

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-531397

(P2014-531397A)

(43) 公表日 平成26年11月27日 (2014. 11. 27)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 F 5/02 (2006. 01)	C 0 7 F 5/02 C S P C	4 H 0 0 6
C 0 7 F 9/54 (2006. 01)	C 0 7 F 9/54	4 H 0 4 8
C 0 7 C 211/63 (2006. 01)	C 0 7 C 211/63	4 H 0 5 0
C 0 9 K 3/16 (2006. 01)	C 0 9 K 3/16 1 0 4 G	4 H 1 0 4
C 1 0 M 105/70 (2006. 01)	C 0 9 K 3/16 1 0 7 D	5 E 0 7 8
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 57 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-519444 (P2014-519444)
 (86) (22) 出願日 平成24年7月6日 (2012. 7. 6)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年3月13日 (2014. 3. 13)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/002858
 (87) 国際公開番号 W02013/010640
 (87) 国際公開日 平成25年1月24日 (2013. 1. 24)
 (31) 優先権主張番号 11005799. 9
 (32) 優先日 平成23年7月15日 (2011. 7. 15)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 591032596
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ
 ト ベシュレンクテル ハフツング
 Merck Patent Gesell
 schaft mit beschrae
 nkter Haftung
 ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ
 ルムシュタット フランクフルター シュ
 トラーセ 250
 Frankfurter Str. 25
 0, D-64293 Darmstadt
 , Federal Republic o
 f Germany
 (74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルキル-アルコキシ-シアノーボレートアニオンを含む化合物

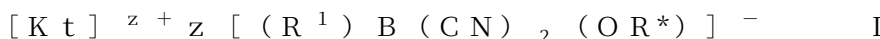
(57) 【要約】

本発明は、アルキル-アルコキシ-シアノーボレートアニオンを含む新たな化合物、それらの調製および特に電気化学的または光電子デバイスのための電解質配合物の一部としてのそれらの使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I



式中、

R^1 は、1～20個のC原子を有し、任意に少なくとも1個のCl、BrもしくはI原子、少なくとも1つのCN基および／または1個もしくは2個以上の酸素もしくは硫黄原子を含んでいてもよい直鎖状または分枝状アルキル基、2～20個のC原子を有し、1つまたは2つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル基あるいは1～20個のC原子を有し、1つまたは2つ以上の三重結合を有し、任意に二重結合を有してもよい直鎖状または分枝状アルキニル基を示し、

z は、1、2、3または4であり、

R^* は、1～20個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を示し、ならびに

$[Kt]^{z+}$ は、無機または有機カチオンである、

で表される化合物。

【請求項 2】

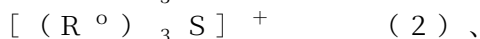
$[Kt]^{z+}$ が

NO^+ 、 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、または 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+} 、または希土類、遷移金属もしくは貴金属、例えばロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、白金、オスミウム、コバルト、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、トリウム、ウラン、金を含む錯体（配位子含有）金属カチオンの群から選択された無機カチオン、

あるいは

フェニル基が1～20個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキル基、2～20個のC原子および1つもしくは2つ以上の二重結合を有する直鎖状もしくは分枝状アルケニルまたは2～20個のC原子および1つもしくは2つ以上の三重結合を有する直鎖状もしくは分枝状アルキニルによって置換されていてもよい、トリチリウムカチオン、

式（1）で表されるオキソニウムカチオンまたは式（2）で表されるスルホニウムカチオン



式中、 R^o は、各々、互いに独立して、1～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基、非置換フェニルまたは R' 、 OR' 、 $N(R')$ 、 CN もしくはハロゲンによって置換されているフェニルを示し、および式（2）で表されるスルホニウムカチオンの場合においては、さらに、各々独立して $(R''')_2 N-$ を示し、 R' は、互いに独立して、H、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、またはパーフルオロ化された直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、飽和 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、非置換または置換フェニルであり、 R''' は、互いに独立して、直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_6$ アルキルであり；

式（3）



式中、

R は、各場合において互いに独立して、

H 、 OR' 、 $N(R')$ （ただし式（3）中の最大1つの R は、 OR' または $N(R')$ である）、

1～20個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル、

2～20個のC原子および1つまたは2つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル、

10

20

30

40

50

2～20個のC原子および1つまたは2つ以上の三重結合を有する直鎖状または分枝状アルキニル、

3～7個のC原子を有し、1～6個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基によって置換されていてもよい、飽和の、部分的にまたは完全に不飽和のシクロアルキルを示し、

ここで1つまたは2つのRは、ハロゲン、特に-Fおよび/または-Clによって完全に置換されていてもよく、置換基Rの1つまたは2つ以上は、ハロゲン、特に-Fおよび/もしくは-Clによって、ならびに/または-OH、-OR'、-CN、-N(R')₂、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-NO₂、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R'によって部分的に置換されていてもよく、かつここでα位にはないR中の1個または2個の隣接していない炭素原子は、-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(N(R')₂)NR'-、-P(R')₂=N-または-P(O)R'-の群から選択された原子および/または原子団によって置き換えられていてもよく、ここでR'は、各々独立してH、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、またはパーフルオロ化された直鎖状または分枝状C₁～C₁₈アルキル、飽和C₃～C₇シクロアルキル、非置換または置換フェニルであり、Xは、各々独立してハロゲンである；

に適合するアンモニウムカチオン；

式(4)



式中、

R²は、各場合において互いに独立して、

H、OR'またはN(R')₂、

1～20個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル、

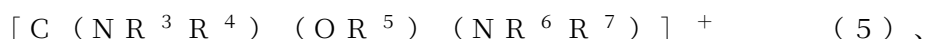
2～20個のC原子および1つまたは2つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル、

2～20個のC原子および1つまたは2つ以上の三重結合を有する直鎖状または分枝状アルキニル、

3～7個のC原子を有し、1～6個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基によって置換されていてもよい、飽和の、部分的にまたは完全に不飽和のシクロアルキルを示し、

ここで1つまたは2つのR²は、ハロゲン、特に-Fおよび/または-Clによって完全に置換されていてもよく、置換基R²の1つまたは2つ以上は、ハロゲン、特に-Fおよび/もしくは-Clによって、ならびに/または-OH、-OR'、-CN、-N(R')₂、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-NO₂、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R'によって部分的に置換されていてもよく、かつここでα位にはないR²中の1個または2個の隣接していない炭素原子は、-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(N(R')₂)NR'-、-P(R')₂=N-または-P(O)R'-の群から選択された原子および/または原子団によって置き換えられていてもよく、ここでR'は、各々独立してH、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、またはパーフルオロ化された直鎖状または分枝状C₁～C₁₈アルキル、飽和C₃～C₇シクロアルキル、非置換または置換フェニルであり、Xは、各々独立してハロゲンである、に適合するホスホニウムカチオン；

式(5)



10

20

30

40

50

式中、

$R^3 \sim R^7$ は、各々、互いに独立して、

H（ここでHは R^5 については除外される）、

1～20個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル、

2～20個のC原子および1つまたは2つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル、

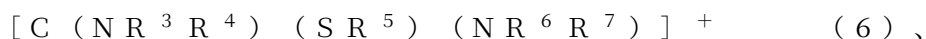
2～20個のC原子および1つまたは2つ以上の三重結合を有する直鎖状または分枝状アルキニル、

3～7個のC原子を有し、1～6個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基によって置換されていてもよい、飽和の、部分的にまたは完全に不飽和のシクロアルキル

を示し、
ここで置換基 $R^3 \sim R^7$ の1つまたは2つは、ハロゲン、特に-Fおよび/または-Clによって完全に置換されていてもよく、置換基 $R^3 \sim R^7$ の1つまたは2つ以上は、ハロゲン、特に-Fおよび/もしくは-Clによって、ならびに/または-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によって部分的に置換されていてもよく、かつここでα位にはない $R^3 \sim R^7$ 中の1個または2個の隣接していない炭素原子は、-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(N(R')₂)NR'-、-P(R')₂=N-または-P(O)R'-の群から選択された原子および/または原子団によって置き換えられていてもよく、ここでR'は、各々独立してH、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、またはパーフルオロ化された直鎖状または分枝状C₁～C₁₈アルキル、飽和C₃～C₇シクロアルキル、非置換または置換フェニルであり、Xは、各々独立してハロゲンである、

に適合するウロニウムカチオン；

式(6)



式中、

$R^3 \sim R^7$ は、各々、互いに独立して、

H（ここでHは R^5 については除外される）、

1～20個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル、

2～20個のC原子および1つまたは2つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル、

2～20個のC原子および1つまたは2つ以上の三重結合を有する直鎖状または分枝状アルキニル、

3～7個のC原子を有し、1～6個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基によって置換されていてもよい、飽和の、部分的にまたは完全に不飽和のシクロアルキル

を示し、
ここで置換基 $R^3 \sim R^7$ の1つまたは2つは、ハロゲン、特に-Fおよび/または-Clによって完全に置換されていてもよく、置換基 $R^3 \sim R^7$ の1つまたは2つ以上は、ハロゲン、特に-Fおよび/もしくは-Clによって、ならびに/または-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によって部分的に置換されていてもよく、かつここでα位にはない $R^3 \sim R^7$ 中の1個または2個の隣接していない炭素原子は、-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(N(R')₂)NR'-、-P(R')₂

=N—または—P(O)R'—の群から選択された原子および／または原子団によって置き換えられていてもよく、ここでR'は、各々独立してH、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、またはパーフルオロ化された直鎖状または分枝状C₁～C₁₈アルキル、飽和C₃～C₇シクロアルキル、非置換または置換フェニルであり、Xは、各々独立してハロゲンである、

に適合するチオウロニウムカチオン；

式(7)



式中、

R⁸～R¹³は、各々、互いに独立して、

H、—CN、N(R')₂、—OR'、

1～20個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル、

2～20個のC原子および1つまたは2つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル、

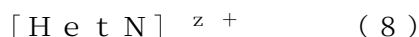
2～20個のC原子および1つまたは2つ以上の三重結合を有する直鎖状または分枝状アルキニル、

3～7個のC原子を有し、1～6個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基によって置換されていてもよい、飽和の、部分的にまたは完全に不飽和のシクロアルキルを示し、

ここで置換基R⁸～R¹³の1つまたは2つは、ハロゲン、特に—Fおよび／または—Clによって完全に置換されていてもよく、置換基R⁸～R¹³の1つまたは2つ以上は、ハロゲン、特に—Fおよび／もしくは—Clによって、ならびに／または—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によって部分的に置換されていてもよく、かつここでα位にはないR⁸～R¹³中の1個または2個の隣接していない炭素原子は、—O—、—S—、—S(O)—、—SO₂—、—SO₂O—、—C(O)—、—C(O)O—、—N⁺(R')₂—、—P(O)R'O—、—C(O)NR'—、—SO₂NR'—、—OP(O)R'O—、—P(O)(N(R')₂)NR'—、—P(R')₂=N—または—P(O)R'—の群から選択された原子および／または原子団によって置き換えられていてもよく、ここでR'は、各々独立してH、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、またはパーフルオロ化された直鎖状または分枝状C₁～C₁₈アルキル、飽和C₃～C₇シクロアルキル、非置換または置換フェニルであり、Xは、各々独立してハロゲンである、

に適合するグアニジニウムカチオン；

式(8)



式中、

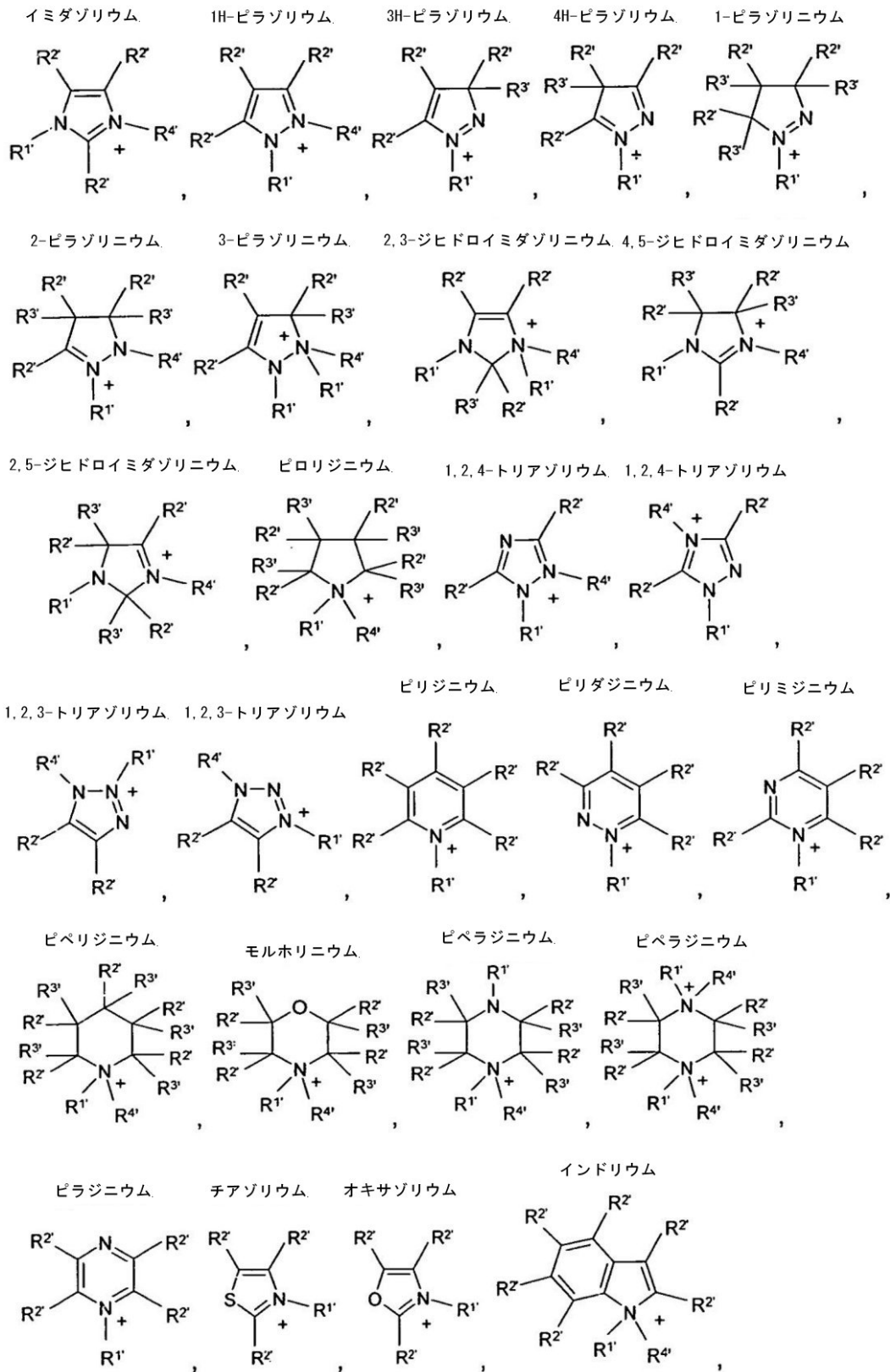
HetN^{z+}は、以下の群

10

20

30

【化 1】



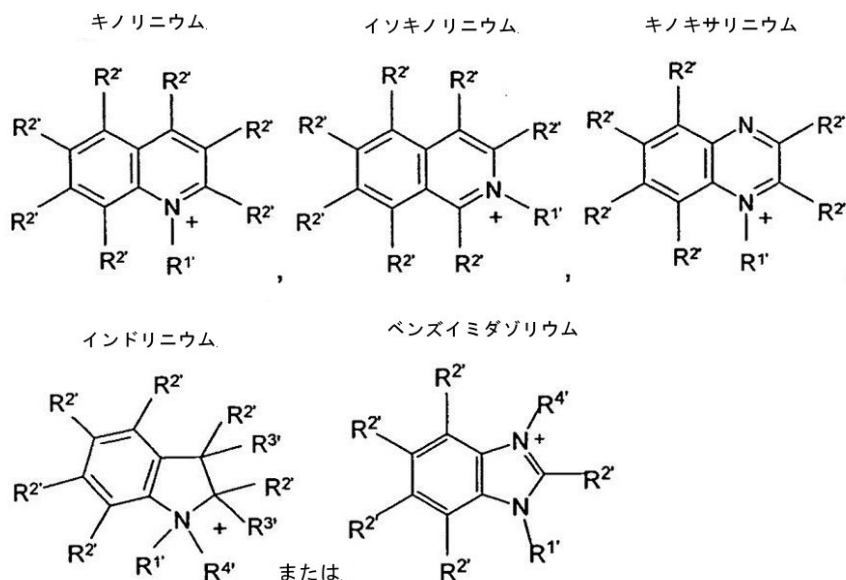
10

20

30

40

【化 2】



10

から選択された複素環式カチオンを示し、

式中、置換基

$R^{1'}$ ~ $R^{4'}$ は、各々、互いに独立して、

H、

1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル；

2 ~ 20 個の C 原子および 1 つまたは 2 つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル；

2 ~ 20 個の C 原子および 1 つまたは 2 つ以上の三重結合を有する直鎖状または分枝状アルキニル；

3 ~ 7 個の C 原子を有し、1 ~ 6 個の C 原子を有する直鎖状またはアルキル基によって置換されていてもよい、飽和の、部分的に、または完全に不飽和のシクロアルキル、飽和の、部分的にまたは完全に不飽和のヘテロアリール、ヘテロアリール- C_1 ~ C_6 アルキルまたはアリール- C_1 ~ C_6 アルキル

を示し、

$R^{2'}$ は、さらに 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' および / または NO₂ を示し、ただし $R^{1'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ は、この場合において互いに独立して、H および / または 1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキル、2 ~ 20 個の C 原子および 1 つもしくは 2 つ以上の二重結合を有する直鎖状もしくは分枝状アルケニルであり、

ここで置換基 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ および / または $R^{4'}$ は、一緒にまた環系を形成してもよく、

ここで 1 つ ~ 3 つの置換基 $R^{1'}$ ~ $R^{4'}$ は、ハロゲン、特に -F および / または -Cl によって完全に置換されていてもよく、1 つまたは 2 つ以上の置換基 $R^{1'}$ ~ $R^{4'}$ は、ハロゲン、特に -F および / もしくは -Cl によって、ならびに / または -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 によって部分的に置換されていてもよいが、ここで $R^{1'}$ および $R^{4'}$ は、ハロゲンによって同時には完全に置換され得ず、かつここで置換基 $R^{1'}$ ~ $R^{4'}$ において、ヘテロ原子に結合していない 1 個または 2 個の隣接していない炭素原子は、-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂

