[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07F 9/54
C07F 5/02 H01M 10/40
H01M 6/16

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02823694.7

[43] 公开日 2005 年 3 月 16 日

[11] 公开号 CN 1596262A

[22] 申请日 2002.10.31 [21] 申请号 02823694.7
[30] 优先权
[32] 2001.11.28 [33] EP [31] 01127468.5
[86] 国际申请 PCT/EP2002/012163 2002.10.31
[87] 国际公布 WO2003/045960 英 2003.6.5
[85] 进入国家阶段日期 2004.5.28

[71] 申请人 默克专利有限公司
地址 德国达姆施塔特
[72] 发明人 M·施密特 U·韦尔茨-比尔曼
J·沃恩-斯派克斯 K·塞登
A·唐纳尔德

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 林柏楠 黄革生

权利要求书 4 页 说明书 11 页 附图 1 页

[54] 发明名称 低熔点硼酸磷

[57] 摘要

本发明涉及硼酸磷，它们的制备方法并涉及这些盐在一次电池、二次电池、电容器、超级电容器和/或原电池中的用途。 此外，本发明涉及这些盐作为液压流体、导电盐、催化剂、溶剂、电解质或原料化合物的用途。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

1. 具有通式[I]的盐

$$[PR^1R^2R^3R^4]^+[B(OR^5)_n(OR^6)_m(OR^7)_o(OR^8)_p]^-$$

[I]

其中

R^1、R^2、R^3、R^4在每种情况下相互独立地表示

C_{1-20}线型、支化或环状的饱和或不饱和的脂族基团

或者C_{6-20}芳族或杂芳族基团，

其中脂族、芳族或杂芳族基团可以包含一个或多个醚官能团和/或可以进一步被取代，优选进一步被至少一个具有式$-C_qF_{(2q+1-x)}H_x$(其中$1 \leq q \leq 6$且$0 \leq x \leq 2q+1$)的基团取代，

R^5、R^6、R^7、R^8在每种情况下相互独立地表示

C_{6-20}芳族或杂芳族基团，其可以进一步被至少一个卤素基团优选F-或Cl-基团和/或至少一个具有式$-C_qF_{(2q+1-x)}H_x$(其中$1 \leq q \leq 6$且$0 \leq x \leq 2q+1$)的基团取代，

或者C_{1-8}线型、支化或环状的饱和或不饱和的脂族基团，其可以进一步被至少一个卤素基团优选F-或Cl-基团和/或至少一个具有下式的基团取代

$-N(C_qF_{(2q+1-x)}H_x)_2$，$-O(C_qF_{(2q+1-x)}H_x)$，$-SO_2(C_qF_{(2q+1-x)}H_x)$或$-C_qF_{(2q+1-x)}H_x$，其中$1 \leq q \leq 6$且$0 \leq x \leq 2q+1$，

或者羧酸类、二元羧酸类或羟基羧酸类的线型、支化或环状的饱和或不饱和的C_{1-8}脂族的或者C_{6-20}-芳族或杂芳族的基团，其可以进一步被至少一个卤素基团优选F-或Cl-基团和/或至少一个具有下式的基团取代

$-N(C_qF_{(2q+1-x)}H_x)_2$，$-O(C_qF_{(2q+1-x)}H_x)$，$-SO_2(C_qF_{(2q+1-x)}H_x)$或$-C_qF_{(2q+1-x)}H_x$，其中$1 \leq q \leq 6$且$0 \leq x \leq 2q+1$，

并且其中

基团 R^1、R^2、R^3、R^4 中的至少两个可以通过单键或双键相互结合，和/或基团 R^5、R^6、R^7、R^8 中的至少两个可以通过单键或双键相互结合，
和 $0 \leq n$、m、o、$p \leq 4$ 且 $m+n+o+p=4$

并且其中不包括以下盐：

双[水杨酸根合(2-)]硼酸 (III)-四丁基鏻，
四[1-萘酚合(1-)]硼酸-四苯基鏻，
双[2-羟基苯甲酸根合(2-)]硼酸-四丁基鏻，
双[1,2-苯二酚合(2-), O, O']硼酸-四苯基鏻，
四丁氧基(1-)合硼酸-四苯基鏻，
四(1, 1'联苯基-4, 4'-二酚合)硼酸-四苯基鏻，
双[2,3-萘二酚合(2-), O, O']硼酸-四苯基鏻，

