(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월18일
(11) 등록번호 10-1105618
(24) 등록일자 2012년01월06일

(51) Int. Cl.
C07F 5/02 (2006.01) *C07D 233/00* (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01) *B01J 31/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7026021(분할)
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년01월15일
심사청구일자 2010년11월19일
(85) 번역문제출일자 2010년11월19일
(65) 공개번호 10-2010-0130645
(43) 공개일자 2010년12월13일
(62) 원출원 특허 10-2005-7014965
원출원일자(국제출원일자) 2004년01월15일
심사청구일자 2008년12월12일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/000231
(87) 국제공개번호 WO 2004/072089
국제공개일자 2004년08월26일
(30) 우선권주장
103 06 617.9 2003년02월14일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020020036760 A
E Bernhardt et al., 'Die Tetracyanoborate M[B (CN) 4]', Zeitschrift fUr anorganische und allgemeine Chemie, Volume 626, Issue 2, pages 560-568, February, 2000
전체 청구항 수 : 총 3 항

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
벨츠-비르만 우르스
독일 64646 헤펜하임 레벤슈트라쎄 103
이그나트예브 니콜라이
독일 47058 두이스부르크 프린첸슈트라쎄 104
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 김수미

(54) 시아노보레이트 음이온을 갖는 염

(57) 요 약

시아노보레이트의 알칼리금속염의 제조방법, 시아노보레이트 음이온 및 유기 양이온을 포함하는 염으로의 그의 추가적 전환, 그의 염, 및 이온성 액체로서의 그의 용도를 기재한다.

[색인어]

시아노보레이트의 알칼리금속염, 시아노보레이트 음이온, 유기 양이온, 이온성 액체

(72) 발명자

베른하르트 에두아르트

독일 47051 두이스부르크 오베르슈트라쎄 9

핀체 마이크

독일 31582 닌부르크 암 엑세르치르플라츠 23아

빌너 헬게

독일 45481 뮐하임/루르 푀렌캄프 3

특허청구의 범위

청구항 1

하기 일반식 (3) 의 염:

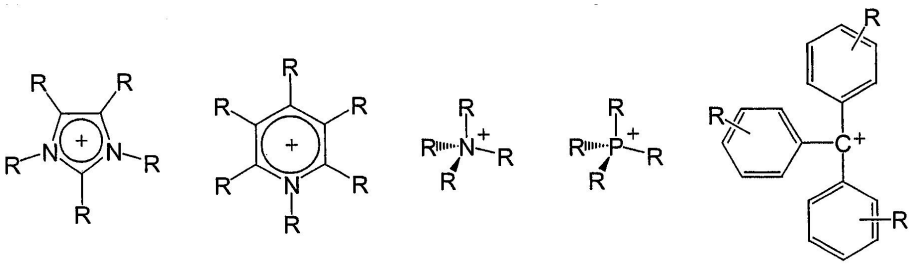
[화학식 3]

$$Kt^{+}\ [BF_n(CN)_{4-n}]^{-} \quad (3),$$

[식 중, n = 1, 2 또는 3 이고, Kt^{+} 는 유기 양이온임].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 유기 양이온 Kt^{+} 는 하기 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 염:



[식 중, R = H, 단 헤테로 원자 상의 적어도 하나의 R 은 H 와 상이하고;

탄소수 1 내지 20 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬;

탄소수 2 내지 20 이고, 하나 이상의 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알케닐;

탄소수 2 내지 20 이고, 하나 이상의 삼중결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알키닐;

탄소수 3 내지 7 이고, 포화, 부분 또는 전체적으로 불포화된 시클로알킬;

할로겐, 단 할로겐-헤테로 원자 결합은 존재하지 않고;

$-NO_2$, 단 양전하의 헤테로 원자와의 결합은 존재하지 않고, 적어도 하나의 R 은 NO_2 와 상이하며;

-CN, 단 양전하의 헤테로 원자와의 결합은 존재하지 않고, 적어도 하나의 R 은 CN 과 상이하고;

상기 R 은 각각 동일 또는 상이하고;

상기 R 은 서로 짝을 이루어 단일 또는 이중 결합에 의해 결합될 수 있으며;

하나 이상의 R 은 할로겐에 의해 부분적 또는 전체적으로, 또는 -CN 또는 $-NO_2$ 에 의해 부분적으로 치환될 수 있으며, 단 모든 R 이 전체적으로 할로겐화되지 않으며;

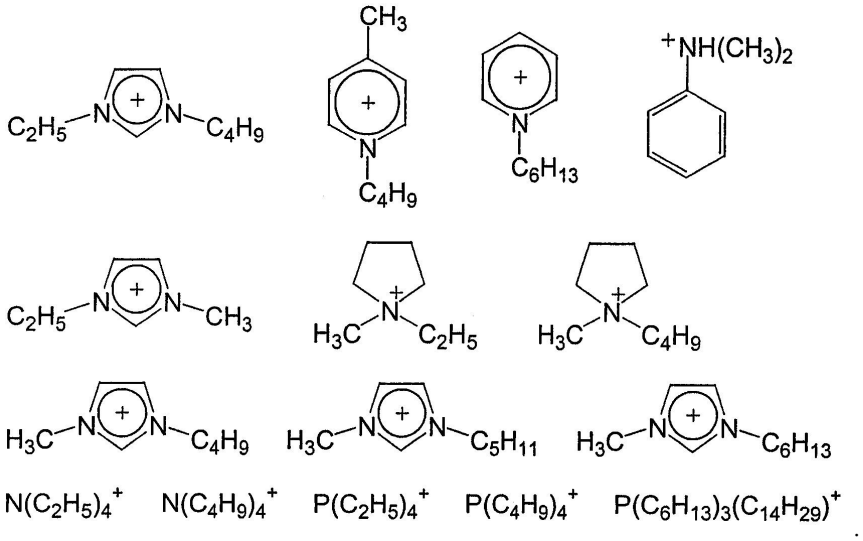
상기 R 의 하나 또는 두 개의 탄소원자는 헤테로 원자 및/또는 하기로부터 선택되는 원자군에 의해 대체될 수 있다:

$-O-$, $-C(O)-$, $C(O)O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-SO_2-$, $-S(O)_2O-$, $-N=$, $-P=$,
$-NR'-$, $-PR'-$, $-P(O)(OR')-$, $-P(O)(OR')O-$, $-P(O)(NR'R')-$,
$-P(O)(NR'R')O-$, $-P(O)(NR'R')NR'-$, $-S(O)NR'-$ 및 $-S(O)_2NR'-$,

(식 중, R'= H, 비플루오로화, 부분 플루오로화 또는 과플루오로화된 C_1- 내지 C_6-알킬 또는 비플루오로화, 부분 플루오로화 또는 과플루오로화된 페닐임)].

청구항 3

제 1 항에 있어서, 유기 양이온 Kt^{+} 는 하기 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 염:



청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 시아노보레이트의 알칼리금속염의 제조방법, 시아노보레이트 음이온 및 유기 양이온을 포함하는 염으로의 그의 추가적 전환, 그의 염, 및 이온성 액체로서의 그의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이온성 액체 또는 액체 염은 유기 양이온 및 일반적인 무기 음이온으로 이루어진 이온의 종류이다. 이들은 중성 물질을 포함하지 않고, 통상적으로 373 K 미만의 융점을 갖는다. 이온성 액체로 사용된 다수의 화합물은 당업계에 공지되어 있다. 특히, 이들은 특허 시리즈 및 특허 출원서의 주제이기도 하다.

[0003] 따라서, 무용매 이온성 액체는 Hurley 및 Wier 에 의한 미국특허 시리즈 (US 2,446,331, US 2,446,339 및 US 2,446,350) 에서 처음 개시되었다. 이러한 "실온에서 용융된 염" 은 $AlCl_3$ 및 다수의 n-알킬피리디늄 할라이드를 포함한다.

[0004] 최근, 일부 기술자들을 이러한 주제를 발표하여 왔다

(R. Sheldon "Catalytic reactions in ionic liquids", *Chem. Commun.*, 2001, 2399-2407; M.J. Earle, K.R. Seddon "Ionic liquids. Green solvent for the future", *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000), 1391-1398; P. Wasserscheid, W. Keim "Ionische Flüssigkeiten – neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse" [Ionic Liquids – Novel Solutions for Transition-Metal Catalysis], *Angew. Chem.*, 112 (2000), 3926-3945; T. Welton "Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis", *Chem. Rev.*, 92 (1999), 2071-2083; R. Hagiwara, Ya. Ito "Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions", *Journal of Fluorine Chem.*, 105 (2000), 221-227).

