



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0050058
(43) 공개일자 2014년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 5/02 (2006.01) *C07F 5/00* (2006.01)
H01M 6/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7003761

(22) 출원일자(국제) 2012년07월06일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2014년02월13일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/002859

(87) 국제공개번호 WO 2013/010641
국제공개일자 2013년01월24일

(30) 우선권주장
11005798.1 2011년07월15일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
메르크 패트ент 게엠베하
독일 64293 다틈스타트 프랑크푸르터 스트라세
250

(72) 발명자
이그나티에프 니콜라이 (미콜라)
독일 47058 뒤스부르크 프린첸슈트라쎄 104
슬테 미하엘
독일 65474 비쇼프샤임 플라타넨슈트라쎄 32
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 알킬-시아노-보레이트 또는 알킬-시아노-플루오로보레이트 음이온을 포함하는 화합물

(57) 요 약

본 발명은 알킬/알케닐-시아노-보레이트 또는 알킬/알케닐-시아노-플루오로보레이트 음이온을 포함하는 신규 화합물, 특히 전기화학 또는 광전자 소자를 위한 전해질 제형물의 부분으로서의 그 제조 및 그 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

가와타 젠타로

일본 가나가와케 에비나시 고쿠부키타 1-23-10

고토 도모히사

일본 사가미하라시 니시하시모토 1-5-2

슈프렌거 얀

독일 41569 롬머스키르헨 베어슈트라쎄 25

핀체 마이크

독일 31582 닌부르크 암 액서치어플라츠 230

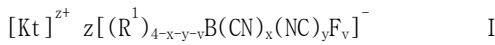
프랑크 발터

독일 42329 부퍼탈 추어 발데스루 156

특허청구의 범위

청구항 1

하기 식 I 의 화합물:



[식 중,

R^1 은 각각 독립적으로 하기를 나타내고:

임의로는 하나 이상의 Cl, Br 또는 I 원자, 하나 이상의 CN 기 및/또는 하나 이상의 산소 또는 황 원자를 포함할 수 있는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기,

임의로는 하나 이상의 Cl, Br 또는 I 원자 및/또는 하나 이상의 산소 또는 황 원자를 포함할 수 있는 하나 이상의 이중 결합을 갖는 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐기,

임의로는 하나 이상의 Cl, Br 또는 I 원자 및/또는 하나 이상의 산소 또는 황 원자를 포함할 수 있고, 임의로는 이중 결합을 가질 수 있는 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알카닐기,

또는 미치환 페닐,

z 는 1, 2, 3 또는 4 이고, x 는 1, 2 또는 3 이고, y 는 0, 1 또는 2 이고, v 는 0, 1 또는 2 이고, $x+y+v$ 의 합계는 2 또는 3 이고,

Kt^{z^+} 는 하기를 나타내고:

NO^+ , H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , 또는 Mg^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Ca^{2+} , Y^{+3} , Yb^{+3} , La^{+3} , Sc^{+3} , Ce^{+3} , Nd^{+3} , Tb^{+3} , Sm^{+3} , 또는 로듐, 루테늄, 이리듐, 팔라듐, 백금, 오스뮴, 코발트, 니켈, 철, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 바나듐, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 토륨, 우라늄, 금과 같은 귀금속, 전이금속 또는 희토류를 포함하는 쟈물 (리간드 함유) 금속 양이온 군으로부터 선택되는 무기 양이온,

또는 하기 군으로부터 선택되는 유기 양이온:

페닐기가 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기, 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐, 또는 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알카닐에 의해 치환될 수 있는 트리틸륨 양이온,

하기 식 (1) 의 옥소늄 양이온 또는 하기 식 (2) 의 술포늄 양이온:



[식 중, R^0 는 각각 서로 독립적으로 1-8 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기, 미치환된 페닐 또는 R^{1*} , OR' , $N(R')_2$, CN 또는 할로겐에 의해 치환되는 페닐을 나타내고, 식 (2)의 술포늄 양이온의 경우에는 추가로 각각 독립적으로 $(R''')_2N$ 을 나타내고, R' 는 서로 독립적으로 H, 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 과플루오르화 직쇄 또는 분지형 C_1^- 내지 C_{18}^- 알킬, 포화 C_3^- 내지 C_7^- 시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐이고, R^{1*} 는 서로 독립적으로 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 과플루오르화 직쇄 또는 분지형 C_1^- 내지 C_{18}^- 알킬, 포화 C_3^- 내지 C_7^- 시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐이고, R''' 는 서로 독립적으로 직쇄 또는 분지형 C_1 내지 C_6 알킬임];

하기 식 (3)에 따르는 암모늄 양이온:



(3)

[식 중,

R' 은 각 경우에 서로 독립적으로 H , OR' , $\text{N}(\text{R}')_2$ 를 나타내며, 단 식 (3)의 최대 하나의 R 은 OR' 또는 $\text{N}(\text{R}')_2$ 이고,

1-20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬,

2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐,

2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐,

1-6 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기에 의해 치환될 수 있는 3-7 개의 C 원자를 갖는 포화, 부분 또는 완전 불포화 시클로알킬을 나타내고, 1 또는 2 개의 R 은 할로겐, 특히 $-F$ 및/또는 $-Cl$ 에 의해 완전 치환될 수 있고, 하나 이상의 치환기 R 은 할로겐, 특히 $-F$ 및/또는 $-Cl$, 및/또는 $-OH$, $-OR'$, $-CN$, $-N(\text{R}')_2$, $-C(O)OH$, $-C(O)OR'$, $-C(O)R'$, $-C(O)N(\text{R}')_2$, $-SO_2N(\text{R}')_2$, $-C(O)X$, $-SO_2OH$, $-SO_2X$, $-NO_2$, $-SR'$, $-S(O)R'$, $-SO_2R'$ 에 의해 부분 치환될 수 있고, α -위치에 있지 않은 R 의 1 또는 2 개의 비인접 탄소 원자는 $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-SO_2-$, $-SO_2O-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-N^+(R')_2-$, $-P(O)R'0-$, $-C(O)NR'-$, $-SO_2NR'-$, $-OP(O)R'0-$, $-P(O)(N(\text{R}')_2)NR'-$, $-P(R')_2N-$ 또는 $-P(O)R'-$ 군으로부터 선택되는 원자 및/또는 원자 군에 의해 대체될 수 있으며, 여기서 R' 는 각각 독립적으로 H , 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 과플루오르화 직쇄 또는 분지형 C_{1-} 내지 C_{18-} 알킬, 포화 C_{3-} 내지 C_{7-} 시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐이고, X 는 각각 독립적으로 할로겐임];

하기 식 (4)에 따르는 포스포늄 양이온:



(4)

[식 중,

R^2 는 각 경우에 서로 독립적으로

H , OR' 또는 $\text{N}(\text{R}')_2$,

1-20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬,

2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐,

2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐,

1-6 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기에 의해 치환될 수 있는 3-7 개의 C 원자를 갖는 포화, 부분 또는 완전 불포화 시클로알킬을 나타내고,

1 또는 2 개의 R^2 는 할로겐, 특히 $-F$ 및/또는 $-Cl$ 에 의해 완전 치환될 수 있고, 하나 이상의 치환기 R^2 는 할로겐, 특히 $-F$ 및/또는 $-Cl$, 및/또는 $-OH$, $-OR'$, $-CN$, $-N(\text{R}')_2$, $-C(O)OH$, $-C(O)OR'$, $-C(O)R'$, $-C(O)N(\text{R}')_2$, $-SO_2N(\text{R}')_2$, $-C(O)X$, $-SO_2OH$, $-SO_2X$, $-NO_2$, $-SR'$, $-S(O)R'$, $-SO_2R'$ 에 의해 부분 치환될 수 있고, α -위치에 있지 않은 R^2 의 1 또는 2 개의 비인접 탄소 원자는 $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-SO_2-$, $-SO_2O-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-N^+(R')_2-$, $-P(O)R'0-$, $-C(O)NR'-$, $-SO_2NR'-$, $-OP(O)R'0-$, $-P(O)(N(\text{R}')_2)NR'-$, $-P(R')_2N-$ 또는 $-P(O)R'-$ 군으로부터 선택되는 원자 및/또는 원자 군에 의해 대체될 수 있으며, 여기서 R' 는 각각 독립적으로 H , 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 과플루오르화 직쇄 또는 분지형 C_{1-} 내지 C_{18-} 알킬, 포화 C_{3-} 내지 C_{7-} 시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐이고, X 는 각각 독립적으로 할로겐임];

하기 식 (5)에 따르는 우로늄 양이온:



(5)

[식 중,

R^3 내지 R^7 은 각각 서로 독립적으로

H 를 나타내며, 이때 H 는 R^5 의 경우에는 배제되고,

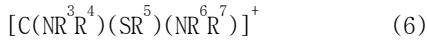
1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬,

2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐,

2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐,

1-6 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기에 의해 치환될 수 있는 3-7 개의 C 원자를 갖는 포화, 부분 또는 완전 불포화 시클로알킬을 나타내고, 1 또는 2 개의 치환기 R^3 내지 R^7 은 할로겐, 특히 $-F$ 및/또는 $-Cl$ 에 의해 완전 치환될 수 있고, 하나 이상의 치환기 R^3 내지 R^7 은 할로겐, 특히 $-F$ 및/또는 $-Cl$, 및/또는 $-OH$, $-OR'$, $-N(R')_2$, $-CN$, $-C(O)OH$, $-C(O)OR'$, $-C(O)R'$, $-C(O)N(R')_2$, $-SO_2N(R')_2$, $-C(O)X$, $-SO_2OH$, $-SO_2X$, $-SR'$, $-S(O)R'$, $-SO_2R'$, $-NO_2$ 에 의해 부분 치환될 수 있고, α -위치에 있지 않은 R^3 내지 R^7 의 1 또는 2 개의 비인접 탄소 원자는 $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-SO_2-$, $-SO_2O-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-N^+(R')_2-$, $-P(O)R'0-$, $-C(O)NR'-$, $-SO_2NR'-$, $-OP(O)R'0-$, $-P(O)(N(R')_2)NR'-$, $-P(R')_2=N-$ 또는 $-P(O)R'-$ 군으로부터 선택되는 원자 및/또는 원자 군에 의해 대체될 수 있으며, 여기서 R' 는 각각 독립적으로 H , 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 과플루오르화 직쇄 또는 분지형 C_1- 내지 $C_{18}-$ 알킬, 포화 C_3- 내지 C_7- 시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐이고, X 는 각각 독립적으로 할로겐임];

하기 식 (6)에 따르는 티오우로늄 양이온:



[식 중,

R^3 내지 R^7 은 각각 서로 독립적으로

H 를 나타내며, 이때 H 는 R^5 의 경우에는 배제되고,

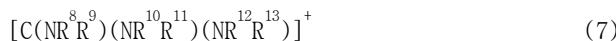
1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬,

2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐,

2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐,

1-6 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기에 의해 치환될 수 있는 3-7 개의 C 원자를 갖는 포화, 부분 또는 완전 불포화 시클로알킬을 나타내고, 1 또는 2 개의 치환기 R^3 내지 R^7 은 할로겐, 특히 $-F$ 및/또는 $-Cl$ 에 의해 완전 치환될 수 있고, 하나 이상의 치환기 R^3 내지 R^7 은 할로겐, 특히 $-F$ 및/또는 $-Cl$, 및/또는 $-OH$, $-OR'$, $-N(R')_2$, $-CN$, $-C(O)OH$, $-C(O)OR'$, $-C(O)R'$, $-C(O)N(R')_2$, $-SO_2N(R')_2$, $-C(O)X$, $-SO_2OH$, $-SO_2X$, $-SR'$, $-S(O)R'$, $-SO_2R'$, $-NO_2$ 에 의해 부분 치환될 수 있고, α -위치에 있지 않은 R^3 내지 R^7 의 1 또는 2 개의 비인접 탄소 원자는 $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-SO_2-$, $-SO_2O-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-N^+(R')_2-$, $-P(O)R'0-$, $-C(O)NR'-$, $-SO_2NR'-$, $-OP(O)R'0-$, $-P(O)(N(R')_2)NR'-$, $-P(R')_2=N-$ 또는 $-P(O)R'-$ 군으로부터 선택되는 원자 및/또는 원자 군에 의해 대체될 수 있으며, 여기서 R' 는 각각 독립적으로 H , 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 과플루오르화 직쇄 또는 분지형 C_1- 내지 $C_{18}-$ 알킬, 포화 C_3- 내지 C_7- 시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐이고, X 는 각각 독립적으로 할로겐임];

하기 식 (7)에 따르는 구아니디늄 양이온:



[식 중,

R^8 내지 R^{13} 은 각각 서로 독립적으로

H , $-\text{CN}$, $\text{N}(\text{R}')_2$, $-\text{OR}'$,

1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬,

2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐,

2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐,

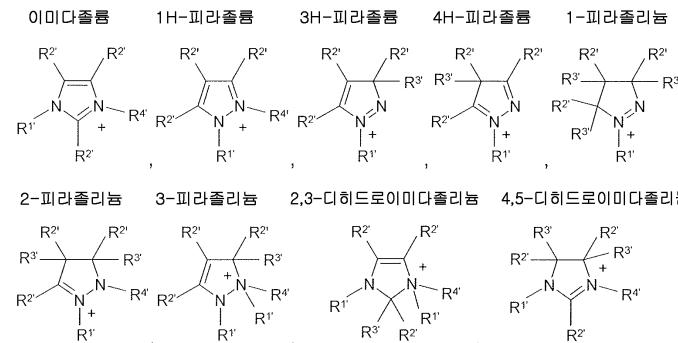
1-6 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기에 의해 치환될 수 있는 3-7 개의 C 원자를 갖는 포화, 부분 또는 완전 불포화 시클로알킬을 나타내고, 1 또는 2 개의 치환기 R^8 내지 R^{13} 은 할로겐, 특히 $-\text{F}$ 및/또는 $-\text{Cl}$ 에 의해 완전 치환될 수 있고, 하나 이상의 치환기 R^8 내지 R^{13} 은 할로겐, 특히 $-\text{F}$ 및/또는 $-\text{Cl}$, 및/또는 $-\text{OH}$, $-\text{OR}'$, $-\text{N}(\text{R}')_2$, $-\text{CN}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}'$, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}')_2$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}')_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{X}$, $-\text{SO}_2\text{OH}$, $-\text{SO}_2\text{X}$, $-\text{SR}'$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}'$, $-\text{SO}_2\text{R}'$, $-\text{NO}_2$ 에 의해 부분 치환될 수 있고, α -위치에 있지 않은 R^8 내지 R^{13} 의 1 또는 2 개의 비인접 탄소 원자는 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}(\text{O})-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}_2\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{N}^+(\text{R}')_2-$, $-\text{P}(\text{O})\text{R}'\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}'-$, $-\text{SO}_2\text{NR}'-$, $-\text{OP}(\text{O})\text{R}'\text{O}-$, $-\text{P}(\text{O})(\text{N}(\text{R}')_2)\text{NR}'-$, $-\text{P}(\text{R}')_2=\text{N}-$ 또는 $-\text{P}(\text{O})\text{R}'-$ 군으로부터 선택되는 원자 및/또는 원자군에 의해 대체될 수 있으며, 여기서 R' 는 각각 독립적으로 H , 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 과플루오르화 직쇄 또는 분지형 C_{1-} 내지 C_{18-} 알킬, 포화 C_{7-} 시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐이고, X 는 각각 독립적으로 할로겐임];

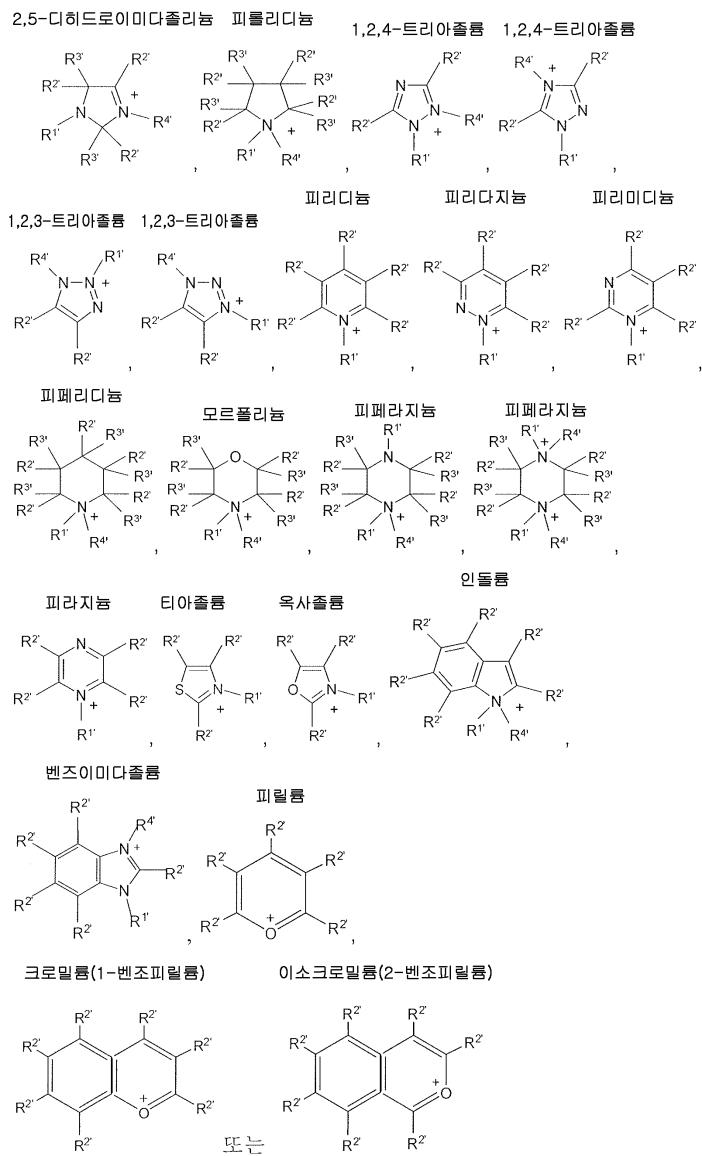
하기 식 (8)에 따르는 헤테로시클릭 양이온:



[식 중,

HetN^{z+} 는 하기 군으로부터 선택되는 헤테로시클릭 양이온을 나타내며:





이때 치환기 R^1 내지 R^4 는 각각 서로 독립적으로

H,

1-20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬,

2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐,

2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알카닐을 나타내고,

R^2 는 추가로 F, Cl, Br, I, -CN, -OR', -N(R')₂, -P(O)(R')₂, -P(O)(OR')₂, -P(O)(N(R')₂)₂, -C(O)R', -C(O)OR', -C(O)X, -C(O)N(R')₂, -SO₂N(R')₂, -SO₂OH, -SO₂X, -SR', -S(O)R', -SO₂R' 및/또는 NO₂ 를 나타내며,

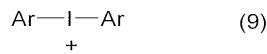
단 R^1 , R^3 , R^4 는 상기 경우에 서로 독립적으로 H 및/또는 1-20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬, 2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐이고,

1 내지 3 개의 치환기 R^1 내지 R^4 는 할로겐, 특히 -F 및/또는 -Cl 에 의해 완전 치환될 수 있고, 하나 이상의 치환기 R^1 내지 R^4 는 할로겐, 특히 -F 및/또는 -Cl, 및/또는 -OH, -OR', N(R')₂, -CN, -C(O)OH, -C(O)OR', -C(O)R', -C(O)N(R')₂, -SO₂N(R')₂, -C(O)X, -SO₂OH, -SO₂X, -SR', -S(O)R', -SO₂R', -NO₂ 에 의해 부분 치환될 수 있지만, R^1 및 R^4 는 동시에 할로겐에 의해 완전 치환될 수 없고, 치환기 R^1 내지 R^4 에서 해

테로원자에 결합되지 않은 1 또는 2 개의 비인접 탄소 원자는 $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-SO_2-$, $-SO_2O-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-N^+(R')_2-$, $-P(O)R'O-$, $-C(O)NR'-$, $-SO_2NR'-$, $-OP(O)R'O-$, $-P(O)(N(R')_2)NR'-$, $-P(R')_2=N-$ 또는 $-P(O)R'-$ 로부터 선택되는 원자 및/또는 원자 군에 의해 대체될 수 있으며,

여기서 R' 는 각각 독립적으로 H, 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 과플루오르화 직쇄 또는 분자형 C_1- 내지 $C_{18}-$ 알킬, 포화 C_3- 내지 C_7- 시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐이고, X는 각각 독립적으로 할로겐임] 또는

하기 식 (9)에 따르는 요오도늄 양이온:



[식 중,

아릴기 Ar은 각각 서로 독립적으로 6 내지 30 개의 C 원자를 갖는 아릴을 나타내며, 이는 미치환되거나, 또는 적어도 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분자형 알킬기, 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분자형 알케닐기, 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분자형 알키닐기, R^{1*} , NO_2 , SR' , $\text{N}(R')_2$, CN 및/또는 할로겐으로 치환되고,

이때 R' 는 각각 독립적으로 H, 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 과플루오르화 직쇄 또는 분자형 C_1- 내지 $C_{18}-$ 알킬, 포화 C_3- 내지 C_7- 시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐이고,

R^{1*} 는 각각 독립적으로 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 과플루오르화 직쇄 또는 분자형 C_1- 내지 $C_{18}-$ 알킬, 포화 C_3- 내지 C_7- 시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐임]

할로겐은 F, Cl, Br 또는 I이고,

단, 칼륨 (18-크론-6) 트리시아노-n-옥틸보레이트 및 테트라에틸암모늄 페닐-트리시아노보레이트는 배제됨].

청구항 2

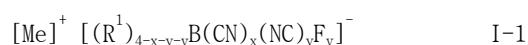
제 1 항에 있어서, 식 I의 R^1 이 각각 독립적으로 임의로는 하나 이상의 Br 원자 또는 하나 이상의 CN 기 또는 하나 이상의 산소 원자를 포함할 수 있는 1 내지 4 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분자형 알킬기, 또는 2 내지 4 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분자형 알케닐인 것을 특징으로 하는 식 I의 화합물.

청구항 3

하기 식 II의 화합물



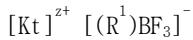
[식 중, $[\text{Me}]^+$ 는 알칼리 금속 양이온을 나타내고, R^1 은 제 1 항에 따른 의미를 가짐] 과 트리알킬실릴시아니드 (이때, 알킬기는 각각 서로 독립적으로 1 내지 8 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분자형 알킬임) 와의 반응을 포함하는, 하기 식 I-1의 화합물



[식 중, $[\text{Me}]^+$ 는 알칼리 금속 양이온을 나타내고, R^1 , x, y 및 v는 제 1 항에 따른 의미를 가짐] 을 나타내는, $[\text{Kt}]^{z+}$ 가 알칼리 금속 양이온이고 z가 1을 나타내고 $x+y+v$ 의 합계가 3을 나타내는 제 1 항에 따른 식 I의 화합물의 제조 방법.

청구항 4

하기 식 III의 화합물



III

[식 중, $[Kt]^{z^+}$ 는 유기 양이온을 나타내고, R^1 은 제 1 항에 따른 의미를 가짐] 과 트리알킬실릴시아니드 (이때, 알킬기는 각각 서로 독립적으로 1 내지 8 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬임) 와의 반응을 포함하는, $[Kt]^{z^+}$ 가 유기 양이온이고 $x+y+v$ 의 합계가 3 을 나타내는 제 1 항에 따른 식 I 의 화합물의 제조 방법.

청구항 5

알칼리 금속 플루오라이드의 존재 하에 하기 식 IV 의 화합물



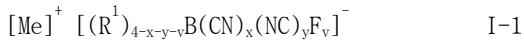
IV

[식 중, R^1 은 제 1 항에 따른 의미를 가짐] 과 트리알킬실릴시아니드 (이때, 트리알킬실릴시아니드 내의 알킬기는 각각 서로 독립적으로 1 내지 8 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬임) 와의 반응을 포함하는, $[Kt]^{z^+}$ 가 알칼리 금속 양이온이고 z 가 1 을 나타내고 $x+y+v$ 의 합계가 2 를 나타내는 제 1 항에 따른 식 I 의 화합물의 제조 방법.

청구항 6

하기를 특징으로 하는, 염-교환 반응으로, $[Kt]^{z^+}$ 가 출발 물질에서 사용되는 알칼리 금속 양이온 이외의 또 다른 양이온인 제 1 항에 따른 식 I 의 화합물의 제조 방법:

하기 식 I-1 의 알칼리 금속 염



I-1

[식 중, $[Me]^+$ 는 알칼리 금속 양이온이고, R^1 , x , y , v 및 $x+y+v$ 의 합계는 제 1 항에 따른 의미를 가짐] 을 하기 식 V 의 화합물



V

[식 중,

Kt 는 식 I-1 의 화합물의 알칼리 금속 양이온 이외의 무기 양이온 또는 유기 양이온의 의미를 갖고,

A 는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , $[HF_2]^-$, $[CN]^-$, $[SCN]^-$, $[R_1COO]^-$, $[R_1OC(O)O]^-$, $[R_1SO_3]^-$, $[R_2COO]^-$, $[R_2SO_3]^-$, $[R_1OSO_3]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[HSO_4]^{1-}$, $[NO_3]^-$, $[(R_2)_2P(O)O]^-$, $[R_2P(O)O_2]^{2-}$, $[(R_1O)_2P(O)O]^-$, $[(R_1O)P(O)O_2]^{2-}$, $[(R_1O)R_1P(O)O]^-$, 토실레이트, 말로네이트 (이는 1 내지 4 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기에 의해 치환될 수 있음), $[HOCO_2]^-$ 또는 $[CO_3]^{2-}$ 를 나타내며 (단지 출발 물질 이외의 기타 알칼리 금속 양이온을 갖는 식 I-1 의 기타 화합물의 합성을 위함),

이때 R_1 은 각각 서로 독립적으로 1 내지 12 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기이고,

R_2 는 각각 서로 독립적으로 1 내지 12 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 과플루오르화 알킬기이고, 전기적 중성은 염 KtA 의 식에서 고려되어야 함]

과 반응시킴.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 하나 이상의 식 I 의 화합물을 포함하는 전해질 제형물.

청구항 8

제 7 항에 따른 전해질 제형물을 포함하는 전기화학 및/또는 광전자 소자.

청구항 9

화학 반응을 위한 매질, 촉매 및/또는 촉매적 공정에서의 매질, 전도성 염, 전기화학 전지에의 적용을 위한 전해질 성분, 전기화학 공정을 위한 전해질 지지 성분, 계면활성제, 상-전이 촉매, 엔트레이너 (entrainer), 추출제; 대전방지 첨가제, 가소제; 열-전이-매질, 막 및 치물질을 위한 개질제; 윤활제, 윤활제 조성물 또는 기타 공업용 유체로의 첨가제; 유압유 또는 유압유로의 첨가제로서의, $[Kt]^{z^+}$ 가 유기 양이온 또는 H^+ 이고 z 가 1, 2, 3 또는 4 인 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 식 I 의 화합물의 용도.

청구항 10

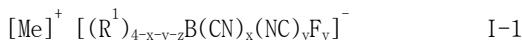
전도성 염 및/또는 전해질 성분으로서의, $[Kt]^{z^+}$ 가 Li^+ 인 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 식 I 의 화합물의 용도.

청구항 11

촉매, 전도성 염, 전기화학 전지에의 적용을 위한 전해질 성분, 전기화학 공정을 위한 전해질 지지 성분, 계면활성제, 상-전이 촉매 또는 대전방지 첨가제로서의, $[Kt]^{z^+}$ 가 무기 양이온인 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 식 I 의 화합물의 용도.

청구항 12

$[Kt]^{z^+}$ 가 유기 양이온이고 z 가 1, 2, 3 또는 4 인 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 식 I 의 화합물의 합성을 위한, 하기 식 I-1 의 화합물의 용도:



[식 중, Me 는 알칼리 금속 양이온이고, R^1 , x, y, v 및 $x+y+v$ 의 합계는 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 의미를 가짐].

청구항 13

양이온성 중합 개시제, 광-중합 개시제 또는 광산 발생제로서의, $[Kt]^{z^+}$ 가 식 (2), (5), (6), (9), 트리틸륨, 피릴륨, 1-벤조피릴륨 또는 2-벤조피릴륨의 양이온인 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 식 I 의 화합물의 용도.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 식 (2), (5), (6), (9), 트리틸륨, 피릴륨, 1-벤조피릴륨 또는 2-벤조피릴륨의 양이온을 갖는 하나 이상의 식 I 의 화합물, 및 하나 이상의 중합가능 화합물을 포함하는 경화성 조성물.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 알킬/알케닐-시아노-보레이트 또는 알킬/알케닐-시아노-플루오로보레이트 음이온을 포함하는 신규 화합물, 특히 전기화학 또는 광전자 소자용 전해질 제형물의 부분으로서의 그 제조 및 그 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 한편으로는, 본 발명에 따른 염은 이온성 액체의 합성에 사용될 수 있고, 다른 한편으로는 염은 그 자체로 이온성 액체로서 활용될 수 있다.

[0003] 이온성 액체 또는 액체 염은 유기 양이온 및 일반적 무기 음이온으로 이루어진 이온성 종이다. 이들은 임의의 중성 분자를 포함하지 않고, 통상적으로 373 K 미만의 용융점을 갖는다.

[0004] 현재, 이온성 액체 영역은, 잠재적 적용이 다양하기 때문에 본 발명의 연구 대상이다. 이온성 액체에 대한

비평 논문은, 예를 들어 [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] 또는 [R. Hagiwara, Ya. Ito "Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions", *J. Fluorine Chem.*, 105 (2000), 221-227] 이다.

- [0005] 이온성 액체의 특성, 예를 들어 용융점, 열 및 전기화학적 안정성, 점도는 음이온의 성질에 크게 영향을 받는다.
- [0006] [E. Bernhardt et al, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2000, 626, 560, E. Bernhardt et al, *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 4696] 및 [E. Bernhardt et al, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2003, 629, 1229] 는 신규의 화학 및 전기화학적으로 안정한 보레이트 음이온 $[B(CN)_4]^-$, $[F_xB(CN)_{4-x}]^-$ (식 중, $x = 1$ 내지 3) 및 $[B(CF_3)_4]^-$ 을 개시한다.
- [0007] EP 1205480 A1 은 테트라카스플루오로알킬보레이트 염 및 전도성 염 또는 이온성 액체로서의 그 용도를 기재한다.
- [0008] WO 2005/021661 은 염료가 아진, 잔텐, 폴리메틴, 스티릴, 아조, 테트라졸륨, 피릴륨, 벤조피릴륨, 티오피릴륨, 벤조티오피릴륨, 티아진, 옥사진, 트리아릴메탄, 디아릴메탄, 아크리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린 또는 4 차 아자플루오레논 염료 군으로부터 선택되는 알킬시아노플루오로보레이트 음이온을 갖는 양이온성 염료를 기재한다.
- [0009] [Roland Koster et al, *Chem. Ber.* 1993, 126, 305] 는 KCN 과 톨루엔 중의 $B(C_2H_5)_3$ 과의 반응을 통한 용매화 $K[(C_2H_5)_3BCN]$ 의 합성을 기재한다.
- [0010] [H. Witte et al, *Z. für Naturforschung*, 22b (1967), 1083] 은 KCN 과 디에틸 에테르 중의 $B(Alk)_3$ 과의 반응을 통한 $K[(Alk)_3BCN]$ 및 $[(CH_3)_4N][(Alk)_3BCN]$ 의 제조를 나타내는데, 이때 Alk 는 CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$ 및 $n-C_4H_9$ 를 나타낸다.
- [0011] [Haijun Yao et al, *Inorganic Chemistry* (2005), 44(18), 6256-6264] 는 배위 화학에서의 추가 적용을 위한 칼륨(18-크론-6) $[(n-C_8H_{17})_3B(CN)]$ -음이온 및 테트라에틸암모늄 $[(페닐)_3B(CN)]$ 의 합성을 기재한다.
- [0012] 본 발명의 목적은 이온성 액체의 합성에, 또는 이온성 액체 또는 전도성 염으로서 사용될 수 있고, 특히 전기화학 또는 광전자 소자에서의 적용에 있어서 이온성 액체의 합성에, 또는 이온성 액체 또는 유기 염으로서 유용한 신규의 열 및 전기화학적으로 안정한 대안 화합물을 제공하는 것이었다. 나아가, 본 발명의 목적은 대안 염, 특히 산업용으로 경제적 방식으로 제조될 수 있는, 하기 기재된 바와 같은 식 I 의 화합물의 제조 방법을 제공하는 것이었다.
- [0013] 알킬-시아노-, 알케닐-시아노-, 알케닐-시아노-플루오로- 또는 알킬-시아노-플루오로-보레이트 음이온 및 기재된 그 제조 방법으로 본 발명에 따른 식 I 의 염에 의해 목적이 달성된다.