2. 根据权利要求 1 的盐，其特征在于基团 R^1、R^2、R^3、R^4 中的至少两个相同和/或通过单键或双键相互结合。

3. 根据权利要求 1 或 2 的盐，其特征在于基团 R^5、R^6、R^7、R^8 中的至少两个相同和/或通过单键或双键相互结合。

4. 根据权利要求 1 至 3 的盐，其特征在于基团 R^5、R^6、R^7 和 R^8 中的至少一个在每种情况下相互独立地表示选自以下的基团：苯基、萘基、蒽基、菲基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基，其可以进一步被至少一个卤素基团优选 F-或 Cl-基团和/或至少一个具有式-$C_qF_{(2q+1-x)}H_x$ 的基团取代，式中 $1 \leq q \leq 6$ 且 $0 \leq x \leq 2q+1$。

5. 根据权利要求 1 至 4 的盐，其中基团 R^1、R^2、R^3、R^4 中的至少一个表示苯基或 C_{1-20}-烷基，优选 C_6H_{13}-或 $C_{14}H_{29}$-烷基。

6. 根据权利要求 1 至 5 的盐，其中基团 R^5、R^6、R^7 或 R^8 中的至少两个表示 2,2'-联苯基-二酚合(2')O,O'-、1,2-苯二酚合(2-)O,O'-或者水杨酸根合(2-)-基团。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项的盐，其中

$[B(OR^5)_n(OR^6)_m(OR^7)_o(OR^8)_p]^-$表示双[2,2'-联苯基-二酚合(2')O,O']-硼酸根、双[1,2-苯二酚合(2-)O,O']-硼酸根或者双[水杨酸根合(2-)]-硼酸根。

8. 制备盐的方法，其中将具有通式[II]的盐

$$[PR^1R^2R^3R^4]_a{}^+ A^{a-}$$

[II]

与具有通式[III]的盐溶解于合适的溶剂中并混合，分离和/或提纯所得的盐，

$$K^{b+}[B(OR^5)_n(OR^6)_m(OR^7)_o(OR^8)_p]_b{}^-$$

[III]

其中

A^-表示阴离子，a=1到3，优选a=1，更优选为选自Cl、Br或I的阴离子，

K^+表示阳离子，b=1到3，优选b=1，更优选为选自H、Li、K、Na、Ag或$NR^1{}_4{}^+$的阳离子，

并且R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、n、m、o、p具有如权利要求1所述的含义。

9. 根据权利要求8的方法，其中通过沉淀、离子交换色谱或者，如果K^+表示氢，通过蒸发的方法分离副产物K^+A^-而提纯所得的盐。

10. 根据权利要求8或9的方法，其中合适的溶剂是乙腈或THF（四氢呋喃）或者这些溶剂中至少两种的混合物。

11. 根据权利要求8或9的方法，其中合适的溶剂是所得的盐K^+A^-在其中不可溶的那些非质子溶剂，优选乙腈或THF（四氢呋喃）或者至少两种非质子溶剂的混合物。

12. 根据权利要求8至11的方法，其中式[II]和[III]盐的混合在0~100℃、优选0~50℃、更优选10~40℃下进行。

13. 根据权利要求8至12的方法，其中该反应在能直接适用于二次电池或一次电池、电容器、超级电容器或原电池的溶剂或溶剂混合物中进行。

14. 根据权利要求13所述的方法，其中该溶剂为有机碳酸酯，优选碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸甲基丙基酯或者这些溶剂中至少两种的混合物。

