

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 763**

51 Int. Cl.:

C07F 5/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2013 PCT/US2013/069177**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2014 WO14085058**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2013 E 13802147 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2925766**

54 Título: **Procedimiento de producción de sales de tetrakis^{(F}aril)borato**

30 Prioridad:

27.11.2012 US 201261730203 P
08.03.2013 US 201361774877 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.01.2017

73 Titular/es:

ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)
451 Florida Street
Baton Rouge, LA 70801-1765, US

72 Inventor/es:

MATHUR, RAJEEV, S. y
STRICKLER, JAMIE, R.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 597 763 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

Procedimiento de producción de sales de tetrakis(^Faril)borato

Campo técnico

5 Esta invención se refiere a métodos para preparar sales de tetrakis(^Faril)borato por medio de reactivos de Grignard de ^Farilo.

Antecedentes

10 Algunos compuestos de polifluoroarilo de metales y metaloides se usan como activadores para catalizadores de polimerización. Los reactivos de Grignard de polifluoroarilo son útiles en la síntesis de sales de tetrakis(polifluoroaril)borato, a partir de las cuales se preparan compuestos de polifluoroarilo de metales y metaloides. Cuando se forman sales de tetrakis(polifluoroaril)borato a partir de un trihaluro de boro y un reactivo de Grignard de polifluoroarilo, habitualmente son necesarias temperaturas elevadas para completar la reacción (en el sentido de añadir cuatro grupos al boro). Sin embargo, operar a temperaturas elevadas provoca la degradación del reactivo de Grignard de polifluoroarilo, lo que aumenta la cantidad de reactivo de Grignard de polifluoroarilo consumido, aumentando de ese modo los costes de producción.

15 Sumario de la invención

20 Esta invención proporciona procedimientos de alto rendimiento, fáciles para formar sales de tetrakis(^Faril)borato de halomagnesio a partir de un trihaluro de boro y un reactivo de Grignard de ^Farilo en presencia de catalizadores de cobre. Los procedimientos de esta invención avanzan relativamente rápido a temperatura ambiental, proporcionando ventajas económicas. Las mejoras en costes son el resultado de una mejor utilización de Grignard, temperaturas inferiores, tiempos de ciclo reducidos, y al menos en algunos casos, no se necesita equipo de alta presión. Otra ventaja es que el cobre residual no parece interferir en procedimientos posteriores que utilizan los tetrakis(^Faril)boratos de halomagnesio producidos por esta invención.

25 Una realización de esta invención es un procedimiento para formar tetrakis(^Faril)boratos de halomagnesio. El procedimiento comprende juntar, en un medio orgánico líquido anhidro, al menos un trihaluro de boro; al menos un reactivo de Grignard de ^Farilo; y al menos un compuesto de cobre.

Estas y otras realizaciones y características de esta invención serán todavía más evidentes a partir de la descripción y reivindicaciones adjuntas siguientes.

Descripción detallada adicionalmente de la invención

30 A lo largo de todo este documento, debe entenderse que el término "grupo ^Farilo", cuando no se especifique, que significa, tal como se describió anteriormente, un grupo arilo que contiene flúor, que tiene al menos dos átomos de flúor, o al menos dos grupos perfluorohidrocarbilo, o al menos un átomo de flúor y al menos un grupo perfluorohidrocarbilo, directamente unidos a un anillo aromático. Se prefiere que al menos dos átomos de flúor o al menos dos grupos perfluorohidrocarbilo estén directamente unidos a un anillo aromático. Cada posición en el/los anillo(s) aromático(s) del grupo ^Farilo que no sea un átomo de flúor o un grupo perfluorohidrocarbilo está sustituida con un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, un grupo alcoxilo o un grupo sililo. El anillo aromático del grupo ^Farilo puede ser, pero no se limita a, benceno, naftaleno, antraceno, bifenilo, fenantreno o indeno. El benceno es un resto aromático preferido; el naftaleno es otro resto preferido. Los grupos perfluorohidrocarbilo incluyen perfluorocarbonos de alquilo y arilo; grupos perfluorohidrocarbilo adecuados son, por ejemplo, trifluorometilo, pentafluoroetilo, pentafluorofenilo y heptafluoronaftilo. Los grupos hidrocarbilo de los grupos arilo son preferiblemente grupos alquilo C₁ a C₁₈ o grupos aralquilo o arilo C₆ a C₂₀. Ejemplos de grupos hidrocarbilo adecuados son metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, ciclopentilo, metilciclohexilo, decilo, fenilo, tolilo, xililo, bencilo, naftilo y tetrahidronaftilo. Los grupos alcoxilo tienen preferiblemente restos alquilo C₁ a C₆. Algunos ejemplos de grupos sililo son metoxilo, etoxilo, isopropoxilo, metilciclopentoxilo y ciclohexoxilo. Los grupos sililo tienen preferiblemente grupos alquilo C₁ a C₁₈ o grupos aralquilo o arilo C₆ a C₂₀. Los grupos sililo adecuados incluyen trimetilsililo, trisopropilsililo, terc-butil(dimetil)sililo, tridecilsililo y trifenilsililo. Los ejemplos de grupos ^Farilo que pueden estar presentes en el resto borato en esta invención incluyen 3,5-bis(trifluorometil)fenilo, 2,4,6-tris(trifluorometil)-fenilo, 4-[tri(isopropil)silil]-tetrafluorofenilo, 4-[dimetil(terc-butil)silil]-tetrafluorafenilo, 4'-(metoxi)-octafluoro-1-bifenil-4-ilo, 2,3-bis(pentafluoroetil)-naftilo, 2-(isopropoxi)-hexafluoronaftilo, 9,10-bis(heptafluoropropil)-heptafluoroantrilo, 9,10-bis(p-tolil)-heptafluorofenantrilo y 1-(trifluorometil)-tetrafluoroindenilo.

50 Se prefiere que como máximo dos sustituyentes en el anillo del grupo ^Farilo sean hidrocarbilo, perfluorohidrocarbilo o alcoxilo, mientras el resto de los sustituyentes son átomos de flúor. Grupos ^Farilo preferidos son aquellos en los que todos los sustituyentes son átomos de flúor. Ejemplos de tales grupos son pentafluorofenilo, nonafluoro-1-bifenil-4-

ilo, nonafluoro-1-bifenil-3-ilo, 1-heptafluoronaftilo, 2-heptafluoronaftilo, 7-nonafluoroantrilo, 9-nonafluorofenantrilo y grupos análogos. Los grupos perfluoroarilo preferidos incluyen grupos pentafluorofenilo y heptafluoronaftilo.

El medio orgánico líquido es preferiblemente un medio que contiene éter. Este medio puede comprender uno o más éteres, y también puede contener, en diversos puntos, uno o más de otros tipos de componentes, tales como haluros de hidrocarbilo o hidrocarburos. Puede usarse cualquiera de una variedad de monoéteres o poliéteres, incluyendo dietil éter, diisopropil éter, dibutil éter, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, ciclohexil metil éter, diglima, triglima y tetraglima. Dietil éter es un medio orgánico líquido preferido en la práctica de esta invención.

