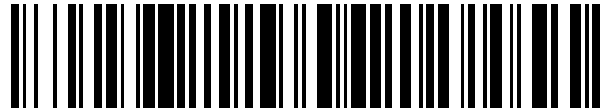


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 498 792**

51 Int. Cl.:

C07F 7/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2004 E 04805579 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 1687316**

54 Título: **Reactivo y procedimiento de obtención de un derivado fluorado y sililado**

30 Prioridad:

28.11.2003 FR 0314002

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

25.09.2014

73 Titular/es:

**RHODIA CHIMIE (100.0%)
26, QUAI ALPHONSE LE GALLO
92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX, FR**

72 Inventor/es:

**VIDAL, THIERRY;
ROQUES, NICOLAS y
SAINT-JALMES, LAURENT**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 498 792 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

Reactivo y procedimiento de obtención de un derivado fluorado y siliado

5 La presente invención tiene como objeto un procedimiento de obtención de un derivado fluorado y siliado que presenta un enlace entre un carbono que porta al menos un flúor y un silicio.

Tiene como objetivo más particularmente la síntesis de derivados siliados de los que uno de los carbonos unido al silicio porta uno, ventajosamente dos, e incluso tres átomos de flúor.

10 Los derivados de fluoroalquilo, y concretamente en particular los derivados de perfluoroalquilo, se desarrollan en los campos de la farmacia y de la agroquímica. Estos compuestos son particularmente difíciles y costosos de producir salvo algunos casos particulares.

15 Uno de los medios de perfluoroalquilar es utilizar carbaniones Rf⁻ o utilizar compuestos que reaccionan como carbaniones.

Entre los derivados que reaccionan como carbaniones, pueden citarse los reactivos del tipo Rf-Si(Me)₃. El caso en el que Rf es CF₃ se denomina "reactivo de Ruppert".

20 Estos derivados siliados son particularmente difíciles de obtener y requieren secuencias costosas que hacen que su aplicación industrial sea casi imposible o excesivamente cara. Se hace referencia a las síntesis descritas en:

- Organic Synthesis; Coll Index IX, 711 (síntesis que utiliza Et₃N₃P); y en
- J of Fluorine Chemistry, 2001, volumen 112, 123-131.

30 Por ello uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar un procedimiento que permita producir reactivos del tipo Rf-Si_n, es decir, un compuesto que presenta un átomo sp³ fluorado perhalogenado unido directamente a un átomo de silicio.

Otro objetivo de la presente invención es producir el reactivo de Ruppert o uno de sus equivalentes, mediante una técnica que pone en práctica, por un lado, compuestos relativamente poco costosos y, por otro lado, no requiere una secuencia de etapas particularmente costosa.

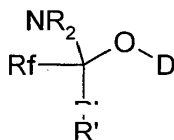
35 Otro objetivo de la presente invención es producir un derivado del tipo anterior *in situ*, *dado el caso* en estado naciente (*statu nascendi*).

40 Estos objetivos y otros que aparecerán a continuación se logran por medio de un procedimiento de obtención de un derivado fluorado y siliado que presenta un enlace entre un carbono que porta al menos un flúor y un silicio caracterizado por el hecho de que comprende una etapa en la que un derivado de fórmula (I) Rf-Y-O-D se pone en presencia de una base en un disolvente aprótico polar, a una temperatura superior o igual a 100°C, en dicha fórmula (I):

- 45 • Rf representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono que comprende al menos un átomo de flúor en el carbono en α de Y,
- D se elige de los radicales siliados,
- 50 • y en la que Y se elige de los grupos carbonilo y aminoalquilenos.

En la fórmula (I), Y se elige de los grupos carbonilo (-CO-) y aminoalquilenos [-(NR₂)C(R')-] (II): definiéndose R y R' más adelante.

55 El grupo aminoalquilenos es ventajosamente susceptible de provenir de la acción sobre una amida utilizada como disolvente de un Rf seguido por una siliación (véanse las solicitudes PCT a nombre del solicitante n.º WO 97/19038 y n.º WO 98/22435) para dar un producto de estructura:



60 en la que los dos R, idénticos o diferentes, son tales que HNR₂ es una amina secundaria, eventualmente cíclica,

ventajosamente de como máximo 10 átomos de carbono y en la que R' es hidrógeno o bien un radical alifático (es decir, cuyo enlace abierto lo porta un carbono sp^3 eventualmente funcionalizado) o aromático (el enlace abierto lo porta un carbono intracíclico de un núcleo aromático), ventajosamente de como máximo 10 átomos de carbono, preferiblemente de como máximo 6.

