó a una temperatura de reflujo de 70 °C con un gas protector durante 18 horas. Después de enfriar, todos los componentes volátiles (TMSCN sin reaccionar, TMSOMe formado) se destilaron para dar  $K[B(CN)_3(OCH_3)]$  en polvo con un rendimiento de 27,8 g (92 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN, TMS): δ [ppm] = 3,22 (q, J<sub>H/B</sub> = 3,5 Hz, 3 H).

**RMN <sup>13</sup>C** (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN, TMS): δ [ppm] = 53,26 (s); 128,7 (q (80 %) + septeto (20 %), q: J = 69,9 Hz, septeto: J = 23,0 Hz).

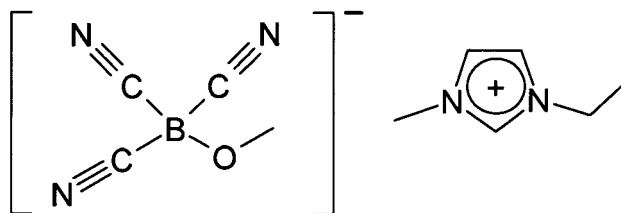
**RMN <sup>11</sup>B** (160,3 MHz, CD<sub>3</sub>CN, BF<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O externo): δ [ppm] = -18,5 (s).

**IR** (Nujol): ν [cm<sup>-1</sup>] = 2228, 2163, 1201, 1221 a, 965, 926, 866.

Punto de fusión: >240 °C (descomposición).

15 **Análisis**

Elemento	C	H	N	B	K
Método	EA	EA	EA	CP-OES	CP-OES
% esperado	30,22	1,90	26,43	6,80	24,29
% encontrado	30,50	2,20	25,70	6,90	21,13

Ejemplo 2: Síntesis de tricianometoxiborato de 1-etil-3-metilimidazolio (líquido iónico)

20

Una solución acuosa de cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio (5,0 g, 34 mmol),  $K[B(CN)_3(OCH_3)]$  (5,4 g, 34 mmol) y agua (25,1 g) se mezcló con cloruro de metileno (67 g) y se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. Después de la separación de la fase acuosa y la fase orgánica, la fase orgánica se lavó con 10 ml de agua y se evaporó en un evaporador rotatorio dando 5,81 g (74 %) de tricianometoxiborato de 1-etil-3-metilimidazolio como un líquido incoloro de baja viscosidad que no solidificó, incluso a una temperatura de -10 °C.

25

**RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN, TMS): δ [ppm] = 1,62 (t a, J = 7,0 Hz, 3 H), 3,33 (q, J<sub>H/B</sub> = 3,5 Hz, 3 H), 4,01 (s, 3H), 4,30 (q a, J = 7,0 Hz, 2 H), 7,36 (s, 1 H), 7,39 (s, 1 H), 8,67 (s, 1 H).

**RMN <sup>13</sup>C** (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN, TMS): δ [ppm] = 15,1 (s), 36,8 (a), 45,7 (s), 53,3 (s), 122,3 (a), 124,0 (a), 128,3 (q (80 %) + septeto (20 %), Q: J = 69,9 Hz, septeto: J = 23,0 Hz).

Punto de fusión: Por debajo de 0 °C.

30

Ejemplo 3: Síntesis de tricianometoxiborato de 1-etil-3-metilimidazolio (líquido iónico)

Una solución de cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio (5,0 g, 34 mmol) en agua (25 ml) y  $K[B(CN)_3(OCH_3)]$  (5,4 g, 34 mmol) se mezcló con cloruro de metileno (67 g) y se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. Después de la separación de la fase acuosa y la fase orgánica, esta última se lavó con 10 ml de agua, se secó sobre carbonato de potasio y finalmente se evaporó en un evaporador rotatorio dando 3,78 g (48 %) de tricianometoxiborato de 1-etil-3-metilimidazolio en forma de líquido de baja viscosidad.

