

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
30 de octubre de 2014 (30.10.2014) **WIPO | PCT**

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2014/174134 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C07D 277/22 (2006.01) **H01G 11/54** (2013.01)
H01M 10/056 (2010.01) **H01G 11/62** (2013.01)
H01M 14/00 (2006.01)

Química Orgánica General (iqog), C/ Juan de la Cierva, 3,
E-28006 Madrid (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2014/070303

(22) Fecha de presentación internacional:

11 de abril de 2014 (11.04.2014)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P201330612 26 de abril de 2013 (26.04.2013) ES

(71) Solicitante: **CONSEJO SUPERIOR DE
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES];
C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén
Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección nacional admisible): AE,
AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE,
KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

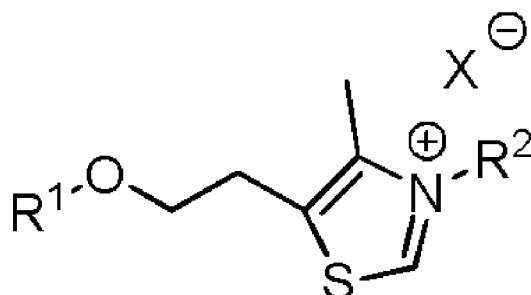
(72) Inventores: **DE MIGUEL TURULLOLS, Irene**; Instituto
De Química Orgánica General (iqog), C/ Juan de la Cierva,
3, E-28006 Madrid (ES). **HERRADÓN GARCÍA,
Bernardo**; Instituto De Química Orgánica General (iqog),
C/ Juan de la Cierva, 3, E-28006 Madrid (ES). **MANN
MORALES, Enrique**; Instituto De Química Orgánica
General (iqog), C/ Juan de la Cierva, 3, E-28006 Madrid
(ES). **MORALES BERGAS, Enrique**; Instituto De

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección regional admisible):
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ,
BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: IONIC LIQUIDS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE OF SAME AS ELECTROLYTES FOR ELECTROCHEMICAL ENERGY STORAGE DEVICES

(54) Título : LÍQUIDOS IÓNICOS, PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN Y SU USO COMO ELECTROLITOS PARA DISPOSITIVOS ELECTROQUÍMICOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA



(I)

(57) Abstract: The invention relates to ionic liquids of general formula (I), to the synthesis thereof, and to the use of said ionic liquids as electrolytes in electrochemical electrical energy storage devices.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a líquidos iónicos de fórmula general (I), su síntesis y al uso de los dichos líquidos iónicos como electrolitos en dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía eléctrica.
(I)

WO 2014/174134 A1

WO 2014/174134 A1



Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

**LÍQUIDOS IÓNICOS, PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN Y SU USO
COMO ELECTROLITOS PARA DISPOSITIVOS ELECTROQUÍMICOS DE
ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA**

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a la síntesis de nuevos líquidos iónicos, de carácter líquido o bien con una temperatura de fusión próxima a la temperatura ambiente, y su uso potencial como electrolito conductor iónico en dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía (baterías avanzadas de litio/ión litio, condensadores electroquímicos).

ESTADO DE LA TECNICA

El esquema general de un dispositivo electroquímico consta de dos electrodos, de elevada conductividad electrónica, separados por un electrolito, que ha de poseer elevada conductividad iónica a la vez que ser aislante desde el punto de vista electrónico.

Los electrolitos que se emplean en este tipo de dispositivos pueden presentar tanto carácter sólido (poliméricos o inorgánicos), como líquido (acuosos u orgánicos). Desde un punto de vista práctico el electrolito consta de una sal que puede ser tanto de carácter orgánico como inorgánico, disuelta en una matriz, que puede ser tanto líquida como sólida. El electrolito ha de poseer una elevada conductividad iónica, alta estabilidad electroquímica en el intervalo de potencial de trabajo del dispositivo, buena estabilidad térmica, compatibilidad con los electrodos (ha de dar lugar a la formación de interfases estables), ser económico y en la medida de lo posible respetuoso con el medio ambiente. Los electrolitos sólidos, ya sean de carácter polimérico o inorgánico presentan por lo general buena estabilidad electroquímica, si bien el valor de la conductividad es menor que la de un líquido como resultado de la menor

movilidad iónica, lo que conduce a que los dispositivos comerciales actuales empleen por lo general electrolitos de tipo líquido, tanto acuoso como orgánico, si bien éstos últimos presentan problemas asociados a su carácter inflamable y en algunos casos altamente contaminante.

- 5 Los electrolitos líquidos orgánicos, basados normalmente en carbonatos del tipo carbonato de etileno o propileno, dimetil carbonato, etc, y sus correspondientes mezclas presentan inconvenientes como su bajo punto de ebullición, alta inflamabilidad e inestabilidad electroquímica en las condiciones de trabajo (se degradan o descomponen en los electrodos, inhibiendo el paso
- 10 de la corriente) y elevada toxicidad. Como sales normalmente se emplean derivados de litio del tipo hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), tetrafluoroborato de litio (LiBF_4) o perclorato de litio (LiClO_4), compuestos que experimentan procesos de degradación en presencia de trazas de agua para dar lugar a ácido fluorhídrico (HF) o ácido clorhídrico (HCl).
- 15 Los líquidos iónicos (LIs) son sales, completamente disociadas, que poseen una temperatura de fusión inferior o próxima a la temperatura ambiente, si bien por convenio, entran en esta definición aquellos que presentan naturaleza líquida por debajo de 100°C . Constan de un catión, generalmente de naturaleza orgánica, y un anión de naturaleza orgánica o inorgánica. Debido a
- 20 su naturaleza iónica, los LIs poseen una serie de propiedades de gran importancia práctica. De entre ellas, destacan: elevada conductividad, similar a las de los electrolitos comerciales actuales basados en carbonatos orgánicos, una presión de vapor prácticamente inexistente, nula inflamabilidad, amplia ventana electroquímica, elevada estabilidad térmica y un precio moderado. La
- 25 combinación de estas propiedades les hace ser materiales atractivos a la hora de su empleo como electrolitos en dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía, con mejoras sustanciales en términos de seguridad.

Se han descrito aplicaciones de LIs como electrolitos en dispositivos

30 electroquímicos (Acc. Chem. Res. 2007, 40, 1165-1173, WO 2012169909, WO 2012173694, US 2012107697). Un problema que presentan es su

moderada a elevada viscosidad, que limita en alguna forma su empleo como electrolitos en dispositivos electroquímicos si tenemos en cuenta la relación inversa que existe entre viscosidad y conductividad iónica. En general, los LIs basados en aniones fluorados son los más idóneos para ser empleados como electrolitos, ya que presentan bajas viscosidades y, por consiguiente, elevadas conductividades. Existe pues la necesidad de encontrar LIs a temperatura ambiente con utilidad como electrolitos en dispositivos electroquímicos.

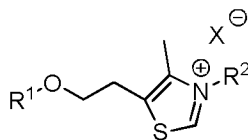
Los LIs basados en sales de tiazolio fueron descritos por primera vez en 1999 (Tetrahedron Lett. 1999, 40, 1621-1622). Sin embargo, a diferencia de sus análogos basados en sales de imidazolio, este tipo de LIs han sido mucho menos estudiados. Se han descrito aplicaciones de LIs basados en sales de tiazolio como disolventes en procesos de separación de gases (Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 11530-11537), como catalizadores orgánicos (Electrochim. Acta 2010, 55, 3511-3517) y catalizadores termorregulados (Green Chem, 2010, 12, 1196-1200), pero su aplicación en dispositivos electroquímicos de generación y almacenamiento de energía no ha sido descrita.