15. 至少一种如权利要求1至7中任一项所述的盐单独或者与其他盐和/或添加剂结合用于一次电池、二次电池、电容器、超级电容器和/或原电池中的用途。

16. 电解质，优选用于一次电池、二次电池、电容器、超级电容器和/或原电池的电解质，其包含至少一种根据权利要求1至7中任一项所述的具有通式[I]的化合物。

17. 根据权利要求16的电解质，其中电解质的盐浓度为0.01~3 mol/l，优选0.01~2 mol/l，最优选0.1~1.5 mol/l。

18. 一次电池，其包含至少一种根据权利要求1至7中任一项所述的具有通式[I]的化合物。

19. 二次电池，其包含至少一种根据权利要求1至7中任一项所述的具有通式[I]的化合物。

20. 电容器，其包含至少一种根据权利要求1至7中任一项所述的具有通式[I]的化合物。

21. 超级电容器，其包含至少一种根据权利要求1至7中任一项所述的具有通式[I]的化合物。

22. 原电池，其包含至少一种根据权利要求1至6中任一项所述的具有通式[I]的化合物。

23. 液压流体，其包含至少一种根据权利要求1至6中任一项所述的具有通式[I]的化合物。

24. 如权利要求1至7中任一项所述的盐作为离子液体或导电盐在电化学装置的电解质中的用途。

25. 如权利要求1至7中任一项所述的盐作为催化剂、溶剂、电解质或者制备有机化合物的原料化合物的用途。

低熔点硼酸磷

本发明涉及硼酸磷，它们的制备方法并涉及这些盐在一次电池、二次电池、电容器、超级电容器和/或原电池中的用途。此外，本发明涉及这些盐作为液压流体、导电盐、催化剂、溶剂、电解质或原料化合物的用途。

弱结合盐是许多电解质的基础。它们可用于电化学电池如电池、电子器件如电容器、双层电容器、超级电容器或超电容器以及用于有机合成，特别是催化作用。

US 2,446,331 首次公开了无溶剂的离子液体或“室温熔融盐”。这些最初的熔融盐的缺点和包含强路易斯酸如 $AlCl_3$ 的任何无溶剂的离子液体存在的严重问题是当与湿气接触时会释放有毒气体。$AlCl_3$ 和 1-乙基-3-甲基氯化咪唑鎓 (EMI)的使用一直在室温熔体作用中占主导地位。Wilkes 和 Zaworotko 于 1992 年提出了新型的无溶剂的离子液体，EMI BF_4和 EMI O_2CCH_3(J. Chem. Soc. Commun. , 1992 年, S.965)。然而，这些离子介质在与湿气接触时存在和前面化合物相同的问题。因为 BF_4^--和 $CH_3CO_2^-$-阴离子在较低电势的条件下就会氧化，所以它们不适合用于电化学电池。

US 5,827,602 教导了包含多个杂环有机阳离子和酰亚胺或甲烷化物作为抗衡阴离子的离子液体。这些离子液体显示出优良的传导性能。这些盐的缺点在于起始化合物特别是阴离子的制备成本高昂。

因此，需要提供具有以下特点的无溶剂的离子液体：其熔融状态的温度范围宽并同时适用于电化学应用，且它们的制备经济。

构成本发明基础的另一问题在于提供更强大和更稳定的一次电池和二次电池、电容器、超级电容器和原电池。

这个问题可以根据本发明通过提供新型的具有通式[I]的盐来解决：

$$[PR^1R^2R^3R^4]^+[B(OR^5)_n(OR^6)_m(OR^7)_o(OR^8)_p]^-$$

[I]

其中

R^1、R^2、R^3、R^4在每种情况下相互独立地表示

C_{1-20}线型、支化或环状的饱和或不饱和的脂族基团

或者C_{6-20}芳族或杂芳族基团，

其中脂族、芳族或杂芳族基团可以包含一个或多个醚官能团和/或可以进一步被取代，优选进一步被至少一个具有式$-C_qF_{(2q+1-x)}H_x$(其中$1\leqslant q\leqslant 6$且$0\leqslant x\leqslant 2q+1$)的基团取代，

R^5、R^6、R^7、R^8在每种情况下相互独立地表示

C_{6-20}芳族或杂芳族基团，其可以进一步被至少一个卤素基团优选F-或Cl-基团和/或至少一个具有式$-C_qF_{(2q+1-x)}H_x$(其中$1\leqslant q\leqslant 6$且$0\leqslant x\leqslant 2q+1$)的基团取代，

