

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 053**

51 Int. Cl.:

C01B 21/093 (2006.01)

C07C 303/40 (2006.01)

C07C 311/48 (2006.01)

C01B 21/092 (2006.01)

H01M 10/10 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2012** **E 16204180 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018** **EP 3170789**

54 Título: **Procedimiento de producción de sal amónica de fluorosulfonilimida**

30 Prioridad:

03.03.2011 JP 2011046738

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

29.05.2018

73 Titular/es:

**NIPPON SODA CO., LTD. (100.0%)
2-1, Ohtemachi 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-8165, JP**

72 Inventor/es:

**TSUBOKURA, SHIRO;
AIURA, YASUYUKI;
SUZUKI, TORU y
MARUYAMA, MICHIAKI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 670 053 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 sal amónica de fluorosulfonilimida

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de una sal amónica de fluorosulfonilimida. Más específicamente, la presente invención versa sobre un procedimiento de producción de una sal amónica de fluorosulfonilimida con buena eficacia y máxima supresión de la contaminación de impurezas metálicas que degradan las propiedades electrolíticas y similares.

Técnica antecedente

10 Las sales de fluorosulfonilimida son compuestos útiles en una amplia variedad de campos, y son usadas como electrolitos, como aditivos añadidos a los electrolitos de pilas de combustible y como materiales de extracción selectiva de electrones y similares (véase el Documento de patente 1). Pueden obtenerse sales metálicas alcalinas de fluorosulfonilimida y diversas sales ónicas de fluorosulfonilimida mediante reacciones de intercambio de cationes usando un compuesto de metal alcalino o un compuesto ónico. Las sales amónicas de fluorosulfonilimida son útiles como compuestos intermedios de producción para sales metálicas alcalinas de fluorosulfonilimida y sales ónicas de fluorosulfonilimida distintas de las sales amónicas.

15 Se han propuesto diversos métodos para sintetizar sales amónicas de fluorosulfonilimida. Por ejemplo, el Documento no de Patente 1 da a conocer un método de síntesis de una sal amónica de di(fluorosulfonil)imida a partir de di(fluorosulfonil)imida y amoniaco.

20 El Documento de Patente 2 da a conocer un método de síntesis de una sal ónica de bis[di(fluorosulfonil)imida] haciendo reaccionar di(clorosulfonil)imida con un compuesto ónico para obtener una sal ónica de clorosulfonilimida, y haciendo reaccionar, a continuación, esta sal ónica con un fluoruro que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo constituido por elementos del grupo 11 al grupo 15 y elementos en los periodos cuarto a sexto (pero excluyendo el arsénico y el antimonio). Ejemplos dados a conocer para el fluoruro usado en el procedimiento de producción descrito en el Documento de Patente 2 incluyen el fluoruro de cinc (ZnF_2), el fluoruro de cobre (CuF_2) y el fluoruro de bismuto (BiF_2). Estos compuestos son todas sustancias sólidas a temperatura normal.

25 Además, los Documentos no de Patente 2 y 3 dan a conocer un método de síntesis directa de di(fluorosulfonil)imidias a partir de di(clorosulfonil)imidias usando trifluoruro de arsénico (AsF_3) o trifluoruro de antimonio (SbF_3) como agente fluorante.

30 Documentos de la técnica relacionada

Documentos de Patente

Documento de Patente 1: Traducción del japonés publicada nº Hei 08-511274 de PCT

Documento de Patente 2: Solicitud de patente japonesa pendiente de examen, primera publicación, nº 2010-168308

Documentos no de Patente

35 Documento no de Patente 1: Zeitschrift für Chemie (1987), 27(6), 227 a 228

Documento no de Patente 2: John K. Ruff y Max Lustig, Inorg. Synth., 11, 138 a 140 (1968)

Documento no de Patente 3: Jean'ne M. Shreeve et al., Inorg. Chem., 1998, 37(24), 6295 a 6303

Divulgación de la invención

Problemas que la invención ha de resolver

40 La di(fluorosulfonil)imida usada como material de partida en el método sintético dado a conocer en el Documento no de Patente 1 puede ser obtenida tratando y liberando una sal de di(fluorosulfonil)imida con un ácido fuerte. Sin embargo, dado que la propia di(fluorosulfonil)imida es un ácido fuerte, la producción industrial no es fácil. Existe un método de síntesis de di(fluorosulfonilimida) que usa una resina de intercambio iónico, pero las etapas son complejas y no es adecuado para la producción industrial.

45 En el método sintético dado a conocer en el Documento de Patente 2, dado que el elemento metálico derivado del fluoruro causa un deterioro en las propiedades electrolíticas, debe eliminarse el elemento metálico derivado del fluoruro. Para eliminar completamente el elemento metálico, debe llevarse a cabo una compleja operación de refinado.

5 El AsF_3 usado en el método sintético dado a conocer en el Documento no de Patente 2 o 3 es comparativamente caro. Tanto el As como el Sb son elementos que presentan un nivel elevado de toxicidad y, por lo tanto, su trabajabilidad es problemática. Particularmente en el caso del método sintético que usa AsF_3 , los compuestos que son difíciles de separar del producto diana son producidos como subproductos. En consecuencia, el método sintético dado a conocer en los Documentos no de Patente 2 y 3 es inadecuado para la producción industrial.

10 Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de producción de una sal amónica de fluorosulfonilimida con buena eficacia y máxima supresión de la contaminación de impurezas metálicas que degradan las propiedades electrolíticas y similares, y proporcionar también un procedimiento de producción de una sal de fluorosulfonilimida que no contiene ninguna impureza metálica que degrade las propiedades electrolíticas y similares con una sal amónica de fluorosulfonilimida.

Medios para resolver los problemas

15 Los inventores de la presente invención emprendieron intensas investigaciones para lograr el anterior objetivo. En consecuencia, descubrieron que haciendo reaccionar una clorosulfonilimida específica con un agente fluorante representado por NH_4F (HF)_p (representando p un número real mayor que 0 hasta 10), podía sintetizarse una sal amónica de fluorosulfonilimida de una manera industrialmente simple. Además, también descubrieron que sometiendo la sal amónica de fluorosulfonilimida así obtenida a intercambio catiónico bajo la acción de un compuesto metálico o similar, podía obtenerse una sal metálica de fluorosulfonilimida o similar que no contenía ninguna impureza metálica que degrade las propiedades electrolíticas o similares. La presente invención se completó en función de estos hallazgos.

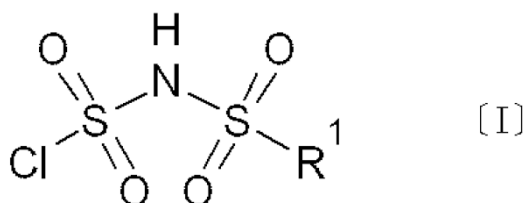
20 En otras palabras, la presente invención incluye los siguientes aspectos.

(1) Un procedimiento de producción de una sal amónica de fluorosulfonilimida representada por la fórmula [II] (en lo sucesivo denominada también "compuesto [II]"), incluyendo el método la reacción de un compuesto representado por la fórmula [I] (en lo sucesivo denominado también "compuesto [I]") y un agente fluorante representado por la fórmula [III] (en lo sucesivo denominado también "agente fluorante [III]").

25 (2) Un procedimiento para producir una sal de fluorosulfonilimida representada por la fórmula [IV] (en lo sucesivo denominada también "compuesto [IV]"), incluyendo el método la reacción de la sal de amonio fluorosulfonilimida representada por la fórmula [II] obtenida mediante el método descrito anteriormente en (1) con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos metálicos, compuestos de onio y compuestos de amina orgánicos.

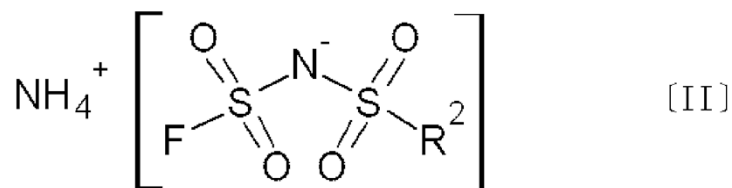
30 (3) El procedimiento para producir una sal de fluorosulfonilimida descrita anteriormente en (2), en donde el al menos un compuesto se selecciona del grupo que consiste en compuestos de metal alcalino, compuestos de onio y compuestos de amina orgánicos.