Una estrategia que permite la disminución de la viscosidad de los LIs, y por tanto el aumento de su conductividad, es la introducción de grupos éter en el catión presente en el LI (Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 4030-4066). Un tipo de LIs a temperatura ambiente no descritos anteriormente está constituido por sales de tiazolio derivadas de 4-metil-5-tiazoetanol (sulfurol), donde cadenas de naturaleza alquílica o de tipo poliéter están unidas a la posición 3 del anillo de tiazol y al grupo hidroxilo. Una característica estructural de los líquidos iónicos objeto de la presente invención es la presencia de al menos un grupo éter en su estructura.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a la síntesis de líquidos iónicos a temperatura ambiente con un anillo de tiazolio en su estructura y su uso como electrolitos en

dispositivos electroquímicos. La presente invención se refiere a un compuesto de formula general I y que tiene estructura de sal de tiazolio 3,4,5-trisustituido,



(I)

- 5 en la que los grupos R^1 y R^2 pueden ser de la misma o diferente naturaleza, seleccionados de entre los grupos:
- alquilo (C_1 - C_6)
 - cicloalquilo (C_3 - C_6)
 - $-(CH_2CH_2O)_nCH_3$, donde n es 1, 2 ó 3
- 10 X^- es un anión, seleccionado entre los siguientes:
- Bis(perfluoroalcanosulfonil)imidaz (el término “amida” en vez de “imida” es a menudo empleado en la literatura científica). Esta clase incluye $(CF_3SO_2)_2N^-$ y $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ como ejemplos ilustrativos pero no limitantes.
- 15
- BF_4^-
 - haluros, haluros de alquilo o haluros de alquilo perhalogenados de elementos del grupo 15. Esta clase incluye PF_6^- , SbF_6^- , $P(C_2F_5)_3F_3^-$, $P(C_2F_5)_4F_2^-$, AsF_6^- , $P(C_2H_5)_3F_3^-$ como ejemplos ilustrativos pero no limitantes.
- 20
- $C_xY_{2x+1}SO_3^-$ donde x tiene un valor entre 1 y 6 e Y es un grupo F o H. Esta clase incluye $CH_3SO_3^-$ y $CF_3SO_3^-$ como ejemplos ilustrativos pero no limitantes.
 - $C_xF_{2x+1}COO^-$ donde x tiene un valor entre 1 y 6, incluyendo CF_3COO^- .
 - Cianamidas y aniones con grupos ciano, incluyendo CN^- , $(CN)_2N^-$ y
- 25 $(CN)_3C^-$, como ejemplos ilustrativos pero no limitantes.

- SCN⁻.

Según realizaciones particulares, el líquido iónico de la presente invención tiene una conductividad iónica comprendida entre $8 \cdot 10^{-4}$ y $3 \cdot 10^{-3}$ S.cm⁻¹.

Según realizaciones particulares adicionales, el líquido iónico es estable en
5 atmósfera inerte y en atmósfera oxidante hasta 300°C.

Según realizaciones particulares concretas, el líquido iónico se selecciona entre:

-Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3,4-dimetil-5-(2,5,8,11-tetraoxatri-decan-13-il)tiазolio,

10 - Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3,4-dimetil-5-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiазolio,

-Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3,4-dimetil-5-[2-(2-metoxietoxi)etil]tiазolio,

-Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 5-[2-(hexiloxi)etil]-3,4-dimetiltiазolio,

-Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-3-[2-(2-metoxietoxi)etil]-5-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiазolio,
15

-Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-3-[2-(2-metoxietoxi)etil]-5-(2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-il)tiазolio,

-Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-3-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}-5-(2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-il)tiазolio,

20 -Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-5-[2-(2-metoxietoxi)etil]-3-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiазolio,

-Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-3,5-bis{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiазolio,

-Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3-hexil-4-metil-5-(2-metoxietil)tiазolio,

-Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-5-(2-metoxietil)-3-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiazolio,

y

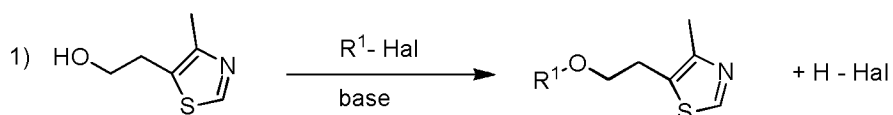
- Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3,4-dimetil-5-(2-metoxietil)tiazolio.

5

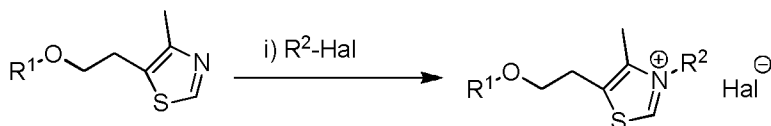
La síntesis de los compuestos de fórmula general I de la presente invención se ha llevado a cabo por métodos habituales de síntesis orgánica, los cuales son conocidos por los expertos de la técnica.

La presente invención se refiere por lo tanto, también a un procedimiento de
10 preparación de líquidos iónicos tal como se han definido anteriormente, que comprende las siguientes etapas:

1) O-alkilación entre el grupo hidroxilo presente en 4-metil-5-tiazoetanol como nucleófilo y un haluro como electrófilo:



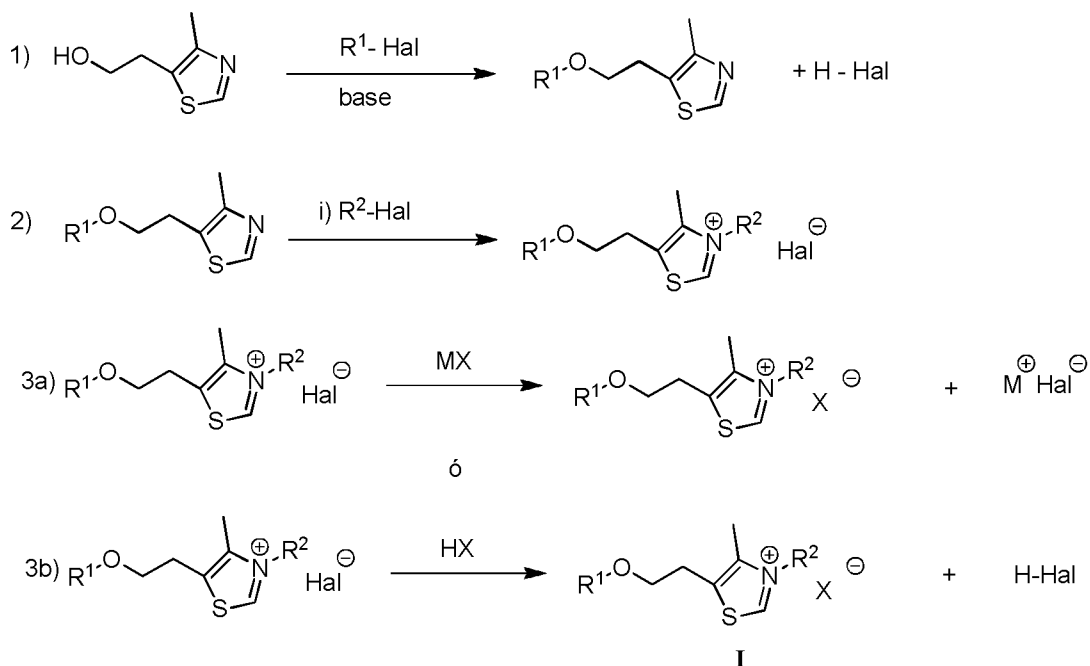
15 2) alquilación del derivado O-prottegido resultante de la anterior etapa con un haluro como electrófilo:



3) Metátesis del haluro con un anión.

20

Así, un ejemplo ilustrativo pero no limitante, de la ruta empleada en la síntesis de los compuestos del tipo I se muestra en el Esquema 1:



Esquema 1

Donde R¹ y R² tienen los significados que se han indicado para la formula I.

La primera etapa consiste en una reacción de O-alquilación (síntesis de éteres de Williamson) entre el grupo hidroxilo presente en 4-metil-5-tiazoetanol, como nucleófilo, y un haluro de alquilo, haluro de cicloalquilo, haluro del etilenglicol monometileter, haluro de dietilenglicol monometileter o haluro de trietilenglicol monometileter como electrófilo en presencia de una base. Según un modo de realización particular, la base se selecciona entre NaH (hidruro sódico), tBuOK (terc-butóxido potásico), LDA (diisopropil amiduro de litio) o KOH (hidróxido potásico) en dimetilsulfoxido.

La segunda etapa consiste en la alquilación del derivado O-protegido resultante de la anterior etapa con un haluro de alquilo, haluro del etilenglicol monometileter, haluro de dietilenglicol monometileter o haluro de trietilenglicol monometileter como electrófilo. La tercera etapa es una metátesis del haluro con el anión apropiado. La tercera etapa puede llevarse a cabo tanto con un

ácido como se muestra en (3b), como con una sal metálica como se muestra en (3a).

Los haluros de alquilo y haluros de éteres monometílicos de etilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol usados en la síntesis de los compuestos de formula
5 I son comerciales o se preparan por métodos habituales en síntesis orgánica a partir de los alcoholes correspondientes.

Los ácidos (HX) y las sales metálicas (MX) empleadas en la síntesis de los compuestos de formula I son comerciales o se preparan por métodos habituales en síntesis orgánica.