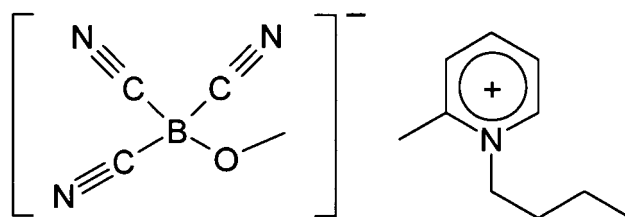
40

**RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN, TMS): δ [ppm] = 1,62 (t a, J = 7,0 Hz, 3 H), 3,33 (q, J<sub>H/B</sub> = 3,5 Hz, 3 H), 4,01 (s, 3H), 4,30 (q a, J = 7,0 Hz, 2 H), 7,36 (s, 1 H), 7,39 (s, 1 H), 8,67 (s, 1 H).

**RMN <sup>13</sup>C** (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN, TMS): δ [ppm] = 15,1 (q), 36,8 (ancho), 45,7 (ancho), 53,3 (q), 122,3 (ancho), 124,0 (ancho), 128,3 (q (80 %) + septeto (20 %), Q: J = 69,9 Hz, septeto: J = 23,2 Hz), 135,7 (d).

45

Punto de fusión: Por debajo de 0 °C.

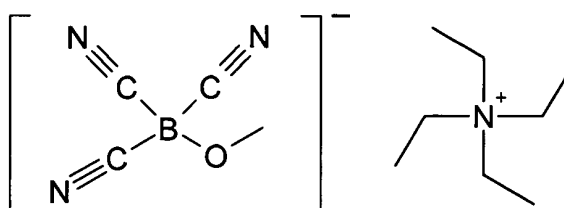
Ejemplo 4: Síntesis de tricrianometoxiborato de N-n-butil-2-picolinio (líquido iónico)

5 Una solución de cloruro de N-n-butil-2-picolinio (5,0 g, 27 mmol) en agua (20 ml) y  $K[B(CN)_3(OCH_3)]$  (4,3 g, 27 mmol) se mezcló con cloruro de metileno (53 g) y se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. Después de la separación de la fase acuosa y la fase orgánica, esta última se lavó con 10 ml de agua, se secó sobre carbonato de potasio y finalmente se evaporó en un evaporador rotatorio dando 4,0 g (55 %) de tricrianometoxiborato de Nn-butil-2-picolinio en forma de líquido de baja viscosidad.

10 **RMN  $^1H$**  (500 MHz,  $CD_3CN$ , TMS):  $\delta$  [ppm] = 0,92 (t,  $J = 7,3$  Hz, 3H), 1,35-1,43 (m, 2H), 1,79-1,83 (m, 2H), 2,74 (s, 3H), 3,15 (q,  $J_{H/B} = 3,9$  Hz, 3H), 4,39 (t a,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,76-7,82 (m, 2H), 8,26-8,30 (m, 1 H), 8,52-8,54 (m, 1 H).

**RMN  $^{13}C$**  (125 MHz,  $CD_3CN$ , TMS):  $\delta$  [ppm] = 12,9 (q), 19,4 (q), 19,7 (t), 31,7 (t), 52,5 (q), 58,0 (t), 126,0 (d), 128,0 (Q (80 %) + septeto (20 %), Q:  $J = 69,9$  Hz, septeto:  $J = 20,7$  Hz), 130,5 (d), 145,1 (d), 145,3 (d), 155,61 (s).

15 Punto de fusión: Por debajo de 0 °C.

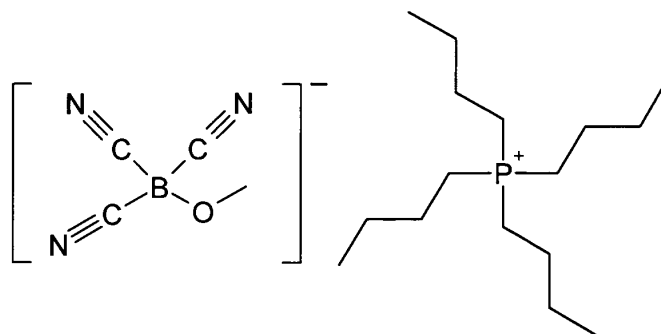
Ejemplo 5: Síntesis de tricrianometoxiborato de tetraetilamonio (líquido iónico)

