

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 463 041**

51 Int. Cl.:

C07D 213/20 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2004 E 04741088 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014 EP 1658268**

54 Título: **Mezclas de líquidos iónicos con ácidos de Lewis**

30 Prioridad:

17.07.2003 US 487957 P

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

27.05.2014

73 Titular/es:

**NOVARTIS AG (100.0%)
Lichtstrasse 35
4056 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**WASSERSCHIED, PETER;
METLEN, ANDRÉAS y
BRAUSCH, NICOLE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 463 041 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).

DESCRIPCION

Mezclas de líquidos iónicos con ácidos de Lewis

Campo de la invención

5 Nuevos materiales líquidos iónicos que son mezclas de una sal de triflato o bis(trifluorometilsulfonyl)imida de un ión imidazolio, piridinio, amonio o fosfonio con los ácidos de Lewis (AlCl_3 , AlBr_3 , SnCl_2 , FeCl_3 , y ZnCl_2).

Antecedentes de la invención

10 Las reacciones de Friedel-Crafts (acilación y alquilación) se encuentran entre las reacciones básicas empleadas para sintetizar compuestos aromáticos funcionalizados, que son compuestos intermedios extremadamente importantes para productos farmacéuticos y productos químicos específicos. Los ácidos de Lewis y Brønsted líquidos y sólidos del estado de la técnica se utilizan como catalizadores para las reacciones de Friedel-Crafts.

15 La acidez del catalizador afecta de muchas maneras a la cinética de reacciones de las reacciones de Friedel-Crafts. Por ejemplo, cuanto más fuerte es la acidez de los catalizadores, puede utilizarse más compuesto aromático fácilmente desactivado. La mayor acidez se traduce también en una selectividad de reacción mejorada, por ejemplo en reacciones de transposición de Fries. Los ácidos usuales en la industria química de hoy día son ácido sulfúrico y AlCl_3 , en diversas modificaciones.

20 Un reactante ácido también conocido es un líquido iónico ácido, que es una sal que tiene un punto de fusión menor de 100°C , puede ser utilizado igualmente en reacciones de Friedel-Crafts. Los sistemas empleados hasta la fecha son aquellos formados por adición de un exceso molar de un ácido de Lewis a la sal haluro de un ión imidazolio, piridinio, amonio o fosfonio. Un ejemplo es una mezcla de sal de cloruro de imidazolio con un exceso molar de AlCl_3 . Estas sustancias fundidas ácidas de cloroaluminato se emplean para catalizar reacciones orgánicas en lugar de AlCl_3 sólido, de modo que se reduce al mínimo el inconveniente de la baja solubilidad de AlCl_3 en la mayoría de los disolventes orgánicos. Ejemplos en la bibliografía al respecto incluyen la reacción de benceno y tolueno con varios cloruros de alquilo en una mezcla de cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ($[\text{EMIM}]\text{Cl}$) y AlCl_3 (4 partes $[\text{EMIM}]\text{Cl}/6$ partes AlCl_3); y la alquilación de benceno con etileno para formar etilbenceno empleando una fase catalítica líquida que es una mezcla de una sal de cloruro de imidazolio que tiene un exceso molar de AlCl_3 o un exceso molar de GaCl_3 .

Un ejemplo muy anterior de una acilación de Friedel-Crafts en un líquido iónico utilizó una mezcla de una sal de cloruro de imidazolio con un exceso molar de AlCl_3 como fase catalíticamente activa, describiendo también que la velocidad de reacción incrementaba con el incremento del porcentaje del ácido de Lewis AlCl_3 en la mezcla.

30 También se ha descrito la síntesis de algunos compuestos aromatizantes industrialmente importantes (por ejemplo: Traseolid®) por medio de acilación de Friedel-Crafts en una mezcla ácida de $[\text{EMIM}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3(X(\text{AlCl}_3)=0,67)$. De nuevo, se observó una aceleración de la reacción cuando el porcentaje de AlCl_3 se incrementaba adicionalmente en la mezcla. Sin embargo, en la mezcla $[\text{EMIM}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$, el porcentaje molar de AlCl_3 no puede ser incrementado más allá del 67% molar, puesto que a un contenido más elevado en AlCl_3 el punto de fusión de la mezcla sube más allá de 100°C .

Otras reacciones estudiadas incluyen la acilación de naftaleno y antraceno; el cracking de polietileno; y la isomerización de ácidos grasos; todas ellas realizadas en cloroaluminato ácido fundido.