[0005]

[0006] 이온성 액체의 특성, 예컨대 융점, 열적 및 전기화학적 안정성, 점도는 음이온의 성질에 의해 크게 좌우된다. 이에 대비하여, 극성 및 친수성 또는 친지질성은 양이온/음이온 쌍의 적절한 선택을 통해 변화될 수 있다. 따라서, 이는 상기 용도에 대해 추가적 가능성을 촉진시키는 변화된 특성을 갖는 신규한 이온성 액체를 위한 기본적인 요구이다.

[0007] 이온성 액체의 분야에서의 결정적인 진보는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로로알루미네이트의 발견과 함께 달성되어 왔다. 상기 염은 넓은 액체 범위 및 3 V 초과의 전기적 윈도우를 가지며, 따라서 이는 전기화학적 및 합성 목적을 위한 큰 관심사이다. 그러나, 그의 사용은 화학적 불안정성, 특히 습기에 의해 제한된다. 가수분해에 더욱 안정한 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트의 발견 후, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트의 특성이 가장 잘 부여된 알킬이미다졸륨 양이온 및 무기 또는 유기 음이온의 배합물이 연구되었다.

[0008] 상기 이미다졸륨 양이온의 안정성은 비교적 높으며, 그의 분해 온도는 특히 음이온에 의해 결정된다. 따라서, 트리플레이트 및 비스(트리플루오로메틸술포네이트)이미드 음이온을 갖는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 염은 400℃ 이하에서 안정하고, 이에 반해, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트는 300℃ 이하에서만 안정하다.

[0009] 불소 리간드가 시아나이드 (E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z.* Anorg. Allg. Chem. 626 (2000) 560; D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams, R. A. Andersen, *J. Amer. Chem. Soc.* 122 (2000) 7735; E. Bernhardt, M. Berkei, M. Schurmann, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002) 1734) 및 트리플루오로메틸 리간드 (E. Bernhardt, G. Henkel, H. WHIner, C. Pawelke, H. Burger, Chem. Eur. J. 7 (2001) 4696; C. Pawelke, H. Burger, Coord. Chem. Rev. 215 (2001)243) 에 의해 대체된 보레이트 음이온이 종래기술에 기재되어 있다. 상기 트리플루오로메틸 리간드는 시아노보레이트로부터 출발하여 합성되나, 상기 시아노보레이트는 입수하기 어려우며 소량으로 입수가능하다. $[B(CN_4)]^-$ 의 합성은 노동 집약적이며, 단지 소량의 제조 규모로 수행될 수 있다. 더욱이, 출발물질은 고가이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 이온성 액체로서 사용될 수 있는 유용한 특성을 갖는 신규의 안정한 화합물, 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다. 특히, 상기 목적은 테트라플루오로보레이트 음이온을 갖는 염 보다 높은 안정성을 갖는 보레이트 음이온을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 목적은 또한 상기 보레이트 음이온 및 그의 전구체의 제조를 위한 효과적이고 경제적인 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 이러한 목적은 주요 청구항 및 그의 종속 청구항의 내용에 의해 특징지어지는 본 발명에 따라 달성된다.

[0013] 따라서, 본 발명은 먼저 하기 일반식 (1) 의 시아노보레이트의 알칼리금속염의 제조방법에 관한 것으로,

[0014] [화학식 1]

[0015] $M^{+}\ [B(CN)_4]^{-}$ (1)

[0016] [식 중, M 은 Li, Na, K, Rb 및 Cs 의 군으로부터 선택됨];

[0017] 쉽게 입수가능한 출발물질인 알칼리금속 테트라플루오로보레이트 $M[BF_4]$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) 및 알칼리금속 시아나이드 MCN (M = Li, Na, K, Rb, Cs) 은 고체 상태 반응에서 서로 반응한다.

[0018] 본 발명에 따라 사용된 알칼리금속 테트라플루오로보레이트는 바람직하게는 포타슘 테트라플루오로보레이트 $K[BF_4]$ 또는 소듐 테트라플루오로보레이트 $Na[BF_4]$ 이고, 본 발명에 따라 사용된 알칼리금속 시아나이드는 바람직하게는 포타슘 시아나이드 KCN 또는 소듐 시아나이드 NaCN 이다.

[0019] 본 발명에 따른 바람직한 변형에 있어서, 상기 알칼리금속 테트라플루오로보레이트는 리튬 할라이드의 존재 하에서 알칼리금속 시아나이드와 반응한다. 상기 리튬 할라이드는 LiCl, LiBr 및 LiI 로부터 선택되고, 특히 바람직하게는 염화 리튬 LiCl 이다.

[0020] 알칼리금속 시아나이드 및 리튬 할라이드는 각 경우에 두 시액 중 하나가 과량으로 사용될 수 있다. 그러나, 알칼리금속 시아나이드 및 리튬 할라이드는 바람직하게는 약 1:1 의 몰비로 반응시킬 수 있다.

[0021] 알칼리금속 테트라플루오로보레이트 및 알칼리금속 시아나이드는 바람직하게는 1:4 내지 1:12 의 몰비, 특히 바람직하게는 약 1:9 의 몰비로 사용될 수 있다.

[0022] 따라서, 아주 특히 바람직하게 사용되는 알칼리금속 테트라플루오로보레이트 : 알칼리금속 시아나이드: 리튬 할라이드의 몰비는 약 1:9:9 이다.

[0023] 본 발명에 따른 반응에 사용된 출발물질은 특히 바람직하게는 알칼리금속 테트라플루오로보레이트인 포타슘 테트라플루오로보레이트 $K[BF_4]$ 및 알칼리금속 시아나이드인 포타슘 시아나이드 KCN 이다.

[0024] 본 발명에 따른 고체 형태 반응은 100℃ 내지 500℃ 의 온도에서 수행된다. 바람직하게는 250 내지 400℃, 특히 바람직하게는 280℃ 내지 340℃ 의 온도가 바람직하게 주어진다.

[0025] 일반론에 제한됨 없이, 본 발명에 따른 고체상태 반응의 주제는 통상적인 예를 참고로 하여 설명된다: $K[BF_4]$, KCN 및 LiCl 를 1:9:9 의 몰비로 혼합하고, 이어서 용융시켜 반응시킨다. 반응 온도는 한편으로는 KCN/LiCl 혼합물이 270 내지 290℃ 에서 용융점을 형성하고, 다른 한편으로는 형성된 테트라시아노보레이트 염이 서서히 분해되도록 선택된다 (400 내지 500℃ 미만). KCN 및 LiCl (몰비 1:1) 의 냉각된 용융물의 분말 회절패턴 (diffractogram) 으로 K(Cl,CN) 형태 (a = 6.34 Å, F m3m) 의 혼합 결정 및 추가로 검출될 미확인 화합물 (d = 4.958, 2.878, 2.728, 2.482, 2.175 Å)을 평가할 수 있다. $K[B(CN)_4]$ 의 수율은 사실상 280 내지 340℃ 의 범위 내에서 온도에 비의존적이며, $K[BF_4]$을 기준으로 약 40 내지 60% 이다. 추가 실험에 의해, $K[BF_4]$ 대 KCN/LiCl 의 몰비가 1:9 로부터 1:4.5 로 감소함에 따라 수율이 감소함을 알아내었다. 반응 혼합물의 라만 스펙트럼으로부터 테트라시아노보레이트가 반응 후에 리튬염을 형성하는 것을 알 수 있다 (ν(CN) =2263 cm^{-1}).

[0026] NaCN/LiCl 혼합물을 사용하는 유사 반응에 있어서, (Li,Na)(Cl,CN) 형태 (a = 5.50 Å Fm3m) 의 혼합된 결정은 작은 LiCN (d = 5.216, 3.626 Å, m.p. 160℃) 이외에 NaCN 및 LiCl (몰비 1:1) 의 용융물을 형성시킨다. 공융물 (120 내지 140℃) 은 NaCN 및 LiCl 간에 형성되지만, KCN/LiCl 에 대조적으로, 상기 혼합된 결정은 360 내지 540℃에서 단지 용융된다; 이는 아마도 $Na[B(CN)_4]$ 의 낮은 수율 (약 25%) 의 원인인 것 같다.

