



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101300260 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 09

(21) 申请号 200680040555. 2

C07D 487/20 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 08. 28

C07D 471/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07D 471/20 (2006. 01)

60/712, 312 2005. 08. 30 US

C07D 498/10 (2006. 01)

审查员 王倩

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 04. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/033618 2006. 08. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02007/027649 EN 2007. 03. 08

(73) 专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 A · 西格尔 F · 内伦斯

T · 帕拉尼萨米 A · 波斯

S · 德梅尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘锴 林森

(51) Int. Cl.

C07D 487/10 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

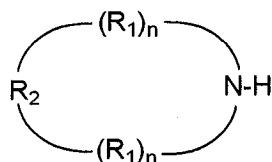
合成螺环季铵体系的方法

(57) 摘要

一种制备螺环季铵体系和包含螺环季铵阳离子的电解质的方法, 包括在既可用作反应溶剂又可用作电解质溶解的介质中形成螺环铵体系的合成步骤。

1. 一种制造非水电解质的方法,该方法包括

使环胺与烷基化剂在有机电解质溶剂中并在碱的存在下季铵化,以产生在所述电解质溶剂中包含螺环季铵体系的溶液,其中所述电解质溶剂选自乙腈、丁二腈、戊二腈、丙腈、苯乙腈、异丁腈、苄腈、丙烯腈、异丙二醇碳酸酯、碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁内酯、甲基丙基酮、甲基异丁基酮、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、环丁砜和其混合物,和所述环胺包括下列结构式的环仲胺结构单元:



其中 n 独立地为 0 到 6 的整数;

R_1 为 CH_2 ;和

R_2 为 CH_2 ;

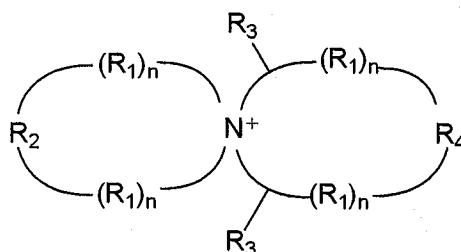
向所述溶液中添加四氟硼酸金属盐和双(三氟甲磺酰)亚胺金属盐,以产生非水电解质溶液,该溶液包括溶液中的四氟硼酸或双(三氟甲磺酰)亚胺螺环季铵电解质和电解质溶剂;和

任选地,通过过滤将至少一部分在所述季铵化期间形成的沉淀除去来纯化该溶液,其中滤液包括电解质溶剂中的螺环季铵体系;和

任选地,通过过滤将至少一部分通过所述添加形成的沉淀除去来纯化电解质,其中滤液包括非水电解质。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述添加和所述季铵化同时进行。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述螺环季铵体系包括结构:



其中

n 独立地为 0 到 6 的整数;

R_1 独立地为 CH_2 ;

R_2 独立地为 CH_2 ;

R_3 独立地为

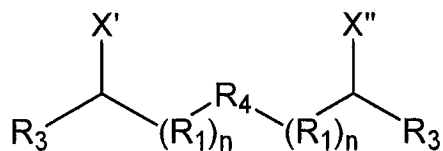
(a) H;

(b) C_1 - C_6 烷基, C_1 - C_6 烷氧基,或 C_1 - C_6 烯基;或

(c) 链长为 1 到 6 的杂烷基;

R_4 为 CFR_3 、 CH_2 、 CHF 、 CF_2 、 CHR_3 、 CR_3R_3 、 NH 、 O 、 S 、或季铵螺环连接。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述烷基化剂的结构为:



其中 X' 和 X'' 独立地为卤素或拟卤化物；

n 独立地为 0 到 6 的整数；

R₁ 独立地为 CH₂、CHF 或 CF₂；

R₃ 独立地为

(d) H；

(e) C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基或 C₁-C₆ 烯基；或

(f) 链长为 1 到 6 的杂烷基；和

R₄ 为 CH₂、CR₃、CHF、CF₂、CHR₃、CR₃R₃、NH、O 或 S。

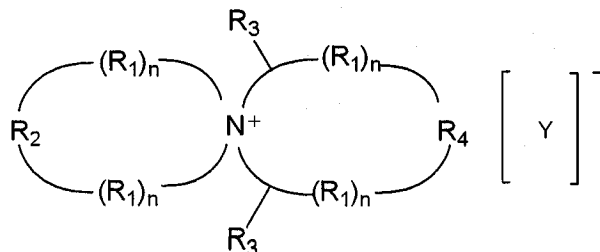
5. 权利要求 1 的方法，其中所述碱选自碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物、碱金属和碱土金属氧化物、碱金属氢化物和碱土金属氢化物、碱金属氮化物、碱金属碳酸盐和碱土金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱性金属氧化氢氧化物、有机金属化合物、卤化烷基镁、碱金属醇化物和碱土金属醇化物和具有选自下列结构式的碱： $\text{M}_a(\text{CO}_3)_c$ 、 $\text{M}_a\text{H}_b(\text{CO}_3)_c$ 、 $\text{M}_a(\text{PO}_4)_c$ 、 $\text{M}_a\text{H}_b(\text{PO}_4)_c$ 、和 $\text{M}(\text{OH})_c$ ，

其中 M 为碱金属或碱土金属，

a 为 1 到 2 的整数，

b 和 c 独立地为 0 到 2 的整数。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述螺环季铵体系包括结构：



n 独立地为 0 到 6 的整数；

R₁ 独立地为 CH₂；

R₂ 独立地为 CH₂；

R₃ 独立地为

(j) H；

(k) C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基或 C₁-C₆ 烯基；或

(l) 链长为 1 到 6 的杂烷基，

R₄ 为 CFR₃、CH₂、CHF、CF₂、CHR₃、CR₃R₃、NH、O、S、或季铵螺环连接；和

Y 为选自四氟硼酸根和双（三氟甲磺酰）亚胺根的阴离子。

合成螺环季铵体系的方法

背景技术

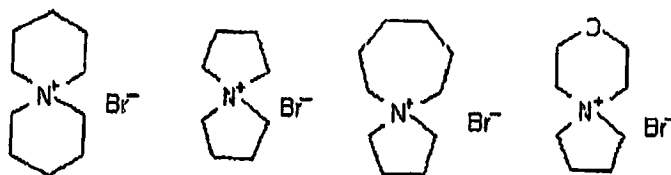
发明领域

[0001] 本发明主要涉及合成螺环季铵体系的方法。具体地说,本发明涉及制备含螺环季铵盐的电解质的方法,和由此形成的电解质。

[0002] 相关技术描述

[0003] 已发现螺环季铵盐体系可用于多种应用中。例如,螺环季铵盐如:

[0004]



[0005] 已被 Blicke 和 Hotelling 描述为控制血压的新胆碱能药 (Blicke, F.F.; Hotelling, E. B. J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 5099), 并且使用 $2D1H-13CNMR$ 表征 (R. A. Aitkin, ARKIVOC2002(iii)63-70)。