40 También se ha descrito el uso de ácido de Lewis FeCl_3 para formar líquidos iónicos ácidos en el sistema $[\text{EMIM}]\text{Cl}-\text{FeCl}_3$. También aquí, se emplea un exceso de ácido de Lewis, aunque solo las mezclas que tienen un contenido molar en FeCl_3 menor de 62% son líquidas a temperaturas por debajo de 100°C . Se ha descrito la acilación de benceno con cloruro de acilo, en donde la cetona que se forma se separa de la fase catalítica por medio de extracción, cuando el contenido molar en FeCl_3 en la mezcla catalíticamente activa reside entre 51 y 55 moles%.

45 Además de los líquidos iónicos catalíticamente activos que se forman combinando un exceso de un ácido de Lewis con una sal de cloruro orgánica, se ha descrito un pequeño número de otros ejemplos en donde ácidos de Lewis tal como triflato de escandio (III) y otras sales de lantanoides se mezclaron con un líquido iónico neutro que contiene ión $[\text{PF}_6]$, $[\text{BF}_4]$, $[\text{SbF}_6]$, o triflato con el fin de obtener un sistema catalíticamente activo. Sin embargo, en todos esos sistemas el ácido de Lewis se emplea en niveles muy bajos con respecto al líquido iónico. Normalmente, las mezclas tienen relaciones molares de una parte de ácido de Lewis a 27 partes de líquido iónico neutro. Los sistemas resultantes han sido utilizados para alquilar benceno con 1-hexeno.

50 También se han descrito mezclas de sales de triflato de lantanoides y líquido iónico neutro que contiene ión $[\text{PF}_6]$,

[BF₄]⁻, [SbF₆]⁻, o triflato, en donde el lantanoide se emplea como un ácido de Lewis en una relación molar muy baja con respecto al líquido iónico. La relación molar entre el triflato de lantanoide y el líquido iónico es habitualmente de 1:200. Estas mezclas han sido utilizadas para conseguir una síntesis de tres componentes de α-aminofosfonatos. Una limitación importante en la utilidad industrial del concepto es la descomposición conocida de aniones complejos lábiles (tales como [PF₆]⁻, [SbF₆]⁻) en presencia de ácidos de Lewis fuertes.

Líquidos iónicos ácidos catalíticamente activos, fundamentalmente diferentes, han sido desarrollados y utilizados, por ejemplo, en la alquilación de Friedel-Crafts de benceno con deceno. Ejemplos incluyen líquidos iónicos que son mezclas de [BMIM][HSO₄] y de ácido sulfúrico de Brønsted, sustancialmente libres de acidez de Lewis; estas mezclas fueron incapaces de conseguir una acidez que excediera de aquella del ácido sulfúrico puro.

Otros líquidos iónicos ácido basados en un concepto similar incluyen una mezcla de tributilhexilamonio-bis(trifluorometanosulfonil)imida ((NBu₃(C₆H₁₃))[(CF₃SO₂)₂N]) y un ácido de Brønsted en reacciones de ciclación catalizadas con ácido. Como ácidos de Brønsted se han utilizado también ácido fosfónico y ácido toluenosulfónico. Sin embargo, existe un problema ya que si se añaden ácido de Brønsted incluso más fuertes a una bis(trifluorometanosulfonil)amida fundida, se forma el ácido libre del anión, el cual sublima fácilmente a bajas temperaturas.

En general, puede apreciarse a partir de los usos previamente descritos de líquidos iónicos ácidos en varias reacciones catalizadas con ácido que el uso de sales líquidas ácidas como catalizadores resulta prometedor desde un punto de vista industrial. Los líquidos iónicos ácidos del estado de la técnica poseen una acidez variable en ciertos intervalos e interesantes características de solubilidad que pueden variarse según la naturaleza del catión. Estas características de solubilidad permiten nuevos avances en la ejecución industrial de reacciones catalizadas con ácido, por ejemplo mediante el uso de un régimen de reacción en múltiples fases.

Descripción y resumen de la invención

Esta invención se refiere a la producción de nuevos y sorprendentes materiales líquidos iónicos que son mezclas de una sal de triflato o bis(trifluorometilsulfonil)imida de un ión imidazolio, piridinio, amonio o fosfonio con los ácidos de Lewis (AlCl₃, AlBr₃, SnCl₂, FeCl₃, y ZnCl₂), cuando la relación de mezcla molar entre los ácidos de Lewis y la sal de triflato o bis(trifluorometilsulfonil)amida del ión imidazolio, piridinio, amonio o fosfonio es mayor de 1:1. Estos materiales son líquidos a temperaturas por debajo de 100° C.