[0027] 반응 생성물의 종결 단계동안, 과량의 시아나이드가 가장 먼저 소실되어야 한다. 30% H_2O_2 수용액을 사용하여 시아나이드를 산화하는 것이 최선의 종결 반응임을 발견하였다. 상기 반응 혼합물에 남아있는 시아나이드가 낮은 염을 함유하고 완전하고 신속하게 분해되는 것은 또한 양호한 수율만큼이나 종종 격렬하고 조절이 곤란한 시아나이드 반응의 단일 단점을 능가하는 것이다. 상기 테트라시아노보레이트는 이어서 상기 수용액으로부터 추출되고, 재추출에 의해 K 또는 Na 염으로 전환된다.

[0028] 고체상태의 반응 생성물의 종결반응을 위해 가능한 대안적인 방법은 NaOCl 수용액을 이용하여 미반응된 시아나

이드를 산화시키는 것으로, 이는 매우 온화한 조건, 즉, 반응 혼합물이 데워지거나 거품이 생기지 않는 조건 하에서 수분간 진행된다. 다음으로 상기 종결반응은 H_2O_2 와 함께 수행하는 것과 유사하게 수행된다. 그러나, 이러한 추가의 종결반응은 더 많은 염 함유로 인해 더욱 노동집약적이고 시간 낭비인 것이다.

[0029] 본 발명은 또한 하기 일반식 (2) 의 시아노보레이트의 알칼리금속염의 제조방법에 관한 것으로,

[0030] [화학식 2]

[0031] $M^+ [BF_n(CN)_{4-n}]^-$ (2)

[0032] [식 중, n = 0, 1, 2 또는 3 이고, M 은 Li, Na, K, Rb 및 Cs 의 군으로부터 선택됨] ;

[0033] 알칼리금속 시아나이드 MCN (식 중, M = Li, Na, K, Rb, Cs) 가 보론 트리플루오리드 에테레이트 $BF_3 \cdot OEt_2$ 와 반응한다.

[0034] 미정제된 포타슘 시아나이드 KCN 및 $BF_3 \cdot OEt_2$ 을 사용함으로써, 동일 몰량의 $K[BF_4]$ 및 $K[BF_2(CN)_2]$ 가 본 발명에 따른 반응에서 하기 식에 따라 제 1 부가물인 $K[BF_3(CN)]$ 와 나란히 형성된다.

[0035]
$$K\left[BF_3(CN)\right] + BF_3 \cdot OEt_2 \rightleftharpoons K\left[BF_4\right] + BF_2(CN) \cdot OEt_2$$
$$BF_2(CN) \cdot OEt_2 + KCN \longrightarrow K\left[BF_2(CN)_2\right] + Et_2O$$

[0036] 또한, 두 가지 염인 $K[BF(CN)_3]$ 및 $K[B(CN)_4]$ 은 더 적게 형성되고, 반응 혼합물이 실온 초과의 온도를 유지하는 경우에는 특히 전자가 적게 형성된다.

[0037] 본 발명에 따르면, 보론 트리플루오리드 에테레이트는 비양성자성 용매의 존재 하에서 알칼리금속 시아나이드와 반응한다. 일반론에 제한됨없이, 상기 비양성자성 용매는 예컨대 아세토니트릴, 디에틸 에테르, 테트라히드로푸란 및/또는 디메톡시에탄일 수 있다.

[0038] 본 발명에 따른 방법을 위해 사용된 알칼리금속 시아나이드는 바람직하게는 포타슘 시아나이드 KCN 이다.

[0039] 본 발명에 따르면, 출발물질은 바람직하게는 -80 내지 100℃ 의 온도, 보다 바람직하게는 실온에서 반응한다.

[0040] 감압 하에서 제거되는 휘발성 부생성물이 반응 동안 형성될 수 있다. 그러나, 대개는 사용된 용매 중에 불용성인 부생성물은 여과 형태로 분리제거된다. 용매는 필요에 따라 휘발성 부생성물과 함께 감압 하에서 제거되고, 수득된 알칼리금속 시아노보레이트는 필요에 따라 당업자에게 공지된 통상적인 능력에 따라 분리 및 정제될 수 있다.

[0041] 본 발명의 제 3 및 제 4 주제는 하기 일반식 (3) 의 시아노보레이트 음이온을 갖는 염의 제조방법 및 일반식 (3) 에 대응하는 염이다:

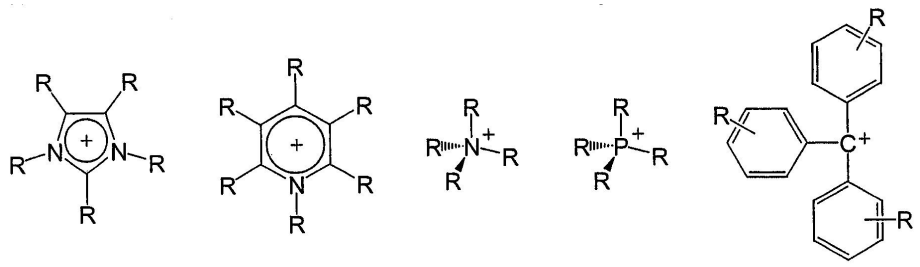
[0042] [화학식 3]

[0043] $Kt^+ [BF_n(CN)_{4-n}]^-$ (3),

[0044] [식 중, n = 0, 1, 2 또는 3 이고, Kt^+ 는 유기 양이온이고, 단 n = 0 인 경우, 양이온 Kt^+ 는 $[N(C_4H_9)_4]^+$ 이 아님].

[0045] 상기 염의 제조를 위해, $M^+[B(CN)_4]^-$ (식 중, M 은 Li, Na, K, Rb 및 Cs 의 군으로부터 선택됨) 의 시아노보레이트의 알칼리금속염, 또는 $M^+ [BF_n(CN)_{4-n}]^-$ (식 중, n = 0, 1, 2 또는 3 이고, M 은 Li, Na, K, Rb 및 Cs 의 군으로부터 선택됨) 가 Kt^+X^- (식 중, X 는 Cl, Br 및 I 의 군으로부터 선택되고, Kt^+ 는 유기 양이온이고, 단 n = 0 인 경우, 양이온 Kt^+ 는 $[N(C_4H_9)_4]^+$ 이 아님) 와 반응한다.

[0046] 상기 유기 양이온 Kt^+ 는 바람직하게는 하기 군으로부터 선택된다:



[0047]

[0048] [식 중, R = H, 단 헤테로 원자 상의 적어도 하나의 R 은 H 와 상이하고;

[0049] 탄소수 1 내지 20 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬;

[0050] 탄소수 2 내지 20 이고, 하나 이상의 이중결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알케닐;

[0051] 탄소수 2 내지 20 이고, 하나 이상의 삼중결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알키닐;

[0052] 탄소수 3 내지 7 이고, 포화, 부분 또는 전체적으로 불포화된 시클로알킬;

[0053] 할로겐, 특히 불소 또는 염소, 단 할로겐-헤테로 원자 결합은 존재하지 않고;

[0054] $-NO_2$, 단 양전하의 헤테로 원자와의 결합은 존재하지 않고, 적어도 하나의 R 은 NO_2 와 상이하며;

[0055] -CN, 단 양전하의 헤테로 원자와의 결합은 존재하지 않고, 적어도 하나의 R 은 CN 과 상이하고;

[0056] 상기 R 은 각각 동일 또는 상이하고;

[0057] 상기 R 은 서로 짝을 이루어 단일 또는 이중 결합에 의해 결합될 수 있으며;

[0058] 하나 이상의 R 은 할로겐, 특히 -F 및/또는 -Cl 에 의해 부분적 또는 전체적으로, 또는 -CN 또는 $-NO_2$ 에 의해 부분적으로 치환될 수 있으며, 단 모든 R 이 전체적으로 할로겐화되지 않으며;

[0059] 상기 R 의 하나 또는 두 개의 탄소원자는 헤테로 원자 및/또는 하기로부터 선택되는 원자군에 의해 대체될 수 있다:

[0060] **-O-, -C(O)-, C(O)O-, -S-, -S(O)-, $-SO_2-$, $-S(O)_2O-$, -N=, -P=,**
-NR'-, -PR'-, -P(O)(OR')-, -P(O)(OR')O-, -P(O)(NR'R')-,
-P(O)(NR'R')O-, -P(O)(NR'R')NR'-, -S(O)NR'- 및 $-S(O)_2NR'-$,

[0061] (식 중, R'= H, 비플루오로화, 부분 플루오로화 또는 과플루오로화된 C_1- 내지 C_6-알킬 또는 비플루오로화, 부분 플루오로화 또는 과플루오로화된 페닐임)].