[Fórmula química 1]



35 En la fórmula [I], R^1 representa un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un átomo de flúor o un átomo de cloro.

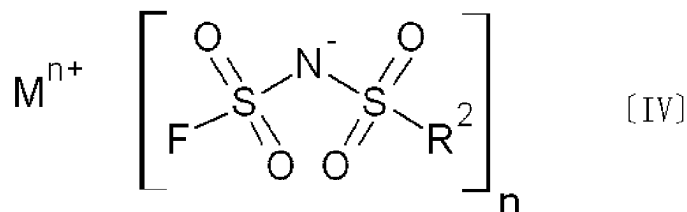
[Fórmula química 2]



En la fórmula [II], R² representa un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un átomo de flúor.
[Fórmula química 3]



En la fórmula [III], p representa un número real de 0 hasta 10.
[Fórmula química 4]



5 En la fórmula [IV], Mⁿ⁺ representa un catión metálico o un catión onio (excluyendo NH₄⁺), n corresponde a la valencia del catión metálico o del catión onio (excluyendo NH₄⁺) y es un número entero de 1 a 4, y R² es el mismo que el definido anteriormente en la fórmula [II].

Efectos de la invención

10 La presente invención permite fabricar una sal amónica de fluorosulfonilimida de manera industrialmente eficiente. Además, sometiendo la sal amónica de fluorosulfonilimida así obtenida a una reacción de intercambio catiónico, puede fabricarse otra sal de fluorosulfonilimida que no contiene ninguna impureza metálica que degrade las propiedades electrolíticas y similares.

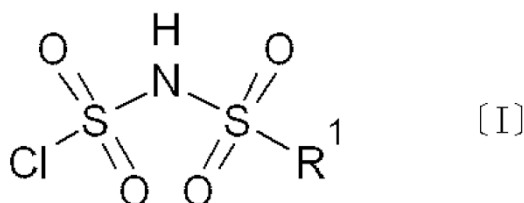
Realizaciones de la invención

15 Procedimiento de producción del compuesto [II]

El procedimiento de producción del compuesto [II] según la presente invención incluye una etapa de reacción de un compuesto [I] y un agente fluorante [III].

El compuesto [I] usado en la presente invención es a compuesto representado por la fórmula [I].

[Fórmula química 5]



20 En la fórmula [I], R¹ representa un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un átomo de flúor o un átomo de cloro. De estos, R¹ es, preferentemente, un átomo de cloro.

El número de átomos de carbono que constituyen el grupo fluoroalquilo para R¹ está entre 1 y 6, preferentemente entre 1 y 4, y más preferentemente entre 1 y 2. Ejemplos del grupo fluoroalquilo incluyen un grupo fluorometilo, un grupo difluorometilo, un grupo trifluorometilo, un grupo fluoroetilo, un grupo difluoroetilo, un grupo 2,2,2-trifluoroetilo, un grupo pentafluoroetilo, un grupo 3,3,3-trifluoropropilo, un grupo perfluoro-n-propilo, un grupo fluoropropilo, un grupo perfluoroisopropilo, un grupo fluorobutilo, un grupo 3,3,4,4-pentafluorobutilo, un grupo perfluoro-n-butilo, un grupo perfluoroisobutilo, un grupo perfluoro-t-butilo, un grupo perfluoro-sec-butilo, un grupo fluoropentilo, un grupo perfluoropentilo, un grupo perfluoroisopentilo, un grupo perfluoro-t-pentilo, un grupo fluorohexilo, un grupo perfluoro-n-hexilo y un grupo perfluoroisohexilo. Entre estos grupos, es preferible un grupo trifluorometilo, un grupo pentafluoroetilo o un grupo perfluoro-n-propilo, y es más preferible un grupo trifluorometilo o un grupo pentafluoroetilo.

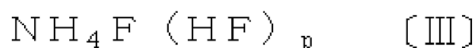
Ejemplos específicos del compuesto [I] incluyen N-(clorosulfonyl)-N-(fluorosulfonyl)imida, di(clorosulfonyl)imida, N-(clorosulfonyl)-N-(trifluorometilsulfonyl)imida, N-(clorosulfonyl)-N-(pentafluoroetilsulfonyl)imida y N-(clorosulfonyl)-N-(perfluoro-n-propilsulfonyl)imida.

El compuesto [I] puede ser un material comercialmente disponible, o puede ser sintetizado, por ejemplo, usando el método dado a conocer en Z. Anorg. Allg. Chem., 2005, 631, 55 a 59. Por ejemplo, puede obtenerse di(clorosulfonyl)imida, que es un compuesto representado por la fórmula [I], haciendo reaccionar isocianato de clorosulfonyl y ácido clorosulfónico (véase Chemisch Berichte 1964, 95, 849 to 850).

Además, pueden obtenerse N-(clorosulfonyl)-N-(fluoroalquilsulfonyl)imidias mediante una reacción entre isocianato de clorosulfonyl y un ácido fluoroalquilsulfónico, o mediante una reacción entre un isocianato de fluoroalquilsulfonyl y ácido clorosulfónico.

El agente fluorante [III] usado en la presente invención es un compuesto representado por la fórmula [III].

[Fórmula química 6]



En la fórmula [III], p representa un número real de 0 hasta 10 y, preferentemente, es un número real de 0 hasta 4 y, más preferentemente, es un número entero de 0 hasta 4. Ejemplos específicos del agente fluorante [III] incluyen NH₄F, NH₄F HF, NH₄F 2HF, NH₄F 3HF y NH₄F 4HF. Entre estos compuestos, son preferibles el NH₄F y NH₄F HF.

Como agente fluorante [III] puede usarse un material comercialmente disponible. Además, el NH₄F se puede obtener por deposición pasando amoníaco a través de fluoruro de hidrógeno anhidro. El NH₄F también se puede obtener calentando y sublimando una mezcla de cloruro de amonio y fluoruro de sodio.

Puede obtenerse NH₄F HF, NH₄F 2HF, NH₄F 3HF y NH₄F 4HF y similares haciendo pasar amoníaco a través de fluorhidrato anhidro en la proporción requerida, o también pueden ser obtenidos mezclando una solución acuosa de amoníaco con ácido fluorhídrico (solución acuosa), y concentrando a continuación la mezcla eliminando el agua por evaporación. Además, estos compuestos también pueden ser obtenidos mediante descomposición térmica de NH₄F. Además, también pueden ser obtenidos haciendo pasar fluorhidrato anhidro a través de NH₄F HF, NH₄F 2HF o NH₄F 3HF.

La cantidad del agente fluorante [III] usada está, preferentemente, en un intervalo de 1 mol a 20 moles, más preferentemente de 1 mol a 10 moles, y aún más preferentemente de 1 mol a 5 moles, por 1 mol del compuesto [I].

La reacción entre el compuesto [I] y el agente fluorante [III] puede realizarse dentro de un disolvente orgánico o en ausencia de un disolvente. No hay ninguna limitación particular en los disolventes orgánicos que pueden usarse en la reacción, siempre y cuando no perjudiquen a la reacción de fluoración. Ejemplos del disolvente incluyen disolventes apróticos tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, γ-butirolactona, γ-valerolactona, dimetoximetano, 1,2-dimetoxietano, tetrahydrofurano, 2-metiltetrahydrofurano, 1,3-dioxano, 4-metil-1,3-dioxolano, formiato metílico, acetato metílico, propionato metílico, carbonato dimetílico, carbonato etilmetílico, carbonato dietílico, sulfolano, 3-metilsulfolano, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N-metil oxazolidinona, acetonitrilo, valeronitrilo, benzonitrilo, acetato etílico, acetato isopropílico, acetato butílico, nitrometano, nitrobenzono, tolueno, clorobenceno, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono y cloroformo. Desde el punto de vista del logro de una progresión uniforme de la reacción de fluoración, es preferible el uso de un disolvente polar. Ejemplos de disolventes preferentes incluyen acetonitrilo, acetato etílico, acetato isopropílico y acetato butílico.