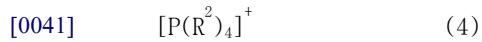
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 따라서, 본 발명은 하기 식 I 의 화합물에 관한 것이다:
- [0015] $[Kt]^{z+} z[(R^1)_{4-x-y-v}B(CN)_x(NC)_yF_v]^-$ I
- [0016] [식 중,
- [0017] R^1 은 각각 독립적으로 하기를 나타내고:
- [0018] 임의로는 하나 이상의 Cl, Br 또는 I 원자, 하나 이상의 CN 기 및/또는 하나 이상의 산소 또는 황 원자를 포함할 수 있는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기,
- [0019] 임의로는 하나 이상의 Cl, Br 또는 I 원자 및/또는 하나 이상의 산소 또는 황 원자를 포함할 수 있는 하나 이상의 이중 결합을 갖는 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐기,

- [0020] 임의로는 하나 이상의 Cl, Br 또는 I 원자 및/또는 하나 이상의 산소 또는 황 원자를 포함할 수 있고, 임의로는 이중 결합을 가질 수 있는 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알카닐기,
- [0021] 또는 미치환 페닐,
- [0022] z 는 1, 2, 3 또는 4 이고, x 는 1, 2 또는 3 이고, y 는 0, 1 또는 2 이고, v 는 0, 1 또는 2 이고, x+y+v 의 합계는 2 또는 3 이고,
- [0023] Kt^{z^+} 는 하기를 나타내고:
- [0024] NO^+ , H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , 또는 Mg^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Ca^{2+} , Y^{+3} , Yb^{+3} , La^{+3} , Sc^{+3} , Ce^{+3} , Nd^{+3} , Tb^{+3} , Sm^{+3} , 또는 희토류, 전이 또는 귀금속, 예컨대 로듐, 루테늄, 이리듐, 팔라듐, 백금, 오스뮴, 코발트, 니켈, 철, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 바나듐, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 토륨, 우라늄, 금을 포함하는 착물 (리간드 함유) 금속 양이온 군으로부터 선택되는 무기 양이온,
- [0025] 또는 하기 군으로부터 선택되는 유기 양이온:
- [0026] 페닐기가 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기, 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐, 또는 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알카닐에 의해 치환될 수 있는 트리틸륨 양이온,
- [0027] 하기 식 (1) 의 옥소늄 양이온 또는 하기 식 (2) 의 술포늄 양이온:
- [0028] $[(R^0)_3O]^+$ (1)
- [0029] $[(R^0)_3S]^+$ (2),
- [0030] [식 중, R^0 는 각각 서로 독립적으로 1-8 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기, 미치환된 페닐 또는 R^{1*} , OR' , $N(R')_2$, CN 또는 할로젠에 의해 치환되는 페닐을 나타내고, 식 (2)의 술포늄 양이온의 경우에는 추가로 각각 독립적으로 $(R''')_2N$ 을 나타내고, R' 는 서로 독립적으로 H, 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 과플루오르화 직쇄 또는 분지형 C_1- 내지 $C_{18}-$ 알킬, 포화 C_3- 내지 C_7- 시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐이고, R^{1*} 는 서로 독립적으로 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 과플루오르화 직쇄 또는 분지형 C_1- 내지 $C_{18}-$ 알킬, 포화 C_3- 내지 C_7- 시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐이고, R'''' 는 서로 독립적으로 직쇄 또는 분지형 C_1 내지 C_6 알킬임];
- [0031] 하기 식 (3)에 따르는 암모늄 양이온:
- [0032] $[NR_4]^+$ (3)
- [0033] [식 중,
- [0034] R 은 각 경우에 서로 독립적으로 H, OR' , $N(R')_2$ 를 나타내며, 단 식 (3)의 최대 하나의 R 은 OR' 또는 $N(R')_2$ 이고,
- [0035] 1-20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬,
- [0036] 2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐,
- [0037] 2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알카닐,
- [0038] 1-6 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기에 의해 치환될 수 있는 3-7 개의 C 원자를 갖는 포화, 부분 또는 완전 불포화 시클로알킬을 나타내고,
- [0039] 1 또는 2 개의 R 은 할로젠, 특히 -F 및/또는 -Cl 에 의해 완전 치환될 수 있고, 하나 이상의 치환기 R 은 할로

겐, 특히 $-F$ 및/또는 $-Cl$, 및/또는 $-OH$, $-OR'$, $-CN$, $-N(R')_2$, $-C(O)OH$, $-C(O)OR'$, $-C(O)R'$, $-C(O)N(R')_2$, $-SO_2N(R')_2$, $-C(O)X$, $-SO_2OH$, $-SO_2X$, $-NO_2$, $-SR'$, $-S(O)R'$, $-SO_2R'$ 에 의해 부분 치환될 수 있고, α -위치에 있지 않은 R의 1 또는 2 개의 비인접 탄소 원자는 $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-SO_2-$, $-SO_2O-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-N^+(R')_2-$, $-P(O)R'0-$, $-C(O)NR'-$, $-SO_2NR'-$, $-OP(O)R'0-$, $-P(O)(N(R')_2)NR'-$, $-P(R')_2=N-$ 또는 $-P(O)R'-$ 군으로부터 선택되는 원자 및/또는 원자 군에 의해 대체될 수 있으며, 여기서 R' 는 각각 독립적으로 H, 비풀루오르화, 부분 플루오르화 또는 과플루오르화 직쇄 또는 분지형 C_{1-} 내지 C_{18-} 알킬, 포화 C_{3-} 내지 C_7- 시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐이고, X는 각각 독립적으로 할로겐임];

[0040] 하기 식 (4)에 따르는 포스포늄 양이온:



[0042] [식 중,

[0043] R^2 는 각 경우에 서로 독립적으로

[0044] H, OR' 또는 $N(R')_2$,

[0045] 1-20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬,

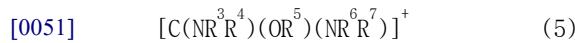
[0046] 2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐,

[0047] 2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐,

[0048] 1-6 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기에 의해 치환될 수 있는 3-7 개의 C 원자를 갖는 포화, 부분 또는 완전 불포화 시클로알킬을 나타내고,

[0049] 1 또는 2 개의 R^2 는 할로겐, 특히 $-F$ 및/또는 $-Cl$ 에 의해 완전 치환될 수 있고, 하나 이상의 치환기 R^2 는 할로겐, 특히 $-F$ 및/또는 $-Cl$, 및/또는 $-OH$, $-OR'$, $-CN$, $-N(R')_2$, $-C(O)OH$, $-C(O)OR'$, $-C(O)R'$, $-C(O)N(R')_2$, $-SO_2N(R')_2$, $-C(O)X$, $-SO_2OH$, $-SO_2X$, $-NO_2$, $-SR'$, $-S(O)R'$, $-SO_2R'$ 에 의해 부분 치환될 수 있고, α -위치에 있지 않은 R^2 의 1 또는 2 개의 비인접 탄소 원자는 $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-SO_2-$, $-SO_2O-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-N^+(R')_2-$, $-P(O)R'0-$, $-C(O)NR'-$, $-SO_2NR'-$, $-OP(O)R'0-$, $-P(O)(N(R')_2)NR'-$, $-P(R')_2=N-$ 또는 $-P(O)R'-$ 군으로부터 선택되는 원자 및/또는 원자 군에 의해 대체될 수 있으며, 여기서 R' 는 각각 독립적으로 H, 비풀루오르화, 부분 플루오르화 또는 과플루오르화 직쇄 또는 분지형 C_{1-} 내지 C_{18-} 알킬, 포화 C_{3-} 내지 C_7- 시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐이고, X는 각각 독립적으로 할로겐임];

[0050] 하기 식 (5)에 따르는 우로늄 양이온:



[0052] [식 중,

[0053] R^3 내지 R^7 은 각각 서로 독립적으로

[0054] H를 나타내며, 이때 H는 R^5 의 경우에는 배제되고,

[0055] 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬,

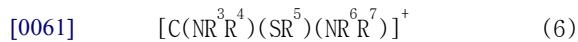
[0056] 2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐,

[0057] 2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐,

[0058] 1-6 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기에 의해 치환될 수 있는 3-7 개의 C 원자를 갖는 포화, 부분 또는 완전 불포화 시클로알킬을 나타내고,

[0059] 1 또는 2 개의 치환기 R^3 내지 R^7 은 할로겐, 특히 $-F$ 및/또는 $-Cl$ 에 의해 완전 치환될 수 있고, 하나 이상의 치환기 R^3 내지 R^7 은 할로겐, 특히 $-F$ 및/또는 $-Cl$, 및/또는 $-OH$, $-OR'$, $-N(R')_2$, $-CN$, $-C(O)OH$, $-C(O)OR'$, $-C(O)R'$, $-C(O)N(R')_2$, $-SO_2N(R')_2$, $-C(O)X$, $-SO_2OH$, $-SO_2X$, $-SR'$, $-S(O)R'$, $-SO_2R'$, $-NO_2$ 에 의해 부분 치환될 수 있고, α -위치에 있지 않은 R^3 내지 R^7 의 1 또는 2 개의 비인접 탄소 원자는 $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-SO_2-$, $-SO_2O-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-N^+(R')_2-$, $-P(O)R'O-$, $-C(O)NR'-$, $-SO_2NR'-$, $-OP(O)R'O-$, $-P(O)(N(R')_2)NR'-$, $-P(R')_2=N-$ 또는 $-P(O)R'-$ 군으로부터 선택되는 원자 및/또는 원자 군에 의해 대체될 수 있으며, 여기서 R' 는 각각 독립적으로 H , 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 과플루오르화 직쇄 또는 분지형 C_1- 내지 $C_{18}-$ 알킬, 포화 C_3- 내지 C_7- 시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐이고, X 는 각각 독립적으로 할로겐임];

[0060] 하기 식 (6)에 따르는 티오우로늄 양이온:



[0062] [식 중,

[0063] R^3 내지 R^7 은 각각 서로 독립적으로

[0064] H 를 나타내며, 이때 H 는 R^5 의 경우에는 배제되고,

[0065] 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬,

[0066] 2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐,

[0067] 2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐,

[0068] 1-6 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기에 의해 치환될 수 있는 3-7 개의 C 원자를 갖는 포화, 부분 또는 완전 불포화 시클로알킬을 나타내고,

[0069] 1 또는 2 개의 치환기 R^3 내지 R^7 은 할로겐, 특히 $-F$ 및/또는 $-Cl$ 에 의해 완전 치환될 수 있고, 하나 이상의 치환기 R^3 내지 R^7 은 할로겐, 특히 $-F$ 및/또는 $-Cl$, 및/또는 $-OH$, $-OR'$, $-N(R')_2$, $-CN$, $-C(O)OH$, $-C(O)OR'$, $-C(O)R'$, $-C(O)N(R')_2$, $-SO_2N(R')_2$, $-C(O)X$, $-SO_2OH$, $-SO_2X$, $-SR'$, $-S(O)R'$, $-SO_2R'$, $-NO_2$ 에 의해 부분 치환될 수 있고, α -위치에 있지 않은 R^3 내지 R^7 의 1 또는 2 개의 비인접 탄소 원자는 $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-SO_2-$, $-SO_2O-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-N^+(R')_2-$, $-P(O)R'O-$, $-C(O)NR'-$, $-SO_2NR'-$, $-OP(O)R'O-$, $-P(O)(N(R')_2)NR'-$, $-P(R')_2=N-$ 또는 $-P(O)R'-$ 군으로부터 선택되는 원자 및/또는 원자 군에 의해 대체될 수 있으며, 여기서 R' 는 각각 독립적으로 H , 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 과플루오르화 직쇄 또는 분지형 C_1- 내지 $C_{18}-$ 알킬, 포화 C_3- 내지 C_7- 시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐이고, X 는 각각 독립적으로 할로겐임];

[0070] 하기 식 (7)에 따르는 구아니디늄 양이온:



[0072] [식 중,

[0073] R^8 내지 R^{13} 은 각각 서로 독립적으로

[0074] H , $-CN$, $N(R')_2$, $-OR'$,

[0075] 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬,

[0076] 2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐,

[0077] 2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐,

[0078] 1-6 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기에 의해 치환될 수 있는 3-7 개의 C 원자를 갖는 포화, 부분 또는 완전 불포화 시클로알킬을 나타내고,

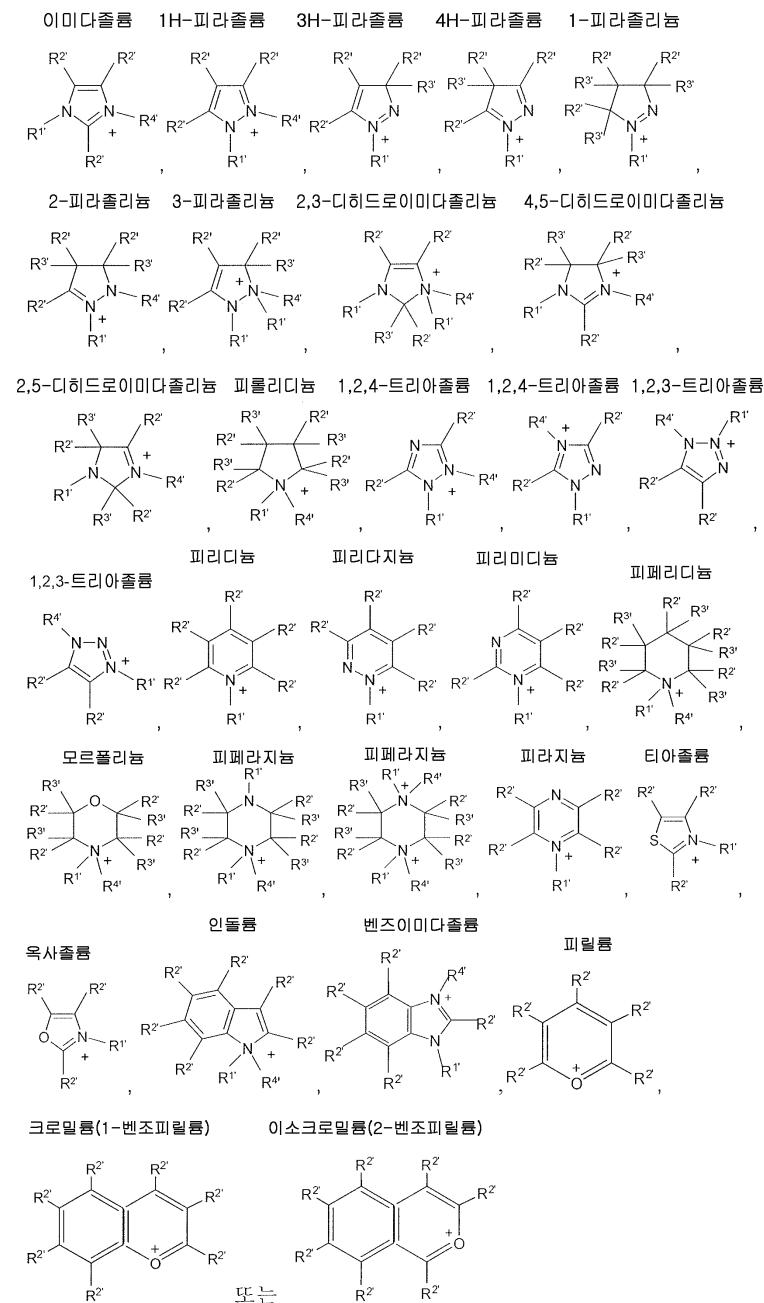
[0079] 1 또는 2 개의 치환기 R^8 내지 R^{13} 은 할로겐, 특히 -F 및/또는 -Cl 에 의해 완전 치환될 수 있고, 하나 이상의 치환기 R^8 내지 R^{13} 은 할로겐, 특히 -F 및/또는 -Cl, 및/또는 -OH, -OR', -N(R')₂, -CN, -C(O)OH, -C(O)OR', -C(O)R', -C(O)N(R')₂, -SO₂N(R')₂, -C(O)X, -SO₂OH, -SO₂X, -SR', -S(O)R', -SO₂R', -NO₂ 에 의해 부분 치환될 수 있고, α -위치에 있지 않은 R^8 내지 R^{13} 의 1 또는 2 개의 비인접 탄소 원자는 -O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -C(O)-, -C(O)O-, -N⁺(R')₂-, -P(O)R'0-, -C(O)NR'-, -SO₂NR'-, -OP(O)R'0-, -P(O)(N(R')₂)NR'-, -P(R')₂=N- 또는 -P(O)R'-' 군으로부터 선택되는 원자 및/또는 원자 군에 의해 대체될 수 있으며, 여기서 R' 는 각각 독립적으로 H, 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 과플루오르화 직쇄 또는 분지형 C₁- 내지 C₁₈-알킬, 포화 C₃- 내지 C₇-시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐이고, X 는 각각 독립적으로 할로겐임];

[0080] 하기 식 (8)에 따르는 헤테로시클릭 양이온:

[0081] $[\text{HetN}]^{z^+}$ (8)

[0082] [식 중,

[0083] HetN^{z+} 는 하기 군으로부터 선택되는 해테로시클릭 양이온을 나타내며:



[0084]

[0085] 이 때 치환기 R^1 내지 R^4 는 각각 서로 독립적으로

[0086] H,

[0087] 1-20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬,

[0088] 2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐,

[0089] 2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알카닐을 나타내고,

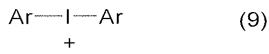
[0090] R^2 는 추가로 F, Cl, Br, I, -CN, -OR', -N(R')₂, -P(O)(R')₂, -P(O)(OR')₂, -P(O)(N(R')₂)₂, -C(O)R', -C(O)OR', -C(O)X, -C(O)N(R')₂, -SO₂N(R')₂, -SO₂OH, -SO₂X, -SR', -S(O)R', -SO₂R' 및/또는 NO₂ 를 나타내며,

단 R^1 , R^3 , R^4 는 상기 경우에 서로 독립적으로 H 및/또는 1-20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬, 2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐이고,

[0091] 1 내지 3 개의 치환기 R^1 내지 R^4 는 할로겐, 특히 -F 및/또는 -Cl 에 의해 완전 치환될 수 있고, 하나 이상의 치환기 R^1 내지 R^4 는 할로겐, 특히 -F 및/또는 -Cl, 및/또는 -OH, -OR', N(R')₂, -CN, -C(O)OH, -C(O)OR', -C(O)R', -C(O)N(R')₂, -SO₂N(R')₂, -C(O)X, -SO₂OH, -SO₂X, -SR', -S(O)R', -SO₂R', -NO₂ 에 의해 부분 치환될 수 있지만, R^1 및 R^4 는 동시에 할로겐에 의해 완전 치환될 수 없고, 치환기 R^1 내지 R^4 에서 헤테로원자에 결합되지 않은 1 또는 2 개의 비인접 탄소 원자는 -O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -C(O)-, -C(O)O-, -N⁺(R')₂-, -P(O)R'0-, -C(O)NR'-, -SO₂NR'-, -OP(O)R'0-, -P(O)(N(R')₂)NR'-, -P(R')₂=N- 또는 -P(O)R'-, 로부터 선택되는 원자 및/또는 원자 군에 의해 대체될 수 있으며,

[0092] 여기서 R' 는 각각 독립적으로 H, 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 파플루오르화 직쇄 또는 분자형 C_1 - 내지 C_{18} -알킬, 포화 C_3 - 내지 C_7 -시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐이고, X 는 각각 독립적으로 할로겐임] 또는

[0093] 하기 식 (9)에 따르는 요오도늄 양이온:



[0094]

[식 중,

[0096] 아릴기 Ar 은 각각 서로 독립적으로 6 내지 30 개의 C 원자를 갖는 아릴을 나타내며, 이는 미치환되거나, 또는 적어도 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분자형 알킬기, 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분자형 알케닐기, 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분자형 알키닐기, R^{1*} , NO₂, SR', N(R')₂, CN 및/또는 할로겐으로 치환되고,

[0097] 이때 R' 는 각각 독립적으로 H, 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 파플루오르화 직쇄 또는 분자형 C_1 - 내지 C_{18} -알킬, 포화 C_3 - 내지 C_7 -시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐이고,

[0098] R^{1*} 는 각각 독립적으로 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 파플루오르화 직쇄 또는 분자형 C_1 - 내지 C_{18} -알킬, 포화 C_3 - 내지 C_7 -시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐임]

[0099] 할로겐은 F, Cl, Br 또는 I 이고,

[0100] 단, 칼륨 (18-크론-6) 트리시아노-n-옥틸보레이트 및 테트라에틸암모늄 페닐-트리시아노보레이트는 배제됨].

[0101] 할로겐은 바람직하게는 F, Cl 또는 Br, 특히 바람직하게는 F 또는 Cl 이다.

[0102] R^1 은 바람직하게는 각각 독립적으로 1 내지 4 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분자형 알킬기 (이는 임의로는 하나 이상의 Br 원자 또는 하나 이상의 CN 기 또는 하나 이상의 산소 원자를 포함할 수 있음), 또는 2 내지 4 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분자형 알케닐을 나타낸다. R^1 은 특히 바람직하게는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, n-부틸, 브로모메틸, 시아노메틸, 메톡시메틸, 에톡시메틸, 비닐 또는 알릴이다. R^1 은 매우 특히 바람직하게는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, n-부틸, 비닐 또는 알릴, 또는 매우 특히 바람직하게는 메틸, 에틸, 비닐 또는 알릴, 또는 매우 특히 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 비닐이다.

[0103] 특히 바람직한 화합물은 하기 화합물이다:

[0104] v 가 1 이고, y 가 0 이고, x 가 2 인 하기 식 IA:



[0106] [식 중, $[\text{Kt}]^{z^+}$, z 및 R^1 은 상기 정의된 바와 같은 의미를 가짐];

[0107] v 가 0 이고, y 가 0 이고, x 가 3 인 하기 식 IB:

- [0108] $[Kt]^{z^+} z[(R^1)B(CN)_3]^-$ IB
- [0109] [식 중, $[Kt]^{z^+}$, z 및 R^1 은 상기 정의된 바와 같은 의미를 가짐];
- [0110] v 가 0 이고, y 가 1 이고, x 가 2 인 하기 식 IC:
- [0111] $[Kt]^{z^+} z[(R^1)B(CN)_2(NC)]^-$ IC
- [0112] [식 중, $[Kt]^{z^+}$, z 및 R^1 은 상기 정의된 바와 같은 의미를 가짐];
- [0113] v 가 2 이고, y 가 0 이고, x 가 1 인 하기 식 ID:
- [0114] $[Kt]^{z^+} z[(R^1)B(CN)F_2]^-$ ID
- [0115] [식 중, $[Kt]^{z^+}$, z 및 R^1 은 상기 정의된 바와 같은 의미를 가짐]; 또는
- [0116] v 가 0 이고, y 가 0 이고, x 가 2 인 하기 식 IE:
- [0117] $[Kt]^{z^+} z[(R^1)_2B(CN)_2]^-$ IE
- [0118] [식 중, $[Kt]^{z^+}$, z 및 R^1 은 상기 정의된 바와 같은 의미를 가짐].
- [0119] 식 IA 의 화합물의 R^1 은 바람직하게는 1 내지 4 개의 C 원자를 갖는 알킬기 (이는 임의로는 하나 이상의 Br 원자 또는 하나 이상의 CN 기 또는 하나 이상의 산소 원자를 포함할 수 있음), 특히 바람직하게는 메틸, 에틸, n-부틸, 브로모메틸, 시아노메틸, 메톡시메틸 또는 에톡시메틸, 매우 특히 바람직하게는 메틸을 나타낸다.
- [0120] 또 다른 구현예에서, 식 IA 의 화합물의 R^1 은 바람직하게는 2 내지 4 개의 C 원자를 갖는 알케닐기, 특히 바람직하게는 비닐 또는 알릴을 나타낸다.
- [0121] 식 IB 의 화합물의 R^1 은 바람직하게는 1 내지 4 개의 C 원자를 갖는 알킬기 (이는 임의로는 하나 이상의 Br 원자 또는 하나 이상의 CN 기 또는 하나 이상의 산소 원자를 포함할 수 있음), 또는 2 내지 4 개의 C 원자를 갖는 알케닐기, 특히 바람직하게는 메틸, 에틸, n-부틸, 브로모메틸, 시아노메틸, 메톡시메틸, 에톡시메틸, 비닐 또는 알릴, 매우 특히 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 알릴 또는 매우 특히 바람직하게는 메틸, 에틸, 비닐 또는 알릴을 나타낸다.
- [0122] 식 IC 의 화합물의 R^1 은 바람직하게는 1 내지 4 개의 C 원자를 갖는 알킬기 또는 2 내지 4 개의 C 원자를 갖는 알케닐기, 특히 바람직하게는 메틸, 에틸, n-부틸, 비닐 또는 알릴, 매우 특히 바람직하게는 메틸, n-부틸 또는 비닐 또는 매우 특히 바람직하게는 메틸, 에틸, 비닐 또는 알릴을 나타낸다.
- [0123] 식 ID 의 화합물의 R^1 은 바람직하게는 1 내지 4 개의 C 원자를 갖는 알킬기 (이는 임의로는 하나 이상의 Br 원자 또는 하나 이상의 CN 기 또는 하나 이상의 산소 원자를 포함할 수 있음), 특히 바람직하게는 메틸, 에틸, n-부틸, 브로모메틸, 시아노메틸, 메톡시메틸 또는 에톡시메틸, 매우 특히 바람직하게는 메틸 또는 에틸 또는 매우 특히 바람직하게는 메틸을 나타낸다.
- [0124] 식 IE 의 화합물의 R^1 은 바람직하게는 1 내지 4 개의 C 원자를 갖는 알킬기 (이는 임의로는 하나 이상의 Br 원자 또는 하나 이상의 CN 기 또는 하나 이상의 산소 원자를 포함할 수 있음), 특히 바람직하게는 메틸, 에틸, n-부틸, 브로모메틸, 시아노메틸, 메톡시메틸 또는 에톡시메틸, 매우 특히 바람직하게는 메틸 및 에틸, 또는 메틸 또는 에틸을 나타낸다.
- [0125] 또 다른 구현예에서, 식 IE 의 화합물의 R^1 은 바람직하게는 2 내지 4 개의 C 원자를 갖는 알케닐기, 특히 바람직하게는 비닐 또는 알릴을 나타낸다.
- [0126] 본 발명에 따른 바람직한 음이온은 메틸트리시아노보레이트, 에틸트리시아노보레이트, 알릴트리시아노보레이트, 메틸에틸디시아노보레이트, 디메틸디시아노보레이트 및 디에틸디시아노보레이트이다.

- [0127] 유기 양이온을 갖는 식 I의 화합물, 바람직하게는 식 IA 내지 IE의 화합물은 양호한 열적 및 전기화학적 안정성을 갖고, 예를 들어 염료 또는 양자점 감응형 태양 전지 (DSSC)에서의 실용적 적용에 있어서 중요하다. 유기 양이온을 갖는 식 IA 내지 IE의 일부 화합물은 동일한 유기 양이온을 갖는 상응하는 테트라시아노보레이트와 비교시 훨씬 더 낮은 점성을 갖는다. 예를 들어, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 테트라시아노보레이트(emim TCB)는 동점도가 22 mPas (20 °C에서)이고, 상응하는 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 메틸-트리시아노-보레이트는 점도가 21.1 mPas (20 °C에서)이다. 하나의 시아노기의 알킬기로의 대체의 유기 양이온을 갖는 식 I의 화합물의 점도에 대한 긍정적인 영향은 동일한 유기 양이온을 갖는 테트라시아노보레이트 음이온을 갖는 화합물과 비교시 뜻밖이다. 보레이트 음이온의 음전하를 다른 위치로 효과적으로 이동시킬 수 있는 플루오르, 퍼플루오로알킬 또는 시아노기와 같은 전자-철회기와 비교시, 알킬기는 사실상 보레이트-음이온의 안정화에 참여하지 않는다. 하나의 알킬기의 봉소로의 도입이 알킬-트리시아노 보레이트 음이온의 조정 능력을 증가시켜야 하며, 이는 상기 음이온으로 이온성 액체의 점도의 증가를 유도한다. 그러나, 실험 결과는 전체적으로 이론적 관점과는 반대이다.
- [0128] 이론에 구속되지 않으면서, 하나의 알킬기의 봉소로의 도입이 테트라시아노-보레이트 음이온의 대칭을 파열시켜 이온성 액체 점도의 감소를 유도하는 것으로 보인다.
- [0129] 식 I의 화합물의 또 다른 이점은 간단한 반응 프로토콜을 통해 시판용 출발 물질로부터 제조될 수 있다는 점이다.
- [0130] 바람직한 무기 양이온 $[Kt]^{z^+}$ 는 금속 양이온, 예컨대 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , 또는 Mg^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Ca^{2+} 이며, 이때 구리-트리시아노-n-옥틸보레이트는 화합물로서 보호로부터 배제되고, z는 1 또는 2이다.
- [0131] 알칼리 금속은 바람직하게는 배터리, 커패시터, 센서에서의 적용, 또는 전기화학 공정을 위한 전해질 성분 및/또는 전도성 염으로서 바람직하게 사용되는 리튬, 및 양이온 $[Kt]^{z^+}$ 가 사용되는 나트륨 또는 사용되는 칼륨 이외의 양이온인 상기 및 하기에 기재된 바와 같은 식 I의 화합물, 특히 바람직하게는 양이온 $[Kt]^{z^+}$ 가 유기 양이온인 식 I의 화합물의 합성에 바람직하게 사용되는 나트륨 또는 칼륨이다.
- [0132] $[Kt]^{z^+}$ 가 유기 양이온인 경우, 유기 양이온은 바람직하게는 요오도늄, 트리틸륨, 술포늄, 옥소늄, 암모늄, 포스포늄, 우로늄, 티오우로늄, 구아니디늄 양이온 또는 헤테로시클릭 양이온을 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0133] 유기 양이온의 예는 또한 z가 4를 나타내는 것을 의미하는 전하도가 4인 폴리암모늄 이온이다.
- [0134] 유기 양이온의 경우, 하기가 적용된다:
- [0135] $[(R^0)_3O]^+$ 양이온 (식 (1))의 R^0 는 바람직하게는 1-8개의 C 원자, 바람직하게는 1-4개의 C 원자를 갖는 칙제 알킬, 특히 메틸 또는 에틸, 매우 특히 바람직하게는 에틸이다.
- [0136] $[(R^0)_3S]^+$ 양이온 (식 (2))의 R^0 는 바람직하게는 1-8개의 C 원자, 바람직하게는 1-4개의 C 원자를 갖는 칙제 알킬, 특히 메틸 또는 에틸, 매우 특히 바람직하게는 에틸이다. 상기 정의는 바람직하게는 전해질의 성분으로서 기술적 정용, 예를 들어 DSSC를 위한 것이다.
- [0137] 상기 적용을 위한 바람직한 양이온은 디에틸-메틸술포늄 및 트리에틸술포늄이다.
- [0138] 식 (2)의 술포늄 양이온 내에서 하나 이상의 치환기 R' 는 바람직하게는 술포늄 양이온이 양이온성 중합 개시제, 광중합 개시제 또는 광산 발생제로서 본 발명의 음이온과 함께 선택되는 경우에 페닐 또는 치환된 페닐이다. 특히 바람직하게는, 식 (2)의 모든 치환기 R' 는 상기 적용에 있어서 각각 독립적으로 페닐 및/또는 SR' 로 치환된 페닐이며, 이때 R' 는 상기 기재된 바와 같은 의미를 갖는다.
- [0139] 상기 적용을 위한 식 (2)의 바람직한 양이온은 트리페닐술포늄, 디페닐톨릴술포늄, 디페닐에틸술포늄, 디페닐-2,2,2-트리플루오르에틸 술포늄, 디페닐-2-에톡시-에틸술포늄, 디페닐-2-클로르에틸술포늄, 디페닐-3-브롬프로필술포늄, 디페닐-3-클로르프로필술포늄, 디페닐-3-시아노프로필술포늄, 디페닐알릴술포늄, 디페닐-4-펜테닐술포늄, 디페닐프로파르길술포늄, 디페닐벤질술포늄, 디페닐(p-시아노벤질)술포늄, 디페닐(p-메틸벤질)술포늄, 디페닐(p-페닐티오벤질)술포늄, 디페닐(3,3-디시아노-2-페닐-2-프로페닐)술포늄, 디페닐(p-메틸펜아실)술포늄, 디페닐(에틸카르복시)메틸술포늄, 디페닐(n-옥틸)술포늄, 디페닐(n-옥타데실)술포늄,

디페닐(ω -카르복시트리데실)술포늄, 디페닐(3-옥시프로필)술포늄, 디페닐(ω -카르복시도데실)술포늄, 디헥실-페닐술포늄, 디톨릴페닐술포늄, 트리톨릴술포늄, m - 또는 p -(tert-부틸)페닐-디페닐술포늄, m - 또는 p -메톡시페닐-디페닐술포늄, m - 또는 p -CN-페닐-디페닐술포늄, m - 또는 p -C₆H₁₃S-페닐-디페닐술포늄, m - 또는 p -C₆H₅S-페닐-디페닐술포늄, 트리(p -메톡시페닐)술포늄, 트리[4-(4-아세틸-페닐술파닐)페닐]술포늄, 트리(4-tert.-부틸페닐)술포늄이다.