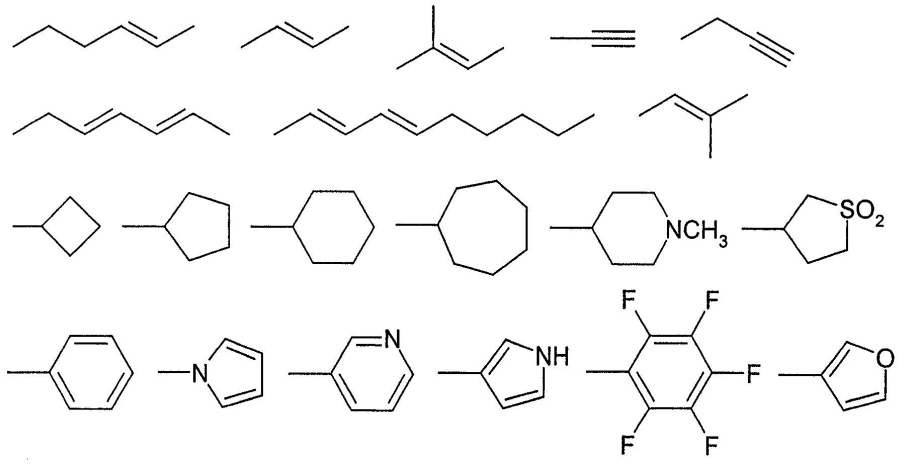
[0062] 본 발명의 목적을 위해, 전체적으로 불포화된 치환기는 또한 방향족 치환기를 의미한다.

[0063] 수소 이외에, 본 발명에 따른 유기 양이온의 적절한 치환기 R 은 하기와 같다: C_1- 내지 C_{20}-, 특히 C_1- 내지 C_{12}-알킬기, C_2- 내지 C_{20}-, 특히 C_2- 내지 C_{12}- 의 알케닐 또는 알키닐기, 포화 또는 불포화된, 즉 또한 방향족의 C_3- 내지 C_7-시클로알킬기, NO_2, CN 또는 할로겐. 그러나, 본 발명에서 할로겐의 제한 인자는 이들이 헤테로 원자 상이 아니라 탄소원자 상의 치환기로서 존재한다는 것이다. NO_2 및 CN 는 양전하 헤테로 원자의 치환기로서 존재하지 않고, 또한 모든 치환기는 동시에 NO_2 또는 CN를 의미하지는 않는다.

[0064] 상기 치환기 R 은 시클릭, 비시클릭 또는 폴리시클릭 양이온을 형성하도록 서로 짝을 이루어 결합될 수 있다.
상기 치환기는 할로겐, 특히 -F 및/또는 -Cl 에 의해 부분적 또는 전체적으로, 또는 -CN 또는 $-NO_2$ 에 의해 부분적으로 치환될 수 있으며, O, (O), C(O)O, S, S(O), SO_2, SO_2O, N, P, NH, PH, NR' PR' P(O)(OR'), P(O)(OR')O, P(O)(NR'R'), P(O)(NR'R')O, P(O)(NR'R')NR', S(O)NR' 및 $S(O)_2NR'$ 의 군으로부터 선택되는 하나 또는 두 개의 헤테로 원자 또는 원자군을 포함한다. 그러나, 완전히 할로겐화된 경우, 존재하는 모든 치환기 R 이 전체적으로 할로겐화될 수는 없으며, 즉 적어도 하나의 R 은 과할로겐화되지 않는다.

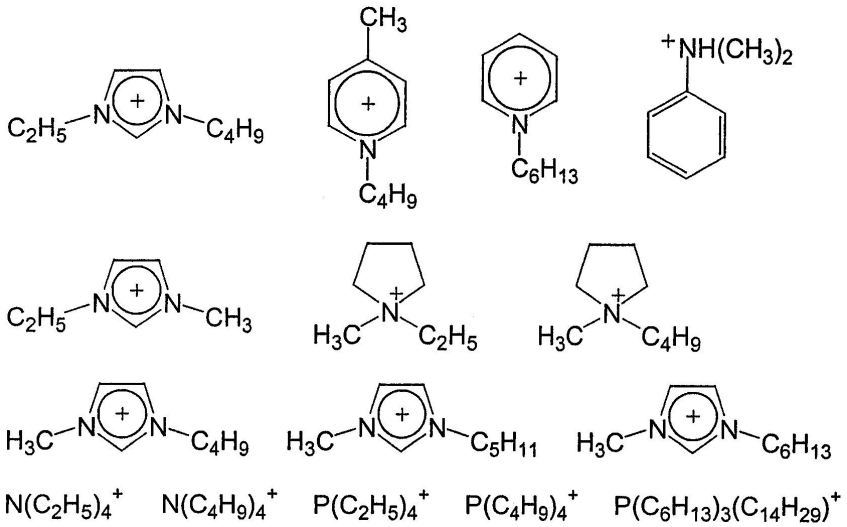
[0065] 일반론에 제한됨없이, 본 발명에 따른 유기 양이온의 치환기의 예는 하기와 같다:

-F, -Cl, -Br, -I, $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-CH(CH_3)_2$, $-C_4H_9$, $-C(CH_3)_3$, $-C_5H_{11}$, $-C_6H_{13}$, $-C_6H_{13}$, $-C_7H_{15}$, $-C_8H_{17}$, $-C_9H_{19}$, $-C_{10}H_{21}$, $-C_{12}H_{25}$, $-C_{20}H_{41}$, $-OCH_3$, $-OCH(CH_3)_2$, $-CH_2OCH_3$, $-C_2H_4OCH(CH_3)_2$, $-SCH_3$, $-SCH(CH_3)_2$, $-C_2H_4SC_2H_5$, $-C_2H_4SCH(CH_3)_2$, $-S(O)CH_3$, $-SO_2CH_3$, $-SO_2C_2H_5$, $-SO_2C_3H_7$, $-SO_2CH(CH_3)_2$, $-CH_2SO_2CH_3$, $-OSO_2CH_3$, $-OSO_2CF_3$, $-CH_2N(H)C_2H_5$, $-C_2H_4N(H)C_2H_5$, $-CH_2N(CH_3)CH_3$, $-C_2H_4N(CH_3)CH_3$, $-N(CH_3)_2$, $-N(CH_3)C_3H_5$, $--N(CH_3)CF_3$, $O-C_4H_8-O-C_4H_9$, $-S-C_2H_4-N(C_4H_9)_2$, $-OCF_3$, $-S(O)CF_3$, $-SO_2CF_3$, $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, $-C_4F_9$, $-C(CF_3)_3$, $-CF_2SO_2CF_3$, $-C_2F_4N(C_2F_5)C_2F_5$, $-CF=CF_2$, $-C(CF_3)=CFCF_3$, $-CF_2CF=CFCF_3$, $-CF=CFN(CF_3)CF_3$, $-CFH_2$, $-CHF_2$, $-CH_2CF_3$, $-C_2F_2H_3$, $-C_3FH_6$, $-CH_2C_3F_7$, $-C(CFH_2)_3$, -CHO, -C(O)OH, $-CH_2C(O)OH$, $-CH_2C(O)CH_3$, $-CH_2C(O)C_2H_5$, $-CH_2C(O)OCH_3$, $CH_2C(O)OC_2H_5$, $-C(O)CH_3$, $-C(O)OCH_3$,



[0066]

[0067] 일반론에 제한됨없이, 하기 유기 양이온이 본 발명에 따른 염으로서 특히 바람직하다:



$N(C_2H_5)_4^+$ $N(C_4H_9)_4^+$ $P(C_2H_5)_4^+$ $P(C_4H_9)_4^+$ $P(C_6H_{13})_3(C_{14}H_{29})^+$

[0068]

[0069] 본 발명에 따른 염은 유기 용매에 매우 신속하게 용해되므로 유리하다. 공지된 액체염에 비하여, 본 발명에 따른 염은 놀랍게도 낮은 점도를 갖는다. 본 발명에 따른 염은 안정하므로 유리하다. 이들은 실온에서 단리 또는 저장될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 염은 비교적 제조하기 용이하며, 입수가 용이한 출발물질이 요구된다.