En una modalidad de la invención, los materiales tienen relaciones molares de hasta 4,5/1 ácido de Lewis/triflato o ácido de Lewis/sales de bis(trifluorometilsulfonil)amida del ión imidazolio, piridinio, amonio o fosfonio en mezclas líquidas a temperaturas por debajo de 100° C.

Esta invención se refiere también a mezclas de un número de diferentes sales de triflato o bis(trifluorometilsulfonil)imida mezcladas con mezclas de varios ácidos de Lewis del grupo consistente en AlCl₃, AlBr₃, SnCl₂, FeCl₃, y ZnCl₂. El contenido molar de los componentes ácidos de Lewis que se emplean puede exceder de 50 moles% de la mezcla total. Con preferencia puede exceder de 67 moles% de la mezcla total.

Los nuevos líquidos iónicos ácidos de esta invención se preparan mezclando una sal de triflato o bis(trifluorometilsulfonil)amida de ión imidazolio, piridinio, amonio o fosfonio o una mezcla de una pluralidad de sales de triflato o bis(trifluorometilsulfonil)amida de ión imidazolio, piridinio, amonio o fosfonio con un exceso molar de un ácido de Lewis del grupo consistente en AlCl₃, AlBr₃, SnCl₂, FeCl₃, y ZnCl₂ o con un exceso molar de una mezcla de los referidos ácidos de Lewis. Con preferencia, la sal de triflato o bis(trifluorometilsulfonil)amida de ión imidazolio, piridinio, amonio o fosfonio se mezcla con un ácido de Lewis del grupo consistente en AlCl₃, AlBr₃, SnCl₂, FeCl₃, y ZnCl₂ en donde el contenido en ácido de Lewis excede de 67 moles%.

El punto de fusión de los materiales obtenidos de esta manera es en general inferior a 25° C; todos los ejemplos se encuentran por debajo de 100° C en esta invención.

La diferencia relativa con respecto a los líquidos iónicos ácidos conocidos descritos en el estado de la técnica se refieren a la utilidad industrial de los nuevos líquidos iónicos ácidos de esta invención con respecto a las siguientes ventajas relevantes.

En contraste con los sistemas del estado de la técnica, que se forman añadiendo un exceso molar de un ácido de Lewis a la sal de haluro de un ión imidazolio, piridinio, amonio o fosfonio, el nuevo líquido iónico ácido de esta invención se caracteriza por las siguientes ventajas:

I) Los nuevos líquidos iónicos de esta invención están también formados por mezclas de un ácido de Lewis del grupo consistente en AlCl_3 , SnCl_2 , FeCl_3 , y ZnCl_2 con una sal de triflato o bis(trifluorometilsulfonil)amida de ión imidazolio, piridinio, amonio o fosfonio en una relación de $>2:1$, mientras que ninguno de los sistemas del estado de la técnica obtenidos a partir de una mezcla de un ácido de Lewis con una sal de haluro permite una relación de $>2:1$, puesto que en este último caso la mezcla tendría puntos de fusión por encima de 100°C . Dado que la relación de mezcla conseguible está directamente correlacionada con la acidez total del sistema, pero dado que la acidez total se correlaciona con la actividad y selectividad del sistema en una reacción catalizada con ácido, la consecución de mayores porcentajes del ácido de Lewis usado en los sistemas de esta invención elimina una limitación sustancial previamente existente sobre el rango de aplicabilidad de los líquidos iónicos ácidos del estado de la técnica.

II) En reacciones en donde la mezcla producto debe ser procesada hidrolíticamente (por ejemplo, con acilaciones de Friedel-Crafts u otras reacciones en donde moléculas conteniendo oxígeno o en donde están presentes funcionalidades nitrogenadas en la molécula), por primera vez los nuevos líquidos iónicos ácidos de esta invención permiten el reciclaje de componentes catiónicos costosos. Después de la hidrólisis, la sal de triflato de bis(trifluorometilsulfonil)amida de ión imidazolio, piridinio, amonio o fosfonio que se utiliza o la mezcla de las sales de triflato o bis(trifluorometilsulfonil)amida de ión imidazolio, piridinio, amonio o fosfonio con los productos se puede aislar de la fase acuosa por medio de extracción y reutilizarse después de la destilación o cristalización de los productos de reacción. De este modo, los nuevos líquidos iónicos de esta invención proporcionan por primera vez un procedimiento eficiente para aislar y recuperar el catión relativamente costoso que se utiliza en el líquido iónico. La pérdida del catión relativamente costoso en el líquido iónico representa un factor de coste sustancial en los procedimientos del estado de la técnica previamente utilizados.