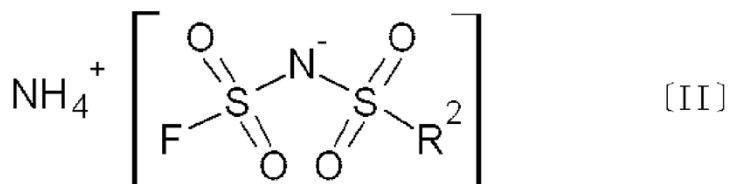
Preferentemente, el disolvente orgánico es deshidratado antes de su uso. Si hay agua, entonces el compuesto [I] se vuelve más propenso a la descomposición y hay posibilidad de que la producción pueda deteriorarse.

La temperatura de la reacción de fluoración puede ajustarse de forma apropiada según el estado del avance de la reacción, pero está preferiblemente en un intervalo de -40°C a 200°C, y más preferentemente de -20°C a 100°C. El

tiempo requerido para la reacción varía dependiendo de la escala de la reacción, pero está preferentemente entre 0,1 horas y 48 horas, y, más preferentemente, entre 0,5 horas y 24 horas.

El compuesto [II] puede ser obtenido usando el procedimiento de producción según la presente invención. El compuesto [II] es una sal amónica de fluorosulfonilimida representada por la fórmula [II].

5 [Fórmula química 7]



En la fórmula [II], R² representa un grupo fluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un átomo de flúor. Los ejemplos del grupo fluoroalquilo incluyen los mismos grupos mencionados anteriormente dentro de la descripción de R¹.

10 Ejemplos específicos del compuesto representado por la fórmula [II] incluyen di(fluorosulfonil)imida amónica, N-(fluorosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida amónica, N-(fluorosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida amónica, y N-(fluorosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida amónica. Entre estas, es preferible la di(fluorosulfonil)imida amónica.

15 El compuesto [II] es útil como compuesto intermedio para fabricar una sal de fluorosulfonilimida representada por la fórmula [IV]. Además, el compuesto [II] también es útil como material para un conductor iónico usado en la formación de celdas primarias, celdas secundarias, tales como una celda secundaria de (iones de) litio y dispositivos electroquímicos tales como condensadores electrolíticos, condensadores eléctricos de doble capa, pilas de combustible, células solares y elementos electrocrómicos.

Procedimiento de producción del compuesto [IV]

20 El procedimiento de producción del compuesto [IV] según la presente invención incluye una etapa de reacción del compuesto [II] obtenido usando el procedimiento de producción anteriormente descrito con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos metálicos, compuestos de onio y compuestos de amina orgánicos (en lo sucesivo esta reacción se denomina también reacción de intercambio catiónico).

25 Esta reacción de intercambio catiónico puede llevarse a cabo mezclando, en presencia de un disolvente, el compuesto [II] y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos metálicos, compuestos de onio y compuestos de amina orgánicos. El al menos un compuesto se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en compuestos de metal alcalino, compuestos de onio y compuestos de amina orgánicos, y es más preferiblemente un compuesto de metal alcalino.

30 No existen limitaciones particulares sobre el compuesto metálico utilizado en la reacción de intercambio catiónico, siempre que experimente una reacción de intercambio catiónico con el compuesto [II], pero es preferible un compuesto de metal alcalino. Los ejemplos del compuesto de metal alcalino incluyen hidróxidos tales como LiOH, NaOH, KOH, RbOH y CsOH, carbonatos tales como Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Rb₂CO₃ y Cs₂CO₃, carbonatos de hidrógeno tales como LiHCO₃, NaHCO₃, KHCO₃, RbHCO₃ y CsHCO₃, cloruros tales como LiCl, NaCl, KCl, RbCl y CsCl, bromuros tales como LiBr, NaBr, KBr, RbBr y CsBr, fluoruros tales como LiF, NaF, KF, RbF y CsF, compuestos alcóxidos tales como CH₃OLi, EtOLi, t-BuOK y t-BuONa, hidruros tales como NaH, KH y LiH, y compuestos de alquil litio como i-Pr₂NLi, EtLi, BuLi y t-BuLi (en donde Et representa un grupo etilo, Pr representa un grupo propilo y Bu representa un grupo butilo). De estos compuestos, es preferible un hidróxido. Al usar un hidróxido, se produce amoniaco como un subproducto en la reacción de intercambio catiónico y, por lo tanto, al eliminar este amoniaco a presión reducida, el equilibrio puede ajustarse a un estado que promueva la reacción de intercambio catiónico. Al usar un compuesto de metal alcalino, los subproductos de la sal inorgánica pueden eliminarse mediante filtración y lavado con agua, lo que significa que el producto puede purificarse fácilmente

La cantidad usada del compuesto de metal alcalino está, preferentemente, entre 1 mol y 10 moles, y más preferentemente entre 1 mol y 5 moles, por 1 mol del compuesto [II].

45 Los ejemplos del compuesto de onio usado en la reacción de intercambio catiónico incluyen compuestos de onio basados en nitrógeno tales como compuestos de imidazolio, compuestos de pirazolio, compuestos de piridinio, compuestos de pirrolidinio, compuestos de piperidinio, compuestos de morfolinio y compuestos de amonio cuaternario, compuestos de onio basados en fósforo tales como compuestos de fosfonio cuaternario y compuestos

de fosfina terciaria, compuestos de onio basados en azufre tales como compuestos de sulfonio, así como compuestos de guanidinio, compuestos de isouronio y compuestos de isotiouronio. Entre estos compuestos, son preferibles los compuestos orgánicos de onio. Además, el compuesto de onio preferiblemente no contiene elementos metálicos que degraden las propiedades electrolíticas y similares.

5 Los ejemplos específicos de los compuestos de imidazolio incluyen cloruros tales como cloruro de 1,3-dimetilimidazolio, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-octil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-alil-3-etilimidazolio, cloruro de 1-alil-3-butimidazolio, cloruro de 1,3-dialilimidazolio, cloruro de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, cloruro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio y cloruro de 1-hexil-2,3-dimetilimidazolio; bromuros tales como bromuro de 1,3-dimetilimidazolio, bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-hexil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-octil-3-metilimidazolio, Bromuro de 1-alil-3-etilimidazolio, bromuro de 1-alil-3-butimidazolio, bromuro de 1,3-dialilimidazolio, bromuro de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, bromuro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio y bromuro de 1-hexil-2,3-dimetilimidazolio; yoduros tales como yoduro de 1,3-dimetilimidazolio, yoduro de 1-etil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-hexil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-octil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-alil-3-etilimidazolio, yoduro de 1-alil-3-butimidazolio, yoduro de 1,3-dialilimidazolio, yoduro de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, yoduro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio y yoduro de 1-hexil-2,3-dimetilimidazolio; e hidróxidos tales como hidróxido de 1,3-dimetilimidazolio, hidróxido de 1-etil-3-metilimidazolio, hidróxido de 1-butil-3-metilimidazolio, hidróxido de 1-hexil-3-metilimidazolio, hidróxido de 1-octil-3-metilimidazolio, hidróxido de 1-alil-3-etilimidazolio, hidróxido de 1-alil-3-butimidazolio, hidróxido de 1,3-dialilimidazolio, hidróxido de 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, hidróxido de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio e hidróxido de 1-hexil-2,3-dimetilimidazolio.

Los ejemplos específicos de los compuestos de pirazolio incluyen cloruros tales como cloruro de 2-etil-1,3,5-trimetilpirazolio, cloruro de 2-propil-1,3,5-trimetilpirazolio, cloruro de 2-butil-1,3,5-trimetilpirazolio y cloruro de 2-hexil-1,3,5-trimetilpirazolio; bromuros tales como bromuro de 2-etil-1,3,5-trimetilpirazolio, bromuro de 2-propil-1,3,5-trimetilpirazolio, bromuro de 2-butil-1,3,5-trimetilpirazolio y bromuro de 2-hexil-1,3,5-trimetilpirazolio; e hidróxidos tales como hidróxido de 2-etil-1,3,5-trimetilpirazolio, hidróxido de 2-propil-1,3,5-trimetilpirazolio, hidróxido de 2-butil-1,3,5-trimetilpirazolio e hidróxido de 2-hexil-1,3,5-trimetilpirazolio.