발명의 효과

[0070] 본 발명에 따른 모든 화합물 및 화학식 $[N(C_4H_9)_4]^+[B(CN)_4]^-$ 의 화합물은 염과 같은 특성, 비교적 낮은 융점 (통상적으로 100℃ 미만)을 가지므로, 이온성 액체로서 사용될 수 있다.

[0071] 본 발명에 따른 염 및 화학식 $[N(C_4H_9)_4]^+[B(CN)_4]^-$ 의 염은 많은 합성 또는 촉매 반응, 예컨대 프리델-크래프트 아실화 또는 알킬화 반응, 딜스-엘더 고리부가반응, 수소화반응 및 산화반응, 헥크 (Heck) 반응을 위한 용매로서 사용될 수 있다. 또한, 예컨대 2 차 및 1 차 전지용 불소화 용매로 합성될 수 있다.

[0072] 본 발명에 따른 염 및 화학식 $[N(C_4H_9)_4]^+[B(CN)_4]^-$ 의 염은 액정 화합물 및 활성 성분, 특히 의약품 및 농작물 보호용 제제를 제조하기 위한 전구체로서 적합하다.

[0073] 본 발명에 따른 화합물 및 화학식 $[N(C_4H_9)_4]^+[B(CN)_4]^-$ 의 염은 비수성 전해질로서, 대안적으로 당업자에게 공지된 다른 전해질과 배합물로서 사용될 수 있다.

[0074] 추가로, 본 발명에 따른 염 및 화학식 $[N(C_4H_9)_4]^+[B(CN)_4]^-$ 의 염은 적절한 반응에 있어서 상전이 촉매로서 또는 균일 촉매의 불균일화를 위한 매질로서의 비수성, 극성 물질로서 흥미롭다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0075] 상기 및 하기에 언급된 모든 출원서, 특허 및 간행물에 개시된 모든 내용은 본 출원서의 참고로서 포함된다.

[0076] 추가적인 설명이 없는 경우에서조차, 당업자가 넓은 범위에서 상기 개시된 바를 이용할 수 있을 것으로 가정된다. 따라서, 바람직한 구현예 및 실시예는 단지 어떠한 방식으로의 제한됨없이 절대적으로 서술적인 개시로서 간주된다.

[0077] NMR 스펙트럼은 중수소의 5 mm ^{1}H/BB 광대역 헤드가 구비된 BrukerAvance DRX-300 분광기에서 20 ℃, 중수소화 용매 중의 용매에서 측정되었다. 다양한 핵의 측정 파장은 하기와 같다: ^{1}H: 300.13 MHz, ^{11}B: 96.92 MHz, ^{13}C: 75.47 MHz, ^{19}F: 282.41 MHz 및 ^{15}N: 30.41 MHz. 참고용 방법은 각 스펙트럼 또는 각 데이타 세트에서 별도로 지시된다.

[0078] DSC 측정은 Netzsch DSC 204 기기에서 수행되었다. 온도 및 감도는 나프탈렌, 벤조산, KNO_3, $AgNO_3$, $LiNO_3$ 및 CsCl을 이용하여 조정하였다. 각 경우, 5 내지 20 g 의 물질을 알루미늄 도자기에서 측량하고, 작은 구멍을 뚫은 알루미늄 마개로 봉하였다. 25 내지 500℃ 의 온도 범위에서 조사를 수행하였다. 달리 지시되지 않는 한, 가열속도는 10 $Kmin^{-1}$ 이다. 측정동안, 시료 공간에 건조 질소를 흘려보냈다. 공기 민감성 물질 시료는 건조된 박스 내에서 준비하고, 아르곤-충진 바이알 내에서 분석기기로 수송하였다. 데이터 평가는 Netzsch Protens 4.0 프로그램을 이용하여 수행하였다.

[0079] 원서분석기는 HEKA-Tech GmbH 사 제조의 Euro EA3000를 이용하여 미량분석 연소법에 의해 수행하였다. 공기 만감성 물질 시료는 건조된 박스 내에서 준비하고, 아르곤-충진 바이알 내에서 분석기기로 수송하였다. 기록된 원자의 오차 한도 : C: ±0.3%, H: ±0.1%, N: ±0.2%.

[0080] [실시예]

[0081] 실시예 1 : $K[B(CN)_4]$ 의 합성

[0082] KCN, LiCl 및 $K[BF_4]$를 굵게 분쇄하여 건조 박스 (MBraun, Munich 사 제조) 중의 모터로 서로 혼합하였다. 상기 혼합물을 시판되는 커피 분쇄기를 이용하여 미세하게 분쇄하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 니켈 도가니에 옮겼다 ($\Phi_{내부}$ = 101 mm, $d_{벽}$ = 2 mm, h = 85 mm). 상기 도가니를 철제 덮개로 느슨하게 덮고, 건조 박스로부터 머플 (muffle) 화로 (VMK 93, Kontron Material und Strukturanalyse GmbH 사 제조) 로 옮겨 가열하였다. 반응이 완료되었을 때, 금속 덮개를 갖는 도가니를 여전히 뜨거운 머플 화로로부터 제거하고, 공기 중에서 실온으로 냉각하였다.

[0083] 냉각된 회색/흑색 다공성 반응 혼합물을 도가니에서 모터로 옮기고, 굵게 눌러 분쇄하였다. 이어서, 150 ml 의 물을 3 ℓ 비이커 중의 분쇄된 고체에 첨가하고, 일정하게 교반하면서 총 350 ml 의 H_2O_2 (30% 수용액, 약 3 mol) 을 30 분에 걸쳐 약 30 ml 씩 첨가하였다. 기체의 격렬한 방출과 함께 발열로 시작되는 상기 반응은 얼음의 첨가로 조절된다. 상기 반응 혼합물 (V = 2.3 ℓ)을 두 개의 3 ℓ 비이커에 나누고, 기체 방출이 더

이상 관측되지 않을 때까지 진한 HCl (약 300 ml, 약 3.6 mol) (pH 5 내지 7)을 이용하여 산화하였다.

[0084] 이어서, 시아나이드 잔류물이 상기 혼합물에 여전히 존재하는 지의 여부를 검토하였다 (시아나이드 테스트, Merck KGaA, Darmstadt 사 제조, Germany). 다음으로, 상기 혼합물을 여과하고, 28 ml (0.34 mol) 의 진한 HCl을 교반하면서 상기 황색 용액에 첨가하였다. 이어서, 47 g (63 ml, 0.33 mol) 의 트리프로필아민을 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 15 분간 교반하고, 디클로로메탄 (250, 150 및 50 ml) 으로 추출하였다. 합쳐진 유기상을 200 ml 의 H_2O 로 세정하고, 세정액을 25 ml 의 디클로로메탄으로 재추출하였다. 합쳐진 디클로로메탄상을 $MgSO_4$ 로 건조하고, 유리 프릿 (frit) (D4) 을 통해 여과하였다. 35 g (0.63 mol) 의 KOH 을 소량의 물에 용해시키고, 격렬하게 교반하면서 상기 유기 용액에 첨가하였다. 베이지색 유상 물질을 즉시 침전시키고, 추가로 교반한 후 (30 분) 용기 바닥에 덩어리를 형성시켰다. 디클로로메탄/트리프로필아민 혼합액을 경사법으로 제거하고, 생성물을 THF (200, 100 및 50 ml) 를 이용하여 잔류물로부터 추출하였다. 수집된 THF 상을 K_2CO_3 를 이용하여 건조하고, 최종적으로 모든 휘발성 구성물질을 로터리 증발기로 제거하였다.

백색 생성물을 디클로로메탄으로 세정하고, 감압 하, 실온에서 건조하였다.