或者C_{1-8}线型、支化或环状的饱和或不饱和的脂族基团，其可以进一步被至少一个卤素基团优选F-或Cl-基团和/或至少一个具有下式的基团取代

$-N(C_qF_{(2q+1-x)}H_x)_2$，$-O(C_qF_{(2q+1-x)}H_x)$，$-SO_2(C_qF_{(2q+1-x)}H_x)$或$-C_qF_{(2q+1-x)}H_x$，其中$1\leqslant q\leqslant 6$且$0\leqslant x\leqslant 2q+1$，

或者羧酸类、二元羧酸类或羟基羧酸类的线型、支化或环状的饱和或不饱和的C_{1-8}脂族的基团或者C_{6-20}-芳族或杂芳族的基团，其可以进一步被至少一个卤素基团优选F-或Cl-基团和/或至少一个具有下式的基团取代

$-N(C_qF_{(2q+1-x)}H_x)_2$，$-O(C_qF_{(2q+1-x)}H_x)$，$-SO_2(C_qF_{(2q+1-x)}H_x)$或$-C_qF_{(2q+1-x)}H_x$，其中$1\leqslant q\leqslant 6$且$0\leqslant x\leqslant 2q+1$，

并且其中

基团R^1、R^2、R^3、R^4中的至少两个可以通过单键或双键相互结合，和/或基团R^5、R^6、R^7、R^8中的至少两个可以通过单键或双键相互结合，

和$0\leqslant n$、m、o、$p\leqslant 4$且$m+n+o+p=4$

并且其中不包括以下盐：

双[水杨酸根合(2-)]硼酸 (III)-四丁基鏻，

四[1-萘酚合(1-)]硼酸-四苯基鏻，

双[2-羟基苯甲酸根合(2-)]硼酸-四丁基鏻，

双[1,2-苯二酚合(2-), O, O']硼酸-四苯基鏻，

四丁氧基(1-)合硼酸-四苯基鏻，

四(1, 1'联苯基-4, 4'-二酚合)硼酸-四苯基鏻，

双[2,3-萘二酚合(2-), O, O']硼酸-四苯基鏻。

在优选的实施方案中，本发明涉及其中基团 R^1、R^2、R^3、R^4 中的至少两个相同和/或通过单键或双键相互结合的盐。

另一优选实施方案涉及其中基团 R^5、R^6、R^7、R^8 中的至少两个相同和/或通过单键或双键相互结合的盐。

更优选的盐是这样的盐：其中基团 R^5、R^6、R^7 和 R^8 中的至少一个在每种情况下相互独立地表示选自苯基、萘基、蒽基、菲基、吡啶基、吡嗪基或嘧啶基的基团，其可以进一步被至少一个卤素基团优选 F-或 Cl-基团和/或至少一个具有式 $-C_qF_{(2q+1-x)}H_x$ (其中 $1 \leq q \leq 6$ 且 $0 \leq x \leq 2q+1$)的基团取代。

其他更优选的盐是这样的盐：其中基团 R^1、R^2、R^3、R^4 中的至少一个表示苯基或 C_{1-20}-烷基，最优选 C_6H_{13}-或 $C_{14}H_{29}$-烷基。

在最优选的实施方案中，本发明涉及其中基团 R^5、R^6、R^7 或 R^8 中的至少两个表示 2,2'-联苯基-二酚合(2')O,O'-、1,2-苯二酚合(2-) O,O'-或水杨酸根合(2-)-基团的盐。

此外，更优选的盐是其中 $[B(OR^5)_n(OR^6)_m(OR^7)_o(OR^8)_p]^-$ 表示双[2,2'-联苯基-二酚合(2')O,O']硼酸根、双[1,2-苯二酚合(2-)O,O']硼酸根或双[水杨酸根合(2-)]硼酸根的盐。

本发明的盐可提供许多优点。它们对水解作用不敏感。它们的分解倾向非常小。它们的热稳定性高并且它们可溶于大多数标准的非质子溶剂中，甚至可溶于低粘度的非极性溶剂例如甲苯或己烷中。此外，这些盐处于稳定的熔融状态的温度范围很大，可达几百摄氏度。例如，$[P(C_6H_{13})_3C_{14}H_{29}][B(OC(O)(C_6H_4)O)_2]$ 在-150℃至+300℃之间为液体。因此，这些盐适合许多应用场合，例如适于电化学应用或者作为液压流体，或者适于有机反应的催化或者作为高反应性化学品的惰性溶剂。它们特别