[0006] 最近,本发明特别感兴趣的是,螺环季铵盐已经描述于非水电解质组合物的制备中、特别是用于储能装置如大容量电化学电池和电容器(例如极或超高电容器)的非水电解质组合物的制备中。(Ue, M. et al., S. J. Electrochem. Soc. 1994, 141, 2989-2996. 还参见 U. S. 6, 469, 888 (Otsuki) 和 W02005/022571 (Ono))。包含螺环季铵盐,特别是四氟硼酸螺环季铵盐和双(三氟甲基磺酰)亚胺螺环季铵盐的电解质是化学和电化学稳定的,与碳电极相容,具有低粘度和密度,在宽的温度范围内具有高导电性,并可在较宽可用温度范围内提供高能量密度。这些及其它性能使得含四氟硼酸螺环季铵盐和双(三氟甲基磺酰)亚胺螺环季铵盐的电解质理想地适用于特定的电化学储存装置,如双电层电容器。

[0007] 然而,生产这些用于电解质用途的盐的常规方法复杂且不经济。例如,一种生产四氟硼酸螺环季铵盐电解质的常规方法涉及多步工艺,其中卤化螺环季铵首先通过氨(v. Braun, et al., Chem. Ber., 1924, 57, 187) 或环胺如吡咯烷(v. Braun, et al., Chem. Ber., 1916, 49, 970) 与优选为溴化物或碘化物的二卤代烷的烷基化形成。这些卤化物也可通过有机金属反应获得(Thomas, et al., J. Am. Chem. Soc., 2003, EN125, 29, 8870-88)。该卤化物中间体进一步在水中通过薄膜渗析处理而形成氢氧化螺环铵溶液,所述溶液可随后与四氟硼酸反应,从而形成所需的四氟硼酸螺环季铵。为了用于电化学装置中,需要干燥该四氟硼酸螺环季铵组分以降低其含水量。最后,将四氟硼酸螺环季铵溶于干燥的溶剂或溶剂混合中,并任选通过分子干燥筛,从而生产无水产品。取决于产品中的水浓度和所需纯度,可能需要使用多次纯化和/或干燥步骤。

[0008] 申请人已意识到需要一种更加节省成本的方法,用来生产含四氟硼酸螺环季铵的电解质。本发明满足了这些及其它需求。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明提供了一种用于制备螺环季铵体系、和特别是从该体系得到的电解质的经济方法。申请人已发现如下方法，其中单一溶剂或溶剂混合物既用作螺环季铵合成的反应溶剂，又用作基于该螺环季铵体系的电解质的电解质溶剂。申请人已发现优选的方法，其中螺环季铵体系通过在有效形成螺环季铵体系条件下的电解质溶剂中使含氮化合物如环胺反应形成。如这里使用的，术语“电解质溶剂”意在广泛涵盖了非常适于电解质用途的溶剂。优选的溶剂包括，例如，乙腈 (ACN)、碳酸丙烯酯 (PC)、 γ -丁内酯 (GBL) 等。申请人已意识到能够且需要直接在电解质溶剂中合成螺环季铵体系。本发明的优选方法消除了分离反应溶剂与电解质溶剂的需求，因此，与常规方法相比，提供了一种更简单、更有效和更经济的生产螺环季铵电解质的方法。

[0011] 因而，本发明优选方式的一个目的是提供一种经济地合成螺环季铵体系的方法。

[0012] 本发明的优选方式的另一个目的是提供一种经济地生产螺环季铵电解质的方法。

[0013] 从而，本发明提供了生产螺环季铵体系的方法，其包括在电解质溶剂中、优选在可与水混合的有机电解质溶剂中进行含氮化合物的季铵化作用。本发明特定的优选实施方式还包括其它步骤，其中将四氟硼酸金属盐或双(三氟甲基磺酰)亚胺金属盐添加到所述溶剂中，从而形成电解质，所述电解质的特征在于螺环季铵阳离子和四氟硼酸根或双(三氟甲基磺酰)亚胺根阴离子。

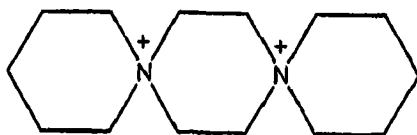
[0014] 本发明另一方面提供制造非水电解质的方法，包括在有效形成包括螺环季铵体系的溶液、优选电解质溶液的条件下，优选在有机溶剂中和在碱的存在下使环胺与烷基化剂如二卤代烷或二卤代杂烷反应。在特定优选实施方式中，本发明的方法还包括制备纯化溶液的步骤，其中将在季铵化反应过程中产生的至少一部分任意沉淀从溶液中除去。特定优选的实施方式还包括向上述溶液或纯化溶液中添加四氟硼酸金属盐和/或双(三氟甲基磺酰)亚胺金属盐，从而制备四氟硼酸螺环季铵和/或双(三氟甲基磺酰)亚胺螺环季铵电解质的步骤。

[0015] 发明详述

[0016] 提供了一种具有所需性能如简易和低成本的螺环季铵体系的合成方法。还提供了一种生产螺环季铵电解质所需的方法。在优选的实施方式中，本发明的方法包括提供至少一种环胺，并通过与烷基化剂反应使该环胺季铵化。根据本发明方法的优选方式，季铵化反应至少部分在有机溶剂中和在碱的存在下进行，从而形成含有螺环季铵体系的溶液。任选地，通过从溶液中将至少一部分在季铵化反应过程中产生的任意沉淀去除，可得到溶剂和螺环季铵体系的纯化溶液。可以向溶液或纯化溶液中添加四氟硼酸金属盐和/或双(三氟甲基磺酰)亚胺金属盐，从而制备四氟硼酸螺环季铵和/或双(三氟甲基磺酰)亚胺螺环季铵电解质。

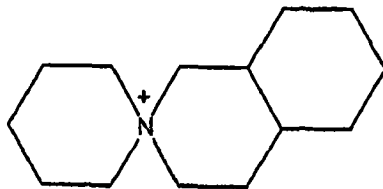
[0017] 如这里使用的，螺环体系是具有至少一个螺环连结的化学物质(化合物、离子等)。当两个环结构通过单个中心如季氮原子连结时，就存在螺环连结。术语“季氮”是指共价结合到四个其它原子如四个碳原子的氮原子。术语“季铵”通常是指含有季氮的单价化学离子。本发明的螺环季铵体系包括单螺环(一个螺环中心)和线性多螺环(例如二螺环(两个螺环中心)，三螺环(三个螺环中心)等)结构，例如：

[0018]

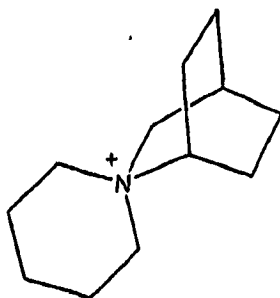


[0019] 以及含有至少一个稠合或桥烃和 / 或杂环体系的螺环结构,例如:

[0020]