5 R y R' pueden representar un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo.

Dos grupos R pueden estar unidos para formar un heterociclo saturado o insaturado que comprende 5 ó 6 átomos.

10 En el marco de la invención, se entiende por "alquilo", una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono.

Son ejemplos de grupos alquilo preferidos concretamente metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, t-butilo.

15 Por "cicloalquilo", se entiende un grupo hidrocarbonado cíclico, monocíclico, que comprende 5 ó 6 átomos de carbono, preferiblemente, un grupo ciclopentilo o ciclohexilo.

Por "arilo", se entiende un grupo mono o policíclico aromático, preferiblemente, mono o bicíclico que comprende de 6 a 10 átomos de carbono, preferiblemente, fenilo.

20 Como bases preferidas, pueden citarse el trifluoroacetato de sodio o de potasio.

25 La cantidad de base que ha de introducirse sólo es crítica en la medida en que esta última, en las condiciones operativas, es inestable, concretamente si reacciona con el derivado de fórmula (I) y lo consume; en este caso es preferible utilizar sólo cantidades, expresadas en equivalentes, inferiores a la cantidad del derivado de fórmula (I).

Cuanto más se añade de base, mayor es la cinética. El límite superior depende de la solubilidad de la base en el medio, de su fuerza y de su actividad.

30 No obstante, en general, para tener una determinada eficacia, es preferible que la razón molar (B/DI) entre la base expresada en equivalentes (numerador) y el derivado de fórmula (I) expresado en equivalentes sea al menos de 0,005, ventajosamente de 0,01, preferiblemente de 0,02.

35 Un valor superior es aún menos crítico, sobre todo cuando, tal como se verá a continuación, se dispone para que el tiempo de permanencia de los compuestos formados sea pequeño.

40 No obstante, puede indicarse que en general la razón molar (B/DI) entre la base expresada en equivalentes y el derivado de fórmula (I) expresado en equivalentes es como máximo igual a 2, preferiblemente a 1, ventajosamente a 0,5, más preferiblemente a 0,2. Estos valores superiores son sobre todos interesantes cuando la base es relativamente inestable. Este puede ser concretamente el caso en el marco de determinados carboxilatos.

45 La reacción se realiza en un medio o disolvente aprótico. Dicho disolvente, o medio, aprótico comprende ventajosamente una concentración de ácido(s) de pKa inferior a 20, ventajosamente a 25, preferiblemente a 30, como máximo igual a 1000 ppm en moles con respecto a los moles de disolvente(s). En efecto, estos medios ácidos reaccionan con el derivado carbonado fluorado y sililado deseado destruyéndolo. Una concentración en agua o en ácido tal como se definió anteriormente disminuye significativamente el rendimiento.

El medio o disolvente es un disolvente aprótico polar, ventajosamente un disolvente alifático.

50 En el caso de los disolventes apróticos polares, es preferible que se cumpla al menos una de las siguientes condiciones, ventajosamente las dos. Es deseable que el número, o índice, de donadores de dicho disolvente sea al menos igual a 10, ventajosamente a 20; y también es deseable que la epsilon (constante dieléctrica) sea al menos igual a 10, ventajosamente a 15.

55 Recuérdese que para la definición del índice de donadores (o número de donadores: "donor number"), puede hacerse referencia al trabajo de Christian Reichardt, Solvents and solvents effects in organic chemistry, pág. 19 (1988), trabajo en el que se encuentra como definición el valor negativo de la entalpía ($-\Delta H$ expresado en kilocalorias/mol) de la interacción entre el disolvente y el pentacloruro de antimonio en una disolución diluida de diclorometano.

60 El punto de ebullición de los disolventes utilizables para la presente invención es ventajosamente al menos igual a la temperatura de reacción, la cual es normalmente superior o igual a 100°C, ventajosamente superior a 120°C. La temperatura máxima de reacción es ventajosamente como máximo igual a 200°C (una, preferiblemente dos, cifras significativas).