[0140] 본 발명의 목적을 위해, 완전 불포화 시클로알킬 치환기는 또한 방향족 치환기를 의미한다.

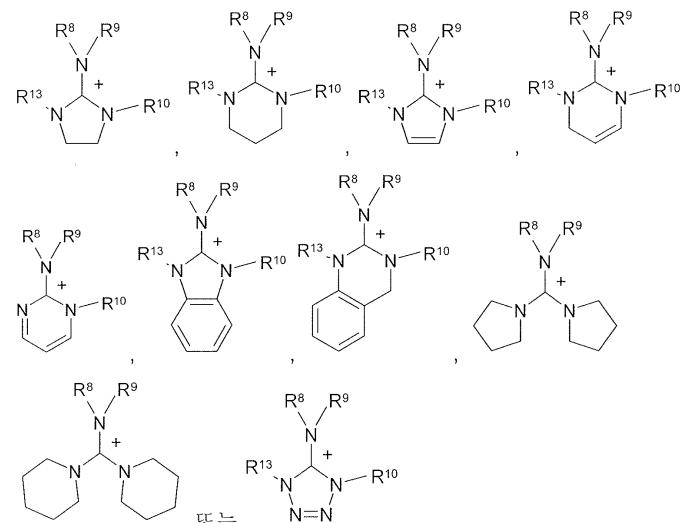
[0141] 본 발명에 따라, 식 (3) 내지 (7) 의 화합물의 적합한 치환기 R 및 R² 내지 R¹³ 은 바람직하게는 하기이다: H, C₁- 내지 C₂₀-, 특히 C₁- 내지 C₁₄-알킬기, 및 포화 또는 불포화, 즉 또한 방향족 C₃- 내지 C₇-시클로알킬기 (이는 C₁- 내지 C₆-알킬기에 의해 치환될 수 있음), 특히 페닐 (이는 C₁- 내지 C₆-알킬기에 의해 치환될 수 있음).

[0142] 식 (3) 또는 (4) 의 화합물의 치환기 R 및 R² 는 동일 또는 상이할 수 있다. 치환기 R 및 R² 는 바람직하게는 상이하다.

[0143] 치환기 R 및 R² 는 특히 바람직하게는 메틸, 에틸, 이소프로필, 프로필, n-부틸, sec-부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 헤실 또는 테트라데실이다.

[0144] 구아니디늄 양이온 [C(NR⁸R⁹)(NR¹⁰R¹¹)(NR¹²R¹³)]⁺ 의 4 개 이하의 치환기는 또한 모노-, 바이- 또는 폴리시클릭 양이온이 형성되는 방식으로 쌍으로 결합될 수 있다.

[0145] 일반성을 제한하지 않으면서, 상기 구아니디늄 양이온의 예는 하기이다:

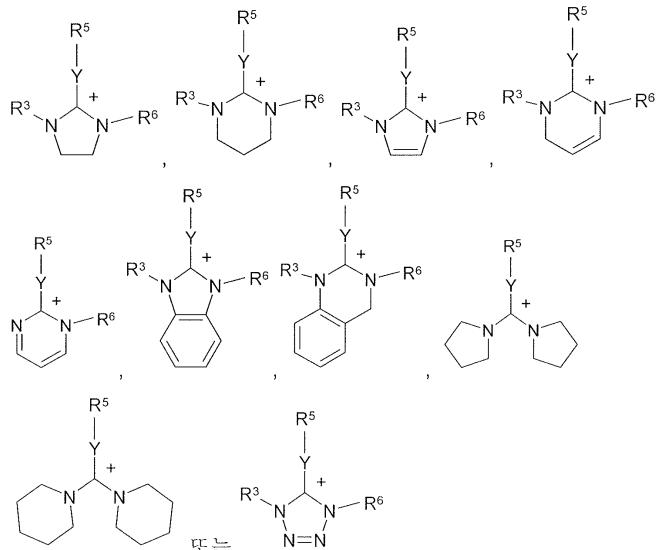


[0147] [식 중, 치환기 R⁸ 내지 R¹⁰ 및 R¹³ 은 상기 지시된 의미 또는 특히 바람직한 의미를 가질 수 있음].

[0148] 목적한다면, 상기 지시된 구아니디늄 양이온의 카르보사이클 또는 헤테로사이클은 또한 직쇄 또는 분지형 C₁- 내지 C₆-알킬, 직쇄 또는 분지형 C₁- 내지 C₆-알케닐, -CN, -NO₂, F, Cl, Br, I, OH, 직쇄 또는 분지형 C₁-C₆-알콕시, -N(R')₂, -SR', -S(O)R', -SO₂R', -COOH, -C(O)OR', -C(O)R', -C(O)N(R')₂, -SO₂N(R')₂, -C(O)X, -SO₂X, -SO₃H, 치환 또는 미치환된 페닐, 또는 미치환 또는 치환된 헤테로사이클에 의해 치환될 수 있으며, 이때 X 및 R' 는 상기 지시된 의미를 갖는다.

[0149] 우로늄 양이온 [C(NR³R⁴)(OR⁵)(NR⁶R⁷)]⁺ 또는 티오우로늄 양이온 [C(NR³R⁴)(SR⁵)(NR⁶R⁷)]⁺ 의 4 개 이하의 치환기는 또한 모노-, 바이- 또는 폴리시클릭 양이온이 형성되는 방식으로 쌍으로 결합될 수 있다.

일반성을 제한하지 않으면서, 상기 양이온의 예가 하기 지시되며, 이때 $Y = 0$ 또는 S 이다:



[식 중 치환기 R^3 , R^5 및 R^6 을 살기 지시된 의미 또는 틀히 바람직한 의미를 가질 수 있음].

목적한다면, 상기 지시된 양이온의 카르보사이클 또는 헤테로사이클은 또한 직쇄 또는 분지형 C_1- 내지 C_6 -알킬, 직쇄 또는 분지형 C_1- 내지 C_6 -알케닐, $-CN$, $-NO_2$, F , Cl , Br , I , OH , 직쇄 또는 분지형 C_1-C_6 -알콕시, $-N(R')_2$, $-SR'$, $-S(O)R'$, $-SO_2R'$, $-COOH$, $-C(O)OR'$, $-C(O)R'$, $-C(O)N(R')_2$, $-SO_2N(R')_2$, $-C(O)X$, $-SO_2X$, $-SO_3H$, 치환 또는 미치환된 페닐, 또는 미치환 또는 치환된 헤테로사이클에 의해 치환될 수 있으며, 이때 X 및 R' 는 상기 지시된 의미를 갖는다.

치환기 R^3 내지 R^{13} 은 각각 서로 독립적으로 바람직하게는 1 내지 16 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기이다. 식 (5) 내지 (7) 의 화합물의 치환기 R^3 및 R^4 , R^6 및 R^7 , R^8 및 R^9 , R^{10} 및 R^{11} , 및 R^{12} 및 R^{13} 은 동일 또는 상이할 수 있다. R^3 내지 R^{13} 은 특히 바람직하게는 각각 서로 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, tert-부틸, sec-부틸, 페닐, 헥실 또는 시클로헥실, 매우 특히 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸 또는 헥실이다.

본 발명에 따라, 식 (8)의 화합물의 적합한 치환기 R^1 , 내지 R^4 ,는 각각 서로 독립적으로 바람직하게는

H,

임의로는 플루오르화 또는 과플루오르화될 수 있는 1~20 개의 C 원자를 갖는 적쇄 또는 분지형 알킬,

임의로는 플루오르화될 수 있는 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐,

임의로는 플루오르화될 수 있는 2 내지 20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알카닐, 또는

2 내지 8 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알콕시알킬이며,

단 R^1 및 R^4 는 동시에 과플루오르화되지 않는다.

치환기 R^1 및 R^4 는 각각 서로 독립적으로 특히 바람직하게는 임의로는 플루오르화 또는 과플루오르화될 수 있는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 적쇄 또는 분지형 알킬, 또는 2 내지 8 개의 C 원자를 갖는 적쇄 또는 분지형 알콕시알킬이며, 단 R^1 및 R^4 는 동시에 과플루오르화되지 않는다.

치환기 R^1 및 R^4 는 각각 서로 독립적으로 특히 바람직하게는 메틸, 에틸, 알릴, 이소-프로필, 프로필, n -부틸, sec-부틸, tert-부틸, n -페닐, n -헥실, n -옥틸, n -데실, 시클로헥실, 메톡시에틸, 메톡시메틸, 에톡시-

에틸 또는 에톡시메틸이다. 이들은 매우 특히 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸 또는 메톡시에틸이다. 피롤리디늄, 피페리디늄 또는 인돌리늄 화합물에서, 2 개의 치환기 R^1' 및 R^4' 는 바람직하게는 상이하다.

[0164] 본 발명에 따라, 식 (8) 의 화합물의 적합한 치환기 R^2' 및 R^3' 는 특히 바람직하게는 하기이다: H, 직쇄 또는 분지형 C_{1-} 내지 C_{20-} , 특히 C_{1-} 내지 C_{12-} 알킬기.

[0165] 치환기 R^2' 또는 R^3' 는 각 경우에 서로 독립적으로 특히 H, 메틸, 에틸, 이소-프로필, 프로필, n-부틸, sec-부틸 또는 tert-부틸이다. R^2' 는 특히 바람직하게는 H, 메틸, 에틸, 이소-프로필, 프로필, n-부틸 또는 sec-부틸이다. R^3' 는 특히 바람직하게는 H이다. R^2' 및 R^3' 는 매우 특히 바람직하게는 H이다.

[0166] 1-20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20 개의 C 원자를 갖는 알킬기, 예를 들어 메틸, 에틸, 이소-프로필, n-프로필, 이소-부틸, n-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 1-, 2- 또는 3-메틸부틸, 1,1-, 1,2- 또는 2,2-디메틸프로필, 1-에틸프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 에틸헥실, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, n-트리데실, n-테트라데실, n-펜타데실, n-헥사데실, n-헵타데실, n-옥타데실, n-노나데실 또는 에이코실을 나타내며, 이는 임의로는 플루오르화 또는 과플루오르화될 수 있다. 용어 "과플루오르화"는 제시된 알킬기에서 모든 H 원자가 F 원자에 의해 치환된 것을 의미한다. 용어 "플루오르화"는 제시된 알킬기의 하나 이상의 H 원자가 F 원자에 의해 치환된 것을 의미한다.

[0167] 복수의 이중 결합이 또한 존재할 수 있는 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐은, 예를 들어 알릴, 2- 또는 3-부테닐, 이소-부테닐, sec-부테닐, 나아가 4-펜테닐, 이소-펜테닐, 헥세닐, 헵테닐, 옥테닐, $-C_9H_{17}$, $-C_{10}H_{19}$ 내지 $-C_{20}H_{39}$, 바람직하게는 알릴, 2- 또는 3-부테닐, 이소-부테닐, sec-부테닐, 나아가 바람직하게는 4-펜테닐, 이소펜테닐 또는 헥세닐이며, 이는 임의로는 부분 플루오르화될 수 있다.

[0168] 복수의 삼중 결합이 또한 존재할 수 있는 2 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알키닐은, 예를 들어 에티닐, 1- 또는 2-프로피닐, 2- 또는 3-부티닐, 나아가 4-펜티닐, 3-펜티닐, 헥시닐, 헵티닐, 옥티닐, $-C_9H_{15}$, $-C_{10}H_{17}$ 내지 $-C_{20}H_{37}$, 바람직하게는 에티닐, 1- 또는 2-프로피닐, 2- 또는 3-부티닐, 4-펜티닐, 3-펜티닐 또는 헥시닐이며, 이는 임의로는 부분 플루오르화될 수 있다.

[0169] 2 내지 12 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알콕시알킬은, 예를 들어 메톡시메틸, 1-메톡시에틸, 1-메톡시프로필, 1-메톡시-2-메틸-에틸, 2-메톡시-프로필, 2-메톡시-2-메틸-프로필, 1-메톡시부틸, 1-메톡시-2,2-디메틸-에틸, 1-메톡시-펜틸, 1-메톡시헥실, 1-메톡시-헵틸, 에톡시메틸, 1-에톡시에틸, 1-에톡시프로필, 1-에톡시-2-메틸-에틸, 1-에톡시부틸, 1-에톡시-2,2-디메틸-에틸, 1-에톡시-2-펜틸, 1-에톡시헥실, 1-에톡시-헵틸, 프로포시메틸, 1-프로포시에틸, 1-프로포시프로필, 1-프로포시-2-메틸-에틸, 1-프로포시부틸, 1-프로포시-2,2-디메틸-에틸, 1-프로포시펜틸, 부톡시메틸, 1-부톡시프로필 또는 1-부톡시부틸이다. 특히 바람직한 것은 메톡시메틸, 1-메톡시에틸, 2-메톡시-프로필, 1-메톡시프로필, 2-메톡시-2-메틸-프로필 또는 1-메톡시부틸이다. 명수법은 알킬 사슬에서의 마지막 탄소로부터 개시된다.

[0170] 6 내지 30 개의 C 원자를 갖는 아릴은 6 내지 30 개의 C 원자를 갖는 아릴기를 나타내고, R^{1*} , OR' , $N(R')_2$, CN , NO_2 또는 할로겐에 의해 1 회 이상 임의 치환되는, 방향족 비국소 전자를 갖는 방향족 기이다. 6 내지 30 개의 C 원자, 바람직하게는 6 내지 24 개의 C 원자를 갖는 아릴기는, 예를 들어 1-, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 6-페닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 6-, 7- 또는 8-나프틸, 1-, 2-, 3-, 4-, 6-, 7- 또는 8-페난트레닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-안트라세닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11- 또는 12-테트라세닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13- 또는 15-펜타세닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11- 또는 12-크리세닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-페닐레닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11- 또는 12-벤조[a]페닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-아줄레닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-플루오르안테닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11- 또는 12-페릴레닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-인데닐 또는 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 9-플루오레닐이며, 이는 바람직하게는 미치환되

거나, 또는 R^{1*} , OR' , $N(R')_2$, CN 또는 할로겐에 의해 치환된다. 바람직하게는, 아릴은 1-, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 6-페닐 및 1-, 2-, 3-, 4-, 6-, 7- 또는 8-나프틸을 나타내며, 이는 미치환되거나, 또는 R^{1*} , OR' , $N(R')_2$, CN 또는 할로겐에 의해 치환된다. R^{1*} 및 R' 는 상기 기재된 바와 같은 의미를 갖는다.

[0171] 아릴- C_1-C_6 -알킬은, 예를 들어 벤질, 페닐에틸, 페닐프로필, 페닐부틸, 페닐펜틸 또는 페닐헥실을 나타내며, 이 때 페닐 고리 및 또한 알킬렌 사슬 둘 모두는 상기 기재된 바와 같이 할로겐, 특히 -F 및/또는 -Cl에 의해 부분 또는 완전 치환되거나, 또는 -OH, -OR', -N(R')₂, -CN, -C(O)OH, -C(O)N(R')₂, -SO₂N(R')₂, -C(O)X, -C(O)OR', -C(O)R', -SO₂OH, -SO₂X, -SR', -S(O)R', -SO₂R', -NO₂에 의해 부분 치환될 수 있고, R' 및 X는 상기 기재된 바와 같은 의미를 갖는다.

[0172] 따라서, 3-7 개의 C 원자를 갖는 미치환된 포화, 또는 부분 또는 완전 불포화 시클로알킬기는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로펜테닐, 시클로펜타-1,3-디에닐, 시클로헥세닐, 시클로헥사-1,3-디에닐, 시클로헥사-1,4-디에닐, 페닐, 시클로헵테닐, 시클로헵타-1,3-디에닐, 시클로헵타-1,4-디에닐 또는 시클로헵타-1,5-디에닐이며, 이들 각각은 직쇄 또는 분지형 C_1 -내지 C_6 -알킬기에 의해 치환될 수 있고, 시클로알킬기, 또는 직쇄 또는 분지형 C_1 -내지 C_6 -알킬기에 의해 치환되는 시클로알킬기는 결국 또한 할로겐 원자, 예컨대 F, Cl, Br 또는 I, 특히 F 또는 Cl, 또는 -OH, -OR', -N(R')₂, -CN, -C(O)OH, -C(O)N(R')₂, -SO₂N(R')₂, -C(O)X, -C(O)OR', -C(O)R', -SO₂OH, -SO₂X, -SR', -S(O)R', -SO₂R', -NO₂에 의해 치환될 수 있고, R' 및 X는 상기 기재된 바와 같은 의미를 갖는다.

[0173] 치환기 R, R^2 내지 R^{13} 또는 R^1 내지 R^4 에서, α -위치에서 헤테로원자에 결합되지 않은 1 또는 2 개의 비인접 탄소 원자는 또한 -O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₂O-, -C(O)-, -C(O)O-, -N⁺R'₂-, -P(O)R'0-, -C(O)NR'-, -SO₂NR'-, -OP(O)R'0-, -P(O)(NR')₂NR'-, -PR'₂=N- 또는 -P(O)R'- 군으로부터 선택되는 원자 및/또는 원자 군에 의해 대체될 수 있으며, 이때 R'는 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 과플루오르화 C_1 -내지 C_{18} -알킬, 포화 C_3 -내지 C_7 -시클로알킬, 미치환 또는 치환된 페닐이다.

[0174] 일반성을 제한하지 않으면서, 상기 방식으로 개질된 치환기 R, R^2 내지 R^{13} 및 R^1 내지 R^4 의 예는 하기이다:

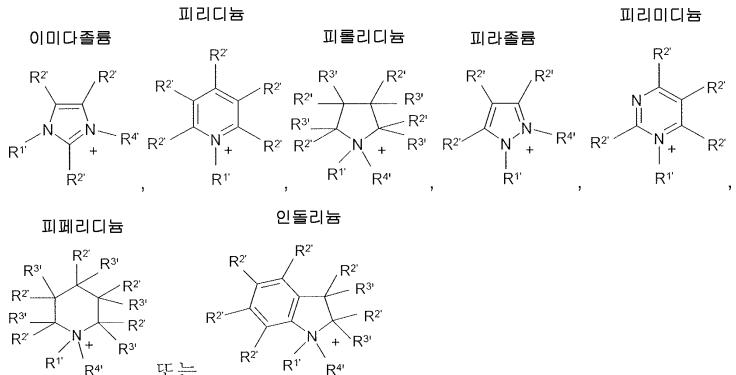
[0175] -OCH₃, -OCH(CH₃)₂, -CH₂OCH₃, -CH₂-CH₂-O-CH₃, -C₂H₄OCH(CH₃)₂, -C₂H₄SC₂H₅, -C₂H₄SCH(CH₃)₂, -S(O)CH₃, -SO₂CH₃, -SO₂C₆H₅, -SO₂C₃H₇, -SO₂CH(CH₃)₂, -SO₂CH₂CF₃, -CH₂SO₂CH₃, -O-C₄H₈-O-C₄H₉, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇, -C₄F₉, -C(CF₃)₃, -CF₂SO₂CF₃, -C₂F₄N(C₂F₅)C₂F₅, -CHF₂, -CH₂CF₃, -C₂F₂H₃, -C₃FH₆, -CH₂C₃F₇, -C(CFH₂)₃, -CH₂C(O)OH, -CH₂C₆H₅, -C(O)C₆H₅ 또는 P(O)(C₂H₅)₂.

[0176] R' 또는 R^{1*} 에서, C_3 -내지 C_7 -시클로알킬은, 예를 들어 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 또는 시클로헵틸이다.

[0177] R' 또는 R^{1*} 에서, 치환된 페닐은 직쇄 또는 분지형 C_1 -내지 C_6 -알킬, 직쇄 또는 분지형 C_1 -내지 C_6 -알케닐, -CN, -NO₂, F, Cl, Br, I, -OH, 직쇄 또는 분지형- C_1-C_6 -알콕시, $N(R'')2, -COOH, -C(O)OR'', -C(O)R'', -SO₂X'', -SR'', -S(O)R'', -SO₂R'', $SO_2N(R'')2 또는 SO_3H 에 의해 치환된 페닐을 나타내며, 이때 X'는 F, Cl 또는 Br을 나타내고, R''는 R'에 대해 정의된 바와 같이 비플루오르화, 부분 플루오르화 또는 과플루오르화 직쇄 또는 분지형 C_1 -내지 C_6 -알킬 또는 C_3 -내지 C_7 -시클로알킬, 예를 들어 o-, m- 또는 p-메틸페닐, o-, m- 또는 p-에틸페닐, o-, m- 또는 p-프로필페닐, o-, m- 또는 p-이소프로필페닐, o-, m- 또는 p-tert-부틸페닐, o-, m- 또는 p-니트로페닐, o-, m- 또는 p-히드록시페닐, o-, m- 또는 p-메톡시페닐, o-, m- 또는 p-에톡시페닐, o-, m- 또는 p-(트리플루오로메틸)페닐, o-, m-, p-(트리플루오로메톡시)페닐, o-, m-, p-(트리플루오로메틸술포닐)페닐, o-, m- 또는 p-플루오로페닐, o-, m- 또는 p-클로로페닐, o-, m- 또는 p-브로모페닐, o-, m- 또는 p-요오도페닐, 더욱 바람직하게는 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- 또는 3,5-디메틸페닐, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- 또는 3,5-디히드록시페닐, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- 또는 3,5-디플루오로페닐, 2,3-, 2,4-,$$

2,5-, 2,6-, 3,4- 또는 3,5-디클로로페닐, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- 또는 3,5-디브로모페닐, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- 또는 3,5-디메톡시페닐, 5-플루오로-2-메틸페닐, 3,4,5-트리메톡시페닐 또는 2,4,5-트리메틸페닐을 나타낸다.

[0178] HetN^{z+} 는 바람직하게는 하기이다:



[0179]

[식 중, 치환기 R^1 내지 R^4 는 각각 서로 독립적으로 상기 기재된 의미를 가짐].

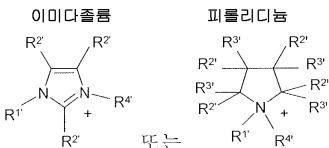
[0181] HetN^{z+} 는 특히 바람직하게는 하기이다:



[0182]

[식 중, 치환기 R^1 내지 R^4 는 각각 서로 독립적으로 상기 기재된 의미를 가짐].

[0184] HetN^{z+} 는 매우 특히 바람직하게는 하기이다:



[0185]

[식 중, 치환기 R^1 내지 R^4 는 각각 서로 독립적으로 상기 기재된 의미를 가짐]. 이미다졸륨 또는 피롤리디늄 양이온 내에서 R^1 내지 R^4 의 바람직한 의미는 하기 용어로 정의된다:

[0187]

바람직한 1,1-디알킬피롤리디늄 양이온은, 예를 들어 1,1-디메틸피롤리디늄, 1-메틸-1-에틸피롤리디늄, 1-메틸-1-프로필피롤리디늄, 1-메틸-1-부틸피롤리디늄, 1-메틸-1-펜틸피롤리디늄, 1-메틸-1-헥실피롤리디늄, 1-메틸-1-헵틸피롤리디늄, 1-메틸-1-옥틸피롤리디늄, 1-메틸-1-노닐피롤리디늄, 1-메틸-1-데실피롤리디늄, 1,1-디에틸피롤리디늄, 1-에틸-1-프로필피롤리디늄, 1-에틸-1-부틸피롤리디늄, 1-에틸-1-펜틸피롤리디늄, 1-에틸-1-헥실피롤리디늄, 1-에틸-1-헵틸피롤리디늄, 1-에틸-1-옥틸피롤리디늄, 1-에틸-1-노닐피롤리디늄, 1-에틸-1-데실피롤리디늄, 1,1-디프로필피롤리디늄, 1-프로필-1-메틸피롤리디늄, 1-프로필-1-부틸피롤리디늄, 1-프로필-1-펜틸피롤리디늄, 1-프로필-1-헥실피롤리디늄, 1-프로필-1-헵틸피롤리디늄, 1-프로필-1-옥틸피롤리디늄, 1-프로필-1-노닐피롤리디늄, 1-프로필-1-데실피롤리디늄, 1,1-디부틸피롤리디늄, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄, 1-부틸-1-펜틸피롤리디늄, 1-부틸-1-헥실피롤리디늄, 1-부틸-1-헵틸피롤리디늄, 1-부틸-1-옥틸피롤리디늄, 1-부틸-1-노닐피롤리디늄, 1-부틸-1-데실피롤리디늄, 1-펜틸-1-헥실피롤리디늄, 1-펜틸-1-헵틸피롤리디늄, 1-펜틸-1-옥틸피롤리디늄, 1-펜틸-1-노닐피롤리디늄, 1-펜틸-1-데실피롤리디늄, 1,1-디헥실피롤리디늄, 1-헥실-1-헵틸피롤리디늄, 1-헥실-1-옥틸피롤리디늄, 1-헥실-1-노닐피롤리디늄, 1-헥실-1-데실피롤리디늄, 1,1-디헥실피롤리디늄, 1-헥실-1-헵틸피롤리디늄, 1-헥실-1-옥틸피롤리디늄, 1-헥실-1-노닐피롤리디늄,

1-헥실-1-데실피롤리디늄, 1,1-디헵틸피롤리디늄, 1-헵틸-1-옥틸피롤리디늄, 1-헵틸-1-데실피롤리디늄, 1,1-디옥틸피롤리디늄, 1-옥틸-1-노닐피롤리디늄, 1-옥틸-1-데실피롤리디늄, 1,1-디노닐피롤리디늄, 1-노닐-1-데실피롤리디늄 또는 1,1-디데실피롤리디늄이다. 매우 특허 바람직한 것은 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 또는 1-프로필-1-메틸피롤리디늄이다.

[0188] 바람직한 1-알킬-1-알콕시알킬피롤리디늄 양이온은, 예를 들어 1-메톡시메틸-1-메틸-피롤리디늄, 1-(2-메톡시에틸)-1-메틸피롤리디늄, 1-(2-메톡시에틸)-1-에틸피롤리디늄, 1-(2-메톡시에틸)-1-프로필피롤리디늄, 1-(2-메톡시에틸)-1-부틸피롤리디늄, 1-(2-에톡시에틸)-1-메틸피롤리디늄, 1-에톡시메틸-1-메틸피롤리디늄, 1-에톡시메틸-1-에틸-피롤리디늄이다. 매우 특허 바람직한 것은 1-(2-메톡시에틸)-1-메틸피롤리디늄이다.

[0189] 바람직한 1,3-디알킬이미다졸륨 양이온은, 예를 들어 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 1-메틸-3-프로필이미다졸륨, 1,2,3-트리메틸이미다졸륨, 1-에틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-프로필-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨, 1-메틸-3-펜틸이미다졸륨, 1-에틸-3-프로필이미다졸륨, 1-부틸-3-에틸이미다졸륨, 1-에틸-3-펜틸이미다졸륨, 1-부틸-3-프로필이미다졸륨, 1,3-디메틸이미다졸륨, 1,3-디에틸이미다졸륨, 1,3-디프로필이미다졸륨, 1,3-디부틸이미다졸륨, 1,3-디펜틸이미다졸륨, 1,3-디헥실이미다졸륨, 1,3-디헵틸이미다졸륨, 1,3-디옥틸이미다졸륨, 1,3-디노닐이미다졸륨, 1,3-디데실이미다졸륨, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨, 1-헵틸-3-메틸이미다졸륨, 1-메틸-3-옥틸이미다졸륨, 1-메틸-3-노닐이미다졸륨, 1-데실-3-메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-헥실이미다졸륨, 1-에틸-3-헵틸이미다졸륨, 1-에틸-3-옥틸이미다졸륨, 1-에틸-3-노닐이미다졸륨 또는 1-데실-3-에틸이미다졸륨이다. 특히 바람직한 양이온은 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 또는 1-메틸-3-프로필이미다졸륨이다.

[0190] 바람직한 1-알콕시알킬-3-알킬이미다졸륨 양이온은, 예를 들어 1-메톡시메틸-3-메틸이미다졸륨, 1-메톡시메틸-3-에틸이미다졸륨, 1-메톡시메틸-3-부틸이미다졸륨, 1-(2-메톡시에틸)-3-메틸이미다졸륨, 1-(2-메톡시에틸)-3-에틸이미다졸륨, 1-(2-메톡시에틸)-3-프로필이미다졸륨, 1-(2-메톡시에틸)-3-부틸이미다졸륨, 1-(2-에톡시에틸)-3-메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸-3-메틸이미다졸륨이다.

[0191] 바람직한 1-알케닐-3-알킬이미다졸륨 양이온은, 예를 들어 1-알릴-3-메틸-이미다졸륨 또는 1-알릴-2,3-디메틸이미다졸륨이다.

[0192] 본 발명에 따른 식 I 의 화합물 또는 식 IA 내지 IE 의 화합물의 유기 양이온은 바람직하게는 식 (2), (3) 및 (4) 의 술포늄, 암모늄, 포스포늄 양이온, 또는 식 (8) 의 헤테로시클릭 양이온, 특히 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 식 (2) 의 술포늄 양이온 또는 식 (8) 의 헤테로시클릭 양이온이다.

[0193] 전해질 성분으로서의 적용을 위한, 본 발명에 따른 식 I 의 화합물의 유기 양이온은 매우 특허 바람직하게는 식 (8) 의 헤테로시클릭 양이온이며, 이때 HetN^{z+} 는 상기 정의된 바와 같고, 치환기 R^1 내지 R^4 는 각각 서로 독립적으로 상기 정의된 의미를 갖는다. 식 I 의 화합물의 유기 양이온은 매우 특허 바람직하게는 이미다졸륨이며, 이때 치환기 R^1 내지 R^4 는 각각 서로 독립적으로 상기 기재된 의미를 가지거나, 또는 상기 기재된 바와 같은 1,3-디알킬이미다졸륨, 1-알케닐-3-알킬이미다졸륨 또는 1-알콕시알킬-3-알킬이미다졸륨의 특히 바람직한 의미 중 하나를 갖는다.