En contraste con los sistemas anteriormente conocidos, que se forman mezclando una sal de triflato de lantanoide con un líquido orgánico neutro que contiene iones $[\text{PF}_6^-]$, $[\text{BF}_4^-]$, $[\text{SbF}_6^-]$, o triflato, se obtienen las siguientes ventajas cuando se utilizan los nuevos líquidos iónicos ácidos de esta invención:

III) En ninguno de los sistemas del estado de la técnica fue posible utilizar el ácido de Lewis (la sal de triflato de lantanoide) en una relación estequiométrica o incluso en una relación súper-estequiométrica con respecto a la fusión neutra, lo cual limitaba seriamente la acidez que podría conseguirse. En contraste, los nuevos líquidos iónicos de esta invención están formados por mezclas de uno o más ácidos de Lewis del grupo consistente en AlCl_3 , SnCl_2 , FeCl_3 , y ZnCl_2 con una sal o más sales de triflato o bis(trifluorometilsulfonil)amida de ión imidazolio, piridinio, amonio o fosfonio incluso en una relación molar de $>2:1$.

IV) Mientras en los líquidos iónicos utilizados en el estado de la técnica, y aquí en particular, los aniones $[\text{PF}_6^-]$, $[\text{BF}_4^-]$, $[\text{SbF}_6^-]$, son conocidos por ser inestables en presencia de ácidos de Lewis fuertes, los nuevos líquidos iónicos ácidos de esta invención se caracterizan por una estabilidad mucho más grande a un contenido molar mucho más grande del ácido o ácidos de Lewis que se utilizan.

En contraste con los sistemas del estado de la técnica que se forman mezclando un ácido de Brønsted con un líquido iónico que contiene un ión $[\text{HSO}_4^-]$ o $[\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, se obtienen las siguientes ventajas cuando se utilizan los nuevos líquidos iónicos ácidos de esta invención:

V) Los nuevos sistemas de esta invención son sistemas de ácidos de Lewis, mientras que los sistemas de ácidos de Brønsted se obtienen mezclando un ácido de Brønsted con un líquido iónico que contiene un ión $[\text{HSO}_4^-]$ o $[\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ en el estado de la técnica. Sin embargo, muchas aplicaciones únicamente pueden conseguirse mediante el uso de los sistemas de ácidos de Lewis.

VI) La acidez conseguible y el porcentaje conseguible de componentes ácidos activos en el sistema de reacción, así como la facilidad general de uso, son características severamente limitadas en los sistemas del estado de la técnica por el hecho de que el anión del líquido iónico (por ejemplo $[(\text{DVS}_2\text{O}_2)_2\text{N}]^-$) forma el ácido volátil $\text{H}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ en presencia de ácidos fuertes. El ácido volátil se separa fácilmente de la mezcla de reacción por sublimación, lo cual limita severamente el rango de aplicabilidad de los líquidos iónicos del estado de la técnica. Dichos problemas no se presentan con los nuevos líquidos iónicos ácidos de esta invención.

En el campo de aplicación de los nuevos líquidos iónicos ácidos de esta invención incluye todas las reacciones en donde se emplean ácidos de Lewis fuertes como catalizadores o en donde se forma un ácido de Brønsted bajo las condiciones de reacción en presencia de un ácido de Lewis fuerte. Aplicaciones particularmente adecuadas para los nuevos líquidos iónicos ácidos de esta invención son aquellas en donde un incremento de la acidez en comparación con los sistemas del estado de la técnica previamente utilizados se traduciría en una mejora de la actividad, selectividad o vida del componente catalíticamente activo. Ejemplos específicos de aplicaciones en donde se pueden emplear los nuevos líquidos iónicos ácidos de esta invención comprenden con éxito, entre otras, reacciones de Friedel-Crafts (alquilación y acilación), la transposición de Fries, carbonilación de compuestos aromáticos, la isomerización de clorotoluenos, la isomerización de diclorobencenos, la transalquilación de tolueno, las

isomerizaciones en la estructura de alcanos, así como la denominada alquilación de refinería (reacción de isobuteno con propano o butano para producir gasolina de alquilato), en donde esta enumeración no ha de ser considerada como completa ni exclusiva.