10 Una característica esencial de los compuestos de la presente invención es la posibilidad que presentan los compuestos de coordinarse, a través de los oxígenos de las cadenas de oxietileno de los sustituyentes del anillo de tiazol con los iones litio, lo que proporcionará una contribución adicional al proceso de conducción iónica, lo que sumado a la buena estabilidad térmica y
15 electroquímica y su carácter líquido en un amplio intervalo de temperaturas permitirá su empleo con éxito como electrolito conductor iónico en dispositivos de almacenamiento de energía.

La presente invención se refiere también al uso de los líquidos iónicos definidos anteriormente como electrolitos para dispositivos electroquímicos de
20 almacenamiento de energía. Según realizaciones particulares, estos electrolitos son estables en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante hasta 300°C.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

La **figura 1** muestra la variación de la conductividad iónica del líquido iónico Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-3-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}-5-
25 (2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-il)tiazolio

.La **figura 2** muestra la estabilidad térmica (curvas termogravimétricas de descomposición), en atmósfera inerte y oxidante del líquido iónico Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3,4-dimetil-5-[2-(2-metoxietoxi)etil]tiazolio.

MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

- 5 Como ejemplos ilustrativos, aunque no limitantes, se indican los procedimientos experimentales y datos espectroscópicos de algunos líquidos iónicos a temperatura ambiente de fórmula I.

Los datos espectroscópicos se obtuvieron empleando los siguientes equipos:

Resonancia Magnética Nuclear

- 10 Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron realizados en un equipo Varian-INOVA-300. Los desplazamientos químicos se describen en partes por millón (δ) y las constantes de acoplamiento (J) se indican en hertzios (Hz). Los espectros de ^1H -RMN están referenciados respecto a la señal residual de protón del cloroformo deuterado (CDCl_3) empleado como disolvente. Los
- 15 espectros de ^{13}C -RMN, desacoplados de protón en todos los casos, están referenciados respecto a la señal residual de carbono del cloroformo deuterado (CDCl_3) empleado como disolvente. Si no se indica de otro modo, todos los espectros se registraron a temperatura ambiente.

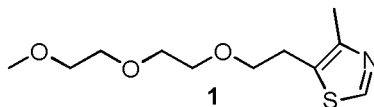
Infrarrojo

- 20 Los espectros de infrarrojo (IR) se registraron en un espectrofotómetro modelo Perkin-Elmer-Spectrum One FT-IR. Las frecuencias del espectro se indican en cm^{-1} .

Espectros de masas

- Los espectros de masa exacta de los compuestos fueron obtenidos con un
- 25 espectrómetro de masas modelo Agilent 6520-Accurate-Mass LC/MS Q-TOF.

Ejemplo 1.

4-Metil-5-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiazol (1).

Sobre una disolución de NaH (dispersión al 60% en aceite mineral, 978 mg, 24.4 mmol) en DMF anhidra (50 ml) se añade lentamente 4-metil-5-tiazoletanol (1.0 g, 6.98 mmol) disuelto en DMF (15 ml) a temperatura ambiente. La mezcla se agitó durante 90 minutos tras los cuales se añadió gota a gota una disolución de 1-bromo-2-(2-metoxietoxi)etano (5.108 g, 27.92 mmol) en DMF anhidra (20 ml) a 0°C. La mezcla se agita toda la noche dejando que alcance la temperatura ambiente y a continuación se añade H₂O (15 ml) gota a gota. Se elimina el disolvente a presión reducida y a continuación se añade H₂O (50 ml) y se extrae con AcOEt (3 x 75 ml). Las fases orgánicas se juntan, se secan (MgSO₄) y se filtran. Se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se purifica por cromatografía en columna, obteniéndose 4-Metil-5-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiazol (**1**) (1.42 g, 83%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.56 (s, 1H), 3.68-3.60 (m, 8H), 3.54 (m, 2H), 3.37 (s, 3H), 3.02 (t, 2H, J = 6.7 Hz), 2.39 (s, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 149.7, 149.3, 128.1, 72.1, 71.3, 70.7 (2C), 70.6, 59.2, 27.1, 15.0.

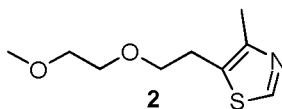
HRMS-ESI (m/z): Calculado para C₁₁H₂₀NO₃S [M+H]⁺: 246.1157, encontrado: 246.1158

FTIR (entre cristales) v_{max}: 2872, 1543, 1452, 1415, 1351, 1243, 1199, 1110, 846 cm⁻¹.

Ejemplo 2.

4-Metil-5-[2-(2-metoxietoxi)etil]tiazol (2).

11



Se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 utilizando 882 mg de NaH (22.05 mmol) en dispersión al 60% en aceite mineral, 4-metil-5-tiazoletanol (900 mg, 6.10 mmol) y 1-bromo-2-metoxietano (3.5 g, 25.2 mmol).

- 5 La purificación del crudo de reacción mediante cromatografía en columna, permite obtener 4-Metil-5-[2-(2-metoxietoxi)etil]tiazol (**2**) (949 mg, 75%).

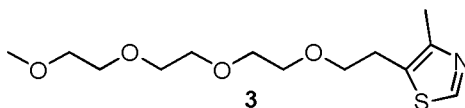
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.56 (s, 1H), 3.67-3.59 (m, 4H), 3.55 (m, 2H), 3.38 (s, 3H), 3.04 (t, 2H, $J = 6.7$ Hz), 2.40 (s, 3H).

- 10 **^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3)** δ 149.9, 149.4, 128.0, 72.1, 71.4, 70.5, 59.3, 27.1, 15.1.

FTIR (entre cristales) ν_{max} : 2922, 2873, 1677, 1542, 1452, 1415, 1378, 1356, 1242, 1198, 1116, 848 cm^{-1} .

Ejemplo 3.

- 15 **4-Metil-5-(2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-il)tiazol (**3**).**



- 20 Se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 utilizando 980 mg de NaH (24.4 mmol) en dispersión al 60% en aceite mineral, 4-metil-5-tiazoletanol (1.0 g, 6.98 mmol) y 1-bromo-2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etano (6.31 g, 27.92 mmol). La purificación del crudo de reacción mediante cromatografía en columna, permite obtener 4-Metil-5-(2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-il)tiazol (**3**) (1.57g, 78%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3)

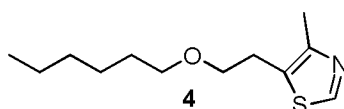
- 25 δ 8.56 (s, 1H), 3.67-3.59 (m, 12H), 3.36 (s, 3H), 3.02 (t, 3H, $J = 6.7$ Hz), 2.39 (s, 3H).

HRMS-ESI (m/z): calcd for $C_{13}H_{14}NO_4S$ $[M+H]^+$: 290.1434, found: 290.1434

FTIR (entre cristales) $\nu_{\max}$: 2871, 1543, 1453, 1415, 1377, 1350, 1244, 1199, 1114, 846 cm^{-1} .

5 **Ejemplo 4.**

5-[2-(hexiloxi)etil]-4-metiltiazol (4).



Se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 utilizando 980 mg de NaH (24.4 mmol) en dispersión al 60% en aceite mineral, 4-metil-5-tiazol etanol (1.0 g, 6.98 mmol) y 1-bromohexano (4.58 g, 27.9 mmol). La purificación del crudo de reacción mediante cromatografía en columna, permite obtener 5-(2-(hexiloxi)etil)-4-metiltiazol (**4**) (1.39 g, 88%).

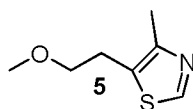
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 8.54 (s, 1H), 3.56 (t, 2H, J = 6.6 Hz), 3.41 (t, 2H, J = 6.6 Hz), 2.98 (t, 2H, J = 6.6 Hz), 2.38 (s, 3H), 1.54 (m, 2H), 1.36-1.21 (m, 6H), 0.86 (t, 3H, J = 6.8 Hz).

δ HRMS-ESI (m/z): calc. para $C_{12}H_{22}NOS$ $[M+H]^+$: 228.1417, real: 228.1433

FTIR (entre cristales) $\nu_{\max}$: 29554, 2930, 2858, 1542, 1466, 1416, 1376, 1115, 913, 856, 842, 787 cm^{-1} .

20 **Ejemplo 5.**

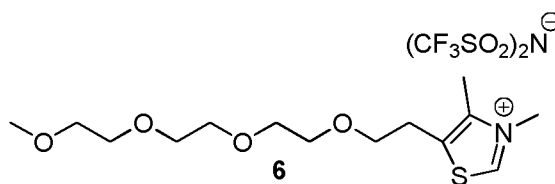
4-Metil-5-(2-metoxietil)tiazol (5).