[0194] 식 I 의 특히 적합한 유기 양이온은 상기 적용을 위해 1-부틸-1-메틸피롤리디늄, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 1-에틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-(2-메톡시에틸)-3-메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨, 트리부틸-메틸암모늄, 테트라-n-부틸암모늄, 트리부틸-메틸포스포늄, 테트라-페닐포스포늄, 디에틸-메틸술포늄, S-에틸-N,N',N'-테트라메틸이소티오우로늄, 1-알릴-3-메틸이미다졸륨, 1-알릴-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-시아노메틸-3-메틸이미다졸륨, 1-메틸-3-프로피닐이미다졸륨, 1,1-디메틸피롤리디늄 또는 트리메틸술포늄이다.

[0195] 본 발명에 따른 화합물에서, 예를 들어 C, H, N, O, Cl, F 와 같은 치환기가 상응하는 동위원소에 의해 대체될 수 있는 것은 당업자에게는 말할 것도 없다.

[0196] $[\text{Kt}]^{z+}$ 가 Li^+ 인 식 I 의 화합물은 바람직하게는 1 차 배터리, 2 차 배터리, 커匮시터, 슈퍼커匮시터 또는 전기 화학 전지에서 전도성 염으로서, 임의로는 또한 추가의 전도성 염 및/또는 첨가제와의 조합으로 중합체 전해질 또는 상-전이 매질의 구성성분으로서 사용될 수 있다.

[0197] $[\text{Kt}]^{z+}$ 가 Na^+ 또는 K^+ 인 식 I 또는 식 IA 내지 IE 의 화합물은 바람직하게는 식 I 또는 식 IA 내지 IE 의 화합

물을 위한 출발 물질로서 사용될 수 있으며, 이때 $[Kt]^{z^+}$ 는 유기 양이온 또는 나트륨 또는 칼륨 이외의 또 다른 무기 양이온이다.

[0198] $[Kt]^{z^+}$ 가 상기 기재된 바와 같은, 또는 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 식 (2), (5), (6), (9), 트리틸륨, 퍼틸륨, 1-벤조페릴륨 또는 2-벤조페릴륨에 상응하는 식 I 의 화합물은 바람직하게는 양이온성 중합 개시제, 광중합 개시제 또는 광산 발생제로서 사용된다.

[0199] 상기 기술적 적용에 사용되는 특히 바람직한 유기 양이온은 트리아릴술포늄- 또는 디아릴요오도늄 양이온에 상응하며, 이때 아릴은 식 (9) 의 양이온에 대해 상기 기재된 바와 같이 정의된다.

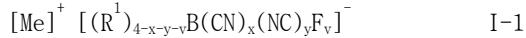
[0200] 양이온성 중합 개시제, 광중합 개시제 또는 광산 발생제로서 상기 기술적 적용에 사용되는 매우 특히 바람직한 유기 양이온은 트리페닐술포늄, 트리톨릴술포늄, p-(tert-부틸)페닐-디페닐술포늄, p-메톡시페닐-디페닐술포늄, p-C₆H₁₃S-페닐-디페닐술포늄, m- 또는 (p-C₆H₅S-페닐)-디페닐술포늄, 트리[4-(4-아세틸-페닐술파닐)페닐]술포늄, 트리(4-tert.-부틸페닐)술포늄, 디페닐요오도늄, 디톨릴요오도늄, 페닐톨릴요오도늄, 디(p-tert-부틸페닐)요오도늄, m- 또는 (p-C₆H₅S-페닐)-페닐요오도늄 또는 톨릴-(4-sec.-부틸페닐)요오도늄이다.

[0201] 추가로, 본 발명은 하기 식 II 의 화합물



[0203] [식 중, $[Me]^+$ 는 알칼리 금속 양이온을 나타내고, R^1 은 기재된 바와 같은, 또는 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 의미를 가짐]

[0204] 과 트리알킬실릴시아니드 (이때, 알킬기는 각각 서로 독립적으로 1 내지 8 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬임) 와의 반응을 포함하는, 하기 식 I-1 의 화합물



[0206] [식 중, $[Me]^+$ 는 알칼리 금속 양이온을 나타내고, R^1 , x, y 및 v 는 기재된 바와 같은, 또는 바람직하게는 기재된 바와 같은 의미를 가짐] 을 나타내는, $[Kt]^{z^+}$ 가 알칼리 금속 양이온이고 z 가 1 을 나타내고 x+y+v 의 합계가 3 을 나타내는 상기 기재된 바와 같은 식 I 의 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

[0207] 식 II 의 화합물은 대부분의 경우에 시판되거나, 또는 공지된 방법에 의해 합성될 수 있다.

[0208] 알킬기가 독립적으로 1 내지 8 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기를 나타내는 트리알킬실릴시아니드는 일부 경우에 시판되거나, 또는 공지된 방법에 의해 합성될 수 있다. 예를 들어, 알칼리금속요오다이드 및 임의로는 원소 요오드의 존재 하에 알칼리금속시아니드와 트리알킬실릴클로라이드와의 반응에 의해 트리알킬실릴시아니드를 발생시킬 수 있다 (M.T. Reetz, I. Chatziosifidis, Synthesis, 1982, p. 330; J.K. Rasmussen, S. M. Heilmann and L.R. Krepinski, The Chemistry of Cyanotrimethylsilane in G.L. Larson (Ed.) "Advances in Silicon Chemistry", Vol. 1, p. 65-187, JAI Press Inc., 1991; WO 2008/102661 A1).

[0209] 나트륨 시아니드 및 나트륨 요오다이드 또는 칼륨 시아니드 또는 칼륨요오다이드의 사용이 특히 바람직하다. 바람직하게는, 알칼리금속요오다이드는 1 mol/l 알칼리시아니드 및 트리알킬실릴클로라이드에 관련해 0.1 mol/l 로 사용될 것이다. 반응을 건조 분위기, 예를 들어 건조 공기, 질소 또는 아르곤 하에 수행해야 한다.

[0210] 트리알킬실릴시아니드의 알킬기는 동일 또는 상이할 수 있다. 바람직하게는, 이들은 동일하다. 트리알킬실릴시아니드의 예는, 예컨대 트리메틸실릴시아니드, 트리에틸실릴시아니드, 디메틸에틸실릴시아니드, 트리이소프로필실릴시아니드, 트리프로필실릴시아니드 또는 트리부틸실릴시아니드이다. 특히 바람직한 것은 트리메틸실릴시아니드의 사용이다.

[0211] 상기 공정은 공기, 바람직하게는 건조 분위기, 예를 들어 건조 공기, 질소 또는 아르곤 하에 수행될 수 있다.

[0212] 트리알킬실릴클로라이드는 기타 기재된 시약에 대해 0.1 mol% 내지 50 mol% 의 과량으로 상기 기재된 공정에서 첨가제로서 사용될 수 있다. 트리알킬실릴시아니드가 제자리 생성되는 경우에 촉매량 (0.1 mol% 내지 50 mol%) 또는 과량의 트리알킬실릴클로라이드의 첨가는 상기 기재된 바와 같은 식 II 의 화합물과 트리알킬실릴시

아니드와의 반응을 촉진한다. 이론에 구속되지 않으면서, 트리알킬실릴클로라이드가 촉매로서 상기 반응에 작용하는 것으로 여겨진다.

[0213] $[Kt]^{z^+}$ 가 알칼리 금속 양이온인 상기 기재된 바와 같은 식 IA 의 화합물의 합성을 위한 반응을 상기 기재된 2 당량 이상의 트리알킬실릴시아니드를 사용해 용매 유무 하에 수행한다.

[0214] 바람직한 유기 용매는 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 벤조니트릴, 모노글림, 디글림, 테트라히드로푸란 또는 디옥산, 바람직하게는 아세토니트릴이다.

[0215] 용매 부재(不在) 하에 $[Kt]^{z^+}$ 가 알칼리 금속 양이온인 상기 기재된 바와 같은 식 IA 의 화합물의 합성을 위한 반응을 30 °C 내지 70 °C 의 온도, 바람직하게는 50 °C 에서 수행하고, 반응 시간은 수 분 내지 수 시간 범위, 바람직하게는 30 분이다. 반응이 유기 용매에서 수행되는 경우, 반응 온도는 70 °C 내지 120 °C, 바람직하게는 100 °C 이고, 반응 시간은 수 시간 범위, 바람직하게는 4 시간이다. 상기 반응을 에톡시트리메틸실란의 존재 하에 수행할 수 있지만, 반응 온도는 상기 경우에 실온이고, 반응 시간은 수 시간 범위, 바람직하게는 12 시간이다. 반응 시간은 상기 기재된 바와 같은 첨가제로서의 촉매량의 트리알킬실릴클로라이드의 첨가로 감소될 수 있다.

[0216] $[Kt]^{z^+}$ 가 알칼리 금속 양이온인 상기 기재된 바와 같은 식 IB 또는 IC 의 화합물의 합성을 위한 반응을 상기 기재된 3 당량 이상의 트리알킬실릴시아니드를 사용해 용매 유무 하에 수행한다.

[0217] 상기 유형의 반응에서, 반응을 바람직하게는 용매 없이 수행한다.

[0218] 용매 부재 하에 $[Kt]^{z^+}$ 가 알칼리 금속 양이온인 상기 기재된 바와 같은 식 IB 의 화합물의 합성을 위한 반응을 70 °C 내지 120 °C 의 온도, 바람직하게는 110 °C 에서 수행하고, 반응 시간은 수 일, 바람직하게는 3 일이며, 그 후에 수성 H_2O_2 (5-30 중량%) 로의 산화 정제를 수행한다.

[0219] 추가로, $[Kt]^{z^+}$ 가 알칼리 금속 양이온인 상기 기재된 바와 같은 식 IC 의 화합물을 70 °C 내지 120 °C 의 온도에서의 가열을 통해 이성질체화하여 출발 물질과 동일한 알칼리 금속 양이온을 갖는 상응하는 식 IB 의 화합물을 수득할 수 있다. 반응 조건, 특히 반응 온도 및 반응 시간은 치환기 R^1 의 종류에 따라 크게 달라진다. 약간의 변형은 제조 화학의 당업자의 일반 지식에 속한다.

[0220] 용매 부재 하에 $[Kt]^{z^+}$ 가 알칼리 금속 양이온인 상기 기재된 바와 같은 식 IC 의 화합물의 합성을 위한 반응을 30 °C 내지 100 °C 의 온도, 바람직하게는 50 °C 내지 80 °C 에서 수행하고, 반응 시간은 수 일 범위, 바람직하게는 3 일이다.

[0221] 추가로, 본 발명은 하기 식 III 의 화합물



[0223] [식 중, $[Kt]^{z^+}$ 는 유기 양이온을 나타내고, R^1 은 상기 기재된 바와 같은 의미를 가짐] 과 트리알킬실릴시아니드 (이때, 알킬기는 각각 서로 독립적으로 1 내지 8 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬임) 와의 반응을 포함하는, $[Kt]^{z^+}$ 가 유기 양이온이고 $x+y+v$ 의 합계가 3 을 나타내는 상기 기재된 바와 같은 식 I 의 화합물의 제조 방법에 관한 것이다. 반응 시간은 상기 기재된 바와 같은 첨가제로서의 촉매량의 트리알킬실릴클로라이드의 첨가로 감소될 수 있다.

[0224] 상기 기재된 바와 같은 식 III 의 화합물의 상기 기재된 반응을 통해 $[Kt]^{z^+}$ 가 유기 양이온인 식 ID 의 화합물의 합성을 위한 반응을 상기 기재된 바와 같은 1 당량의 트리알킬실릴시아니드를 사용해 용매 하에 수행한다. 상기 반응을 수 일, 바람직하게는 3 일의 반응 시간 내에 실온에서 수행한다. 반응 시간은 상기 기재된 바와 같은 첨가제로서의 촉매량의 트리알킬실릴클로라이드의 첨가로 감소될 수 있다.

[0225] 상기 기재된 바와 같은 식 III 의 화합물의 상기 기재된 반응을 통해 $[Kt]^{z^+}$ 가 유기 양이온인 식 IC 의 화합물의 합성을 위한 반응을 상기 기재된 바와 같은 3 당량의 트리알킬실릴시아니드를 사용해 용매 하에 수행한다. 상기 반응을 실온에서 수행하고, 수 일, 바람직하게는 3 일의 반응 시간 내에 90 °C 이하로 가열시킨다.

반응 시간은 상기 기재된 바와 같은 첨가제로서의 촉매량의 트리알킬실릴클로라이드의 첨가로 감소될 수 있다.

[0226] 추가로, 본 발명은 알칼리 금속 플루오라이드의 존재 하에 하기 식 IV 의 화합물



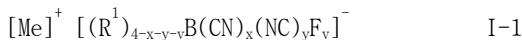
[0228] [식 중, R¹ 은 상기 기재된 바와 같은 의미를 가짐] 과 트리알킬실릴시아니드 (이때, 트리알킬실릴시아니드 내의 알킬기는 각각 서로 독립적으로 1 내지 8 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬임) 와의 반응을 포함하는, [Kt]^{z⁺} 가 알칼리 금속 양이온이고 z 가 1 을 나타내고 x+y+v 의 합계가 2 를 나타내는 상기 기재된 바와 같은 식 I 의 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

[0229] 상기 공정은 특히 식 IE 의 화합물의 합성을 기재한다.

[0230] 알칼리 금속 플루오라이드의 존재 하에 시판용 식 IV 의 화합물을 2 당량 이상의 트리알킬실릴시아니드와 반응 시킨 후, 수성 H₂O₂ (5-30 중량%) 로 산화 정제시킨다. 상기 반응을 유기 용매, 바람직하게는 아세토니트릴 중에 수행하고, 반응 온도는 실온이고, 반응 시간은 수 시간, 바람직하게는 12 시간이다.

[0231] 추가로, 본 발명은 하기를 특징으로 하는, 염-교환 반응으로, [Kt]^{z⁺} 가 출발 물질에서 사용되는 알칼리 금속 양 이온 이외의 또 다른 양이온인 상기 기재된 바와 같은 식 I 의 화합물의 제조 방법에 관한 것이다:

[0232] 하기 식 I-1 의 알칼리 금속 염



[0234] [식 중, [Me]⁺ 는 알칼리 금속 양이온이고, R¹, x, y, v 및 x+y+v 의 합계는 기재된 바와 같은, 또는 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 의미를 가짐] 을 하기 식 V 의 화합물



[0236] [식 중,

[0237] Kt 는 식 I-1 의 화합물의 알칼리 금속 양이온 이외의 무기 양이온 또는 유기 양이온의 의미를 갖고,

[0238] A 는 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻, [HF₂]⁻, [CN]⁻, [SCN]⁻, [R₁COO]⁻, [R₁OC(O)O]⁻, [R₁SO₃]⁻, [R₂COO]⁻, [R₂SO₃]⁻, [R₁OSO₃]⁻, [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [HSO₄]¹⁻, [NO₃]⁻, [(R₂)₂P(O)O]⁻, [R₂P(O)O₂]²⁻, [(R₁O)₂P(O)O]⁻, [(R₁O)P(O)O₂]²⁻, [(R₁O)R₁P(O)O]⁻, 토실레이트, 말로네이트 (이는 1 내지 4 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기에 의해 치환될 수 있음), [HOCO₂]⁻ 또는 [CO₃]²⁻ 를 나타내며 (단지 출발 물질 이외의 기타 알칼리 금속 양이온을 갖는 식 I-1 의 기타 화합물의 합성을 위함),

[0239] 이때 R₁ 은 각각 서로 독립적으로 1 내지 12 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기이고,

[0240] R₂ 는 각각 서로 독립적으로 1 내지 12 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 과플루오르화 알킬기이고, 전기적 중성은 염 KtA 의 식에서 고려되어야 함]

[0241] 과 반응시킴.

[0242] R₂ 는 특히 바람직한 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸 또는 노나플루오로부틸, 매우 특히 바람직한 트리플루오로메틸 또는 펜타플루오로에틸이다.

[0243] R₁ 은 특히 바람직한 메틸, 에틸, n-부틸, n-헥실 또는 n-옥틸, 매우 특히 바람직한 메틸 또는 에틸이다.

[0244] 상기 기재된 바와 같은 식 I-1 의 화합물은 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 복분해 반응에 사용된다.

[0245] 치환된 말로네이트는, 예를 들어 메틸 말로네이트 또는 에틸 말로네이트이다.

[0246] 식 V 의 화합물은 대부분의 경우에 시판되거나, 또는 공지된 방법에 의해 합성될 수 있다. 식 V 의 화합물

의 공지된 제조 방법이, 예를 들어 [P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, Second Edition, WILEY-VCH, Weinheim, 2008]에 기재되어 있다.

[0247] 식 V의 음이온은 바람직하게는 OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , $[\text{HF}_2]^-$, $[\text{CN}]^-$, $[\text{SCN}]^-$, $[\text{CH}_3\text{OC(O)O}]^-$, $[\text{CH}_3\text{C(O)O}]^-$, $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{C(O)O}]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{HSO}_4]^-$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P(O)O}]^-$, $[\text{C}_2\text{F}_5\text{P(O)O}_2]^{2-}$, 토실레이트, 말로네이트 또는 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 및 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 이며, 단 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 및 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 는 식 I-1의 화합물의 알칼리 금속 양이온 이외의 또 다른 금속 양이온을 갖는 식 I의 화합물의 합성에 단지 사용되고, 특히 바람직하게는 OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{COO}]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P(O)O}]^-$ 또는 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 이다.

[0248] 식 V의 음이온은 매우 특히 바람직하게는 무기 양이온을 갖는 식 I의 화합물의 합성을 위해서는 OH^- , Cl^- , Br^- , $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ 이고, 식 V의 음이온은 매우 특히 바람직하게는 유기 양이온을 갖는 식 I의 화합물의 합성을 위해서는 OH^- , Cl^- , Br^- , $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ 또는 $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P(O)O}]^-$ 이거나, 또는 대안적으로 매우 특히 바람직하게는 유기 양이온을 갖는 식 I의 화합물의 합성을 위해서는 OH^- , Cl^- , Br^- , $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ 또는 $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P(O)O}]^-$ 이다.

[0249] $[\text{Kt}]^{z^+}$ 가 유기 양이온인 식 I의 화합물의 제조에 적합한 유기 염은 식 (1) 내지 (9)의 양이온 또는 그 바람직한 구현예 및 OH^- , Cl^- , Br^- , $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ 또는 $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P(O)O}]^-$ 음이온의 염을 의미하는, 상기 기재된 A로서 정의된 바와 같은 음이온 또는 그 바람직한 구현예와 함께 식 (1) 내지 (9) 또는 트리틸륨의 양이온 또는 그 바람직한 구현예를 갖는 염이다.

[0250] $[\text{Kt}]^{z^+}$ 가 H^+ 인 식 I의 화합물의 제조에 적합한 물질은 유기 용매, 바람직하게는 디에틸에테르 중에 수성 $\text{H}[\text{BF}_4]$ 및 $\text{H}[\text{PF}_6]$ 또는 $\text{H}[\text{BF}_4]$ 및 $\text{H}[\text{PF}_6]$ 이다. $\text{K}[\text{R}^1\text{B}(\text{CN})_3]$ 또는 $\text{Na}[\text{R}^1\text{B}(\text{CN})_3]$ 과 $\text{H}[\text{BF}_4]$ 또는 $\text{H}[\text{PF}_6]$ 과의 반응은 용매화물 형태의 $\text{H}[\text{R}^1\text{B}(\text{CN})_3]$ (식 중, R^1 은 기재된 바와 같은, 또는 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 의미를 가짐) 및 불량 가용성 칼륨 또는 나트륨 헥사플루오로포스페이트 또는 테트라플루오로보레이트를 유도한다.

[0251] $[\text{Kt}]^{z^+}$ 가, 예를 들어 은, 마그네슘, 구리, 아연 및 칼슘 군으로부터의 금속 양이온인 식 I의 화합물의 제조에 적합한 무기 염은, 예를 들어 Ag_2O , Ag_2CO_3 , MgCO_3 , CuO , ZnO , $\text{Zn}[\text{HCO}_3]_2$, CaCO_3 또는 $\text{Ca}(\text{OC(O)CH}_3)_2$ 이다. 칼륨 이외의 식 I의 또 다른 알칼리 금속 염에 대한 복분해 반응에 유용한 염은, 예를 들어 LiBF_4 또는 LiBF_6 이다.

[0252] 반응을 유리하게는 식 I-1의 화합물의 경우에는 수중에서, 또는 유기 용매 중에 수행하며, 이때 10 °C-100 °C, 바람직하게는 15 °C-60 °C의 온도, 특히 바람직하게는 실온이 적합하다.

[0253] 그러나, 반응을 대안적으로는 또한 식 I의 화합물의 경우에는 유기 용매 중에서 10 °C 내지 100 °C의 온도에서 수행할 수 있다. 본원에서 적합한 용매는 아세토니트릴, 디알킬에테르, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 디클로로메탄, 디메톡시에탄 또는 알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올 또는 이소-프로판올이다.

[0254] 나아가, 본 발명은 화학 반응을 위한 매질, 촉매 및/또는 촉매적 공정에서의 매질, 전도성 염, 전기화학 전지에의 적용을 위한 전해질 성분, 전기화학 공정을 위한 전해질 지지 성분, 계면활성제, 상-전이 촉매, 엔트레이너 (entrainer), 추출제; 대전방지 첨가제, 가소제; 열-전이-매질, 막 및 직물질을 위한 개질제; 윤활제, 윤활제 조성물 또는 기타 공업용 유체로의 첨가제; 유압유 또는 유압유로의 첨가제로서의, 상기 기재된 바와 같은 식 I의 화합물의 용도에 관한 것이다.

[0255] 바람직하게는, 상기 기재된 바와 같은 무기 양이온을 갖는 식 I의 화합물은 촉매, 전도성 염, 전기화학 전지에의 적용을 위한 전해질 성분, 전기화학 공정을 위한 전해질 지지 성분, 계면활성제, 상-전이 촉매 또는 대전방지 첨가제로서 유용하다.

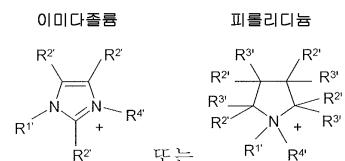
- [0256] 바람직하게는, 상기 기재된 바와 같은 유기 양이온 또는 H^+ 을 갖는 식 I의 화합물은 화학 반응을 위한 매질, 촉매 및/또는 촉매적 공정에서의 매질, 전도성 염, 전기화학 전지에의 적용을 위한 전해질 성분, 전기화학 공정을 위한 전해질 지지 성분, 계면활성제, 상-전이 촉매, 엔트레이너, 추출제; 대전방지 첨가제, 가소제; 열-전이-매질, 막 및 직물질을 위한 개질제; 윤활제, 윤활제 조성물 또는 기타 공업용 유체로의 첨가제; 유압유 또는 유압유로의 첨가제로서 유용하다.
- [0257] 촉매적 공정에서의 매질 또는 용매로서의 식 I의 상기 유기 염의 사용의 경우에, 이들은 당업자에 공지된 임의 유형의 반응, 예를 들어 히드로포르밀화 반응, 올리고머화 반응, 에스테르화 또는 이성질체화와 같은 전이-금속- 또는 효소-촉매화 반응에 적합하며, 이때 상기 리스트는 완전한 것은 아니다.
- [0258] 추출제로서 사용시, 이온성 액체 중에 각각의 성분의 가용성에 따라 식 I의 유기 염은 반응 생성물을 분리해내지만, 또한 불순물을 분리해내는데 활용될 수 있다. 추가로, 이온성 액체는 또한 복수의 성분의 분리, 예를 들어 복수의 혼합물 성분의 중류성 분리에서 분리 매질로서 기여할 수 있다.
- [0259] 추가의 가능한 적용은 중합체 물질에서의 가소제, 및 각종 전기화학 전지 및 적용, 예를 들어 갈바니 전지, 커페시터 또는 연료 전지에서의 전도성 염 또는 첨가제로서의 사용이다.
- [0260] 본 발명에 따른 식 I의 유기 염의 추가적 적용 분야는 고체, 특히 생중합체 및 그 유도체 또는 순차적 생성물을 포함하는 탄수화물을 위한 용매이다. 추가로, 이를 신규 화합물은 압축기, 펌프 또는 유압 소자와 같은 기기를 위한 작동 유체인 윤활제로서 적용될 수 있다. 추가의 적용 분야는 이들 이온성 액체가 매질 또는 첨가제로서 작용할 수 있는 입자 또는 나노물질 합성 분야이다.
- [0261] $[Kt]^{z^+}$ 가 상기 기재된 바와 같은, 또는 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 식 (2), (5), (6), (9), 트리틸륨, 피릴륨, 1-벤조피릴륨 또는 2-벤조피릴륨에 상응하는 식 I의 화합물은 바람직하게는 양이온성 중합 개시제, 광중합 개시제 또는 광산 발생제로서 사용된다.
- [0262] 양이온성 중합 개시제는 하나 이상의 단량체의 중합, 예를 들어 이소-부틸렌, 스티렌, 비닐에테르, 락톤, 락탐, 시클릭 에테르 또는 에폭시-합유 화합물과 같은 양이온성 중합가능 화합물의 중합을 개시할 수 있다.
- [0263] 중합 공정은 광중합 개시제가 사용되는 경우에 방사선을 통해 개시되는데, 이는 광-개시제 및 하나 이상의 단량체의 혼합물이 광, 전자 또는 감마선과 같은 에너지 선을 통해 조사되는 것을 의미한다. 상기 종류의 광중합은 통상적으로 특히 신속히 가교되는 최종 생성물을 유도한다. 상기 기재된 바와 같은 식 (2), (5), (6), (9), 트리틸륨, 피릴륨, 1-벤조피릴륨 또는 2-벤조피릴륨의 양이온을 갖는 식 I의 화합물은 양이온성 광중합 개시제이다. 특히, 식 (2) 및 (9)의 양이온을 갖는 식 I의 화합물이 바람직하다.
- [0264] 광중합 개시제는 때로는 짧은 시간 내에 경화를 필요로 하는 래커 또는 수지 제형물의 성분이다. 경화는 광, 레이저, 전자 또는 감마선, 특히 UV-광을 통해 개시될 수 있다.
- [0265] 광중합은 때로는 예를 들어 코팅 필름의 경화, 평판 인쇄판, 수지 활판 인쇄판 및 인쇄 회로 기판의 형성, 포토레지스트 및 포토마스크 (photomask)의 제조, 및 흑백 또는 색 전이 시이트 및 착색 시이트의 제조를 위한 각종 기술적 적용에서 사용된다.
- [0266] 식 (2), (5), (6), (9), 트리틸륨, 피릴륨, 1-벤조피릴륨 또는 2-벤조피릴륨의 양이온을 갖는 식 I의 화합물이 광, 레이저, 전자 또는 감마선으로 조사되는 경우에, 이들은 촉매량을 의미하는, 상응하는 브뢴스테드 산 (Brønsted acid) 또는 루이스 산을 그 자리에서 구축할 수 있고, 따라서 상기 산을 통해 중합을 개시할 수 있다. 상기와 같은 특성을 나타내는 상기 화합물은 통상적으로 광산 발생제 (PAG)로서 공지되어 있다. PAG는 매우 활성이고, 양호한 광속도를 갖는 산-감응형 유기 관능기의 탈보호를 촉매화하는 것으로 알려져 있다. PAG는 매우 때로는 레지스트에 사용된다.
- [0267] 따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 기재된 바와 같은 식 (2), (5), (6), (9), 트리틸륨, 피릴륨, 1-벤조피릴륨 또는 2-벤조피릴륨의 양이온을 갖는 하나 이상의 식 I의 화합물, 및 하나 이상의 중합가능 화합물을 포함하는 경화성 조성물이다.
- [0268] 따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 기재된 바와 같은, 또는 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 식 (2) 및 (9)의 양이온을 갖는 하나 이상의 식 I의 화합물, 및 하나 이상의 중합가능 화합물을 포함하는 경화성 조성물이다.

- [0269] 유기 양이온을 갖는 식 I의 화합물, 예를 들어 본 발명에 따른 이온성 액체는 바람직하게는 전기화학 및/또는 광전자 소자, 특히 전해질 제형물에 사용될 수 있다.
- [0270] 따라서, 본 발명은 나아가 상기 기재된 바와 같은, 또는 바람직하게는 기재된 바와 같은 하나 이상의 식 I의 화합물을 포함하는 전해질 제형물에 관한 것이다.
- [0271] $[Kt]^{2+}$ 가 Li^+ 또는 유기 양이온인 식 I의 화합물을 포함하는 전해질 제형물은 바람직하게는 1 차 배터리, 2 차 배터리, 커패시터, 슈퍼커패시터 또는 전기화학 전지에, 임의로는 또한 추가의 전도성 염 및/또는 첨가제와의 조합으로 종합체 전해질 또는 상-전이 매질의 구성성분으로서 사용될 수 있다. 바람직한 배터리는 리튬 배터리 또는 리튬-이온 배터리이다. 바람직한 커패시터는 리튬-이온 커패시터이다.
- [0272] 기재된 바와 같은, 또는 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 식 I의 화합물을 포함하는 전해질 제형물은 바람직하게는 전기화학 및/또는 광전자 소자, 예컨대 광전지, 발광 소자, 전기변색 또는 광-전기변색 소자, 전기화학 센서 및/또는 바이오센서, 특히 바람직하게는 염료 감응형 태양 전지에 사용될 수 있다.
- [0273] 상기 전해질 제형물은 밝혀진 소자의 중요부를 형성하고, 소자의 성능은 주로 이를 전해질의 각종 성분의 물리적 및 화학적 특성에 따라 다르다.
- [0274] 수많은 전기화학 및/또는 광전자 소자 및 특히 염료 또는 양자점 감응형 태양 전지의 기술적 적용을 여전히 방해하는 인자는 유기 용매 기재의 전해질의 휘발성에 의해 야기되는 신뢰성 문제이다. 예를 들어, 매일 주야 사이클의 온도 차이 및 전해질의 수반되는 열 팽창에 견뎌야 하는 DSC 판에서의 전해질의 단단한 밀봉을 유지하는 것이 매우 곤란하다. 축약어 DSC는 염료 감응형 태양 전지를 의미한다. 상기 문제는 이론상 이온성 액체-기재 전해질의 사용으로 해결될 수 있다. "염료-감응형 태양 전지를 위한 이온성 액체 전해질"의 리뷰를 위해 [William R Pitner et al., "Application of Ionic Liquids in Electrolyte System" *Green Chemistry*. vol.6, (2010)] 을 참조하라.
- [0275] 이온성 액체 또는 액체 염은 전형적으로 통상적으로 용융점이 373 K 미만인 유기 양이온 및 일반적 무기 음이온으로 이루어진 이온성 종이다. 최근에, 각종 이원성 (binary) 이온성 액체 전해질이 염료-감응형 태양 전지에 적용되었다. WO 2007/093961 및 WO 2009/083901은 지금까지 테트라시아노보레이트 (TCB) 음이온을 갖는 상당량의 유기 염을 포함하는 DSC 를 위한 이온성 액체-기재 전해질에서의 최적 전력 변환 효율을 기재하고 있다.
- [0276] 본 발명에 따른 전해질 제형물은 이미 공지된 전해질 제형물에 대한 대안이다. 이들은 특히 염료 감응형 태양 전지의 전해질 제형물 분야에서 특히 고온 하에 양호한 성능을 나타낸다. 유기 양이온 및 알킬-시아노-보레이트 또는 알킬-시아노플루오로보레이트 음이온을 갖는 식 I의 화합물의 사용의 이점은 그 저점도 및 양호한 열 안정성이다.
- [0277] 화학에서, 전해질은 물질을 전기 전도성으로 만드는 자유 이온을 포함하는 임의 물질이다. 가장 전형적인 전해질은 이온 용액이지만, 용융 전해질 및 고체 전해질이 또한 가능하다.
- [0278] 따라서, 본 발명에 따른 전해질 제형물은 기본적으로 용해 및 또는 용융 상태로 존재하고 이온성 종으로의 해리를 겪는, 즉 이온성 종의 이동을 통해 전기 전도율을 지지하는 하나 이상의 물질의 존재로 인한 전기 전도성 매질이다. 그러나, 상기 전기 전도율은 염료-감응형 태양 전지의 전해질의 역할과 주요한 관련성이 없을 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 고전도성 전해질 매질로 제한되지 않는다.
- [0279] 용어 전해질은 전해질 제형물에 대해 개시된 모든 성분을 포함하는 용어 전해질 제형물에서도 사용될 수 있다.
- [0280] 전해질 제형물 중에 상기 기재된 바와 같은 식 I 또는 상기 기재된 바와 같은 식 IA 내지 ID에 개시된 바와 같은 보레이트 음이온의 전형적인 몰 농도는 0.1 내지 5.5 M, 바람직하게는 0.8 내지 3.5 M 범위이다. 전해질 중의 상기 몰 농도는 Kt^{2+} 가 기재된 바와 같은, 또는 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 의미를 갖는 하나 이상의 식 I의 화합물로 달성될 수 있다.
- [0281] 바람직하게는, 몰 농도는 기재된 바와 같은, 또는 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 하나 이상의 식 I의 화합물로 달성된다.
- [0282] 본 발명의 목적을 위해, 몰 농도는 25 °C에서의 농도를 칭한다.
- [0283] 본 발명은 나아가 상기 기재된 바와 같은, 또는 바람직하게는 기재된 바와 같은 하나 이상의 식 I의 화합물을

산화환원 활성 종, 예컨대 요오다이드/트리-요오다이드, 폐로센 유도체 또는 Co(II)/Co(III) 착물 커플, 예컨대 dbbip 가 2,6-비스(1'-부틸벤즈이미다졸-2'-일)페리딘을 의미하는 Co(II)/Co(III)(dbbip)₂, bpy 가 바이페리딘 또는 그 알킬화 바이페리딘 유도체를 나타내는 Co(II)/Co(III)(bpy)₃, dmb 가 4,4'-디메틸-2,2'-바이페리딘을 나타내는 Co(II)/Co(III)(dmb)₃ 과 함께 포함하는 전해질 제형물로서, 반대 이온이 퍼클로레이트, 플루오로퍼플루오로알킬포스페이트, 예컨대 퍼플루오로에틸펜타플루오로포스페이트 또는 (플루오로)시아노보레이트, 특히 테트라시아노보레이트, 바람직하게는 요오드 및 하나 이상의 요오다이드 염의 산화환원 커플인 것에 관한 것이다.