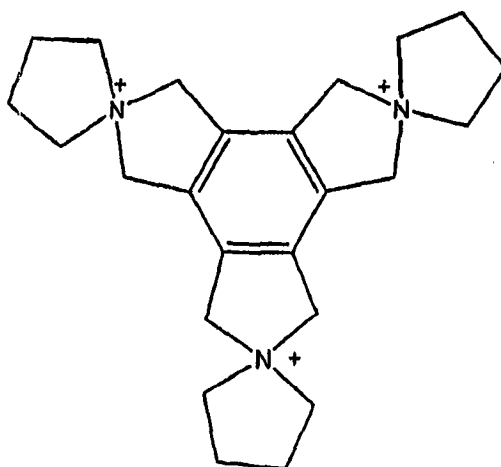


和



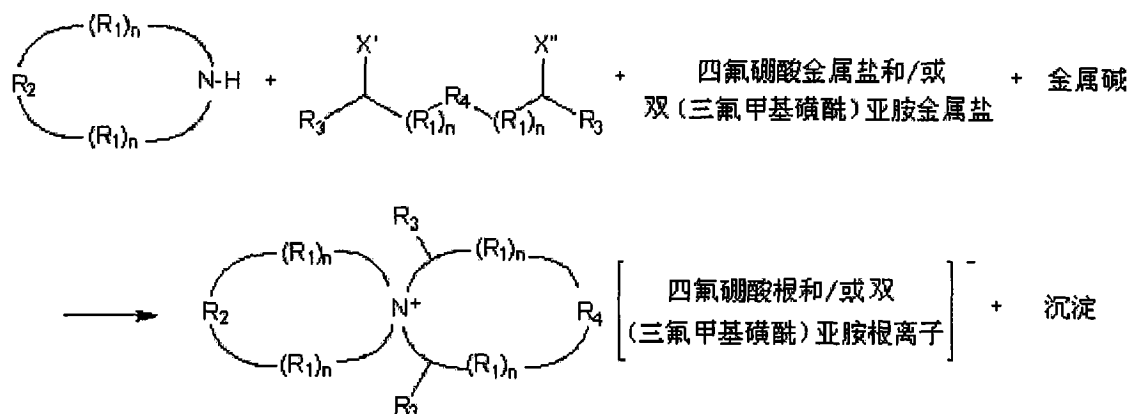
[0021] 此外,根据本发明的螺环季铵盐包括单、双和三或更高级季铵结构,例如:

[0022]



[0023] 在优选的实施方式中,本发明的四氟硼酸螺环季铵和 / 或双(三氟甲基磺酰)亚胺螺环季铵电解质通过在溶剂中和在有效生产螺环季铵体系的条件下,将环胺、多卤代烷烃或杂烷烃或拟卤代烷烃、金属碱和四氟硼酸碱金属或碱土金属盐或者碱性双(三氟甲基磺酰)亚胺碱金属或碱土金属盐聚集在一起而产生。尽管申请人并不想受任何特定的操作原理束缚或限制,但我们相信在合适的条件下将这些反应物聚集在一起会引起根据下列常规反应流程图进行的反应:

[0024]



[0025] 其中, X' 和 X'' 各自独立地为卤素或拟卤化物;

[0026] n 独立地为大约 0 到大约 6 的整数;

[0027] R1 独立地为 CH₂, CHF, CF₂, CH, CF;

[0028] R2 为 CF, CH₂, CR₃, CHF, CF₂, CHR₃, CR₃R₃, NH, O, S, 3-8 元环或杂环, 或其中每个环为 3-8 元的多环或多杂环;

[0029] R3 独立地为

[0030] H;

[0031] C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基或 C1-C6 烯基;或

[0032] 链长为大约 1 到大约 6 的杂烷基;和

[0033] R4 为 CF、CH₂、CR₃、CHF、CF₂、CHR₃、CR₃R₃、NH、O 或 S。

[0034] 通常, 任选含有一个或多个选自氧、硫或氮的其它杂原子的, 任何未取代或取代的环仲胺或叔胺均适用于本发明。在特定优选实施方式中, 仲胺用于合成螺环和多螺环化合物。然而, 在特定实施方式中, 叔胺也可用于合成具有桥部分的多螺环结构和/或螺环结构。当从一个或多个其它螺环化合物或结构单元制备多螺环结构时, 叔胺是特别有用的。

[0035] 优选的环仲胺包括但不限于具有一个氮原子的环仲胺, 如吡咯烷、哌啶等; 具有多个氮原子的环仲胺, 如咪唑烷、吡唑烷、哌嗪等; 和具有杂环结构的环仲胺, 如含有氧和/或硫原子和/或另外氮原子的杂环结构, 例如吗啉、咪唑、异噻唑啉、噁二唑、1,2,3-噁二唑、1,2,3-三唑、1,3,4-噻二唑等。这些环胺可以由本领域已知的任何常规方法获得。优选, 将环胺作为原料引入到反应中, 但其也可以由原料(例如氮等)原位生产。

[0036] 优选, 环胺为大约 4 到大约 7 元环, 更优选为大约 5 到大约 6 元环。本发明还提供如下方法, 其中将两种或更多种不同结构的环胺混合物或其中多种具有不同链长的二卤代烷烃或异构体或其二者用于季铵化作用, 从而产生螺环盐混合物。

[0037] 本发明使用的环胺的实例包括但不限于: 吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉、吡咯、咪唑、吡唑、二氢化吡咯、吡嗪、嘧啶、哒嗪、喹啉、β-吡啶、吩噻嗪、吩噻嗪、噁唑、噻唑、呋喃、二氢呋喃、咪唑、咪唑烷、奎宁环、吡唑烷等。优选的环胺包括仲胺如吡咯烷、哌啶、咪唑烷、哌嗪、吗啉等; 特别优选吡咯烷和哌啶。

[0038] 通常, 本发明使用的适宜的烷基化剂具有两个或更多个卤原子, 所述卤原子足以反应使仲胺的氮烷基化。潜在的环的大小在螺环化合物的形成中是一个重要因素, 因为如果环单元太小或太大, 则两个环之间将形成桥结构而不是螺环结构。因此, 优选的烷基化剂在两个卤原子之间具有大约 3 到大约 6 个碳原子、并且甚至更优选大约 4 到大约 5 个碳原

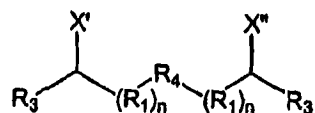
子的支链,或更优选直链。更优选在各个链末端具有卤原子的直链烷基化剂,如二卤代烷烃和二卤代杂烷烃。

[0039] 这些化合物由两个卤原子卤代,所述卤原子独立地选自氟、氯、溴和碘,优选氯和溴。

[0040] 优选的杂烷烃包含一个或多个选自氧和硫的原子。已知以醚基形式包含一个或多个氧原子的杂烷烃在电化学方面是稳定的,并因此是特别优选的。

[0041] 在特定实施方式中,烷基化剂的结构式为:

[0042]