地用作电解质盐。包含所述盐的电解质是电化学稳定的、耐温和耐湿的。此外，这样的电解质在原电池中表现出优异的循环特性和性能。

本发明的另一方面涉及一种制备盐的方法，其中将具有通式[II]的盐

$$[PR^1R^2R^3R^4]_a^+A^{a-}$$

[II]

与具有通式[III]的盐溶解于合适的溶剂中并混合，分离和/或提纯所得的盐，

$$K^{b+}[B(OR^5)_n(OR^6)_m(OR^7)_o(OR^8)_p]_b^-$$

[III]

其中

A^-表示阴离子，a=1 到 3，优选 a=1，更优选为选自 Cl、Br 或 I 的阴离子，K^+表示阳离子，b=1 到 3，优选 b=1，更优选为选自 H、Li、K、Na、Ag 或 $NR^1{}_4{}^+$的阳离子，

并且 R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、n、m、o、p 具有如权利要求 1 所述的含义。

可以使用本领域技术人员熟知的标准方法分离和/或提纯所得的盐。

在优选的实施方案中，通过沉淀、离子交换色谱或者，如果 K^+表示氢，通过蒸发的方法分离副产物 K^+A^-而提纯所得的盐。

许多合适的非质子溶剂可供制备所述盐，这些溶剂例如有酯类、醚类、碳酸酯类、腈类、磺酸酯类、甲苯、二氯甲烷、$CHCl_3$。

优选的合适溶剂是乙腈、THF（四氢呋喃）或这些溶剂中至少两种的混合物。

更优选的合适的溶剂是所得的盐 K^+A^-在其中不可溶的那些非质子溶剂，优选乙腈或 THF（四氢呋喃）或者至少两种非质子溶剂的混合物。

式[II]和[III]盐混合的优选温度范围是 0~100℃，更优选 0~50℃，最优选 10~40℃。

在优选的实施方案中，所述反应在直接适用于二次电池或一次电池、电容器、超级电容器或原电池的溶剂或溶剂混合物中进行。

直接适用于二次电池、一次电池、电容器或原电池的优选溶剂或溶剂混合物是有机碳酸酯类，优选碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸甲基丙基酯或者这些溶剂中至少两种的混合物。

本发明的方法可以高产率提供几乎纯净的杂质很少的盐。该反应通常得到定量的产率和仅仅痕量的杂质。如果需要，可以按照标准方法（例如通过在合适的溶剂或溶剂混合物中的重结晶）进一步提纯该盐。合适的溶剂或溶剂混合物可以简单地通过预备实验进行选择。制备本发明的盐的方法简单、有效且不需要任何复杂或危险的步骤。

另一方面，本发明涉及在一次电池、二次电池、电容器、超级电容器和/或原电池中单独使用或者与其他盐和/或添加剂结合使用至少一种本发明的盐。

所述盐适合于制备电解质，优选适于一次电池、二次电池、电容器、超级电容器和/或原电池的电解质。

这种电解质包含至少一种本发明的化合物。可溶性或固体电解质的制备对电化学领域的普通专业人员来说是公知的(例如：D. Linden, Handbook of Batteries, 第二版，McGraw-Hill公司出版，纽约，1995年; G. Mamantov和A. I. Popov出版的Chemistry of Nonaquous Solutions, Current Progress, VCH Verlagsgemeinschaft, Weinheim, 1994年中的Solution Chemistry: A Cutting Edge in Modern Electrochemical Technology，J. Barthel和H. J. Gores)。

电解质可以被制成溶液或者固体材料。固体电解质可以是任选包含交联聚合物和至少一种导电盐的聚合物电解质，或者是除了至少一种导电盐和任选的交联聚合物外还包含至少一种溶剂的胶体电解质。