Este compuesto se preparó siguiendo el procedimiento descrito para el mismo (J. Med. Chem. 2005, 48, 3639-3643). Los datos espectroscópicos y analíticos, concuerdan con los descritos para este compuesto.

5 Ejemplo 6.

Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3,4-dimetil-5-(2,5,8,11-tetraoxatri-decan-13-il)thiazolio (6).



En un tubo sellado, sobre una disolución de 4-Metil-5-(2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-il)thiazol (**3**) (1.35 g, 4.67 mmol) en acetonitrilo anhidro (10 ml) se añade MeI (0.88 ml, 14.1 mmol) y la mezcla se calienta a 100°C durante 5 horas. Una vez alcanzada la temperatura ambiente se elimina el disolvente a presión reducida. Sobre el residuo se añade una mezcla metanol/agua (1:1, 20 ml) y a continuación bistrifluorometanosulfonimida de litio (1.54 g, 5.37 mmol). La mezcla se agita vigorosamente durante 3 horas, tras las cuales se elimina el metanol a presión reducida y posteriormente la fase acuosa se extrae con CH₂Cl₂ (2 x 20 ml). La fase orgánica se concentra y el residuo se purifica mediante cromatografía en columna (gel de sílice), obteniéndose Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3,4-dimetil-5-(2,5,8,11-tetraoxatri-decan-13-il)thiazolio (**6**) (2.43 g, 89%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.59 (s, 1H), 4.08 (s, 3H), 3.72 (t, 2H, J = 5.5 Hz), 3.64 (m, 10H), 3.55 (m, 2H), 3.36 (s, 3H), 3.08 (t, 2H, J = 5.4 Hz), 2.47 (s, 3H).

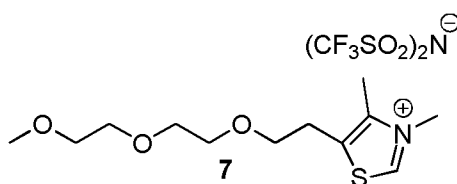
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 156.0, 141.9, 136.0, 119.9 (q, J = 321 Hz), 71.9, 70.7, 70.5 (3C), 70.2, 68.5, 58.9, 40.8, 27.8, 11.8.

HRMS-ESI (m/z): Calculado para C₁₄H₂₆NO₄S [M]⁺: 304.1577, encontrado: 304.1563

FTIR (entre cristales) $\nu_{\max}$: 3098, 2879, 1595, 1454, 1352, 1191, 1136, 1058, 788, 740, 653, 617 570, 514 cm^{-1} .

5 Ejemplo 7.

Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3,4-dimetil-5-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiazolio (7).



Se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 6, utilizando 4-Metil-5-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiazol (1) (1.0 g, 4.08 mmol), Mel (0.75 ml, 12.24 mmol) y bistrifluorometanosulfonimida de litio (1.34 g, 4.69 mmol) para dar lugar a bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3,4-dimetil-5-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiazolio (7) (2.02 g, 92%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9.54 (s, 1H), 4.10 (s, 3H), 3.73 (t, 2H, $J = 5.5$ Hz), 3.68-3.61 (m, 6H), 3.54 (m, 2H), 3.37 (s, 3H), 3.09 (t, 2H, $J = 5.4$ Hz), 2.47 (s, 3H).

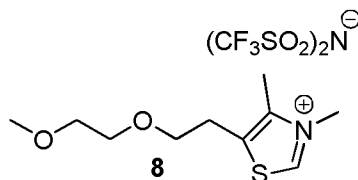
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 155.8, 142.0, 136.0, 119.9 (q, $J = 321$ Hz), 72.0, 70.6, 70.5, 70.4, 68.6, 59.1, 40.8, 27.8, 11.8

HRMS-ESI (m/z): Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{S}$ $[\text{M}]^+$: 260.1315, encontrado: 260.1295

FTIR (entre cristales) $\nu_{\max}$: 3099, 2881, 1595, 1455, 1351, 1191, 1135, 1056, 924, 852, 788, 740, 653, 617, 570, 514 cm^{-1} .

25 Ejemplo 8.

Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3,4-dimetil-5-[2-(2-metoxietoxi)etil]tiazolio (8).



Se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 6,
5 utilizando 4-Metil-5-[2-(2-metoxietoxi)etil]tiazol (**2**) (1.0 g, 4.97 mmol), MeI (0.93 ml, 14.92 mmol) y bistrifluorometanosulfonimida de litio (1.63 g, 5.71 mmol) para dar lugar a Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3,4-dimetil-5-[2-(2-metoxietoxi)etil]tiazolio (**8**). (2.21 g, 90%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.57 (s, 1H), 4.10 (s, 3H), 3.73 (t, 2H, J = 5.5 Hz),
10 3.65 (m, 2H), 3.56 (m, 2H), 3.38 (s, 3H), 3.11 (t, 2H, J = 5.5 Hz), 2.47 (s, 3H).

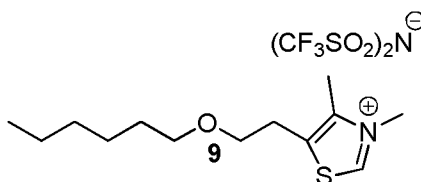
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 155.8, 142.0, 135.9, 119.9 (q, J = 321 Hz), 71.8, 79.6, 68.7, 59.1, 40.8, 27.8, 11.9.

HRMS-ESI (m/z): Calculado para C₁₀H₁₈NO₂S [M]⁺: 216.1053, encontrado: 216.1067

15 **FTIR (entre cristales) v_{max}:** 3102, 1930, 1882, 1595, 1486, 1453, 1352, 1199, 1137, 1057, 789, 740, 654, 617, 571, 514 cm⁻¹.

Ejemplo 9.

20 **Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 5-[2-(hexiloxi)etil]-3,4-dimetiltiazolio (9).**



Se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 6, utilizando 5-[2-(hexiloxi)etil]-4-metiltiazol (**4**), MeI (0.82 ml, 13.20 mmol) y bistrifluorometanosulfonimida de litio (1.44 g, 5.06 mmol) para dar lugar a Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 5-[2-(hexiloxi)etil]-3,4-dimetiltiazolio (**9**) (1.93 g, 84%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.56 (s, 1H), 4.10 (s, 3H), 3.65 (t, 2H, J = 5.5 Hz), 3.47 (t, 2H, J = 6.7 Hz), 3.08 (t, 2H, J = 5.4 Hz), 2.47 (s, 3H), 1.59 (m, 2H), 1.39-1.24 (m, 6H), 0.88 (t, 3H, J = 5.7 Hz).

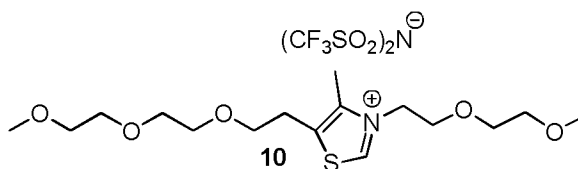
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 155.8, 141.9, 136.0, 119.9 (q, J = 321 Hz), 71.7, 68.1, 40.8, 31.7, 29.6, 27.9, 25.9, 22.7, 14.1, 11.8.

δ HRMS-ESI (m/z): Calculado para C₁₃H₂₄NOS [M]⁺: 242.1573, encontrado: 242.1569

FTIR (entre cristales) v_{max}: 3550, 3106, 2958, 2935, 2864, 1636, 1595, 1487, 1469, 1455, 1350, 1199, 1137, 1061, 793, 742, 655, 618, 573, 515 cm⁻¹.

15 Ejemplo 10.

Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-3-[2-(2-metoxietoxi)etil]-5-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiazolio (10**).**



En un tubo sellado, sobre una disolución de 4-Metil-5-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiazol (**1**) (1.0 g, 4.08 mmol) en acetonitrilo anhidro (10 ml) se añade 1-yodo-2-(2-metoxietoxi)etano (1.31 g, 5.7 mmol) y la mezcla se calienta a 120°C durante 72 horas. Transcurrido ese tiempo se elimina el disolvente a presión reducida y sobre el residuo se añade una mezcla metanol/agua (1:1, 20 ml) y a continuación bistrifluorometanosulfonimida de litio (1.34 g, 4.69 mmol). La mezcla se agita vigorosamente durante 3 horas, tras las cuales se elimina el metanol a presión reducida y posteriormente la

fase acuosa se extrae con CH_2Cl_2 (2 x 20 ml). La fase orgánica se concentra y el residuo se purifica mediante cromatografía en columna (gel de sílice), obteniéndose Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-3-[2-(2-metoxietoxi)etil]-5-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiazolio (**10**) (2.07 g, 81%).