본 발명의 전해질 제형물은 바람직하게는 요오드 (I_2) 를 포함한다. 바람직하게는, 0.0005 내지 $7 \text{ mol}/\text{dm}^3$, 더 바람직하게는 0.01 내지 $5 \text{ mol}/\text{dm}^3$, 가장 바람직하게는 0.05 내지 $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ 의 I_2 를 포함한다.

요오다이드 염은 무기 또는 유기 양이온 및 음이온으로서 I^- 로 이루어진다. 양이온의 종류에 대한 제한은 없다. 그러나, 특히 DSC를 위한 전해질 제형물 중에 상이한 양이온의 양을 제한하기 위해, 유기 양이온은 바람직하게는 식 I의 화합물에 대해 상기 기재된 바와 같이 사용되어야 한다. 특히 바람직하게는, 전해질 제형물은 유기 양이온이 독립적으로 하기 군으로부터 선택되는 하나 이상의 요오다이드 염을 포함한다:



[식 중, 치환기 R^2' 및 R^3' 는 각각 서로 독립적으로 H , 또는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 암키을 나타내고]

\mathbb{R}^1 , \mathbb{R}^4 는 각각 서로 독립적으로

위의로는 본부 플루오르화 또는 과플루오르화될 수 있는 1-20 개의 C 원자를 갖는 치화 또는 분지형 알킬.

임의로는 부분 플루오르화될 수 있는 2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알케닐,

임의로는 부분 플루오르화될 수 있는 2-20 개의 C 원자 및 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지형 알카닐을 나타냄].

하나 이상의 요오다이드 염의 특히 바람직한 예는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 요오다이드 (emim I), 1-프로필-3-메틸이미다졸륨 요오다이드 (pmim I), 1-부틸-3-메틸-이미다졸륨 요오다이드 (bmim I), 1-헥실-3-메틸이미다졸륨 요오다이드 (hmim I), 1,3-디메틸-이미다졸륨 요오다이드 (mmim I), 1-알릴-3-메틸이미다졸륨 요오다이드 (amim I), N-부틸-N-메틸-파롤리디늄 요오다이드 (bmp1 I) 또는 N,N-디메틸-파롤리디늄 요오다이드 (mmpl I)이다.

전해질 제형물의 기타 성분은 하기에 추가로 지시된 바와 같은 하나 또는 수개의 추가 염, 용매 및 그 밖의 것들이다.

전해질 제형물이 이원계 (binary system) 인 경우, 2 개의 염, 하나의 추가 염 또는 요오다이드 염 및 상기 기재된 바와 같은 식 I 의 화합물을 포함한다. 전해질 제형물이 삼원계 (ternary system) 인 경우, 2 개의 추가 염 및/또는 요오다이드 염 및 상기 기재된 바와 같은 식 I 의 화합물을 포함한다. 이원계는 90-10 중량%, 바람직하게는 70-30 중량%, 더 바람직하게는 55-40 중량% 의 추가 염 또는 요오다이드 염, 및 10-90 중량%, 바람직하게는 30-70 중량%, 더 바람직하게는 45-60 중량% 의 상기 기재된 바와 같은 식 I 의 화합물을 포함한다. 상기 단락의 백분율은 본 발명에 따른 전해질 제형물 중에 존재하는 염의 합계 (= 100 중량%) 에 있어서 표현된다. 예를 들어, 비공유 전자쌍을 갖는 N-함유 화합물, 요오드, 용매, 중합체 및 나노입자와 같은 하기 지시된 추가의, 일반적으로는 임의의 성분 (첨가제) 의 양은 그에 고려되지 않는다. 동일한 백분율은 추가 염의 합계가 제시된 범위에서 사용되어야 하는, 예를 들어 2 개의 추가의 이온성 액체가 예를 들어 본 발명에 따른 전해질 제형물 중에 90-10 중량% 가 포함되는 것을 의미하는 삼원계 또는 사원계 (quaternary system) 에 적용된다.

- [0295] 본 발명의 또 다른 구현예에 따라, 전해질 제형물은 4 차 질소를 포함하는 유기 양이온, 및 F^- , Cl^- , 폴리할로겐화물 이온, 플루오로알칸술포네이트, 플루오로알칸카르복실레이트, 트리스(플루오로알킬술포닐)메티드, 비스(플루오로알킬술포닐)이미드, 비스(플루오로술포닐)이미드, 니트레이트, 헥사플루오로포스페이트, 트리스-, 비스- 및 모노-(플루오로알킬)플루오로포스페이트, 테트라플루오로보레이트, 디시안아미드, 트리시아노메티드, 테트라시아노보레이트, 티오시아네이트, 알킬술포네이트 또는 알킬술페이트로부터 선택되는 음이온, 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 플루오로알칸-사슬, 바람직하게는 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 과플루오르화 플루오로알킬 및 1 내지 20 개의 C 원자를 갖는 알킬을 갖는 하나 이상의 추가 염을 포함한다. 플루오로알칸-사슬 또는 플루오로알킬은 바람직하게는 과플루오르화된다.
- [0296] 바람직하게는, 추가 염은 티오시아네이트 또는 테트라시아노보레이트와 같은 음이온을 포함하는 염으로부터 선택되며, 특히 바람직한 추가 염은 테트라시아노보레이트이다.
- [0297] 하나 이상의 추가 염 또는 바람직한 추가 염의 양이온은 또한 바람직한 의미를 포함하는 식 I 의 화합물에 대해 상기 정의된 바와 같은 유기 양이온 중에서 선택될 수 있다.
- [0298] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 구아니디늄 티오시아네이트는 본 발명에 따른 전해질 제형물에 첨가될 수 있다.
- [0299] 바람직한 구현예에서, 본 발명의 전해질 제형물은 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자를 포함하는 하나 이상의 화합물을 추가로 포함한다. 상기 화합물의 예는 2 쪽 40-55 줄에서 개시하고 다시 3 쪽 14 줄에서 7 쪽 54 줄로 이어지는, EP 0 986 079 A2 에서 발견되며, 이는 본원에 참조로 명백히 포함되어 있다. 비공유 전자쌍을 갖는 화합물의 바람직한 예는 이미다졸 및 그 유도체, 특히 벤즈이미다졸 및 그 유도체를 포함한다.
- [0300] 본 발명의 전해질 제형물은 50 vol.% 미만의 유기 용매를 포함한다. 바람직하게는, 전해질 제형물은 40% 미만, 더 바람직하게는 30% 미만, 훨씬 더 바람직하게는 20% 미만, 심지어는 10% 미만을 포함한다. 가장 바람직하게는, 전해질 제형물은 5% 미만의 유기 용매를 포함한다. 예를 들어, 실질적으로 유기 용매는 없다. 백분율은 중량% 를 기준으로 지시된다.
- [0301] 유기 용매는, 상기 지시된 바와 같은 양으로 존재하는 경우에는, 문현에 개시된 것들로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 용매는 존재하는 경우 비등점이 160 °C 초과, 더 바람직하게는 190 °C 초과이며, 그 예는 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 감마-부티로락톤, 감마-발레로락톤, 글루타로니트릴, 아디포니트릴, N-메틸옥사졸리디논, N-메틸파롤리디논, N,N'-디메틸이미다졸리디논, N,N-디메틸아세트아미드, 시클릭 우레아, 바람직하게는 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논 또는 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라히드로-2(1H)-파리미디논, 글림, 바람직하게는 테트라글림, 술플란, 술폰 (이는 바람직하게는 비대칭 치환됨), 예컨대 2-에탄술포닐-프로판, 1-에탄술포닐-2-메틸-프로판 또는 2-(프로판-2-술포닐)-부탄, 3-메틸술풀란, 디메틸술풀시드, 트리메틸포스페이트 및 메톡시-치환된 니트릴이다. 기타 유용한 용매는 아세토니트릴, 벤조니트릴 및 또는 발레로니트릴이다.
- [0302] 용매가 전해질 제형물 중에 존재하는 경우, 겔화제로서 중합체를 추가로 포함할 수 있으며, 이때 상기 중합체는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 나피온, 폴리에틸렌 산화물, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리부타디엔, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐파롤리돈, 폴리아닐린, 폴리파롤, 폴리티오펜이다. 이들 중합체의 전해질 제형물로의 첨가 목적은 액체 전해질을 준고체 또는 고체 전해질로 만들도록 특히 에이징 (aging) 동안 용매 보유율을 개선하는 것이다.
- [0303] 본 발명의 전해질 제형물은, 예를 들어 SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO 또는 ZnO 와 같은 금속 산화물 나노입자를 추가로 포함할 수 있으며, 이는 또한 고형성을 증가시킴으로써 용매 보유율을 증가시킬 수 있다.
- [0304] 본 발명의 전해질 제형물은 수많은 적용을 갖는다. 예를 들어, 이는 광전자 및/또는 전기화학 소자, 예컨대 광전지, 발광 소자, 전기변색 또는 광-전기변색 소자, 전기화학 센서 및/또는 바이오센서에 사용될 수 있다.
- [0305] 따라서, 본 발명은 추가로 광전지, 발광 소자, 전기변색 또는 광-전기변색 소자, 전기화학 센서 및/또는 바이오센서인 전기화학 및/또는 광전자 소자에서의, 상기에 상세히 기재된 바와 같은 전해질 제형물의 용도에 관한 것이다. 바람직하게는, 전해질 제형물은 염료 감응형 태양 전지에 사용될 수 있다.
- [0306] 따라서, 본 발명은 나아가 기재된 바와 같은, 또는 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 하나 이상의 식 I 의 화합물을 포함하는 전해질 제형물을 포함하는, 광전지, 발광 소자, 전기변색 또는 광-전기변색 소자, 전기화학

센서 및/또는 바이오센서인 전기화학 및/또는 광전자 소자에 관한 것이다.

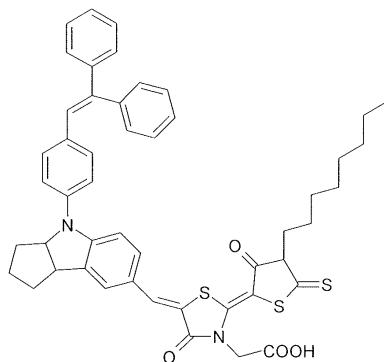
[0307] 바람직하게는, 식 I의 화합물은 염료-감응형 태양 전지에서의 적용을 위한 모든 바람직한 의미를 포함하는, $[Kt]^{2+}$ 가 상기 기재된 바와 같은 유기 양이온인 식 I의 화합물이다.

[0308] 바람직한 구현예에 따라, 본 발명의 소자는 염료 또는 양자점 감응형 태양 전지, 특히 바람직하게는 염료 감응형 태양 전지이다.

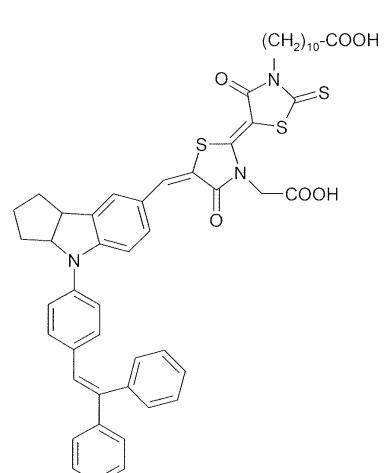
[0309] 양자점 감응형 태양 전지가, 예를 들어 US 6,861,722에 개시되어 있다. 염료-감응형 태양 전지에서, 염료는 일광을 흡수하여 전기 에너지로 전환시키는데 사용된다. LUMO 에너지 상태가 감응화되는 광전극의 전도띠의 약간 위에 있는 한, 염료의 선택에 있어서 그 자체가 제한되지 않는다. 염료의 예가 EP 0 986 079 A2, EP 1 180 774 A2 또는 EP 1 507 307 A1에 개시되어 있다.

[0310] 바람직한 염료는 유기 염료, 예컨대 MK-1, MK-2 또는 MK-3(그 구조가 [N. Koumura et al, J.Am.Chem.Soc. Vol 128, no.44, 2006, 14256-14257]의 도 1에 기재되어 있음), D102 (CAS 번호 652145-28-3), D-149 (CAS 번호 786643-20-7), D205 (CAS 번호 936336-21-9), D358 (CAS 번호 1207638-53-6), [T. Bessho et al, Angew. Chem. Int. Ed. Vol 49, 37, 6646-6649, 2010]에 기재된 바와 같은 YD-2, Y123 (CAS 번호 1312465-92-1), 바이피리딘-루테늄 염료, 예컨대 N3 (CAS 번호 141460-19-7), N719 (CAS 번호 207347-46-4), Z907 (CAS 번호 502693-09-6), C101 (CAS 번호 1048964-93-7), C106 (CAS 번호 1152310-69-4), K19 (CAS 번호 847665-45-6), HRS-1 ([K.J. Jiang et al, Chem. Comm. 2460, 2006]에 개시된 바와 같은 CAS 번호 906061-30-1) 또는 터피리딘-루테늄 염료, 예컨대 N749 (CAS 번호 359415-47-7)이다.

[0311] D205의 구조는 하기이다:



[0313] D358의 구조는 하기이다:



[0315] 특히 바람직한 염료는 Z907 또는 Z907Na이며, 둘 모두는 양친매성 루테늄 감응화제, C106, D358 또는 HRS-1이다.

염료

Z907Na

는

NaRu(2,2'-바이피리딘-4-카르복실산-4'-카르복실레이트)(4,4'-디노닐-2,2'-바이피리딘)(NCS)₂를 의미한다.

[0316] 매우 특히 바람직한 염료는 Z907 또는 Z907Na 및/또는 D358이다. 매우 특히 바람직한 염료는 Z907 또는

Z907Na 이다.

[0317] 특정한 구현예에서, 염료는 포스핀산으로 공급된다. 포스핀산의 바람직한 예는 [M. Wang et al, Dalton Trans., 2009, 10015-10020]에 개시된 바와 같은 비스(3,3-디메틸-부틸)-포스핀산 (DINHOP)이다.

[0318] 염료 Z907Na는 NaRu(2,2'-바이피리딘-4-카르복실산-4'-카르복실레이트)(4,4'-디노닐-2,2'-바이피리딘)(NCS)₂를 의미한다.

[0319] 예를 들어, 염료-감응형 태양 전지는 광-전극, 상대 전극, 및 광-전극 및 상대 전극의 사이, 전해질 제형물 또는 전하 수송 물질을 포함하며, 이때 감응화 염료는 광-전극의 표면에, 상대 전극을 마주보는 측에 흡착된다.

[0320] 본 발명에 따른 소자의 바람직한 구현예에 따라, 이는 반도체, 상기 기재된 바와 같은 전해질 제형물 및 상대 전극을 포함한다.

[0321] 본 발명의 바람직한 구현예에 따라, 반도체는 Si, TiO₂, SnO₂, Fe₂O₃, WO₃, ZnO, Nb₂O₅, CdS, ZnS, PbS, Bi₂S₃, CdSe, GaP, InP, GaAs, CdTe, CuInS₂ 및/또는 CuInSe₂ 군으로부터 선택되는 물질 기재이다. 바람직하게는, 반도체는 메조기공 (mesoporous) 표면을 포함함으로써 임의로는 염료로 덮이는 표면을 증가시키고, 전해질과 접촉된다. 바람직하게는, 반도체는 유리 지지체 또는 플라스틱 또는 금속 호일 상에 존재한다. 바람직하게는, 지지체는 전도성이다.

[0322] 본 발명의 소자는 바람직하게는 상대 전극을 포함한다. 예를 들어, Pt, 바람직하게는 전도성 동소체의 탄소, 폴리아닐린 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (PEDOT)로 코팅된 유리 상의 플루오르 도핑된 주석 산화물, 또는 주석 도핑된 인듐 산화물 (각각 (FTO- 또는 ITO-유리) 이 있다. 금속 물질, 예컨대 스테인리스 강 또는 티타늄 시이트가 유리 이외의 가능한 기판일 수 있다.

[0323] 본 발명의 소자는 단순히 전해질을 본 발명의 전해질 제형물에 의해 대체함으로써 선행기술의 상용하는 소자로서 제조될 수 있다. 예를 들어, 염료-감응형 태양 전지의 경우에, 소자 어셈블리 (assembly) 가 수많은 특허 문헌, 예를 들어 WO 91/16719 (실시예 34 및 35), 뿐만 아니라 과학 문헌, 예를 들어 [Barbe, C.J., Arendse, F., Comte, P., Jirousek, M., Lenzmann, F., Shklover, V., Gratzel, M. J. Am. Ceram. Soc. 1997, 80, 3157]; 및 [Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Comte, P., Charvet, R., Humphry-Baker, R., Gratzel, M. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14336]에 개시되어 있다.

[0324] 바람직하게는, 감응화 반도체성 물질은 광-애노드 (anode)로서 기여한다. 바람직하게는, 상대 전극은 캐소드 (cathode)이다.

[0325] 본 발명은 본 발명의 전해질 제형물을 반도체의 표면과 접촉시키는 단계를 포함하는 광전지의 제조 방법으로서, 상기 표면이 임의로는 감응화제로 코팅된 것을 제공한다. 바람직하게는, 반도체는 상기 제시된 물질로부터 선택되고, 감응화제는 바람직하게는 상기 개시된 바와 같은 양자접 및/또는 염료, 특히 바람직하게는 염료로부터 선택된다.

[0326] 바람직하게는, 전해질 제형물을 반도체에 단순히 부을 수 있다. 바람직하게는, [Wang et al., J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14336]의 참조문헌에 개시된 바와 같이, 상대 전극의 구멍을 통해 전지의 내부 루멘 (lumen)으로 진공을 만들고, 전해질 제형물을 첨가함으로써, 상대 전극을 이미 포함하는 다른 방법으로 완성된 소자에 적용한다.

[0327] 이제, 본 발명은 그 범위를 제한하지 않으면서 하기 실시예의 방식으로 예시될 것이다. 심지어 추가 의견 없이도, 당업자가 광범위한 범위에서 상기 설명을 활용할 수 있을 것이라 추정된다. 따라서, 바람직한 구현 예 및 실시예는 단지 전적으로 어떠한 방식으로도 제한되지 않는 설명적 개시물로서 간주되어야 한다.

[0328] 실시예:

[0329] NMR 샘플을 9.3980 T 저온자석이 구비된 Bruker Avance III 분광계에서 25 °C에서 5 mm 정밀 유리 NMR튜브 중에서 측정하였다. ¹H 및 ¹⁹F NMR 스펙트럼을 각각 400.17 및 376.54 MHz에서 작동되는 5 mm 조합 ¹H/¹⁹F 프로브를 사용해 획득하였다. ³¹P NMR 스펙트럼을 161.99 MHz에서 작동되는 5 mm 광역대 인버스 프로브를 사용해 수득하였다. 용매 아세톤-D₆에 대한 화학 이동 2.05 ppm을 사용해 테트라메틸실란 (TMS)에 관해서 ¹H NMR 화학 이동이 참조되었다. 용매 아세톤-D₆에 대한 화학 이동 29.9 ppm으로 ¹³C-NMR 화학 이동이

참조되었다. 내부 기준 $C_6H_5CF_3$ (-63.9 ppm) 을 사용해 $CFCl_3$ 에 관해서 ^{19}F NMR 스펙트럼이 참조되었다. 수성 H_3PO_4 (85%) 에 관해서 ^{31}P NMR 스펙트럼이 참조되었다.

[0330] 아세톤- D_6 을 용매 및 개별적으로 제시되지 않는 경우에는 중수소 루크 (lock) 로서 사용하였다.

[0331] 개시된 점도를 Anton Paar Stabinger Viskosimeter SV 3000 으로 측정한다.

[0332] 실시예 1: 칼륨 메틸디시아노플루오로보레이트 - $K[CH_3BF(CN)_2]$

[0333] A)



[0335] 칼륨 메틸트리플루오로보레이트, $K[CH_3BF_3]$ (100 mg, 0.82 mmol) 를 트리메틸실릴 시아니드 (20 ml, 149.9 mmol) 중에 혼탁시키고, 50 °C 에서 30 분 동안 교반한다. 모든 휘발성 성분을 진공에서 제거하여 무색 고체를 수득한다. 미반응 트리메틸실릴 시아니드를 트리메틸플루오로실란과의 혼합물로서 회수하고, 추가 반응에 활용할 수 있다.

[0336] 칼륨 메틸디시아노플루오로보레이트, $K[CH_3BF(CN)_2]$ 의 수율은 110 mg (0.81 mmol) 이다. 순도는 약 90% 이고, 약 10% 의 $K[CH_3B(CN)_2(NC)]$ 가 부산물로서 존재한다.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR: δ , ppm = -8.9 (d, $^1J_{F,B}$ = 56.4 Hz).

^{19}F -NMR: δ , ppm = -202.8 (qq, $^1J_{F,B}$ = 55.7 Hz, $^3J_{F,H}$ = 13.8 Hz, BF, 1F).

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR: δ , ppm = -0.11 (d, $^3J_{F,H}$ = 14.4 Hz, CH_3 , 3H).

1H -NMR: δ , ppm = -0.11 (dq, $^3J_{F,H}$ = 14.4 Hz, $^2J_{B,H}$ ≈ 4.3 Hz, CH_3 , 3H).

[0337] 라マン 스펙트럼 : $\tilde{\nu}$ (CN) = 2211 cm^{-1} .

[0338] 부산물 $K[MeB(CN)_2(NC)]$ 를 NMR 분광법으로 검출하고, 데이터는 실시예 3 에 지시된 것들과 동일하다.

[0339] B)



[0340] 칼륨 메틸트리플루오로보레이트 (93.6 mg, 0.768 mmol) 를 아세토니트릴 (5 ml) 중에서 취하고, 트리메틸실릴 시아니드 (1.0 ml, 7.499 mmol) 를 첨가하고, 상기 혼합물을 100 °C 에서 4 시간 동안 교반한다. 이어서, 모든 휘발성 성분을 진공에서 제거하고, 그 잔류물을 아세톤 (1 ml) 중에 용해시킨다. 칼륨 메틸디시아노플루오로보레이트를 클로로포름 (10 ml) 의 첨가로 침전시킨다.

[0342] 칼륨 메틸디시아노플루오로보레이트의 수율은 94 mg (0.691 mmol) 이다.

[0343] 그 분광학적 데이터는 실시예 1A 로부터의 데이터와 상응한다.

[0344] C)

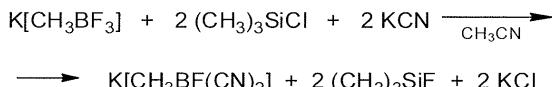
[0345] 칼륨 메틸트리플루오로보레이트, $K[CH_3BF_3]$ (500 mg, 4.10 mmol) 를 아세토니트릴 (5 ml) 중에서 취한다. 트리메틸실릴 시아니드 (10 ml, 74.99 mmol) 및 에톡시트리메틸실란 (1.0 ml, 6.40 mmol) 을 혼탁물에 첨가하고, 상기 혼합물을 실온에서 12 시간 동안 교반한다. 이어서, 모든 휘발성 성분을 제거한다. 그 잔류물을 아세톤 (5 ml) 중에 용해시키고, $K[CH_3BF(CN)_2]$ 를 CH_2Cl_2 (20 ml) 의 첨가로 침전시키고, 여과해낸다.

[0346] 칼륨 메틸디시아노플루오로보레이트의 수율은 492 mg (3.62 mmol) 이다.

[0347] 그 분광학적 데이터는 실시예 1A 로부터의 데이터와 상응한다.

[0348]

D)



[0349]

[0350]

KCN (400 mg, 6.15 mmol) 및 K[CH₃BF₃] (100 mg, 0.819 mmol) 을 아세토니트릴 (2 mL) 중에 혼탁시키고, 아세토니트릴 (5 mL) 중의 트리메틸클로로실란 (0.3 mL, 2.38 mmol) 의 용액을 서서히 첨가한다. 혼탁물을 20 분 동안 실온에서 교반한다. 반응 혼합물을 여과하여 모든 고체 물질 (과량의 KCN, 뿐만 아니라 부산물 KCl) 을 제거한다. 고체 물질을 아세토니트릴 (2 mL) 로 세정하고, 유기상을 수합한다. 모든 휘발성 물질을 감압 하에 50 °C 에서 제거한다.

[0351]

칼륨 메틸디시아노플루오로보레이트의 수율은 85 mg (0.63 mmol) 이다.

[0352]

생성물의 분광학적 데이터는 실시예 1A로부터의 데이터와 상응한다.

[0353]

실시예 2: 칼륨 메틸트리시아노보레이트 - K[CH₃B(CN)₃]

[0354]



[0355]

A) 칼륨 메틸트리플루오로보레이트, K[CH₃BF₃] (7.00 g, 57.42 mmol) 를 트리메틸실릴 시아니드 (45.0 mL, 337.45 mmol) 중에 혼탁시키고, 80 °C 에서 1 시간 동안 가온한 후, 110 °C 에서 3 일 동안 교반한다. 모든 휘발성 성분을 진공에서 제거하고, 그 잔류물을 아세톤 (10 mL) 중에 용해시키고, CHCl₃ (50 mL) 의 첨가로 침전시킨다. 미정제 생성물을 20% 과산화수소 수용액 (50 mL) 중에서 취하고, 밤새 교반한다. 칼륨 디솔파이트 K₂S₂O₈ 를 과산화물이 더 이상 검출가능하지 않을 때까지 첨가한다 (Merckoquant[®] 과산화물 시험). 이후, 생성물을 THF (3 × 25 mL) 로 추출하고, 수합한 유기상을 K₂CO₃ 을 사용해 건조시키고, 여과하고, 약 5 mL 의 부피로 진공에서 증발시킨다. CH₂Cl₂ (100 mL) 를 격렬한 교반 하에 첨가하고, 형성된 백색 침전물을 여과해내고, 진공에서 건조시킨다.

[0356]

칼륨 메틸트리시아노보레이트, K[CH₃B(CN)₃] 의 수율은 5.1 g (35.67 mmol) 이다.

[0357]

K[CH₃B(CN)₃] 의 NMR 스펙트럼을 CD₃CN 중에서 측정하였다.

¹¹B{¹H}-NMR: δ, ppm = -32.6 s.

¹H{¹¹B}-NMR: δ, ppm = 0.03 (s, CH₃, 3H).

¹H-NMR: δ, ppm = 0.03 (q, ²J_{B,H} = ~3 Hz, CH₃, 3H).

¹³C{¹H}-NMR: δ, ppm = 130.8 (q, ¹J_{C,B} = 64 Hz, CN), 3.3 (q, ¹J_{C,B} = 44 Hz,

CH₃).

[0358]

B) 칼륨 메틸트리플루오로보레이트 (7.9 g, 64.81 mmol) 를 재순환 트리메틸실릴시아니드 (90 mol%), 플루오로트리메틸실란 (4 mol%), 클로로트리메틸실란 (2 mol%), 아세토니트릴 (4 mol%) 및 트리메틸실릴시아니드 (CH₃)₃SiCN (10.0 mL, 74.99 mmol) 의 혼합물 (100 mL) 중에 혼탁시키고, (CH₃)₃SiCl (촉매로서, 10.0 mL, 79.16 mmol) 을 첨가한다. 상기 혼합물을 75 °C 로 가열하고, 9 시간 동안 교반한다. 모든 휘발성 화합물을 진공에서 제거하고, 그 잔류물을 수중에 용해시키고, 수성 H₂O₂ (30%, 15 mL) 및 K₂CO₃ (~5 g) 과 함께 2 시간 동안 교반하여 용액을 수득한다. 과산화물은 K₂S₂O₈ 를 통해 감소된다. 상기 혼합물의 pH 는 탄산칼륨의 첨가를 통해 염기화된다. 이후, 상기 혼합물을 테트라하이드로푸란 (5 × 75 mL) 으로 추출하고, 유기상을 탄산칼륨으로 건조시키고, 여과하고, 유기 용매를 진공에서 제거한다. 수득한 농축 용액을 CHCl₃ 에 첨가하고, 칼륨 염 K[CH₃B(CN)₃] 이 침전되고, 이를 여과하고, 진공에서 건조시킨다.

[0360] 칼륨 메틸트리시아노보레이트의 수율은 7.8 g (54.54 mmol) 이다.

원소 분석:

산출 값: C 33.60; H 2.11; N 29.39

밝혀진 값: C 33.29; H 2.59; N 27.16

[0361] [0362] 생성물의 분광학적 데이터는 실시예 2A로부터의 데이터와 상응한다.

[0363] 실시예 3: 칼륨 메틸디시아노이소시아노보레이트 - K[CH₃B(CN)₂(NC)]



[0364] 칼륨 메틸트리플루오로보레이트, K[CH₃BF₃] (500 mg, 4.10 mmol) 를 트리메틸실릴 시아니드 (20 ml, 149.9 mmol) 중에 혼탁시킨다. 반응 혼합물을 50 °C 에서 2 일 동안 및 이어서 80 °C 에서 24 시간 동안 교반한다. 과량의 형성된 트리메틸실릴 시아니드 및 트리메틸플루오로실란을 중류해내고, 추가 반응에 활용할 수 있다. 약간 적색 고체를 수득한다.

[0365] 칼륨 메틸디시아노이소시아노보레이트, K[CH₃B(CN)₂(NC)] 의 수율은 583 mg (4.08 mmol) 이다. 생성물은 약 10% 의 칼륨 메틸트리시아노보레이트를 포함한다.

K[CH₃B(CN)₂(NC)] 의 NMR 스펙트럼:

¹¹B{¹H}-NMR: δ, ppm = -23.9 s.

¹H{¹¹B}-NMR: δ, ppm = -0.02 (s, CH₃).

¹H-NMR: δ, ppm = -0.02 (광역화, CH₃).