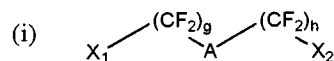
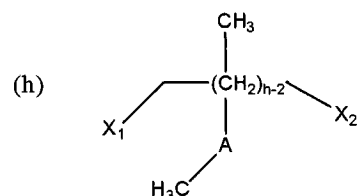
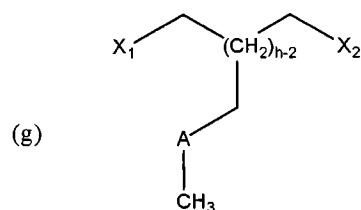
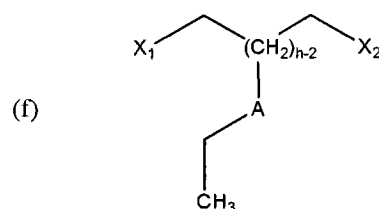
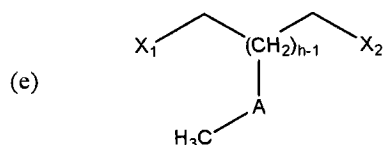
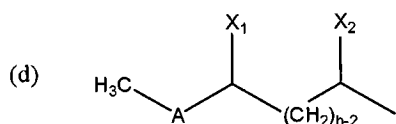
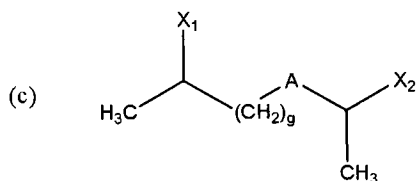
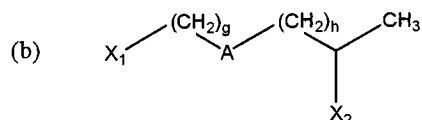
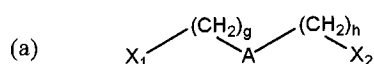
[0043] 其中 X'、X''、n、R1、R2、R3 和 R4 如上述定义。

[0044] 作为卤素, X' 和 / 或 X'' 可以独立地为氟、氯、溴、碘,优选溴或氯。对于其中 X 为氟的实施方式,优选反应在催化剂的存在下进行。为此,不优选其中 X 为氟的实施方式。作为拟卤化物, X' 和 / 或 X'' 可以独立地为例如甲苯磺酰基(对甲苯磺酰)、甲磺酰基(methanesulfonyl)和 / 或三氟甲磺酰基(trifluoromethanesulfonyl)。

[0045] 作为 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基或 C1-C6 烯基, R3 可以是未取代或取代的,支链或非支链的,饱和或不饱和的。作为杂烷基, R3 可以是例如, -C_jH_{2j}O C_kH_{2k+1}、C_jH_{2j}O C_kH_{2k+1}, 其中 j 和 k 是正整数,并且 j+k 不大于约 6。

[0046] 特别优选的烷基化剂包括

[0047]



[0048] 其中 g 和 h 独立地为约 1 到约 4 的整数；

[0049] X1 和 X2 独立地为 Cl、Br 或 I；和

[0050] A = O、S、CHF 或 CF2。

[0051] 更优选为 1,3-二卤代丙烷、1,4-二卤代丁烷和 1,5-二卤代戊烷，其中两个卤原子可以是相同或不同的卤素。其它特别优选的烷基化剂包括具有约 3 到约 5 个碳原子的全氟二卤代烷，例如 1,4-二溴代全氟丁烷。这些全氟二卤代烷基于其高电化学稳定性是优选的。

[0052] 本发明还提供了使用两种或更多种烷基化剂混合物的方法。

[0053] 优选地，四氟硼酸金属盐为四氟硼酸碱金属或碱土金属盐，特别优选四氟硼酸钾。双（三氟甲磺酰）亚胺金属盐化合物优选为双（三氟甲磺酰）亚胺碱土金属盐。尽管上述常规反应流程图中描述的反应物包括四氟硼酸盐和 / 或双（三氟甲磺酰）亚胺盐化合物，但对于本发明应理解，可以使用任何能够形成电解质阴离子的结构单元，条件是得到的电解质在至少 +/-1.5V 的电压下是电化学稳定的。

[0054] 优选碱为包括金属离子的碱。在特定优选实施方式中，选择金属以便形成的沉淀

在反应介质中具有使至少一部分沉淀通过过滤、结晶、离子渗析、反渗析或其组合从介质除掉的溶解度。例如,以这样一种方式选择特定的金属,以致各个金属卤化物盐在选作反应介质的有机溶剂中具有低溶解度。尤其有用的是高形成能的化合,因此它们有助于实现高反应产率,从而减少或实际消除了溶液中残留的未反应组分。

[0055] 尽管在某些用途中可以相互独立地选择碱、碱土或金属离子,但如果仅有一种单一离子类型,则纯化将变得更加容易。

[0056] 通常适合的碱为无机化合物,包括碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙等;碱金属和碱土金属氧化物如氧化锂、氧化钠、氧化钙、氧化镁等;碱金属氢化物和碱土金属氢化物如氢化锂、氢化钠、氢化钾、氢化钙等;碱金属氢化物如氨基锂、氨基钠、氨基钾等;碱金属碳酸盐和碱土金属碳酸盐如碳酸锂、碳酸钙等,以及碱金属碳酸氢盐如碳酸氢钠等;碱性金属氧化氢氧化物(oxidhydroxides)如或金属氢氧化铝、碱性氧化锌、碱性氧化锡或碱性氧化锆,氧化氢氧化钛等;有机金属化合物特别是烷基碱金属如甲基锂、丁基锂、苯基锂等;烷基卤化镁如甲基氯化镁等;以及碱金属乙醇化物和碱土金属乙醇化物如甲醇钠、乙醇钠、乙醇钾、叔丁醇钾、二甲氧基镁等。

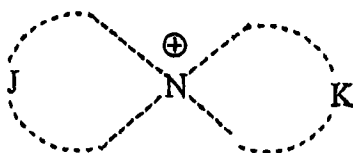
[0057] 特别优选的碱包括根据一种或多种下列结构式的碱和碱土金属碳酸盐、磷酸盐、和氢氧化物: $\text{Ma}(\text{CO}_3)_c$ 、 $\text{MaHb}(\text{CO}_3)_c$ 、 $\text{Ma}(\text{PO}_4)_c$ 、 $\text{MaHb}(\text{PO}_4)_c$ 、和 $\text{M}(\text{OH})_c$, 其中 M 为碱或碱土金属, a、b 和 c 为根据适当化学计量的整数(例如如果碱为碳酸钾,则 $\text{M} = \text{K}$, $a = 2$ 和 $c = 3$) 或氢氧化铝。更优选碱和碱土金属碳酸盐,最优选碳酸钾。本发明还提供使用两种或更多种的上述碱混合物的方法。

[0058] 本发明使用的优选溶剂既能用作反应介质又能用作电解质溶剂。本发明的主要经济效益为能够将单一溶剂或溶剂混合物既用作季铵化反应介质又用作电解质溶剂,从而降低与制造具有螺环季铵盐电解质的常规方法有关的复杂性和成本。尤其有用的溶剂具有一种或多种下列性能:有机性且可与水混合,通常无反应性,难以电化学氧化或还原,高介电常数,宽电压稳定性范围,和大约 -60°C 到大约 300°C 的工作温度范围。

[0059] 优选的有机溶剂包括单腈如乙腈、丙腈、苯乙腈、异丁腈、苄腈、丙烯腈等;二腈如丁二腈、戊二腈等;有机碳酸酯如碳酸丙烯酯、碳酸乙烯值、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯等;内酯如 γ -丁内酯和相关化合物;环丁砜和甲基环丁砜;酮如甲基丙基酮、甲基异丁基酮等;N-甲基吡咯烷酮;N,N-二甲基甲酰胺;二甲基乙酰胺;和这些两种或更多种的混合物。