- 5 **^1H NMR (300 MHz, CDCl_3)** δ 9.65 (s, 1H), 4.57 (t, J = 4.5 Hz, 2H), 3.94 (t, J = 4.5 Hz, 2H), 3.74 (t, J = 5.4 Hz, 2H), 3.69-3.58 (m, 8H), 3.55 (m, 2H), 3.48 (m, 2H), 3.37 (s, 3H), 3.32 (s, 3H), 3.10 (t, J = 5.4 Hz, 2H), 2.50 (s, 3H).

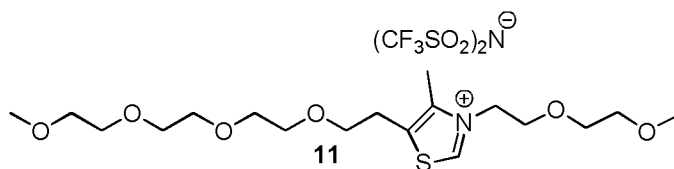
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 155.8, 141.9, 135.1, 119.8 (q, CF_3 , J = 321 Hz), 71.9, 71.4, 70.42, 70.38, 70.30, 70.26, 68.5, 67.8, 58.9, 58.8, 53.1, 27.7, 12.0.

- 10 **HRMS-ESI (m/z)**: Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{NO}_5\text{S}$ $[\text{M}]^+$: 348.1839, encontrado: 348.1853.

FTIR (entre cristales) ν_{max} : 3513, 3099, 2882, 1650, 1594, 1455, 1352, 1227, 1194, 1137, 1058, 924, 850, 789, 762, 740 cm^{-1} .

15 Ejemplo 11.

Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-3-[2-(2-metoxietoxi)etil]-5-(2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-il)tiazolio (11**).**



- Se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 10, utilizando 4-Metil-5-(2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-il)tiazol (**3**) (1.0 g, 3.46 mmol), 1-yodo-2-(2-metoxietoxi)etano (1.11 g, 4.83 mmol) y bistrifluorometanosulfonimida de litio (883 mg, 3.98 mmol) para dar lugar a Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-3-[2-(2-metoxietoxi)etil]-5-(2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-il)tiazolio (**11**) (1.86 g, 80%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.69 (s, 1H), 4.57 (t, J = 4.5 Hz, 2H), 3.94 (t, J = 4.5 Hz, 2H), 3.74 (t, J = 5.4 Hz, 2H), 3.69-3.58 (m, 10H), 3.55 (m, 2H), 3.48 (m, 2H), 3.36 (s, 3H), 3.32 (s, 3H), 3.10 (t, J = 5.4 Hz, 2H), 2.50 (s, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 156.0, 141.8, 135.1, 119.8 (q, CF₃, J = 321 Hz),
5 71.8, 71.5, 70.6, 70.4 (3C), 70.3, 70.2, 68.4, 67.8, 58.8 (2C), 53.1, 27.7, 12.0.

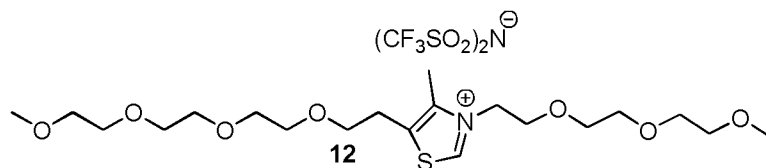
HRMS-ESI (m/z): Calculado para C₁₈H₃₄NO₆S [M]⁺: 392.2101, encontrado: 392.2105.

FTIR (entre cristales) v_{max}: 3468, 3097, 2880, 1592, 1455, 1353, 1333, 1227, 1194, 1136, 1058, 927, 850, 788, 739 cm⁻¹.

10

Ejemplo 12.

Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-3-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}-5-(2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-il)tiazolío (12).



15

Se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 10, utilizando 4-Metil-5-(2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-il)tiazol (3) (1.0 g, 3.46 mmol), 1-yodo-2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etano (1.32 g, 4.83 mmol) y bistrifluorometanosulfonimida de litio (883 mg, 3.98 mmol) para dar lugar a
20 Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-3-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}-5-(2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-il)tiazolío (12) (2.05 g, 83%).

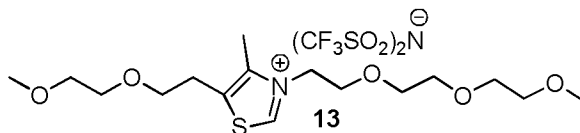
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.87 (s, 1H), 4.53 (t, J = 4.5 Hz, 2H), 3.94 (t, J = 4.5 Hz, 2H), 3.72 (t, J = 5.4 Hz, 2H), 3.69-3.50 (m, 20H), 3.36 (s, 3H), 3.35 (s, 3H), 3.09 (t, J = 5.4 Hz, 2H), 2.48 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 157.2, 142.1, 135.4, 112.2 (q, CF_3 , $J = 321$ Hz), 72.3, 72.2, 71.0, 70.9, 70.8 (2C), 70.7, 70.6, 70.4 (2C), 69.0, 67.7, 59.3, 59.2, 53.2, 28.0, 12.3.

FTIR (entre cristales) ν_{max} : 3496, 3078, 2879, 1651, 1589, 1455, 1353, 1333, 1227, 1194, 1136, 1058, 935, 850, 788 cm^{-1} .

Ejemplo 13.

Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-5-[2-(2-metoxietoxi)etil]-3-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiazolio (13).



10

Se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 10, utilizando 4-Metil-5-[2-(2-metoxietoxi)etil]tiazol (**2**) (1.0 g, 4.97 mmol), 1-yodo-2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etano (1.90 g, 6.95 mmol) y bistrifluorometanosulfonimida de litio (1.27 g, 5.71 mmol) para dar lugar a Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-5-[2-(2-metoxietoxi)etil]-3-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiazolio (**13**) (2.46 g, 79%).

15

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9.88 (s, 1H), 4.52 (t, $J = 4.5$ Hz, 2H), 3.93 (t, $J = 4.5$ Hz, 2H), 3.72 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H), 3.67-3.50 (m, 12H), 3.37 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 3.10 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H), 2.47 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 156.7, 141.7, 134.9, 119.7 (q, CF_3 , $J = 321$ Hz), 71.7, 71.6, 70.3, 70.1, 69.8 (2C), 68.6, 67.1, 58.9, 58.8, 52.7, 27.5, 11.8.

20

HRMS-ESI (m/z): Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{NO}_5\text{S}$ [M] $^+$: 348.1839, encontrado: 348.1852.

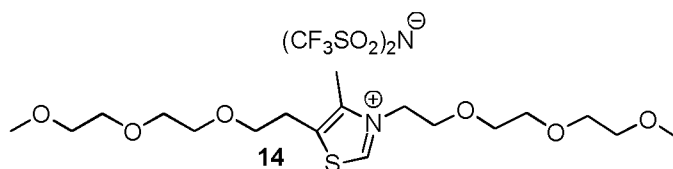
FTIR (entre cristales) ν_{max} : 3469, 3085, 2881, 1653, 1589, 1455, 1353, 1333, 1194, 1136, 1103, 1058, 922, 849, 788, 739 cm^{-1} .

25

Ejemplo 14.

Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-3,5-bis{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiazolio (14).

5



Se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 10, utilizando 4-Metil-5-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiazol (**1**) (1.0 g, 4.08 mmol), 1-iodo-2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etano (1.56 g, 5.71 mmol) y bistrifluorometanosulfonimida de litio (1.04 g, 4.69 mmol) para dar lugar a

10 Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-3,5-bis{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiazolio (**14**) (2.35 g, 86%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.86 (s, 1H), 4.52 (t, J = 4.4 Hz, 2H), 3.94 (t, J = 4.4 Hz, 2H), 3.73 (t, J = 5.3 Hz, 2H), 3.70-3.51 (m, 16H), 3.37 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 3.09 (t, J = 5.3 Hz, 2H), 2.48 (s, 3H).

15 **¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)** δ 157.1, 142.2, 135.4, 120.2 (q, CF₃, J = 321 Hz), 72.3, 72.2, 70.9 (2C), 70.7, 70.6, 70.4 (2C), 69.1, 67.6, 59.4, 59.3, 53.3, 28.1, 12.4.