$K[B(CN)_4]$ 의 합성

온도	시간	$K[BF_4]$		KCN		LiCl		$K[B(CN)_4]$		수율
°C	hrs	g	mol	G	mol	g	mol	g	mol	%
300	1.5	37.2	0.30	170.3	2.62	116.1	2.74	29.2 [a]	0.19	64
340	0.75	36.9	0.29	170.0	2.61	116.2	2.74	27.0 [a]	0.18	60
340	1.25	36.9	0.29	169.9	2.61	115.9	2.74	26.7 [a]	0.17	59
340	2	37.0	0.29	160.6	2.47	115.9	2.74	20.8 [a]	0.14	46
340	3	36.7	0.29	172.5	2.65	102.8	2.42	20.3 [b]	0.13	45
340	3	36.8	0.29	160.1	2.46	115.2	2.72	18.8 [a]	0.12	42
340	3	36.7	0.29	180.9	2.78	104.7	2.46	17.4 [a]	0.11	39

[a] H_2O_2 을 이용한 미반응 CN^- 의 산화

[b] NaOCl 을 이용한 미반응 CN^- 의 산화

[0085]

[0086] $^{13}C\{1H\}$-NMR: δ = 123.3 ppm (q, 4C, CN), $^1\Delta^3C(^{10/11}B)$ = 0.0021 ppm,

[0087] $^1J(^1B, ^{13}C)$= 70.9 Hz; ^{11}B-NMR: δ=-38.6 ppm, $^1J(^{11}B, ^{13}C)$= 71.2 Hz;

[0088] 용매: CD_3CN 표준물질: ^{13}C-NMR 용매 피크 (TMS 에 대한) 및 외부 표준으로서의 ^{11}B-NMR $BF_3 \cdot Et_2O/CD_3CN$.

[0089] 상기 NMR 데이터는 종래 기술 (E. Bernhardt, C. Henkel, H. Willner, *Z.* Anorg. Alig. Chem. 626 (2000) 560) 의 것과 일치하였다.

표 1

[0090]

원소분석결과			
	C[%]	H[%]	N[%]
이론치	31.20	-	36.39
실측치	31.35	-	35.97

[0091] DSC 측정에 따르면, 상기 염은 450℃ 초과에서 분해되었다.

[0092] 실시예 2 : $Na[B(CN)_4]$ 의 제조

[0093] 170.3 g (2.62 mol) 의 KCN, 116.1 g (2.74 mol) 의 LiCl 및 37.2 g (0.30 mol) 의 $K[BF_4]$ 을 측량하여, 모터로 굵게 분쇄하고, 서로 혼합하였다. 추가의 과정은 디클로로메탄 추출물이 수득될 때까지 실시예 1 에서 기재된 것에 대응한다 (반응 온도 300 ℃, 반응 시간 1.5 시간).

[0094] 2 당량의 NaOH (약 25 g, 0.63 mol)을 가능한 한 소량의 물 (약 10 내지 20 ml) 에 용해시키고, 격렬하게 교반하면서 상기 유기 용액에 적가하였다. 베이지색 유상 물질을 즉시 침전시키고, 추가로 교반한 후 (30 분 이상) 용기 바닥에 덩어리를 형성시켰다. 디클로로메탄/트리프로필아민 혼합물을 경사법으로 제거하고, 생성물을 THF (200, 100 및 50 ml) 를 이용하여 잔류물로부터 추출하였다. 만약 추출로 인해 상기 베이지색 유상물이 액화되기 시작하는 경우, 그의 점성도는 Na_2CO_3 또는 Na_2SO_4 를 조심스럽게 첨가함으로써 복구될 수 있다.

[0095] 수집된 THF 상을 Na_2CO_3 또는 Na_2SO_4 를 이용하여 건조하고, 최종적으로 모든 휘발성 구성물질을 로터리 증발기로 제거하였다. 백색 생성물을 아민 잔류물이 제거되도록 디클로로메탄으로 세정하고, 감압 하, 60℃ 에서 건조하였다. 수율 25.3 g (62%, 0.18 mol).

[0096] $^{13}C\{^1H\}$-NMR: δ = 123.3 ppm (q, 4C, CN), $^1\Delta^{13}C(^{10/11}B)$ = 0.0021 ppm, $^1J(^{11}B,^{13}C)$ = 70.9 Hz; ^{11}B-NMR: δ = -38.6 ppm, $^1J(^{11}B,^{13}C)$ = 71.2 Hz;

[0097] 용매: CD_3CN 표준물질: ^{13}C-NMR 용매 피크 (TMS 에 대한) 및 외부 표준으로서의 ^{11}B-NMR $BF_3 \cdot Et_2O/CD_3CN$.

[0098] 상기 NMR 데이터는 종래 기술 (E. Bernhardt, C. Henkel, H. Willner, *Z.* Anorg. Alig. Chem. 626 (2000) 560) 의 것과 일치하였다.

표 2

[0099]

원소분석결과			
	C[%]	H[%]	N[%]
이론치	34.85	-	40.64
실측치	34.60	-	40.15

[0100] 실시예 3: 리튬 테트라시아노보레이트, $Li[B(CN)_4]$

[0101] 5 g (32 mmol) 의 $K[B(CN)_4]$ 을 20 ml 의 물에 용해시키고, 8 ml 의 37% 염산 (96 mmol) 및 8 ml 의 $^nPr_3N$ (42 mmol) 과 반응시켰다. 다음으로, 상기 혼합물을 각 50 ml 의 CH_2Cl_2 로 2 회 세정하고, 유기상을 $MgSO_4$ 을 이용하여 건조하고, 20 ml 의 물 중의 3 g 의 $LiOH \cdot H_2O$ (72 mmol) 의 용액을 첨가하여 상기 혼합물을 1 시간 동안 격렬하게 교반하였다. 모든 휘발성 생성물을 감압 하에서 제거하였다. $Li[B(CN)_4]$을 Soxlett 기기에서 50 ml 의 CH_3CN을 이용하여 상기 잔류물로부터 추출하였다. 유기상을 로터리 증발기로 증발시켰다. 상기 미정제 생성물을 물로 재결정하고, 50 ml 의 CH_2Cl_2 로 세정하고, 감압 하에서 용매 잔류물을 제거하였다. 수율 3.5 g (80%, 29 mmol).

[0102] DSC 측정에 따르면, 상기 염은 470℃ 초과에서 분해되었다.

[0103] 실시예 4 : 암모늄 테트라시아노보레이트, $NH_4[B(CN)_4]$

[0104] 0.31 g (2.0 mmol) 의 $K[B(CN)_4]$을 8 ml 의 물에 용해시킨 다음, 8 ml 의 물 중의 0.20 g (1.1 mmol) 의 $(NH_4)_2[SiF_6]$ 용액과 반응시켰다. 모든 휘발성 구성물질을 감압 하에서 제거하였다. $NH_4[B(CN)_4]$를 상기 잔류물로부터 10 ml 의 CH_3CN를 이용하여 추출하였다. 유기상을 로터리 증발기로 증발시켰다. 상기 미정제 생성물을, 10 ml 의 CH_2Cl_2 로 세정하고, 감압 하에서 건조하였다. 수율 0.25 g (93%, 1.9 mmol).

[0105] DSC 측정에 따르면, 상기 염은 300℃ 초과에서 분해되었다.

[0106] 실시예 5: 트리틸 테트라시아노보레이트, $[Ph_3C][B(CN)_4]$

[0107] 무수 아세토니트릴 중의 500 mg (2.3 mmol) 의 $Ag[B(CN)_4]$ 및 726 mg (2.3 mmol) 의 $(C_6H_5)_3CBr$ 을 PTFE 벨브 (Young, London)를 갖는 250 ml 유리 플라스크에서 반응시켰다. 4 시간 후 아세토니트릴을 감압 하에서 제거하고, 이어서 100 ml 의 디클로로메탄을 첨가하였다. 상기 현탁액을 슈렝크 (Schlenk) 플라스크에서 Celite®-커버된 프릿을 통해 여과하였다. 상기 반응 플라스크를 디클로로메탄 (20 ml 및 10 ml) 으로 2 회 세정하였다. 상기 용액을 감압 하에서 10 ml 까지 증발시킨 후, 70 ml 의 무수 헥산을 첨가하여, 오렌지색 고체를 침전시켰다. 이것을 슈렝크 프릿을 통해 여과하고, 추가로 10 ml 의 헥산으로 세정하였다. 상기 오렌지색 $[Ph_3C][B(CN)_4]$를 감압 하에서 건조하고, 건조 박스에 저장하였다. 수율은 408 mg (51%, 1.3 mmol) 이었다.