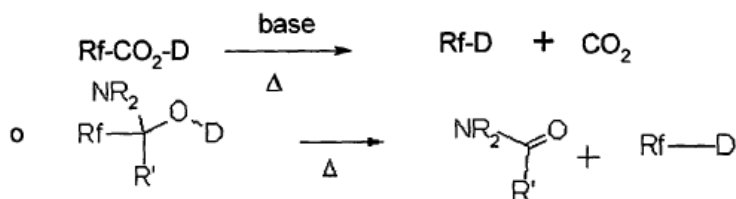
65 Cuando se utiliza dimetilformamida, la temperatura que ha de utilizarse es preferiblemente de entre 130°C y 170°C,

más preferiblemente de 130°C a 150°C.

Por diferentes motivos, concretamente de reciclado es preferible que los disolventes no presenten, en medio acuoso, un carácter firme básico o ácido. Así es más práctico que, cuando el disolvente, o uno de los constituyentes del disolvente, tenga un carácter básico, el ácido asociado a la base presente un pKa que sea al menos igual a 5, ventajosamente a 5,5. Las limitaciones óptimas sobre la acidez se expusieron anteriormente.

Es preferible que, a excepción de las amidas peralquiladas, el disolvente no presente función carbonilo, a menos que se quiera hacer reaccionar el reactivo Rf-D con dicha función carbonilo. Por otro lado, de la manera más frecuente los derivados carbonilados que presentan un hidrógeno en alfa son demasiado ácidos como para dar un buen rendimiento.

Así, la reacción se realiza a una temperatura tal que tiene lugar la reacción, simbolizada por una de las siguientes ecuaciones.



La temperatura de reacción (termólisis) es habitualmente superior o igual a 100°C, ventajosamente superior a 120°C. La temperatura máxima de reacción es ventajosamente como máximo igual a 200°C (una, preferiblemente dos, cifras significativas). La temperatura que ha de utilizarse es preferiblemente de entre 130°C y 170°C, más preferiblemente de 130°C a 150°C.

La presión no desempeña un papel esencial pero puede ser interesante, cuando los compuestos son bastante volátiles, concretamente cuando los productos de partida son volátiles, imponer una presión superior a la presión atmosférica.

No obstante, en este caso, es de interés hacerlo de modo que pueda retirarse el producto deseado formado de la mezcla de reacción tan rápido como sea posible. En efecto, la gran reactividad de estos productos, aunque es muy ventajosa para sus propiedades, es un inconveniente durante su síntesis.

Para reducir el tiempo de permanencia del producto deseado en la mezcla de reacción, puede realizarse la reacción rápidamente y lograr que la tasa de transformación del derivado de fórmula (I) alcance un valor, relativamente pequeño, elegido de antemano, en general de entre el 10 y el 50%, después separar los productos y reciclar el producto de partida a la reacción.

Otra posibilidad es realiza una derivación en el reactor y eliminar en bucle a medida que se forma el producto deseado.

Finalmente, cuando los productos de la reacción y concretamente el derivado Rf-D, son más volátiles que el disolvente, es posible separar en continuo el producto deseado (Rf-D) a medida que se forma.

Esto es particularmente cierto cuando Rf presenta un número de carbonos inferior a 5 átomos de carbono.

Los disolventes que han dado el mejor resultado en el marco del presente estudio son amidas peralquiladas, es decir, que ya no portan hidrógeno libre. Este resultado es sorprendente en la medida en que se sabe que tales amidas dan una reacción con el reactivo de Ruppert (CF₃-SiMe₃), lo que confirma el presente estudio. No obstante, esta reacción parece estar desfavorecida a las temperaturas anteriores y es el motivo por el que es preferible recuperar el compuesto deseado (Rf-D) antes de dejar que se enfríe y aún más preferible recuperarlo a medida que se forma cuando se utilizan tales disolventes.

Como ejemplos preferidos de disolventes, pueden citarse concretamente las carboxamidas lineales o cíclicas como la N,N-dimetilacetamida (DMAC), la N,N-dietilacetamida, la dimetilformamida (DMF), la dietilformamida o la 1-metil-2-pirrolidinona (NMP); el dimetilsulfóxido (DMSO); la tetrametilensulfona (sulfolano).