MALDI-MS m/e [C₄H₃BN₃]⁻:

산출 값: 104.0 (100.0%), 103.0 (24.8%), 105.0 (4.4%).

밝혀진 값: 103.7 (100.0%), 102.7 (24.4%), 104.7 (4.3%).

라만 스펙트럼 : $\tilde{\nu}$ (CN) = 2221 cm⁻¹

라만 스펙트럼 : $\tilde{\nu}$ (NC) = 2166 cm⁻¹

[0366] [0367] [0368] 부산물 K[MeB(CN)₃] 을 NMR 분광법으로 검출하고, 데이터는 실시예 2 에 지시된 값과 동일하다.

[0369] 생성물, K[CH₃B(CN)₂(NC)] 은 고체 상태에서 가열시에 또는 유기 용매 중에 약 100 °C 에서 칼륨 메틸트리시아노보레이트, K[CH₃B(CN)₃] 로 이성질체화된다.

[0370] 실시예 4: 칼륨 n-부틸디시아노이소시아노보레이트 - K[n-C₄H₉B(CN)₂(NC)]



[0371] [0372] 칼륨 n-부틸트리플루오로보레이트, K[n-C₄H₉BF₃] (20 mg, 0.122 mmol) 를 Teflon 스판들 (spindle) (Young, London) 을 갖는 밸브를 갖춘 NMR 투브 중에서 청량하고, 트리메틸실릴 시아니드 (1.0 ml, 7.49 mmol) 중에서 취한다. 혼탁물을 실온에서 2 일 동안 및 이어서 80 °C 에서 7 시간 동안 저장한다. 수득한 용액을 진공에서 증발건조시킨다.

[0373] 칼륨 n-부틸디시아노이소시아노보레이트, K[n-C₄H₉B(CN)₂(NC)] 의 수율은 22 mg (0.12 mmol) 이다. 생성물은 약 7% 의 칼륨 n-부틸트리시아노보레이트, K[n-C₄H₉B(CN)₃] 를 포함한다.

$K[n\text{-}C_4H_9B(\text{CN})_2(\text{NC})]$ 의 ^{11}B -NMR 스펙트럼:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -22.2 s.

$K[n\text{-}C_4H_9B(\text{CN})_3]$:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -30.6 s.

MALDI-MS m/e $[C_7H_9BN_3]^-$:

산출값: 146.1 (100.0%), 145.1 (24.8%), 147.1 (7.8%).

밝혀진 값: 145.8 (100.0%), 144.8 (14.7%), 146.8 (14.1%).

[0374]

[0375] 생성물, $K[n\text{-}C_4H_9B(\text{CN})_2(\text{NC})]$ 는 고체 상태에서 가열시에 또는 유기 용매 중에 약 100 °C에서 칼륨 n-부틸트리시아노보레이트, $K[n\text{-}C_4H_9B(\text{CN})_3]$ 로 이성질체화된다.

[0376] 실시예 5: 칼륨 n-부틸트리시아노보레이트 - $K[n\text{-}C_4H_9B(\text{CN})_3]$



[0377]

칼륨 n-부틸트리플루오로보레이트 (5.2 g, 31.7 mmol)를 재순환 트리메틸실릴시아니드 (86 mol%), 플루오로트리메틸실란 (4 mol%), 클로로트리메틸실란 (3 mol%), 아세토니트릴 (4 mol%)의 혼합물 (150 mL) 중에 혼탁시킨다. 상기 혼합물을 60 °C로 가열하고, 12시간 동안 교반한다. 모든 휘발성 화합물을 진공에서 제거하고, 그 잔류물을 물 (30 mL) 중에 용해시키고, 수성 H_2O_2 (30%, 30 mL) 및 K_2CO_3 (~5 g)으로 4시간 동안 교반하여 용액을 수득한다. 과산화물은 $K_2S_2O_5$ 를 통해 감소된다. 상기 혼합물의 pH는 탄산칼륨의 첨가를 통해 염기화된다. 이후, 상기 혼합물을 테트라하이드로푸란 (5 × 75 mL)으로 추출하고, 유기상을 탄산칼륨으로 건조시키고, 여과하고, 유기 용매를 진공에서 제거한다. 수득한 농축 용액을 헥산에 첨가하고, 칼륨 염 $K[n\text{-}C_4H_9B(\text{CN})_3]$ 이 침전되고, 이를 여과하고, 진공에서 건조시킨다.

[0379] 칼륨 n-부틸트리시아노보레이트의 수율은 4.8 g (25.94 mmol)이다.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -31.5 (s).

^{11}B -NMR: δ , ppm = -31.5 (광대 s).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR: δ , ppm = 1.30 (m, 4H, CH_2), 0.86 (m, 3H, CH_3), 0.43 (m, 2H, BCH_2).

^1H -NMR: δ , ppm = 1.30 (m, 4H), 0.86 (m, 3H), 0.43 (광대 m, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 138.4 (q, $^1J_{\text{C,B}} \approx 70$ Hz, CN, 3C), 30.6 (s, 1C), 26.3 (s, 1C), 20.5 (q, $^1J_{\text{C,B}} \approx 50$ Hz, 1C), 14.3 (s, 1C).

원소 분석:

산출값: C 45.43; H 4.90; N 22.70

밝혀진 값: C 44.10; H 4.95; N 22.14

[0380]

[0381] 실시예 6: 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 n-부틸트리시아노보레이트 - EMIM[$n\text{-}C_4H_9B(\text{CN})_3$]



[0382]

[0383] 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드 (EMIMCl) (3.57 g, 24.36 mmol) 및 $K[n\text{-}C_4H_9B(\text{CN})_3]$ (4.1 g, 22.15 mmol)을 탈이온수 (50 mL) 중에 용해시키고, 상기 혼합물을 CH_2Cl_2 (50 mL)로 희석한다. 수성상을 제거하고, 유기상을 물 (VE, 5 × 1 mL)로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시킨다. 메틸렌 클로라이드의 여과 및 증류

후에, 이온성 액체를 3 일 동안 50 °C에서 진공에서 건조시킨다.

[0384] 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 n-부틸트리시아노보레이트의 수율은 5.1 g (19.83 mmol) 이다.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -33.5 (s).

^{11}B -NMR: δ , ppm = -33.5 (광대 s).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR: δ , ppm = 8.99 (광대 dd, $^4J_{\text{H,H}} \approx 1.6$ Hz, CH, 1H), 7.74 (dd,

$^3J_{\text{H,H}} \approx 4J_{\text{H,H}} \approx 1.8$ Hz, CH, 1H), 7.67 (dd, $^3J_{\text{H,H}} \approx 4J_{\text{H,H}} \approx 1.8$ Hz, CH, 1H),

4.39 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, CH₂, 2H), 4.02 (s, CH₃, 3H), 1.57 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, CH₃, 3H), 1.31 (m, 4H, CH₂), 0.86 (m, 3H, CH₃), 0.43 (m, 2H, CH₂).

^1H -NMR: δ , ppm = 8.99 (광대 dd, $^4J_{\text{H,H}} \approx 1.6$ Hz, CH, 1H), 7.74 (dd, $^3J_{\text{H,H}} \approx$

$^4J_{\text{H,H}} \approx 1.8$ Hz, CH, 1H), 7.67 (dd, $^3J_{\text{H,H}} \approx 4J_{\text{H,H}} \approx 1.8$ Hz, CH, 1H), 4.39 (q,

$^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, CH₂, 2H), 4.02 (s, CH₃, 3H), 1.57 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, CH₃,

3H), 1.31 (m, 4H, CH₂), 0.86 (m, 3H, CH₃), 0.43 (광대 m, 2H, CH₂).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 137.0 (s, 1C), 130.9 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 62$ Hz, CN, 3C),

124.7 (s, 1C), 123.0 (s, 1C), 45.7 (s, 1C), 36.6 (s, 1C), 30.6 (s, 1C), 26.3 (s,

1C), 20.9 (q, $^1J_{\text{C,B}} \approx 44$ Hz, 1C), 15.6 (s, 1C), 14.3 (s, 1C).

원소 분석:

산출값: C 60.72; H 7.84; N 27.24

밝혀진 값: C 60.03; H 8.12; N 27.63

동점도:

°C	mPa·s
20	49.8
40	21.3
60	11.4
80	7.0

[0386] 분해 온도: 290 °C.

[0387] 실시예 7: 칼륨 알릴트리시아노보레이트 - K[CH₂=CHCH₂B(CN)₃]



[0389] 칼륨 알릴트리플루오로보레이트, K[CH₂=CHCH₂BF₃] (20 mg, 0.135 mmol) 을 Teflon 스판들 (Young, London) 을 갖는 벨브를 갖춘 NMR 투브에 우선 도입시키고, 트리메틸실릴 시아니드 (1.0 mL, 7.49 mmol) 중에서 취한다. 혼탁물을 실온에서 2 일 동안 및 이어서 80 °C에서 7 시간 동안, 100 °C에서 8 시간 동안 및 이후에 120 °C에서 12 시간 동안 유지시킨다. 모든 휘발성 성분을 진공에서 제거한다.

[0390] 칼륨 알릴트리시아노보레이트, K[CH₂=CHCH₂B(CN)₃] 의 수율은 21 mg (0.124 mmol) 이다. 생성물은 약 2% 불순물을 포함한다.

K[CH₂=CHCH₂B(CN)₃] 의 ^{11}B -NMR 스펙트럼:

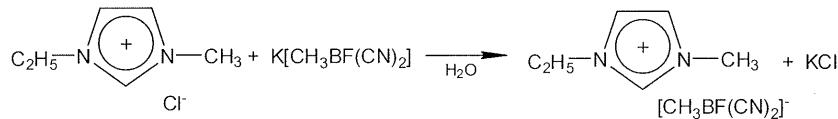
$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -30.8 s.

MALDI-MS m/e [C₆H₅BN₃]⁻:

산출값: 130.0 (100.0%), 129.0 (24.8%), 131.0 (6.7%).

밝혀진 값: 129.7 (100.0%), 128.7 (31.7%), 130.7 (5.2%).

[0392]

실시예 8: 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸디시아노플루오로보레이트 - EMIM $[\text{CH}_3\text{BF}(\text{CN})_2]$ 

[0393]

[0394]

칼륨 메틸디시아노플루오로보레이트 (50 mg, 0.367 mmol) 및 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, EMIM Cl (100 mg, 0.684 mmol) 를 탈이온수 (1 mL) 중에서 수합하고, 혼합한다. 반응 용액을 CH_2Cl_2 ($2 \times 1 \text{ mL}$) 로 추출한 후, CH_2Cl_2 를 진공에서 제거한다. 잔존 액체를 진공에서 12 시간 동안 건조시킨다.

[0395]

EMIM $[\text{CH}_3\text{BF}(\text{CN})_2]$ 의 수율은 54 mg (0.259 mmol) 이다.

EMIM $[\text{CH}_3\text{BF}(\text{CN})_2]$ 의 NMR 스펙트럼:

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -8.9 d ($^1J_{\text{F},\text{B}} = 56.5 \text{ Hz}$).

^{11}B -NMR: δ , ppm = -8.9 d,q ($^1J_{\text{F},\text{B}} = 56.5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{B},\text{H}} \approx 4.3 \text{ Hz}$).

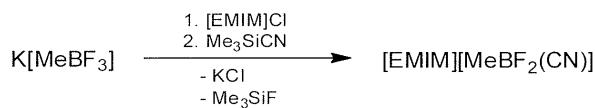
^{19}F -NMR: δ , ppm = -202.8 q,q ($^1J_{\text{F},\text{B}} = 56.2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{F},\text{H}} = 14.2 \text{ Hz}$, BF).

$^1\text{H}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 9.03 br. s (CH, 1H), 7.75 t ($^3J_{\text{H},\text{H}} \approx 4.3 \text{ Hz}$, CH, 1H), 7.68 t ($^3J_{\text{H},\text{H}} \approx 1.7 \text{ Hz}$, CH, 1H), 4.40 q ($^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.3 \text{ Hz}$, CH_2 , 2H), 4.05 s (CH₃, 3H), 1.57 t ($^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.3 \text{ Hz}$, CH₃, 3H), -0.12 d ($^3J_{\text{F},\text{H}} = 14.4 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{B},\text{H}} \approx 4.3 \text{ Hz}$, BCH_3 , 3H).

^1H -NMR: δ , ppm = 9.03 br. s (CH, 1H), 7.75 t ($^3J_{\text{H},\text{H}} \approx 4.3 \text{ Hz}$, CH, 1H), 7.68 t ($^3J_{\text{H},\text{H}} \approx 1.7 \text{ Hz}$, CH, 1H), 4.40 q ($^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.3 \text{ Hz}$, CH_2 , 2H), 4.05 s (CH₃, 3H), 1.57 t ($^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.3 \text{ Hz}$, CH₃, 3H), -0.12 d,q ($^3J_{\text{F},\text{H}} = 14.4 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{B},\text{H}} \approx 4.3 \text{ Hz}$, BCH_3 , 3H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 136.4 s (EMIM, 1C), 134.0 q,q ($^1J_{\text{C},\text{B}} = 62 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{F},\text{C}} = 39 \text{ Hz}$, 2CN, 2C), 124.0 s (EMIM, 1C), 122.3 s (EMIM, 1C), 45.0 s (EMIM, 1C), 35.9 s (EMIM, 1C), 14.8 s (EMIM, 1C), 8.1 m (BCH_3 , 1C).

[0396]

실시예 9: 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸시아노디플루오로보레이트 - EMIM $[\text{CH}_3\text{BF}_2(\text{CN})]$ 

[0398]

[0399]

H_2O (10 mL) 중의 칼륨 메틸트리플루오로보레이트 (5.22 g, 42.81 mmol) 의 혼탁물을 [EMIM]Cl (6.5 g, 44.34 mmol) 의 수용액에 첨가하고, 혼합하고, 용액을 증발건조시킨다. 그 잔류물을 디클로로메탄 (20 mL) 중에서 취하고, 미용해 침전물을 분리해내고, CH_2Cl_2 를 진공에서 제거한다. 수득한 이온성 액체 [EMIM] $[\text{CH}_3\text{BF}_3]$ (7.93 g, 40.87 mmol) 을 아세토니트릴 (15 mL) 중에 용해시키고, 트리메틸실릴 시아니드 (5.45 mL, 40.87 mmol) 를 첨가한다. 반응 혼합물을 실온에서 3 일 동안 교반한다. 이어서, 모든 휘발성 성분을 진공에서 제거한다.

[0400]

[EMIM] $[\text{CH}_3\text{BF}_2(\text{CN})]$ 의 수율은 8.2 g (40.79 mmol) 이다.

[0401] (순도는 약 70% 이고; 생성물은 약 22% 의 $[\text{EMIM}]^+ [\text{MeBF}_3]^-$ 및 8% 의 추가 불순물을 포함함)

$[\text{CH}_3\text{BF}_2(\text{CN})]^-$ 음이온 (70%) 의 NMR 데이터:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 2.5 t ($^1J_{\text{F},\text{B}} = 62.3$ Hz).
 ^{11}B -NMR: δ , ppm = 2.5 t,q ($^1J_{\text{F},\text{B}} = 62.3$ Hz, $^2J_{\text{B},\text{H}} = 2.6$ Hz).
 ^{19}F -NMR: δ , ppm = -147.7 t,q ($^3J_{\text{F},\text{H}} = 10.4$ Hz, 3H).
 $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR: δ , ppm = -0.32 t ($^3J_{\text{F},\text{H}} = 11.8$ Hz, CH_3 , 3H).
 ^1H -NMR: δ , ppm = -0.32 br. t ($^3J_{\text{F},\text{H}} = 11.8$ Hz, CH_3 , 3H).

$[\text{CH}_3\text{BF}_3]^-$ 음이온 (22%) 의 NMR 데이터:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 5.3 q ($^1J_{\text{F},\text{B}} = 62.1$ Hz).
 ^{11}B -NMR: δ , ppm = 5.3 q,q ($^1J_{\text{F},\text{B}} = 62.1$ Hz, $^2J_{\text{B},\text{H}} = \sim 3$ Hz).
 ^{19}F -NMR: δ , ppm = -132.9 q,q ($^1J_{\text{F},\text{B}} = 61.4$ Hz, $^3J_{\text{F},\text{H}} = 5.1$ Hz, 3F).
 $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR: δ , ppm = -0.44 q ($^3J_{\text{F},\text{H}} = 8.2$ Hz, CH_3 , 3H).
 ^1H -NMR: δ , ppm = -0.44 br. q ($^3J_{\text{F},\text{H}} = 8.2$ Hz, CH_3 , 3H).

$[\text{EMIM}]^+$ 양이온의 NMR 데이터:

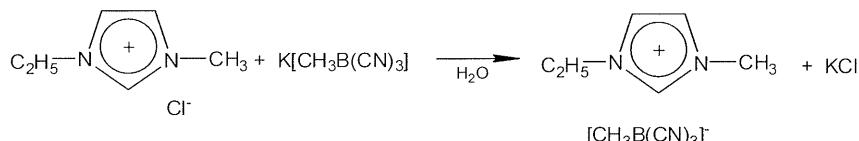
$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR: δ , ppm = 9.25 s (CH , 1H), 7.78 m (CH , 1H), 7.70 m (CH , 1H), 4.38 q ($^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.4$ Hz, CH_2 , 2H), 4.03 s (CH_3 , 3H), 1.54 t ($^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.3$ Hz, CH_3 , 3H).
 ^1H -NMR: δ , ppm = 9.25 s (CH , 1H), 7.78 m (CH , 1H), 7.70 m (CH , 1H), 4.38 q ($^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.4$ Hz, CH_2 , 2H), 4.03 s (CH_3 , 3H), 1.54 t ($^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.3$ Hz, CH_3 , 3H).

라만 스펙트럼 $[\text{EMIM}][\text{MeBF}_2(\text{CN})]$: $\tilde{\nu}$ (CN) = 2189 cm^{-1}

[0402]

[0403]

실시예 10: 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리시아노메틸보레이트 - $[\text{EMIM}]^+ [\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]^-$



[0404]

[0405]

2 차 중류수 (10 mL) 중의 에틸메틸이미다졸륨 클로라이드, $[\text{EMIM}]^+\text{Cl}^-$ (4.50 g, 30.69 mmol)의 용액 및 2 차 중류수 (5 mL) 중의 칼륨 메틸트리시아노보레이트 (4.33 g, 30.28 mmol)의 용액을 수합하고, 혼합한다. 반응 용액을 CH_2Cl_2 (4×50 mL)로 추출한다. 수합한 디클로로메탄 상을 MgSO_4 를 사용해 건조시키고, 용매를 회전 증발기를 사용해 제거한다. 수득한 이온성 액체를 진공에서 건조시킨다.

[0406]

1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리시아노메틸보레이트의 수율은 6.35 g (29.53 mmol) 이다.

[0407]

EMIM [CH₃B(CN)₃] 의 NMR 스펙트럼:¹¹B{¹H}-NMR: δ , ppm = -32.5 s.¹¹B-NMR: δ , ppm = -32.5 q ($^2J_{B,H}$ = 4.2 Hz).

¹H{¹¹B}-NMR: δ , ppm = 8.91 br. s (CH, 1H), 7.68 t ($^3J_{H,H}$ \approx $^4J_{H,H}$ \approx 1.7 Hz, CH, 1H), 7.62 t ($^3J_{H,H}$ \approx $^4J_{H,H}$ \approx 1.7 Hz, CH, 1H), 4.36 q ($^3J_{H,H}$ = 7.3 Hz, CH₂, 2H), 4.02 s (CH₃, 3H), 1.57 t ($^3J_{H,H}$ = 7.3 Hz, CH₃, 3H), -0.03 s (BCH₃, 3H).

¹H-NMR: δ , ppm = 8.91 br. s (CH, 1H), 7.68 t ($^3J_{H,H}$ \approx $^4J_{H,H}$ \approx 1.7 Hz, CH, 1H), 7.62 t ($^3J_{H,H}$ \approx $^4J_{H,H}$ \approx 1.7 Hz, CH, 1H), 4.36 q ($^3J_{H,H}$ = 7.3 Hz, CH₂, 2H), 4.02 s (CH₃, 3H), 1.57 t ($^3J_{H,H}$ = 7.3 Hz, CH₃, 3H), -0.03 q ($^2J_{B,H}$ = 4.4 Hz, BCH₃, 3H).

¹³C{¹H}-NMR: δ , ppm = 131.5 q ($^1J_{C,B}$ = 63.9 Hz, BCN, 3C), 136.7 s (1C), 124.5 s (1C), 122.9 s (1C), 45.6 s (1C), 36.5 s (1C), 15.4 s (1C), 4.7 q ($^1J_{C,B}$ = 45 Hz, BCH₃, 1C).

[0408]

분석:

[0410]

물 함량 (Karl-Fischer 적정): 37 ppm.

[0411]

할로겐 불순물 (이온 크로마토그래피): Cl⁻ = 97 ppm.

동점도:

°C	mPa·s
20	21.1
30	14.9
40	11.0
50	8.5
60	6.8
70	5.5
80	4.6

[0412]

실시예 11: 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 메틸트리시아노보레이트 - BMIM[CH₃B(CN)₃]

[0414]

탈이온 H₂O (10 mL) 중의 칼륨 메틸트리시아노보레이트 (5.0 g, 34.96 mmol) 및 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드 (6.72 g; 38.45 mmol)의 혼탁물을 제조하고, CH₂Cl₂ (50 mL)를 첨가한다. 수성상을 제거하고, 유기상은 탈이온 H₂O (5 \times 1 mL)로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시킨다. 여과 후에, 유기 용매 CH₂Cl₂를 감압 하에 제거한다. 수득한 액체를 진공에서 50 °C에서 3 일 동안 건조시킨다.

[0416]

1-부틸-3-메틸이미다졸륨 메틸트리시아노보레이트의 수율은 6.9 g (28.38 mmol) 이다.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -33.5 (s).

^{11}B -NMR: δ , ppm = -33.5 (광대 s).

$^1\text{H}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 8.98 (dd, $^4J_{\text{H,H}} \approx 1.5$ Hz, CH, 1H), 7.73 (dd, $^3J_{\text{H,H}} \approx$

$^4J_{\text{H,H}} \approx 1.6$ Hz, CH, 1H), 7.68 (dd, $^3J_{\text{H,H}} \approx 4J_{\text{H,H}} \approx 1.5$ Hz CH, 1H), 4.35 (t,

$^3J_{\text{H,H}} = 7.28$ Hz, CH₂, 2H), 4.05 (s, CH₃, 3H), 1.93 (m, CH₂, 2 H), 1.39 (m,

CH₂, 2H), 0.95 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.40$ Hz, CH₃, 3H), -0.05 (s, BCH₃, 3H).

^1H -NMR: δ , ppm = 8.98 (dd, $^4J_{\text{H,H}} \approx 1.5$ Hz, CH, 1H), 7.73 (dd, $^3J_{\text{H,H}} \approx 4J_{\text{H,H}}$

≈ 1.6 Hz, CH, 1H), 7.68 (dd, $^3J_{\text{H,H}} \approx 4J_{\text{H,H}} \approx 1.5$ Hz CH, 1H), 4.35 (t, $^3J_{\text{H,H}} =$

7.28 Hz, CH₂, 2H), 4.05 (s, CH₃, 3H), 1.93 (m, CH₂, 2 H), 1.39 (m, CH₂, 2H),

0.95 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.40$ Hz, CH₃, 3H), -0.05 (변형 q, $^2J_{\text{B,H}} \approx 4$ Hz, BCH₃, 3H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 137.3 (s, CH, 1C), 131.4 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 63.3$ Hz, CN,

3C), 124.7 (s, CH, 1C), 123.4 (s, CH, 1C), 50.2 (s, CH₂, 1C), 36.7 (s, CH₃,

1C), 32.6 (s, CH₂, 1C), 19.9 (s, CH₂, 1C), 13.6 (s, CH₃, 1C), 4.6 (q, $^1J_{\text{C,B}} =$

44.3 Hz, BCH₃, 1C).

원소 분석:

산출값: C 59.04; H 7.84; N 28.69

밝혀진 값: C 58.53; H 7.64; N 29.40

[0417] 동점도:

°C	mPa·s
20	39.2
40	17.4
60	9.6
80	6.1

[0418] 분해 온도: 240° C.

[0419] 실시예 12: 트리에틸술포늄 메틸트리시아노보레이트 - $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}][\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$



[0420]

탈이온수 (50 mL) 중의 트리에틸술포늄 요오다이드, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}] \text{I}$ (8.6 g, 34.96 mmol) 및 AgCl (10.0 g, 69.78 mmol) 의 혼합물을 암흑에서 4 시간 동안 교반한다. 이후, 혼탁물을 여과하고, 그 여과물을 $\text{K}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$ (5.0 g, 34.96 mmol)으로 처리함으로써 2 개의 상을 형성한다. 상기 혼합물을 디클로로메탄 (3 × 25 mL)으로 추출하고, 수합한 유기상을 탈이온수 (5 × 25 mL)로 세정하고, 황산마그네슘 상에서 건조시킨다. 여과 후에, 유기 용매 CH_2Cl_2 를 감압 하에 제거한다. 수득한 액체를 진공에서 50 °C에서 3 일 동안 건조시킨다.

[0422] 트리에틸술포늄 메틸트리시아노보레이트의 수율은 5.8 g (25.99 mmol) 이다.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -33.5 (s).

^{11}B -NMR: δ , ppm = -33.5 (s, 광대).

$^1\text{H}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 3.61 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, SCH_2 , 6H), 1.65 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, CH_3 , 3H).

^1H -NMR: δ , ppm = 3.61 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, SCH_2 , 6H), 1.65 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, CH_3 , 3H), 0.09 (s, BCH_3 , 3H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 131.4 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 63.3$ Hz, CN, 3C), 33.3 (s, 3C), 9.0 (s, 3C), 4.4 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 44.9$ Hz, BCH_3 , 1C).

원소 분석:

산출값: C 53.82; H 8.13; N 18.83; S 14.37

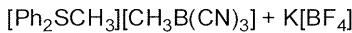
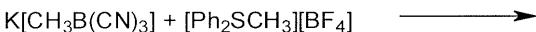
밝혀진 값: C 53.13; H 8.20, N 18.9, S 14.07

동점도:

°C	mPa·s
20	22.8
40	12.0
60	7.3
80	4.9

[0424] 분해 온도: 160° C.

[0425] 실시예 13: 메틸디페닐술포늄 메틸트리시아노보레이트 - $[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}][\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$



[0426]

[0427] 아세토니트릴 (2 mL) 중의 메틸디페닐술포늄 테트라플루오로보레이트, $[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}][\text{BF}_4]$ (100 mg, 0.347 mmol) 의 용액 및 아세토니트릴 (2 mL) 중의 칼륨 메틸트리시아노보레이트 (50 mg, 0.347 mmol) 의 용액을 수합하고, 혼합한다. 염 칼륨 테트라플루오로보레이트를 0 °C에서 여과하고, 모든 휘발성 성분을 감압 하에 제거하여 화합물 메틸디페닐술포늄 메틸트리시아노보레이트를 수득한다.

[0428]

메틸디페닐술포늄 메틸트리시아노보레이트의 수율은 101 mg (0.33 mmol) 이다. 생성물은 2% 테트라플루오로보레이트를 포함한다.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -33.5 (s).

^{11}B -NMR: δ , ppm = -33.5 (s, 광대).

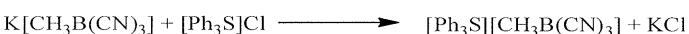
$^1\text{H}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 8.10 (m, $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$, 4H), 7.84 (m, $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$, 2H), 7.78 (m, $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$, 4H), 3.97 (s, CH_3 , 3H), -0.02 (s, BCH_3 , 3H).

^1H -NMR: δ , ppm = 8.10 (m, $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$, 4H), 7.84 (m, $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$, 2H), 7.78 (m, $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$, 4H), 3.97 (s, CH_3 , 3H), -0.02 (verzerrtes q, $^2J_{\text{B,H}} \sim 5$ Hz, BCH_3 , 3H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 134.7 (s, C_{arom} , 2C), 131.6 (s, C_{arom} , 4C), 131.1 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 63$ Hz, CN, 3C), 130.4 (s, C_{arom} , 4C), 127.4 (s, C_{arom} , 2C), 27.6 (s, CH_3 , 1C), 4.3 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 44$ Hz, BCH_3 , 1C).

[0429]

[0430] 실시예 14: 트리페닐술포늄 메틸트리시아노보레이트 - $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}][\text{CH}_3\text{B}(\text{CN})_3]$



[0431]

[0432] $K[CH_3B(CN)_3]$ (70 mg, 0.489 mmol) 을 2 mL CH_2Cl_2 중의 트리페닐술포늄 클로라이드, $[(C_6H_5)_3S]Cl$ (50 mg, 0.167 mmol) 의 용액에 첨가한다. 혼탁물을 2 시간 동안 격렬히 교반하고, 여과한다. 휘발성 성분을 감압 하에 제거하고, 결정성 생성물 트리페닐술포늄 메틸트리시아노보레이트를 수득한다.

[0433] 트리페닐술포늄 메틸트리시아노보레이트의 수율은 57 mg (0.155 mmol) 이다.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR: δ , ppm = -33.5 (s).

^{11}B -NMR: δ , ppm = -33.5 (q, $^2J_{B,H} = 4.4$ Hz).

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR: δ , ppm = 7.9 (m, $C_{arom}H$, 15H), -0.03 (s, BCH_3 , 3H).

1H -NMR: δ , ppm = 7.9 (m, $C_{arom}H$, 15H), -0.03 (변형 q, $^2J_{B,H} \approx 5$ Hz, BCH_3 , 3H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: δ , ppm = 135.7 (s, C_{arom} , 3C), 132.6 (s, C_{arom} , 6C), 132.2 (s, C_{arom} , 6C), 131.5 (q, $^1J_{C,B} = 64$ Hz, CN, 3C), 125.9 (s, C_{arom} , 3C), 4.8 (q, $^1J_{C,B} = 45.0$ Hz, BCH_3 , 1C).

[0434]

실시예 15: 디페닐요오도늄 메틸트리시아노보레이트 - $[(C_6H_5)_2I][CH_3B(CN)_3]$

[0436] $K[CH_3B(CN)_3] + [Ph_2I]Cl \longrightarrow [Ph_2I][CH_3B(CN)_3] + KCl$

[0437] $K[CH_3B(CN)_3]$ (50 mg, 0.157 mmol) 을 2 mL CH_2Cl_2 중의 디페닐요오도늄 클로라이드, $[(C_6H_5)_2I]Cl$ (50 mg, 0.157 mmol) 의 혼탁물에 첨가한다. 혼탁물을 2 시간 동안 격렬히 교반하고, 여과한다. 휘발성 성분을 감압 하에 제거하고, 결정성 생성물 디페닐요오도늄 메틸트리시아노보레이트를 수득한다.

[0438]

디페닐요오도늄 메틸트리시아노보레이트의 수율은 58 mg (0.150 mmol) 이다.

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR: δ , ppm = -33.5 (s).

^{11}B -NMR: δ , ppm = -33.5 (s, 광대).

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR: δ , ppm = 8.32 (m, $C_{arom}H$, 4H), 7.76 (m, $C_{arom}H$, 2H), 7.61 (m, $C_{arom}H$, 4H), -0.02 (s, BCH_3 , 3H).

1H -NMR: δ , ppm = 8.32 (m, $C_{arom}H$, 4H), 7.76 (m, $C_{arom}H$, 2H), 7.61 (m, $C_{arom}H$, 4H), -0.02 (verzerrtes q, $^2J_{B,H} \sim 5$ Hz, BCH_3 , 3H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: δ , ppm = 136.3 (s, C_{arom} , 4C), 133.6 (s, C_{arom} , 2C), 133.2 (s, C_{arom} , 4C), 131.5 (q, $^1J_{C,B} = 64$ Hz, CN, 3C), 115.7 (s, C_{arom} , 2C), 4.7 (q, $^1J_{C,B} = 45$ Hz, BCH_3 , 1C).