Ejemplos específicos de los compuestos de piridinio incluyen cloruro de 1-acetonilpiridinio, yoduro de 1-aminopiridinio, trifluorometanosulfonato de 2-benciloxi-1-metilpiridinio, 1,1'-[bifenil-4,4'-diilbis (metileno)] - bis (4,4'-bipiridinio) bis (hexafluorofosfato), 1,1'-[bifenil-4,4'-diilbis (metileno)] - bis (4,4'-bipiridinio) dibromuro, 1,1'-bis (2,4-dinitrofenil)-4,4'-bipiridinio dicloruro, hexafluorofosfato de bis (2,4,6-trimetilpiridina) bromonio, tetrafluoroborato de 2-bromo-1-etilpiridinio, hidrobromuro de 4-bromopiridina, clorhidrato de 4-bromopiridina, bromuro de 1-butil-4-metilpiridinio, bromuro de 1-butil-3-metilpiridinio, cloruro de 1-butil-3-metilpiridinio, cloruro de 1-butil-4-metilpiridinio, hexafluorofosfato de 1-butil-4-metilpiridinio, bromuro de 1-butilpiridinio, cloruro de 1-butilpiridinio, hexafluorofosfato de 1-butilpiridinio, tetrafluoroborato de 1-butilpiridinio, cloruro de 4-carbamoil-1-hexadecilpiridinio, cloruro de 1-(carbamoilmetil) piridinio, cloruro de 3-carbamoil-1-metilpiridibio clorhidrato, clorhidrato de cloruro de 4-picolilo, clorhidrato de 2-(clorometil)piridina, clorhidrato de 3-(clorometil)piridina,

yoduro de 2-cloro-1-metilpiridinio, p-toluensulfonato de 2-cloro-1-metilpiridinio, clorhidrato de 4-cloropiridina, cloruro de cetilpiridinio, tetrafluoroborato de 1-ciano-4-(dimetilamino) piridinio, cloruro de 1-(cianometil) piridinio, ciclobis (paraquat -1,4-fenileno) tetrakis (hexafluorofosfato), 1,1'-dibencil-4,4'-bipiridinio dicloruro hidratado, trifluorometanosulfonato de 2,6-dicloro-1-fluoropiridinio, 1,1'-difluoro-2,2'-bipiridinio bis (tetrafluoroborato), dibromuro de 1,1'-diheptil-4,4'-bipiridinio, 2,6-piridindiol clorhidrato, cloruro de 4-dimetilamino-1-neopentilpiridinio, 4-dimetilaminopiridinio bromuro perbromuro, cloruro de 4-(dimetilamino)-1-(trifenilmetil)piridinio, dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio hidratado, dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio, sal intramolecular de hidróxido de 1-(dimetilcarbamoil)-4-(2-sulfoetil)piridinio, p-toluenosulfonato de 2,6-dimetilpiridinio, dibromuro de 1,1'-di-n-octil-4,4'-bipiridinio, dicloruro de 1,1'-difenil-4,4'-bipiridinio, cloruro de 1-dodecilpiridinio,

etil sulfato de 1-etil-3-(hidroximetil)piridinio, yoduro de 1-etil-4-(metoxycarbonil) piridinio, 1-etil-3-metilpiridinio bis(trifluorometanosulfonil)imida, etil sulfato de 1-etil-3-metilpiridinio, bromuro de 1-etilpiridinio, cloruro de 1-etilpiridinio, tetrafluoroborato de 1-fluoro-2,6-dicloropiridinio, p-toluensulfonato de 2-fluoro-1-metilpiridinio, heptafluorodiborato de 1-fluoropiridinio piridina, tetrafluoroborato de 1-fluoropiridinio, trifluorometanosulfonato de 1-fluoropiridinio, tetrafluoroborato de 1-fluoro-2,4,6-trimetilpiridinio, trifluorometanosulfonato de 1-fluoro-2,4,6-trimetilpiridinio, reactivo P de Girard, cloruro de 1-hexadecil-4-metilpiridinio hidratado, bromuro de hexadecilpiridinio hidratado, cloruro de hexadecilpiridinio monohidratado, clorhidrato de cloruro de isonicotinoilo, MDEPAP, cloruro de 1-metilpiridinio-2-aldoxima, cloruro de 1-metilpiridinio, NDEPAP, bromuro de 1-octadecil-4-(4-fenil-1,3-butadienil) piridinio,

55 Bromuro de N-octadecil-4-estilbazol, bromuro de 1-(10,12-pentacosadiinil)piridinio, bromuro de 1-fenacilpiridinio, 1,1'-[1,4-fenilenbis(metileno)]bis(4,4'-bipiridinio)bis(hexafluorofosfato), 1,1'-[1,4-fenilenbis(metileno)]bis(4,4'-bipiridinio)dibromuro, N-fenilnicotinamida clorhidrato, 1-cloruro de propilpiridinio, cloruro de piridin-2-caronilo clorhidrato, ácido piridin-2-carboxílico clorhidrato, hidrobromuro de piridina, clorhidrato de piridina, perbromuro de bromuro de piridinio, clorocromato de piridinio, dicromato de piridinio, fluorocromato de piridinio, piridinio 3-nitrobencenosulfonato, piridinio poli (fluoruro de hidrógeno), p-toluenosulfonato de piridinio, trifluorometanosulfonato de piridinio, bromuro de piridostigmina, diclorhidrato de piridoxamina monohidratado, clorhidrato de piridoxina, ácido

3-piridilacético clorhidrato, ácido 2-piridilacético clorhidrato, clorhidrato de cloruro de 1-(4-piridil) piridinio hidratado, sal intramolecular de hidróxido de 1-(3-sulfopropil) piridinio, p-toluenosulfonato de $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ tetrakis(1-metilpiridinio-4-il)porfirina, trifluoroacetato de 1-(trifluoroacetil)-4-(dimetilamino)piridinio, ácido 1-metilpiridinio-3-carboxílico clorhidrato y p-toluenosulfonato de 2,4,6-trimetilpiridinio .

- 5 Los ejemplos específicos de los compuestos de pirrolidinio incluyen bromuro de 1-butil-1-metilpirrolidinio, cloruro de 1-butil-1-metilpirrolidinio, bromuro de 1-butil-1-propilpirrolidinio y cloruro de 1-butil-1-propilpirrolidinio.

Un ejemplo específico de los compuestos de piperidinio es el bromuro de 1-butil-1-metilpiperidinio.

- 10 Ejemplos específicos de los compuestos de morfolinio incluyen cloruro de 4-propil-4-metilmorfolinio, cloruro de 4-(2-metoxietil)-4-metilmorfolinio, bromuro de 4-propil-4-metilmorfolinio, bromuro de 4-(2-metoxietil)-4-metilmorfolinio , hidróxido de 4-propil-4-metilmorfolinio e hidróxido de 4-(2-metoxietil)-4-metilmorfolinio.

- 15 Los ejemplos específicos de los compuestos de amonio cuaternario incluyen fluoruros tales como cloruro de propiltrimetilamonio, fluoruro de dietil-2-metoxietilmetilamonio, fluoruro de metiltriocetilamonio, fluoruro de ciclohexiltrimetilamonio y fluoruro de 2-hidroxiethyltrimetilamonio; cloruros tales como cloruro de propiltrimetilamonio, cloruro de dietil-2-metoxietilmetilamonio, cloruro de metiltriocetilamonio, cloruro de ciclohexiltrimetilamonio y cloruro de 2-hidroxiethyltrimetilamonio; bromuros tales como bromuro de propiltrimetilamonio, bromuro de dietil-2-metoxietilmetilamonio, bromuro de metiltriocetilamonio, bromuro de ciclohexiltrimetilamonio y bromuro de 2-hidroxiethyltrimetilamonio; yoduros tales como yoduro de propiltrimetilamonio, yoduro de dietil-2-metoxietilmetilamonio, yoduro de metiltriocetilamonio, yoduro de ciclohexiltrimetilamonio y yoduro de 2-hidroxiethyltrimetilamonio; hidróxidos tales como hidróxido de propiltrimetilamonio, hidróxido de dietil-2-metoxietilmetilamonio, hidróxido de metiltriocetilamonio, hidróxido de ciclohexiltrimetilamonio e hidróxido de 2-hidroxiethyltrimetilamonio; acetatos tales como acetato de propiltrimetilamonio, acetato de dietil-2-metoxietilmetilamonio, acetato de metiltriocetilamonio, acetato de ciclohexiltrimetilamonio y acetato de 2-hidroxiethyltrimetilamonio; y sulfatos de hidrógeno tales como hidrogenosulfato de propiltrimetilamonio, hidrogenosulfato de dietil-2-metoxietilmetilamonio, hidrogenosulfato de metiltriocetilamonio, hidrogenosulfato de ciclohexiltrimetilamonio e hidrogenosulfato de 2-hidroxiethyltrimetilamonio.