20 Una solución de cloruro de tetraetilamonio (5,0 g, 30 mmol) en agua (22 ml) y  $K[B(CN)_3(OCH_3)]$  (4,8 g, 30 mmol) se mezcló con cloruro de metileno (59 g) y se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. Después de la separación de la fase acuosa y la fase orgánica, esta última se lavó con 10 ml de agua, se secó sobre carbonato de potasio y finalmente se evaporó en un evaporador rotatorio dando 4,0 g (53 %) de tricrianometoxiborato de tetraetilamonio en forma de líquido de baja viscosidad.

**RMN  $^1H$**  (500 MHz,  $CD_3CN$ , TMS):  $\delta$  [ppm] = 1,16 (tt,  $J = 7,3$ ,  $J_{H/N} = 1,9$  Hz, 12H), 3,12 (q,  $J = 7,3$  Hz, 8 H), 3,16 ( $J_{H/B} = 3,4$  Hz, 3H).

30 **RMN  $^{13}C$**  (125 MHz,  $CD_3CN$ , TMS):  $\delta$  [ppm] = 6,8 (q), 52,3 (dt,  $J_{C/N} = 3,2$  Hz), 54,5 (q), 128,0 (q (80 %) + septeto (20 %), q:  $J = 70$  Hz, septeto:  $J = 23,5$  Hz).

Intervalo de fusión (DSC): Entre 1 y 26 °C.

Ejemplo 6: Síntesis de tricrianometoxiborato tetrabutilfosfonio (líquido iónico)

35 Una solución de metanosulfonato de tetrabutilfosfonio (5,0 g, 14 mmol) en agua (10,4 ml) y  $K[B(CN)_3(OCH_3)]$  (2,2 g, 14 mmol) se mezcló con cloruro de metileno (27,6 g) y se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. Después



## ES 2 442 915 T3

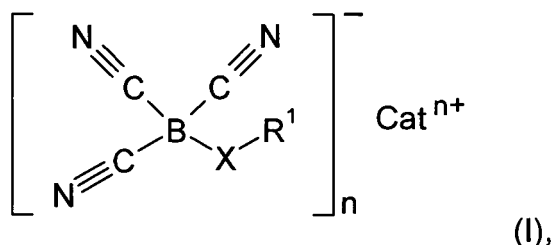
de la separación de la fase acuosa y la fase orgánica, esta última se lavó con 10 ml de agua, se secó sobre carbonato de potasio y finalmente se evaporó en un evaporador rotatorio dando 3,4 g (64 %) de tricianometoxiborato de tetrabutilfosfonio en forma de líquido de baja viscosidad.

- 5 **RMN <sup>1</sup>H** (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, TMS): δ [ppm] = 0,95 (t, J = 7,3 Hz, 12 H), 1,44-1,53 (m, 16 H), 2,4-2,10 (m, 8 H), 3,21 (J<sub>H/B</sub> = 3,4 Hz, 3H).  
**RMN <sup>13</sup>C** (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN, TMS): δ [ppm] = 13,76 (q a), 19,2 (td, J<sub>P/C</sub> = 48,3 Hz), 24,1 (td, J<sub>P/C</sub> = 4,6 Hz), 24,7 (td, J<sub>P/C</sub> = 15,6), 53,4 (q), 128,0 (q + m, q: J = 70 Hz).  
Punto de fusión: Por debajo de 0 °C.

10

## REIVINDICACIONES

1. Un tricrianoborato de fórmula



5

en la que

R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>1-6</sub>, alqueno C<sub>2-6</sub>, arilo C<sub>6-10</sub> o bencilo,

X es oxígeno o azufre, y

10 Cat<sup>n+</sup> es un catión con n siendo 1 o 2, que se selecciona del grupo constituido por un catión inorgánico y un catión orgánico.

2. El tricrianoborato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que X es oxígeno.

15 3. El tricrianoborato de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que R<sup>1</sup> es metilo, etilo o propilo.