[0439]

실시예 16: 2,4,6-트리페닐피릴륨 메틸트리시아노보레이트 - $TPP[CH_3B(CN)_3]$

[0441] $K[CH_3B(CN)_3] + TPP[BF_4] \longrightarrow TPP[CH_3B(CN)_3] + K[BF_4]$

[0442] 아세토니트릴 (2 mL) 중의 트리페닐피릴륨 테트라플루오로보레이트, $[TPP][BF_4]$ (100 mg, 0.252 mmol) 의 용액 및 아세토니트릴 (2 mL) 중의 칼륨 메틸트리시아노보레이트 (36 mg, 0.252 mmol) 의 용액을 수합하고, 혼합한다. 염 칼륨 테트라플루오로보레이트를 0 °C에서 여과하고, 모든 휘발성 성분을 감압 하에 제거하여 고체 화합물 2,4,6-트리페닐피릴륨 메틸트리시아노보레이트를 수득한다.

[0443] 2,4,6-트리페닐피릴륨 메틸트리시아노보레이트의 수율은 95 mg (0.2298 mmol) 이다 (1% $[BF_4]^-$ 를 포함).

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN): δ , ppm = -33.5 (s).

^{11}B -NMR (CD_3CN): δ , ppm = -33.5 (s).

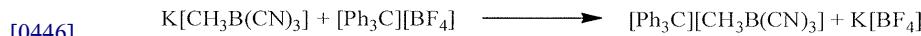
$^1H\{^{11}B\}$ -NMR: δ , ppm = 8.69 (s, C_{arom} , 2H), 8.41 (m, C_{arom} , 4H), 8.29 (m, C_{arom} , 2H), 7.85 (m, C_{arom} , 3H), 7.76 (m, C_{arom} , 6H), -0.03 (s, BCH_3 , 3H).

1H -NMR: δ , ppm = 8.69 (s, C_{arom} , 2H), 8.41 (m, C_{arom} , 4H), 8.29 (m, C_{arom} , 2H), 7.85 (m, C_{arom} , 3H), 7.76 (m, C_{arom} , 6H), -0.03 (verzerrtes q, $^2J_{B,H} \approx 5$ Hz, BCH_3 , 3H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: δ , ppm = 171.8 (s, C_{arom}), 167.4 (s, C_{arom}), 136.4 (s, C_{arom}), 136.3 (s, C_{arom}), 133.8 (s, C_{arom}), 131.7 (q, $^1J_{C,B} = 64$ Hz, CN, 3C), 131.04 (s, C_{arom}), 131.02 (s, C_{arom}), 130.6 (s, C_{arom}), 129.9 (s, C_{arom}), 129.7 (s, C_{arom}), 116.7 (s, C_{arom}), 4.3 (q, $^1J_{C,B} = 45$ Hz, BCH_3 , 1C).

[0444]

[0445] 실시예 17: 트리페닐카르베늄 메틸트리시아노보레이트 - $[Ph_3C][CH_3B(CN)_3]$



[0447] 아세토니트릴 (2 mL) 중의 트리페닐카르베늄 (트리틸륨) 테트라플루오로보레이트, $[Ph_3C][BF_4]$ (100 mg, 0.303 mmol) 의 용액 및 아세토니트릴 (2 mL) 중의 칼륨 메틸트리시아노보레이트 (43 mg, 0.301 mmol) 의 용액을 수합하고, 혼합한다. 염 칼륨 테트라플루오로보레이트를 0 °C에서 여과하고, 모든 휘발성 성분을 감압 하에 제거하여 화합물 트리틸륨 메틸트리시아노보레이트를 수득한다.

[0448] 트리페닐카르베늄 메틸트리시아노보레이트의 수율은 102 mg (0.29 mmol) 이다 (1% $[BF_4]^-$ 및 19% 미공지 봉소 종 포함).

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN): δ , ppm = -33.5 (s).

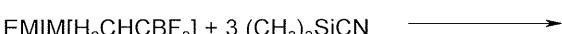
^{11}B -NMR (CD_3CN): δ , ppm = -33.5 (s).

$^1H\{^{11}B\}$ -NMR: δ , ppm = 8.25 (m, C_{arom} , 3H), 7.86 (m, C_{arom} , 6H), 7.69 (m, C_{arom} , 6H), 0.00 (s, BCH_3 , 3H).

1H -NMR: δ , ppm = 8.25 (m, C_{arom} , 3H), 7.86 (m, C_{arom} , 6H), 7.69 (m, C_{arom} , 6H), 0.00 (m, BCH_3 , 3H).

[0449]

[0450] 실시예 18: 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비닐트리시아노보레이트 - EMIM $[H_2C=HCB(CN)_3]$



[0451]

[0452] 트리메틸실릴시아니드 (86 mol%), 플루오로트리메틸실란 (4 mol%), 클로로트리메틸실란 (3 mol%) 및 아세토니트릴 (4 mol%) 의 혼합물을 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비닐트리플루오로보레이트, EMIM $[H_2C=HCBF_3]$ (1.48 g, 7.18 mmol)에 첨가하고, 12 시간 동안 실온에서 교반한다. 모든 휘발성 성분을 감압 하에 제거한다.

[0453] EMIM $[H_2C=HCB(CN)_3]$ 의 수율은 1.55 g (6.82 mmol) 이다 (2% $[H_2C=HCBF_2(CN)]^-$ 및 2.5% $[H_2C=HCB(NC)(CN)_2]^-$ 포함).

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -31.4 (s).

^{11}B -NMR: δ , ppm = -31.4 (s, 광대).

$^1\text{H}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 8.89 (광대) s, CH, 1H), 7.67 (dd, $^3J_{\text{H},\text{H}} \approx 4J_{\text{H},\text{H}} \approx 1.8$ Hz, CH, 1H), 7.62 (dd, $^3J_{\text{H},\text{H}} \approx 4J_{\text{H},\text{H}} \approx 1.8$ Hz, CH, 1H), 5.75 (dd, $J_{\text{H},\text{H}} = 19.0$ Hz, $J_{\text{H},\text{H}} = 12.4$ Hz, 1H), 5.40 (m, 2H), 4.35 (q, $J_{\text{H},\text{H}} = 7.3$ Hz, CH₂, 2H), 4.00 (s, CH₃, 3H), 1.55 (t, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.3$ Hz, CH₃, 3H).

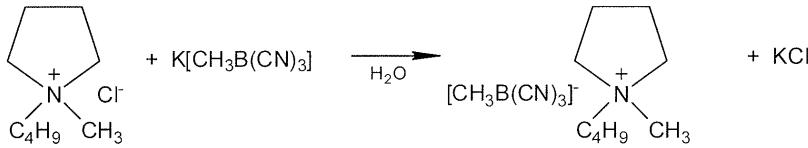
^1H -NMR: δ , ppm = 8.89 (광대) s, CH, 1H), 7.67 (dd, $^3J_{\text{H},\text{H}} \approx 4J_{\text{H},\text{H}} \approx 1.8$ Hz, CH, 1H), 7.62 (dd, $^3J_{\text{H},\text{H}} \approx 4J_{\text{H},\text{H}} \approx 1.8$ Hz, CH, 1H), 5.75 (dd, 광대, $J_{\text{H},\text{H}} = 19.0$ Hz, $J_{\text{H},\text{H}} = 12.4$ Hz, 1H), 5.40 (m, 2H), 4.35 (q, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.3$ Hz, CH₂, 2H), 4.00 (s, CH₃, 3H), 1.55 (t, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.3$ Hz, CH₃, 3H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 139.29 (q, $^1J_{\text{C},\text{B}} = 55.3$ Hz, BCH, 1C), 136.69 (s, 1C), 129.04 (q, $^1J_{\text{C},\text{B}} = 63.7$ Hz, BCN, 3C), 124.5 (s, 1C), 123.7 (s, 1C), 122.8 (s, 1C), 45.5 (s, 1C), 36.5 (s, 1C), 15.4 (s, 1C).

[0454]

[0455]

실시예 19. 부틸메틸파롤리디늄 트리시아노메틸보레이트 - [BMPL][CH₃B(CN)₃]



[0457]

부틸메틸파롤리디늄 클로라이드, [BMPL]Cl (190 mg, 1.07 mmol) 및 칼륨 메틸트리시아노보레이트 (168 mg, 1.18 mmol)를 클로로포름 (5 mL) 중에 혼탁시키고, 1 시간 동안 교반한다. 이어서, 형성된 염화칼륨 및 과량의 칼륨 메틸트리시아노보레이트를 여과해낸다. 그 여과물을 진공에서 증발시켜 이온성 액체를 수득한다.

[0458]

수율: 243 mg (0.987 mmol).

BMPL [CH₃B(CN)₃]의 NMR 스펙트럼:

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -32.5 s.

^{11}B -NMR: δ , ppm = -32.5 q ($^2J_{\text{B},\text{H}} = 4.2$ Hz).

$^1\text{H}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 3.75-3.67 m (CH₂, 4H), 3.56-3.52 m (CH₂, 2H), 3.25 s (CH₃, 3H), 2.37-2.29 m (CH₂, 4H), 1.95-1.87 m (CH₂, 2H), 1.49-1.40 m (CH₂, 2H), 0.99 t ($^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.4$ Hz, CH₃, 3H), -0.03 s (BCH₃, 3H).

^1H -NMR: δ , ppm = 3.75-3.67 m (CH₂, 4H), 3.56-3.52 m (CH₂, 2H), 3.25 s (CH₃, 3H), 2.37-2.29 m (CH₂, 4H), 1.95-1.87 m (CH₂, 2H), 1.49-1.40 m (CH₂, 2H), 0.99 t ($^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.4$ Hz, CH₃, 3H), -0.03 s ($^2J_{\text{B},\text{H}} = 4.4$ Hz, BCH₃, 3H).

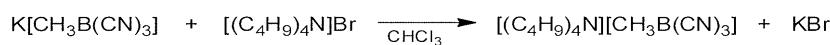
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 131.5 q ($^1J_{\text{C},\text{B}} = 63.9$ Hz, BCN, 3C), 65.3 t ($^1J_{\text{N},\text{C}} = 3.2$ Hz, NCH₂, 2C), 65.1 t ($^1J_{\text{N},\text{C}} = 2.9$ Hz, NCH₂, 1C), 49.1 t ($^1J_{\text{N},\text{C}} = 4.0$ Hz, NCH₃, 1C), 26.3 s (CH₂, 1C), 22.4 s (1C), 20.4 t ($^2J_{\text{N},\text{C}} = 1.4$ Hz, NCH₂CH₂, 1C), 13.8 s (CH₃, 1C), 4.7 q ($^1J_{\text{C},\text{B}} = 45$ Hz, BCH₃, 1C).

[0459]

[0460]

실시예 20. 테트라부틸암모늄 트리시아노메틸보레이트 - [TBA][CH₃B(CN)₃]

[0461]



[0462]

테트라부틸암모늄 브로마이드, [TBA]Br (200 mg, 0.620 mmol) 및 칼륨 메틸트리시아노보레이트 (98 mg, 0.685

mmol) 를 클로로포름 (5 ml) 중에 혼탁시키고, 1 시간 동안 교반한다. 이어서, 형성된 염화칼륨 및 과량의 칼륨 메틸트리시아노보레이트를 여과해내고, 그 여과물을 진공에서 증발시킨다. 약간 황색 고체를 수득한다.

[0463] 테트라부틸암모늄 트리시아노메틸보레이트의 수율은 211 mg (0.609 mmol) 이다 (이는 활용되는 [TBA]Br 을 기준으로 98% 상응함).

TBA [CH₃B(CN)₃] 의 NMR 스펙트럼:

¹¹B{¹H}-NMR: δ , ppm = -32.5 s.

¹¹B-NMR: δ , ppm = -32.5 q (²J_{B,H} = 4.2 Hz, 1B).

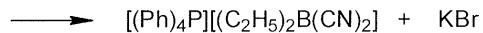
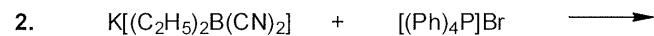
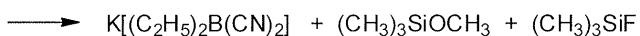
¹H{¹¹B}-NMR: δ , ppm = 3.43-3.38 m (CH₂, 8H), 1.85-1.77 m (CH₂, 8H), 1.48-1.39 m (CH₂, 8H), 0.98 t (³J_{H,H} = 7.4 Hz, CH₃, 12H), -0.02 s (BCH₃, 3H).

¹H-NMR: δ , ppm = 3.43-3.38 m (CH₂, 8H), 1.85-1.77 m (CH₂, 8H), 1.48-1.39 m (CH₂, 8H), 0.98 t (³J_{H,H} = 7.4 Hz, CH₃, 12H), -0.02 q (²J_{B,H} = 4.4 Hz, BCH₃, 3H).

¹³C{¹H}-NMR: δ , ppm = 131.5 q (¹J_{C,B} = 63.3 Hz, BCN, 3C), 59.4 s (4C), 24.4 s (CH₂, 4C), 20.4 s (CH₂, 4C), 13.9 s (CH₃, 4C), 4.8 q (¹J_{C,B} = 45 Hz, BCH₃, 1C).

[0464]

실시예 21. 테트라페닐포스포늄 디에틸디시아노보레이트 - [PPh₄][(C₂H₅)₂B(CN)₂]



[0466]

플루오르화칼륨, KF (1.0 g, 17.24 mmol) 을 아세토니트릴 (4 ml) 중에 혼탁시킨다. (C₂H₅)₂BOCH₃ (2.26 ml, 1.72 g, 17.24 mmol) 및 트리메틸실릴 시아니드 (5.0 ml, 37.49 mmol) 를 0 °C 에서 첨가한다. 반응 혼합물을 밤새 실온에서 교반한 후, 수득한 황색 혼탁물을 수성 H₂O₂ (20%, 15 ml) 중에서 취한다. 테트라페닐포스포늄 브로마이드, [PPh₄]Br (7.5 g, 17.88 mmol) 를 교반 하에 용액에 첨가하고, 반응 혼합물을 교반 30 분 후에 CH₂Cl₂ (2 × 20 ml) 로 추출한다. 수합한 디클로로메탄 상을 MgSO₄ 를 사용해 건조시키고, 증발건조시킨다. 수득한 잔류물을 아세톤 (5 ml) 중에 용해시키고, Et₂O (15 ml) 의 첨가로 침전시킨 후, 여과한다.

[0468]

고체 테트라페닐포스포늄 디에틸디시아노보레이트의 수율은 3.52 g (7.64 mmol) 이다.

[PPh_4] [$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}(\text{CN})_2$] 의 NMR 스펙트럼:

^{11}B -NMR: δ , ppm = -22.1 s.

^1H { ^{11}B }-NMR: δ , ppm = 8.05-7.98 m (p -H, 4Ph, 4H), 7.90-7.83 m (o - and m -H, 4Ph, 16H), 0.85 t ($^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.7$ Hz, 2 CH_2 , 4H), 0.23 q ($^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.6$ Hz, 2 CH_3 , 6H).

^1H -NMR: δ , ppm = 8.05-7.98 m (p -H, 4Ph, 4H), 7.90-7.83 m (o - and m -H, 4Ph, 16H), 0.85 br. t ($^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.7$ Hz, 2 CH_2 , 4H), 0.23 br. q ($^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.6$ Hz, 2 CH_3 , 6H).

^{13}C { ^1H }-NMR: δ , ppm = 138.4 q ($^1J_{\text{C},\text{B}} = 53.1$ Hz, 2CN, 2C), 136.4 d ($^4J_{\text{P},\text{C}} = 3.1$ Hz, 4C), 135.7 d ($^2J_{\text{P},\text{C}} = 10.3$ Hz, 8C), 131.4 d ($^3J_{\text{P},\text{C}} = 12.8$ Hz, 8C), 119.0 d ($^1J_{\text{P},\text{C}} = 89.6$ Hz, 4C), 15.0 q ($^1J_{\text{C},\text{B}} = 46.8$ Hz, 2 CH_2 , 2C), 12.3 s (2 CH_3 , 2C).

^{13}C -NMR (단지 [$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}(\text{CN})_2$] 음이온): δ , ppm = 138.4 q ($^1J_{\text{C},\text{B}} = 53.1$ Hz, 2CN, 2C), 15.0 t, q ($^1J_{\text{H},\text{C}} = 113.7$ Hz, $^1J_{\text{C},\text{B}} = 46.8$ Hz, 2 CH_2 , 2C), 12.3 q, t ($^1J_{\text{H},\text{C}} = 122.9$ Hz, $^2J_{\text{H},\text{C}} = 4.2$ Hz, 2 CH_3 , 2C).

MALDI-MS m/e [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{BN}_2$] $^-$:

산출값: 120 (24%), 121 (100%), 122 (7%).

밝혀진 값: 120 (26%), 121 (100%), 122 (10%).

라만 스펙트럼 : $\tilde{\nu}$ (CN) = 2185 cm^{-1}

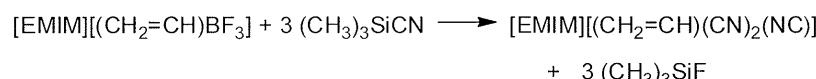
용융점 (DSC, 개시): 116°C

분해 (DSC, 개시): 336°C

[0469]

[0470]

실시예 22. 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비닐디시아노이소시아노보레이트 - [EMIM][$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{B}(\text{CN})_2(\text{NC})$]



[0471]

[0472]

트리메틸실릴 시아니드 (15 ml, 112.48 mmol) 를 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비닐트리플루오로보레이트, [EMIM][$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{BF}_3$] (0.5 g, 2.42 mmol) 가 채워진 반응 용기 내에서 -196 °C 에서 축합시키고, 상기 혼합물을 실온으로 가온한다. 수득한 용액을 밤새 교반한 후, 65 °C 에서 3 시간 동안, 80 °C 에서 2 시간 동안 및 마지막으로는 90 °C 에서 4 시간 동안 가온한다. 이어서, 과량의 트리메틸실릴 시아니드를 형성된 트리메틸 플루오로실란과의 혼합물로서 중류해내고 (회수하고), 추가 반응에 활용한다. 무색 이온성 액체를 단리시킨다.

[0473]

에틸메틸이미다졸륨 비닐디시아노이소시아노보레이트, [EMIM][$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{B}(\text{CN})_2(\text{NC})$] (순도 93%) 의 수율은 0.52 g (2.41 mmol) 이다. 액체는 3% 의 [EMIM][$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{B}(\text{CN})_3$], 3% 의 [EMIM][$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{B}(\text{CN})_2\text{F}$] 및 약 1% 의 [EMIM][$\text{B}(\text{CN})_2\text{F}_2$] 를 포함한다.

$[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{B}(\text{CN})_2(\text{NC})]^-$ 음이온의 NMR 대이터:

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -23.0 s.

^{11}B -NMR: δ , ppm = -23.0 s.

$^1\text{H}\{\text{B}\}$ -NMR: δ , ppm = 5.89-5.71 m ($\text{CH}_2=\text{CH}$, 1H), 5.45-5.28 m ($\text{CH}_2=\text{CH}$, 2H).

^1H -NMR: δ , ppm = 5.89-5.71 br. m ($\text{CH}_2=\text{CH}$, 1H), 5.45-5.28 br. m ($\text{CH}_2=\text{CH}$, 2H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 170.0 s (BNC, 1C), 141.3 q ($^1\text{J}_{\text{C},\text{B}} = 59.0$ Hz,

$\text{BCH}=\text{CH}_2$, 1C), 129.8 q ($^1\text{J}_{\text{C},\text{B}} = 67.8$ Hz, BCN, 2C), 122.6 s ($\text{BCH}=\text{CH}_2$, 1C).

$[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{B}(\text{CN})_3]^-$ 음이온의 NMR 대이터:

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -30.4 s.

^{11}B -NMR: δ , ppm = -30.4 s.

$[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{B}(\text{CN})_2\text{F}]^-$ 음이온의 NMR 대이터:

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -9.2 d ($^1\text{J}_{\text{F},\text{B}} = 54.6$ Hz).

^{11}B -NMR: δ , ppm = -9.2 d ($^1\text{J}_{\text{F},\text{B}} = 54.6$ Hz).

^{19}F -NMR: δ , ppm = -132.9 q ($^1\text{J}_{\text{F},\text{B}} = 51.9$ Hz).

$[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$ 음이온의 NMR 대이터:

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -7.3 t ($^1\text{J}_{\text{F},\text{B}} = 41.2$ Hz).

^{11}B -NMR: δ , ppm = -7.3 t ($^1\text{J}_{\text{F},\text{B}} = 41.2$ Hz).

$[\text{EMIM}]^+$ 양이온의 NMR 대이터:

$^1\text{H}\{\text{B}\}$ -NMR: δ , ppm = 8.91 br. s (CH , 1H), 7.68 t ($^3\text{J}_{\text{H},\text{H}} \approx 4\text{J}_{\text{H},\text{H}} \approx 1.7$ Hz, CH , 1H), 7.62 t ($^3\text{J}_{\text{H},\text{H}} \approx 4\text{J}_{\text{H},\text{H}} \approx 1.7$ Hz, CH , 1H), 4.36 q ($^3\text{J}_{\text{H},\text{H}} = 7.3$ Hz, CH_2 , 2H), 4.02 s (CH_3 , 3H), 1.57 t ($^3\text{J}_{\text{H},\text{H}} = 7.3$ Hz, CH_3 , 3H).

^1H -NMR: δ , ppm = 8.91 br. s (CH , 1H), 7.68 t ($^3\text{J}_{\text{H},\text{H}} \approx 4\text{J}_{\text{H},\text{H}} \approx 1.7$ Hz, CH , 1H), 7.62 t ($^3\text{J}_{\text{H},\text{H}} \approx 4\text{J}_{\text{H},\text{H}} \approx 1.7$ Hz, CH , 1H), 4.36 q ($^3\text{J}_{\text{H},\text{H}} = 7.3$ Hz, CH_2 , 2H), 4.02 s (CH_3 , 3H), 1.57 t ($^3\text{J}_{\text{H},\text{H}} = 7.3$ Hz, CH_3 , 3H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 136.7 s (1C), 124.5 s (1C), 122.9 s (1C), 45.6 s

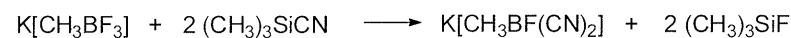
(1C), 36.5 s (1C), 15.4 s (1C).

[0474]

실시예 23. 칼륨 메틸디시아노플루오로보레이트 - K $[\text{CH}_3\text{BF}(\text{CN})_2]$

[0476]

A)



[0477]

칼륨 메틸트리플루오로보레이트 (3.00 g, 24.6 mmol) 를 트리메틸실릴 시아니드 (40.0 ml, 300.0 mmol) 중에 혼탁시키고, 3 일 동안 실온에서 교반한다. 3 일 후에, 반응 혼합물이 투명해질 때까지 1 시간 동안 60 °C에서 및 2 시간 동안 70 °C에서 반응 혼합물을 교반한다. 모든 휘발성 성분을 진공에서 제거한다. 미반응 트리메틸실릴 시아니드 및 트리메틸플루오로실란을 추가 반응에 활용할 수 있다. 그 잔류물을 아세톤 (30 ml) 중에 용해시키고, 여과한다. CHCl_3 (100 ml) 을 유기상에 첨가하고, $\text{K}[\text{CH}_3\text{BF}(\text{CN})_2]$ 가 침전된다 (배치 (batch) I). 상기 침전물을 진공에서 건조시킨다. 그 여과물의 유기 용매를 5 ml 가 수득될 때까

지 진공에서 중류시키고, 50 ml CHCl_3 을 첨가한다. $\text{K}[\text{CH}_3\text{BF}(\text{CN})_2]$ 가 침전된다 (배치 II).

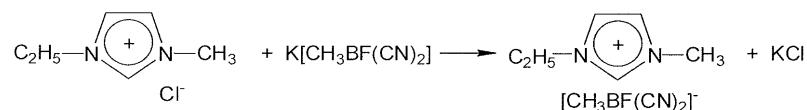
[0479] 배치 I: 실시예 1A 에 기재된 바와 같은, 부산물 없이 2.3 g (16.9 mmol). 그 분광학적 데이터는 실시예 1A로부터의 데이터와 상응한다.

[0480] 배치 II: $\text{K}[\text{CH}_3\text{BF}(\text{CN})_2]$ (82%) 및 $\text{K}[\text{CH}_3\text{B}(\text{NC})(\text{CN})_2]$ (17%) 및 기타 불순물 (1%) 의 혼합물 0.53 g.

[0481] B)

[0482] 칼륨 메틸트리플루오로보레이트 (8.00 g, 65.6 mmol) 를 트리메틸실릴 시아니드 (120.0 ml, 900.0 mmol) 중에 혼탁시키고, 30 ml 트리메틸실릴 시아니드를 실시예 22로부터 회수하고, 용액이 거의 투명해질 때까지 70 °C에서 2 시간 교반한다. 모든 휘발성 성분을 진공에서 제거한다. 그 잔류물을 아세톤 (40 ml) 중에 용해시키고, 여과한다. 그 여과물을 교반하고, 400 ml CHCl_3 을 45 분 이내에 첨가한다. $\text{K}[\text{CH}_3\text{BF}(\text{CN})_2]$ 의 침전물을 여과하고, 진공에서 건조시킨다 (6.71 g (49.3 mmol)). 그 분광학적 데이터는 실시예 1A로부터의 데이터와 상응한다.

[0483] 실시예 24. 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸디시아노플루오로보레이트 - EMIM $[\text{CH}_3\text{BF}(\text{CN})_2]$



[0484]

[0485] $\text{K}[\text{CH}_3\text{BF}(\text{CN})_2]$ (6.0 g, 44.1 mmol) 및 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, [EMIM]Cl (6.45 g, 44.0 mmol) 를 CH_2Cl_2 (50 mL) 중에 혼탁시키고, 5 시간 동안 실온에서 교반한다. 황산마그네슘을 첨가하고 (1 g), 반응 혼합물을 30 분 동안 교반하고, 여과한다. 그 침전물을 15 ml 의 CH_2Cl_2 로 세정하고, 유기상을 수합한다. 모든 휘발성 화합물을 진공에서 제거하고, 수득한 이온성 액체를 진공에서 2 일 동안 건조시킨다.

[0486]

8.8 g (42.31 mmol) 의 EMIM $[\text{CH}_3\text{BF}(\text{CN})_2]$

[0487]

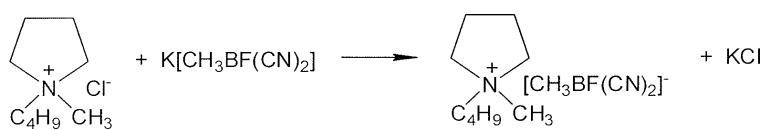
그 분광학적 데이터는 실시예 8 과 상응한다.

동점도:

°C	mPa·s
20	16.2
40	9.3
60	6.0
80	4.2

[0488]

[0489] 실시예 25. 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 메틸디시아노플루오로보레이트 - [BMPL] $[\text{CH}_3\text{BF}(\text{CN})_2]$



[0490]

[0491] $\text{K}[\text{CH}_3\text{BF}(\text{CN})_2]$ (2.8 g, 20.6 mmol) 및 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 클로라이드, [BMPL]Cl (3.6 g, 20.5 mmol) 를 CH_2Cl_2 (25 mL) 중에 혼탁시키고, 5 시간 동안 실온에서 교반한다. 황산마그네슘을 첨가하고 (1 g), 반응 혼합물을 30 분 동안 교반하고, 여과한다. 그 침전물을 10 ml 의 CH_2Cl_2 로 세정하고, 유기상을 수합한다.

모든 휘발성 화합물을 진공에서 제거하고, 수득한 이온성 액체를 진공에서 2 일 동안 건조시킨다.

[0492] [BMPL] [CH₃BF(CN)₂] 의 수율은 4.3 g (18.0 mmol) 이다.

[BMPL][CH₃BF(CN)₂] 의 NMR 스펙트럼:

¹¹B{¹H}-NMR: δ, ppm = -8.9 d (¹J_{F,B} = 56.6 Hz).

¹¹B-NMR: δ, ppm = -8.9 br. d (¹J_{F,B} = 56.5 Hz).

¹⁹F-NMR: δ, ppm = -202.7 q,q (¹J_{F,B} = 56.2 Hz, ³J_{F,H} = 14.1 Hz, BF).

¹H{¹¹B}-NMR: δ, ppm = 3.78-3.72 m (2CH₂, 4H), 3.75-3.60 m (CH₂, 2H), 3.27 s (CH₃, 3H), 2.35-2.30 m (2CH₂, 4H), 1.95-1.88 m (CH₂, 2H), 1.49-1.42 m (CH₂, 2H), 0.99 t (³J_{H,H} = 7.4 Hz, CH₃, 3H), -0.10 d (³J_{F,H} = 14.3 Hz, BCH₃, 3H).

¹H-NMR: δ, ppm = 3.78-3.72 m (2CH₂, 4H), 3.75-3.60 m (CH₂, 2H), 3.27 s (CH₃, 3H), 2.35-2.30 m (2CH₂, 4H), 1.95-1.88 m (CH₂, 2H), 1.49-1.42 m (CH₂, 2H), 0.99 t (³J_{H,H} = 7.4 Hz, CH₃, 3H), -0.10 d (³J_{F,H} = 14.3 Hz, ²J_{B,H} ≈ 4.6 Hz, BCH₃, 3H).

[0493]

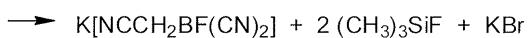
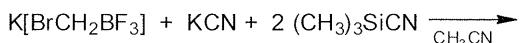
동점도:

°C	mPa·s
20	46.0
40	22.8
60	13.1
80	8.4

[0494]

[0495] 실시예 26. 칼륨 시아노메틸디시아노플루오로보레이트 - K[NCCH₂BF(CN)₂]

[0496] A)



[0497]

[0498] K[BrCH₂BF₃] (86 mg, 0.428 mmol) 및 KCN (200 mg, 3.07 mmol) 을 트리메틸실릴시아니드 (2.0 mL, 14.99 mmol) 중에 혼탁시킨다. 반응 혼합물을 밤새 60 °C 로, 5 일 동안 70 °C 로 및 추가적인 2 일 동안 80 °C 로 가온 한다. 모든 휘발성 물질을 감압 하에 제거하고, 잔존 고체 물질을 아세톤 (5 mL) 으로 추출한다. 추출 물을 진공에서 증발시켜 밝은 갈색 고체를 수득한다.

[0499]

칼륨 시아노메틸디시아노플루오로보레이트의 수율은 55 mg (0.34 mmol) 이다.

K[NCCH₂BF(CN)₂] 의 분광학적 데이터:

¹¹B{¹H}-NMR: δ , ppm = -10.5 d ($^1J_{F,B}$ = 54.2 Hz).

¹¹B-NMR: δ , ppm = -10.5 dt, ($^1J_{F,B}$ = 54.2 Hz, $^2J_{H,B}$ = 5.6 Hz).

¹⁹F-NMR: δ , ppm = -205.6 qt ($^1J_{F,B}$ = 54.2 Hz, $^3J_{F,H}$ = 10.9 Hz, BF).

¹H{¹¹B}-NMR: δ , ppm = 1.38 d ($^3J_{F,H}$ = 10.9 Hz, CH₂).

¹H-NMR: δ , ppm = 1.38 dq ($^3J_{F,H}$ = 10.9 Hz, $^2J_{B,H}$ = ≈6 Hz, CH₂).

¹³C{¹H}-NMR: δ , ppm = 130.45 qd ($^1J_{C,B}$ = 69.7 Hz, $^2J_{F,C}$ = 38.2 Hz, B-CN,

2C), 121.18 s (CH₂-CN, 1C), 10.37 qd ($^1J_{C,B}$ = 45.9 Hz, $^2J_{F,C}$ = 28.8 Hz, CH₂,

1C).