在优选的实施方案中，这些电解质具有的电解质的盐浓度为 0.01~3 mol/l，优选为 0.01~2 mol/l，更优选为 0.1~1.5mol/l。

本发明的电解质可以为在电池、导体和原电池中的大部分应用提供优异的电化学特性。这些电解质提供出色的导电性以及稳定性和安全性。

本发明的另一方面涉及包含至少一种本发明的盐的一次电池、二次电池、电容器、超级电容器和/或原电池。

本发明的另一方面涉及包含至少一种具有通式[I]的化合物的液压流体。

根据本发明的一次电池、二次电池、电容器、超级电容器、原电池或液压流体适于在极限条件例如高温或者高湿度条件下使用，且不会对所述装置或者流体的性能或使用寿命产生影响。

本发明的另一发明涉及本发明的盐作为溶剂或者作为导电盐在电化学装置的电解质中的用途。

本发明的盐优选用作催化剂、溶剂、电解质或者制备有机化合物的原料化合物。

实施例

下述实施例仅用于示范性地说明本发明。这些实施例决不是为了限制本发明的一般概念。

以下缩写将在下文中用到:

BBPB	双[2,2’-联苯基-二酚合(2’)O, O’]-硼酸根
BBB	双[1,2-苯二酚合(2-)O, O’]-硼酸根
BSB	双[水杨酸根合(2-)]-硼酸根
C_6	C_6H_{13}
C_{14}	$C_{14}H_{29}$

实施例1　$[(C_6)_3P(C_{14})][BBPB]$的合成与表征

将Li[BBPB](2.61g, 6.75 mmol)和$[(C_6)_3P(C_{14})][Cl]$(3.51g, 6.75 mmol)分别完全溶解于150ml乙腈中以得到无色透明的溶液。当向后者中加入前者时，最初没有产生变化。在搅拌的最初数分钟内形成细微的白色沉淀物。

在室温下搅拌 3 小时后，通过烧结玻璃板漏斗(#3)过滤该溶液得到无色透明的滤液。通过旋转蒸发除去溶剂而产生白色浆料，其被溶解于 125 ml CH_2Cl_2。用水反复（5×300 mL）洗涤该溶液，直到该溶液变得透明且呈浅黄色。通过旋转蒸发除去溶剂而制得浅黄色的粘稠液体。在真空下将其加热至 100℃保持 3 小时以除去任何残余溶剂。鉴定为$[(C_6)_3P(C_{14})][BBPB]$的产物的总产量为 5.30 g (90%)。

实施例 2 $[(C_6)_3P(C_{14})][BBB]$的合成与表征

将 Li[BBB](1.87g, 7.99 mmol)和$[(C_6)_3P(C_{14})][Cl]$(3.65g, 7.03 mmol)分别完全溶解于 100ml THF 中以得到无色透明的溶液。在 250 ml 的圆底烧瓶中将它们混合并搅拌 1 小时，在此期间没有观察到变化。然后在冰浴中使该反应混合物冷却，并添加 20 ml 冷的己烷，生成浑浊的白色沉淀物。通过烧结玻璃板漏斗(#3)过滤该混合物，并通过旋转蒸发除去溶剂。将得到的黄色液体溶解于 100 ml CH_2Cl_2 中，并用水反复（5×300 mL）洗涤。通过旋转蒸发除去溶剂而产生透明的浅粉红色液体，当置于室温下数小时后其回复成固体。在真空下将该沉淀物加热至 100℃保持 1 小时以除去任何残余溶剂。这种鉴定为$[(C_6)_3P(C_{14})][BBB]$的固体的总产量为 4.07 g (5.72 mmol，81mol%)。

－熔点：49℃；（高于 200℃时分解，没有观察到凝固点）。

－溶解性：见表 1

－对 $C_{44}H_{76}BO_4P$ 计算所得的分析结果[%]: C,74.34; H,10.78; N,0.00。

－测量结果：C,74.09；H,10.98；N,0.00。

－^{1}H-NMR [300 MHz, δ(TMS 在 $CDCl_3$ 中)]在 $CDCl_3$ 中于 25℃下：δ=6.59(s, 8H，阴离子)；2.17-0.88(m, 68H，阳离子)。

－^{13}C-NMR[75.45 MHz，δ(TMS 在 $CDCl_3$ 中)]在 $CDCl_3$ 中于 25℃下：δ = 152.06, 118.23, 108.94 (s，阴离子)；32.31-14.30(不同的 s，阳离子)。