HRMS-ESI (m/z): Calculado para C₁₈H₃₄NO₆S [M]⁺: 392.2101, encontrado: 392.2107.

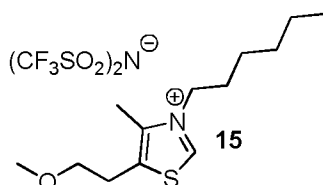
20 **FTIR (entre cristales) v_{max}:** 3081, 2880, 1454, 1353, 1333, 1227, 1194, 1136, 1058, 925, 850, 788 cm⁻¹.

Ejemplo 15.

Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3-hexil-4-metil-5-(2-metoxietil)tiazolio (15).

25

21



Se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 10, utilizando 4-Metil-5-(2-metoxietil)tiazol (**5**) (1.0 g, 6.37 mmol), 1-yodohexano (1.51 g, 7.64 mmol) y bistrifluorometanosulfonimida de litio (1.62 g, 7.32 mmol) para dar lugar a Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3-hexil-4-metil-5-(2-metoxietil)tiazolío (**15**) (3.02 g, 91%).

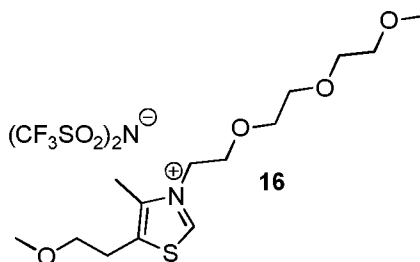
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.68 (s, 1H), 4.41 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 3.68 (t, J = 5.3 Hz, 2H), 3.44 (s, 3H), 3.13 (t, J = 5.3 Hz, 2H), 2.53 (s, 3H), 1.93 (m, 2H), 1.38 (m, 6H), 0.93 (m, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 155.6, 141.6, 136.7, 118.2 (q, CF₃, J = 321 Hz), 70.3, 59.2, 54.4, 31.4, 30.0, 28.1, 26.2, 22.7, 14.2, 12.2.

FTIR (entre cristales) v_{max}: 3095, 2935, 2873, 1651, 1587, 1482, 1458, 1352, 1226, 1193, 1137, 1117, 1057, 788, 739 cm⁻¹.

15 Ejemplo 16.

Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-5-(2-metoxietil)-3-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiazolío (16**).**



Se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 10, utilizando 4-Metil-5-(2-metoxietil)tiazol (**5**) (1.0 g, 6.37 mmol), 1-iodo-2-[2-(2-

metoxietoxi)etoxi]etano (1.51 g, 7.64 mmol) y bistrifluorometanosulfonimida de litio (1.62 g, 7.32 mmol) para dar lugar a Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-5-(2-metoxietil)-3-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiazolio (**16**) (3.34 g, 90%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.96 (s, 1H), 4.58 (dd, J = 4.6 Hz, J = 4.4 Hz, 2H),
 5 4.00 (dd, J = 4.7 Hz, J = 4.5 Hz, 2H), 3.73 (m, 2H), 3.70-3.55 (m, 8H), 3.44 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.12 (t, J = 5.4 Hz, 2H), 2.53 (s, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 157.3, 142.2, 135.3, 118.2 (q, CF₃, J = 321 Hz), 72.2, 70.6, 70.4, 70.3 (2C), 67.5, 59.3, 59.1, 53.2, 28.0, 12.4.

FTIR (entre cristales) v_{max}: 3082, 2883, 1650, 1589, 1453, 1353, 1333, 1227,
 10 1194, 1137, 1057, 936, 850, 788, 739 cm⁻¹.

Ejemplo 17.

Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3,4-dimetil-5-(2-metoxietil)tiazolio (17).



Se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 10, utilizando 4-Metil-5-(2-metoxietil)tiazol (**5**) (1.0 g, 6.37 mmol), CH₃I (0.48 g, 7.64 mmol) y bistrifluorometanosulfonimida de litio (1.62 g, 7.32 mmol) para dar lugar a Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3,4-dimetil-5-(2-metoxietil)tiazolio
 20 (**17**) (2.70 g, 94%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.57 (s, 1H), 4.12 (s, 3H), 3.66 (t, J = 5.4 Hz, 2H), 3.43 (s, 3H), 3.11 (t, J = 5.4 Hz, 2H), 2.51 (s, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 156.0, 142.3, 136.2, 118.2 (q, CF₃, J = 321 Hz), 70.3, 59.1, 41.1, 28.1, 12.1.

FTIR (entre cristales) ν_{max} : 3103, 2936, 1596, 1486, 1454, 1352, 1191, 1138, 1057, 789, 740 cm^{-1} .

Ejemplo 18

5 **Evaluación de la conductividad iónica de un líquido iónico comprendido en la fórmula (I)**

Se ha evaluado la conductividad iónica de Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-3-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}-5-(2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-il)tiazolío (**12**), evaluada mediante espectroscopía de impedancia, en el
10 intervalo de temperaturas comprendido entre -40 y 100 grados centígrados. El valor de la conductividad a cada temperatura se obtuvo a partir del diagrama de Nyquist, en el intervalo de frecuencias comprendido entre 0,1 y 10^7 Hz, empleando el programa de ajuste ZPlot.

Se observa (ver Figura1) una variación continua de la conductividad iónica
15 frente a la temperatura, típica de los compuestos líquidos. A temperatura ambiente (30°C), el valor de la conductividad iónica obtenido es de $9,2 \cdot 10^{-4}$ $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. El resto de los líquidos iónicos presentan comportamiento similar, con valores de conductividad a temperatura ambiente comprendidos entre $8 \cdot 10^{-4}$ y $3 \cdot 10^{-3}$ $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes.

20

Ejemplo 19

Estabilidad térmica de Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3,4-dimetil-5-[2-(2-metoxietoxi)etil]tiazolío (8).

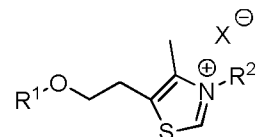
Se ha determinado la estabilidad térmica (curvas termogravimétricas de
25 descomposición), en atmósfera inerte y oxidante de Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3,4-dimetil-5-[2-(2-metoxietoxi)etil]tiazolío (**8**). Los resultados obtenidos (ver Figura 2) indican que el líquido iónico es

estable, en ambos tipos de atmósferas, hasta temperaturas próximas a 300 grados centígrados. El resto de los líquidos iónicos sintetizados poseen un comportamiento similar, presentando una alta estabilidad térmica en todos los casos, observándose únicamente diferencias entre ellos debidas a las

5 descomposición de los diferentes sustituyentes unidos al anillo de tiazolio

REIVINDICACIONES

1.- Líquido iónico de formula general I:



(I)

- 5 en la que los grupos R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos, y se seleccionan independientemente entre los grupos:
- alquilo (C_1 - C_6)
 - cicloalquilo (C_3 - C_6)
 - $-(CH_2CH_2O)_nCH_3$, donde n es 1, 2 ó 3
- 10 X^- es un anión, seleccionado entre los siguientes:
- bis(perfluoroalcanosulfonil)imidaz
 - BF_4^-
 - haluros, haluros de alquilo o haluros de alquilo perhalogenados de elementos del grupo 15.
- 15
- $C_xY_{2x+1}SO_3^-$ donde x tiene un valor entre 1 y 6 e Y es un grupo F o H.
 - $C_xF_{2x+1}COO^-$ donde x tiene un valor entre 1 y 6
 - Cianamidas y aniones con grupos ciano
 - SCN^-
- 20 **2.-** Líquido iónico según la reivindicación 1, caracterizado porque el anión X^- se selecciona entre $(CF_3SO_2)_2N^-$ y $(C_2F_5SO_2)_2N^-$.
- 3.-** Líquido iónico según la reivindicación 1, caracterizado porque el anión X^- se selecciona entre PF_6^- , SbF_6^- , $P(C_2F_5)_3F_3^-$, $P(C_2F_5)_4F_2^-$, AsF_6^- y $P(C_2H_5)_3F_3^-$.

4.- Líquido iónico según la reivindicación 1, caracterizado porque el anión X^- se selecciona entre $CH_3SO_3^-$ y $CF_3SO_3^-$

5 **5.-** Líquido iónico según la reivindicación 1, caracterizado porque el anión X^- es CF_3COO^-

6.- Líquido iónico según la reivindicación 1, caracterizado porque el anión X^- se selecciona entre CN^- , $(CN)_2N^-$ y $(CN)_3C^-$.