[0108] ^{1}H-NMR: δ = 7.73 ppm (m, 6H, *o*-H), δ = 7.94 ppm (m, 6H, *m*-H), δ = 8.31 ppm (tt, 3H, *p*-H); $^{13}C\{^1H\}$-NMR: δ = 122.7 ppm (q, 4C, CN), $^1J(^{11}B,^{13}C)$ = 71.5 Hz, δ = 131.0 ppm (s, 6C, *m*-C), δ = 140.2 ppm (s, 3C, *i*-C), δ = 143.0 ppm (s, 6C, *o*-C), δ = 143.8 ppm (s, 3C, *p*-C), δ = 211.2 ppm (s, 1C, C^+); ^{11}B-NMR: δ = -38.6 ppm, $^1J(^{11}B,^{13}C)$ = 71.3 Hz;

[0109] 용매: CD_3CN 표준물질: ^{1}H- 및 ^{13}C-NMR 용매 피크 (TMS 에 대한) 및 외부 표준으로서의 ^{11}B-NMR $BF_3 \cdot Et_2O/CD_3CN$.

표 3

[0110]

$[Ph_3C][B(CN)_4]$ 의 원소분석결과			
	C[%]	H[%]	N[%]
이론치	77.12	4.22	15.64
실측치	77.19	4.21	15.50

[0111] $[Ph_3C][B(CN)_4]$ 는 158 ℃에서 분해되면서 용융되었다.

[0112] 실시예 6 : $[HNPhMe_2][B(CN)_4]$

[0113] 1.50 g (9.7 mmol) 의 $K[B(CN)_4]$를 50 ml 의 물에 용해시켰다. 교반하면서 상기 용액에 먼저, 3 ml (36 mmol) 의 진한 HCl 용액, 이어서 1.23ml (9.7 mmol)의 *N,N*-디메틸아닐린을 첨가하고, 이로써 백색 고체가 침전되었다. 상기 용액을 디클로로메탄 (100 ml 및 30 ml) 으로 2 회 세정하고, 유기상을 $MgSO_4$을 이용하여 건조하고, 디클로로메탄을 감압 하에서 제거하고, 펜탄으로 세정함으로써 정제된 백색 $[HNPhMe_2][B(CN)_4]$를 수득하였다. 수율 2.12 g (92%, 8.9 mmol).

[0114] ^{1}H-NMR: δ = 3.23 ppm (s, 6H, CH_3), $^1\Delta^1H(^{12/13}C)$ = -0.0023, $^1J(^1H,^{13}C)$ = 145.48 Hz, δ = 7.64-7.58 ppm (m, 5H, C_6H_5); $^{13}C\{^1H\}$-NMR: δ = 47.8 ppm (s, 2C, CH_3), δ = 121.5 ppm (s, 2C, C_6H_5), δ = 123.2 ppm (s, 4C, CN), $^1J(^{11}B,^{13}C)$ = 71.3 Hz, $^1\Delta^{13}C(^{10/11}B)$ = -0.0020 ppm, δ = 131.5 ppm (s, 2C, C_6H_5), δ = 131.6 ppm (s, 1C, C_6H_5), δ = 143.1 ppm (s, 1C, C_6H_5); ^{11}B-NMR: δ = -38.6 ppm, $^1J(^{11}B,^{13}C)$ = 71.3 Hz; ^{15}N-NMR: δ = -103.2 ppm (q, 4N, CN), $^1J(^{11}B,^{15}N)$ = 0.73 Hz;

[0115] 용매: CD_3CN 표준물질: ^{1}H- 및 ^{13}C-NMR 용매 피크 (TMS 에 대한) 및 외부 표준으로서의 ^{11}B-NMR $BF_3 \cdot Et_2O/CD_3CN$ 및 외부 표준으로서 CD_3CN 중의 ^{15}N-NMR 80% CH_3NO_2.

표 4

[0116]

$[HNPhMe_2][B(CN)_4]$ 의 원소분석결과			
	C[%]	H[%]	N[%]

이론치	60.80	5.10	29.54
실측치	60.60	4.65	28.50

[0117] $[HNPhMe_2][B(CN)_4]$ 는 101℃에서 용융되고, 246℃ 초과에서 발열적으로 분해되었다.

[0118] 실시예 7: 테트라에틸암모늄 테트라시아노보레이트, $[Et_4N][B(CN)_4]$

[0119] 7 g (46 mmol) 의 $K[B(CN)_4]$를 300 ml 의 물에 용해시키고, 8.4 g (46 mmol) 의 $[Et_4N]Cl \cdot H_2O$를 130 ml 의 물에 용해시켰다. 상기 두 용액을 합하여, 백색 고체를 침전시켰다. 30 분간 교반 후, 침전된 물질을 용해시키기 위한 250 ml 의 디클로로메탄을 첨가하였다. 두 층을 분리하고, 유기상을 $MgSO_4$ 로 건조하였다. 디클로로메탄을 로터리 증류기로 제거하고, 백색 고체를 펜탄으로 수 회 세정하고, 이어서 감압 하에서 건조하였다. 수율 10.5 g (96%, 43 mmol).

[0120] ^{1}H-NMR: δ = 1.22 ppm (tt, 12H, CH_3), $^1\Delta^1H(^{12/13}C)$ = -0.0019 ppm, $^1J(^1H,^{13}C)$ = 128.78 Hz, $^3J(^1H,^1H)$ = 7.27 Hz; δ = 3.13 ppm (q, 8H, CH_2), $^1\Delta^1H(^{12/13}C)$ = 0.0034 ppm, $^1J(^1H,^{13}C)$ = 144.30 Hz, $^2J(^1H,^{14}N)$ = 1.89 Hz, $^3J(^1H,^1H)$ = 7.28 Hz; $^{13}C\{^1H\}$-NMR: δ = 7.8 ppm (s, 4C, CH_3); δ = 53.2 ppm (t, 4C, CH_2), $^1J(^{13}C,^{15}N)$ = 3.1 Hz; δ = 123.3 ppm (q, 4C, CN), $^1\Delta^{13}C(^{10/11}B)$ = 0.0021 ppm, $^1J(^{11}B,^{13}C)$ = 70.9 Hz; ^{11}B-NMR: δ = -38.6 ppm, $^1J(^{11}B,^{13}C)$ = 71.2 Hz;

[0121] 용매: CD_3CN 표준물질: ^{1}H- 및 ^{13}C-NMR 용매 피크 (TMS 에 대한) 및 외부 표준으로서의 ^{11}B-NMR $BF_3 \cdot Et_2O/CD_3CN$.

표 5

[0122]

$[Et_4N][B(CN)_4]$ 의 원소분석결과			
	C[%]	H[%]	N[%]
이론치	58.5	8.22	28.57
실측치	58.5	8.18	28.22

[0123] $[Et_4N][B(CN)_4]$ 는 230℃에서 용융되었다. 145℃의 온도에서 추가적 가역적 상전이가 발생하였다. 상기 염은 360℃ 초과에서 분해되었다.

[0124] 실시예 8: 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트 $[C_8H_{15}N_2][B(CN)_4]$

[0125] 0.35 g (2.3 mmol) 의 $K[B(CN)_4]$ 를 20 ml 의 물에 용해시켰다. 교반하면서, 20 ml 의 물 중에 0.53 g (3.0 mmol) 의 $[C_8H_{15}N_2]Cl$ 를 첨가하였다. 상기 용액을 디클로로메탄 (30 ml 및 20 ml) 으로 2 회 추출하고, 유기층을 물 (20 ml) 로 세정하고, $MgSO_4$ 를 이용하여 건조한 다음, 디클로로메탄을 감압 하에서 제거하였다. 수율 0.50 g (87%, 2.0 mmol).

[0126] $[C_8H_{15}N_2][B(CN)_4]$의 원소분석 결과 :

	C [%]	H [%]	N [%]
이론치	56.70	5.95	33.07
실측치	56.24	6.13	32.99

[0127] $[C_8H_{15}N_2][B(CN)_4]$ 는 -50℃ 미만에서 용융되고, 410℃ 초과에서 흡열적으로 분해되었다.

[0128] 실시예 9: 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트 $[C_6H_{11}N_2][B(CN)_4]$

[0129] $[C_6H_{11}N_2][B(CN)_4]$ 는 $[C_8H_{15}N_2][B(CN)_4]$ 과 동일 수율로 유사하게 제조되었다.

$[C_6H_{11}N_2][B(CN)_4]$의 원소분석 결과 :

[0130]

	C [%]	H [%]	N [%]
이론치	53.13	4.90	37.18
실측치	52.79	4.97	37.12

[0131] $[C_6H_{11}N_2][B(CN)_4]$ 는 -50℃ 미만에서 용융되고, 420℃ 초과에서 흡열적으로 분해되었다.