Otra variedad de disolvente que proporciona satisfacción es la familia de los éteres como por ejemplo, el dimetil éter de etilenglicol (o glima), el dimetil éter del dietilenglicol (o diglima).

No obstante, conviene indicar de nuevo que las amidas, aunque permiten la reacción y aunque la favorecen mucho,

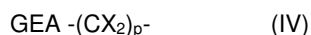
presentan el inconveniente en determinadas condiciones de condensarse con los reactivos deseados según la presente invención. Así, el reactivo de Ruppert es susceptible a temperatura relativamente baja de reaccionar con el carbonilo de la dimetilformamida para dar un derivado sililado de fórmula $Rf-CH[N(CH_3)_2]-O-D$.

5 Pero esta reacción es reversible ya que el producto de la reacción de adición con la amida puede volver a dar mediante calentamiento el producto deseado. Durante el estudio que ha llevado a la presente invención, se puso de manifiesto la siguiente reacción.

Se reconoce el compuesto de fórmula (I) en la que Y es aminometileno.

10

Por Rf, se entiende un radical de fórmula:



15 en la que:

- los X, parecidos o diferentes, representan un cloro, un flúor o un radical de fórmula C_nF_{2n+1} siendo n un número entero como máximo igual a 5, preferiblemente a 2, con la condición de que al menos uno de los X sea flúor, flúor ventajosamente portado por el carbono que porta el enlace abierto;
- p representa un número entero como máximo igual a 2;
- GEA representa un grupo electroattractor (es decir, cuya constante de Hammett sigma p [σ_p] es superior a 0, ventajosamente a 0,1, preferiblemente a 0,2) cuyas eventuales funciones son inertes en las condiciones de la reacción, ventajosamente flúor o un resto perfluorado de fórmula C_vF_{2v+1} , siendo v un número entero como máximo igual a 8, ventajosamente a 5.

20

25

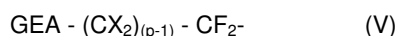
En la fórmula (IV), p es igual a 1 ó 2.

30

El número total de carbonos de Rf se elige ventajosamente del intervalo cerrado (es decir, límites incluidos) que va de 1 a 15, preferiblemente de 1 a 10 y aún más preferiblemente de 1 a 4.

Ventajosamente Rf responde a la fórmula:

35



Los resultados son particularmente interesantes cuando al menos la mitad de los X son flúor, ventajosamente los $\frac{3}{4}$, preferiblemente la totalidad.

40

Otro conjunto interesantes es aquél en el que al menos la mitad de los radicales X y GEA ventajosamente los $\frac{3}{4}$, preferiblemente la totalidad, se eligen de los átomos de flúor y los restos perfluorados de fórmula C_vF_{2v+1} siendo v un número entero como máximo igual a 8, ventajosamente a 5.

45

La intersección de los dos conjuntos (es decir, el subconjunto que responde a las dos limitaciones anteriores) corresponde a una de las puestas en práctica preferidas; así, una de las puestas en práctica preferidas consiste en elegir Rf de los radicales perfluorados de fórmula C_vF_{2v+1} siendo v un número entero elegido del intervalo cerrado (es decir, límites incluidos) que va de 1 a 15, preferiblemente de 1 a 10. Concretamente por motivos de facilidad de destilación, puede ser oportuno elegir para v, un valor como máximo igual a 8, ventajosamente a 5, preferiblemente a 3.

50

En particular Rf puede elegirse del trifluorometilo, el pentafluoroetilo, los heptafluoropropilos y los nonafluorobutilos (concretamente el lineal).

55

El radical Rf puede portar al menos otra función de la misma naturaleza (es decir, que la secuencia de átomos característica de la función, en este caso carboxilato de sililo $[CO-O-Si]$, es la misma pero que los sustituyentes pueden ser diferentes) que, de la manera más frecuente idéntica (es decir, que porta los mismos sustituyentes) a, la que es el objeto de la invención, de manera que se obtiene un compuesto di o polifuncional.

60

En este caso GEA es, o porta, dicha función, concretamente carboxilato de sililo.

Cuando GEA es dicha función, entonces p es al menos igual a dos.

65

Cuando se utilizan bases que son silicófilas, la base reacciona con el compuesto de fórmula (I) para dar la sal de ácido correspondiente. Es esta sal de ácido la que, en este momento, desempeñará un papel de base.