20

30

40

50

O—、—C(O)—、—C(O)O—、—N⁺(R')₂—、—P(O)R'O—、—C(O)NR'—、—SO₂NR'—、—OP(O)R'O—、—P(O)(N(R')₂)NR'—、—P(R')₂=N—または—P(O)R'—から選択された原子および／または原子団によって置き換えられていてもよく、

ここでR'は、各々独立してH、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、またはパーフルオロ化された直鎖状または分枝状C₁～C₁₈アルキル、飽和C₃～C₇シクロアルキル、非置換または置換フェニルであり、Xは、各々独立してハロゲンである

に適合する複素環式カチオン

の群から選択された有機カチオン

を示すことを特徴とする、請求項1に記載の式Iで表される化合物。

10

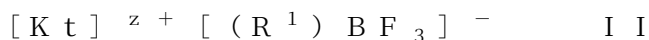
【請求項3】

式I中のR¹が各々独立して1～4個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキル基または1～4個のC原子を有し、ここで1個のH原子がBrもしくはCNによって置換されている直鎖状もしくは分枝状アルキル基または1～4個のC原子を有し、1個の酸素原子を含む直鎖状もしくは分枝状アルキル基であることを特徴とする、請求項1または2に記載の式Iで表される化合物。

【請求項4】

請求項1に記載の式Iで表される化合物の調製方法であって、

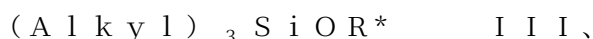
式I I



20

式中、[Kt]^{z+}およびR¹は、請求項1に記載の意味を有する、
で表される化合物の、

式I I I



式中、「Alky l」は、各々独立して1～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルを示し、R*は、請求項1に記載の意味を有する、
で表される化合物、

ならびにアルキル基が各々互いに独立して1～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルであるトリアルキルシリルシアニド

との反応を含む、前記方法。

30

【請求項5】

請求項1に記載の式Iで表され、式中[Kt]^{z+}が有機カチオンである化合物の調製方法であって、

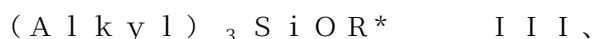
式I I - 1



式中、[Me]⁺はアルカリ金属カチオンを示し、R¹は上に記載したかまたは好ましく記載した意味を有する、

で表される化合物の、

式I I I



40

式中、「Alky l」は、各々独立して1～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルを示し、R*は、上に記載したかまたは好ましく記載した意味を有する、

で表される化合物および、アルキル基が各々互いに独立して1～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルであるトリアルキルシリルシアニドとの、

触媒としてのトリアルキルシリルクロリドの存在または不存在下での、さらに式I V



式中、

Ktは、有機カチオン[Kt]^{z+}の意味を有し、

Aは、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、OH⁻、[HF₂]⁻、[CN]⁻、[SCN]⁻、[R₁COO]⁻、[R₁OC(O)O]⁻、[R₁SO₃]⁻、[R₂COO]⁻

50

、 $[R_2SO_3]^-$ 、 $[R_1OSO_3]^-$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[HSO_4]^{1-}$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[(R_2)_2P(O)O]^-$ 、 $[R_2P(O)O_2]^{2-}$ 、 $[(R_1O)_2P(O)O]^-$ 、 $[(R_1O)P(O)O_2]^{2-}$ 、 $[(R_1O)R_1P(O)O]^-$ 、1～4個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基によって置換されていてもよいトシラート、マロナートまたは $[HOCO_2]^-$ を示し、

ここで R_1 は、各々、互いに独立して1～12個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基であり、

R_2 は、各々、互いに独立して1～12個のC原子を有する直鎖状または分枝状のパーフルオロ化されたアルキル基であり、かつここで電気的中性を、塩KtAの式において考慮しなければならない、

で表される化合物との

反応を含む、前記方法。

【請求項6】

請求項1に記載の式Iで表され、式中 $[Kt]^{z+}$ が有機カチオンである化合物の調製方法であって、

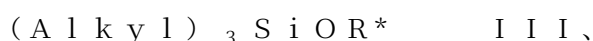
式V



式中、 $[Kt]^{z+}$ および R^1 は、請求項1に記載の意味を有する、

で表される化合物の、

式III



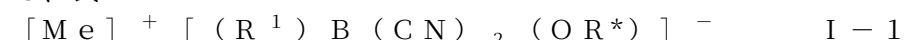
式中、Alkyは、各々独立して1～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルを示し、 R^* は、請求項1に記載の意味を有する、

で表される化合物

および、アルキル基が各々互いに独立して1～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルであるトリアルキルシリルシアニドとの反応を含む、前記方法。

【請求項7】

請求項1に記載の式Iで表され、式中 $[Kt]^{z+}$ が出発物質における使用したアルカリ金属カチオン以外の別のカチオンである化合物の、塩交換反応における調製方法であって、式I-1



式中、 $[Me]^+$ はアルカリ金属カチオンであり、 R^1 および R^* は請求項1に記載の意味を有する、

で表されるアルカリ金属塩を、

式IV



式中、

Ktは、有機カチオンまたは式I-1で表される化合物のアルカリ金属カチオン以外の無機カチオンの意味を有し、

Aは、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $[HF_2]^-$ 、 $[CN]^-$ 、 $[SCN]^-$ 、 $[R_1COO]^-$ 、 $[R_1OC(O)O]^-$ 、 $[R_1SO_3]^-$ 、 $[R_2COO]^-$ 、 $[R_2SO_3]^-$ 、 $[R_1OSO_3]^-$ 、 $[SiF_6]^{2-}$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[HSO_4]^{1-}$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[(R_2)_2P(O)O]^-$ 、 $[R_2P(O)O_2]^{2-}$ 、 $[(R_1O)_2P(O)O]^-$ 、 $[(R_1O)P(O)O_2]^{2-}$ 、 $[(R_1O)R_1P(O)O]^-$ 、1～4個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基によって置換されていてもよいトシラート、マロナート、 $[HOCO_2]^-$ または $[CO_3]^{2-}$ （単に出発物質以外の他のアルカリ金属カチオンを有する式I-1で表される他の化合物の合成のため）を示し、

ここで R_1 は、各々、互いに独立して1～12個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基であり、

10

20

30

40

50

R_2 は、各々、互いに独立して 1 ～ 12 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状のパーフルオロ化されたアルキル基であり、かつここで電気的中性を、塩 K t A の式において考慮しなければならない、

で表される化合物と反応させることを特徴とする、前記方法。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の式 I で表される少なくとも 1 種の化合物を含む、電解質配合物。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の電解質配合物を含む、電気化学的および／または光電子デバイス。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の式 I で表され、式中 $[K t]^{z+}$ が有機カチオンであり、 z が 1、2、3 または 4 である化合物の、化学反応のための媒体としての、触媒としての、および／または触媒のプロセスにおける媒体としての、伝導性塩としての、電気化学セルにおける適用のための電解質のコンポーネントとしての、電気化学のプロセスのための支持電解質のコンポーネントとしての、界面活性剤としての、相間移動触媒としての、添加剤としての、抽出剤としての；帯電防止添加剤としての、可塑剤としての；伝熱媒体としての；膜および織物材料のための改質剤としての；潤滑剤としての、潤滑剤組成物への、もしくは他の工学流体への添加剤としての；油圧油としての、油圧油への添加剤としての；難燃剤としての、または火災抑制組成物への添加剤としての使用。

【請求項 11】

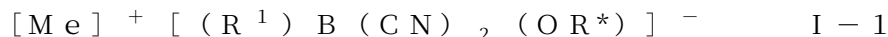
請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の式 I で表され、式中 $[K t]^{z+}$ が無機カチオンである化合物の、触媒としての、伝導性塩としての、電気化学セルにおける適用のための電解質のコンポーネントとしての、電気化学のプロセスのための支持電解質のコンポーネントとしての、界面活性剤としての、相間移動触媒としての、または帯電防止添加剤としての使用。

【請求項 12】

請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の式 I で表され、式中 $[K t]^{z+}$ が Li^+ である化合物の、伝導性塩および／または電解質のコンポーネントとしての使用。

【請求項 13】

式 I-1



式中、Me はアルカリ金属カチオンであり、 R^1 および R^* は請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の意味を有する、

で表される化合物の、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の式 I で表され、式中 $[K t]^{z+}$ が有機カチオンであり、 z が 1、2、3 もしくは 4 であるか、または式 I-1 で表される化合物のアルカリ金属カチオン以外の無機カチオンである化合物の合成のための使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルキル-アルコキシシアノーボレートアニオンを含む新たな化合物、それらの調製および、特に電気化学的または光電子デバイスのための電解質配合物の一部としてのそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

本発明の塩を、一方でイオン液体の合成のために使用することができ、他方で塩を、それ自体でイオン液体として使用することができる。

イオン性液体または液体塩は、有機カチオンおよび一般的に無機アニオンからなるイオン種である。それらはいかなる中性分子をも含まず、通常 373 K より低い融点を有する。

10

20

30

40

50

【0003】

潜在的な用途が多様であるので、イオン性液体の領域は、現在集中的な研究の対象である。イオン性液体に関する調査記事は、例えば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またはR. Hagiwara, Ya. Ito "Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions", J. Fluorine Chem., 105 (2000), 221-227である。

10

【0004】

イオン性液体の特性、例えば融点、熱的および電気化学的安定性、粘度は、アニオンの性質によって強度に影響される。

E. Bernhardt et al, Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626, 560、E. Bernhardt et al, Chem. Eur. J. 2001, 7, 4696およびE. Bernhardt et al, Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, 629, 1229には、式中 $x = 1 \sim 3$ である新規な化学的に、および電気化学的に安定なホウ酸アニオン $[B(CN)_4]^-$ 、 $[F_x B(CN)_{4-x}]^-$ および $[B(CF_3)_4]^-$ が開示されている。

20

【0005】

EP 1205480 A1には、テトラキスフルオロアルキルボレート塩および伝導性塩またはイオン性液体としてのその使用が記載されている。

【発明の概要】

【0006】

本発明の目的は、新規であり、熱的に、および電気化学的に安定であり、イオン液体の合成のために、またはイオン液体として、もしくは伝導性塩として使用することができ、特にイオン液体の合成のために、または電気化学的もしくは光電子デバイスにおける適用のためのイオン液体もしくは有機塩として有用である代替の化合物を提供することにあった。本発明の目的はさらに、工業的規模で経済的な方法において生産することができる、代替の塩、特に以下に記載する式 I で表される化合物の調製のための方法を提供すること

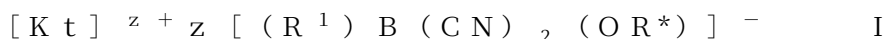
30

【0007】

当該目的は、アルキル-アルコキシ-シアノーボレートアニオンを有する本発明の式 I で表される塩およびそれらの調製のための記載した方法によって達成される。

【0008】

したがって、本発明は、式 I



式中、

R^1 は、1～20個のC原子を有し、任意に少なくとも1個のCl、BrもしくはI原子、少なくとも1つのCN基および／または1個もしくは2個以上の酸素もしくは硫黄原子を含んでいてもよい直鎖状または分枝状アルキル基、2～20個のC原子を有し、1つまたは2つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル基あるいは1～20個のC原子を有し、1つまたは2つ以上の三重結合を有し、任意に二重結合を有してもよい直鎖状または分枝状アルキニル基を示し、

40

z は、1、2、3または4であり、

R^* は、1～20個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を示し、ならびに

$[K^+ t]^{z+}$ は、無機または有機カチオンである、

で表される化合物に関する。

【0009】

本発明はさらに、好ましくは、上に記載した式 I で表され、式中、

50

[K t]^{z+}が

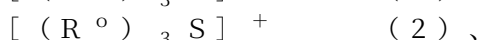
NO⁺、H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺、またはMg²⁺、Cu⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Ag⁺、Ca²⁺、Y³⁺、Yb³⁺、La³⁺、Sc³⁺、Ce³⁺、Nd³⁺、Tb³⁺、Sm³⁺、または希土類、遷移金属もしくは貴金属、例えばロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、白金、オスミウム、コバルト、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、トリウム、ウラン、金を含む錯体（配位子含有）金属カチオンの群から選択された無機カチオン、
あるいは

【0010】

フェニル基が1～20個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキル基、2～20個のC原子および1つもしくは2つ以上の二重結合を有する直鎖状もしくは分枝状アルケニルまたは2～20個のC原子および1つもしくは2つ以上の三重結合を有する直鎖状もしくは分枝状アルキニルによって置換されていてもよい、トリチリウムカチオン、

【0011】

式（1）で表されるオキソニウムカチオンまたは式（2）で表されるスルホニウムカチオン



【0012】

式中、R^oは、各々、互いに独立して、1～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基、非置換フェニルまたはR'、OR'、N(R')₂、CNもしくはハロゲンによって置換されているフェニルを示し、および式（2）で表されるスルホニウムカチオンの場合においては、さらに、各々独立して(R')₂N-を示し、R'は、互いに独立して、H、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、またはパーフルオロ化された直鎖状または分枝状C₁～C₁₈アルキル、飽和C₃～C₇シクロアルキル、非置換または置換フェニルであり、R'は、互いに独立して、直鎖状または分枝状C₁～C₆アルキルであり；

【0013】

式（3）



式中、

Rは、各場合において互いに独立して、

H、OR'、N(R')₂（ただし式（3）中の最大1つのRは、OR'またはN(R')₂である）、

1～20個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル、

2～20個のC原子および1つまたは2つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル、

2～20個のC原子および1つまたは2つ以上の三重結合を有する直鎖状または分枝状アルキニル、

3～7個のC原子を有し、1～6個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基によって置換されていてもよい、飽和の、部分的にまたは完全に不飽和のシクロアルキルを示し、

【0014】

ここで1つまたは2つのRは、ハロゲン、特に-Fおよび/または-Clによって完全に置換されていてもよく、置換基Rの1つまたは2つ以上は、ハロゲン、特に-Fおよび/もしくは-Clによって、ならびに/または-OH、-OR'、-CN、-N(R')₂、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-NO₂、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R'によって部分的に置換されていてもよく、かつここでα位に

10

20

30

40

50

はない R 中の 1 個または 2 個の隣接していない炭素原子は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-N^+(R')_2-$ 、 $-P(O)R'O-$ 、 $-C(O)NR'-$ 、 $-SO_2NR'-$ 、 $-OP(O)R'O-$ 、 $-P(O)(N(R')_2)NR'-$ 、 $-P(R')_2=N-$ または $-P(O)R'-$ の群から選択された原子および／または原子団によって置き換えられていてもよく、ここで R' は、各々独立して H、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、またはパーフルオロ化された直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、飽和 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、非置換または置換フェニルであり、X は、各々独立してハロゲンである；
に適合するアンモニウムカチオン；

【0015】

式 (4)



式中、

R² は、各場合において互いに独立して、

H、OR' または N(R')₂、

1～20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル、

2～20 個の C 原子および 1 つまたは 2 つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル、

2～20 個の C 原子および 1 つまたは 2 つ以上の三重結合を有する直鎖状または分枝状アルキニル、

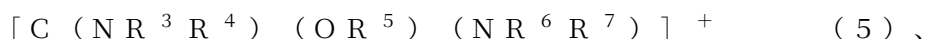
3～7 個の C 原子を有し、1～6 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基によって置換されていてもよい、飽和の、部分的にまたは完全に不飽和のシクロアルキルを示し、

【0016】

ここで 1 つまたは 2 つの R² は、ハロゲン、特に $-F$ および／または $-Cl$ によって完全に置換されていてもよく、置換基 R² の 1 つまたは 2 つ以上は、ハロゲン、特に $-F$ および／もしくは $-Cl$ によって、ならびに／または $-OH$ 、 $-OR'$ 、 $-CN$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-SO_2N(R')_2$ 、 $-C(O)X$ 、 $-SO_2OH$ 、 $-SO_2X$ 、 $-NO_2$ 、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-SO_2R'$ によって部分的に置換されていてもよく、かつここで α 位にはない R² 中の 1 個または 2 個の隣接していない炭素原子は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-N^+(R')_2-$ 、 $-P(O)R'O-$ 、 $-C(O)NR'-$ 、 $-SO_2NR'-$ 、 $-OP(O)R'O-$ 、 $-P(O)(N(R')_2)NR'-$ 、 $-P(R')_2=N-$ または $-P(O)R'-$ の群から選択された原子および／または原子団によって置き換えられていてもよく、ここで R' は、各々独立して H、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、またはパーフルオロ化された直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、飽和 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、非置換または置換フェニルであり、X は、各々独立してハロゲンである、
に適合するホスホニウムカチオン；

【0017】

式 (5)



式中、

R³～R⁷ は、各々、互いに独立して、

H (ここで H は R⁵ については除外される)、

1～20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル、

2～20 個の C 原子および 1 つまたは 2 つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル、

2～20 個の C 原子および 1 つまたは 2 つ以上の三重結合を有する直鎖状または分枝状アルキニル、

10

20

30

40

50

3～7個のC原子を有し、1～6個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基によって置換されていてもよい、飽和の、部分的にまたは完全に不飽和のシクロアルキルを示し、

【0018】

ここで置換基 $R^3 \sim R^7$ の1つまたは2つは、ハロゲン、特に—Fおよび／または—Clによって完全に置換されていてもよく、置換基 $R^3 \sim R^7$ の1つまたは2つ以上は、ハロゲン、特に—Fおよび／もしくは—Clによって、ならびに／または—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によって部分的に置換されていてもよく、かつここでα位にはない $R^3 \sim R^7$ 中の1個または2個の隣接していない炭素原子は、—O—、—S—、—S(O)—、—SO₂—、—SO₂O—、—C(O)—、—C(O)O—、—N⁺(R')₂—、—P(O)R'O—、—C(O)NR'—、—SO₂NR'—、—OP(O)R'O—、—P(O)(N(R')₂)NR'—、—P(R')₂=N—または—P(O)R'—の群から選択された原子および／または原子団によって置き換えられていてもよく、ここでR'は、各々独立してH、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、またはパーフルオロ化された直鎖状または分枝状C₁～C₁₈アルキル、飽和C₃～C₇シクロアルキル、非置換または置換フェニルであり、Xは、各々独立してハロゲンである、

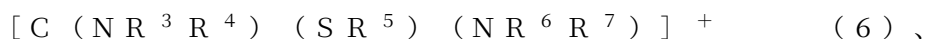
10

20

に適合するウロニウムカチオン；

【0019】

式(6)