- 5 Una modalidad particularmente interesante del nuevo líquido iónico ácido de esta invención se deriva del descubrimiento inesperado de que en algunas relaciones de mezcla entre el ácido de Lewis que se utiliza o la mezcla de una pluralidad de ácidos de Lewis que se utilizan con la sal de triflato o bis(trifluorometilsulfonil)imida o con la mezcla de una pluralidad de sales de triflato o bis(trifluorometilsulfonil)imida, los nuevos líquidos iónicos ácidos de esta invención están presentes en forma de un sistema líquido-líquido de múltiples fases. Esto abre nuevas posibilidades para el procesado de mezclas de reacción y mezclas de productos por medio de métodos extractivos.
- 10 Modalidades especialmente preferidas de los nuevos líquidos iónicos ácidos de esta invención, comprenden las siguientes mezclas:
- 1-Metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1-Etilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1-Butilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3

15

 - 1,4-Dimetilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1,3-Dimetilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1-Etil-4-metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1-Etil-3-metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1-Butil-4-metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3

20

 - 1-Butil-3-metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1,3-Dimetilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1-Etil-3-metilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1,3-Dietilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con AlCl_3
 - 1-Butil-3-metilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3

25

 - 1-Butil-3-etilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - Trimetilamonio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - Tetrametilamonio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - Tetrabutilamonio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - Tetrabutilfosfonio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3

30

 - 1-Metilpiridinio triflato con AlCl_3
 - 1-Etilpiridinio triflato con AlCl_3
 - 1-Butilpiridinio triflato con AlCl_3
 - 1,4-Dimetilpiridinio triflato con AlCl_3
 - 1,3-Dimetilpiridinio triflato con AlCl_3

35

 - 1-Etil-4-metilpiridinio triflato con AlCl_3
 - 1-Etil-3-metilpiridinio triflato con AlCl_3
 - 1-Butil-4-metilpiridinio triflato con AlCl_3
 - 1-Butil-3-metilpyridinium triflato con AlCl_3
 - 1,3-Dimetilimidazolio triflato con AlCl_3

40

 - 1-Etil-3-metilimidazolio triflato con AlCl_3
 - 1,3-Dietilimidazolio triflato con AlCl_3
 - 1-Butil-3-metilimidazolio triflato con AlCl_3
 - 1-Butil-3-etilimidazolio triflato con AlCl_3
 - Trimetilamonio triflato con AlCl_3

45

 - Tetrametilamonio triflato con AlCl_3
 - Tetrabutilamonio triflato con AlCl_3
 - Tetrabutilfosfonio triflato con AlCl_3
 - 1-Metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con FeCl_3
 - 1-Etilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con FeCl_3

50

 - 1-Butilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con FeCl_3
 - 1,4-Dimetilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3
 - 1,3-Dimetilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3
 - 1-Etil-4-metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfoni) imida con FeCl_3
 - 1-Etil-3-metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3

55

 - 1-Butil-4-metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3
 - 1-Butil-3-metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3
 - 1,3-Dimetilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3
 - 1-Etil-3-metilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3
 - 1,3-Dietilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3

60

 - 1-Butil-3-metilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3
 - 1-Butil-3-ethylimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3
 - Trimetilamonio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con FeCl_3

- Tetrametilamonio-bis(trifluormetilsulfonyl) imida con FeCl_3
- Tetrabutilamonio-bis(trifluormetilsulfonyl) imida con FeCl_3
- Tetrabutilfosfonio-bis(trifluormetilsulfonyl) imida con FeCl_3
- 5 • 1-Metilpiridinio triflato con FeCl_3
- 1-Etilpiridinio triflato con FeCl_3
- 1-Butilpiridinio triflato con FeCl_3
- 1,4-Dimetilpiridinio triflato con FeCl_3
- 1,3-Dimetilpiridinio triflato con FeCl_3
- 10 • 1-Etil-4-metilpiridinio triflato con FeCl_3
- 1-Etil-3-metilpiridinio triflato con FeCl_3
- 1-Butil-4-metilpiridinio triflato con FeCl_3
- 1-Butil-3-metilpiridinio triflato con FeCl_3
- 1,3-Dimetilimidazolio triflato con FeCl_3
- 1-Etil-3-metilimidazolio triflato con FeCl_3
- 15 • 1,3-Dietilimidazolio triflato con FeCl_3
- 1-Butil-3-metilimidazolio triflato con FeCl_3
- 1-Butil-3-etilimidazolio triflato con FeCl_3
- Trimetilamonio triflato con FeCl_3
- Tetrametilamonio triflato con FeCl_3
- 20 • Tetrabutilamonio triflato con FeCl_3
- Tetrabutilfosfonio triflato con FeCl_3