En la práctica de esta invención, los trihaluros de boro incluyen trifluoruro de boro, tricloruro de boro, tribromuro de boro, triyoduro de boro, o cualquier trihaluro de boro mezclado con halógeno, así como formas complejadas con disolvente de estos compuestos. Un trihaluro de boro preferido en la práctica de esta invención es trifluoruro de boro y sus complejos con disolvente, tales como el complejo de trifluoruro de boro-eterato de dietilo.

El trihaluro de boro o su complejo con disolvente puede disolverse en un disolvente. Disolventes preferidos son éteres; un éter preferido es dietil éter. Debido a que el trihaluro de boro (ya sea complejo con disolvente y/o ya sea en disolución) se mezclará con un reactivo de Grignard de ^Farilo, el trihaluro de boro normalmente es anhidro, aunque pueden tolerarse trazas de humedad. Si el trihaluro de boro está demasiado húmedo o la zona de reacción contiene humedad, es necesario aumentar la cantidad de reactivo de Grignard de ^Farilo para mantener la razón deseada de reactivo de Grignard de ^Farilo con respecto a trihaluro de boro.

Tal como se usa a lo largo de todo este documento, el término "reactivo de Grignard de ^Farilo" se refiere a un compuesto de ^Farilo de halomagnesio, que contiene teóricamente un átomo de halógeno en forma de anión, un catión de magnesio y un grupo ^Farilo. El grupo ^Farilo y las preferencias para el mismo son tal como se describió anteriormente. En el reactivo de Grignard de ^Farilo, el átomo de halógeno del resto halomagnesio del reactivo de Grignard de ^Farilo puede ser un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo. Átomos de halógeno preferidos son cloro y bromo; más preferido es un átomo de bromo. Por tanto, los restos halomagnesio preferidos incluyen restos cloromagnesio y restos bromomagnesio.

Los reactivos de Grignard de ^Farilo pueden formarse por varias rutas. Una manera es mediante la reacción de metal magnesio y al menos un compuesto polihaloaromático en el que una posición en el/los anillo(s) aromático(s) está sustituida con un átomo de halógeno distinto de un átomo de flúor, y en el que cada una de las otras posiciones en el/los anillo(s) aromático(s) están sustituidas con un átomo de flúor, un grupo hidrocarbilo, un grupo alcoxilo o un grupo hidrocarbilo perfluorado, en un medio orgánico líquido anhidro.

Otra manera de formar los reactivos de Grignard de ^Farilo usados en los procedimientos de esta invención comprende juntar, en un medio orgánico líquido, un reactivo de Grignard de hidrocarbilo, y al menos un compuesto polihaloaromático en el que una posición en el/los anillo(s) aromático(s) está sustituida con un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno distinto de un átomo de flúor, y en el que cada una de las otras posiciones en el/los anillo(s) aromático(s) están sustituidas con un átomo de flúor, un grupo hidrocarbilo, un grupo alcoxilo o un grupo hidrocarbilo perfluorado tal como se describió anteriormente, incluyendo las preferencias para los mismos, en un medio orgánico líquido anhidro, para formar un reactivo de Grignard de ^Farilo. Cuando se forman reactivos de Grignard de ^Farilo mediante este método, la mezcla resultante se compone predominantemente de haluro de magnesio de ^Farilo (el reactivo de Grignard de ^Farilo), haluro de hidrocarbilo, compuesto polihaloaromático y medio orgánico líquido. Véase el documento U.S. 6.129.863 en relación con la preparación de reactivos de Grignard de ^Farilo mediante esta ruta. Un reactivo de Grignard de hidrocarbilo preferido es bromuro de isopropilmagnesio y un medio orgánico líquido preferido es un medio de reacción etéreo líquido.

Compuestos polihaloaromáticos adecuados son análogos de los grupos ^Farilo descritos anteriormente, con un átomo de halógeno distinto de un átomo de flúor en una posición en el anillo aromático. Se prefiere que como máximo dos sustituyentes en el anillo del compuesto polihaloaromático sean hidrocarbilo, perfluorohidrocarbilo o alcoxilo, mientras que el resto de los sustituyentes son átomos de flúor. Compuestos polihaloaromáticos preferidos son aquellos en los que todos los sustituyentes son átomos de flúor excepto por el átomo de halógeno distinto de un átomo de flúor en una posición en el anillo aromático. Ejemplos de tales compuestos son cloropentafluorobenceno, bromopentafluorobenceno, 4-clorononafluoro-1-bifenilo, 4-bromononafluoro-1-bifenilo, 3-clorononafluoro-1-bifenilo, 3-bromo-nonafluoro-1-bifenilo, 1-cloroheptafluoronaftileno, 1-bromoheptafluoronaftileno, 2-cloroheptafluoronaftileno, 2-bromoheptafluoronaftileno, 7-clorononafluoro-antraceno, 7-bromononafluoroantraceno, 9-clorononafluorofenantreno, 9-bromononafluorofenantreno y compuestos análogos. Los compuestos de polifluoroarilo preferidos incluyen cloropentafluorobenceno, bromopentafluorobenceno, cloroheptafluoronaftileno y bromoheptafluoronaftileno.

Los reactivos de Grignard de ^Farilo preferidos incluyen pentafluorofenil-cloromagnesio, pentafluorofenil-bromomagnesio, 1-nonafluorobifenil-4-il-cloromagnesio, 1-nonafluorobifenil-4-il-bromomagnesio, nonafluoro-2-bifenil-3-il-cloromagnesio, nonafluoro-1-bifenil-3-il-bromomagnesio, 1-heptafluoronaftil-bromomagnesio, 1-heptafluoronaftil-cloromagnesio, 2-heptafluoronaftil-bromomagnesio, 2-heptafluoronaftil-cloromagnesio, 7-nonafluoroantril-

cloromagnesio, 7-nonafluoroantril-bromomagnesio, 9-nonafluorofenantril-cloromagnesio, 9-nonafluorofenantril-bromomagnesio, 3,5-bis(trifluorometil)fenil-cloromagnesio, 2,4,6-tris(trifluorometil)-fenil-bromomagnesio, 4-[tri(isopropil)silil]-tetrafluorofenilo-cloromagnesio, 4-[dimetil(terc-butil)silil]-tetrafluorofenil-bromomagnesio, 4'-(metoxi)-octafluoro-1-bifenil-4-il-cloromagnesio, 2,3-bis(pentafluoroetil)-naftil-bromomagnesio, 2-(isopropoxi)-hexafluoronaftil-cloromagnesio, 9,10-bis(heptafluoropropil)-heptafluoroantril-bromomagnesio, 9,10-bis(p-tolil)-heptafluorofenantril-cloromagnesio y 1-(trifluorometil)-tetrafluoroindenil-bromomagnesio. Los reactivos de Grignard más preferidos incluyen 1-heptafluoronaftil-bromomagnesio, 1-heptafluoronaftil-cloromagnesio, 2-heptafluoronaftil-bromomagnesio, 2-heptafluoronaftil-cloromagnesio, pentafluorofenil-bromomagnesio y pentafluorofenil-cloromagnesio, especialmente 1-heptafluoronaftil-bromomagnesio, 2-heptafluoronaftil-bromomagnesio y pentafluorofenil-bromomagnesio, y más especialmente pentafluorofenil-bromomagnesio. Pueden usarse mezclas de reactivos de Grignard de ^Farilo y darán como resultado tetrakis(^Faril)boratos con mezclas de grupos ^Farilo.