10

7.- Líquido iónico según la reivindicación 1, caracterizado porque se selecciona entre

- Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3,4-dimetil-5-(2,5,8,11-tetraoxatri-decan-13-il)tiiazolio (**6**),

15 - Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3,4-dimetil-5-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiiazolio (**7**),

-Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3,4-dimetil-5-[2-(2-metoxietoxi)etil]tiiazolio (**8**),

-Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 5-[2-(hexiloxi)etil]-3,4-dimetiltiiazolio (**9**),

20 -Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-3-[2-(2-metoxietoxi)etil]-5-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiiazolio (**10**),

-Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-3-[2-(2-metoxietoxi)etil]-5-(2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-il)tiiazolio (**11**),

25 -Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-3-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}-5-(2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-il)tiiazolio (**12**),

-Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-5-[2-(2-metoxietoxi)etil]-3-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiazolio (**13**),

-Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-3,5-bis{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiazolio (**14**),

5 -Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3-hexil-4-metil-5-(2-metoxietil)tiazolio (**15**),

-Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 4-metil-5-(2-metoxietil)-3-{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil}tiazolio (**16**),

y

- Bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de 3,4-dimetil-5-(2-metoxietil)tiazolio (**17**).

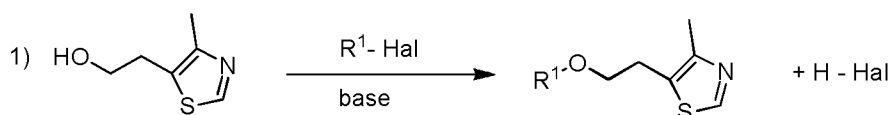
10

8.- Líquido iónico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque tiene una conductividad iónica comprendida entre $8 \cdot 10^{-4}$ y $3 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

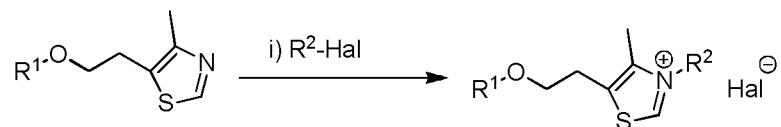
15 **9.-** Líquido iónico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque es estable en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante hasta 300°C .

20 **10.-** Procedimiento de preparación de líquidos iónicos definidos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

1) O-alkilación entre el grupo hidroxilo presente en 4-metil-5-tiazoetanol como nucleófilo y un haluro como electrófilo en presencia de una base:



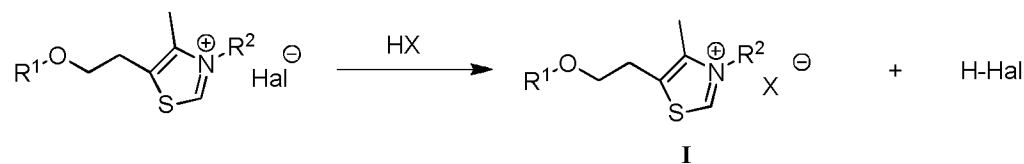
2) alquilación del derivado O-protegido resultante de la anterior etapa con un haluro como electrófilo:



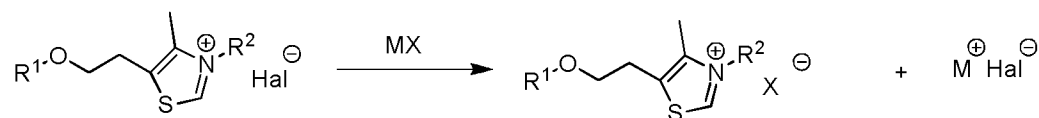
- 5 3) Metátesis del haluro con un anión,
donde R^1 y R^2 tienen los significados que se han indicado para la formula I en la reivindicación 1.

11.- Procedimiento de preparación según la reivindicación 10, caracterizado porque el haluro de las etapas de O-alquilación (1) y alquilación (2) es un haluro de alquilo, un haluro de cicloalquilo, un haluro del etilén-glicol monometiléter, un haluro del dietilén-glicol monometiléter o un haluro del trietilén-glicol monometiléter y porque la base se selecciona entre hidru-ro sódico, terc-butóxido potásico, diisopropil amiduro de litio o hidróxido potásico en dimetilsulfoxido.

12.- Procedimiento de preparación según las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado porque el anión en la etapa de metátesis (3) se aporta como un ácido:



13.- Procedimiento de preparación según las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado porque el anión en la etapa de metátesis (3) se aporta como una sal metálica:



- 14.-** Uso de líquidos iónicos definidos en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 como electrolitos para dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía.
- 5 **15.-** Uso según la reivindicación 14, caracterizado porque el electrolito es estable en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante hasta 300°C.