Esta invención se ilustra por los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: Mezclas de 1-etil-3-metilpiridinio([3-MEP])bis(trifluormetilsulfonyl)imida/cloruro de aluminio (III) ([3-MEP][(CF₃SO₂)₂N]/AlCl₃):

25 A. Mezcla 1:1

A temperatura ambiente y mientras se agita se añaden lentamente 21,7 mmol de AlCl_3 a 21,7 mmol de ([3-MEP][(CF₃SO₂)₂N]). A medida que se genera una ligera cantidad de calor, el AlCl_3 se disuelve en la fusión formando un sistema de dos fases en donde ambas fases son de un volumen aproximadamente igual, mientras que la fase inferior es mucho más viscosa que la fase superior. Mientras que la mezcla continua permaneciendo en dos fases a 30 70° C, un sistema de una sola fase se obtiene a 100° C.

B. Mezcla 1:2

Mientras se agita, se añaden lentamente 43,1 mmol de AlCl_3 a 21,7 mmol de ([3-MEP][(CF₃SO₂)₂N]). Tras enfriar a temperatura ambiente, la cantidad total de AlCl_3 que se añade permanece disuelta en el sistema de reacción, al tiempo que el sistema de reacción está presente por sí mismo en dos fases.

35 C. Mezcla 1:3

Mientras se agita, se añaden lentamente 64,2 mmol de AlCl_3 a 21,7 mmol de ([3-MEP][(CF₃SO₂)₂N]). Se obtiene una solución homogénea transparente de una sola fase, la cual, después de enfriar a temperatura ambiente, permanece transparente y en una sola fase.

D. Mezcla 1:4,5

40 Mientras se agita, se añaden lentamente 99,1 mmol de AlCl_3 a 21,7 mmol de ([3-MEP][(CF₃SO₂)₂N]) a 130° C. Se forma una solución homogénea transparente de una sola fase que permanece transparente y en una sola fase incluso después de enfriar a temperatura ambiente.

Ejemplo 2: Mezclas de 1-etil-4-metilpiridinio([4-MEP])bis(trifluormetilsulfonyl)imida/cloruro de aluminio (III) ([4MEP][(CF₃SO₂)₂N]/AlCl₃):

45 A. Mezcla 1:1

A 90° C, mientras se agita, se añaden 11,7 mmol de AlCl_3 a 11,7 mmol de ([4-MEP][(CF₃SO₂)₂N]). Se forma un sistema de dos fases en donde ambas fases tienen aproximadamente el mismo volumen. Después de enfriar, el AlCl_3 precipita de este sistema a temperaturas por debajo de 70° C.

B. Mezcla 1:2

- 5 A 70° C, mientras se agita, se añaden 23,2 mmol de AlCl_3 a 11,7 mmol de $([4\text{-MEP}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}])$. Se forma una mezcla de dos fases en donde el volumen de la fase inferior es sustancialmente más pequeño que aquel de la fase superior. En este sistema no precipita ningún sólido incluso tras enfriar a temperatura ambiente.

C. Mezcla 1:3

A 105° C, mientras se agita, se añaden 34,3 mmol de AlCl_3 a 11,7 mmol de $([4\text{-MEP}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}])$. Se forma una fase transparente que, después de enfriar a temperatura ambiente, permanece como una sola fase y transparente.

D. Mezcla 1:4

- 10 A 130° C, mientras se agita, se añaden 46,6 mmol de AlCl_3 a 11,7 mmol de $([4\text{-MEP}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}])$. Se forma una fase transparente que, después de enfriar a temperatura ambiente, permanece como una sola fase y transparente.