El reactivo de Grignard de ^Farilo está habitualmente en un disolvente anhidro, preferiblemente el medio orgánico líquido para los procedimientos de esta invención, tal como se describió anteriormente.

Pueden usarse tanto compuestos de cobre (I) como de cobre (II) como catalizadores en los procedimientos de esta invención. Puede usarse cualquiera de un gran número de compuestos de cobre. La presencia de hidratos y/u otras especies que consumen reactivos de Grignard son aceptables en la práctica de esta invención debido a que la cantidad de compuesto de cobre es bastante pequeña en relación con la cantidad de reactivo de Grignard. Si se desea, pueden usarse mezclas de compuestos de cobre, incluyendo mezclas de compuestos de cobre (I) y cobre (II).

La cantidad de cobre en relación con el reactivo de Grignard es una cantidad catalítica. Una cantidad catalítica normalmente es 0,001 mmol o más de cobre, preferiblemente 0,005 mmol o más de cobre, por mol de reactivo de Grignard. A menudo, se emplea en el intervalo de 0,001 mmol a 40 mmol de cobre, preferiblemente en el intervalo de 0,005 mmol a 40 mmol de cobre, por mol de reactivo de Grignard. Pueden usarse cantidades de cobre más grandes, pero no aumentan adicionalmente los efectos beneficiosos proporcionados por esta invención. Más preferiblemente, se emplea de 0,01 mmol a 20 mmol de cobre, todavía más preferiblemente de 0,1 mmol a 15 mmol de cobre, por mol de reactivo de Grignard.

Cuando no se forma un reactivo de Grignard antes de la combinación con los otros componentes en el procedimiento (los procedimientos en los que se añade el compuesto polihaloaromático posteriormente), la cantidad de cobre en relación con el compuesto polihaloaromático es una cantidad catalítica; las cantidades de cobre con respecto al compuesto polihaloaromático y preferencias para las mismas, son las mismas que las descritas para las cantidades relativas de cobre con respecto al reactivo de Grignard. Tal como se describe con respecto al reactivo de Grignard, pueden usarse cantidades de cobre más grandes, pero no aumentan adicionalmente los efectos beneficiosos proporcionados por esta invención.

Los compuestos de cobre (I) adecuados en la práctica de esta invención incluyen, pero no se limitan a, cloruro de cobre (I), bromuro de cobre (I), yoduro de cobre (I), cianuro de cobre (I), tiocianato de cobre (I), óxido de cobre (I), sulfuro de cobre (I), seleniuro de cobre (I), telururo de cobre (I), acetato de cobre (I), 3-metilsalicilato de cobre (I), tiofenolato de cobre (I), bromotris(trifenilfosfina)cobre (I), nitrato de bis(trifenilfosfina)cobre (I), tetrahidruroborato de bis(trifenilfosfina)cobre (I), complejo de trifluorometanosulfonato de cobre (I)-benceno o tolueno, complejo de cloruro de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano)cobre (I) (también denominado complejo de DABCO®-cloruro de cobre (I)), bromo(1,10-fenantrolina)(trifenilfosfina)cobre (I), complejo bromuro de cobre (I)-sulfuro de dimetilo, complejo de yoduro de cobre (I)-sulfuro de dimetilo, complejo de yoduro de cobre (I)-trimetilfosfito, yodo(trietilfosfito)cobre (I), nitrato de bis(trifenilfosfina)cobre (I), tetrafluoroborato de tetrakis(acetonitrilo)cobre (I), hexafluorofosfato de tetrakis(acetonitrilo)cobre (I), trifluorometanosulfonato de tetrakis(acetonitrilo)cobre (I), trifluorometanosulfonato de tetrakis(piridina)cobre (I), yoduro de bis[(yoduro de tetrabutilamonio)cobre (I)], mesitilcobre (I), ciclopentadienil(trietilfosfina)cobre (I), (etilciclopentadienil)(trifenilfosfina)cobre (I), tiofen-2-carboxilato de cobre (I), y similares.

Compuestos de cobre (I) preferidos son haluros de cobre (I) y complejos de los mismos, incluyendo cloruro de cobre (I), bromuro de cobre (I), yoduro de cobre (I), bromotris(trifenilfosfina)cobre (I), complejo de cloruro de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano)cobre (I), bromo(1,10-fenantrolina)(trifenilfosfina)cobre (I), complejo de bromuro de cobre (I)-sulfuro de dimetilo, complejo de yoduro de cobre (I)-sulfuro de dimetilo, complejo de yoduro de cobre (I)-trimetilfosfito, yodo(trietilfosfito)cobre (I), y yoduro de bis[(yoduro de tetrabutilamonio)cobre (I)]. Los compuestos de cobre (I) más preferidos incluyen cloruro de cobre (I), bromuro de cobre (I) y bromotris(trifenilfosfina)cobre (I).

Los compuestos de cobre (II) adecuados en la práctica de esta invención incluyen, pero no se limitan a, cloruro de cobre (II), bromuro de cobre (II), yoduro de cobre (II), carbonato de cobre (II), nitrato de cobre (II), hidróxido de cobre (II), óxido de cobre (II), sulfuro de cobre (II), seleniuro de cobre (II), sulfato de cobre (II), fosfato de cobre (II), tetrafluoroborato de cobre (II), trifluorometanosulfonato de cobre (II), acetato de cobre (II), trifluoroacetato de cobre (II), formiato de cobre (II), oxalato de cobre (II), tartrato de cobre (II), 2-etilhexanoato de cobre (II), isobutirato de cobre (II), 3,5-diisopropilsalicilato de cobre (II), acrilato de cobre (II), metacrilato de cobre (II), acetilacetato de

cobre (II), hexafluoroacetilacetato de cobre (II), terc-butilacetoacetato de cobre (II), etilacetoacetato de cobre (II), bis(acetilacetato)cobre (II), bis(t-butilacetoacetato)cobre (II), cloruro de amonio-cobre (II), tetraclorocuprato (II) de amonio, hidróxido de bis(etilendiamina)cobre (II), sulfato de tetraamina-cobre (II), sulfato amonio-cobre (II), y similares.

- 5 Compuestos de cobre (II) preferidos son haluros de cobre (II) y complejos de los mismos, incluyendo cloruro de cobre (II), bromuro de cobre (II), yoduro de cobre (II), cloruro de amonio-cobre (II), y tetraclorocuprato (II) de amonio. Los compuestos de cobre (II) más preferidos incluyen cloruro de cobre (II) y bromuro de cobre (II).

10 En los procedimientos de esta invención, al menos un trihaluro de boro, al menos un reactivo de Grignard de F_{arilo} y al menos un compuesto de cobre se juntan en un medio orgánico líquido anhidro. En el procedimiento, el trihaluro de boro y el reactivo de Grignard de F_{arilo} están en proporciones tales que se produce una sal de un anión de tetrakis(F_{arilo})borato.