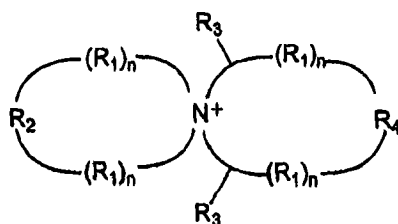
[0060] 在特定的优选实施方式中,螺环季铵体系包括下列结构:

[0061]



[0062] 其中 J 和 K 独立地为烷基、杂烷基、芳烷基、杂芳烷基或多环结构单元。本发明还提供了形成具有多种上述结构的多螺环体系的方法。例如,在特定实施方式中,螺环季铵体系包括结构:

[0063]



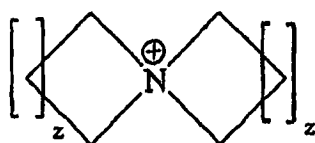
[0064] 其中 X' 、 X'' 、 n 、 R_1 、 R_2 和 R_3 如上述定义, 和

[0065] R_4 是季铵螺环连接。

[0066] 此外, 本发明提供了合成螺环混合物和 / 或具有不同结构的多螺环体系的方法。

[0067] 优选的螺环季铵体系的每个环为约 4 至约 7 元, 并且甚至更优选具有至少一个为约 5 到约 6 元的环。根据特定的非常优选的实施方式, 螺环季铵体系具有下列结构:

[0068]



[0069] 其中 z 独立地为大约 0 到大约 5 的整数, 并且更优选为大约 2 到大约 3 的整数。这些螺环季铵体系的实例包括但不限于 6-氮鎓螺 [5.5] 十一烷、5-氮鎓螺 [4.5] 十一烷、5-氮鎓螺 [4.4] 壬烷等。

[0070] 优选的四氟硼酸盐包括四氟硼酸碱金属盐如四氟硼酸锂、四氟硼酸钠、和四氟硼酸钾; 四氟硼酸碱土金属盐如四氟硼酸镁、四氟硼酸钙、四氟硼酸锶、和四氟硼酸钡; 和四氟硼酸过渡金属盐, 例如四氟硼酸银或四氟硼酸锌; 更优选四氟硼酸钾和四氟硼酸银。

[0071] 优选的双(三氟甲磺酰)亚胺盐包括双(三氟甲磺酰)亚胺碱金属盐, 例如双(三氟甲磺酰)亚胺锂、双(三氟甲磺酰)亚胺钠、和双(三氟甲磺酰)亚胺钾, 双(三氟甲磺酰)亚胺碱土金属盐, 例如双(三氟甲磺酰)亚胺镁、双(三氟甲磺酰)亚胺钙、双(三氟甲磺酰)亚胺锶、双(三氟甲磺酰)亚胺钡或双(三氟甲磺酰)亚胺金属盐, 更优选双(三氟甲磺酰)亚胺钾和双(三氟甲磺酰)亚胺钠。

[0072] 已知具有这种螺环季铵阳离子和四氟硼酸根或双(三氟甲磺酰)亚胺根阴离子的电解质具有对特定用途尤其有益的性能, 例如用于具有高电离离子电导率并具有所需的抗电氧化或还原的高稳定性的电化学电池, 例如超级电容器。对于作为合成反应的离子溶剂, 螺环季铵四氟硼酸盐或双(三氟甲磺酰)亚胺盐甚至能够以其熔体形式离析或使用。

[0073] 在特定优选实施方式中, 季铵化反应生成沉淀副产品(例如部分不溶解的盐)。优选地, 将至少一部分该沉淀除去从而产生包括至少一部分螺环季铵体系和至少一部分溶剂的纯化溶液。任何常规方法都可用于除去沉淀, 包括过滤、超滤、渗析、离子交换、反渗透等。优选沉淀通过过滤法除去, 更优选冷过滤。在这种方法中, 纯化产物为滤出液。

[0074] 在特定优选实施方式中, 通过向溶液或纯化溶液中添加四氟硼酸碱金属或碱土金属盐或双(三氟甲磺酰)亚胺碱金属或碱土金属盐形成的沉淀同样被除去, 例如通过过滤。得到的滤液包括极高产量的所需电解质。

[0075] 在特定优选实施方式中, 通过季铵化反应形成的沉淀和通过添加四氟硼酸金属盐或双(三氟甲磺酰)亚胺金属盐形成的沉淀可以被一步除去。含氮反应物如环胺与电解质溶剂的体积比可以根据电解质溶液中所需的阳离子浓度来调节。例如, 在一个优选实施方

式中,1 升溶剂中可以添加 1 摩尔环状仲胺。如果对于特定用途需要更大浓度的溶液,则可以使用较大的环胺与溶剂比例,例如每升溶剂为 10 摩尔胺。反之,如果需要较少浓度的溶液,则可以使用小比例,例如每摩尔溶剂为 0.1 摩尔胺。然而,也可以使用比如上所述比例更大或更小比例,这取决于特定的用途。

[0076] 除含氮化合物以外的反应物的量将取决于具体反应的化学计量以及反应效率。

[0077] 在特定优选实施方式中,所述合成反应在环境压力下进行。

[0078] 实施例

[0079] 实施例 1:(四氟硼酸螺环-1,1-二吡咯烷鎓盐,四氟硼酸 5-氮鎓-螺[4.4]壬烷):

[0080] 向 500ml 乙腈中添加约 35.5g(0.5mol) 吡咯烷、72.5g(0.5mol) 1,4-二氯丁烷、和 138g(1.0mol) 碳酸钾。优选在环境压力下将溶液混合,并加热回流约 6 小时。然后冷却该混合物并过滤。

[0081] 获取样品,并通过 ^1H NMR(300MHz ;CDCl₃) 鉴定 :2.22[m, CH₂,8H],3.79[m, CH₂N, 8H]。样品显示了适中的选择性。

[0082] 将四氟硼酸钾添加到以上获得的滤液中,并强力搅拌。然后通过过滤除去沉淀。

[0083] 该滤液以良好的产率包含所需的产品溶液。

[0084] 实施例 2:(四氟硼酸螺环-1,1-二吡咯烷鎓盐,四氟硼酸 5-氮鎓-螺[4.4]壬烷):

[0085] 向 500ml 乙腈中添加大约 35.5g(0.5mol) 吡咯烷、72.5g(0.5mol) 1,4-二氯丁烷、催化量的溴化钾(和/或碘化钾)、和 138g(1.0mol) 碳酸钾。将溶液混合并加热回流大约 6 小时。然后将混合物冷却并过滤。

[0086] 获取样品并通过 ^1H NMR(300MHz ;CDCl₃) 识别 :2.22[m, CH₂,8H],3.79[m, CH₂N, 8H]。样品显示了适中的选择性。