Ejemplo 3: Reacción de cloruro de ácido octanoico con 1-cloro-2-feniletano con el líquido iónico $([3\text{-MEP}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]/\text{AlCl}_3)$ (relación molar 1:3) como componente catalíticamente activo

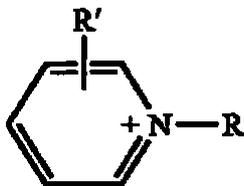
- 15 Bajo una atmósfera de gas inerte y mientras se agita a 105° C se añaden lentamente 40 mmol de AlCl_3 a 13,3 mmol de $([3\text{-MEP}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}])$. Se forma una solución homogénea transparente de una sola fase en la cual permanece transparente y en una sola fase después de enfriar a temperatura ambiente. El líquido iónico resultante se mezcla a temperatura ambiente con 20 mmol de cloruro de ácido octanoico. Se mezclan 20 mmol de 1-cloro-2-feniletano gota a gota a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita durante 6 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se hidroliza cuidadosamente con una cantidad en exceso de agua, y la fase acuosa se extrae con CH_2Cl_2 . Se separa el CH_2Cl_2 bajo un ligero vacío y el residuo se extrae con pentano. Mientras los eductos y productos de la reacción se disuelven en pentano, se recupera, como residuo, 11 mmol del líquido iónico $([3\text{-MEP}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}])$. Basado en análisis GC, la fase de pentano contiene 70,2% de producto de p-acilación 12,6% de producto de m-acilación, 5,5% de ácido octanoico (producto de hidrólisis del ácido octanoico) y 4,6% de 1-cloro-2-feniletano. El método de procesado que fue utilizado se verificó mediante el cálculo de un balance de masas.
- 20
- 25 Los materiales de partida: sales de triflato o bis(trifluorometilsulfonil)imida que contienen iones imidazolio, piridinio, amonio o fosfonio son conocidos.

REIVINDICACIONES

1. Un líquido iónico que comprende una mezcla de una o más sales de triflato o bis(trifluorometilsulfonyl)imida de un ión imidazolio, piridinio, amonio o fosfonio con uno o más de los ácidos de Lewis AlCl_3 , AlBr_3 , SnCl_2 , FeCl_3 , o ZnCl_2 , en donde la relación de mezcla molar entre dichos uno o más ácidos de Lewis y dichas uno o más sales de triflato o bis(trifluorometilsulfonyl)imida es mayor de 1:1 y la cantidad máxima total de los contenidos molares del ácido o ácidos de Lewis en la mezcla es de 98%.
2. Un líquido iónico según la reivindicación 1, en donde la relación de mezcla entre dicho uno o más ácidos de Lewis y dicha una o más sales de triflato o bis(trifluorometilsulfonyl)imida es mayor de 2:1.
3. Un líquido iónico según la reivindicación 1, en donde el total de los contenidos molares del ácido o ácidos de Lewis en la mezcla es de 50%-85%.
4. Un líquido iónico según la reivindicación 1, en donde los contenidos molares totales del ácido o ácidos de Lewis en la mezcla son de 67%-80%.
5. Un líquido iónico según la reivindicación 1, en donde el catión de la sal de triflato o bis(trifluorometilsulfonyl)imida es (1) un catión de amonio cuaternario que tiene la fórmula general $[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}]^+$; (2) un catión de fosfonio que tiene la fórmula general $[\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}]^+$; (3) un catión de imidazolio que tiene la fórmula general I:



- en donde el anillo imidazol de fórmula I puede estar sustituido con uno o más grupos seleccionados entre grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ o aril($\text{C}_5\text{-C}_{12}$)-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$; (4) cationes de piridinio de fórmula general II:



- en donde el anillo de piridina de fórmula II puede estar sustituido con uno o más grupos que comprenden los grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ o arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ o aril($\text{C}_5\text{-C}_{12}$)-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$; y los sustituyentes R, R', R¹, R², R³ se eligen independientemente entre sí del grupo consistente en hidrógeno; grupos alquilo alifáticos o alicíclicos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; y grupos arilo, arilo-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ que tienen de 6 a 12 átomos de carbono en la mitad arilo, que opcionalmente pueden estar sustituidos con al menos un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$.

6. Un líquido iónico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el ácido de Lewis es AlCl_3 .
7. Un líquido iónico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el ácido de Lewis es FeCl_3 .
8. Procedimiento para la preparación del líquido iónico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende añadir proporcionalmente el ácido o ácidos de Lewis a la sal o sales de triflato o bis(trifluorometilsulfonyl)imida mientras se agita a una temperatura de 0 a 300° C para proporcionar el líquido iónico como un sistema líquido-líquido de múltiples fases.
9. Uso del líquido iónico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores como catalizador o medio de reacción catalíticamente activo en donde la reacción es una reacción catalizada con ácido de Lewis.
10. Uso según la reivindicación 11, en donde dicha reacción se elige del grupo consistente en reacciones de alquilación de Friedel-Crafts, reacciones de acilación de Friedel-Crafts, reacciones de alquilación, reacciones de

carbonilación, reacciones de isomerización y reacciones de oligomerización.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en donde la temperatura es de 20 a 180° C.