Así, entre las bases utilizables, puede utilizarse la sal de ácido correspondiente ($Rf-COO^-$). Esta sal se descompone debido al poder fuertemente electroattractor del radical Rf , lo que puede inducir reacciones parásitas y disminuir el rendimiento de transformación (RT, es decir, el rendimiento en producto deseado con respecto a sustrato consumido por la reacción). En cambio, el rendimiento de reacción (RR, es decir, el rendimiento en producto deseado con respecto a la cantidad de sustrato inicial puesta en práctica; $RR = TT \times RT$) es en general bastante elevado.

El experto en la técnica podrá elegir por tanto según que desee un rendimiento de reacción elevado RR, (rendimiento en producto deseado con respecto a la cantidad de sustrato inicial puesta en práctica; $RR = TT \times RT$) o una selectividad elevada.

En cambio, bases más débiles y poco silicófilas como, por ejemplo, los halogenuros más pesados que el flúor y concretamente cloruro, mejoran los rendimientos de transformación, pero presentan una reactividad más pequeña y por tanto reducen la tasa de transformación ($TT =$ cantidad de producto transformado con respecto a la cantidad de producto inicial), el rendimiento de reacción (RR) así como la productividad y el rendimiento volumétrico.

Los cocationes de las bases son ventajosamente alcalinos, ventajosamente de rango al menos igual al del sodio o cationes orgánicos bastante grandes, tales como los onios, concretamente los tetraalquilamonios y los tetraalquilfosfonios. También pueden utilizarse los tetraarilamonios y tetraarilfosfonios. También pueden utilizarse onios mixtos, es decir, que comprenden a la vez arilos y alquilos.

Recuérdese que los onios son los cationes cuyo nombre comprende un afijo (generalmente sufijo) "onio", tal como sulfonio, fosfonio, amonio,..., del tipo tetraalquilamonio, tetraarilfosfonio, tetraalquilsulfonio. Estos onios, son ventajosamente cationes formados por los elementos metaloides de las columnas V B y VI B (tal como se definen en la tabla de la clasificación periódica de los elementos publicados en el suplemento del Boletín de la Sociedad Química de Francia en enero de 1966) con, respectivamente, 4 ó 3 cadenas hidrocarbonadas monovalentes. Conviene observar que los oxonios son poco estables y no pueden utilizarse en esta aplicación. Entre estos onios, los preferidos son los tetraalquilamonios que presentan de 4 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, los tetraalquilfosfonios que presentan de 4 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono y los tetraarilfosfonios, así como los componentes mixtos de alquiltriarilfosfonio; dialquildiarilfosfonio y triarilmonoarilfosfonio.

También puede ser interesante utilizar derivados que tienen una carga positiva muy deslocalizada como en el caso de las bases de Schwesinger o más simplemente "inios" tales como concretamente los imidazolinios o los guanidinos y los compuestos utilizados como disolventes iónicos o sales fundidas.

Recuérdese que los inios son cationes cuyo nombre comprende un afijo (generalmente sufijo) "inio", tal como sulfinio, fosfinio, iminio, piridinio,..., se prefieren los inios formados por los elementos metaloides de las columnas V B y VI B (tal como se definen en la tabla de la clasificación periódica de los elementos publicados en el suplemento del Boletín de la Sociedad Química de Francia en enero de 1966) con, respectivamente, 3 ó 2 cadenas hidrocarbonadas de las cuales una es bivalente y forma un doble enlace con dicho elemento metaloide y siendo las otras monovalentes. Se prefieren los elementos de la columna V B y entre estos últimos, el nitrógeno. Los inios cuyo elemento metaloide es el único oxígeno no son habitualmente bastante estables como para poder utilizarse en la presente invención.

Cuando se utiliza un disolvente iónico o una sal fundida, puede elegirse el anión o uno de los aniones como base susceptible de dar lugar a la reacción.

Entre los aniones de bases preferidos, pueden citarse los halogenuros y sobre todo el cloruro.

Los superácidos no proporcionan aniones susceptibles de desempeñar el papel de una base en el marco de la presente invención. Así, han de evitarse los aniones correspondientes a ácidos cuya constante de Hammett en la escala de los ácidos es superior a 13 e incluso superior a 12.