4. El tricrianoborato de acuerdo con la reivindicación 3, en el que R<sup>1</sup> es metilo.

20 5. El tricrianoborato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que Cat<sup>n+</sup> es un catión inorgánico seleccionado del grupo que consiste en Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> y Ba<sup>2+</sup>.

6. El tricrianoborato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que Cat<sup>n+</sup> es un catión orgánico que contiene al menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, fósforo, azufre y oxígeno.

25

7. El tricrianoborato de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el catión orgánico se selecciona del grupo que consiste en cationes de la fórmula

(a) (WR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>)<sup>+</sup>, en la que W es nitrógeno o fósforo, y

30

(i) en la que de R<sup>2</sup> a R<sup>4</sup> son, independientemente, alquilo C<sub>1-20</sub>, y R<sup>5</sup> es alquilo C<sub>1-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-10</sub> o arilo C<sub>6-10</sub>, en la que opcionalmente de R<sup>2</sup> a R<sup>5</sup>, de forma independiente, contienen uno o más halógenos, o

(ii) en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> junto con W forman un anillo de 5 a 7 miembros y R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son, independientemente, alquilo C<sub>1-20</sub>, en la que opcionalmente R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, de forma independiente, contienen uno o más halógenos, o

35

(iii) en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> o R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> en cada caso junto con W forman un anillo de 5 a 7 miembros, o

(b) (XR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>)<sup>+</sup>, en la que X es nitrógeno y R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> junto con X forman un anillo en el que X formalmente tiene un enlace sencillo y un doble enlace a R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup>, y R<sup>8</sup> es alquilo C<sub>1-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-10</sub> o arilo C<sub>6-10</sub>, en la que R<sup>8</sup> opcionalmente contiene uno o más halógenos o

40

(c) (YR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>)<sup>+</sup>, en la que Y es azufre y

(i) en la que R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son, independientemente, alquilo C<sub>1-20</sub> y R<sup>11</sup> es alquilo C<sub>1-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-10</sub> o arilo C<sub>6-10</sub>, en la que opcionalmente de R<sup>9</sup> a R<sup>11</sup>, de forma independiente, contienen uno o más halógenos, o

(ii) en la que R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> junto con Y forman un anillo de 5 a 7 miembros y R<sup>11</sup> es alquilo C<sub>1-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-10</sub> o arilo C<sub>6-10</sub>, en la que R<sup>11</sup> opcionalmente contiene uno o más halógenos, o

45

(d) (ZR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>)<sup>+</sup>, en la que Z es oxígeno o azufre y R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> junto con Z forman un anillo en el que Z formalmente tiene un enlace sencillo y un doble enlace a R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup>, y