[0087] 将四氟硼酸钾添加到以上获得的滤液中并强力搅拌。然后通过过滤除去沉淀。

[0088] 该滤液以良好的产率包含所需的产品溶液。

[0089] 实施例 3:(四氟硼酸螺环-1,1-二吡咯烷鎓盐,四氟硼酸 5-氮鎓-螺[4.4]壬烷):

[0090] 向 500ml 乙腈中添加大约 35.5g(0.5mol) 吡咯烷、108g(0.5mol) 1,4-二溴丁烷、和 138g(1.0mol) 碳酸钾。将溶液混合并加热回流大约 6 小时。然后将混合物冷却并过滤。

[0091] 获取样品并通过 ^1H NMR(300MHz ;CDCl₃) 识别 :2.22[m, CH₂,8H],3.79[m, CH₂N, 8H]。样品显示了很好的选择性。

[0092] 将四氟硼酸钾添加到以上获得的滤液中并强力搅拌。然后通过过滤除去沉淀。

[0093] 该滤液以良好的产率包含所需的产品溶液。

[0094] 实施例 4:(四氟硼酸螺环-1,1-二吡咯烷鎓盐,四氟硼酸 5-氮鎓-螺[4.4]壬烷):

[0095] 向 500ml 乙腈中添加大约 35.5g(0.5mol) 吡咯烷、108g(0.5mol) 1,4-二溴丁烷、和 138g(1.0mol) 碳酸钾和 78.7g(0.625mol) 四氟硼酸钾。将溶液混合并加热回流大约 6 小时。然后将混合物冷却并过滤。

[0096] 获取样品并通过 ^1H NMR(300MHz ;CDCl₃) 识别 :2.22[m, CH₂,8H],3.79[m, CH₂N,

8H)。样品显示了很好的选择性。该滤液以良好的产率包含所需的产品溶液。

[0097] 实施例 5:(双(三氟甲磺酰)亚胺螺环-1,1'-双吡咯烷鎓盐,双(三氟甲磺酰)亚胺 5-氮鎓-螺[4.4]壬烷):

[0098] 向 500ml 乙腈中添加大约 35.5g(0.5mol) 吡咯烷、108g(0.5mol) 1,4-二溴丁烷、138g(1.0mol) 碳酸钾和 200g(0.625mol) 双(三氟甲磺酰)亚胺钾。将溶液混合并加热回流大约 6 小时。然后将混合物冷却并过滤。

[0099] 获取样品并通过 ^1H NMR(300MHz ;CDCl₃) 识别 :2.22[m, CH₂,8H],3.79[m, CH₂N,8H]。样品显示了很好的选择性。该滤液以优异的产率包含所需的产品溶液。

[0100] 实施例 6:(四氟硼酸螺环(哌啶-1,1'-吡咯烷鎓盐);四氟硼酸 5-氮鎓-螺[4.5]癸烷):

[0101] 向 500ml 乙腈中添加大约 35.5g(0.5mol) 吡咯烷、115g(0.5mol) 1,5-二溴戊烷、和 138g(1.0mol) 碳酸钾。将溶液混合并加热回流大约 6 小时。然后将混合物冷却并过滤。将四氟硼酸钾添加到以上获得的滤液中并强力搅拌。然后通过过滤除去沉淀。该滤液以优异的产率包含所需的产品溶液。

[0102] 实施例 7:(四氟硼酸 8-氧杂-5-氮鎓-螺[4.5]癸烷):

[0103] 向 500ml 乙腈中添加大约 43.56g(0.5mol) 吗啉、108g(0.5mol) 1,4-二溴丁烷、和 138g(1.0mol) 碳酸钾。将溶液混合并加热回流大约 6 小时。然后将混合物冷却并过滤。将四氟硼酸钾添加到以上获得的滤液中并强力搅拌。然后通过过滤除去沉淀。该滤液以中等产率包含所需的产品溶液。

[0104] 实施例 8:(双(三氟甲磺酰)亚胺 8-氧杂-5-氮鎓-螺[4.5]癸烷):

[0105] 向 500ml 碳酸丙烯酯中添加大约 43.56g(0.5mol) 吗啉、108g(0.5mol) 1,4-二溴丁烷、和 138g(1.0mol) 碳酸钾。将溶液混合并加热回流大约 6 小时。然后将混合物冷却并过滤。将双(三氟甲磺酰)亚胺钾添加到以上获得的滤液中并强力搅拌。然后通过过滤除去沉淀。该滤液以中等产率包含所需的产品溶液。

[0106] 实施例 9:(四氟硼酸 4,4'-螺双吗啉鎓盐;四氟硼酸 3,9-二氧杂-6-氮鎓-螺[5.5]十一烷):

[0107] 向 500ml 乙腈中添加大约 43.56g(0.5mol) 吗啉、116g(0.5mol) 双(2-溴甲烷)-醚和 138g(1.0mol) 碳酸钾。将溶液混合并加热回流大约 6 小时。然后将混合物冷却并过滤。将四氟硼酸钾添加到以上获得的滤液中并强力搅拌。然后通过过滤除去沉淀。该滤液以中等产率包含所需的产品溶液。

[0108] 实施例 10:(四氟硼酸螺-1,1'-双吡咯烷鎓盐,四氟硼酸 5-氮鎓-螺[4.4]壬烷)

[0109] 向 500ml 乙腈中添加大约 35.5g(0.5mol) 吡咯烷、199g(0.5mol) 1,4-二甲苯磺酰基丁烷、和 138g(1.0mol) 碳酸钾。将溶液混合并加热回流大约 6 小时。然后将混合物冷却并过滤。

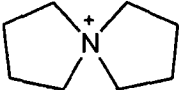
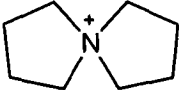
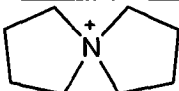
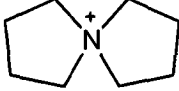
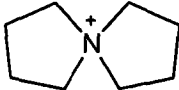
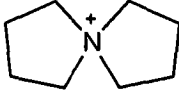
[0110] 获取样品并通过 ^1H NMR(300MHz ;CDCl₃) 识别 :2.22[m, CH₂,8H],3.79[m, CH₂N,8H]。样品显示了很好的选择性。

[0111] 将四氟硼酸钾添加到以上获得的滤液中并强力搅拌。然后通过过滤除去沉淀。滤液以中等产率包含所需的产品溶液。

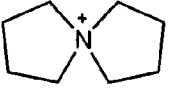
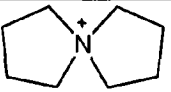
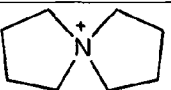
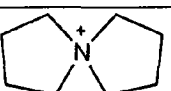
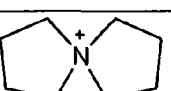
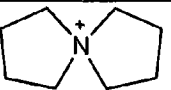
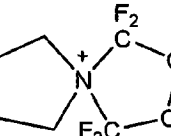
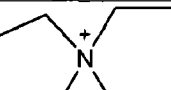
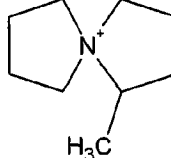
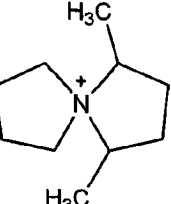
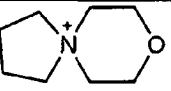
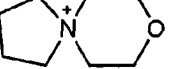
[0112] 实施例 11-31:

[0113] 表 1 中的预计实施例已经如实施例 1 所述实施,除了使用不同的烷基化试剂。

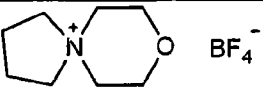
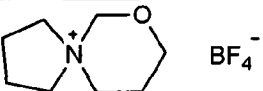
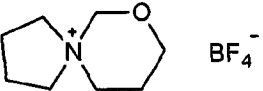
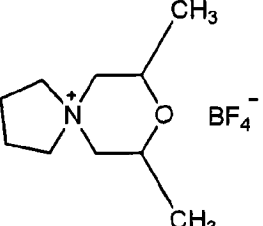
[0114]

实施 例	反应物	形成的螺环配合物	结果
1.	0.5 mol 吡咯烷 0.5 mol 1,4-二氯丁烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中产率良好
11.	0.5 mol 吡咯烷 0.4 mol 1,4-二氯丁烷 0.1 mol 1,4-二溴丁烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中总产率良好
12.	0.5 mol 吡咯烷 0.25 mol 1,4-二氯丁烷 0.25 mol 1,4-二溴丁烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中总产率良好
13.	0.5 mol 吡咯烷 0.1 mol 1,4-二氯丁烷 0.4 mol 1,4-二溴丁烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中总产率优异
14.	0.5 mol 吡咯烷 0.5 mol 1,4-二溴丁烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中产率良好
15.	0.5 mol 吡咯烷 0.5 mol 1-氯-4-溴丁烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中总产率优异

[0115]

16.	0.5 mol 吡咯烷 0.25 mol 1-氯-4-溴丁烷 0.25 mol 1,4-二溴丁烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中总产率优异
17.	0.5 mol 吡咯烷 0.1 mol 1-氯-4-溴丁烷 0.4 mol 1,4-二溴丁烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中总产率优异
18.	0.5 mol 吡咯烷 0.25 mol 1-氯-4-溴丁烷 0.25 mol 1,4-二氯丁烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中总产率优异
19.	0.5 mol 吡咯烷 0.1mol 1-氯-4-溴丁烷 0.4 mol 1,4-二氯丁烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中总产率优异
20.	0.5 mol 吡咯烷 0.5mol 1,4-dijodobutane	 BF_4^-	在乙腈溶液中产率中等
21.	0.5 mol 吡咯烷 0.5mol 1,4-二氟丁烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中产率很低
22.	0.5 mol 吡咯烷 0.5mol 1,4-二溴全氟丁烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中总产率优异
23.	0.5 mol 吡咯烷 0.5mol 1,5-二溴戊烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中产率良好
24.	0.5 mol 吡咯烷 0.5mol 1,5-二溴戊烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中产率良好
25.	0.5 mol 吡咯烷 0.5mol 2,5-二溴己烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中产率中等
26.	0.5 mol 吡咯烷 0.5mol 双(2-溴乙基)醚	 BF_4^-	在乙腈溶液中总产率良好
27.	0.5 mol 吡咯烷 0.5mol 2-溴乙基 2-氯乙基醚	 BF_4^-	在乙腈溶液中总产率良好

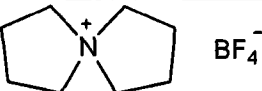
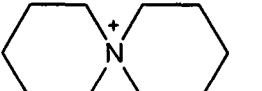
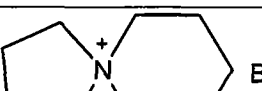
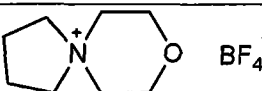
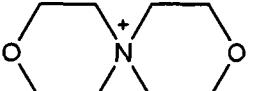
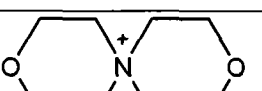
[0116]

28.	0.5 mol 吡咯烷 0.5mol 双(2-氯乙基)醚	 BF_4^-	在乙腈溶液中产率中等
29.	0.5 mol 吡咯烷 0.5mol 1-溴甲基 2-氯乙基醚	 BF_4^-	在乙腈溶液中产率优异
30.	0.5 mol 吡咯烷 0.5mol 2-溴乙基 1-氯甲基醚	 BF_4^-	在乙腈溶液中产率良好
31.	0.5 mol 吡咯烷 0.5mol 双-(2-氯-1-甲基乙基)-醚	 BF_4^-	在乙腈溶液中产率良好

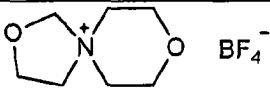
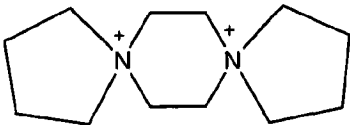
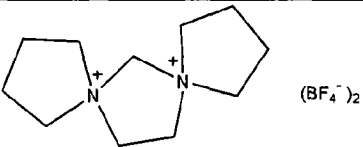
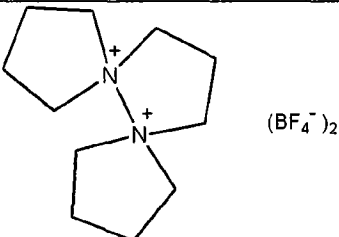
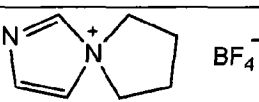
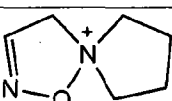
[0117] 实施例 32-43

[0118] 表 2 中的预计实施例已经采用不同的环胺和烷基化试剂如实施例 4 所述实施。

[0119]

实施例	反应物	形成的螺环配合物	结果
4.	0.5 mol 吡咯烷 0.5 mol 1,4-二溴丁烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中总产率优异
32.	0.5 mol 哌啶 0.5 mol 1,5 -二溴戊烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中产率良好
33.	0.5 mol 哌啶 0.5 mol 1,4 -二溴丁烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中产率优异
34.	0.5 mol 吗啉 0.5 mol 1,4 -二溴丁烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中产率中等
35.	0.5 mol 吗啉 0.5 mol 双(2-氯乙基)醚	 BF_4^-	在乙腈溶液中产率较低
36.	0.5 mol 吗啉 0.5 mol 双(2-氯乙基)醚	 BF_4^-	在乙腈溶液中产率中等

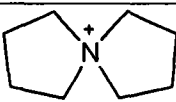
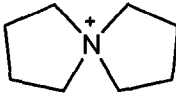
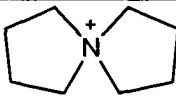
[0120]