La presente invención puede ponerse en práctica utilizando la reacción según la presente invención para producir *in situ* un reactivo del tipo Ruppert y realizar así la reacción de fluoroalquilación sin aislar el reactivo $Rf-D$.

Así, la presente invención tiene como objetivo un reactivo que comprende mediante adición sucesiva o simultánea:

- una base débil y débilmente silicófila,

- un compuesto de fórmula (I) siendo Y un carbonilo;

- un disolvente cuyo punto de ebullición es al menos igual a 100°C, ventajosamente superior a 120°C, ventajosamente de entre 130°C y 170°C, más preferiblemente de 130°C a 150°C.

En el reactivo, si la base es un silanoide, está en una cantidad como máximo igual a la mitad, ventajosamente una

cuarta parte, preferiblemente una décima parte de la cantidad molar de compuesto de fórmula (I)

La presente invención también tiene como objetivo el uso del reactivo anterior para injertar un Rf en un sustrato electrófilo mediante calentamiento a una temperatura al menos igual a 120°C, ventajosamente de entre 130 y 170°C, más preferiblemente de 130 a 150°C.

Conviene mencionar que el derivado de fórmula Rf-C(O)-O-D puede sintetizarse en el medio de reacción, ventajosamente antes de alcanzar la temperatura de destilación del compuesto DX, por acción del anión Rf-C(O)-O⁻ sobre un compuesto DX en el que X es un grupo saliente de halógeno o pseudohalógeno.

X⁻ se elige ventajosamente de los aniones que forman una base preferida según la presente invención, exceptuándose por supuesto Rf-C(O)-O⁻. Uno de los grupos salientes satisfactorios es el cloro ya que la mezcla de reacción está lista entonces para someterse a la termólisis que da el producto deseado ya que presenta a la vez los aniones que desempeñan un papel catalítico básico y el compuesto de fórmula I. Si se desea como base el Rf-C(O)-O⁻ basta con ponerlo en cantidad menor a la estequiométrica de DX.

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran la invención.

Teniendo en cuenta la reactividad, la volatilidad de los productos de reacción y las dificultades analíticas, los rendimientos presentan una indeterminación relativamente elevada.

Ejemplo I: ensayos cualitativos con diferentes bases

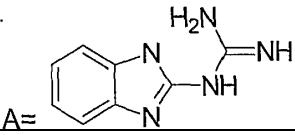
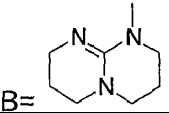
Se realiza una serie de ensayos en los que se ponen en práctica diferentes bases.

Se carga la base (1 mmol) en un tubo de Schott de 60 ml bajo atmósfera de argón. Se añaden la DMF (2 ml), después el trifluoroacetato de trimetilsililo (372 mg, 2 mmol) a 20°C bajo atmósfera de argón.

Se cierra el tubo y se calienta la mezcla de reacción a 140°C durante el periodo deseado.

Tras volver a 20°C, se analiza el medio de reacción sin otro tratamiento. En la siguiente tabla se recopilan los rendimientos.

Tabla (I)

Base en el sentido de la descripción	Rendimiento de reacción (R.R.) % de CF ₃ -SiMe ₃	Tasa de transformación (T.T.) % de TFATMS	Rendimiento de transformación (RT= RR/TT)
Fluoruro de tetrabutilamonio	*	*	***
Dimetilaminopiridina	*	***	*
Tetrametilguanidina	***	****	**
	*	****	*
	**	****	*
KCl	***	**	****
Cloruro de butilmetilimidazolinio	*	****	*
TFAK	****	****	****
*: escaso **: medio ***: bueno ****: muy bueno *****: excelente			

Ejemplo II: Trifluoroacetato de trimetilsililo en presencia de trifluoroacetato de potasio

Se carga el trifluoroacetato de potasio (152 mg, 1 mmol) en un tubo de Schott de 60 ml bajo atmósfera de argón.

Se añaden la DMF (2 ml), después el trifluoroacetato de trimetilsililo (372 mg, 2 mmol) a 20°C bajo atmósfera de

argón.

Se cierra el tubo y se calienta la mezcla de reacción a 140°C durante el periodo deseado.