[0132] 실시예 10: p-메틸부틸피리디늄 테트라시아노보레이트 $[C_{10}H_{16}N][B(CN)_4]$

[0133] $[C_{10}H_{16}N][B(CN)_4]$ 는 $[C_8H_{15}N_2][B(CN)_4]$ 과 동일 수율로 유사하게 제조되었다.

$[C_{10}H_{16}N][B(CN)_4]$:의 원소분석 결과 :

[0134]

	C [%]	H [%]	N [%]
이론치	63.42	6.08	26.42
실측치	62.81	6.13	26.70

[0135] $[C_{10}H_{16}N][B(CN)_4]$ 는 -25℃ 미만에서 고체화되고, 42℃ 에서 용융되고, 390℃ 초과에서 흡열적으로 분해되었다.

[0136] 실시예 11: $K[BF_2(CN)_2]$ 의 제조

[0137] *변형 A*: 5.88 g (41 mmol) 의 $BF_3 \cdot OEt_2$ 및 30 ml 의 CH_3CN을 PTFE 벨브를 갖는 50 ml 플라스크 내의 4.12 g (63 mmol) 의 KCN 상에서 응축하였다. 상기 반응 혼합물을 실온에서 3 시간 교반하고, 이어서 모든 휘발성 구성물질을 감압 하에서 제거하고, 잔류물을 약 50 ml 의 CH_3CN 에 용해시키고, 여과에 의해 KCN 및 $K[BF_4]$를 제거하였다. 감압 하에서 아세토니트릴을 제거한 후, 2.66 g (19 mmol) 의 $K[BF_2(CN)_2]$ (^{11}B- 및 ^{19}F- NMR: 93% 의 $[BF_2(CN)_2]^-$, 0.3% 의 $[BF_3(CN)]^-$ 및 약 7% 의 미결정종)을 수득하였다. 수율: 92%. 물로 재결정함으로써 완전 무색의 $K[BF_2(CN)_2]$ 가 수득되었다. 단리 수율: 2.08 g (72%, 15 mmol).

[0138] *변형 B*: 분액 깔대기를 갖는 500 ml 의 둥근바닥 플라스크에 65 g (1.0 mol) 의 KCN 및 200 ml 의 CH_3CN를 먼저 도입하고, 실온에서 교반하면서 50 ml (56 g, 0.4 mol) 의 $BF_3 \cdot OEt_2$ 를 30 분에 걸쳐 적가하였다. 첨가하는 동안, 온도는 50℃ 로 상승하였다. 실온에서 추가로 교반 (1.5 시간) 한 후, 상기 용액을 여과하고, 여과된 잔류물 (KCN 및 $K[BF_4]$)을 약 300 ml 의 CH_3CN 으로 세정하였다. 합쳐진 아세토니트릴 상을 로터리 증발기로 증발시키고, 불순물이 포함된 20 g 의 $K[BF_2(CN)_2]$을 미정제 생성물로서 수득하였다. 상기 미정제 생성물을 30 ml 의 진한 HCl 및 200 ml 의 물 중의 35 ml (25 g, 170 mmol) 의 트리프로필아민과 반응시키고, 200 ml 의 디클로로메탄을 이용하여 트리프로필암모늄염을 추출하였다. 상기 디클로로메탄 상을 $MgSO_4$ 을 이용하여 건조하고, 격렬하게 교반하면서 가능한한 소량의 물에 용해된 25 g 의 KOH 와 반응시켰다. 점착성의 수상을 분리하고, 디클로로메탄으로 세정하였다. 약 300 ml 의 CH_3CN 중에서 잔류물로부터 생성물을 추출하고, 상기 용액을 K_2CO_3 를 이용하여 건조하고, 로터리 증발기로 증발시켰다. 백색 생성물을 디클로로메탄으로 세정하고, 감압 하에서 건조하였다. 수율: 17 g (60%, 120 mmol). ^{11}B-NMR 에 따르면, 상기 물질은 98% 의 $[BF_2(CN)_2]^-$를 포함한다.

[0139] 실시예 12: 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리시아노플루오로보레이트 $[C_6H_{11}N_2][BF(CN)_3]$

[0140] $[C_6H_{11}N_2][BF(CN)_3]$ 는 $[C_8H_{15}N_2][B(CN)_4]$ 과 동일 수율로 유사하게 제조되었다.

[0141] $[C_6H_{11}N_2][BF(CN)_3]$의 원소분석 결과 :

	C [%]	H [%]	N [%]
이론치	49.35	5.06	31.98
실측치	48.52	4.84	31.20

[0142] $[C_6H_{11}N_2][BF(CN)_3]$ 는 실온에서 액체이다.

[0143] 실시예 13: 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 트리시아노플루오로보레이트 $[C_8H_{15}N_2][BF(CN)_3]$

[0144] $[C_8H_{15}N_2][BF(CN)_3]$ 는 $[C_8H_{15}N_2][B(CN)_4]$ 과 동일 수율로 유사하게 제조되었다.

[0145] $[C_8H_{15}N_2][BF(CN)_3]$의 원소분석 결과 :

	C [%]	H [%]	N [%]
이론치	53.47	6.12	28.34
실측치	54.06	6.09	28.68

[0146] $[C_8H_{15}N_2][BF(CN)_3]$ 는 -50℃ 미만에서 용융되고, 300℃ 초과에서 발열적으로 분해된다.

[0147] 실시예 14: p-메틸부틸피리디늄 트리시아노플루오로보레이트 $[C_{10}H_{16}N][BF(CN)_3]$

[0148] $[C_{10}H_{16}N][BF(CN)_3]$ 는 $[C_8H_{15}N_2][B(CN)_4]$ 과 동일 수율로 유사하게 제조되었다.

[0149] $[C_{10}H_{16}N][BF(CN)_3]$의 원소분석 결과 :

	C [%]	H [%]	N [%]
이론치	60.50	6.25	21.71
실측치	61.13	5.51	22.35

[0150] $[C_{10}H_{16}N][BF(CN)_3]$ 는 -50℃ 미만에서 용융되고, 260℃ 초과에서 발열적으로 분해된다.

[0151] 실시예 15: 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 디시클로디플루오로보레이트 $[C_6H_{11}N_2][BF_2(CN)_2]$

[0152] $[C_6H_{11}N_2][BF_2(CN)_2]$ 는 $[C_8H_{15}N_2][B(CN)_4]$ 과 동일 수율로 유사하게 제조되었다.

[0153] $[C_6H_{11}N_2][BF_2(CN)_2]$의 원소분석 결과 :

	C [%]	H [%]	N [%]
이론치	45.32	5.23	26.43
실측치	45.14	5.14	26.28

[0154] $[C_6H_{11}N_2][BF_2(CN)_2]$ 는 -50℃ 미만에서 용융되고, 200℃ 초과에서 발열적으로 분해된다.

[0155] 실시예 16: 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 디시아노디플루오로보레이트 $[C_8H_{15}N_2][BF_2(CN)_2]$

[0156] $[C_8H_{15}N_2][BF_2(CN)_2]$ 는 $[C_8H_{15}N_2][B(CN)_4]$ 과 동일 수율로 유사하게 제조되었다.

$[C_8H_{15}N_2][BF_2(CN)_2]$ 의 원소분석 결과:

	C [%]	H [%]	N [%]
이론치	50.03	6.30	23.34
실측치	50.20	6.31	23.42

[0157]

[0158] $[C_8H_{15}N_2][BF_2(CN)_2]$ 는 -50℃ 미만에서 용융되고, 210℃ 초과에서 발열적으로 분해된다.

[0159] 실시예 17: p-메틸부틸피리디늄 디시아노디플루오로보레이트 $[C_{10}H_{16}N][BF_2(CN)_2]$

[0160] $[C_{10}H_{16}N][BF_2(CN)_2]$ 는 $[C_8H_{15}N_2][B(CN)_4]$ 과 동일 수율로 유사하게 제조되었다.

$[C_{10}H_{16}N][BF_2(CN)_2]$ 의 원소분석 결과 :

	C [%]	H [%]	N [%]
이론치	57.40	6.42	16.74
실측치	57.70	6.20	16.95

[0161]

[0162] $[C_{10}H_{16}N][BF_2(CN)_2]$ 는 -50℃ 미만에서 용융되고, 190℃ 초과에서 발열적으로 분해된다.