－^{31}P-NMR[121.49 MHz]在 $CDCl_3$ 中于 25℃下：δ = 30.3。

－^{11}B-NMR[160.46 MHz，δ($BF_3 \cdot OEt_2$ 在 D_2O 中)在 D_6-丙酮中于 25

℃下：$\delta = 10.87$。

实施例3 $[(C_6)_3P(C_{14})][BSB]$的合成与表征

在温和加热条件下将Li[BSB](5.75 g, 19.84 mmol)和$[(C_6)_3P(C_{14})][Cl]$ (10.29 g, 19.81 mmol)分别溶解于75 ml乙腈中以得到无色透明的溶液。在500 ml圆底烧瓶中将它们混合。最初没有观察到变化，但是几秒钟后形成白色沉淀物。在室温下搅拌反应1小时，在此期间没有观察到其他变化。通过烧结玻璃板漏斗(#3)过滤而得到无色透明的滤液和少量白色粉末(LiCl)。通过旋转蒸发从滤液中除去溶剂而得到白色浆料。将其溶解于150 ml CH_2Cl_2中并用水反复冲洗（8×300 ml），得到透明的浅黄色液体。通过旋转蒸发除去溶剂得到无色透明的油状物，在真空下将其加热至90℃保持1小时以除去任何残余溶剂。

鉴定为$[(C_6)_3P(C_{14})][BSB]$的液体的总产量为14.51 g (18.92 mmol, 96%)。

－在-150℃至300℃范围内没有观察到凝固点/熔点。

－溶解性：见表1。

－粘度：见表2。

－电化学稳定性：见图1

－对$C_{44}H_{76}BO_4P$(%)计算所得的分析结果：C,72.05；H,9.99；N, 0.00。

－测量结果：C, 70.70；H ,10.16；N, 0.05。

－^{1}H-NMR [300 MHz, δ(TMS在$CDCl_3$中)]在D_6-丙酮中于25℃下：δ=7.98(m, 2H), 7.25(m, 2H), 6.73(m, 4H)(阴离子)；2.21-0.75(m, 68H, 阳离子)

-^{13}C-NMR[75.45 MHz，δ(TMS在$CDCl_3$中)]在$CDCl_3$中于25℃下，δ = 165.41, 161.21, 135.27, 130.75, 119.42, 117.54(s, 阴离子)；33.06-14.70(不同的s，阳离子)

－^{31}P-NMR[121.49 MHz]在D_6-丙酮中于25℃下：$\delta = 33.5$。

$-{}^{11}B$-NMR[160.46 MHz，$\delta(BF_3 \cdot OEt_2$在D_2O中)在D_6-丙酮中于25 ℃下：$\delta = 0.20$。

所述实施例的盐的物理化学表征

实施例4 溶解性的测定

仅仅定性地通过将大约0.5 ml离子液体与等量的有机溶剂混合并振荡来测定溶解性。数小时后再次检测所有样品以确保没有发生缓慢的相分离。

表1 $[R_4P][X](X=BBB,BSB,BBPB;R_4P=(C_6)_3P(C_{14}))$的溶解性

溶剂	$[R_4P][BBB]$	$[R_4P][BSB]$	$[R_4P][BBPB]$
水	N	N	N
丙酮	Y	Y	Y
异丙醇	Y*	Y	Y*
乙醚	Y	Y	Y
四氢呋喃	Y	Y	Y
二氯甲烷	Y	Y	Y
氯仿	Y	Y	Y
己烷	N**	N**	Y
甲苯	Y	Y	Y
乙腈	Y*	Y*	Y*

Y代表可溶的，N代表不可溶的

*需要温和加热

**混合物变浑浊，然后分为清晰的两层

实施例5 粘度的测定

使用LVDV-II Brookfield锥板粘度计（1%精度，0.2重现性）测定粘度。浓度计的样品杯装配有接头（luer）装置和清洗装置，这样在测量期间始终保持干燥双氮的正气流，因此避免了吸收大气湿气。样品杯外套有

通过循环浴 Grant LTD 6 G 控制的循环水浴(+0.1℃精度)。

表 2: $[R_4P][X]$ (X=BBB, BSB, BBPB; $R_4P=(C_6)_3P(C_{14})$)的粘度[cP]