¹³C-NMR: δ , ppm = 130.45 dq ($^1J_{C,B}$ = 69.7 Hz, $^2J_{F,C}$ = 38.2 Hz, B-CN, 2C),

121.18 광대 t ($^3J_{C,H}$ ≈ 7 Hz, CH₂-CN, 1C), 10.37 qd ($^1J_{C,B}$ = 45.9 Hz, $^2J_{F,C}$ =

28.8 Hz, CH₂, 1C).

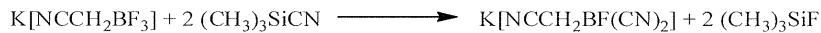
MALDI-MS m/z [C₄H₂BFN₃]⁺:

산출값: 122 (100%), 121 (25%), 123 (5%)

밝혀진 값: 122 (100%), 121 (26%), 123 (4%)

[0500]

B)



[0502]

트리메틸실릴시아니드 (86 mol%), 플루오로트리메틸실란 (4 mol%), 클로로트리메틸실란 (3 mol%) 및 아세토니트릴 (4 mol%) 및 15 mL 트리메틸실릴시아니드 (112.5 mmol)의 혼합물 (50 mL)을 칼륨 시아노메틸트리플루오로보레이트 (5.7 g, 38.77 mmol)에 첨가하고, 혼탁물을 2 시간 동안 실온에서 교반한다. 모든 휘발성 성분을 감압 하에 제거한다. 이들 휘발성 성분을 저장하고, 추가 합성에 사용할 수 있다. 잔존 생성물이 여전히 [NCCH₂BF₃]⁻ 및 [NCCH₂BF₂(CN)]⁻을 포함하는 경우, 상기 혼합물을 [(CH₃)₃SiCN, (CH₃)₃SiF, (CH₃)₃SiCl, CH₃CN] 및 순수 (CH₃)₃SiCN (15 mL, 112.5 mmol)의 혼합물에 첨가할 것이고, 상기 혼탁물을 또 다른 2 일 동안 교반해야 한다. 모든 휘발성 화합물을 감압 하에 다시 제거한다. 그 나머지를 아세톤 (10 mL) 중에 용해시키고, 120 mL 디클로로메탄을 첨가한다. 칼륨 시아노메틸디시아노플루오로보레이트의 수득한 침전물을 여과하고, 감압 하에 건조시킨다.

[0503]

칼륨 시아노메틸디시아노플루오로보레이트의 수율은 4.5 g (27.95 mmol)이다.

원소 분석:

산출값: C 29.84; H 1.25; N 26.10

[0504]

밝혀진 값: C 30.08; H 1.16; N 26.06

[0505]

생성물의 분광학적 데이터는 실시예 26A로부터의 데이터와 상응한다.

[0506]

실시예 27: 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 시아노메틸디시아노플루오로보레이트 - EMIM[NCCH₂BF(CN)₂]



[0507]

디클로로메탄 (60 mL)을 H₂O (탈이온, 30 mL) 중의 칼륨 시아노메틸디시아노플루오로보레이트, K[NCCH₂BF(CN)₂] (4.3 g, 26.71 mmol) 및 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드 (EMIMCl) (4.3 g, 29.32 mmol)의 혼합물에 첨가한다. 수성상을 제거하고, 유기상을 탈이온수 (5 × 1 mL)로 세정하고, 황산마그네슘 상에서 건조시킨다. 슬레이트를 여과하고, 디클로로메탄을 감압 하에 제거한다. 생성물을 3 일 동안 50 °C에서 진공에서 건

조시킨다.

[0510] 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 시아노메틸디시아노플루오로보레이트의 수율은 4.9 g (21.03 mmol) 이다.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -11.4 (d, $^1J_{\text{B},\text{F}} = 54.3$ Hz).
 ^{11}B -NMR: δ , ppm = -11.4 (dt, $^1J_{\text{B},\text{F}} = 54.3$ Hz, $^2J_{\text{B},\text{H}} = 5.7$ Hz).
 ^{19}F -NMR: δ , ppm = -205.5 qt ($^1J_{\text{F},\text{B}} = 54.3$ Hz, $^3J_{\text{F},\text{H}} = 11.0$ Hz, BF).
 $^1\text{H}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 8.90 (광대 dd, $^4J_{\text{H},\text{H}} \approx 1.6$ Hz, CH, 1H), 7.69 (dd, $^3J_{\text{H},\text{H}} \approx 4J_{\text{H},\text{H}} \approx 1.8$ Hz, CH, 1H), 4.36 (q, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.4$ Hz, CH₂, 2H), 4.02 (s, CH₃, 3H), 1.55 (t, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.3$ Hz, CH₃, 3H), 1.40 (d, $^3J_{\text{F},\text{H}} = 10.9$ Hz, 2H, CH₂).
 ^1H -NMR: δ , ppm = 8.90 (광대 dd, $^4J_{\text{H},\text{H}} \approx 1.6$ Hz, CH, 1H), 7.69 (dd, $^3J_{\text{H},\text{H}} \approx 4J_{\text{H},\text{H}} \approx 1.8$ Hz, CH, 1H), 7.62 (dd, $^3J_{\text{H},\text{H}} \approx 4J_{\text{H},\text{H}} \approx 1.8$ Hz, CH, 1H), 4.36 (q, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.4$ Hz, CH₂, 2H), 4.02 (s, CH₃, 3H), 1.55 (t, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.3$ Hz, CH₃, 3H), 1.40 (m, 2H, CH₂).
 $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 136.8 (s, 1C), 131.2 (qd, $^1J_{\text{C},\text{B}} = 69$ Hz, $^2J_{\text{F},\text{C}} = 37$ Hz, CN, 2C), 124.6 (s, 1C), 122.9 (s, 1C), 122.1 (광대, s, 1C, CH₂CN), 45.6 (s, 1C), 36.6 (s, 1C), 15.5 (s, 1C), 10.9 (qd, $^1J_{\text{C},\text{B}} = 47$ Hz, $^2J_{\text{F},\text{C}} \approx 28$ Hz, 1C).

원소 분석:

산출값: C 51.54; H 5.62; Z 30.05

밝혀진 값: C 50.86; H 5.79, N, 30.35.

[0511]

동점도:

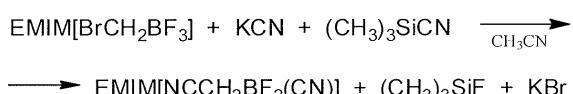
°C	mPa·s
20	27.0
40	13.5
60	8.0
80	5.3

[0512]

분해 온도: 180° C.

[0513]

실시예 28. 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 시아노메틸시아노디플루오로보레이트 - [EMIM][NCCH₂BF₂(CN)]



[0514]

1-에틸-3-메틸이미다졸륨 시아노메틸트리플루오로보레이트, EMIM[BrCH₂BF₃] (120 mg, 0.439 mmol) 및 KCN (500 mg, 7.678 mmol) 을 아세토니트릴 중의 트리메틸실릴 시아니드 (2.5 mol/L, 2 mL, 5.0 mmol) 의 교반 용액에 첨가한다. 반응 혼합물을 75 °C에서 (오일-배쓰 (bath)의 온도) 24 시간 동안 및 4 일 동안 100 °C에서 교반한다. 모든 휘발물을 진공에서 제거하고, 그 잔류물을 2 mL의 아세톤 중에 용해시킨다. 불용성 고체 (아마도, 과량의 KCN 및 KBr)를 여과해내고, 용액을 진공에서 증발시킨다. 그 잔류물 (유성 물질)을 아세톤-D6 중에 용해시키고, 질량- 및 NMR-분광법으로 분석하였다. NMR 스펙트럼은 수율 90%로 [EMIM][NCCH₂BF₂(CN)]의 형성을 확인한다. 생성물은 약 7% [EMIM][NCCH₂BF(CN)₂]를 포함한다.

음이온 $[\text{NCCH}_2\text{BF}_2(\text{CN})]^-$ 의 분광학적 데이터:

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 0.0 t ($^1J_{\text{F},\text{B}} = 55.8 \text{ Hz}$).
 ^{11}B -NMR: δ , ppm = 0.0 tt ($^1J_{\text{F},\text{B}} = 55.8 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{H},\text{B}} = 6.1 \text{ Hz}$).
 ^{19}F -NMR: δ , ppm = -152.7 qt ($^1J_{\text{F},\text{B}} = 55.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{F},\text{H}} = 8.0 \text{ Hz}$, BF).
 $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR: δ , ppm = 1.13 t ($^3J_{\text{F},\text{H}} = 8.2 \text{ Hz}$, CH_2).
 ^1H -NMR: δ , ppm = 1.13 tq ($^3J_{\text{F},\text{H}} \approx 9 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{B},\text{H}} \approx 6 \text{ Hz}$, CH_2).

양이온 $[\text{EMIM}]^+$ 의 NMR 분광학적 데이터:

^1H -NMR: δ , ppm = 9.00 s (CH , 1H), 7.72 광대 s (CH , 1H), 7.65 광대 s (CH , 1H), 4.37 q ($^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.3 \text{ Hz}$, CH_2 , 2H), 4.03 (s, Me, 3H), 1.55 (t, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.3 \text{ Hz}$, Me, 3H).

MALDI-MS m/z $[\text{C}_3\text{H}_2\text{BF}_2\text{N}_2]^-$:

산출값: 115 (100%), 114 (25%), 116 (4%)

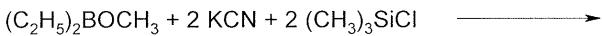
밝혀진 값: 115 (100%), 114 (23%), 116 (2%)

[0516]

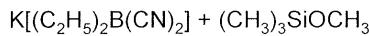
[0517] 약 7% 수율로 형성되는 음이온 $[\text{NCCH}_2\text{BF}(\text{CN})_2]^-$ 의 NMR 분광학적 데이터는 실시예 26에서의 $\text{K}[\text{NCCH}_2\text{BF}(\text{CN})_2]$ 에 대해 밝혀진 바와 같은 음이온의 데이터와 일치한다.

[0518]

실시예 29: 칼륨 디에틸디시아노보레이트 - $\text{K}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}(\text{CN})_2]$



[0519]



[0520]

아세토니트릴 (100 mL) 중의 칼륨 시아니드 (35.0 g, 537.46 mmol)의 혼탁물을 제조하고, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BOCH}_3$ (25.0 mL, 192.31 mmol)을 상기 혼합물에 첨가하고 (적당한 발열 반응), 클로로트리메틸실란 (30.0 mL, 237.48 mmol)을 첨가한다 (발열 반응). 혼탁물을 2 일 동안 65 °C에서 교반하고, 여과한다. 그 여과물을 100 mL 아세토니트릴로 세정한다. 아세토니트릴의 함량은 감압 하에 중류를 통해 수합한 유기상 내에서 감소된다. 펜탄의 첨가 후에, 생성물 칼륨 디에틸디시아노보레이트가 침전되고, 이를 여과하고, 진공에서 건조시킨다.

[0521]

칼륨 디에틸디시아노보레이트의 수율은 29.1 g (181.85 mmol)이다.

^{11}B -NMR (CD_3CN): δ , ppm = -23.1 (s, 광대).

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): δ , ppm = -23.1 (s).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (CD_3CN): δ , ppm = 0.83 (t, 광대, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.6 \text{ Hz}$, CH_3 , 6H), 0.19 (q, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.6 \text{ Hz}$, CH_2 , 4H).

^1H -NMR (CD_3CN): δ , ppm = 0.83 (t, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.5 \text{ Hz}$, CH_3 , 6H), 0.19 (q, 광대, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.6 \text{ Hz}$, CH_2 , 4H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): δ , ppm = 139.3 (m, 광대, CN, 2C), 14.6 (q, 광대, $^1J_{\text{C},\text{B}} = 48 \text{ Hz}$, CH_2 , 2C), 12.0 (s, CH_3 , 2C).

[0522]

실시예 30. 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 디에틸디시아노보레이트 - $\text{BMIM}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}(\text{CN})_2]$



[0523]

[0524]

디클로로메탄 (50 mL)을 H_2O (탈이온, 20 mL) 중의 칼륨 디에틸디시아노보레이트 (6.0 g, 37.48 mmol) 및 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드 (BMIMCl) (6.5 g, 37.21 mmol)의 혼합물에 첨가한다. 수성상을 제거하고,

유기상을 탈이온수 (5×1 mL)로 세정하고, 황산마그네슘 상에서 건조시킨다. 술페이트를 여과하고, 디클로로메탄을 감압 하에 제거한다. 생성물을 3 일 동안 50 °C에서 진공에서 건조시킨다.

[0526] 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 디에틸디시아노보레이트의 수율은 8.9 g (34.21 mmol)이다.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -23.1 (s).

^{11}B -NMR: δ , ppm = -23.1 (s, 광대).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR: δ , ppm = 8.90 (dd, $^4J_{\text{H,H}} \approx 1.7$ Hz, CH, 1H), 7.63 (dd, $^3J_{\text{H,H}} \approx 4J_{\text{H,H}} \approx 1.7$ Hz, CH, 1H), 7.57 (dd, $^3J_{\text{H,H}} \approx 4J_{\text{H,H}} \approx 1.7$ Hz, CH, 1H), 4.22 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.28$ Hz, CH₂, 2H), 3.92 (s, CH₃, 3H), 1.80 (m, CH₂, 2 H), 1.26 (m, CH₂, 2H), 0.82 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.40$ Hz, CH₃, 3H), 0.83 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, CH₃, 6H), 0.20 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, CH₂, 4H).

^1H -NMR: δ , ppm = 8.90 (dd, $^4J_{\text{H,H}} \approx 1.7$ Hz, CH, 1H), 7.63 (dd, $^3J_{\text{H,H}} \approx 4J_{\text{H,H}} \approx 1.7$ Hz, CH, 1H), 7.57 (dd, $^3J_{\text{H,H}} \approx 4J_{\text{H,H}} \approx 1.7$ Hz, CH, 1H), 4.22 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.28$ Hz, CH₂, 2H), 3.92 (s, CH₃, 3H), 1.80 (m, CH₂, 2 H), 1.26 (m, CH₂, 2H), 0.82 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.40$ Hz, CH₃, 3H), 0.83 (t, 광대, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, CH₃, 6H), 0.20 (q, 광대, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, CH₂, 4H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 138.7 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 53$ Hz, CN, 2C), 137.2 (s, CH, 1C), 124.6 (s, CH, 1C), 123.3 (s, CH, 1C), 50.1 (s, CH₂, 1C), 36.6 (s, CH₃, 1C), 32.6 (s, CH₂, 1C), 19.8 (s, CH₂, 1C), 14.6 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 44$ Hz, BCH_2 , 2C), 13.6 (s, CH₃, 1C), 12.1 (s, CH₃, 2C).

원소 분석:

산출값: C 64.63; H 9.68; N 21.53

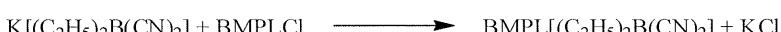
밝혀진 값: C 63.38; H 9.82; N 21.41

[0527] 동점도:

°C	mPa·s
20	63.1
40	26.7
60	13.9
80	8.3

[0528] 분해 온도: 190 °C.

[0529] 실시예 31. N-부틸-N-메틸파롤리디늄 디에틸디시아노보레이트 - BMPL[$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}(\text{CN})_2$]



[0530] 디클로로메탄 (50 mL)을 H₂O (탈이온, 50 mL) 중의 칼륨 디에틸디시아노보레이트 (5.0 g, 31.23 mmol) 및 1-부틸-1-메틸파롤리디늄 클로라이드 (BMPLCl) (5.5 g, 31.23 mmol)의 혼합물에 첨가한다. 수성상을 제거하고, 유기상을 탈이온수 (5×1 mL)로 세정하고, 황산마그네슘 상에서 건조시킨다. 술페이트를 여과하고, 디클로로메탄을 감압 하에 제거한다. 생성물을 3 일 동안 50 °C에서 진공에서 건조시킨다.

[0532]

N-부틸-N-메틸파롤리디늄 디에틸디시아노보레이트의 수율은 7.5 g (28.49 mmol) 이다.

원소 분석:

산출 값: C 68.44; H 11.49; N 15.96

밝혀진 값: C 67.91; H 11.57; N 15.99

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -23.1(s).

^{11}B -NMR: δ , ppm = -23.1 (s, 광대).

$^1\text{H}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 3.7 (m, CH_2 , 4H), 3.52 (m, CH_2 , 2H), 3.22 (s, CH_3 , 3H), 2.30 (m, 2CH_2 , 4H), 1.87 (m, CH_2 , 2H), 1.44 (m, CH_2 , 2H), 0.84 (t,

$^3J_{\text{H,H}} = 7.4 \text{ Hz}$, CH_3 , 3H), 0.83 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5 \text{ Hz}$, CH_3 , 6H), 0.22 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6 \text{ Hz}$, CH_2 , 4H).

^1H -NMR: δ , ppm = 3.7 (m, CH_2 , 4H), 3.52 (m, CH_2 , 2H), 3.22 (s, CH_3 , 3H), 2.30 (m, CH_2 , 4H), 1.87 (m, CH_2 , 2H), 1.44 (m, CH_2 , 2H), 0.84 (t, 광대,

$^3J_{\text{H,H}} = 7.4 \text{ Hz}$, CH_3 , 3H), 0.83 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5 \text{ Hz}$, CH_3 , 6H), 0.22 (q, 광대, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6 \text{ Hz}$, CH_2 , 4H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 138.7 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 53 \text{ Hz}$, 2C, CN), 65.0 (s, CH_2 , 2C),

64.8 (s, CH_2 , 1C), 48.9 (s, CH_3 , 1C), 26.2 (s, CH_2 , 1C), 22.3 (s, CH_2 , 2C),

20.3 (s, CH_2 , 1C), 14.7 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 45 \text{ Hz}$, CH_2 , 2C), 13.8 (s, CH_3 , 1C), 12.2

(s, CH_3 , 2C).

[0533]

동점도:

°C	mPa·s
20	83.0
40	35.1
60	18.1
80	10.7

[0534]

분해 온도: 190° C.

[0535]

실시예 32. N-부틸파리디늄 디에틸디시아노보레이트 - BPYR[(C_2H_5)₂B(CN)₂]

[0536]



[0537]

디클로로메탄 (50 mL) 을 H_2O (탈이온, 30 mL) 중의 칼륨 디에틸디시아노보레이트 (6.0 g, 37.48 mmol) 및 N-부틸파리디늄 클로라이드 (BPYRCI) (6.5 g, 37.86 mmol) 의 혼합물에 첨가한다. 수성상을 제거하고, 유기상을 탈이온수 ($5 \times 1 \text{ mL}$)로 세정하고, 황산마그네슘 상에서 건조시킨다. 술페이트를 여과하고, 디클로로메탄을 감압 하에 제거한다. 생성물을 3 일 동안 50 °C에서 진공에서 건조시킨다.

[0538]

N-부틸파리디늄 디에틸디시아노보레이트의 수율은 9.2 g (35.77 mmol) 이다.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -23.1 (s).

^{11}B -NMR: δ , ppm = -23.1 (s, 광대).

$^1\text{H}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 9.17 (m, $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$, 2H), 8.73 (m, $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$, 1H), 8.27 (m, $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$, 2H), 4.83 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, CH_2 , 2H), 2.10 (m, CH_2 , 2H), 1.45 (m, CH_2 , 2 H), 0.83 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.30$ Hz, CH_3 , 3H), 0.83 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, CH_3 , 6H), 0.20 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, CH_2 , 4H).

^1H -NMR: δ , ppm = 9.17 (m, $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$, 2H), 8.73 (m, $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$, 1H), 8.27 (m, $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$, 2H), 4.83 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, CH_2 , 2H), 2.10 (m, CH_2 , 2H), 1.45 (m, CH_2 , 2 H), 0.83 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.30$ Hz, CH_3 , 3H), 0.83 (t, 광대, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, CH_3 , 6H), 0.20 (q, 광대, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, CH_2 , 4H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 146.6 (s, C_{arom} , 1C), 145.6 (t, $^1J_{\text{N,C}} = 8.0$ Hz, NC_{arom} , 2C), 138.8 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 54$ Hz, CN , 2C), 129.3 (s, C_{arom} , 2C), 62.4 (s, CH_2 , 1C), 33.9 (s, CH_2 , 1C), 19.8 (s, CH_2 , 1C), 14.6 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 44$ Hz, BCH_2 , 2C), 13.6 (s, CH_3 , 1C), 12.1 (s, CH_3 , 2C).

원소 분석:

산출값: C 70.05; H 9.41; N 16.34

밝혀진 값: C 69.22; H 9.46; N 16.50

[0539] 동점도:

°C	mPa·s
20	78.5
40	31.4
60	15.7
80	9.3

[0540] 분해 온도: 160° C.

[0541] 실시예 A:

[0542] 하기 전해질 제형물을 합성하여 염료 감응형 태양 전지에의, emim TCB 를 포함하는 선행기술의 전해질 제형물과 비교시 본 발명에 따른 전해질 제형물의 적용을 나타낸다.

[0543] 전해질 제형물을 하기 지시된 바와 같이 중량%로 emim TCB 및 EMIM [(CH₃)₃BF(CN)₂] (N-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸플루오로디시아노-보레이트) 또는 bmp1 TCB 및 BMPL [(CH₃)₃BF(CN)₂] (N-부틸-N-메틸파리디늄 메틸플루오로디시아노보레이트) 와 같이 지시된 바와 같은, 하나 이상의 1,3-디메틸이미다졸륨 요오다이드 (mmimI), 1-프로필-3-메틸이미다졸륨 요오다이드 (pmimI), 요오드, N-부틸벤즈이미다졸 (NBB) 및 구아니디늄 티오시아네이트 (guasCN) 및 상응하는 이온성 액체를 혼합함으로써 제조한다.

전해질 1	중량%
I ₂	1.6
mmim I	35
guASCN	0.7
NBB	2.7
emim TCB	60
합계	100

전해질 2	중량%
I ₂	1.6
mmim I	35
guASCN	0.7
NBB	2.7
emim [(CH ₃)BF(CN) ₂]	60
합계	100

[0544]

전해질 3	중량%
I ₂	1.6
mmim I	35
guASCN	0.7
NBB	2.7
bmpl TCB	60
합계	100

[0545]

전해질 4	중량%
I ₂	1.6
mmim I	35
guASCN	0.7
NBB	2.7
bmpl [(CH ₃) ₃ BF(CN) ₂]	60
합계	100

전해질 5	중량%
I ₂	1.6
mmim I	35
guASCN	0.7
NBB	2.7
emim [(CH ₃)B(CN) ₃]	60
합계	100

[0546]

[0547] 전해질 1 내지 5 를 10 °C 및 25 °C 에서 2 개의 상이한 염료 (Z907 및 D205) 를 사용해 측정한다.

[0548] 상기 인용된 화합물은 시판되거나, 또는 공지된 문헌 방법에 따라 합성된다.

[0549] 염료 감응형 태양 전지는 US 5,728,487 또는 WO 2007/093961 에 개시된 바와 같이 제작된다:

[0550] 이중층, 메조기공 TiO₂ 전극을 [Wang P et al., J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14336, in particular page 14337] 에 개시된 바와 같이 제조하여 이중층 구조로 이루어진 광애노드를 수득하였다. 투명한 나노기공

TiO_2 전극의 제조를 위해, 핸드 프린터를 사용함으로써 직경 20 nm 의 아나타제 (anatase) 상의 나노입자 TiO_2 및 테르페네올 용매를 포함하는 스크린 인쇄 페이스트를 투명 전도성 기판에 5 mm x 5 mm 각형으로 침착시켰다. 페이스트를 10 분 동안 120 °C에서 건조시켰다. 이후, 직경 400 nm 의 TiO_2 를 포함하는 또 다른 스크린 인쇄 페이스트를 나노기공 층의 상부에 침착시켜 불투명 층을 제조하였다. 이후, 이중층 필름을 500 °C에서 1 시간 동안 신타링 (sintering) 하였고, 그 결과는 하부 투명 층 (두께 7 미크론) 및 상부 불투명 층 (두께 4 미크론) 이다. 신타링 이후, 전극을 TiCl_4 (Merck) 의 40 mM 수용액 중에 30 분 동안 70 °C에서 함침시킨 후, 순수로 충분히 헹구었다. 따라서, TiCl_4 -처리된 전극을 염료 감응화 직전에 500 °C에서 30 분 동안 건조시켰다. 전극을 아세토니트릴 (Merck HPLC 등급) 및 tert-부틸 알코올 (Merck), v:v = 1:1 의 0.3 mM Z907 염료 용액 내에 60 시간 동안 19 °C에서 담갔다. 상대 전극을 상기 참조문헌에 개시된 바와 같은 열분해 방법으로 제조하였다. 백금산 (Merck)의 5 mM 용액의 액적을 8 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ 로 주조하고, 전도성 기판에서 건조시켰다. 염료 감응형 태양 전지를 두께 30 미크론 Byne1 (DuPont, USA) 핫-멜트 (hot-melt) 필름을 사용해 어셈블리하여 가열시켜 밀봉하였다. 내부 공간을 상기 기재된 바와 같은 각각의 전해질 제형물로 충전하여 상응하는 소자를 제조하였다.

[0551] 염료 Z907 은 양친매성 루테늄 감응화제 $\text{Ru}(2,2'-\text{바이페리딘} 4,4'-\text{디카르복실산})$ ($4,4'-\text{디노닐}-2,2'-\text{바이페리딘})(\text{NCS})_2$ 또는 동의어로는 $[\text{Ru}(\text{H}2\text{dc bpy})(\text{dn bpy})(\text{NCS})_2]$ 이다.

[0552] 인돌린 염료 D205 가 상기 기재되어 있다.

[0553] 정확한 광 강도 수준을 수득하기 위해, Air Mass 1.5 Global (AM 1.5G) 모의 일광을 [Seigo Ito et al, "Calibration of solar simulator for evaluation of dye-sensitized solar cells", Solar Energy Materials & Solar Cells, 82, 2004, 421]에 따라 스펙트럼으로 칼리브레이션한다.

[0554] 광전류-전압 곡선의 측정을 Air Mass 1.5 모의 일광 (AM 1.5) 하에 1 Sun 조도 하에 25 °C로 냉각시킨 블랙 플레이트에 놓인 전해질 1 내지 4 를 포함하는 상기 기재된 바와 같이 제작된 소자에서 온도 조절 하에서 수행한다. 4 mm x 4 mm 의 포토마스크를 소자 상부에 놓아 광 투사 영역을 한정한다. 전지 갭 (gap) 은 대략 20 미크론이다.

[0555] 에너지 변환 효율은 일반적으로 전력 아웃풋 (output) 을 최적화하는데 조정가능한 저항 로드를 사용함으로써 측정되는, 에너지 용어로서 에너지 변환기의 유용한 아웃풋 및 광 방사선의 인풋 (input) 사이의 비이다.

[0556] 표 1 은 10 °C에서의 상기 인용된 전해질 제형물의 측정 결과를 요약한다:

염료	전해질	1*	3*	5	2	4
Z907	J_{sc} (mA/cm ²)	8.26	5.57	9.90	10.45	8.51
	V_{oc} (V)	0.74	0.73	0.72	0.69	0.72
	FF	0.65	0.59	0.57	0.66	0.40
	η (%)	3.94	2.38	4.04	4.70	2.48
D205	J_{sc} (mA/cm ²)	10.94	10.36	11.87	11.85	11.40
	V_{oc} (V)	0.73	0.75	0.74	0.74	0.72
	FF	0.67	0.67	0.70	0.73	0.61
	η (%)	5.21	5.19	6.10	6.12	5.05

[0557]

[0558]

표 2 는 25 °C 에서의 상기 인용된 전해질 제형물의 측정 결과를 요약한다:

염료	전해질	1*	3*	5	2	4
Z907	J_{SC} (mA/cm ²)	10.45	7.57	10.27	10.47	9.14
	V_{OC} (V)	0.69	0.68	0.70	0.66	0.70
	FF	0.70	0.62	0.59	0.68	0.47
	η (%)	4.98	3.20	4.18	4.72	2.99
D205	J_{SC} (mA/cm ²)	11.73	10.17	11.63	12.17	11.42
	V_{OC} (V)	0.70	0.73	0.71	0.70	0.70
	FF	0.70	0.65	0.69	0.70	0.63
	η (%)	5.74	4.83	5.62	5.95	5.00

* 본 발명에 따르지 않음

J_{SC} = 단락 전류

V_{OC} = 개회로 전압

FF = 충전율

η = 전력 변환 효율

[0559]

표 1 및 2 는 점도의 상기 언급된 음성 저온 계수로 인해 동일한 양이온이 특히 10 °C 와 같은 저온에서 사용되는 경우 음이온으로서 메틸플루오로디시아노보레이트를 포함하는 전해질이 음이온으로서 TCB 를 포함하는 전해질보다 양호하게 또는 동일하게 수행하는 것으로 기재한다.

[0561]

실시예 B:

[0562] 하기 전해질 제형물을 합성하여 염료 감응형 태양 전지에의, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 TCB 및 N-부틸-피리디늄 TCB 를 포함하는 선행기술의 전해질 제형물과 비교시 본 발명에 따른 전해질 제형물의 적용을 나타낸다.

[0563]

전해질 제형물을 하기 지시된 바와 같이 중량%로 하나 이상의 1,3-디메틸이미다졸륨 요오다이드 (mmimI), 요오드, N-부틸벤즈이미다졸 (NBB) 및 구아니디늄 티오시아네이트 (guaSCN) 및 상응하는 이온성 액체를 혼합함으로써 제조한다.

전해질 6	중량%
I_2	1.3
mmim I	35
guasCN	0.7
NBB	3.0
트리에틸술포늄 메틸트리시아노보레이트	60
합계	100

전해질 7	중량%
I_2	1.3
mmim I	35
guasCN	0.7
NBB	3.0
bmpl 디에틸디시아노보레이트	60
합계	100

[0564]

전해질 8*	중량%
I ₂	1.3
mmim I	35
guASCN	0.7
NBB	3.0
bmpl TCB	60
합계	100

전해질 9	중량%
I ₂	1.3
mmim I	35
guASCN	0.7
NBB	3.0
emim <i>n</i> -부틸트리시아노보레이트	60
합계	100

전해질 10	중량%
I ₂	1.3
mmim I	35
guASCN	0.7
NBB	3.0
bmim 디에틸디시아노보레이트	60
합계	100

전해질 11	중량%
I ₂	1.3
mmim I	35
guASCN	0.7
NBB	3.0
BPYR 디에틸디시아노보레이트	60
합계	100

전해질 12*	중량%
I ₂	1.3
mmim I	35
guASCN	0.7
NBB	3.0
BPYR TCB	60
합계	100

[0565] * 표시된 전해질은 본 발명에 따르지 않는다.

[0568] 전해질 6 내지 12 를 25 °C 에서 0.3 mM Z907 용액을 사용해 측정한다.

[0569] 상기 인용된 화합물은 시판되거나, 또는 공지된 문헌 방법에 따라 합성된다.

[0570] 염료 감응형 태양 전지는 실시예 A 에 개시된 바와 같이 제작되고, 실시예 A 에 개시된 바와 같이 측정을 수행

한다.

[0571] 표 3 은 25 °C 에서의 상기 인용된 전해질 제형물의 측정 결과를 요약한다:

전해질	6	7	8*	9	10
J_{sc} (mA/cm ²)	12.27	11.85	12.24	6.58	11.24
V_{oc} (V)	0.67	0.72	0.72	0.70	0.77
FF	0.68	0.69	0.68	0.69	0.72
η (%)	5.60	5.92	5.98	3.21	6.15
전해질	11	12*			
J_{sc} (mA/cm ²)	11.06	10.21			
V_{oc} (V)	0.76	0.74			
FF	0.73	0.69			
η (%)	6.12	5.20			

* 본 발명에 따르지 않음

J_{sc} = 단락 전류

V_{oc} = 개회로 전압

FF = 충전율

η = 전력 변환 효율

[0572]

[0573] 표 3 은 동일한 양이온 또는 유사한 헤테로시클릭 양이온이 사용되는 경우 음이온으로서 디에틸디시아노보레이트를 포함하는 전해질이 음이온으로서 TCB 를 포함하는 전해질보다 양호하게 또는 동일하게 수행하는 것으로 기재한다.