- 25 Ejemplos específicos de los compuestos de fosfonio incluyen cloruro de acetonitrifenilfosfonio, bromuro de aliltrifenilfosfonio, cloruro de aliltrifenilfosfonio, bromuro de amiltrifenilfosfonio, hexafluorofosfato de 1H-benzotriazol-1-iloxi-tripirrolidino-fosfonio, hexafluorofosfato de 1H-benzotriazol-1-iloxi-tris(dimetilamino)fosfonio, bromuro de benciltrifenilfosfonio, cloruro de benciltrifenilfosfonio , bromuro de (bromometil)trifenilfosfonio, bromuro de 3-bromopropiltrifenilfosfonio, trans-2-buteno-1,4-bis(cloruro de trifenilfosfonio), bromuro de butiltrifenilfosfonio, bromuro de (4-carboxibutil)trifenilfosfonio, bromuro de (3-carboxipropil)trifenilfosfonio, cloruro de (4-clorobencil)trifenilfosfonio, cloruro de (2-clorobencil)trifenilfosfonio, cloruro de (clorometil)trifenilfosfonio, bromuro de cinnamiltrifenilfosfonio, cloruro de (cianometil) trifenilfosfonio, bromuro de ciclopropiltrifenilfosfonio, tetrafenilborato de di-terc-butilmetilfosfonio, cloruro de (2,4-diclorobencil) trifenilfosfonio, bromuro de 2-dimetilaminoetiltrifenilfosfonio, bromuro de 2- (1,3-dioxan-2-il) etiltrifenilfosfonio, bromuro de 2- (1,3-dioxolan-2-il) etiltrifenilfosfonio,

- 35 bromuro de (1,3-dioxolan-2-il)metiltrifenilfosfonio, bromuro de 4-etoxibenciltrifenilfosfonio, bromuro de etoxycarbonilmetil(trifenil)fosfonio, bromuro de etiltrifenilfosfonio, yoduro de etiltrifenilfosfonio, cloruro de (formilmetil)trifenilfosfonio, bromuro de heptiltrifenilfosfonio, bromuro de hexiltrifenilfosfonio, bromuro de (2-hidroxibencil)trifenilfosfonio, yoduro de isopropiltrifenilfosfonio , bromuro de metoxycarbonilmetil(trifenil) fosfonio, cloruro de (metoximetil)trifenilfosfonio, yoduro de (N-metil-N-fenilamino)trifenilfosfonio, bromuro de metiltrifenilfosfonio, yoduro de metiltrifenilfosfonio, cloruro de (1-naftilmetil)trifenilfosfonio, bromuro de (4-nitrobencil) trifenilfosfonio, μ -oxobis[tris(dimetilamino)fosfonio]bis(tetrafluoroborato), bromuro de fenaciltrifenilfosfonio, benzotriazolato de tetrabutilfosfonio, complejo de tetrabutilfosfonio bis(1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato) níquel (III), bromuro de tetrabutilfosfonio, cloruro de tetrabutilfosfonio, hexafluorofosfato de tetrabutilfosfonio, hidróxido de tetrabutilfosfonio, tetrafluoroborato de tetrabutilfosfonio, tetrafenilborato de tetrabutilfosfonio, bromuro de tetraetilfosfonio, hexafluorofosfato de tetraetilfosfonio, tetrafluoroborato de tetraetilfosfonio, cloruro de tetrakis (hidroximetil) fosfonio, sulfato de tetrakis (hidroximetil)fosfonio, bromuro de tetra-n-octilfosfonio,

- 50 bromuro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, yoduro de tetrafenilfosfonio, tetrafenilborato de tetrafenilfosfonio, tetra-p-tolilborato de tetrafenilfosfonio, cloruro de tributil(cianometil)fosfonio, bromuro de tributil(1,3-dioxolan-2-ilmetil)fosfonio, bromuro de tributildodecilfosfonio, bromuro de tributilhexadecilfosfonio, yoduro de tributilmetilfosfonio, bromuro de tributil-n-octilfosfonio, tetrafluoroborato de tri-terc-butilfosfonio, tetrafluoroborato de di-terc-butilfosfonio, tetrafluoroborato de triciclohexilfosfonio, cloruro de 2-(trimetilsilil)etoximetiltrifenilfosfonio, yoduro de (2-trimetilsililetil)trifenilfosfonio, (3-trimetilsilil-2-propil)trifenilfosfonio bromuro, bromuro de trifenilpropargilfosfonio, bromuro de trifenilpropilfosfonio, bromuro de trifenil(tetradecil)fosfonio y bromuro de trifenilvinilfosfonio.

- 55 Otros ejemplos incluyen compuestos de fosfina orgánicos tales como trimetilfosfina, trietilfosfina, tributilfosfina y trifenilfosfina, que pueden dar lugar a cationes de fosfonio.

Los ejemplos específicos de los compuestos de sulfonio incluyen propionato de dimetilsulfonio, cloruro de trimetilsulfonilo, bromuro de trimetilsulfonilo y yoduro de trimetilsulfonilo.

Ejemplos específicos de los compuestos de guanidinio incluyen cloruro de guanidinio, cloruro de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio, bromuro de guanidinio, bromuro de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio, hidróxido de guanidinio e hidróxido de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio.

5 Los ejemplos específicos de los compuestos de isouronio incluyen cloruro de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilsouronio, bromuro de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilsouronio e hidróxido de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilsouronio.

Los ejemplos específicos de los compuestos de isotiouronio incluyen cloruro de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisotiouronio, bromuro de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisotiouronio e hidróxido de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisotiouronio.

10 Entre estos compuestos, son preferibles los compuestos de hidróxido de onio. Al usar un compuesto de hidróxido de onio, se produce amoníaco como un subproducto de la reacción y, por lo tanto, al eliminar este amoniaco a presión reducida, el equilibrio puede ajustarse a un estado que promueva la reacción. Al usar un compuesto de onio, los subproductos de la sal inorgánica pueden eliminarse mediante filtración y lavado con agua, lo que significa que el producto puede purificarse fácilmente.

La cantidad utilizada del compuesto de onio es preferiblemente de 0,3 moles a 10 moles, y más preferiblemente de 0,3 moles a 5 moles, por 1 mol del compuesto [II].

15 Los ejemplos del compuesto de amina orgánico usado en la reacción de intercambio catiónico incluyen aminas terciarias tales como trimetilamina, trietilamina y tributilamina, aminas cíclicas tales como 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano, sales de amina terciaria tales como clorhidrato de trimetilamina, clorhidrato de trietilamina, clorhidrato de tributilamina, clorhidrato de 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano, hidrobromuro de trimetilamina, hidrobromuro de trietilamina e hidrobromuro de tributilamina, y sales de amina cíclica tales como hidrobromuro de 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano.

20 Entre estos compuestos, son preferibles las aminas terciarias y las aminas cíclicas. Al usar una amina terciaria o una amina cíclica, se produce amoníaco como un subproducto en la reacción de intercambio catiónico y, por lo tanto, al eliminar este amoniaco a presión reducida, el equilibrio puede ajustarse a un estado que promueva la reacción. Por otro lado, los subproductos de sales inorgánicas que se producen cuando se usa una amina terciaria o una amina cíclica se pueden eliminar por filtración y lavado con agua, lo que significa que el producto puede purificarse fácilmente.

La cantidad utilizada del compuesto de amina orgánico es preferiblemente de 0,3 moles a 10 moles, y más preferiblemente de 0,3 moles a 5 moles, por 1 mol del compuesto [II].