12. Procedimiento según la reivindicación 10, en donde la temperatura es de 50 a 150° C.

13. Un líquido iónico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 seleccionado del grupo consistente en:

- 5
- 1-Metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1-Etilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1-Butilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1,4-Dimetilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1,3-Dimetilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3

10

 - 1-Etil-4-metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1-Etil-3-metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1-Butil-4-metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1-Butil-3-metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1,3-Dimetilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3

15

 - 1-Etil-3-metilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1,3-Dietilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con AlCl_3
 - 1-Butil-3-metilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1-Butil-3-etilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - Trimetilamonio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3

20

 - Tetrametilamonio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - Tetrabutilamonio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - Tetrabutifosfonio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con AlCl_3
 - 1-Metilpiridinio triflato con AlCl_3
 - 1-Etilpiridinio triflato con AlCl_3

25

 - 1-Butilpiridinio triflato con AlCl_3
 - 1,4-Dimetilpiridinio triflato con AlCl_3
 - 1,3-Dimetilpiridinio triflato con AlCl_3
 - 1-Etil-4-metilpiridinio triflato con AlCl_3
 - 1-Etil-3-metilpiridinio triflato con AlCl_3

30

 - 1-Butil-4-metilpiridinio triflato con AlCl_3
 - 1-Butil-3-metilpyridinium triflato con AlCl_3
 - 1,3-Dimetilimidazolio triflato con AlCl_3
 - 1-Etil-3-metilimidazolio triflato con AlCl_3
 - 1,3-Dietilimidazolio triflato con AlCl_3

35

 - 1-Butil-3-metilimidazolio triflato con AlCl_3
 - 1-Butil-3-etilimidazolio triflato con AlCl_3
 - Trimetilamonio triflato con AlCl_3
 - Tetrametilamonio triflato con AlCl_3
 - Tetrabutilamonio triflato con AlCl_3

40

 - Tetrabutifosfonio triflato con AlCl_3
 - 1-Metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con FeCl_3
 - 1-Etilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con FeCl_3
 - 1-Butilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con FeCl_3
 - 1,4-Dimetilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3

45

 - 1,3-Dimetilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3
 - 1-Etil-4-metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3
 - 1-Etil-3-metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3
 - 1-Butil-4-metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3
 - 1-Butil-3-metilpiridinio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3

50

 - 1,3-Dimetilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3
 - 1-Etil-3-metilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3
 - 1,3-Dietilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3
 - 1-Butil-3-metilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3
 - 1-Butil-3-ethylimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3

55

 - Trimetilamonio-bis(trifluorometilsulfonil)imida con FeCl_3
 - Tetrametilamonio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3
 - Tetrabutilamonio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3
 - Tetrabutifosfonio-bis(trifluorometilsulfonil) imida con FeCl_3
 - 1-Metilpiridinio triflato con FeCl_3

60

 - 1-Etilpiridinio triflato con FeCl_3
 - 1-Butylpiridinio triflato con FeCl_3

- 1,4-Dimetilpiridinio triflato con FeCl_3
- 1,3-Dimetilpiridinio triflato con FeCl_3
- 1-Etil-4-metilpiridinio triflato con FeCl_3
- 1-Etil-3-metilpiridinio triflato con FeCl_3
- 5 • 1-Butil-4-metilpiridinio triflato con FeCl_3
- 1-Butil-3-metilpiridinio triflato con FeCl_3
- 1,3-Dimetilimidazolio triflato con FeCl_3
- 1-Etil-3-metilimidazolio triflato con FeCl_3
- 1,3-Dietilimidazolio triflato con FeCl_3
- 10 • 1-Butil-3-metilimidazolio triflato con FeCl_3
- 1-Butil-3-etilimidazolio triflato con FeCl_3
- Trimetilamonio triflato con FeCl_3
- Tetrametilamonio triflato con FeCl_3
- Tetrabutilamonio triflato con FeCl_3
- 15 • Tetrabutilfosfonio triflato con FeCl_3