- 5 Tras volver a 20°C, se analiza el medio de reacción sin otro tratamiento. En la siguiente tabla se recopilan los rendimientos.

Tabla (II)

Ensayo	Disolvente	Periodo (h)	Temperatura (°C)	TFAK/TFATMS	(TFATMS) ^(a) (%)	RR (CF ₃ SiMe ₃) ^(a) (%)	RT
1A	DMF	3	140	1/10	11	8 o 75 ^(b)	/
1B	DMF	2	140	1/1	32	11	34
1C	DMF	5 h 45	140	1/1	48	15	31

(a) Valoración mediante ¹⁹F-RMN con patrón interno (b) RR = 8% con respecto a TFATMS y RR = 75% con respecto a TFAK.

10

Ejemplo III: Trifluoroacetato de trimetilsililo en presencia de cloruro de potasio

Se carga el cloruro de potasio (74,5 mg, 1 mmol) en un tubo de Schott de 60 ml bajo atmósfera de argón.

- 15 Se añaden la DMF (2 ml), después el trifluoroacetato de trimetilsililo (372 mg, 2 mmol) a 20°C bajo atmósfera de argón.

Se cierra el tubo y se calienta la mezcla de reacción a 140°C durante el periodo deseado.

- 20 Tras volver a 20°C, se analiza el medio de reacción sin otro tratamiento. En la siguiente tabla se recopilan los rendimientos.

Tabla (III)

Ensayo	Disolvente	Periodo (h)	Temperatura (°C)	KCl / TFATMS	(TFATMS) ^(a) (%)	RR (CF ₃ SiMe ₃) ^(a) (%)	RT
2a	DMF	4	140	8/10	5	3	60
2b	DMF	4	140	7/10	13	6	46
2c	PhCN ^(b)	4	140	6/10	15	3,5	23

(a) Valoración mediante ¹⁹F-RMN con patrón interno (b) fuente de cloruro: Me₄NCl.

25

Ejemplo IV: - Trifluoroacetato de trimetilsililo en presencia de trifluoroacetato de potasio (adición y destilación en continuo)

- 30 Sobre un lecho de DMF (7,13 g) calentado a 140°C, se añade una disolución de trifluoroacetato de potasio (1,2 g, 7,74 mmol) y de trifluoroacetato de trimetilsililo (3,09 g, 16,6 mmol) en DMF (7,1 g) en 2 h 40 min.

Una vez terminada la adición, se mantiene el calentamiento durante 45 minutos.

35

Durante la reacción, se recogen los compuestos volátiles de las trampas enfriadas a -78°C.

Una vez terminado el calentamiento y tras volver a 20°C, se analizan las diferentes fases (componentes volátiles recondensados y DMF) mediante potenciometría y ¹⁹F-RMN.

40

En estas condiciones, el RR es del 22% molar y el TT en TFATMS del 66% molar (RT = 33%).

Se facilita el esquema del montaje utilizado en la figura 1.

Ejemplo V: - Trifluoroacetato de trimetilsililo en presencia de cloruro de potasio (adición y destilación en continuo).

- 45 Sobre un lecho de DMF (7,13 g) calentado a 140°C que contiene cloruro de potasio (990 mg, 13,28 mmol), se añade una disolución de trifluoroacetato de trimetilsililo (3,09 g, 16,6 mmol) en DMF (7,1 g) en 3 h 40 min.

Una vez terminada la adición, se mantiene el calentamiento durante 45 minutos.

50

Durante la reacción, se recogen los compuestos volátiles de las trampas enfriadas a -78°C.

Una vez terminado el calentamiento y tras volver a 20°C, se analizan las diferentes fases (componentes volátiles recondensados y DMF) mediante potenciometría y ¹⁹F-RMN.