30 No hay ninguna limitación particular en los disolventes orgánicos usados en la reacción de intercambio catiónico. Ejemplos de disolventes preferentes incluyen disolventes apróticos tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, γ -butirolactona, γ -valerolactona, dimetoximetano, 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,3-dioxano, 4-metil-1,3-dioxolano, formiato metílico, acetato metílico, propionato metílico, carbonato dimetílico, carbonato etilmetílico, carbonato dietílico, sulfolano, 3-metilsulfolano, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, N-metil oxazolidinona, acetonitrilo, valeronitrilo, benzonitrilo, acetato etílico, acetato isopropílico, acetato butílico, nitrometano y nitrobenzono. Entre estos disolventes, el acetonitrilo, el acetato etílico, el acetato isopropílico y el acetato butílico pueden ser usados tanto en la reacción entre el compuesto [I] y un fluorhidrato, como en la reacción de intercambio catiónico del compuesto [II], y, por lo tanto, no se requiere sustitución alguna de disolventes, y las anteriores reacciones pueden llevarse a cabo consecutivamente dentro del mismo disolvente, lo que resulta preferible.

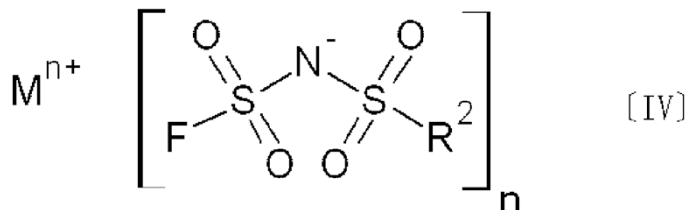
40 No hay ninguna limitación particular en la temperatura durante la reacción de intercambio catiónico, pero la temperatura está preferiblemente entre 0°C y 200°C, y más preferiblemente entre 10°C y 100°C. El tiempo requerido para la reacción varía dependiendo de la escala de la reacción, pero está preferentemente entre 0,1 horas y 48 horas, y más preferentemente entre 0,5 horas y 24 horas.

45 Aunque la reacción se puede llevar a cabo a presión normal, en aquellos casos en los que se usa un compuesto que tiene un ión hidróxido durante el intercambio catiónico, llevar a cabo la reacción a presión reducida permite que se elimine el amoniaco que se produce como subproducto, desnivelando con ello el equilibrio y facilitando la síntesis del producto. Cuando la reacción se lleva a cabo a presión reducida, aunque no hay limitaciones particulares en la presión de la reacción, es preferible una presión en el intervalo entre la presión atmosférica y 1,33 Pa (0,01 torr), y es más preferible una presión en la que el disolvente pueda ser sometido a reflujo a una temperatura en un intervalo entre 0°C y 100°C.

La vasija de reacción puede estar fabricada de vidrio o de una resina, tal como una fluorresina o una resina de polietileno, pero si el valor de p en el agente fluorante representado por la fórmula [III] es 1 o mayor, entonces el rendimiento de la reacción disminuye si se usa una vasija de reacción de vidrio y, por lo tanto, es preferible una vasija de resina, y es particularmente deseable una vasija de fluorresina.

55 El compuesto [IV] puede ser obtenido efectuando la anterior reacción de intercambio catiónico. El compuesto [IV] es una sal de fluorosulfonilimida representada por la fórmula [IV].

[Fórmula química 8]



5 En la fórmula [IV], M^{n+} representa un catión metálico, o un catión onio (excluyendo NH_4^+), n corresponde a la valencia del catión del catión metálico o del catión onio (excluyendo NH_4^+) y es un número entero de 1 a 4 (y preferiblemente un número entero de 1 a 3), y R^2 es igual que se ha definido anteriormente en la fórmula [II].

Aunque no hay limitaciones particulares en el catión metálico, se prefiere un catión metálico alcalino. Ejemplos del catión metálico alcalino incluyen un catión de litio, un catión de sodio, un catión de potasio, un catión de rubidio y un catión de cesio. De estos, es preferible un catión de litio, un catión de sodio o un catión de potasio.

10 Ejemplos del catión onio (excluyendo NH_4^+) incluyen un catión fosfonio, catión oxonio, catión sulfonio, catión fluoronio, catión cloronio, catión bromonio, catión yodonio, catión selenonio, catión teluronio, catión arsonio, catión estibonio, catión bismutonio; catión iminio, catión diazenio, catión nitronio, catión diazonio, catión nitrosonio, catión hidrazonio, dicatión diazenio, dicatión diazonio, catión imidazolio, catión piridinio, catión amonio cuaternario, catión amonio terciario, catión amonio secundario, catión amonio primario, catión piperidinio, catión pirrolidinio, catión morfolinio, catión pirazolio, catión guanidinio, catión isouronio y catión isotiouronio.

15 El catión onio es preferiblemente un catión onio que tiene un grupo orgánico, concretamente un catión orgánico de onio. Los ejemplos del grupo orgánico incluyen grupos hidrocarbonados saturados e insaturados. El grupo hidrocarbonado saturado o insaturado puede ser lineal, ramificado o cíclico. El número de átomos de carbono que constituyen el grupo hidrocarbonado saturado o insaturado es preferiblemente de 1 a 18, y más preferiblemente de 1 a 8. Los átomos o agrupaciones atómicas que constituyen el grupo orgánico incluyen preferiblemente un átomo de hidrógeno, átomo de flúor, grupo amino, grupo imino, grupo amida, grupo éter, grupo hidroxilo, grupo éster, grupo carboxilo, grupo carbamoilo, grupo ciano, grupo sulfona, grupo sulfuro, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno o átomo de azufre; y más preferiblemente incluyen un átomo de hidrógeno, átomo de flúor, grupo éter, grupo hidroxilo, grupo ciano o grupo sulfona. El grupo orgánico puede tener solo uno de estos átomos o agrupaciones de átomos, o puede tener dos o más de los átomos o agrupaciones de átomos. Cuando dos o más grupos orgánicos están unidos, se pueden formar enlaces entre las estructuras principales de los grupos orgánicos, entre las estructuras principales de los grupos orgánicos y una agrupación de átomos antes mencionada, o entre grupos de átomos descritos anteriormente.

20 Los ejemplos del catión onio que tiene un grupo orgánico incluyen cationes imidazolio tales como un catión 1,3-dimetilimidazolio, catión 1-etil-3-metilimidazolio, catión 1-propil-3-metilimidazolio, catión 1-butil-3-metilimidazolio, 1-pentil-3-metilimidazolio, catión 1-hexil-3-metilimidazolio, catión 1-heptil-3-metilimidazolio, catión 1-octil-3-metilimidazolio, catión 1-decil-3-metilimidazolio, catión 1-tetradecil-3-metilimidazolio, catión 1-hexadecil-3-metilimidazolio, catión 1-octadecil-3-metilimidazolio, catión 1-alil-3-etilimidazolio, catión 1-alil-3-butilimidazolio, catión 1,3-dialilimidazolio, catión 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, catión 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, catión 1-hexil-2,3-metilimidazolio y catión 1-hexadecil-2,3-metilimidazolio;

35 cationes piridinio tales como un catión 1-etilpiridinio, catión 1-butilpiridinio, catión 1-hexilpiridinio, catión 1-octilpiridinio, catión 1-etil-3-metilpiridinio, catión 1-etil-3-hidroximetilpiridinio, catión 1-butil-3-metilpiridinio, catión 1-butil-4-metilpiridinio, catión 1-octil-4-metilpiridinio, catión 1-butil-3,4-dimetilpiridinio y catión 1-butil-3,5-dimetilpiridinio;

40 cationes amonio cuaternario tales como un catión tetrametilamonio, catión tetraetilamonio, catión tetrapropilamonio, catión tetrabutilamonio, catión tetraheptilamonio, catión tetrahexilamonio, catión tetraoctilamonio, catión trietilmetilamonio, catión propiltrimetilamonio, catión dietil-2-metoxietilmetilamonio, catión metiltrioctilamonio, catión ciclohexiltrimetilamonio, catión 2-hidroxietiltrimetilamonio, catión trimetilfenilamonio, catión benciltrimetilamonio, catión benciltributilamonio, catión benciltrietilamonio, catión dimetildiestearilamonio, catión dialildimetilamonio, catión 2-metoxietoximetiltrimetilamonio y catión tetrakis (pentafluoroetil) amonio;