式中、

$R^3 \sim R^7$ は、各々、互いに独立して、

H(ここでHは R^5 については除外される)、

1～20個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル、

2～20個のC原子および1つまたは2つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル、

2～20個のC原子および1つまたは2つ以上の三重結合を有する直鎖状または分枝状アルキニル、

30

3～7個のC原子を有し、1～6個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基によって置換されていてもよい、飽和の、部分的にまたは完全に不飽和のシクロアルキルを示し、

【0020】

ここで置換基 $R^3 \sim R^7$ の1つまたは2つは、ハロゲン、特に—Fおよび／または—Clによって完全に置換されていてもよく、置換基 $R^3 \sim R^7$ の1つまたは2つ以上は、ハロゲン、特に—Fおよび／もしくは—Clによって、ならびに／または—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によって部分的に置換されていてもよく、かつここでα位にはない $R^3 \sim R^7$ 中の1個または2個の隣接していない炭素原子は、—O—、—S—、—S(O)—、—SO₂—、—SO₂O—、—C(O)—、—C(O)O—、—N⁺(R')₂—、—P(O)R'O—、—C(O)NR'—、—SO₂NR'—、—OP(O)R'O—、—P(O)(N(R')₂)NR'—、—P(R')₂=N—または—P(O)R'—の群から選択された原子および／または原子団によって置き換えられていてもよく、ここでR'は、各々独立してH、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、またはパーフルオロ化された直鎖状または分枝状C₁～C₁₈アルキル、飽和C₃～C₇シクロアルキル、非置換または置換フェニルであり、Xは、各々独立してハロゲンである、

40

50

に適合するチオウロニウムカチオン；

【0021】

式（7）



式中、

$R^8 \sim R^{13}$ は、各々、互いに独立して、

H、 $-CN$ 、 $N(R')_2$ 、 $-OR'$ 、

1～20個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル、

2～20個のC原子および1つまたは2つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル、

2～20個のC原子および1つまたは2つ以上の三重結合を有する直鎖状または分枝状アルキニル、

3～7個のC原子を有し、1～6個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基によって置換されていてもよい、飽和の、部分的にまたは完全に不飽和のシクロアルキルを示し、

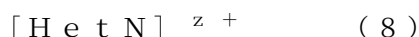
【0022】

ここで置換基 $R^8 \sim R^{13}$ の1つまたは2つは、ハロゲン、特に $-F$ および／または $-Cl$ によって完全に置換されていてもよく、置換基 $R^8 \sim R^{13}$ の1つまたは2つ以上は、ハロゲン、特に $-F$ および／もしくは $-Cl$ によって、ならびに／または $-OH$ 、 $-OR'$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-SO_2N(R')_2$ 、 $-C(O)X$ 、 $-SO_2OH$ 、 $-SO_2X$ 、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-SO_2R'$ 、 $-NO_2$ によって部分的に置換されていてもよく、かつここで α 位にはない $R^8 \sim R^{13}$ 中の1個または2個の隣接していない炭素原子は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-N^+(R')_2-$ 、 $-P(O)R'O-$ 、 $-C(O)NR'-$ 、 $-SO_2NR'-$ 、 $-OP(O)R'O-$ 、 $-P(O)(N(R')_2)NR'-$ 、 $-P(R')_2=N-$ または $-P(O)R'-$ の群から選択された原子および／または原子団によって置き換えられていてもよく、ここで R' は、各々独立してH、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、またはパーフルオロ化された直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、飽和 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、非置換または置換フェニルであり、 X は、各々独立してハロゲンである、

に適合するグアニジニウムカチオン；

【0023】

式（8）



式中、

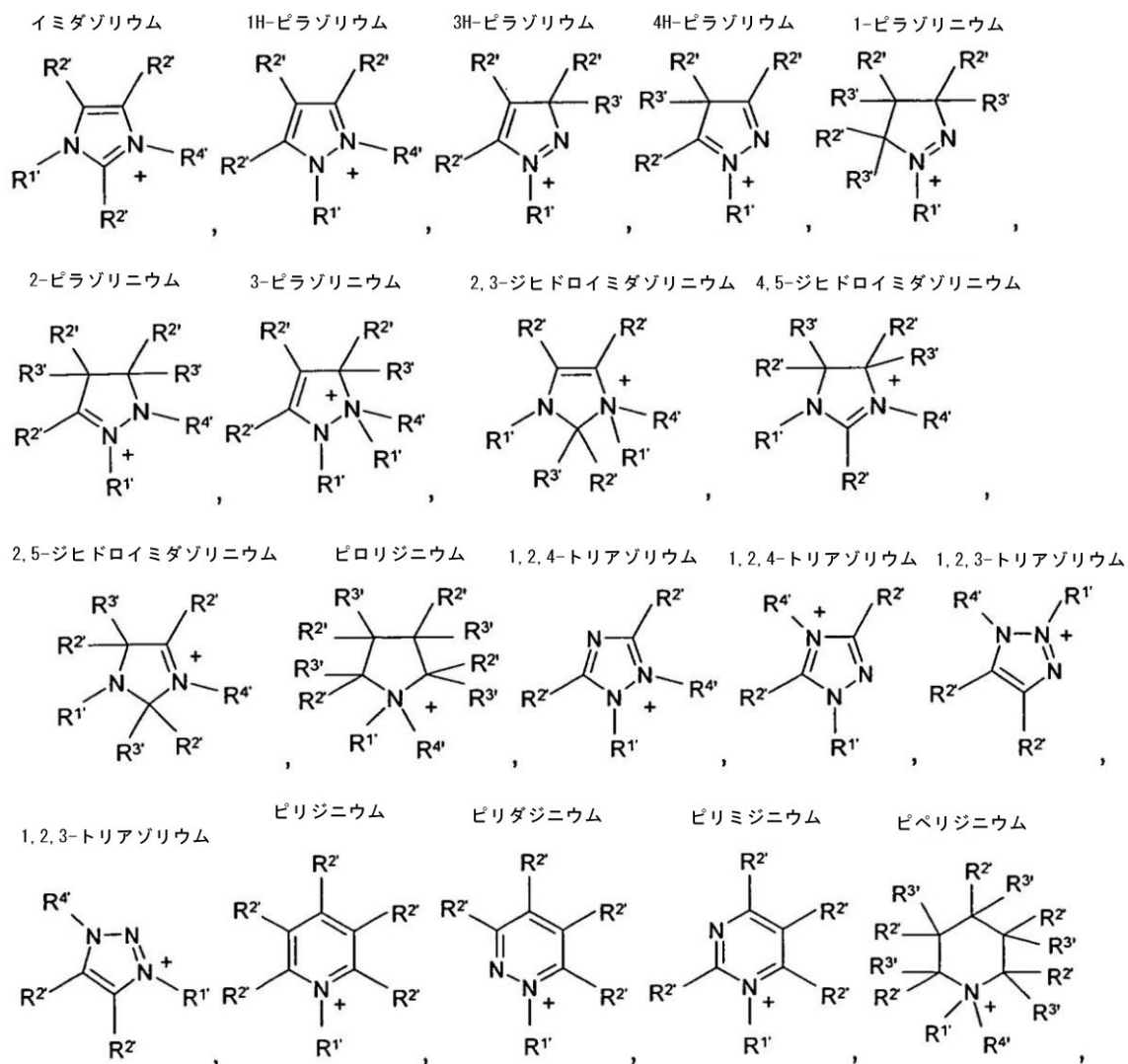
$[HetN]^z+$ は、以下の群

10

20

30

【化 1】



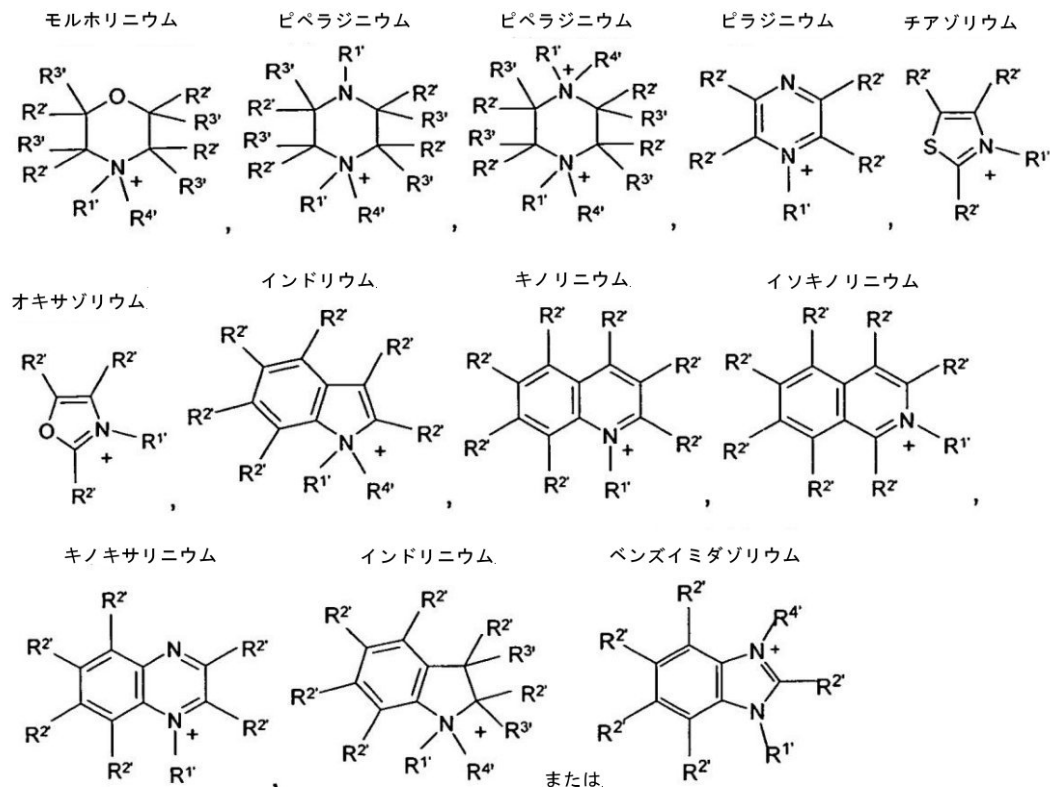
10

20

30

【 0 0 2 4 】

【化 2】



10

20

から選択された複素環式カチオンを示し

【0025】

式中、置換基

$R^{1'}$ ~ $R^{4'}$ は、各々、互いに独立して、

H、

1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル；

2 ~ 20 個の C 原子および 1 つまたは 2 つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル；

2 ~ 20 個の C 原子および 1 つまたは 2 つ以上の三重結合を有する直鎖状または分枝状アルキニル；

3 ~ 7 個の C 原子を有し、1 ~ 6 個の C 原子を有する直鎖状またはアルキル基によって置換されていてもよい、飽和の、部分的に、または完全に不飽和のシクロアルキル、飽和の、部分的にまたは完全に不飽和のヘテロアリール、ヘテロアリール- $C_1 \sim C_6$ アルキルまたはアリール- $C_1 \sim C_6$ アルキル

を示し、

【0026】

$R^{2'}$ は、さらに 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' および／または NO₂ を示し、ただし $R^{1'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ は、この場合において互いに独立して、H および／または 1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキル、2 ~ 20 個の C 原子および 1 つもしくは 2 つ以上の二重結合を有する直鎖状もしくは分枝状アルケニルであり、

【0027】

ここで置換基 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ および／または $R^{4'}$ は、一緒にまた環系を形成してもよく、

30

40

50

ここで1つ～3つの置換基 $R^1 \sim R^4$ は、ハロゲン、特に $-F$ および $-Cl$ または $-C1$ によって完全に置換されていてもよく、1つまたは2つ以上の置換基 $R^1 \sim R^4$ は、ハロゲン、特に $-F$ および $-Cl$ によって、ならびに $-OH$ 、 $-OR$ 、 $N(R')_2$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-SO_2N(R')_2$ 、 $-C(O)X$ 、 $-SO_2OH$ 、 $-SO_2X$ 、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-SO_2R'$ 、 $-NO_2$ によって部分的に置換されていてもよいが、ここで R^1 および R^4 は、ハロゲンによって同時には完全に置換され得ず、かつここで置換基 $R^1 \sim R^4$ において、ヘテロ原子に結合していない1個または2個の隣接していない炭素原子は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-N^+(R')_2-$ 、 $-P(O)R'O-$ 、 $-C(O)NR'-$ 、 $-SO_2NR'-$ 、 $-OP(O)R'O-$ 、 $-P(O)(N(R')_2)NR'-$ 、 $-P(R')_2=N-$ または $-P(O)R'-$ から選択された原子および/または原子団によって置き換えられていてもよく、

10

【0028】

ここで R' は、各々独立して H 、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、またはパーフルオロ化された直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、飽和 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル、非置換または置換フェニルであり、 X は、各々独立してハロゲンである

に適合する複素環式カチオン

の群から選択された有機カチオン

を示す、

20

化合物に関する。

【0029】

R^1 は、好ましくは、1～4個の C 原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキル基または1～4個の C 原子を有し、ここで1個の H 原子が Br もしくは CN によって置換されている直鎖状もしくは分枝状アルキル基または1～4個の C 原子を有し、1個の酸素原子を含む直鎖状もしくは分枝状アルキル基を示す。 R^1 は、特に好ましくはメチル、エチル、1-ブロモメチル、1-シアノメチルまたはメトキシメチル、極めて特に好ましくは1-シアノメチル、1-ブロモメチルまたはメトキシメチルである。

【0030】

R^* は、好ましくは1～4個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を示す。

30

R^* は、特に好ましくはメチル、エチルまたは n -ブチル、極めて特に好ましくはメチルまたはエチルを示す。

【0031】

有機カチオンを有する本明細書中に記載したかまたは好ましく記載した式 I で表される化合物は、良好な熱的および電気化学的安定性を所有し、例えば色素もしくは量子ドット増感太陽電池 (DSSC)、 Li および Li イオン電池ならびに二重層キャパシタにおける、または触媒における実用的応用のために興味深い。驚くべきことに、アルキル、アルコキシおよびシアノ基を有するアルキル-アルコキシ-ジシアノボレートアニオンを有するイオン液体は、テトラフルオロボレートアニオンを有するイオン液体の粘度と比較してはるかに低い粘度を所有する。アルキル、アルコキシおよびシアノ基のアルキル-アルコキシ-ジシアノボレートアニオンを有するイオン液体の特性 (粘度) に対するこの相乗効果は、完全に予想外であり、既存の知識に基づいて予測可能ではない。

40

【0032】

式 I で表される化合物の別の利点は、それらを商業的に入手できる出発物質から単純な反応プロトコルによって調製することができることである。

【0033】

好ましい無機カチオン $[Kt]^{z+}$ は、金属カチオン、例えば Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、または Mg^{2+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 、 Ca^{2+} であり、 z は1または2である。

アルカリ金属は、好ましくは、好ましくは電池、キャパシタ、センサーにおける適用の

50

ための、または電気化学的プロセスのための電解質の伝導性塩および／もしくはコンポーネントとして使用するリチウム、ならびに、好ましくは本明細書中に記載した式 I で表される化合物の合成のために使用するナトリウムまたはカリウムであり、ここでカチオン $[K^+]$ は、特に好ましくは式 I で表され、式中カチオン $[K^+]$ が有機カチオンである化合物のために使用するナトリウムまたは使用するカリウム以外のカチオンである。

【0034】

有機カチオンについて、以下のことが該当する：

$[(R^O)_3O]^+$ カチオン (式 (1)) または $[(R^O)_3S]^+$ カチオン (式 (2)) の R^O は、好ましくは、1～8 個の C 原子を有する、好ましくは 1～4 個の C 原子を有する直鎖状アルキル、特にメチルまたはエチル、極めて特に好ましくはエチルである。特に好ましいスルホニウムカチオンは、ジエチルメチルスルホニウムである。

10

【0035】

本発明の目的のために、完全に不飽和のシクロアルキル置換基はまた、芳香族置換基を意味するものと解釈される。

本発明において、式 (3)～(7) で表される化合物の好適な置換基 R および $R^2 \sim R^{13}$ は、好ましくは以下のものである：H、 $C_1 \sim C_{20}$ 、特に $C_1 \sim C_{14}$ アルキル基、および $C_1 \sim C_6$ アルキル基によって置換されていてもよい、飽和の、または不飽和 (すなわち芳香族も) の、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキル基、特に $C_1 \sim C_6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル。

20

【0036】

式 (3) または (4) で表される化合物中の置換基 R および R^2 は、同一であっても異なってもよい。置換基 R および R^2 は、好ましくは異なっている。

置換基 R および R^2 は、特に好ましくはメチル、エチル、イソプロピル、プロピル、ブチル、sec-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシルまたはテトラデシルである。

【0037】

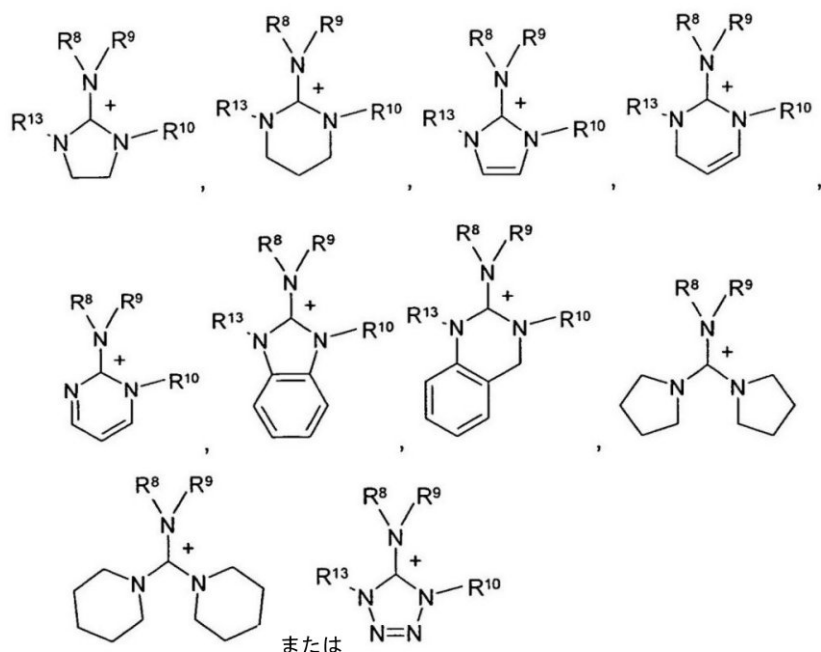
グアニジニウムカチオン $[C(NR^8R^9)(NR^{10}R^{11})(NR^{12}R^{13})]^+$ の 4 つまでの置換基はまた、単環式、二環式または多環式カチオンが生成するように、対に接合していてもよい。