37.	0.5 mol 吗啉 0.5 mol 2-溴乙基1-溴 甲基醚	 BF_4^-	在乙腈溶液中产 率中等
38.	0.25 mol 哌嗪, 0.5 mol 1,4-二溴丁烷	 $(\text{BF}_4^-)_2$	在乙腈溶液中产 率中等
39.	0.25 mol 哌嗪, 0.5 mol 1,5-二溴戊烷	 $(\text{BF}_4^-)_2$	在乙腈溶液中产 率中等
40.	0.25 mol 咪唑烷 0.5 mol 1,4-二溴丁烷	 $(\text{BF}_4^-)_2$	在乙腈溶液中产 率中等
41.	0.25 mol 吡唑烷 0.5 mol 1,4-二溴丁烷	 $(\text{BF}_4^-)_2$	在乙腈溶液中产 率较低
42.	0.75 mol 咪唑烷 0.5 mol 1,4-二溴丁烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中产 率较低
43.	0.5 mol 噁二唑 0.5 mol 1,4-二溴丁烷	 BF_4^-	在乙腈溶液中产 率较低

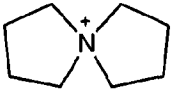
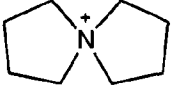
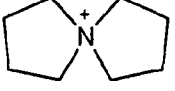
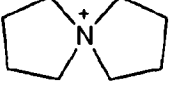
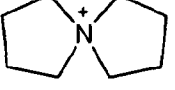
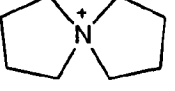
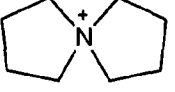
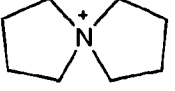
[0121] 实施例 44-63

[0122] 表 3 中的预计实施例已经采用不同的碱、金属盐和溶剂如实施例 4 所述实施。

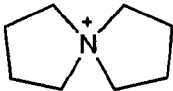
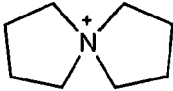
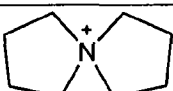
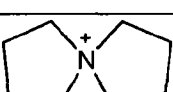
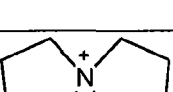
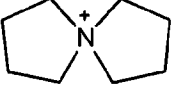
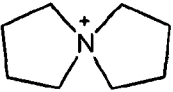
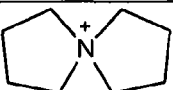
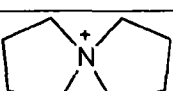
[0123]

实施 例	反应物	形成的螺环配合物	结果
4.	1.0 mol 碳酸钾, 0.625mol 四氟硼酸钾, 500ml 乙腈	 BF_4^-	在乙腈溶液中总 产率优异
44.	1.0 mol 碳酸钾, 0.625mol 四氟硼酸钾, 500ml 乙腈	 BF_4^-	在乙腈溶液中总 产率优异
45.	1.0 mol 碳酸钾, 200g (0.625mol) 双(三氟甲 磺酰)亚胺钾,	 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	在乙腈溶液中总 产率优异

[0124]

	500ml 乙腈		
46.	1.0 mol 碳酸钾, 0.625mol 四氟硼酸钾, 500ml 碳酸亚丙酯	 BF_4^-	在碳酸亚丙酯溶液中总产率优异
47.	1.0 mol 碳酸钾, 0.625mol 四氟硼酸钾, 500ml γ -丁内酯	 BF_4^-	在 γ -丁内酯溶液中总产率优异
48.	1.0 mol 碳酸钾, 200g (0.625mol) 双(三氟甲磺酰)亚胺钾, 500ml γ -丁内酯	 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	在 γ -丁内酯溶液中总产率优异
49.	1.0 mol 碳酸钾, 0.625mol 四氟硼酸钾, 250ml 碳酸亚丙酯, 250ml 碳酸亚乙酯	 BF_4^-	在碳酸亚丙酯, 碳酸亚乙酯(1:1)溶液中总产率优异
50.	1.0 mol 碳酸钾, 200g (0.625mol) 双(三氟甲磺酰)亚胺钾, 250ml 碳酸亚丙酯, 250ml 碳酸亚乙酯	 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	在碳酸亚丙酯, 碳酸亚乙酯(1:1)溶液中总产率优异
51.	1.0 mol 碳酸钾, 0.625mol 四氟硼酸钾, 250ml 乙腈, 160ml 碳酸亚丙酯, 90ml 碳酸亚乙酯	 BF_4^-	在乙腈, 碳酸亚丙酯, 碳酸亚乙酯的混合溶液中总产率优异
52.	1.0 mol 碳酸钾, 0.625mol 四氟硼酸钾, 250ml 乙腈, 200ml 碳酸亚乙酯, 100ml γ -丁内酯	 BF_4^-	在乙腈, 碳酸亚乙酯, γ -丁内酯的混合溶液中总产率优异
53.	1.0 mol 碳酸钾, 200g (0.625mol) 双(三氟甲磺酰)亚胺钾, 250ml 乙腈, 200ml 碳酸亚乙酯, 100ml γ -丁内酯	 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	在乙腈, 碳酸亚乙酯, γ -丁内酯的混合溶液中总产率优异

[0125]

54.	1.0 mol 碳酸钾, 0.625mol 四氟硼酸钾, 500ml 环丁砜	 BF_4^-	在环丁砜溶液中 总产率较低
55.	1.0 mol 碳酸钾, 200g (0.625mol) 双(三氟甲 磺酰)亚胺钾, 500ml 环丁砜	 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	在环丁砜溶液中 总产率较低
56.	1.0 mol 碳酸钾, 0.625mol 四氟硼酸钾, 250ml 环丁砜, 250ml 碳酸亚乙酯	 BF_4^-	在碳酸亚乙酯和 环丁砜的混合溶 液中总产率良好
57.	1.0 mol 碳酸钾, 200g (0.625mol) 双(三氟甲 磺酰)亚胺钾, 250ml 环丁砜, 250ml 碳酸亚乙酯	 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	在碳酸亚乙酯和 环丁砜的混合溶 液中总产率良好
58.	1.0 mol 碳酸钠, 0.625mol 四氟硼酸钾, 500ml 乙腈	 BF_4^-	在乙腈溶液中总 产率优异
59.	1.0 mol 碳酸钠, 0.625mol 四氟硼酸钾, 500ml 乙腈	 BF_4^-	在乙腈溶液中总 产率优异
60.	1.0 mol 碳酸钠, 0.625mol 四氟硼酸钾, 500ml 乙腈	 BF_4^-	在乙腈溶液中总 产率优异
61.	1.0 mol 碳酸钾, 0.625mol 四氟硼酸锌, 500ml 乙腈	 BF_4^-	在乙腈溶液中总 产率优异
62.	0.9 mol 碳酸钾, 0.1mol 氢氧化铝, 0.625mol 四氟硼酸钾, 500ml 乙腈	 BF_4^-	在乙腈溶液中总 产率优异
63.	1.0 mol 碳酸钠, 0.625mol 四氟硼酸银, 500ml 乙腈	 BF_4^-	在乙腈溶液中总 产率优异

[0126] 虽然本发明由此已经描述了一些特定的实施方式,但本领域技术人员可容易地做出各种变更、改进和改善。尽管在此没有特别说明,但通过本发明的公开内容,这些变更、改

进和改善将变得显而易见,其应视为本说明书的一部分,并且应包含在本发明的主旨和范围之内。因此,上述说明仅仅是例举而非限制性的。本发明仅仅受如下权利要求书定义及其等同形式的限制。