15 Una característica de esta invención es la formación de aniones de tetrakis(F_{arilo})borato, habitualmente sin coformación de cantidades detectables de tris(F_{arilo})boranos. Razones molares de reactivo de Grignard de F_{arilo} con respecto a trihaluro de boro de 3,8:1 o menos producen cantidades más grandes del correspondiente di(F_{arilo})haloborano, un producto secundario. Razones molares preferidas de reactivo de Grignard con respecto a trihaluro de boro están en el intervalo de 3,9:1 a 4,5:1, más preferiblemente de 4,0:1 a 4,1:1. Cuando no se forma un reactivo de Grignard antes de la combinación con los otros componentes en el procedimiento (los procedimientos en los que se añade el compuesto polihaloaromático posteriormente), la cantidad de compuesto polihaloaromático en relación con trihaluro de boro y preferencias para la misma son las mismas que las descritas para las cantidades relativas de reactivo de Grignard con respecto a trihaluro de boro.

25 El orden en el que los componentes se juntan no afecta al resultado del procedimiento. Por ejemplo, todos los componentes pueden juntarse simultáneamente; el trihaluro de boro y el reactivo de Grignard de F_{arilo} pueden mezclarse y luego la mezcla puede ponerse en contacto con el compuesto de cobre; el compuesto de cobre puede mezclarse con el trihaluro de boro y luego esta mezcla puede ponerse en contacto con el reactivo de Grignard de F_{arilo} ; o el compuesto de cobre puede mezclarse con el reactivo de Grignard de F_{arilo} y luego esta mezcla puede ponerse en contacto con el trihaluro de boro. Un modo preferido de realización de los procedimientos de esta invención es mezclar el compuesto de cobre con el reactivo de Grignard de F_{arilo} en el medio orgánico líquido anhidro y luego poner en contacto esta mezcla con el trihaluro de boro.

30 Otro modo de realización de los procedimientos de esta invención es mezclar el compuesto de cobre y metal magnesio (en el medio orgánico líquido anhidro), esta mezcla puede ponerse en contacto con el trihaluro de boro, y la mezcla resultante puede ponerse en contacto con el compuesto polihaloaromático; alternatively el trihaluro de boro y el compuesto polihaloaromático pueden mezclarse cuando se ponen en contacto con la mezcla formada a partir del compuesto de cobre y metal magnesio en el medio orgánico líquido anhidro. Todavía otro modo de realización de los procedimientos de esta invención es mezclar el trihaluro de boro y el compuesto de cobre, esta mezcla puede ponerse en contacto con metal magnesio, y la mezcla resultante puede ponerse en contacto con el compuesto polihaloaromático. En estos procedimientos en los que el compuesto polihaloaromático se pone en contacto con la mezcla posteriormente, la concentración del reactivo de Grignard de F_{arilo} sensible térmicamente se mantiene baja, lo que permite que la reacción avance a temperaturas inferiores y sin la necesidad de equipo de alta presión.

40 Las temperaturas para realizar los procedimientos de esta invención pueden oscilar entre -20°C y 60°C; es preferible un intervalo de desde 15°C hasta 35°C. General y preferiblemente, el procedimiento se realiza a temperaturas ambientales (de 18°C a 25°C). Se prefieren temperaturas ambientales porque el rendimiento del tetrakis(F_{arilo})borato de halomagnesio es habitualmente mucho más alto cuando la mezcla se calienta. Durante el transcurso de la reacción, puede producirse algo de calor, elevándose la temperatura de la mezcla de reacción. La mezcla puede calentarse, aunque tal como se indica, se observan rendimientos disminuidos para procedimientos a temperaturas elevadas.

El tiempo de contacto para los componentes del procedimiento está normalmente en el intervalo de aproximadamente diez minutos a aproximadamente cinco horas. Preferiblemente, el tiempo de contacto es de quince minutos a tres horas. Se prefiere más un tiempo de contacto en el intervalo de 30 minutos a dos horas.

50 La mezcla de producto se compone normalmente de un medio orgánico líquido, sales de magnesio, compuestos de cobre y al menos un tetrakis(F_{arilo})borato de halomagnesio. El medio orgánico líquido es tal como se describió anteriormente para los procedimientos de esta invención, incluyendo las preferencias correspondientes. Las sales de magnesio incluyen al menos bromuro, fluoruro y sales mixtas.

55 Los tetrakis(F_{arilo})boratos de halomagnesio producidos en los procedimientos de esta invención tienen un anión tetrakis(F_{arilo})borato compuesto por un átomo de boro y cuatro grupos F_{arilo} , grupos F_{arilo} que son tal como se

describió anteriormente. En el resto halomagnesio del tetrakis(^Faril)borato de halomagnesio, el átomo de halógeno puede ser un átomo de cloro, átomo de bromo o átomo de yodo, y está determinado por los átomos de halógeno presentes en la mezcla de reacción, que incluyen al menos los átomos de halógeno del reactivo de Grignard de ^Farilo.