30

【0038】

一般性を制限せずに、かかるグアニジニウムカチオンの例は、以下のものである：

【化 3】



10

20

ここで置換基 $R^8 \sim R^{10}$ および R^{13} は、上に示した意味または特に好ましい意味を有することができる。

【0039】

所望により、上に示したグアニジニウムカチオンの炭素環または複素環はまた、直鎖状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_6$ アルキル、直鎖状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_6$ アルケニル、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 OH 、直鎖状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $-N(R')_2$ 、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-SO_2R'$ 、 $-COOH$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-SO_2N(R')_2$ 、 $-C(O)X$ 、 $-SO_2X$ 、 $-SO_3H$ 、置換もしくは非置換フェニルまたは非置換もしくは置換複素環によって置換されていてもよく、ここで X および R' は、上に示した意味を有する。

30

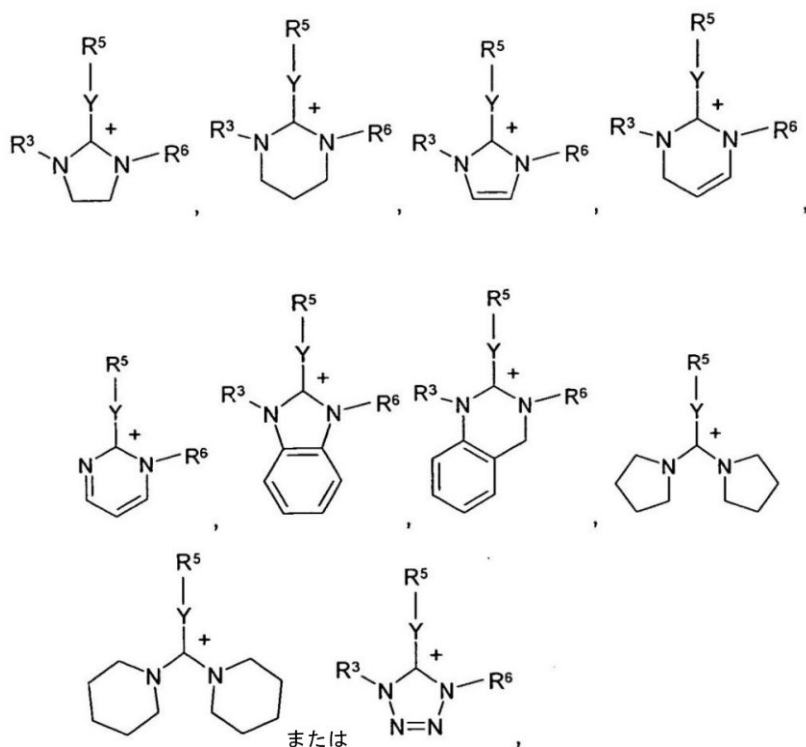
【0040】

ウロニウムカチオン $[C(NR^3R^4)(OR^5)(NR^6R^7)]^+$ またはチオウロニウムカチオン $[C(NR^3R^4)(SR^5)(NR^6R^7)]^+$ の4つまでの置換基はまた、単環式、二環式または多環式カチオンが生成するように、対に接合していてもよい。

【0041】

一般性を制限せずに、かかるカチオンの例を以下に示し、ここで $Y=O$ または S である：

【化 4】



10

20

ここで置換基 R^3 、 R^5 および R^6 は、上に示した意味または特に好ましい意味を有することができる。

【0042】

所望により、上に示したカチオンの炭素環または複素環はまた、直鎖状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_6$ アルキル、直鎖状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_6$ アルケニル、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 OH 、直鎖状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $-N(R')$ ₂、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-SO_2R'$ 、 $-COOH$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-C(O)N(R')$ ₂、 $-SO_2N(R')$ ₂、 $-C(O)X$ 、 $-SO_2X$ 、 $-SO_3H$ 、置換もしくは非置換フェニルまたは非置換もしくは置換複素環によって置換されていてもよく、ここで X および R' は、上に示した意味を有する。

30

【0043】

置換基 $R^3 \sim R^{13}$ は、各々、互いに独立して、好ましくは1～16個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基である。式(5)～(7)で表される化合物中の置換基 R^3 および R^4 、 R^6 および R^7 、 R^8 および R^9 、 R^{10} および R^{11} ならびに R^{12} および R^{13} は、同一であっても異なってもよい。 $R^3 \sim R^{13}$ は、特に好ましくは、各々、互いに独立してメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 $tert$ -ブチル、 sec -ブチル、フェニル、ヘキシルまたはシクロヘキシル、極めて特

40

【0044】

本発明において、式(8)で表される化合物の好適な置換基 $R^{1'} \sim R^{4'}$ は、各々、互いに独立して、好ましくは、
H、

1～20個のC原子を有し、任意にフッ素化もしくはパーフルオロ化されていてもよい直鎖状もしくは分枝状アルキル、

2～20個のC原子および1つもしくは2つ以上の二重結合を有し、任意に部分的にフッ素化されていてもよい直鎖状もしくは分枝状アルケニル、

50

2～20個のC原子および1つもしくは2つ以上の三重結合を有し、任意に部分的にフッ素化されていてもよい直鎖状もしくは分枝状アルキニル、または
2～8個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルコキシアルキルであり、
ただしR¹ およびR⁴ は、同時にはパーフルオロ化されていない。

【0045】

置換基R¹ およびR⁴ は、各々、互いに独立して、特に好ましくは、1～20個のC原子を有し、任意にフッ素化もしくはパーフルオロ化されていてもよい直鎖状もしくは分枝状アルキル、または2～8個のC原子を有し、R¹ およびR⁴ は同時にはパーフルオロ化されていないという想定の下での直鎖状もしくは分枝状アルコキシアルキルである。

10

【0046】

置換基R¹ およびR⁴ は、各々、互いに独立して、特に好ましくはメチル、エチル、アリル、イソプロピル、プロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、n-デシル、シクロヘキシル、メトキシエチル、メトキシメチル、エトキシエチルまたはエトキシメチルである。それらは、極めて特に好ましくはメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチルまたはメトキシエチルである。ピロリジニウム、ピペリジニウムまたはインドリニウム化合物において、2つの置換基R¹ およびR⁴ は、好ましくは異なっている。

20

【0047】

本発明において、式(8)で表される化合物の好適な置換基R² およびR³ は、特に好ましくは以下のものである：H、直鎖状または分枝状C₁～C₂₀、特にC₁～C₁₂アルキル基。

【0048】

置換基R² またはR³ は、各場合において互いに独立して、特にH、メチル、エチル、イソプロピル、プロピル、ブチル、sec-ブチルまたはtert-ブチルである。R² は、特に好ましくはH、メチル、エチル、イソプロピル、プロピル、ブチルまたはsec-ブチルである。R³ は、特に好ましくはHである。R² およびR³ は、極めて特に好ましくはHである。

【0049】

1～20個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルは、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19または20個のC原子を有するアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、イソブチル、n-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、1-、2-または3-メチルブチル、1, 1-, 1, 2-または2, 2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、エチルヘキシル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル、n-ヘプタデシル、n-オクタデシル、n-ノナデシルまたはエイコシルを示し、それは、任意にフッ素化またはパーフルオロ化されていてもよい。用語「パーフルオロ化」は、所与のアルキル基においてすべてのH原子がF原子によって置換されていることを意味する。用語「フッ素化」は、所与のアルキル基の少なくとも1個のH原子がF原子によって置換されていることを意味する。

30

40

【0050】

2～20個のC原子を有し、ここで複数の二重結合がまた存在してもよい直鎖状または分枝状アルケニルは、例えばアリル、2-または3-ブテニル、イソブテニル、sec-ブテニル、さらに4-ペンテニル、イソペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、-C₉H₁₇、-C₁₀H₁₉～-C₂₀H₃₉、好ましくはアリル、2-または3-ブテニル、イソブテニル、sec-ブテニル、さらに好ましくは4-ペンテニル、イソペンテニルまたはヘキセニルであり、それは、任意に部分的にフッ素化されていてもよい。

50

【0051】

2～20個のC原子を有し、ここで複数の三重結合がまた存在してもよい直鎖状または分枝状アルキニルは、例えばエチニル、1-または2-プロピニル、2-または3-ブチニル、さらに4-ペンチニル、3-ペンチニル、ヘキシニル、ヘプチニル、オクチニル、 $-C_9H_{15}$ 、 $-C_{10}H_{17} \sim -C_{20}H_{37}$ 、好ましくはエチニル、1-または2-プロピニル、2-または3-ブチニル、4-ペンチニル、3-ペンチニルまたはヘキシニルであり、それは、任意に部分的にフッ素化されていてもよい。

【0052】

2～12個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルコキシアルキルは、例えばメトキシメチル、1-メトキシエチル、1-メトキシプロピル、1-メトキシ-2-メチル-エチル、2-メトキシ-プロピル、2-メトキシ-2-メチル-プロピル、1-メトキシブチル、1-メトキシ-2, 2-ジメチル-エチル、1-メトキシ-ペンチル、1-メトキシヘキシル、1-メトキシ-ヘプチル、エトキシメチル、1-エトキシエチル、1-エトキシプロピル、1-エトキシ-2-メチル-エチル、1-エトキシブチル、1-エトキシ-2, 2-ジメチル-エチル、1-エトキシペンチル、1-エトキシヘキシル、1-エトキシヘプチル、プロポキシメチル、1-プロポキシエチル、1-プロポキシプロピル、1-プロポキシ-2-メチル-エチル、1-プロポキシブチル、1-プロポキシ-2, 2-ジメチル-エチル、1-プロポキシペンチル、ブトキシメチル、1-ブトキシエチル、1-ブトキシプロピルまたは1-ブトキシブチルである。特に好ましいのは、メトキシメチル、1-メトキシエチル、2-メトキシ-プロピル、1-メトキシプロピル、2-メトキシ-2-メチル-プロピルまたは1-メトキシブチルである。

【0053】

アリール- $C_1 \sim C_6$ アルキルは、例えばベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェニルブチル、フェニルペンチルまたはフェニルヘキシルを示し、ここでフェニル環およびまたアルキレン鎖の両方は、上に記載したように、ハロゲン、特に-Fおよび/もしくは-Clによって部分的にもしくは完全に、または-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'、-NO₂によって部分的に置換されていてもよく、ならびにR'およびXは、上に記載した意味を有する。

【0054】

3～7個のC原子を有する非置換の飽和の、または部分的に、もしくは完全に不飽和のシクロアルキル基は、したがってシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロペンテニル、シクロペンター1, 3-ジエニル、シクロヘキセニル、シクロヘキサ-1, 3-ジエニル、シクロヘキサ-1, 4-ジエニル、フェニル、シクロヘプテニル、シクロヘプター1, 3-ジエニル、シクロヘプター1, 4-ジエニルまたはシクロヘプター1, 5-ジエニルであり、その各々は、直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_6$ アルキル基によって置換されていてもよく、ここでシクロアルキル基または直鎖状もしくは分枝状 $C_1 \sim C_6$ アルキル基によって置換されたシクロアルキル基は、次にまたハロゲン原子、例えばF、Cl、BrもしくはI、特にFもしくはClによって、または-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'、-NO₂によって置換されていてもよく、ならびにR'およびXは、上に記載した意味を有する。

【0055】

置換基R、R²～R¹³またはR^{1'}～R^{4'}において、α位においてヘテロ原子に結合していない1個または2個の隣接していない炭素原子はまた、-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺R'₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(NR'₂)NR'-、-PR'₂=N-または-P(O)R'-の群から選

10

20

30

40

50

扱われた原子および／または原子団によって置き換えられていてもよく、ここでR'は、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、またはパーフルオロ化されたC₁～C₁₈アルキル、飽和C₃～C₇シクロアルキル、非置換または置換フェニルである。

【0056】

一般性を制限せずに、このようにして修飾された置換基R、R²～R¹³およびR^{1'}～R^{4'}の例は、以下のものである：

—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またはP(O)(C₂H₅)₂。

【0057】

R'において、C₃～C₇シクロアルキルは、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはシクロヘプチルである。

【0058】

R'において、置換フェニルは、直鎖状もしくは分枝状C₁～C₆アルキル、直鎖状もしくは分枝状C₁～C₆アルケニル、—CN、—NO₂、F、Cl、Br、I、—OH、
直鎖状もしくは分枝状C₁～C₆アルコキシ、N(R')₂、—COOH、—C(O)
OR'、—C(O)R'、—SO₂X'、—SR'、—S(O)R'、—SO₂
R'、SO₂N(R')₂またはSO₃Hによって置換されているフェニルを示し、

【0059】

ここでX'は、F、ClまたはBrを示し、R''は、R'について定義した、フッ素化されていない、部分的にフッ素化された、またはパーフルオロ化された直鎖状もしくは分枝状C₁～C₆アルキルまたはC₃～C₇シクロアルキル、例えばo-、m-またはp-メチルフェニル、o-、m-またはp-エチルフェニル、o-、m-またはp-プロピルフェニル、o-、m-またはp-イソプロピルフェニル、o-、m-またはp-tert-ブチルフェニル、o-、m-またはp-ニトロフェニル、o-、m-またはp-ヒドロキシフェニル、o-、m-またはp-メトキシフェニル、o-、m-またはp-エトキシフェニル、o-、m-、p-(トリフルオロメチル)フェニル、o-、m-、p-(トリフルオロメトキシ)フェニル、o-、m-、p-(トリフルオロメチルスルホニル)フェニル、o-、m-またはp-フルオロフェニル、o-、m-またはp-クロロフェニル、o-、m-またはp-プロモフェニル、o-、m-またはp-ヨードフェニル、

【0060】

さらに好ましくは2, 3-, 2, 4-, 2, 5-, 2, 6-, 3, 4-もしくは3, 5-ジメチルフェニル、2, 3-, 2, 4-, 2, 5-, 2, 6-, 3, 4-もしくは3, 5-ジヒドロキシフェニル、2, 3-, 2, 4-, 2, 5-, 2, 6-, 3, 4-もしくは3, 5-ジフルオロフェニル、2, 3-, 2, 4-, 2, 5-, 2, 6-, 3, 4-もしくは3, 5-ジクロロフェニル、2, 3-, 2, 4-, 2, 5-, 2, 6-, 3, 4-もしくは3, 5-ジプロモフェニル、2, 3-, 2, 4-, 2, 5-, 2, 6-, 3, 4-もしくは3, 5-ジメトキシフェニル、5-フルオロ-2-メチルフェニル、3, 4, 5-トリメトキシフェニルまたは2, 4, 5-トリメチルフェニルを示す。

【0061】

R^{1'}～R^{4'}において、ヘテロアリールは、5～13の環要素を有し、ここで1個、2個もしくは3個のNおよび／または1個もしくは2個のSもしくはO原子が存在してもよく、複素環式ラジカルが直鎖状もしくは分枝状C₁～C₆アルキル、直鎖状もしくは分枝状C₁～C₆アルケニル、—CN、—NO₂、F、Cl、Br、I、—OH、—N(R')₂、直鎖状もしくは分枝状C₁～C₆アルコキシ、—COOH、—C(O)OR'

’、 $-C(O)R''$ 、 $-SO_2X'$ 、 $-SO_2N(R'')_2$ 、 $-SR''$ 、 $-S(O)R''$ 、 $-SO_2R''$ または SO_3H によって単置換または多置換されてもよく、ここで X' および R'' が上に示した意味を有する、飽和の、または不飽和の単環式または二環式の複素環式基を意味するものと解釈される。

【0062】

複素環式基は、好ましくは置換または非置換2-または3-フリル、2-または3-チエニル、1-、2-または3-ピロリル、1-、2-、4-または5-イミダゾリル、3-、4-または5-ピラゾリル、2-、4-または5-オキサゾリル、3-、4-または5-イソキサゾリル、2-、4-または5-チアゾリル、3-、4-または5-イソチアゾリル、2-、3-または4-ピリジリル、2-、4-、5-または6-ピリミジニル、

10

【0063】

さらに好ましくは1, 2, 3-トリアゾール-1-, -4-もしくは-5-イル、1, 2, 4-トリアゾール-1-, -4-もしくは-5-イル、1-もしくは5-テトラゾリル、1, 2, 3-オキサジアゾール-4-もしくは-5-イル、1, 2, 4-オキサジアゾール-3-もしくは-5-イル、1, 3, 4-チアジアゾール-2-もしくは-5-イル、1, 2, 4-チアジアゾール-3-もしくは-5-イル、1, 2, 3-チアジアゾール-4-もしくは-5-イル、2-, 3-, 4-, 5-もしくは6-2H-チオピラニル、2-, 3-もしくは4-4H-チオピラニル、3-もしくは4-ピリダジニル、ピラジニル、2-, 3-, 4-, 5-, 6-もしくは7-ベンゾフリル、2-, 3-, 4-, 5-, 6-もしくは7-ベンゾチエニル、1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-もしくは7-1H-インドリル、1-, 2-, 4-もしくは5-ベンズイミダゾリル、1-, 3-, 4-, 5-, 6-もしくは7-ベンゾピラゾリル、2-, 4-, 5-, 6-もしくは7-ベンゾキサゾリル、3-, 4-, 5-, 6-もしくは7-ベンズイソキサゾリル、2-, 4-, 5-, 6-もしくは7-ベンゾチアゾリル、2-, 4-, 5-, 6-もしくは7-ベンズイソチアゾリル、4-, 5-, 6-もしくは7-ベンズ-2, 1, 3-オキサジアゾリル、1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-もしくは8-キノリニル、1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-もしくは8-イソキノリニル、1-, 2-, 3-, 4-もしくは9-カルバゾリル、1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-もしくは9-アクリジニル、3-, 4-, 5-, 6-, 7-もしくは8-シンノリニル、2-, 4-, 5-, 6-, 7-もしくは8-キナゾリニルまたは1-, 2-もしくは3-ピロリジニルである。