45 cationes amonio terciario tales como un catión trimetilamonio, catión trietilamonio, catión tributilamonio, catión dietilmetilamonio, catión dimetiletilamonio, catión dibutilmetilamonio y catión 4-aza-1-azoniabicyclo [2.2.2] octano;

cationes amonio secundario tales como un catión dimetilamonio, catión dietilamonio y catión dibutilamonio;

cationes amonio primario tales como un catión metilamonio, catión etilamonio, catión butilamonio, catión hexilamonio y catión octilamonio;

cationes amonio orgánicos tales como un catión N-metoxitrimetilamonio, catión N-etoxitrimetilamonio y catión N-propoxitrimetilamonio;

5 cationes piperidinio tales como un catión 1-propil-1-metilpiperidinio y catión 1-(2-metoxietil)-1-metilpiperidinio;

cationes pirrolidinio tales como un catión 1-propil-1-metilpirrolidinio, catión 1-butil-1-metilpirrolidinio, catión 1-hexil-1-metilpirrolidinio y catión 1-octil-1-metilpirrolidinio;

cationes morfolinio tales como un catión 4-propil-4-metilmorfolinio y un catión 4-(2-metoxietil)-4-metilmorfolinio;

10 cationes pirazolio tales como un catión 2-etil-1,3,5-trimetilpirazolio, catión 2-propil-1,3,5-trimetilpirazolio, catión 2-butil-1,3,5-trimetilpirazolio y catión 2-hexil-1,3,5-trimetilpirazolio;

cationes guanidinio tales como un catión guanidinio y un catión 2-etil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio;

cationes sulfonio tales como un catión trimetilsulfonio;

cationes fosfonio tales como un catión trihexiltetradecilfosfonio;

cationes isouronio tales como un catión 2-etil-1,1,3,3-tetrametilsouronio; y

15 cationes isotiuronio tal como un catión 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisotiuronio.

Entre estos, el catión onio preferiblemente no contiene elementos metálicos que degraden las propiedades electrolíticas y similares. Específicamente, cationes imidazolio tales como un catión 1,3-dimetilimidazolio, catión 1-etil-3-metilimidazolio, catión 1-butil-3-metilimidazolio, catión 1-hexil-3-metilimidazolio, catión 1-octil-3-metilimidazolio, catión 1-alil-3-etilimidazolio, catión 1-alil-3-butimidazolio, catión 1,3-dialilimidazolio, catión 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, catión 1-butil-2,3-dimetilimidazolio y catión 1-hexil-2,3-dimetilimidazolio; y los cationes orgánicos de amonio tales como un catión propiltrimetilamonio, catión dietil-2-metoxietilmetilamonio, catión metiltrioctilamonio, catión ciclohexiltrimetilamonio, catión 2-hidroxietiltrimetilamonio, catión trimetilamonio, catión trietilamonio, catión tributilamonio y catión 4-aza-1-azoniabicyclo [2.2.2] octano son preferibles.

25 Los ejemplos específicos del compuesto [IV] incluyen di(fluorosulfonil)imida de litio, N-(fluorosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de litio, N-(fluorosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de litio y N-(fluorosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de litio; di(fluorosulfonil)imida de potasio, N-(fluorosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de potasio, N-(fluorosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de potasio y N-(fluorosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil) imida de potasio; di(fluorosulfonil)imida de sodio, N-(fluorosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de sodio, N-(fluorosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de sodio y N-(fluorosulfonil)-N-(perfluoro-n propilsulfonil)imida de sodio;

30 di(fluorosulfonil)imida de 1,3-dimetilimidazolio, N-(fluorosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de 1,3-dimetilimidazolio, N-(fluorosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 1,3-dimetilimidazolio y N-(fluorosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de 1,3-dimetilimidazolio; di(fluorosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio, N-(fluorosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio, N-(fluorosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio, y N-(fluorosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio; di(fluorosulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio, N-(fluorosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio, y N-(fluorosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio; di(fluorosulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio, N-(fluorosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio, N-(fluorosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio, y N-(fluorosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio;

40 di(fluorosulfonil)imida de 1-octil-3-metilimidazolio, N-(fluorosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de 1-octil-3-metilimidazolio, N-(fluorosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 1-octil-3-metilimidazolio, y N-(fluorosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de 1-octil-3-metilimidazolio; di(fluorosulfonil)imida de 1-alil-3-etilimidazolio, N-(fluorosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de 1-alil-3-etilimidazolio, N-(fluorosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 1-alil-3-etilimidazolio, y N-(fluorosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de 1-alil-3-etilimidazolio;

45 di(fluorosulfonil)imida de 1-alil-3-butimidazolio, N-(fluorosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de 1-alil-3-butimidazolio, N-(fluorosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 1-alil-3-butimidazolio, y N-(fluorosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de 1-alil-3-butimidazolio; di(fluorosulfonil)imida de 1,3-dialilimidazolio, N-(fluorosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de 1,3-dialilimidazolio, N-(fluorosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 1,3-dialilimidazolio, y N-(fluorosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de 1,3-dialilimidazolio;

50 di(fluorosulfonil)imida de 1,3-dialilimidazolio, N-(fluorosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 1,3-dialilimidazolio, y N-(fluorosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de 1,3-dialilimidazolio;

5 di(flurosulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio, N-(flurosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio, N-(flurosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 2-etil-1, 1,3,3-tetrametilguanidinio y N-(flurosulfonil)-N-(peifluoro-n-propilsulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilguanidinio; di(flurosulfonil)imida de trimetilsulfonio, N-(flurosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de trimetilsulfonio, N-(flurosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de trimetilsulfonio, y N-(flurosulfonil)-N-(peifluoro-n-propilsulfonil)imida de trimetilsulfonio; di(flurosulfonil)imida de trihexiltetradecilfosfonio, N-(flurosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de trihexiltetradecilfosfonio, N-(flurosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de trihexiltetradecilfosfonio y N-(flurosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de trihexiltetradecilfosfonio;

10 di(flurosulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisouronio, N-(flurosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisouronio, N-(flurosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisouronio, y N-(flurosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisouronio; di(flurosulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisotiouronio, N-(flurosulfonil)-N-(trifluorometilsulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisotiouronio, N-(flurosulfonil)-N-(pentafluoroetilsulfonil)imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisotiouronio y N-(flurosulfonil)-N-(perfluoro-n-propilsulfonil) imida de 2-etil-1,1,3,3-tetrametilisotiouronio.

15 El compuesto [IV] obtenido según el procedimiento de producción de la presente invención contiene una cantidad menor de contaminación por impurezas metálicas que degradan las propiedades electrolíticas y similares en comparación con los compuestos obtenidos mediante métodos convencionales y, por lo tanto, puede ser usado favorablemente como material para un conductor iónico usado en la formación de celdas primarias, celdas secundarias, tales como una celda secundaria de iones de litio y dispositivos electroquímicos tales como
20 condensadores electrolíticos, condensadores eléctricos de doble capa, pilas de combustible, células solares y elementos electrocrómicos.

Ejemplos

La presente invención es descrita a continuación con mayor detalle con base en una serie de ejemplos. Sin embargo, la presente invención no está en modo alguno limitada por los siguientes ejemplos, y, por supuesto,
25 pueden realizarse cambios apropiados mientras se sigan ateniendo a la intención de la presente invención, y se considera que tales cambios están todos incluidos en el alcance técnico de la presente invención.

Ejemplo de síntesis 1

Síntesis de di(clorosulfonil)imida

30 Se cargaron 123,9 g (1,10 moles) de ácido clorosulfónico (ClSO_3H) y 98,1 g (0,70 moles) de isocianato de clorosulfonilo en una vasija de reacción de 500 ml equipada con un agitador, un termómetro y un condensador de reflujo. Se elevó la temperatura de este líquido mezclado hasta 130°C con agitación durante un periodo de 2,5 horas, y la reacción se llevó a cabo a esta temperatura durante 9 horas. Tras la terminación de la reacción, se realizó una destilación a presión reducida y se recogió una fracción entre $98,5^\circ\text{C}$ y 101°C / 559,95 Pa (4,2 torr). Se obtuvo di(clorosulfonil)imida como un líquido incoloro transparente en una cantidad de 77,9 g (0,36 moles).