- 5 Cuando se emplea un reactivo de Grignard preferido en el procedimiento, los correspondientes tetrakis(^Faril)boratos de halomagnesio son tetrakis(pentafluorofenil)borato de cloromagnesio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de bromomagnesio, tetrakis(nonafluoro-1-bifenil-4-il)borato de cloromagnesio, tetrakis(nonafluoro-1-bifenil-4-il)borato de bromomagnesio, tetrakis(nonafluoro-1-bifenil-3-il)borato de cloromagnesio, tetrakis(nonafluoro-1-bifenil-3-il)borato de bromomagnesio, tetrakis(1-heptafluoronaftil)borato de bromomagnesio, tetrakis(1-heptafluoronaftil)borato de cloromagnesio, tetrakis(2-heptafluoronaftil)borato de bromomagnesio, tetrakis(2-heptafluoronaftil)borato de cloromagnesio, tetrakis(7-nonafluoroantril)borato de bromomagnesio, tetrakis(7-nonafluoroantril)borato de cloromagnesio, tetrakis(9-nonafluorofenantril)borato de bromomagnesio o tetrakis(9-nonafluorofenantril)borato de cloromagnesio. Para procedimientos más preferidos, la mezcla de productos contiene los correspondientes tetrakis(^Faril)boratos de halomagnesio, que son tetrakis(1-heptafluoronaftil)borato de bromomagnesio, tetrakis(1-heptafluoronaftil)borato de cloromagnesio, tetrakis(2-heptafluoronaftil)borato de bromomagnesio, tetrakis(2-heptafluoronaftil)borato de cloromagnesio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de bromomagnesio, especialmente tetrakis(1-heptafluoronaftil)borato de bromomagnesio, tetrakis(2-heptafluoronaftil)borato de bromomagnesio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de cloromagnesio y tetrakis(pentafluorofenil)borato de bromomagnesio.
- 10 Otros posibles constituyentes de la mezcla de productos puede incluir uno o más hidrocarburos, polifluorohidrocarburos, halopolifluorocarbonos y/o reactivo de Grignard de ^Farilo sin reaccionar. Cuando el reactivo de Grignard de ^Farilo se forma a partir de un reactivo de Grignard de hidrocarbilo y un compuesto polihaloaromático, pueden estar presentes uno o más haluros de hidrocarbilo y/o di(^Faril)haloboranos en la mezcla de productos. Por ejemplo, cuando el reactivo de Grignard de ^Farilo es pentafluorofenil-bromomagnesio, y se preparó a partir de bromuro de isopropilmagnesio y bromopentafluorobenceno, el bromuro de isopropilo es un haluro de hidrocarbilo que puede estar presente; el pentafluorobenceno es un polifluorohidrocarburo que puede estar presente; y el bromopentafluorobenceno es un halopolifluorocarbono que puede estar presente. Cuando se emplean en el procedimiento trifluoruro de boro o un complejo con disolvente del mismo y un reactivo de Grignard de ^Farilo preferido, los respectivos productos secundarios de di(^Faril)haloborano correspondientes son di(pentafluorofenil)fluoroborano, di(nonafluoro-1-bifenil-4-il)fluoroborano, di(nonafluoro-1-bifenil-3-il)fluoroborano, di(1-heptafluoronaftil)fluoroborano, di(2-heptafluoronaftil)fluoroborano, di(7-nonafluoroantril)fluoroborano o di(9-nonafluorofenantril)fluoroborano. En procedimientos más preferidos, la mezcla de productos contiene di(1-heptafluoronaftil)fluoroborano, di(2-heptafluoronaftil)fluoroborano o di(pentafluorofenil)fluoroborano como producto secundario de di(^Faril)haloborano.
- 20 Las composiciones de esta invención incluyen tetrakis(1-heptafluoronaftil)boratos de halomagnesio o tetrakis(2-heptafluoronaftil)boratos de halomagnesio, más particularmente tetrakis(1-heptafluoronaftil)borato de cloromagnesio o tetrakis(1-heptafluoronaftil)borato de bromomagnesio, tetrakis(2-heptafluoronaftil)borato de cloromagnesio o tetrakis(2-heptafluoronaftil)borato de bromomagnesio. Las composiciones preferidas incluyen tetrakis(2-heptafluoronaftil)borato de bromomagnesio.
- 25 Pueden formarse sales de metal alcalino del tetrakis(^Faril)borato haciendo reaccionar un tetrakis(^Faril)borato de halomagnesio con, por ejemplo un fluoruro de metal alcalino o un carbonato o bicarbonato de metal alcalino; véanse en este sentido los documentos U.S. 6.162.950 y U.S. 6.831.200. A partir de los tetrakis(^Faril)boratos de metal alcalino, puede prepararse una variedad de otras sales, tales como una sal de amonio prótica, una sal de onio o una sal de triarilmetilo. Cuando el catión orgánico es un catión de onio, la sal de tetrakis(^Faril)borato es útil como iniciador en la reticulación de poliorganosiloxanos.
- 30 Las composiciones de esta invención incluyen tetrakis(1-heptafluoronaftil)boratos de halomagnesio o tetrakis(2-heptafluoronaftil)boratos de halomagnesio, más particularmente tetrakis(1-heptafluoronaftil)borato de cloromagnesio o tetrakis(1-heptafluoronaftil)borato de bromomagnesio, tetrakis(2-heptafluoronaftil)borato de cloromagnesio o tetrakis(2-heptafluoronaftil)borato de bromomagnesio. Las composiciones preferidas incluyen tetrakis(2-heptafluoronaftil)borato de bromomagnesio.
- 35 Pueden formarse sales de metal alcalino del tetrakis(^Faril)borato haciendo reaccionar un tetrakis(^Faril)borato de halomagnesio con, por ejemplo un fluoruro de metal alcalino o un carbonato o bicarbonato de metal alcalino; véanse en este sentido los documentos U.S. 6.162.950 y U.S. 6.831.200. A partir de los tetrakis(^Faril)boratos de metal alcalino, puede prepararse una variedad de otras sales, tales como una sal de amonio prótica, una sal de onio o una sal de triarilmetilo. Cuando el catión orgánico es un catión de onio, la sal de tetrakis(^Faril)borato es útil como iniciador en la reticulación de poliorganosiloxanos.
- 40 Una nota de precaución con respecto a las sales de metal alcalino de los tetrakis(^Faril)boratos: cuando se secan, los tetrakis(^Faril)boratos de metal alcalino son tanto sensibles térmicamente como sensibles a los choques. Un modo de mitigar estas sensibilidades se describe en el documento U.S. 6.831.200.
- 45 Puede producirse una gran variedad de sales de metal del anión tetrakis(^Faril)borato, o bien directamente a partir del tetrakis(^Faril)borato de halomagnesio o bien por medio de di[tetrakis(^Faril)borato] de magnesio, tal como se describe en el documento U.S. 6.169.208. El catión de la sal de metal puede ser un catión de metal alcalino, un catión alcalinotérreo distinto de magnesio, o un catión de metal de transición (véanse los documentos U.S. 6.169.208 y U.S. 6.831.200). Estas otras sales del tetrakis(^Faril)borato pueden hacerse reaccionar entonces para formar una sal de amonio prótica, una sal de onio o una sal de triarilmetilo.
- 50 Los siguientes ejemplos se presentan para fines de ilustración, y no pretenden imponer limitaciones sobre el alcance de esta invención.
- 55 Los siguientes ejemplos se presentan para fines de ilustración, y no pretenden imponer limitaciones sobre el alcance de esta invención.

A menos que se indique lo contrario, todos los procedimientos en los ejemplos se realizaron en condiciones

ambientales (presión atmosférica y temperaturas de aproximadamente 18-25°C) en una caja seca con una atmósfera de nitrógeno usando disolventes anhidros.

EJEMPLO 1 - COMPARATIVO

5 A una disolución de bromuro de isopropilmagnesio en dietil éter (aproximadamente al 20% en peso, 26,1 g) se le añadieron 8,2 g de bromopentafluorobenceno con agitación. Se tomaron muestras de la mezcla tras aproximadamente 4 horas tras haberse añadido todo el bromopentafluorobenceno; un espectro de ^{19}F -RMN de esta disolución mostró que el 99,4% del bromopentafluorobenceno se había convertido en bromuro de pentafluorofenilmagnesio. Se añadieron gota a gota a la mezcla con agitación aproximadamente 1,1 g de eterato de trifluoruro de boro; la reacción era exotérmica. Se permitió que la mezcla resultante se agitara durante 2 horas a 10 temperatura ambiente, tras lo cual se retiró una pequeña cantidad de la mezcla (aproximadamente 1 ml) y se apartó para el análisis de RMN. Tras otras 1,5 horas, se analizó esta pequeña cantidad de la mezcla mediante espectroscopía de ^{19}F -RMN, y se encontró que contenía una gran cantidad de tris(pentafluorofenil)borano y bromuro de pentafluorofenilmagnesio sin reaccionar; se detectó poco tetrakis(pentafluorofenil)borato.

EJEMPLO 2

15 Se añadieron aproximadamente 0,05 g de bromuro de cobre (I) con agitación al volumen de la mezcla preparada en el ejemplo 1. Tras agitar durante 1,5 horas, se tomaron muestras del volumen de la mezcla para la espectroscopía de RMN. La espectroscopía de RMN de flúor mostró que la mezcla tratada con bromuro de cobre contenía sólo tetrakis(pentafluorofenil)borato; no se observó tris(pentafluorofenil)borano.

EJEMPLO 3

20 Se trató una disolución de bromuro de pentafluorofenilmagnesio (19,2 g) en dietil éter (74,3 g) preparada a partir de bromuro de isopropilmagnesio y bromopentafluorobenceno, y que contenía bromuro de cobre (I) (0,037 g), con eterato de trifluoruro de boro (2,45 g) gota a gota con agitación a lo largo de aproximadamente 5 minutos. Tras otros 30 minutos, un espectro de RMN de flúor sobre una muestra de esta disolución mostró sólo tetrakis(pentafluorofenil)borato; no se observó tris(pentafluorofenil)borano.