20

30

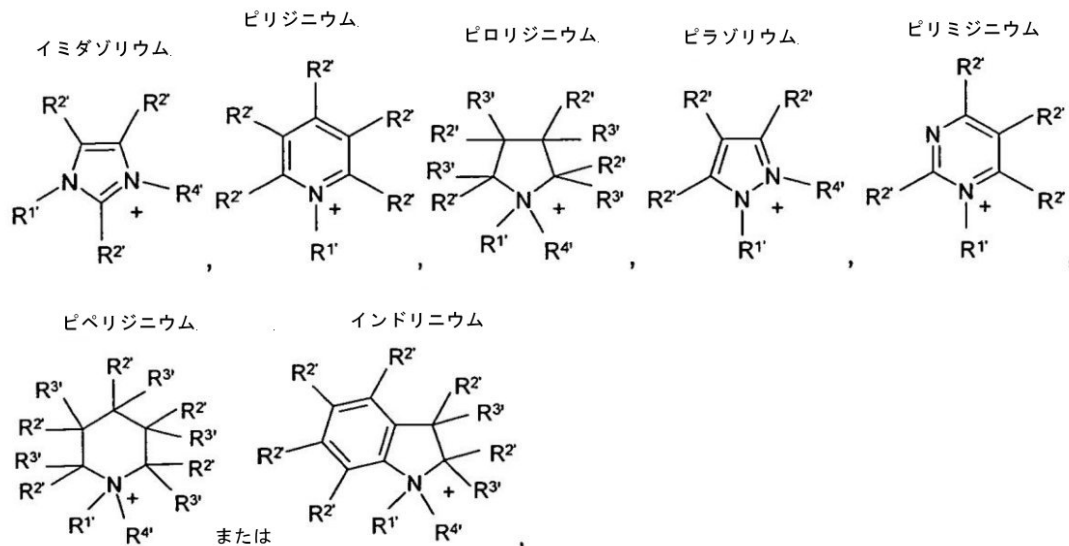
【0064】

ヘテロアリール- $C_1 \sim C_6$ アルキルは、アリール- $C_1 \sim C_6$ アルキルと同様に、例えばピリジニルメチル、ピリジニルエチル、ピリジニルプロピル、ピリジニルブチル、ピリジニルペンチル、ピリジニルヘキシルを意味するものと解釈され、ここで上記の複素環は、さらにアルキレン鎖にこのようにして結合していてもよい。

【0065】

$HetN^{z+}$ は、好ましくは

【化5】



10

であり、

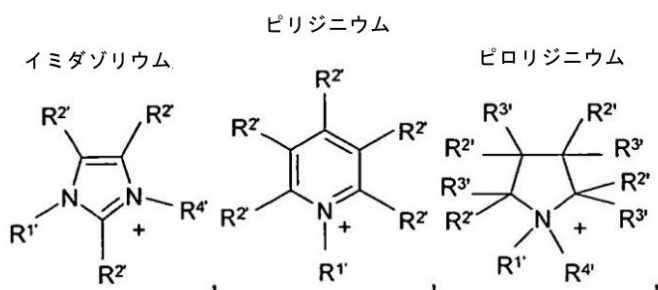
ここで置換基 $R^{1'}$ ~ $R^{4'}$ は、各々、互いに独立して上に記載した意味を有する。

【0066】

20

Het N^{z+} は、特に好ましくは

【化6】



30

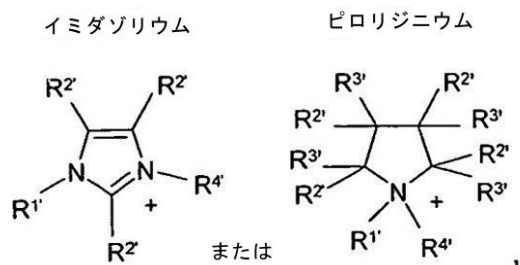
であり、

ここで置換基 $R^{1'}$ ~ $R^{4'}$ は、各々、互いに独立して上に記載した意味を有する。

【0067】

Het N^{z+} は、極めて特に好ましくは

【化7】



40

であり、

ここで置換基 $R^{1'}$ ~ $R^{4'}$ は、各々、互いに独立して上に記載した意味を有する。イミダゾリウムまたはピロリジニウムカチオン内の $R^{1'}$ ~ $R^{4'}$ の好ましい意味を、以下の用語において定義する：

【0068】

好ましい 1, 1-ジアルキルピロリジニウムカチオンは、例えば 1, 1-ジメチルピロリジニウム、1-メチル-1-エチルピロリジニウム、1-メチル-1-プロピルピロリ

50

ジニウム、1-メチル-1-ブチルピロリジニウム、1-メチル-1-ペンチルピロリジニウム、1-メチル-1-ヘキシルピロリジニウム、1-メチル-1-ヘプチルピロリジニウム、1-メチル-1-オクチルピロリジニウム、1-メチル-1-ノニルピロリジニウム、1-メチル-1-デシルピロリジニウム、1, 1-ジエチルピロリジニウム、1-エチル-1-プロピルピロリジニウム、1-エチル-1-ブチルピロリジニウム、1-エチル-1-ペンチルピロリジニウム、1-エチル-1-ヘキシルピロリジニウム、1-エチル-1-ヘプチルピロリジニウム、1-エチル-1-オクチルピロリジニウム、1-エチル-1-ノニルピロリジニウム、1-エチル-1-デシルピロリジニウム、1, 1-ジプロピルピロリジニウム、1-プロピル-1-メチルピロリジニウム、1-プロピル-1-ブチルピロリジニウム、1-プロピル-1-ペンチルピロリジニウム、1-プロピル-1-ヘキシルピロリジニウム、1-プロピル-1-ヘプチルピロリジニウム、1-プロピル-1-オクチルピロリジニウム、1-プロピル-1-ノニルピロリジニウム、1-プロピル-1-デシルピロリジニウム、

10

【0069】

1, 1-ジブチルピロリジニウム、1-ブチル-1-メチルピロリジニウム、1-ブチル-1-ペンチルピロリジニウム、1-ブチル-1-ヘキシルピロリジニウム、1-ブチル-1-ヘプチルピロリジニウム、1-ブチル-1-オクチルピロリジニウム、1-ブチル-1-ノニルピロリジニウム、1-ブチル-1-デシルピロリジニウム、1, 1-ジペンチルピロリジニウム、1-ペンチル-1-ヘキシルピロリジニウム、1-ペンチル-1-ヘプチルピロリジニウム、1-ペンチル-1-オクチルピロリジニウム、1-ペンチル-1-ノニルピロリジニウム、1-ペンチル-1-デシルピロリジニウム、1, 1-ジヘキシルピロリジニウム、1-ヘキシル-1-ヘプチルピロリジニウム、1-ヘキシル-1-オクチルピロリジニウム、1-ヘキシル-1-ノニルピロリジニウム、1-ヘキシル-1-デシルピロリジニウム、1, 1-ジヘキシルピロリジニウム、1-ヘキシル-1-ヘプチルピロリジニウム、1-ヘキシル-1-オクチルピロリジニウム、1-ヘキシル-1-ノニルピロリジニウム、1-ヘキシル-1-デシルピロリジニウム、1, 1-ジヘプチルピロリジニウム、1-ヘプチル-1-オクチルピロリジニウム、1-ヘプチル-1-ノニルピロリジニウム、1-ヘプチル-1-デシルピロリジニウム、1, 1-ジオクチルピロリジニウム、1-オクチル-1-ノニルピロリジニウム、1-オクチル-1-デシルピロリジニウム、1, 1-ジノニルピロリジニウム、1-ノニル-1-デシルピロリジニウムまたは1, 1-ジデシルピロリジニウムである。

20

30

【0070】

好ましい1-アルキル-1-アルコキシアルキルピロリジニウムカチオンは、例えば1-メトキシメチル-1-メチルピロリジニウム、1-メトキシメチル-1-エチルピロリジニウム、1-(2-メトキシエチル)-1-メチルピロリジニウム、1-(2-メトキシエチル)-1-エチルピロリジニウム、1-(2-メトキシエチル)-1-プロピルピロリジニウム、1-(2-メトキシエチル)-1-ブチルピロリジニウム、1-(2-エトキシエチル)-1-メチルピロリジニウム、1-エトキシメチル-1-メチルピロリジニウム、1-エトキシメチル-1-エチルピロリジニウムである。極めて特に好ましいのは、1-(2-メトキシエチル)-1-メチルピロリジニウムである。

40

【0071】

好ましい1, 3-ジアルキルイミダゾリウムカチオンは、例えば1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-プロピル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-3-ペンチルイミダゾリウム、1-エチル-3-プロピルイミダゾリウム、1-ブチル-3-エチルイミダゾリウム、1-エチル-3-ペンチルイミダゾリウム、1-ブチル-3-プロピルイミダゾリウム、1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチルイミダゾリウム、1, 3-ジプロピルイミダゾリウム、1, 3-ジブチルイミダゾリウム、1, 3-ジペンチルイミダゾリウム、1, 3-ジ

50

ヘキシルイミダゾリウム、1, 3-ジヘプチルイミダゾリウム、1, 3-ジオクチルイミダゾリウム、1, 3-ジノニルイミダゾリウム、1, 3-ジデシルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム、1-ヘプチル-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-3-オクチルイミダゾリウム、1-メチル-3-ノニルイミダゾリウム、1-デシル-3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-3-ヘキシルイミダゾリウム、1-エチル-3-ヘプチルイミダゾリウム、1-エチル-3-オクチルイミダゾリウム、1-エチル-3-ノニルイミダゾリウムまたは1-デシル-3-エチルイミダゾリウムである。特に好ましいカチオンは、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムまたは1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムである。

【0072】

好ましい1-アルコキシアルキル-3-アルキルイミダゾリウムカチオンは、例えば1-メトキシメチル-3-メチルイミダゾリウム、1-メトキシメチル-3-エチルイミダゾリウム、1-メトキシメチル-3-ブチルイミダゾリウム、1-(2-メトキシエチル)-3-メチルイミダゾリウム、1-(2-メトキシエチル)-3-エチルイミダゾリウム、1-(2-メトキシエチル)-3-プロピルイミダゾリウム、1-(2-メトキシエチル)-3-ブチルイミダゾリウム、1-(2-エトキシエチル)-3-メチルイミダゾリウム、1-エトキシメチル-3-メチルイミダゾリウムである。

好ましい1-アルケニル-3-アルキルイミダゾリウムカチオンは、例えば1-アリル-3-メチルイミダゾリウムまたは1-アリル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムである。

【0073】

本発明の式Iで表される化合物の有機カチオンは、好ましくは、スルホニウム、アンモニウム、式(2)、(3)および(4)で表されるホスホニウムカチオンまたは式(8)で表される複素環式カチオン、特に好ましくは上に記載した式(2)で表されるスルホニウムカチオンまたは式(8)で表される複素環式カチオンである。

【0074】

本発明の式Iで表される化合物の有機カチオンは、極めて特に好ましくは、式(8)で表され、式中 H e t N^{z+} が上に定義した通りであり、ここで置換基 $\text{R}^{1'} \sim \text{R}^{4'}$ が各々、互いに独立して上に記載したかまたは好ましく記載した意味を有する複素環式カチオンである。式Iで表される化合物の有機カチオンは、極めて特に好ましくはイミダゾリウムであり、ここで置換基 $\text{R}^{1'} \sim \text{R}^{4'}$ は、各々、互いに独立して上に記載した意味を有するか、または上に記載した1, 3-ジアルキルイミダゾリウム、1-アルケニル-3-アルキルイミダゾリウムもしくは1-アルコキシアルキル-3-アルキルイミダゾリウムの特に好ましい意味の1つを有する。

【0075】

式Iで表される特に好適な有機カチオンは、1-ブチル-1-メチルピロリジニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-(2-メトキシエチル)-3-メチルイミダゾリウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、トリブチル-メチルアンモニウム、テトラ-n-ブチルアンモニウム、トリブチル-メチルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウム、ジエチル-メチルスルホニウム、S-エチル-N, N, N', N'-テトラメチルイソチオウロニウム、1-アリル-3-メチルイミダゾリウム、1-アリル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-シアノメチル-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-3-プロピニルイミダゾリウム、1, 1-ジメチルピロリジニウムまたはトリメチルスルホニウムである。

【0076】

本発明の化合物中の置換基、例えばC、H、N、O、Cl、Fが対応する同位体によって置き換えられていてもよいことは、当業者には言うまでもない。

【0077】

式Iで表され、式中 $[\text{K t}]^{z+}$ が Li^+ である化合物を、好ましくは、一次電池、二次電池、キャパシタ、スーパーキャパシタ(supercapacitor)または電気化学セルにおける

10

20

30

40

50

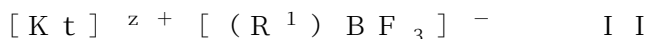
伝導性塩として、任意にまたさらなる伝導性塩および／または添加剤と組み合わせて、高分子電解質または相転移媒体の構成要素として使用することができる。

【0078】

式 I で表され、式中 $[Kt]^{z+}$ が Na^+ または K^+ である化合物を、好ましくは、式 I で表され、式中 $[Kt]^{z+}$ が有機カチオンまたはナトリウムもしくはカリウム以外の別の無機カチオンである化合物のための出発物質として使用することができる。

【0079】

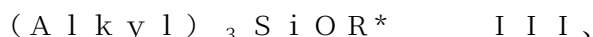
さらに、本発明は、前に記載したかまたは好ましく記載した式 I で表される化合物の調製方法であって、式 I I



式中、 $[Kt]^{z+}$ および R^1 は、前に記載したかまたは好ましく記載した意味を有する

、
で表される化合物の、

式 I I I



式中、用語「Alky1」は、各々独立して 1～8 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を示し、 R^* は、上に記載したかまたは好ましく記載した意味を有する、

で表される化合物、

ならびにアルキル基が各々互いに独立して 1～8 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキルであるトリアルキルシリルシアニド

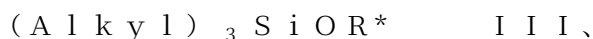
との反応を含む、前記方法に関する。

【0080】

式 I I で表され、式中 $[Kt]^{z+}$ がアルカリ金属カチオンである化合物は、ほとんどの場合において商業的に入手できる。式 I I で表され、式中 $[Kt]^{z+}$ がアルカリ金属カチオンである官能化された化合物を、文献[Molander, G. A. および B. Canturk. "Preparation of Potassium Alkoxymethyltrifluoroborates and Their Cross-Coupling with Aryl Chlorides." Organic Letters 10 (2008), pp. 2135-2138; Molander, G. A. および J. Ham "Synthesis of Functionalized Organotrifluoroborates via Halomethyltrifluoroborates." Organic Letters 8 (2006), pp. 2031-2034] に記載されている手順に従って調製することができる。式 I I で表される他の化合物を、以下に記載するメタセシス反応によって、式 I I で表される商業的に入手できる化合物を出発物質として使用して容易に合成することができる。

【0081】

式 I I I



式中、用語「Alky1」は、各々独立して 1～8 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を示し、 R^* は、上に記載したかまたは好ましく記載した意味を有する、

で表される化合物は、ほとんどの場合において商業的に入手できる。用語「Alky1」

は、好ましくは、各々独立して 1～4 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基、特に好ましくはメチル、エチルまたは n-ブチル、極めて特に好ましくはメチルまたはエチルを示す。好ましくは、式 I I I で表される化合物内のすべての 3 つのアルキル基は、等しい。

【0082】

アルキル基が独立して 1～8 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を示すトリアルキルシリルシアニドは、いくつかの場合において商業的に入手できるか、または既知のプロセスによって合成することができる。

【0083】

例えば、トリアルキルシリルシアニドを、アルカリ金属シアン化物のトリアルキルシリルクロリドとの、アルカリ金属ヨウ化物および任意に元素状ヨウ素の存在下での反応によって発生させることが可能である(M.T. Reetz, I. Chatziosifidis, Synthesis, 1982,

10

20

30

40

50

p. 330 ; J.K. Rasmussen, S. M. HeilmannおよびL.R. Krepski, The Chemistry of Cyano trimethylsilane in G.L. Larson (編)、"Advances in Silicon Chemistry", Vol. 1, p. 65-187, JAI Press Inc., 1991 ; WO 2008/102661 A1)。

【0084】

シアン化ナトリウムおよびヨウ化ナトリウムまたはシアン化カリウムまたはヨウ化カリウムの使用が、特に好ましい。好ましくは、アルカリ金属ヨウ化物を、 $1 \text{ mol} / \text{l}$ のアルカリシアン化物およびトリアルキルシリルクロリドに関して $0.1 \text{ mol} / \text{l}$ で使用するであろう。当該反応を、乾燥雰囲気中で、例えば乾燥空気、窒素またはアルゴンの下で行わなければならない。

【0085】

トリアルキルシリルシアニドのアルキル基は、同一であっても異なってもよい。好ましくは、それらは同一である。トリアルキルシリルシアニドの例は、例えばトリメチルシリルシアニド、トリエチルシリルシアニド、ジメチルエチルシリルシアニド、トリイソプロピルシリルシアニド、トリプロピルシリルシアニドまたはトリブチルシリルシアニドである。特に好ましいのは、トリメチルシリルシアニドの使用である。

【0086】

このプロセスを、空気中で、好ましくは乾燥雰囲気中で、例えば乾燥空気、窒素またはアルゴンの下で行うことができる。

【0087】

トリアルキルシリルクロリドを、上に記載したプロセスにおいて、他の記載した試薬に対して $0.1 \text{ mol} \% \sim 50 \text{ mol} \%$ の過剰において添加剤として使用することができる。触媒量($0.1 \text{ mol} \% \sim 50 \text{ mol} \%$)または過剰のトリアルキルシリルクロリドの添加によって、トリアルキルシリルシアニドがin situで発生する場合には、上に記載した式I Iで表される化合物の式I I Iで表される化合物およびトリアルキルシリルシアニドとの反応が促進される。前記の理論によって束縛されずに、トリアルキルシリルクロリドはこの反応において触媒として作用すると考えられる。

【0088】

上に記載した式Iで表される化合物の合成のための反応を、溶媒なしで、または溶媒を伴って、少なくとも2当量の上に記載したトリアルキルシリルシアニドおよび少なくとも1当量の上に記載した式I I Iで表される化合物を使用して行う。当該反応を、好ましくは有機溶媒中で行う。

【0089】

好ましい有機溶媒は、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、モノグライム、ジグライム、テトラヒドロフランまたはジオキサン、特に好ましくはアセトニトリルである。

上に記載した式Iで表される化合物の合成のための反応を、 $10^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ の温度で、好ましくは室温を意味する $20^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ で行い、反応時間は、数時間～数日の範囲内、好ましくは12～24時間である。反応時間を、触媒量のトリアルキルシリルクロリドの添加によって減少させることができる。