1/2

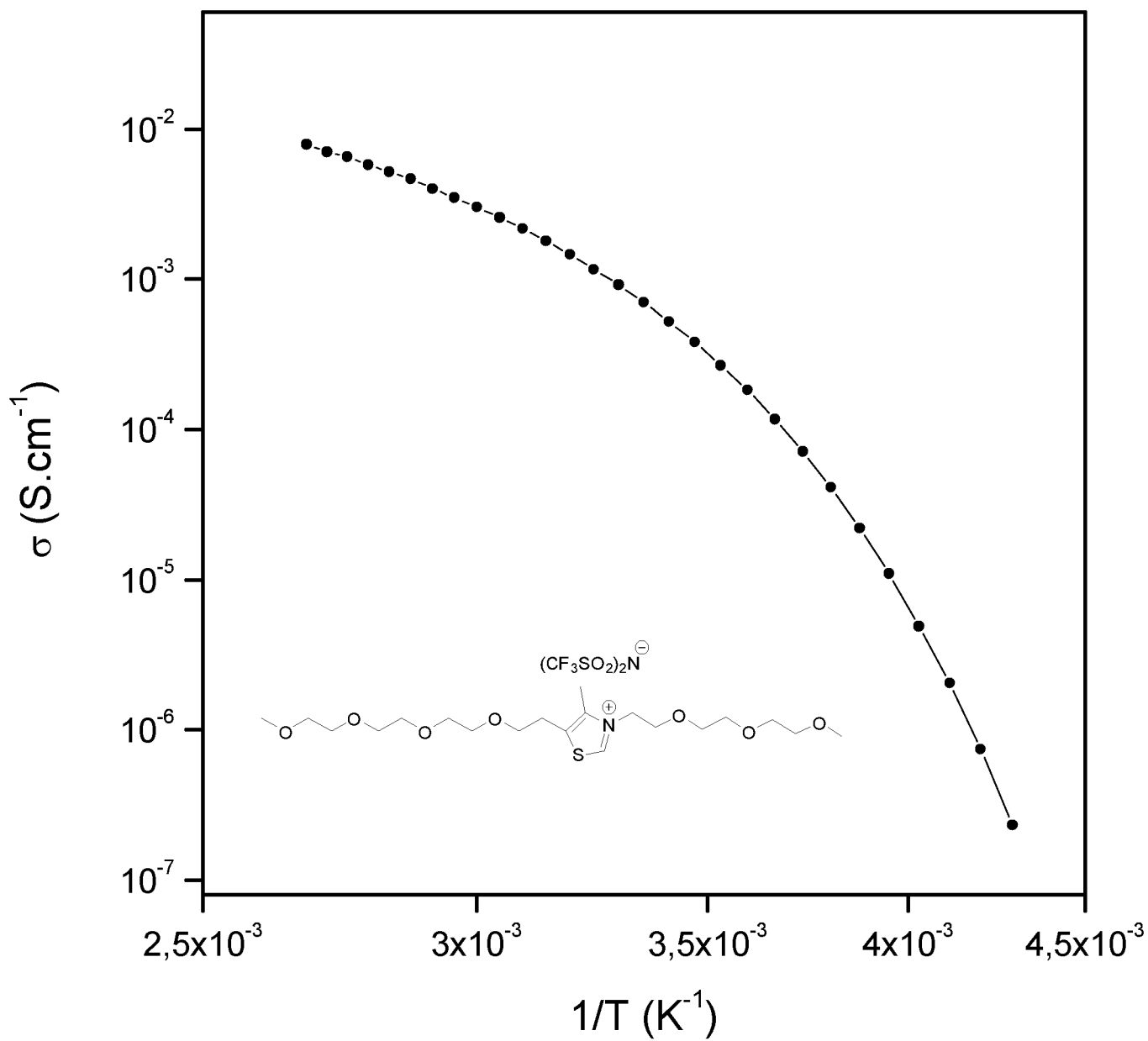


Figura 1

2/2

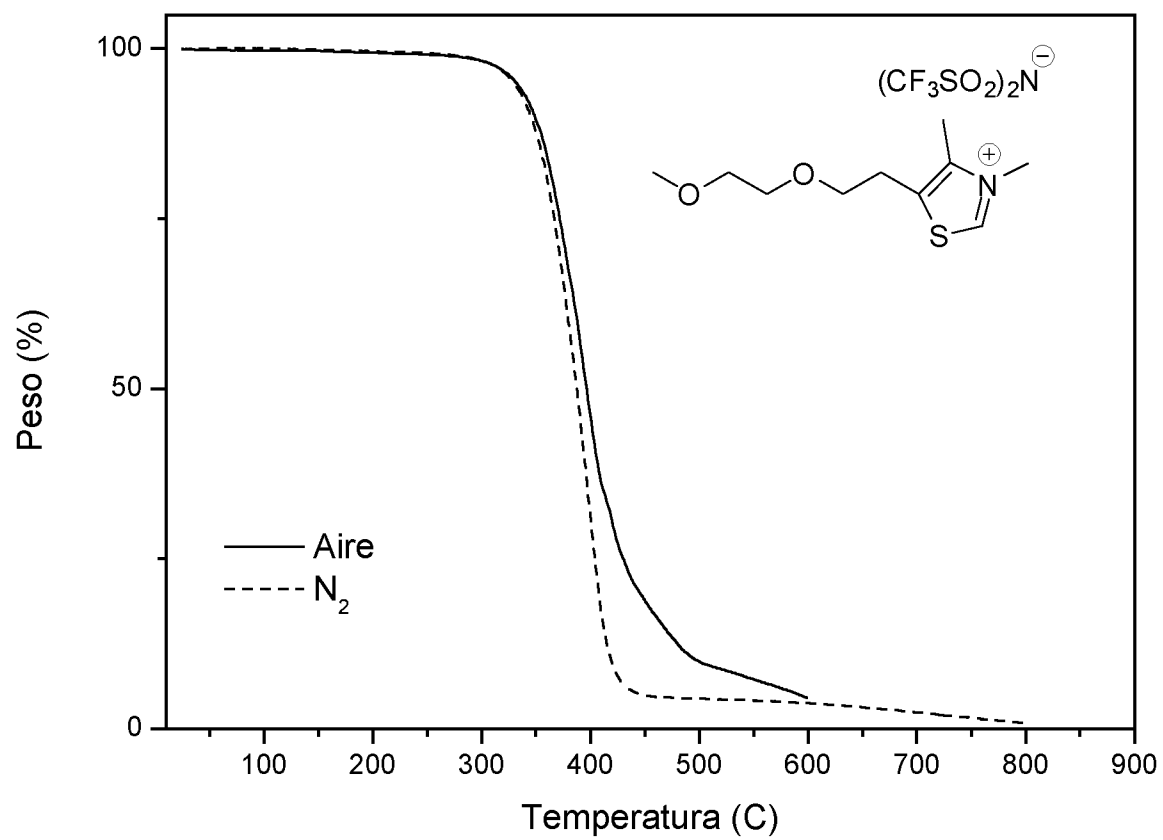


Figura 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2014/070303

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D, H01M, H01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, REGISTRY, CAPLUS, XPESP, NLP, COMPENDEX, XPI3E

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	F. YU et al., "Polyether-substituted thiazolium ionic liquid catalysts- a thermoregulated phase-separable catalysis system for the Stetter reaction", Green Chemistry, 2010, vol. 12, pages 1196-1200, see Scheme 1, compounds 4,7-10, Table 3	1,3,10-13
X	JP 2009084193 A (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS) 23-04-2009, (abstract), World Patent Index [on line]. London (United Kingdom): Derwent Publications Ltd. [retrieved on 23-06-2014]. Retrieved of: EPODOC, EPO, DW 200930, Accession Number: 2009-H35575	1,2,14,15
X	JP 2005200359 A (TOSOH CORPORATION) 28-07-2005, (abstract), World Patent Index [on line]. London (United Kingdom): Derwent Publications Ltd. [retrieved the 23-06-2014]. Retrieved from: EPODOC, EPO, DW 200557, Accession Number: 2005-558058	1,2,14,15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30/06/2014

Date of mailing of the international search report
(01/07/2014)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
E. Davila Muro

Telephone No. 91 3495545

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070303

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 9702252 A1 (COVALENT ASSOCIATES) 23-01-1997, the whole document	1-15
A	US 2006/0079691 A1 (N. IGNATYEV ET AL.) 13-04-2006, claims	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070303

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP2009084193 A	23.04.2009	NONE	
-----	-----	-----	-----
JP2005200359 A	28.07.2005	NONE	
-----	-----	-----	-----
WO9702252 A1	23.01.1997	US5827602 A	27.10.1998
		JP2001517205 A	02.10.2001
		JP4693010B B2	01.06.2011
		EP0839139 A1	06.05.1998
		EP0839139 B1	03.09.2003
		DE69629816T T2	01.07.2004
		DE69629816T T3	01.07.2010
-----	-----	-----	-----
US2006079691 A1	13.04.2006	JP2011201879 A	13.10.2011
		US7550491 B2	23.06.2009
		KR20050085577 A	29.08.2005
		RU2351601 C2	27.01.2006
		RU2005121906 A	27.01.2006
		JP2006516123 A	22.06.2006
		JP4790270B B2	12.10.2011
		WO2004054991 A1	01.07.2004
		WO2004054991 A8	01.09.2005
		EP1569921 A1	07.09.2005
		CN1726200 A	25.01.2006
		CA2509226 A1	01.07.2004
		CA2509226 C	01.05.2012
		AU2003294712 A1	09.07.2004
		AU2003294712B B2	12.08.2010
		DE10258671 A1	24.06.2004
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070303

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D277/22 (2006.01)

H01M10/056 (2010.01)

H01M14/00 (2006.01)

H01G11/54 (2013.01)

H01G11/62 (2013.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2014/070303

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C07D, H01M, H01G

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, REGISTRY, CAPLUS, XPESP, NLP, COMPENDEX, XPI3E

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	F. YU et al., "Polyether-substituted thiazolium ionic liquid catalysts- a thermoregulated phase-separable catalysis system for the Stetter reaction", Green Chemistry, 2010, vol. 12, páginas 1196-1200, ver Esquema 1, compuestos 4,7-10, Tabla 3	1,3,10-13
X	JP 2009084193 A (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS) 23-04-2009, (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 23-06-2014]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 200930, N° de acceso: 2009-H35575	1,2,14,15
X	JP 2005200359 A (TOSOH CORPORATION) 28-07-2005, (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 23-06-2014]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 200557, N° de acceso: 2005-558058	1,2,14,15

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
30/06/2014

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
01 de julio de 2014 (01/07/2014)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
E. Davila Muro
Nº de teléfono 91 3495545

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070303

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	WO 9702252 A1 (COVALENT ASSOCIATES) 23-01-1997, todo el documento	1-15
A	US 2006/0079691 A1 (N. IGNATYEV ET AL.) 13-04-2006, reivindicaciones	1-15

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2014/070303

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
JP2009084193 A	23.04.2009	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----
JP2005200359 A	28.07.2005	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----
WO9702252 A1	23.01.1997	US5827602 A	27.10.1998
		JP2001517205 A	02.10.2001
		JP4693010B B2	01.06.2011
		EP0839139 A1	06.05.1998
		EP0839139 B1	03.09.2003
		DE69629816T T2	01.07.2004
		DE69629816T T3	01.07.2010
-----	-----	-----	-----
US2006079691 A1	13.04.2006	JP2011201879 A	13.10.2011
		US7550491 B2	23.06.2009
		KR20050085577 A	29.08.2005
		RU2351601 C2	27.01.2006
		RU2005121906 A	27.01.2006
		JP2006516123 A	22.06.2006
		JP4790270B B2	12.10.2011
		WO2004054991 A1	01.07.2004
		WO2004054991 A8	01.09.2005
		EP1569921 A1	07.09.2005
		CN1726200 A	25.01.2006
		CA2509226 A1	01.07.2004
		CA2509226 C	01.05.2012
		AU2003294712 A1	09.07.2004
		AU2003294712B B2	12.08.2010
		DE10258671 A1	24.06.2004
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C07D277/22 (2006.01)

H01M10/056 (2010.01)

H01M14/00 (2006.01)

H01G11/54 (2013.01)

H01G11/62 (2013.01)