25 EJEMPLO 4 - COMPARATIVO

Se preparó una disolución en éter de bromuro de pentafluorofenilmagnesio que pesaba 103,5 g añadiendo bromopentafluorobenceno (23,2 g) a una cantidad equimolar de bromuro de isopropilmagnesio en éter. Se trató esta mezcla con 3,3 g de eterato de trifluoruro de boro. Tras 4 horas, un espectro de RMN de flúor de esta disolución mostró bromuro de pentafluorofenilmagnesio y tris(pentafluorofenil)borano sin reaccionar, con muy poco 30 tetrakis(pentafluorofenil)borato.

La disolución preparada en este ejemplo sirvió como disolución madre para los experimentos en los ejemplos 5-8.

EJEMPLO 5

Se puso cloruro de cobre (I) (0,028 g) en un vial de 20 ml. Se añadió al vial una parte de la disolución madre preparada en el ejemplo 4 (10,2 g), y se agitó el vial durante 5-10 minutos para mezclar el contenido del vial. Un 35 espectro de RMN de flúor registrado menos de 45 minutos tras el mezclado con cloruro de cobre mostró la conversión completa en tetrakis(pentafluorofenil)borato, sin tris(pentafluorofenil)borano restante.

EJEMPLO 6

Se puso bromuro de cobre (II) (0,012 g) en un vial de 20 ml. Se añadió al vial una parte de la disolución madre preparada en el ejemplo 4 (6,6 g), y se agitó el vial durante 5-10 minutos para mezclar el contenido del vial. Un 40 espectro de RMN de flúor registrado menos de 45 minutos tras finalizar el mezclado con bromuro de cobre mostró la conversión completa en tetrakis(pentafluorofenil) borato, sin tris(pentafluorofenil)borano presente.

EJEMPLO 7

Se puso bromuro de cobre (I)-tris(trifenilfosfina) (0,037 g) en un vial de 20 ml. Se añadió al vial una parte de la disolución madre preparada en el ejemplo 4 (6,7 g), y se agitó el vial durante 5-10 minutos para mezclar el contenido 45 del vial. Un espectro de RMN de flúor registrado menos de 45 minutos tras finalizar el mezclado con bromuro de cobre (I)-tris(trifenilfosfina) mostró la conversión completa en tetrakis(pentafluorofenil)borato, sin tris(pentafluorofenil)borano restante.

EJEMPLO 8

Se puso cloruro de cobre (II) (0,016 g) en un vial de 20 ml. Se añadió al vial una parte de la disolución madre preparada en el ejemplo 4 (7,7 g), y se agitó el vial durante 5-10 minutos para mezclar el contenido del vial. Un espectro de RMN de flúor registrado menos de 45 minutos tras finalizar el mezclado con cloruro de cobre mostró la conversión completa en tetrakis(pentafluorofenil)borato, sin tris(pentafluorofenil)borano evidente.

EJEMPLO 9

Se puso metal magnesio (5,29 g) en aproximadamente 200 g de dietil éter. Mientras se agitaba, se añadieron gota a gota 42,1 g de bromopentafluorobenceno al Mg^0 mientras se mantenía un reflujo de éter. Se agitó la mezcla durante otras 1,5 horas tras la adición de bromopentafluorobenceno mientras se seguía manteniendo un reflujo de éter, para completar la formación de pentafluorofenil-bromomagnesio. No se observó ningún pico de bromopentafluorobenceno en un espectro de RMN de flúor de una muestra de esta mezcla.

Entonces se trató la mezcla, mientras se agitaba, con 0,91 g de bromuro de cobre (I), y se agitó durante 45 minutos tras la adición de bromuro de cobre. Entonces se enfrió la mezcla hasta $-7^{\circ}C$, y se añadieron 7,93 g de eterato de trifluoruro de boro con agitación mientras se mantenía la temperatura de la disolución por debajo de $3^{\circ}C$. Se calentó la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se tomaron muestras tras 3,5 horas. Un espectro de RMN de flúor de la muestra mostró la presencia de especies de di(pentafluorofenil)fluoroborano y tetrakis(pentafluorofenil)borato; no era evidente tris(pentafluorofenil)borano.

EJEMPLO 10 -COMPARATIVO

Se preparó una disolución de 2-heptafluoronaftil-bromomagnesio en dietil éter añadiendo 29,9 g de 2-bromoheptafluoronaftaleno en porciones sólidas a lo largo de 30 minutos a 71,7 g de una disolución de bromuro de isopropilmagnesio a aproximadamente el 18,8% en peso en dietil éter. La reacción era exotérmica. La espectroscopía de RMN de flúor indicó que la reacción se había completado a aproximadamente el 96%. Se añadieron 2,2 g adicionales de disolución de bromuro de isopropilmagnesio para que la reacción se completara adicionalmente. Se trató la mezcla con 3,16 g de eterato de trifluoruro de boro gota a gota a lo largo de 10 minutos; la reacción era exotérmica. Se permitió que la mezcla se enfriara hasta temperatura ambiente y se agitó durante la noche, luego se tomaron muestras para el análisis de RMN. Un espectro de RMN de flúor mostró la presencia de 2-heptafluoronaftil-bromomagnesio. No se observó tetrakis(2-heptafluoronaftil)borato.

EJEMPLO 11

Se trató la disolución del ejemplo 10 mientras se agitaba con 0,076 g de bromuro de cobre (I). Tras 30 minutos de agitación adicionales, se tomó una muestra para el análisis de RMN. Un espectro de RMN de flúor no mostró picos de 2-heptafluoronaftil-bromomagnesio, pero mostró tetrakis(2-heptafluoronaftil)borato.

EJEMPLO 12

Se añadieron metal magnesio (1,65 g) y dietil éter (84,5 g) a un matraz y se agitaron durante 3,5 horas, y entonces se añadió bromuro de cobre (I) (0,055 g). Se agitó la mezcla durante 15 minutos adicionales. A continuación, se añadió gota a gota eterato de trifluoruro de boro (1,93 g) a lo largo de aproximadamente 2 minutos, y se agitó la mezcla resultante durante 25 minutos adicionales.

Entonces, mientras se agitaba, se añadieron gota a gota 13,4 g de bromopentafluorobenceno a lo largo de 40 minutos para sostener una exoterma a la temperatura de reflujo del disolvente ($34-36^{\circ}C$). Una vez completada la adición, se permitió que la mezcla se enfriara hasta temperatura ambiente ($\sim 22^{\circ}C$) a lo largo de 1 hora. Se filtró una alícuota para el análisis. Un espectro de RMN de flúor mostró una razón de grupos pentafluorofenilo de tetrakis(pentafluorofenil)borato con respecto a bromuro de pentafluorofenilmagnesio sin reaccionar de aproximadamente 52:1. No se observó tris(pentafluorofenil)borano, aunque estaba presente algo de etóxido de bis(pentafluorofenil)boro (al 9-10% en moles en relación con tetrakis(pentafluorofenil)borato). A lo largo del tiempo, este etóxido reaccionó a temperatura ambiente con el bromuro de pentafluorofenilmagnesio restante para formar tetrakis(pentafluorofenil)borato adicional. Al final, no se observó bromuro de pentafluorofenilmagnesio en la mezcla de reacción.