【0090】

さらに、本発明は、上に記載した式Iで表され、式中 $[\text{Kt}]^{\text{z}+}$ が有機カチオンである化合物の調製方法であって、

式I I - 1

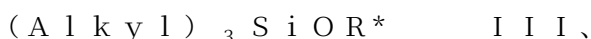


式中、 $[\text{Me}]^+$ はアルカリ金属カチオンを示し、 R^1 は上に記載したかまたは好ましく記載した意味を有する、

で表される化合物の、

【0091】

式I I I



10

20

30

40

50

式中、「Alky1」は、各々独立して1～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルを示し、R*は、上に記載したかまたは好ましく記載した意味を有する、
で表される化合物および、アルキル基が各々互いに独立して1～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルであるトリアルキルシリルシアニドとの、

【0092】

触媒としてのトリアルキルシリルクロリドの存在または不存在下での、さらに式IV

KtA I V、

式中、

Ktは、有機カチオン $[Kt]^{z+}$ の意味を有し、

Aは、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $[HF_2]^-$ 、 $[CN]^-$ 、 $[SCN]^-$ 、 $[R_1COO]^-$ 、 $[R_1OC(O)O]^-$ 、 $[R_1SO_3]^-$ 、 $[R_2COO]^-$ 、 $[R_2SO_3]^-$ 、 $[R_1OSO_3]^-$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[HSO_4]^{1-}$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[(R_2)_2P(O)O]^-$ 、 $[R_2P(O)O_2]^{2-}$ 、 $[(R_1O)_2P(O)O]^-$ 、 $[(R_1O)P(O)O_2]^{2-}$ 、 $[(R_1O)R_1P(O)O]^-$ 、1～4個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基によって置換されていてよいトシラート、マロナートまたは $[HOCO_2]^-$ を示し、

【0093】

ここでR₁は、各々、互いに独立して1～12個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基であり、

R₂は、各々、互いに独立して1～12個のC原子を有する直鎖状または分枝状のパーフルオロ化されたアルキル基であり、かつここで電気的中性を、塩KtAの式において考慮しなければならない、

で表される化合物との反応を含む、前記方法に関する。

【0094】

この反応を、前に記載したプロセスと同様にして、しかしワンポット手順において行い、式KtAで表される化合物を、少なくとも1当量において式II-1で表される化合物に加える。

【0095】

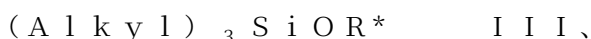
さらに、本発明は、式Iで表され、式中 $[Kt]^{z+}$ が上に記載したかまたは上に好ましく記載した有機カチオンである化合物の調製方法であって、式V



式中、 $[Kt]^{z+}$ および R¹ は、上に記載したかまたは好ましく記載した意味を有する、
で表される化合物の、

【0096】

式III



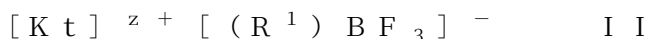
式中、「Alky1」は、各々独立して1～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルを示し、R*は、上に記載したかまたは好ましく記載した意味を有する、

で表される化合物

および、アルキル基が各々互いに独立して1～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルであるトリアルキルシリルシアニドとの反応を含む、前記方法に関する。

【0097】

式Vで表され、式中 $[Kt]^{z+}$ が有機カチオンである化合物は、商業的に入手できない。式Vで表され、式中 $[Kt]^{z+}$ が有機カチオンである化合物を合成することができ、それは、式II



式中、 $[Kt]^{z+}$ は有機カチオンを示し、R¹ は上に記載した意味を有する、

で表される化合物の、アルキル基が各々互いに独立して1～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルであるトリアルキルシリルシアニドとの、有機溶媒中での、1当量

10

20

30

40

50

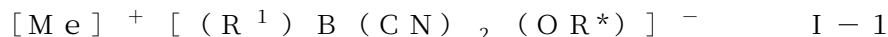
の上に記載したトリアルキルシリルシアニドを使用した反応を含む。この反応を、室温で数日、好ましくは3日の反応時間内に行う。

【0098】

上に記載したように調製した式Vで表される化合物を、少なくとも1当量のトリアルキルシリルシアニドおよび少なくとも1当量の上に記載した式I I Iで表される化合物と反応させる。この反応を、上に列挙した有機溶媒、好ましくはアセトニトリル中に行い、反応温度は室温であり、反応時間は数時間、好ましくは12時間である。

【0099】

さらに、本発明は、請求項1に記載の式Iで表され、式中 $[Kt]^z+$ が出発物質における使用したアルカリ金属カチオン以外の別のカチオンである化合物の、塩交換反応における調製方法であって、式I-1



式中、 $[Me]^+$ はアルカリ金属カチオンであり、 R^1 および R^* は上に記載したかまたは上に好ましく記載した意味を有する、
で表されるアルカリ金属塩を、

【0100】

式I V

$KtA \quad IV、$

式中、

Kt は、有機カチオンまたは式I-1で表される化合物のアルカリ金属カチオン以外の無機カチオンの意味を有し、

【0101】

Aは、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $[HF_2]^-$ 、 $[CN]^-$ 、 $[SCN]^-$ 、 $[R_1COO]^-$ 、 $[R_1OC(O)O]^-$ 、 $[R_1SO_3]^-$ 、 $[R_2COO]^-$ 、 $[R_2SO_3]^-$ 、 $[R_1OSO_3]^-$ 、 $[SiF_6]^{2-}$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[HSO_4]^{1-}$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[(R_2)_2P(O)O]^-$ 、 $[R_2P(O)O_2]^{2-}$ 、 $[(R_1O)_2P(O)O]^-$ 、 $[(R_1O)P(O)O_2]^{2-}$ 、 $[(R_1O)R_1P(O)O]^-$ 、1~4個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基によって置換されていてもよいトシラート、マロナート、 $[HOCO_2]^-$ または $[CO_3]^{2-}$ （単に出発物質以外の他のアルカリ金属カチオンを有する式I-1で表される他の化合物の合成のため）を示し、

【0102】

ここで R_1 は、各々、互いに独立して1~12個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基であり、

R_2 は、各々、互いに独立して1~12個のC原子を有する直鎖状または分枝状のパーフルオロ化されたアルキル基であり、かつここで電気的中性を、塩 KtA の式において考慮しなければならない、

で表される化合物と反応させることを特徴とする、前記方法に関する。

【0103】

R_2 は、特に好ましくはトリフルオロメチル、ペンタフルオロエチルまたはノナフルオロブチル、極めて特に好ましくはトリフルオロメチルまたはペンタフルオロエチルである。

R_1 は、特に好ましくはメチル、エチル、n-ブチル、n-ヘキシルまたはn-オクチル、極めて特に好ましくはメチルまたはエチルである。

【0104】

上に記載した式I-1で表される化合物を、好ましくは、上に記載したメタセシス反応において使用する。

置換マロナートは、例えばマロン酸メチルまたはマロン酸エチルである。

【0105】

式I Vで表される化合物は、ほとんどの場合において商業的に入手できるかまたは既知

10

20

30

40

50

のプロセスによって合成することができる。式 I V で表される化合物の調製のための既知のプロセスは、例えば P. Wasserscheid, T. Welton (編)、Ionic Liquids in Synthesis、第 2 版、WILEY-VCH, Weinheim, 2008 に記載されている。

【0106】

式 I V 中のアニオンは、好ましくは OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $[\text{HF}_2]^-$ 、 $[\text{CN}]^-$ 、 $[\text{SCN}]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{O}]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{HSO}_4]^{1-}$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ 、 $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$ 、トシラート、マロナート、 $[\text{HCO}_3]^-$ および $[\text{CO}_3]^{2-}$ であり、ただし $[\text{CO}_3]^{2-}$ を、式 I-1 で表される化合物のアルカリ金属カチオン以外の別のアルカリ金属カチオンを有する式 I で表される化合物の合成のためにのみ使用し、または式 I V 中のアニオンは、好ましくは OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $[\text{HF}_2]^-$ 、 $[\text{SCN}]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{O}]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{HSO}_4]^{1-}$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ 、 $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$ 、トシラート、マロナート、 $[\text{HCO}_3]^-$ および $[\text{CO}_3]^{2-}$ であり、ただし $[\text{CO}_3]^{2-}$ を、式 I-1 で表される化合物のアルカリ金属カチオン以外の別のアルカリ金属カチオンを有する式 I で表される化合物の合成のためにのみ使用する。

【0107】

式 I V 中のアニオンは、特に好ましくは OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{COO}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$ または $[\text{CO}_3]^{2-}$ であり、ただし $[\text{CO}_3]^{2-}$ を、式 I-1 で表される化合物のアルカリ金属カチオン以外の別のアルカリ金属カチオンを有する式 I で表される化合物の合成のためにのみ使用する。

【0108】

式 I V 中のアニオンは、特に好ましくは OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{COO}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$ または $[\text{CO}_3]^{2-}$ であり、ただし $[\text{CO}_3]^{2-}$ を、式 I-1 で表される化合物のアルカリ金属カチオン以外の別のアルカリ金属カチオンを有する式 I で表される化合物の合成のためにのみ使用する。

【0109】

式 I V 中のアニオンは、極めて特に好ましくは、無機カチオンを有する式 I で表される化合物の合成のために OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ であり、式 I V 中のアニオンは、極めて特に好ましくは、有機カチオンを有する式 I で表される化合物の合成のために OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ または $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$ である。

【0110】

式 I で表され、式中 $[\text{Kt}]^{z+}$ が有機カチオンである化合物の調製に適している有機塩は、式 (1) ~ (8) で表されるカチオンまたはそれらの好ましい態様を上に記載した A として定義したアニオンまたはその好ましい態様と一緒に有する塩であり、それは、式 (1) ~ (8) で表されるカチオンまたはそれらの好ましい態様および OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ または $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$ の塩を意味する。

【0111】

式 I で表され、式中 $[\text{Kt}]^{z+}$ が H^+ である化合物の調製に適している物質は、有機溶媒中の、好ましくはジエチルエーテルまたは無水 HF 中の、特に好ましくはジエチルエーテル中の水性 $\text{H}[\text{BF}_4]$ および $\text{H}[\text{PF}_6]$ または $\text{H}[\text{BF}_4]$ および $\text{H}[\text{PF}_6]$

である。 $K[CH_3B(OCH_3)(CN)_2]$ または $Na[CH_3B(OCH_3)(CN)_2]$ の $H[BF_4]$ または $H[PF_6]$ との反応の結果、溶媒和形態における $H[CH_3B(OCH_3)(CN)_2]$ および乏しく可溶性のカリウムまたはナトリウムヘキサフルオロホスフェートまたはテトラフルオロボレートが生成する。

【0112】

式 I で表され、式中 $[K^+]$ が例えば銀、マグネシウム、銅、亜鉛およびカルシウムの群からの金属カチオンである化合物の調製に適している無機塩は、例えば Ag_2O 、 Ag_2CO_3 、 $MgCO_3$ 、 CuO 、 ZnO 、 $Zn[HCO_3]_2$ 、 $CaCO_3$ または $Ca(OC(O)CH_3)_2$ である。

カリウム以外の式 I で表される別のアルカリ金属塩へのメタセシス反応のための有用な塩は、例えば $LiBF_4$ または $LiPF_6$ である。

10

【0113】

当該反応を、有利には、式 I-1 で表される化合物の場合においては水中で、または有機溶媒中で行い、ここで $10^\circ \sim 100^\circ C$ 、好ましくは $15^\circ \sim 60^\circ C$ 、特に好ましくは室温の温度が、好適である。

【0114】

しかしながら、当該反応を、あるいはまた、式 I で表される化合物について、有機溶媒中で $10^\circ \sim 100^\circ C$ の温度で行うことができる。ここでの好適な溶媒は、アセトニトリル、ジアルキルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジクロロメタン、ジメトキシエタンまたはアルコール、例えばメタノール、エタノールもしくはイソプロパノールである。

20

【0115】

本発明はさらに、上に記載した式 I で表される化合物の、化学反応のための媒体としての、触媒としての、および／または触媒的プロセスにおける媒体としての、伝導性塩としての、電気化学セルにおける適用のための電解質のコンポーネントとしての、電気化学的プロセスのための支持電解質のコンポーネントとしての、界面活性剤としての、相間移動触媒としての、添加溶剤としての、抽出剤としての；帯電防止添加剤としての、可塑剤としての；伝熱媒体としての；膜および織物材料のための改質剤としての；潤滑剤としての、潤滑剤組成物への、もしくは他の工学流体への添加剤としての；油圧油としての、または油圧油への添加剤としての使用に関する。

30

【0116】

好ましくは、上に記載した無機カチオンを有する式 I で表される化合物は、触媒として、伝導性塩として、電気化学セルにおける適用のための電解質のコンポーネントとして、電気化学的プロセスのための支持電解質のコンポーネントとして、界面活性剤として、相間移動触媒として、または帯電防止添加剤として有用である。

【0117】

好ましくは、上に記載した有機カチオンまたは H^+ を有する式 I で表される化合物は、化学反応のための媒体として、触媒として、および／または触媒的プロセスにおける媒体として、伝導性塩として、電気化学セルにおける適用のための電解質のコンポーネントとして、電気化学的プロセスのための支持電解質のコンポーネントとして、界面活性剤として、相間移動触媒として、添加溶剤として、抽出剤として；帯電防止添加剤として、可塑剤として；伝熱媒体として；膜および織物材料のための改質剤として；潤滑剤として、潤滑剤組成物への、もしくは他の工学流体への添加剤として；油圧油として、または油圧油への添加剤として有用である。

40

【0118】

式 I で表される前記有機塩の触媒的プロセスにおける媒体としての、または溶媒としての使用の場合において、これらは、当業者に知られているあらゆるタイプの反応において、例えば遷移金属または酵素触媒反応、例えばヒドロホルミル化反応、オリゴマー化反応、エステル化または異性化のために好適であり、ここで前記リストは完全ではない。

【0119】

50

抽出剤としての使用の際に、式 I で表される有機塩を使用して、イオン液体中のそれぞれのコンポーネントの可溶性に依存して反応生成物を分離し、しかしまた不純物を分離することができる。さらに、イオン液体はまた、複数のコンポーネントの分離において、例えば混合物の複数のコンポーネントの蒸留的(distillative)分離において分離媒体としての役割を果たし得る。

【0120】

さらなる可能な適用は、ポリマー材料中の可塑剤としての、および様々な電気化学セルおよび適用における、例えばガルバーニ電池における、キャパシタにおける、または燃料電池における伝導性塩または添加剤としての使用である。

【0121】

本発明の式 I で表される有機塩の適用のさらなる分野は、炭水化物含有固体、特に生体高分子およびそれらの誘導体または分解生成物のための溶媒である。さらに、これらの新たな化合物を、潤滑剤、機械、例えばコンプレッサ、ポンプまたは水力装置のための作動流体として適用することができる。さらなる適用の分野は、粒子またはナノ材料合成の分野であり、ここでこれらのイオン液体は、媒体または添加剤としての役割を果たすことができる。

【0122】

有機カチオンを有する式 I で表される化合物、例えば本発明のイオン液体を、好ましくは電気化学的および／または光電子デバイスにおいて、特に電解質配合物において使用してもよい。

本発明は、したがってさらに、上に記載したかまたは好ましく記載した式 I で表される少なくとも 1 種の化合物を含む電解質配合物に関する。

【0123】

式 I で表され、式中 $[K^+]$ が Li^+ または有機カチオンである化合物を含む電解質配合物を、好ましくは、一次電池、二次電池、キャパシタ、スーパーキャパシタまたは電気化学セルにおいて、任意にまたさらなる伝導性塩および／または添加剤と組み合わせて、高分子電解質または相間移動媒体の構成要素として使用することができる。好ましい電池は、リチウム電池またはリチウムイオン電池である。好ましいキャパシタは、リチウムイオンキャパシタである。

【0124】

式 I で表される化合物を含む電解質配合物を、好ましくは、電気化学的および／または光電子デバイス、例えば光電池、発光デバイス、エレクトロクロミックまたはフォトエレクトロクロミック(photo-electrochromic)デバイス、電気化学的センサーおよび／またはバイオセンサーにおいて、特に好ましくは色素増感太陽電池において使用することができる。

【0125】

かかる電解質配合物は、開示したデバイスの重大な部分を形成し、デバイスの性能は、これらの電解質の様々なコンポーネントの物理的および化学的特性に大いに依存する。

【0126】

多くの電気化学的および／または光電子デバイスの、ならびに特に色素もしくは量子ドット増感太陽電池の技術的適用を尚妨げている要因は、有機溶媒に基づく電解質の揮発性によって生じた信頼性の問題である。例えば、電解質の毎日の昼夜サイクルの温度差および付随する熱膨張に耐えなければならない DSC パネルにおける電解質の密封を維持するのは、極めて困難である。略語 DSC は、色素増感太陽電池を意味する。この問題を、原則的にイオン液体に基づく電解質の使用によって解決することができる。レビュー “Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells” のために、William R Pitner et al., “Application of Ionic Liquids in Electrolyte System” Green Chemistry, vol.6, (2010) を参照。

【0127】

イオン液体または液体塩は、典型的には有機カチオンおよび通常は 373 K より低い融

10

20

30

40

50

点を有する一般的に無機のアニオンからなるイオン種である。様々な二成分のイオン液体電解質が、色素増感太陽電池に最近適用されている。WO 2007/093961およびWO 2009/083901には、テトラシアノボレート（TCB）アニオンを有する相当量の有機塩を含むDSCのためのイオン液体に基づく電解質における現在のところ最良の電力変換効率が記載されている。

【0128】

本発明の電解質配合物は、既に知られている電解質配合物に対する代替である。それらは、特に色素増感太陽電池の電解質配合物の分野において特に高温下での良好な性能を示す。有機カチオンおよびアルキル-アルコキシ-ジシアノ-ボレートアニオンを有する式Iで表される化合物の使用の利点は、それらの低い粘度および熱安定性である。

10

【0129】

化学において、電解質は、物質を電氣的に伝導性にする遊離のイオンを含むあらゆる物質である。最も典型的な電解質はイオン性溶液であるが、溶融した電解質および固体電解質もまた、可能である。

【0130】

本発明の電解質配合物は、したがって、基本的に溶解した状態において、およびまたは溶融した状態において存在し、イオン種への解離を受ける、すなわちイオン種の運動によって電気伝導性を支持する少なくとも1種の物質の存在により電氣的に伝導性の媒体である。しかしながら、前記電気伝導率は、色素増感太陽電池の電解質の役割に対して主な関連を有しない場合がある。したがって、本発明の範囲は、高度に伝導性の電解質媒体に限定されない。

20

【0131】

電解質の用語を、同様に電解質配合物について開示したすべての成分を含む電解質配合物の用語について使用してもよい。

【0132】

アルキル-アルコキシ-ジシアノボレートの電解質配合物中での典型的なモル濃度は、0.1~5.5M、好ましくは0.8~3.5Mの範囲内である。電解質中のこのモル濃度は、式Iで表され、式中 Kt^{2+} が上に記載したかまたは好ましく記載した意味を有する1種または2種以上の化合物で達成され得る。