温度（℃）	$[R_4P]$ [BSB]	$[R_4P]$ [BBB]	$[R_4P]$ [BBPB]
5	7334	-	95020
10	4241	-	59233
15	2663	6184	33737
20	1730	3735	20660
25	1164	2439	12813
30	801.4	1593	8245
35	566.3	1087	5453
40	407.0	739.8	3675
45	300.4	538.1	2703
50	229.6	386.7	1953
55	171.4	288.3	1393
60	132.6	217.2	1022
65	106.3	168.2	759.0
70	85.1	126.3	550.7
75	68.4	100.2	333.9
80	56.4	81.0	209.2
85	47.2	65.2	173.0
90	39.9	50.2	177.8
95	34.1	40.91	

实施例 6 $[(C_6)_3P(C_{14})]$[BSB]的电化学稳定性的测定

采用通过 IEEE-488 总线连接在 PC 上的 EG&G PARC 283 型 potentiostat/galvanostat 进行所有电化学实验，并且采用 EG&G Parc 270/250 型 Research Electrochemistry 软件（4.23 版本）控制这些实验。

正反馈 iR 补偿被用于限制由于溶液电阻产生的误差。用购自 Bioanalytical Systems 公司（BAS）的材料制备电化学电池。非水参考电极是浸入含有 0. 100 mol L^{-1} 在 [bmim][NO3] 离子液体中的 $AgNO_3$ 溶液的玻璃管中的银线，所述液体通过 Vycor 塞与本体溶液分开。读出的所有电势以 Ag(I)/Ag 对为参考。反电极是直接浸入本体溶液的铂线圈。就伏安法而言，所用的工作盘电极是铂（$A=2.01\times10^{-2}cm^{-2}$）和玻璃碳（$A=7.07\times10^{-2}cm^{-2}$）。将该溶液装在带有 Telflon 盖子的玻璃瓶内，该瓶具有为电极和氮气线路准备的孔。

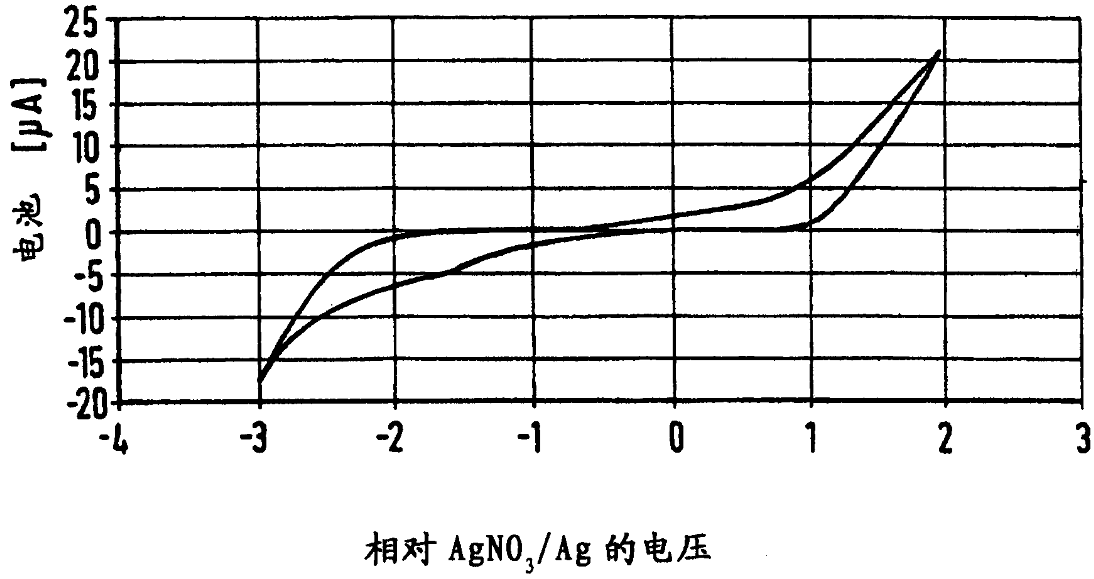

图 1