EJEMPLO 13 - COMPARATIVO

Se suspendió metal magnesio (2,7 g) en dietil éter (70 g), y se añadió eterato de trifluoruro de boro (3,26 g). Se trató la mezcla de agitación con bromopentafluorobenceno (25,0 g) a lo largo de 30 minutos mientras se mantenía la temperatura alrededor de $25^{\circ}C$. Se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas adicionales, y se tomaron muestras del líquido sobrenadante para el análisis. El análisis de RMN de flúor mostró poco, si había algo, de especies de

tetrakis(pentafluorofenil)borato, y mostró tris(pentafluorofenil)borano, etóxido de bis(pentafluorofenil)boro y bromuro de pentafluorofenilmagnesio sin reaccionar.

Se transfirió la mezcla a una botella Fischer Porter, y se calentó a 60°C durante la noche. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se filtró la mezcla, y se tomó una muestra de la disolución para el análisis. El análisis de RMN de flúor mostró una razón de grupos pentafluorofenilo de tetrakis(pentafluorofenil)borato con respecto a tris(pentafluorofenil)borano con respecto a bromuro de pentafluorofenilmagnesio sin reaccionar de aproximadamente 4,9:1,7:1, lo que significa que todavía estaba presente una gran cantidad de bromuro de pentafluorofenilmagnesio y tris(pentafluorofenil)borano, incluso tras calentamiento prolongado.

Con respecto a los ejemplos 2-3, 5-9, 11 y 12, se obtuvo el producto tetrakis(^Faril)borato, pero no se observó tris(^Faril)borano. En los ejemplos 2-3, 5-8 y 11, el compuesto de cobre no catalizó una reacción de acoplamiento de las especies de perfluoroaril-bromomagnesio con el subproducto bromuro de isopropilo todavía presente en la disolución. La conversión en tetrakis(perfluoroaril)borato de bromomagnesio se completó en aproximadamente 2 horas o menos en los ejemplos 2-3, 5-8 y 11.

Más generalmente, estos ejemplos muestran la eficacia de usar compuestos de cobre como catalizadores para la reacción de ^Faril-halomagnesio, particularmente perfluoroaril-bromomagnesio, con trifluoruro de boro a presión y temperatura ambientales (18-25°C), o temperaturas inferiores, en disolvente dietil éter para formar tetrakis(^Faril)boratos de halomagnesio, particularmente tetrakis(perfluoroaril)boratos de bromomagnesio. Los ejemplos anteriores muestran que las reacciones catalizadas por cobre se completan en aproximadamente 2 horas o menos. En comparación, las reacciones no catalizadas no producen cantidades apreciables de tetrakis(^Faril)borato de bromomagnesio a temperaturas ambientales. Normalmente, la reacción no catalizada requiere varias horas a temperaturas elevadas (normalmente 35°C o superior). Véase en este sentido el documento U.S. 6.129.863. Por tanto, los procedimientos catalizados por cobre de esta invención pueden producir tetrakis(^Faril)boratos con altos rendimientos a temperaturas y tiempos de reacción reducidos en comparación con procedimientos no catalizados, realizando de ese modo ahorros de costes significativos.

Las realizaciones adicionales de esta invención incluyen:

A) Un procedimiento que comprende juntar, en un medio orgánico líquido anhidro,

al menos un trihaluro de boro;

al menos un reactivo de Grignard de ^Farilo; y

al menos un compuesto de cobre,

para formar un tetrakis(^Faril)borato de halomagnesio.

B) Un procedimiento que comprende juntar, en un medio orgánico líquido anhidro,

al menos un trihaluro de boro;

al menos un compuesto de cobre;

metal magnesio; y

al menos un compuesto polihaloaromático, para formar un tetrakis(^Faril)borato de halomagnesio.

C) Un procedimiento como en B) en el que o bien

i) al menos un trihaluro de boro, metal magnesio y al menos un compuesto de cobre se juntan para formar una mezcla, y

ii) al menos una parte de la mezcla formada en i) y al menos un compuesto polihaloaromático se juntan;

o bien

a) al menos un compuesto de cobre y metal magnesio se juntan para formar una mezcla, y

b) al menos una parte de la mezcla formada en a) y una mezcla de al menos un trihaluro de boro y al menos un compuesto polihaloaromático se juntan.

D) Un procedimiento como en A) en el que cuando se usa un reactivo de Grignard de F_{arilo} , el compuesto de cobre está en una cantidad que proporciona 0,001 mmol o más de cobre por mol de reactivo de Grignard de F_{arilo} ;

5 el reactivo de Grignard de F_{arilo} es pentafluorofenil-cloromagnesio, pentafluorofenil-bromomagnesio, heptafluoronaftil-cloromagnesio o heptafluoronaftil-bromomagnesio; y/o

el reactivo de Grignard de F_{arilo} y el trihaluro de boro están en cantidades que proporcionan una razón molar de 3,9:1 a 4,5:1.

10 E) Un procedimiento como en cualquiera de A)-D) en el que el compuesto de cobre es un haluro de cobre (I) y/o un haluro de cobre (II).

F) Un procedimiento como en cualquiera de A)-D) en el que el compuesto de cobre se selecciona de cloruro de cobre (I), bromuro de cobre (I), bromotris(trifenilfosfina)cobre (I), cloruro de cobre (II), bromuro de cobre (II), o mezclas de dos cualesquiera o más de los anteriores.

15 G) Un procedimiento como en A) o D) en el que el compuesto de cobre está en una cantidad que proporciona de 0,001 mmol a 40 mmol de cobre por mol de reactivo de Grignard de F_{arilo} .

H) Un procedimiento como en cualquiera de B) o C) en el que

el compuesto polihaloaromático es cloropentafluorobenceno, bromopentafluorobenceno, cloroheptafluoronaftileno o bromoheptafluoronaftileno;

20 el compuesto de cobre está en una cantidad que proporciona 0,001 mmol o más de cobre por mol de compuesto polihaloaromático; y/o

el compuesto polihaloaromático y el trihaluro de boro están en cantidades que proporcionan una razón molar de 3,9:1 a 4,5:1.

I) Un procedimiento como en H) en el que el compuesto de cobre está en una cantidad que proporciona de 0,001 mmol a 40 mmol de cobre por mol de compuesto polihaloaromático.

25 J) Un procedimiento como en cualquiera de A)-I) en el que el medio orgánico líquido es un medio que contiene éter, y/o en el que el trihaluro de boro es trifluoruro de boro o un complejo de trifluoruro de boro-disolvente.

K) Un procedimiento como en J) en el que el medio que contiene éter contiene dietil éter.

L) Un procedimiento como en cualquiera de A), B), C), D) o J) en el que el trihaluro de boro es complejo de trifluoruro de boro-eterato de dietilo.

30 M) Un procedimiento como en cualquiera de A)-L) en el que el procedimiento se realiza a una temperatura en el intervalo de -20°C a 60°C.

N) Una mezcla de productos que comprende un medio orgánico líquido, sales de magnesio, compuestos de cobre y al menos un tetrakis(F_{aril})borato de halomagnesio.