【0133】

好ましくは、当該モル濃度を、上に記載したかまたは好ましく記載した式Iで表される少なくとも1種の化合物で達成する。

30

本発明の目的のために、モル濃度は、25℃での濃度を指す。

【0134】

本発明はさらに、上に記載したかまたは好ましく記載した少なくとも1種の式Iで表される化合物をレドックス活性種、例えばヨウ化物/三ヨウ化物、フェロセン誘導体または $Co(I I) / Co(I I I)$ 錯体対、例えば $Co(I I) / Co(I I I)(d b b i p)_2$ と一緒に含む電解質配合物に関し、ここで $d b b i p$ は、2,6-ビス(1'-ブチルベンズイミダゾール-2'-イル)ピリジン、 $Co(I I) / Co(I I I)(b p y)_3$ を意味し、ここで $b p y$ は、ビピリジンまたはそのアルキル化ビピリジン誘導体を示し、対アニオンは、過塩素酸、フルオロパーフルオロアルキルホスフェート、例えばパーフルオロエチルペンタフルオロホスフェート、または(フルオロ)シアノボレート、特にテトラシアノボレート、好ましくはヨウ素のレドックス対および少なくとも1種のヨウ化物塩のいずれかである。

40

【0135】

本発明の電解質配合物は、好ましくはヨウ素(I_2)を含む。好ましくは、それは、0.0005~7mol/dm³、より好ましくは0.01~5mol/dm³および最も好ましくは0.05~1mol/dm³の I_2 を含む。

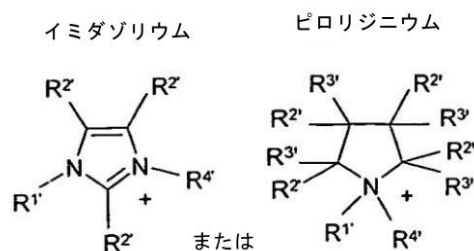
【0136】

ヨウ化物塩は、無機または有機カチオンおよびアニオンとしての I^- からなる。カチオ

50

ンの種類に限定は存在しない。しかしながら、特に D S C のための電解質配合物中の様々なカチオンの量を限定するために、有機カチオンを、好ましくは、式 I で表される化合物について既に記載したように使用するものとする。特に好ましくは、電解質配合物は、少なくとも 1 種のヨウ化物塩を含み、ここで有機カチオンは、以下の群

【化 8】



10

から独立して選択され、

【0137】

式中、置換基

$R^{2'}$ および $R^{3'}$ は各々、互いに独立して H または 1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキルを示し、

$R^{1'}$ および $R^{4'}$ は、各々、互いに独立して、

1 ~ 20 個の C 原子を有し、任意に部分的にフッ素化されているかまたはパーフルオロ化されていてもよい直鎖状または分枝状アルキル、

2 ~ 20 個の C 原子および 1 つまたは 2 つ以上の二重結合を有し、任意に部分的にフッ素化されていてもよい直鎖状または分枝状アルケニル、

2 ~ 20 個の C 原子および 1 つまたは 2 つ以上の三重結合を有し、任意に部分的にフッ素化されていてもよい直鎖状または分枝状アルキニル

を示す。

20

【0138】

少なくとも 1 種のヨウ化物塩の特に好ましい例は、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド (emim I)、1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムヨージド (pmim I)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド (bmim I)、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムヨージド (hmim I)、1,3-ジメチルイミダゾリウムヨージド (mmim I)、1-アリル-3-メチルイミダゾリウムヨージド (amim I)、N-ブチル-N-メチルピロリジニウムヨージド (bmp I) または N,N-ジメチルピロリジニウムヨージド (mmp I) である。

30

電解質配合物の他のコンポーネントは、1 種または数種のさらなる塩、溶媒およびさらに以下に示す他のものである。

【0139】

電解質配合物が二成分系である場合には、それは、2 種の塩、1 種のさらなる塩またはヨウ化物塩および上に記載した式 I で表される化合物を含む。電解質配合物が三成分系である場合には、それは、2 種のさらなる塩および／またはヨウ化物塩および上に記載した式 I で表される化合物を含む。二成分系は、90 ~ 10 重量%、好ましくは 70 ~ 30 重量%、より好ましくは 55 ~ 40 重量%のさらなる塩またはヨウ化物塩および 10 ~ 90 重量%、好ましくは 30 ~ 70 重量%またはより好ましくは 45 ~ 60 重量%の上に記載した式 I で表される化合物を含む。

40

【0140】

このパラグラフ中の百分率を、本発明の電解質配合物中に存在する塩の合計 (= 100 重量%) に関して表現する。以下に示すさらなる一般的に任意のコンポーネント (添加剤)、例えば非共有電子対を有する N 含有化合物、ヨウ素、溶媒、ポリマーおよびナノ粒子の量は、そこでは考慮しない。同一の百分率は、三成分系または四成分系に該当し、それは、さらなる塩の合計を所与の範囲において使用しなければならない、例えば 2 種のさら

50

なるイオン性液体が本発明の電解質配合物中で例えば90～10重量%において含まれることを意味する。

【0141】

本発明の他の態様において、電解質配合物は、第四級窒素を含む有機カチオンおよびF⁻、Cl⁻、ポリハロゲン化物イオン、フルオロアルカンスルホネート、フルオロアルカンカルボキシレート、トリス（フルオロアルキルスルホニル）メチド、ビス（フルオロアルキルスルホニル）イミド、ビス（フルオロスルホニル）イミド、硝酸、ヘキサフルオロホスフェート、トリス、ビスおよびモノ（フルオロアルキル）フルオロホスフェート、テトラフルオロボレート、ジシアナミド、トリシアノメチド、テトラシアノボレート、チオシアン酸、アルキルスルホン酸またはアルキル硫酸から選択されたアニオンを有する少なくとも1種のさらなる塩を含み、フルオロアルカン鎖は1～20個のC原子を有し、好ましくはパーフルオロ化されており、フルオロアルキルは1～20個のC原子を有し、アルキルは1～20個のC原子を有する。フルオロアルカン鎖またはフルオロアルキルは、好ましくはパーフルオロ化されている。

10

【0142】

好ましくは、さらなる塩は、アニオン、例えばチオシアン酸またはテトラシアノボレートを含む塩から選択され、特に好ましいさらなる塩は、テトラシアノボレートである。

【0143】

当該少なくとも1種のさらなる塩または好ましいさらなる塩のカチオンを、また好ましい意味を含む式Iで表される化合物について上に定義した有機カチオンから選択してもよい。

20

本発明の他の態様において、グアニジニウムチオシアネートを、本発明の電解質配合物に加えてもよい。

【0144】

好ましい態様において、本発明の電解質配合物はさらに、非共有電子対を有する窒素原子を含む少なくとも1種の化合物を含む。そのような化合物の例は、EP 0 986 079 A2中で、2頁40～55行で開始し、再び3頁14行から7頁54行にわたって見出され、それは、参照によって本明細書中に明確に組込まれる。非共有電子対を有する化合物の好ましい例は、イミダゾールおよびその誘導体、特にベンゾイミダゾールおよびその誘導体を含む。

30

【0145】

本発明の電解質配合物は、50容量%未満の有機溶媒を含む。好ましくは、電解質配合物は、40%未満、より好ましくは30%未満、尚より好ましくは20%未満およびさらに10%未満を含む。最も好ましくは、電解質配合物は、5%未満の有機溶媒を含む。例えば、それは、有機溶媒を実質的に含まない。百分率を、重量%を基準として示す。

【0146】

有機溶媒を、上に示したような量において存在する場合には、文献中に開示されているものから選択してもよい。好ましくは、溶媒は、存在する場合には摂氏160度より高い、より好ましくは190度より高い沸点を有し、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ガンマーブチロラクトン、ガンマーバレロラクトン、グルタロニトリル、アジポニトリル、N-メチルオキサゾリジノン、N-メチルピロリジノン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、N, N-ジメチルアセトアミド、環状尿素、好ましくは1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンまたは1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2 (1H)-ピリミジノン、グライム、好ましくはテトラグライム、スルホラン、好ましくは非対称的に置換されているスルホン、例えば2-エタンスルホニル-プロパン、1-エタンスルホニル-2-メチル-プロパンまたは2-（プロパン-2-スルホニル）-ブタン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホキシド、トリメチルホスフェートおよびメトキシ置換ニトリルである。他の有用な溶媒は、アセトニトリル、ベンゾニトリルおよびまたはバレロニトリルである。

40

【0147】

50

溶媒が電解質配合物中に存在する場合には、ゲル化剤としてのポリマーがさらに含まれていてもよく、ここでポリマーは、ポリビニリデンフルオリド、ポリビニリデンーヘキサフルオロプロピレン、ポリビニリデンーヘキサフルオロプロピレンークロロトリフルオロエチレン共重合体、ナフィオン(nafion)、ポリエチレンオキシド、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンである。これらのポリマーを電解質配合物に加える目的は、液体電解質を疑似固体(quasi-solid)または固体電解質とし、それにより特に熟成の間の溶剤残留を改善することである。

【0148】

10

本発明の電解質配合物はさらに、金属酸化物ナノ粒子、例えば SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO または ZnO を含んでいてもよく、例えばそれはまた、固体性およびしたがって溶剤残留を増大させることが可能である。

【0149】

本発明の電解質配合物は、多くの用途を有する。例えば、それを、光電子デバイスおよび／または電気化学的デバイス、例えば光電池、発光デバイス、エレクトロクロミックまたはフォトエレクトロクロミックデバイス、電気化学的センサーおよび／またはバイオセンサーにおいて使用してもよい。

【0150】

したがって、本発明はさらに、上に詳細に記載した電解質配合物の光電池、発光デバイス、エレクトロクロミックまたはフォトエレクトロクロミックデバイス、電気化学的センサーおよび／またはバイオセンサーである、電気化学的デバイスおよび／または光電子デバイスにおける使用に関する。好ましくは、電解質配合物を、色素増感太陽電池において使用してもよい。

20

【0151】

したがって、本発明はさらに、上に記載したかまたは好ましく記載した式Iで表される少なくとも1種の化合物を含む電解質配合物を含む光電池、発光デバイス、エレクトロクロミックまたはフォトエレクトロクロミックデバイス、電気化学的センサーおよび／またはバイオセンサーである、電気化学的デバイスおよび／または光電子デバイスに関する。

【0152】

30

好ましくは、式Iで表される化合物は、色素増感太陽電池における適用のための、式Iで表され、式中 $[\text{Kt}]^{z+}$ がすべての好ましい意味を含む上に記載した有機カチオンである化合物である。

好ましい態様において、本発明のデバイスは、色素または量子ドット増感太陽電池、特に好ましくは色素増感太陽電池である。

【0153】

量子ドット増感太陽電池は、例えばUS 6,861,722に開示されている。色素増感太陽電池において、色素を使用して、それを電氣的エネルギーに変換するべき太陽光を吸収する。LUMOエネルギー状態が増感するべき光電極の伝導バンド端よりわずかに高い限り、色素の選択に関して制限はそれ自体ない。色素の例は、EP 0 986 079 A2、EP 1 180 774 A2またはEP 1 507 307 A1に開示されている。

40

【0154】

好ましい色素は、有機色素、例えばMK-1、MK-2またはMK-3（その構造は、N. Koumura et al, J.Am.Chem.Soc. Vol 128, no.44, 2006, 14256-14257の図1に記載されている）、D102 (CAS no. 652145-28-3)、D-149 (CAS no. 786643-20-7)、D205 (CAS no. 936336-21-9)、T. Bessho et al, Angew. Chem. Int. Ed. Vol 49, 37, 66 46-6649, 2010に記載されているYD-2、Y123 (CAS no. 1312465-92-1)、ピピリジンールテニウム触媒、例えばN3 (CAS no. 141460-19-7)、N719 (CAS no. 207347-46-4)、Z907 (CAS no. 502693-09-6)、C101 (CAS no. 1048964-93-7)、C106 (CAS no. 1152310-69-4)、K19 (CAS no. 847665-45-6)またはテルピリジンールテニウム色素

50

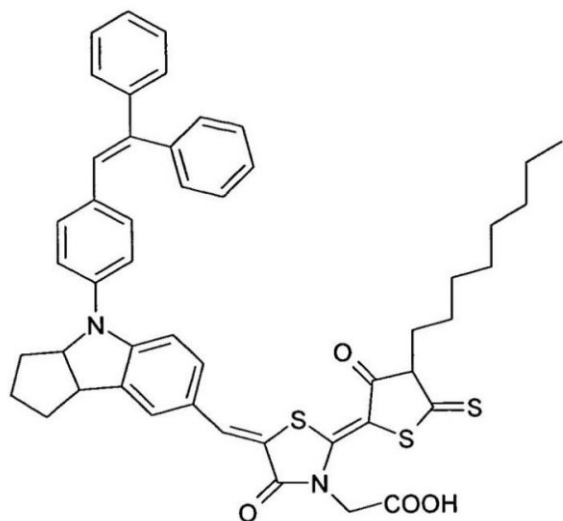
、例えば N 7 4 9 (CAS no. 359415-47-7)である。

【0155】

特に好ましい色素は、Z 9 0 7 または Z 9 0 7 Na であり、それは共に、両親媒性ルテニウム増感剤または D 2 0 5 である。

D 2 0 5 の構造は、

【化9】



10

20

である。

極めて特に好ましい色素は、Z 9 0 7 または Z 9 0 7 Na である。

【0156】

好ましい態様において、色素は、ホスフィン酸と共に共吸着される。ホスフィン酸の好ましい例は、M. Wang et al, Dalton Trans., 2009, 10015-10020に開示されているビス(3, 3-ジメチルブチル)-ホスフィン酸(DINHO P)である。

色素 Z 9 0 7 Na は、Na Ru (2, 2'-ビピリジン-4-カルボン酸-4'-カルボキシレート)(4, 4'-ジノニル-2, 2'-ビピリジン)(NCS)₂を意味する。

30

【0157】

例えば、色素増感太陽電池は、光電極、対電極および、光電極と対電極との間に電解質配合物または荷電輸送材料を含み、かつここで増感色素は、対電極に面する側で光電極の表面上に吸収される。

【0158】

本発明のデバイスの好ましい態様において、それは、半導体、上に記載した電解質配合物および対電極を含む。

本発明の好ましい態様において、半導体は、Si、TiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、CdS、ZnS、PbS、Bi₂S₃、CdSe、GaP、InP、GaAs、CdTe、CuInS₂ および/または CuInSe₂ の群から選択された材料に基づく。好ましくは、半導体は、メソ多孔性表面を含み、それにより任意に色素によって被覆され、電解質と接触する表面が増大する。好ましくは、半導体は、ガラス支持体またはプラスチックもしくは金属箔上に存在する。好ましくは、当該支持体は伝導性である。

40

【0159】

本発明のデバイスは、好ましくは対電極を含む。例えば、Pt、好ましくは伝導性同素体の炭素、ポリアニリンまたはポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)で被覆されたガラス(それぞれFTOまたはITOガラス)上のフッ素ドープ酸化スズまたはスズドープ酸化インジウム。金属基板、例えばステンレス鋼またはチタンシートは、ガラス以外の可能な基板であり得る。

50

【0160】

本発明のデバイスを、従来技術の対応するデバイスとして、単に電解質を本発明の電解質配合物で交換することにより製造してもよい。例えば、色素増感太陽電池の場合において、デバイスアセンブリは、多数の特許文献、例えばWO 91/16719（例34および35）、しかしまた科学文献、例えばBarbe, C.J., Arendse, F., Comte, P., Jirousek, M., Lenzenmann, F., Shklover, V., Graetzel, M. J. Am. Ceram. Soc. 1997, 80, 3157; およびWang, P., Zakeeruddin, S. M., Comte, P., Charvet, R., Humphry-Baker, R., Graetzel, M. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14336に開示されている。

【0161】

好ましくは、増感半導体材料は、フォトアノード(photoanode)として作用する。好ましくは、対電極はカソードである。

10

本発明は、本発明の電解質配合物を半導体の表面と接触させるステップを含み、前記表面が任意に増感剤で被覆されている、光電池を製造する方法を提供する。好ましくは、半導体は、上に示した材料から選択され、増感剤は、好ましくは上に開示した量子ドットおよび／または色素から選択され、特に好ましくは色素から選択される。

【0162】

好ましくは、電解質配合物を、単に半導体上に注いでもよい。好ましくは、それを、既に対電極を含む他の方法で完成したデバイスに、真空をセルの内腔中に対電極の穴部を通して作成し、電解質配合物をWang et al., J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14336の参考文献において開示されているように加えることにより適用する。

20

【0163】

本発明をここで、その範囲を限定せずに、以下の例によって例示する。さらなるコメントがなくても、当業者は、上記の記載を最も広い範囲において利用することができるであろうことが推測される。したがって、好ましい態様および例は、単に記載的な開示であると見なされるべきであり、それはいかなる方法においても絶対に限定するものではない。

【0164】

例：

NMR試料を、5 mmの精密ガラスNMR管中で、25℃で、9.3980 Tの超電導磁石を装備したBruker Avance III分光計上で測定した。¹Hおよび¹⁹F NMRスペクトルを、それぞれ400.17および376.54 MHzで作動する5 mm組み合わせ¹H/¹⁹Fプローブを使用して得た。³¹P NMRスペクトルを、161.99 MHzで作動する5 mmの広帯域逆プローブを使用して得た。¹H NMR化学シフトを、テトラメチルシラン(TMS)に関して、溶媒アセトン-D₆について化学シフト2.05 ppmを使用して参照した。¹³C-NMR化学シフトを、溶媒アセトン-D₆について化学シフト29.9 ppmに対して参照した。¹⁹F NMRスペクトルを、内部標準C₆H₅CF₃ (-63.9 ppm)を使用して、CFCl₃に関して参照した。³¹P NMRスペクトルを、水性H₃PO₄ (85%)に関して参照した。

30

【0165】

アセトン-D₆を、それを別個に示さない場合には溶媒および重水素ロック(Deuterium lock)として使用した。

40

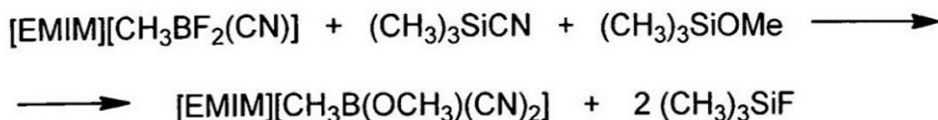
開示した粘度を、Anton Paar Stabinger Viskosimeter SV 3000によって測定する。

【0166】

例1：

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジシアノメトキシメチルボレート [EMIM]
[CH₃B(OCH₃)(CN)₂]

【化 10】



1-エチル-3-メチルイミダゾリウムシアノジフルオロメチルボレート、 $[\text{EMIM}][\text{CH}_3\text{BF}_2(\text{CN})]$ 、121mg、0.60mmol)を、アセトニトリル(2.5ml)に溶解し、メトキシトリメチルシラン、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ (1.0ml、7.28mmol)およびトリメチルシリルシアニド(0.1ml、0.74mmol)を、室温で加える。2時間後、すべての揮発性構成要素を減圧下で除去し、イオン液体を得た。 $[\text{EMIM}][\text{CH}_3\text{B}(\text{OCH}_3)(\text{CN})_2]$ は、3%の $[\text{EMIM}][\text{CH}_3\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ および2%のさらなる不純物を含む。

10

【0167】

$[\text{CH}_3\text{B}(\text{OCH}_3)(\text{CN})_2]^-$ アニオンのNMRデータ：

【数 1】

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -10.9 s.