5 En estas condiciones, el RR es del 3% molar y el TT en TFATMS del 7% molar (RT = 43%).

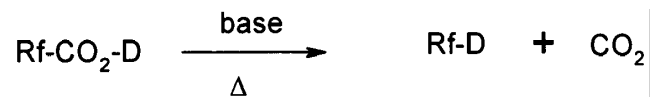
El esquema del montaje utilizado es idéntico al anterior.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de un derivado fluorado y sililado, de fórmula Rf-D, que presenta un enlace entre un carbono que porta al menos un flúor y un silicio caracterizado por el hecho de que comprende una etapa en la que un derivado de fórmula (I) Rf-Y-O-D se pone en presencia de una base, en un disolvente aprótico polar, a una temperatura superior o igual a 100°C,
- 5 en dicha fórmula (I) y en dicha fórmula Rf-D:
- 10 - Rf representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono que comprende al menos un átomo de flúor en el carbono en α de Y,
- D se elige de los radicales sililados,
- 15 - y en la que Y se elige de los grupos carbonilo y aminoalquileo.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que Y es un aminoalquileo de fórmula:
- 20
$$-(NR_2)C(R')- \quad (II)$$
- en la que los dos R, idénticos o diferentes son tales que HNR_2 es una amina secundaria, eventualmente cíclica, y en la que R' es hidrógeno o bien un radical alifático (es decir, cuyo enlace abierto lo porta un carbono sp^3 eventualmente funcionalizado) o aromático (el enlace abierto lo porta un carbono intracíclico de un núcleo aromático).
- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que Y es carbonilo.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que D responde a la fórmula $Si(R_1)(R_2)(R_3)$ (III), eligiéndose R_1 , R_2 y R_3 idénticos o diferentes de los arilos, los alquilos, alquiloilos, los halógenos.
- 30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que D responde a la fórmula $Si(R_1)(R_2)(R_3)$ (III), eligiéndose R_1 y R_2 idénticos o diferentes de los arilos, los alquilos, y eligiéndose R_3 de los arilos, los alquilos y también de los radicales alquiloilo.
- 35 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que Rf representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.
- 40 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que Rf se elige del trifluorometilo, el pentafluoroetilo, los heptafluoropropilos y los nonafluorobutilos.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que Rf es trifluorometilo.
- 45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que la base es una base débil y tal que el pKa del ácido asociado es como máximo igual a 7.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por el hecho de que la base es un trifluoroacetato de sodio o de potasio.
- 50 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 y 10, caracterizado por el hecho de que la razón molar entre la base expresada en equivalentes (numerador) y el derivado de fórmula (I) es al menos igual a 0,005.
- 55 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por el hecho de que la razón molar entre la base expresada en equivalentes (numerador) y el derivado de fórmula (I) expresado en moles es como máximo igual a 2.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por el hecho de que dicho disolvente comprende una concentración de ácido(s) de pKa superior a 20, como máximo igual a 1000 ppm en moles con respecto a los moles de disolvente(s).
- 60 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por el hecho de que la reacción se realiza en un disolvente aprótico polar cuyo número de donadores DN es al menos igual a 10.
- 65 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por el hecho de que la reacción se realiza en un disolvente aprótico polar cuya constante dieléctrica ϵ es al menos igual a 10.

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15 caracterizado por el hecho de que el disolvente orgánico es dimetilformamida.

5 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 16, caracterizado por el hecho de que la reacción se realiza a una temperatura tal que tiene lugar la reacción, simbolizada por la siguiente ecuación



10 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por el hecho de que la temperatura de la reacción es superior a 120°C.

19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado por el hecho de que la presión se elige de manera que es al menos igual a la presión atmosférica.

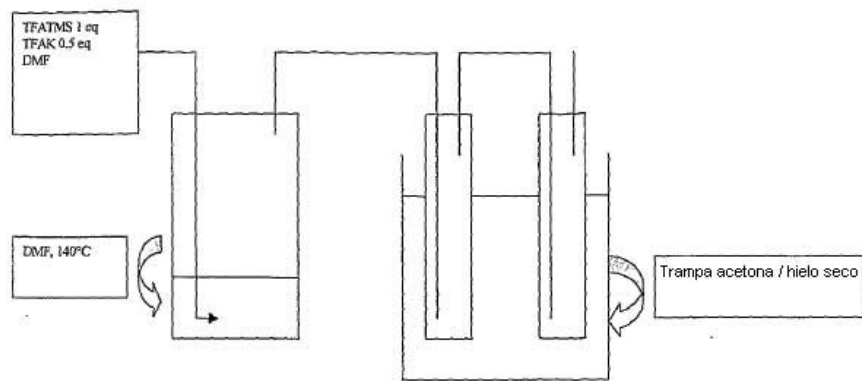


FIGURA 1