35 O) Una mezcla de productos como en N) en la que el tetrakis(F_{aril})borato de halomagnesio es tetrakis(pentafluorofenil)borato de cloromagnesio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de bromomagnesio, cloromagnesio, tetrakis(heptafluoronaftil)-borato o tetrakis(heptafluoronaftil)borato de bromomagnesio.

P) Una mezcla de productos como en N) u O) que comprende además un reactivo de Grignard de F_{arilo} .

Q) Una mezcla de productos como en P) en la que el reactivo de Grignard de F_{arilo} es pentafluorofenil-cloromagnesio, pentafluorofenil-bromomagnesio, heptafluoronaftil-cloromagnesio o heptafluoronaftil-bromomagnesio.

40 R) Una mezcla de productos como en cualquiera de N)-Q) en la que el medio orgánico líquido es un medio que contiene éter.

S) Una mezcla de productos como en R) en la que el medio que contiene éter contiene dietil éter.

Los componentes a los que se les hace referencia mediante la fórmula o el nombre químico en cualquier parte en la memoria descriptiva o las reivindicaciones de la misma, ya se les haga referencia en singular o plural, se identifican tal como existen antes de entrar en contacto con otra sustancia a la que se le hace referencia mediante el nombre químico o el tipo químico (por ejemplo, otro componente, un disolvente, o etc.). No importa qué cambios, transformaciones y/o reacciones químicas, si hay alguna, tienen lugar en la mezcla o disolución resultante ya que tales cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de juntar los componentes especificados en las condiciones requeridas de conformidad con esta divulgación. Por tanto los componentes se identifican como ingredientes que van a juntarse en relación con la realización de una operación deseada o en la formación de una composición deseada. Además, aun cuando las reivindicaciones a continuación en el presente documento pueden referirse a sustancias, componentes y/o ingredientes en tiempo presente ("comprende", "es", etc.), la referencia es a la sustancia, el componente o el ingrediente tal como existe en el momento justo antes de ponerse en contacto, combinarse o mezclarse por primera vez con una o más de otras sustancias, componentes y/o ingredientes según la presente divulgación. El hecho de que una sustancia, componente o ingrediente pueda haber perdido su identidad original a través de una reacción química o transformación durante el transcurso de las operaciones de puesta en contacto, combinación o mezclado, si se realizan según esta divulgación y con el conocimiento habitual de un químico, no es por tanto un problema práctico.

La invención puede comprender, consistir o consistir esencialmente en los materiales y/o procedimientos mencionados en el presente documento.

Excepto cuando se indica expresamente lo contrario, el artículo "un" o "una" si y tal como se usa en el presente documento no pretende limitar, y no debe interpretarse como limitativo, la descripción o una reivindicación a un único elemento al que el artículo se refiere. Más bien, el artículo "un" o "una" si y tal como se usa en el presente documento pretende cubrir uno o más de tales elementos, a menos que el contexto indique expresamente lo contrario.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento que comprende juntar, en un medio orgánico líquido anhidro,
al menos un trihaluro de boro;
al menos un reactivo de Grignard de ^Farilo; y
- 5 al menos un compuesto de cobre,
para formar un tetrakis(^Faril)borato de halomagnesio, en donde ^Farilo representa un grupo arilo que contiene flúor que tiene al menos dos átomos de flúor, o al menos dos grupos perfluorohidrocarbilo, o al menos un átomo de flúor y al menos un grupo perfluorohidrocarbilo, directamente unidos a un anillo aromático.
2. Procedimiento que comprende juntar, en un medio orgánico líquido anhidro,
- 10 al menos un trihaluro de boro;
al menos un compuesto de cobre;
metal magnesio; y
al menos un compuesto polihaloaromático,
para formar un tetrakis(^Faril)borato de halomagnesio.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que o bien
i) al menos un trihaluro de boro, metal magnesio y al menos un compuesto de cobre se juntan para formar una mezcla, y
ii) al menos una parte de la mezcla formada en i) y al menos un compuesto polihaloaromático se juntan;
o bien
- 20 a) al menos un compuesto de cobre y metal magnesio se juntan para formar una mezcla, y
b) al menos una parte de la mezcla formada en a) y una mezcla de al menos un trihaluro de boro y al menos un compuesto polihaloaromático se juntan.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que cuando se usa un reactivo de Grignard de ^Farilo,
el compuesto de cobre está en una cantidad que proporciona 0,001 mmol o más de cobre por mol de reactivo de Grignard de ^Farilo;
- 25 el reactivo de Grignard de ^Farilo es pentafluorofenil-cloromagnesio, pentafluorofenil-bromomagnesio, heptafluoronaftil-cloromagnesio o heptafluoronaftil-bromomagnesio; y/o
el reactivo de Grignard de ^Farilo y el trihaluro de boro están en cantidades que proporcionan una razón molar de 3,9:1 a 4,5:1.
- 30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el compuesto de cobre es un haluro de cobre (I) y/o un haluro de cobre (II).
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el compuesto de cobre se selecciona de cloruro de cobre (I), bromuro de cobre (I), bromotris(trifenilfosfina)-cobre (I), cloruro de cobre (II), bromuro de cobre (II), o mezclas de dos cualesquiera o más de los anteriores.
- 35 7. Procedimiento según reivindicación 4, en el que el compuesto de cobre está en una cantidad que proporciona de 0,001 mmol a 40 mmol de cobre por mol de reactivo de Grignard de ^Farilo.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2-3, en el que el compuesto polihaloaromático es

cloropentafluorobenceno, bromopentafluorobenceno, cloroheptafluoronaftileno o bromoheptafluoronaftileno;

el compuesto de cobre está en una cantidad que proporciona 0,001 mmol o más de cobre por mol de compuesto polihaloaromático; y/o

5 el compuesto polihaloaromático y el trihaluro de boro están en cantidades que proporcionan una razón molar de 3,9:1 a 4,5:1.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el compuesto de cobre está en una cantidad que proporciona de 0,001 mmol a 40 mmol de cobre por mol de compuesto polihaloaromático.

10 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el medio orgánico líquido es un medio que contiene éter, y/o en el que el trihaluro de boro es trifluoruro de boro o un complejo de trifluoruro de boro-disolvente.

11. Procedimiento según reivindicación 1 ó 2, en el que el trihaluro de boro es complejo de trifluoruro de boro-eterato de dietilo.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el procedimiento se realiza a una temperatura en el intervalo de -20°C a 60°C.

15 13. Mezcla de productos que comprende un medio orgánico líquido, sales de magnesio, compuestos de cobre y al menos un tetrakis(^Faril)borato de halomagnesio.

14. Mezcla de productos según la reivindicación 13, en la que el tetrakis(^Faril)borato de halomagnesio es tetrakis(pentafluorofenil)borato de cloromagnesio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de bromomagnesio, tetrakis(heptafluoronaftil)borato de cloromagnesio o tetrakis(heptafluoronaftil)borato de bromomagnesio.

20 15. Mezcla de productos según la reivindicación 13, que comprende además un reactivo de Grignard de ^Farilo, y en la que el reactivo de Grignard de ^Farilo es pentafluorofenil-cloromagnesio, pentafluorofenil-bromomagnesio, heptafluoronaftil-cloromagnesio o heptafluoronaftil-bromomagnesio.