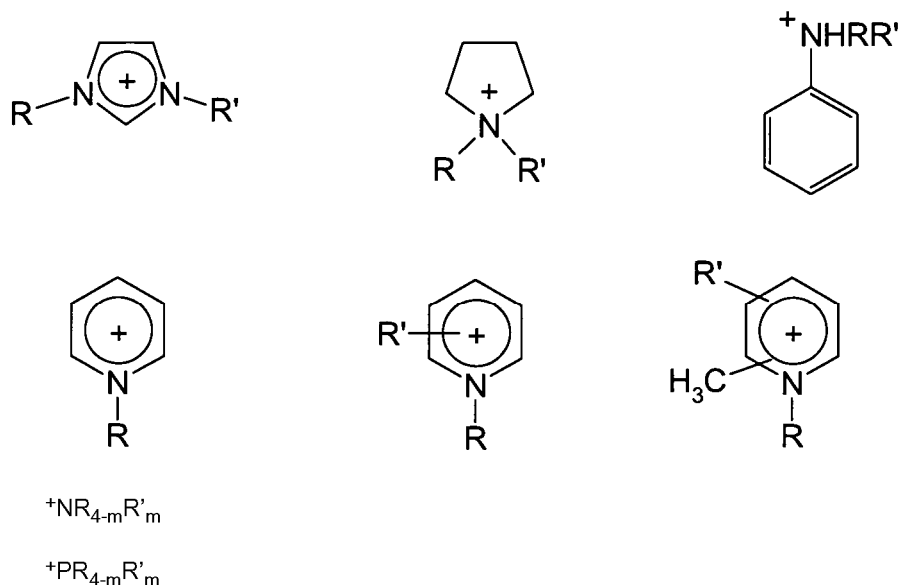
50

en la que opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo C<sub>1-20</sub>, alcoxi C<sub>1-20</sub>, cicloalquilo C<sub>3-10</sub>, arilo C<sub>6-10</sub>, halógeno y ciano están unidos a cada uno de los anillos formados con los sustituyentes R<sup>2</sup> a R<sup>13</sup>, en la que opcionalmente el alquilo C<sub>1-20</sub>, el alcoxi C<sub>1-20</sub>, el cicloalquilo C<sub>3-10</sub> y el arilo C<sub>6-10</sub>, de forma independiente, contienen uno o más halógenos, y

55 en la que opcionalmente cada uno de los anillos formados con los sustituyentes R<sup>2</sup> a R<sup>13</sup> contiene uno o dos heteroátomos adicionales sustituidos o no sustituidos seleccionados del grupo que consiste en nitrógeno, azufre y oxígeno y/o están fusionados a otro anillo aromático o no aromático de 5 a 7 miembros.

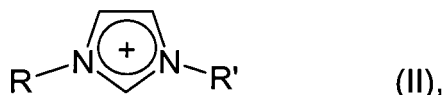
8. El tricrianoborato de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en el que el catión orgánico se selecciona del grupo que consiste en un catión orgánico de amonio, fosfonio, sulfonio, pirrolidinio, pirrolinio, pirrolio, pirazolio, imidazolio, triazolío, oxazolío, tiazolío, piperidinio, piperazinio, morfolinio, piridinio, piridazinio, pirimidinio, pirazinio, 1,3-dioxolio, pirilio y tiopirilio.

5 9. El tricrianoborato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el catión orgánico se selecciona del grupo que consiste en



10 en las que R y R' son, independientemente, alquilo C<sub>1-20</sub>, preferentemente alquilo C<sub>1-14</sub>, y m es un número entero de 0 a 4.

15 10. El tricrianoborato de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el catión orgánico es de fórmula



en la que R y R' son, independientemente, alquilo C<sub>1-20</sub>, preferentemente alquilo C<sub>1-14</sub>.

20 11. El tricrianoborato de acuerdo con la reivindicación 10, en el que R es metilo y R' es etilo.

12. Uso del tricrianoborato como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, opcionalmente en una mezcla con uno o más de otros líquidos iónicos, agua o disolventes orgánicos, como disolvente polar aprótico.

25 13. Un proceso para la preparación del tricrianoborato tal como se define en la reivindicación 5, **caracterizado por que** B(XR<sup>1</sup>)<sub>3</sub> se hace reaccionar con un cianotrialkilsilano C<sub>1-6</sub> en presencia de M<sup>n+</sup>(CN<sup>-</sup>)<sub>n</sub>, en la que

R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>1-6</sub>, alqueno C<sub>2-6</sub>, arilo C<sub>6-10</sub> o bencilo,

X es oxígeno o azufre, y

30 M<sup>n+</sup> es un catión inorgánico con n que es 1 o 2, seleccionado del grupo que consiste en Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> y Ba<sup>2+</sup>.

14. Un proceso para la preparación del tricrianoborato como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, **caracterizado por que** el tricrianoborato tal como se define en la reivindicación 5 se hace reaccionar con una sal de fórmula (Q<sup>n+</sup>)<sub>p</sub>(Y<sub>p</sub><sup>-</sup>)<sub>n</sub>, en la que

Q<sup>n+</sup> es un catión orgánico como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11,

n es 1 o 2,

Y<sub>p</sub><sup>-</sup> es un anión seleccionado del grupo que consiste en haluros, pseudohaluros, sulfatos y aniones de ácidos orgánicos, y

40 p es 1 o 2.

15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el tricloroborato utilizado se prepara previamente de acuerdo con el proceso como se define en la reivindicación 13.