Ejemplo 1

Síntesis de di(flurosulfonil)imida amónica

40 Se cargaron 1,07 g (5,0 mmoles) de la di(clorosulfonil)imida obtenida en el Ejemplo de síntesis 1 en una vasija de reacción de fluororresina. A continuación, se añadieron a la vasija 10 ml de acetonitrilo y 0,89 g (24,0 mmoles) de NH_4F , y la reacción se efectuó entre 80 y 84°C durante 4 horas a reflujo. Tras la terminación de la reacción, la mezcla de reacción fue enfriada hasta la temperatura ambiente, y la materia insoluble fue eliminada mediante filtrado y lavada con 10 ml de acetonitrilo. Posteriormente, el disolvente fue eliminado por destilación a presión reducida. Un análisis cuantitativo mediante ^{19}F -NMR de la sustancia obtenida confirmó que el producto contenía 0,95 g (4,8 mmoles) de di(flurosulfonil)imida amónica.

Ejemplo 2

Síntesis de di(flurosulfonil)imida amónica

50 Se cargaron 1,07 g (5,0 mmoles) de la di(clorosulfonil)imida obtenida en el Ejemplo de síntesis 1 en una vasija de reacción de fluororresina. A continuación, se añadieron a la vasija 10 ml de acetonitrilo y 1,37 g (24,0 mmoles) de NH_4F HF, y la reacción se efectuó entre 80 y 84°C durante 4 horas a reflujo. Tras la terminación de la reacción, la mezcla de reacción fue enfriada hasta la temperatura ambiente, y la materia insoluble fue eliminada mediante filtrado y lavada con 10 ml de acetonitrilo. Posteriormente, el disolvente fue eliminado por destilación a presión reducida. Un análisis cuantitativo mediante ^{19}F -NMR de la sustancia obtenida confirmó que el producto contenía 0,94 g (4,8 mmoles) de di(flurosulfonil)imida amónica.

Ejemplo 3

Síntesis de di(flurosulfonil)imida potásica

Se cargaron 1,98 g (10,0 mmoles) de di(fluorosulfonil)imida amónica, 10 ml de acetato butílico, y una solución acuosa al 20% que contenía 1,40 g (25,0 mmoles) de hidróxido potásico en una vasija de reacción, y la mezcla fue sometida a reflujo a 8,67 kPa (65 torr) y 37°C durante una hora. A continuación, el líquido de reacción fue enfriado hasta 25°C. Posteriormente, se llevó a cabo una separación líquido-líquido, y la fase acuosa fue extraída 3 veces con muestras de 10 ml de acetato butílico. Se combinaron las fases orgánicas obtenidas en las operaciones de extracción, y, acto seguido, el disolvente fue eliminado de la fase orgánica por destilación a presión reducida, produciendo 1,93 g de di(fluorosulfonil)imida potásica. Los resultados del análisis cuantitativo mediante cromatografía catiónica revelaron que todo el producto estaba compuesto de la sal potásica y no contenía ningún ion de amonio.

10 **Ejemplo 4**

Síntesis de di(fluorosulfonil)imida de litio

A 3,8 g (18,9 mmoles) de di(fluorosulfonil)imida amónica se añadieron 38 ml de acetato butílico, 2,4 g (56,7 mmoles) de hidróxido de litio monohidratado y 14,3 ml de agua, y la mezcla fue sometida a reflujo con calor a 10 kPa (75 torr) y 40°C durante una hora. A continuación, el líquido de la reacción fue enfriado hasta 25°C. Posteriormente, se llevó a cabo una separación líquido-líquido, y la fase acuosa fue extraída 3 veces con muestras de 19 ml de acetato butílico. Se combinaron las fases orgánicas obtenidas en las operaciones de extracción, y, acto seguido, lavadas con 1,5 ml de agua. Posteriormente, el disolvente fue eliminado por destilación a presión reducida, produciendo 3,4 g de di(fluorosulfonil)imida de litio. Los resultados del análisis cuantitativo mediante cromatografía catiónica revelaron que todo el producto estaba compuesto de la sal de litio y no contenía ningún ion de amonio.

20 **Ejemplo 5**

Síntesis de di(fluorosulfonil)imida sódica

A 15,8 g (79,8 mmoles) de di(fluorosulfonil)imida amónica se añadieron 160 ml de acetato butílico y una solución acuosa al 20% que contenía 40,0 g (200,0 mmoles) de hidróxido sódico, y la mezcla fue sometida a reflujo con calor a 8,67 kPa (65 torr) y 37°C durante una hora. A continuación, el líquido de la reacción fue enfriado hasta 25°C. Posteriormente, se llevó a cabo una separación líquido-líquido, y la fase acuosa fue extraída 3 veces con muestras de 80 ml de acetato butílico. Se combinaron las fases orgánicas obtenidas en las operaciones de extracción, y, acto seguido, el disolvente fue eliminado de la fase orgánica por destilación a presión reducida. A continuación, se añadieron 80 ml de cloruro de metileno, y la mezcla fue agitada a temperatura ambiente durante 15 minutos. Posteriormente, los cristales fueron recogidos por filtrado. Los cristales así obtenidos fueron lavados con 80 ml de cloruro de metileno, y, acto seguido, fueron secados a temperatura ambiente a presión reducida. Se obtuvo di(fluorosulfonil)imida sódica en una cantidad de 13,4 g. Los resultados del análisis cuantitativo mediante cromatografía catiónica revelaron que todo el producto estaba compuesto de la sal sódica y no contenía ningún ion de amonio.

Aplicabilidad industrial

35 Según la presente invención, pueden fabricarse sales amónicas de fluorosulfonilimida de forma industrialmente eficiente. Además, sometiendo la sal amónica de fluorosulfonilimida así obtenida a una reacción de intercambio catiónico, puede fabricarse otra sal de fluorosulfonilimida que no contiene ninguna impureza metálica que degrade las propiedades electrolíticas y similares.

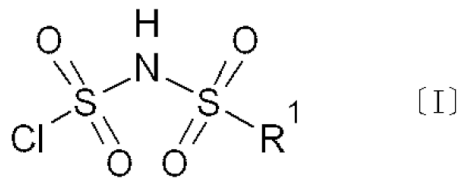
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una sal de fluorosulfonilimida representada por la fórmula [IV], comprendiendo el método

5 hacer reaccionar de un compuesto representado por la fórmula [I] con un agente fluorante representado por la fórmula [III] para obtener una sal amónica de fluorosulfonilimida de fórmula [II],

y

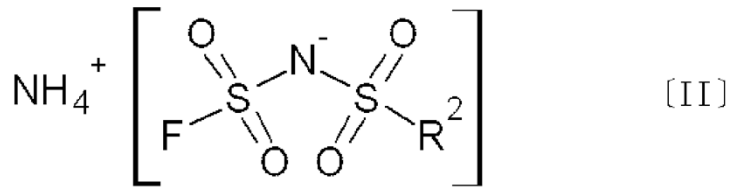
hacer reaccionar la sal amónica de fluorosulfonilimida representada por la fórmula [II] con un hidróxido de metal alcalino a presión reducida para obtener la sal de fluorosulfonilimida representada por la fórmula [IV]



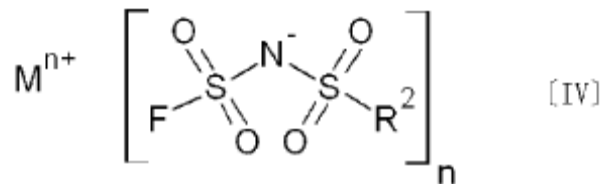
10 donde R¹ representa un grupo fluoroalquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, un átomo de flúor o un átomo de cloro,



donde p representa 0 a 10,



donde R² representa un grupo fluoroalquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono o un átomo de flúor,



15 Donde Mⁿ⁺ representa un catión de metal alcalino, n corresponde con una valencia del catión de metal alcalino y es 1, y R² es como se ha definido anteriormente en la fórmula [II].