^{11}B -NMR: δ , ppm = -10.8 s.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR: δ , ppm = 4.05 s (CH_3 , 3H), 3.19 s (CH_3O , 3H), -0.19 s (CH_3B , 3H).

20

^1H -NMR: δ , ppm = 3.19 br. s (CH_3O , 3H), -0.19 br. s (CH_3B , 3H).

$[\text{EMIM}]^+$ カチオンのNMRデータ：

【数 2】

^1H -NMR: δ , ppm = 9.28 s (CH, 1H), 7.79 t ($^3J_{\text{H,H}} \approx ^4J_{\text{H,H}} \approx 1.7$ Hz, CH, 1H),

7.72 t ($^3J_{\text{H,H}} \approx ^4J_{\text{H,H}} \approx 1.7$ Hz, CH, 1H), 4.40 q ($^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, CH_2 , 2H),

4.05 s (CH_3 , 3H), 1.56 t ($^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, CH_3 , 3H).

30

【数 3】

ラマン: $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2187 \text{ cm}^{-1}$

MALDI-MS m/e $[\text{C}_4\text{H}_6\text{BN}_2\text{O}]^-$:

計算値: 109 (100%), 108 (25%), 110 (5%)

観測値: 109 (100%), 108 (23%), 110 (5%)

40

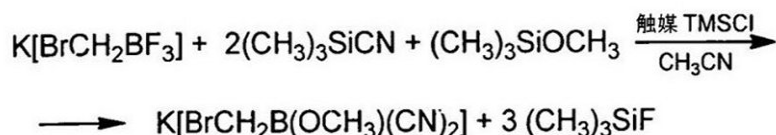
【0168】

例 2：

カリウムブロモメチルメトキシジシアノボレート、 $\text{K}[\text{BrCH}_2\text{B}(\text{OCH}_3)(\text{CN})_2]$

A)

【化 1 1】



K [B r C H ₂ B F ₃] (3 . 3 5 g 、 1 6 . 6 8 m m o l) を、アセトニトリル (9 0 m L) およびトリメチルシリルシアニド (1 1 . 1 2 m L 、 8 3 . 4 0 m m o l) に懸濁させ、メトキシトリメチルシラン (2 0 . 6 0 m L 、 1 5 0 . 1 1 m m o l) を、得られた懸濁液に加える。トリメチルクロロシラン (0 . 5 0 m L 、 3 . 9 6 m m o l) を、この混合物に触媒として加える。反応混合物を、30分間室温で攪拌する。すべての揮発性化合物を減圧下で除去し、後の合成のための出発物質として使用する。残留する淡黄色固体をアセトン (1 5 m L) に溶解し、C H C l ₃ (1 5 0 m L) の添加によって白色 K [B r C H ₂ B (O C H ₃) (C N) ₂] が沈殿する。生成物を濾過によって採集し、真空中で乾燥する。

10

【0169】

カリウムブロモメチルメトキシジシアノボレートの収量は、3 . 5 5 g (1 5 . 6 5 m m o l) である。

生成物 K [B r C H ₂ B (O C H ₃) (C N) ₂] を、C D ₃ C N 中の N M R 分光法によって特徴づけする。

20

【0170】

【数 4】

¹¹B-NMR: δ, ppm = -10.7 (s).

¹H{¹¹B}-NMR: δ, ppm = 3.22 (s, OCH₃, 3H), 2.44 (s, CH₂Br, 2H).

¹³C{¹H}-NMR: δ, ppm = 133.0 (q, ¹J_{C,B} = 61.8 Hz, CN, 2C), 53.3 (s, OCH₃, 1C), 29.0 (q, ¹J_{C,B} = 57.1 Hz, CH₂Br, 1C).

K[BrCH₂B(OCH₃)(CN)₂] のラマンスペクトル : $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2199 \text{ cm}^{-1}$.

30

【0171】

B)

K [B r C H ₂ B F ₃] (0 . 5 0 g 、 2 . 4 9 m m o l) を、約 1 0 . 7 4 m m o l の (C H ₃) ₃ S i C N 、 2 8 . 9 8 m m o l の (C H ₃) ₃ S i O C H ₃ および 0 . 8 6 m m o l の (C H ₃) ₃ S i C l を含む前の合成 (A) から再循環させたトリメチルシリルシアニド、メトキシトリメチルシランおよびトリメチルクロロシランの混合物 (2 5 m L) と 3 0 分間反応させる。すべての揮発性物質を真空中で除去し、得られた固体をアセトン (5 m L) に溶解する。C H C l ₃ (5 0 m L) の添加の結果白色固体が沈殿し、それを濾別し、真空中で乾燥する。

40

【0172】

カリウムブロモメチルメトキシジシアノボレートの収量は、0 . 4 9 g (2 . 1 6 m m o l) である。得られたカリウムブロモメチルメトキシジシアノボレートの N M R スペクトルは、A) において記載したスペクトルと同一である。

【0173】

C)

K [B r C H ₂ B F ₃] (2 . 6 0 g 、 1 2 . 9 5 m m o l) を、約 3 8 . 6 6 m m o l の (C H ₃) ₃ S i C N 、 1 0 4 . 3 0 m m o l の (C H ₃) ₃ S i O C H ₃ および 3 . 0 9 m m o l の (C H ₃) ₃ S i C l を含む前の合成 (B) から再循環させたトリメチルシリルシアニド、メトキシトリメチルシランおよびトリメチルクロロシランの混合物 (

50

90 mL) と 1.5 時間反応させる。すべての揮発性物質を真空中で除去し、得られた固体をアセトン (15 mL) に溶解する。CHCl₃ (80 mL) の添加の結果白色固体が沈殿し、それを濾別し、真空中で乾燥する。

【0174】

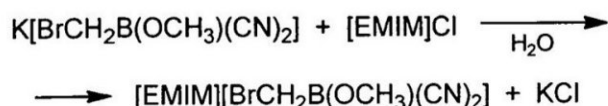
カリウムブロモメチルメトキシジシアノボレートの収量は、2.77 g (12.21 mmol) である。得られたカリウムブロモメチルメトキシジシアノボレートの NMR スペクトルは、A) において記載したスペクトルと同一である。

【0175】

例 3:

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブロモメチルメトキシジシアノボレート- [EMIM] [BrCH₂B(OCH₃)(CN)₂] 10

【化12】



K [BrCH₂B(OCH₃)(CN)₂] (6.63 g、29.22 mmol) を CH₂Cl₂ (100 mL) に懸濁させ、[EMIM]Cl (4.28 g、29.22 mmol) を加える。当該懸濁液を 2 時間激しく攪拌し、その後濾過して、生成した KCl を除去する。KCl を、ジクロロメタン (50 mL) で洗浄する。合わせた有機相を、水性 dest. (3 × 5 mL) で洗浄し、MgSO₄ (15 g) で乾燥する。硫酸マグネシウムを、濾過によって除去する。溶媒を 40 °C で減圧下で除去した後、得られたイオン液体を、一晩 35 °C で真空中で乾燥する。 20

【0176】

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブロモメチルメトキシジシアノボレートの収量は、7.50 g (25.08 mmol) である。

【数5】

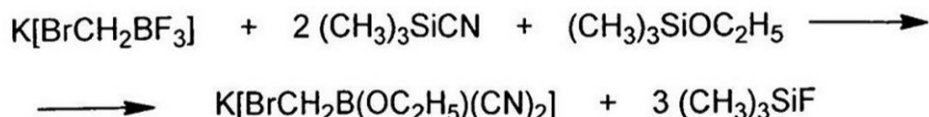
¹H{¹¹B}-NMR: δ, ppm = 9.06 (s, CH, 1H), 7.78 (s, CH, 1H), 7.71 (s, CH, 1H), 4.42 (q, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, CH₂, 2H), 4.08 (s, Me, 3H), 3.23 (s, OCH₃, 3H), 2.41 (s, CH₂Br, 2H), 1.58 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, Me, 3H). 30

【0177】

例 4:

カリウムブロモメチルエトキシジシアノボレート-K [BrCH₂B(OEt)(CN)₂] 2]

【化13】



カリウムブロモメチルトリフルオロボレート、K [BrCH₂BF₃] (100 mg、0.498 mmol) を、トリメチルシリルシアニド (3.0 mL、22.49 mmol) およびエトキシトリメチルシラン、(CH₃)₃SiOC₂H₅ (3.0 mL、19.20 mmol) のアセトニトリル (3.0 mL) 中の混合物に溶解し、混合物を 50 °C で一晩、および続いて 65 °C で 3 時間攪拌する。すべての揮発性構成要素を減圧下で蒸留して除去し、さらなる反応のために使用する。得られた残留物を、アセトン (2 mL) に溶解する。淡い茶色のカリウムブロモメチルエトキシジシアノボレートをクロロホルム (20 mL) の添加によって沈殿させ、濾別し、真空中で乾燥する。K [BrCH₂B(OC 50

${}_{2}\text{H}_5)(\text{CN})_2]$ は、21%の $\text{K}[\text{BrCH}_2\text{BF}(\text{CN})_2]$ および2%のさらなる未知の種を含む。生成物、 $\text{K}[\text{BrCH}_2\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CN})_2]$ を、既知の方法によって精製することができる。

【0178】

$[\text{BrCH}_2\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)(\text{CN})_2]^-$ アニオンのNMRデータ：

【数6】

${}^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -11.3 s.

${}^{11}\text{B}$ -NMR: δ , ppm = -11.3 s.

${}^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ -NMR: δ , ppm = 3.48 q (${}^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, CH_2 , 2H), 2.40 s (BrCH_2 , 2H), 1.07 t (${}^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, CH_3 , 3H).

10

${}^1\text{H}$ -NMR: δ , ppm = 3.48 q (${}^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, CH_2 , 2H), 2.40 br. s (BrCH_2 , 2H), 1.07 t (${}^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, CH_3 , 3H).

ラマンスペクトル: $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2199$ および、 2217 cm^{-1}

MALDI-MS m/e $[\text{C}_5\text{H}_7\text{BBrN}_2\text{O}]^-$:

20

計算値: 201 (100%), 203 (98%), 202 (30%), 200 (25%), 204 (6%)

観測値: 201 (100%), 203 (98%), 202 (32%), 200 (24%), 204 (4%)

MALDI-MS m/e $[\text{C}_4\text{H}_2\text{BBrFN}_2]^-$:

計算値: 175 (100%), 177 (98%), 176 (42%), 174 (25%), 178 (4%)

観測値: 175 (100%), 177 (96%), 176 (44%), 174 (29%), 178 (4%)

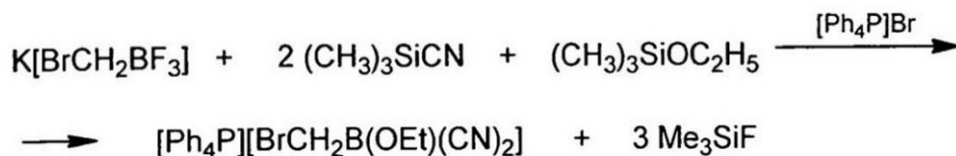
30

【0179】

例5:

テトラフェニルホスホニウムブロモメチルエトキシジシアノボレート- $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BrCH}_2\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CN})_2]$

【化14】



40

カリウムブロモメチルトリフルオロボレート、 $\text{K}[\text{BrCH}_2\text{BF}_3]$ (20 mg、0.099 mmol) を、弁およびテフロン (登録商標) スピンドル (Young, London) を備えたNMR管中に量り分け、トリメチルシリルシアニド (0.3 ml、2.249 mmol) およびエトキシトリメチルシラン、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ (0.2 ml、1.280 mmol) のアセトニトリル (0.5 ml) 中の混合物に溶解し、混合物を、35℃で5分間加温する。すべての揮発性構成要素を、真空中で除去する。残留物を脱イオン水に溶解し、 $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Br}$ (50 mg、0.119 mmol) を脱イオン水 (20 ml) に溶解した溶液を加える。生成した沈殿物を濾別し、真空中で乾燥する。 $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BrCH}_2\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CN})_2]$ は、29%の $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BrCH}_2\text{BF}(\text{CN})_2]$ を含む。生成物、 $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{BrCH}_2\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CN})_2]$

50

」を、既知の方法によって精製することができる。

【0180】

[BrCH₂B(OC₂H₅)(CN)₂]⁻アニオンのNMRデータ：

【数7】

¹¹B{¹H}-NMR: δ, ppm = -11.2 s.

¹¹B-NMR: δ, ppm = -11.2 s.

¹H{¹¹B}-NMR: δ, ppm = 3.49 q (³J_{H,H} = 7.0 Hz, CH₂, 2H), 2.39 s (BrCH₂, 2H), 1.06 t (³J_{H,H} = 7.0 Hz, CH₃, 3H).

10

¹H-NMR: δ, ppm = 3.49 q (³J_{H,H} = 7.0 Hz, CH₂, 2H), 2.39 br. s (BrCH₂, 2H), 1.06 t (³J_{H,H} = 7.0 Hz, CH₃, 3H).

[Ph₄P]⁺カチオンのNMRデータ：

【数8】

¹H-NMR: δ, ppm = 8.01 m (Ph, 4H), 7.87 m (Ph, 16H).

【0181】

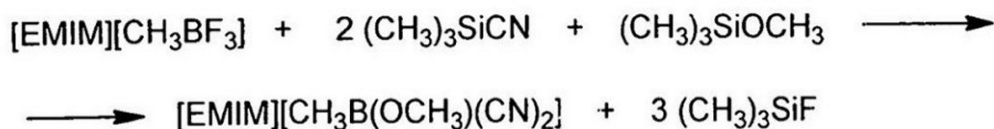
例6：

20

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジシアノメトキシメチルボレート- [EMIM]

[CH₃B(OCCH₃)(CN)₂]

【化15】



トリメチルシリルシアニド (0.15 ml、1.13 mmol) およびメトキシトリメチルシラン、(CH₃)₃SiOCH₃ (1.0 ml、7.28 mmol) を、0℃で、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメチルトリフルオロボレート、[EMIM][CH₃BF₃] (110 mg、0.567 mmol) をアセトニトリル (3 ml) に溶解した溶液に加え、混合物を室温で一晩攪拌する。揮発性構成要素の除去によって、イオン液体が得られる。[EMIM][CH₃B(OCCH₃)(CN)₂] は、14%のさらなる種、とりわけ2%の [EMIM][CH₃BF(CN)₂] を含む。

30

[EMIM][CH₃B(OCCH₃)(CN)₂] のNMRデータは、例1におけるものと同様である。

【0182】

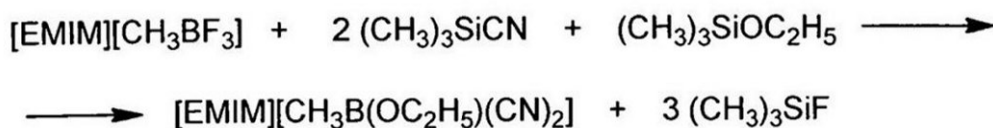
例7：

40

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジシアノエトキシメチルボレート- [EMIM]

[CH₃B(OC₂H₅)(CN)₂]

【化16】



1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメチルトリフルオロボレート、[EMIM][CH₃BF₃] (110 mg、0.567 mmol) をアセトニトリル (3 ml) に溶解し、トリメチルシリルシアニド (0.15 ml、1.13 mmol) を加える。反応混合物を1時間攪拌し、アセトニトリル (1 ml) 中のエトキシトリメチルシラン、(CH₃)₃SiOC₂H₅ (0.5 ml、3.20 mmol) を次に加え、混合物を一晩攪拌

50

する。揮発性構成要素の除去によって、イオン液体が得られる。

[EMIM] [CH₃B(OC₂H₅)(CN)₂] は、25%の [EMIM] [CH₃BF(CN)₂] を含む。

【0183】

[CH₃B(OC₂H₅)(CN)₂]⁻アニオンのNMRデータ：

【数9】

¹¹B{¹H}-NMR: δ, ppm = -11.5 s.

¹¹B-NMR: δ, ppm = -11.5 s.

¹H{¹¹B}-NMR: δ, ppm = 3.44 q (³J_{H,H} = 6.9 Hz, OCH₂, 2H), 1.04 t (³J_{H,H} = 7.0 Hz, CH₃, 3H), -0.18 s (CH₃B, 3H).

10

¹H{¹¹B}-NMR: δ, ppm = 3.44 br. Q (³J_{H,H} = 6.9 Hz, OCH₂, 2H), 1.04 t (³J_{H,H} = 7.0 Hz, CH₃, 3H), -0.18 br. S (CH₃B, 3H).

[EMIM]⁺カチオンのNMRデータ：

【数10】

¹H-NMR: δ, ppm = 9.83 s (CH, 1H), 7.90 t (³J_{H,H} ≈ ⁴J_{H,H} ≈ 1.7 Hz, CH, 1H), 7.81 (t, ³J_{H,H} ≈ ⁴J_{H,H} ≈ 1.7 Hz, CH, 1H), 4.43 (q, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, CH₂, 2H), 4.08 (s, Me, 3H), 1.56 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, Me, 3H).

20

【数11】

MALDI-MS m/e [C₅H₈BN₂O]⁻:

計算値：123 (100%), 122 (25%), 124 (7%)

観測値：123 (100%), 122 (21%), 124 (3%)

30

MALDI-MS m/e [C₃H₃BFN₂]⁻:

計算値：97 (100%), 96 (25%), 98 (4%)

観測値：97 (100%), 96 (22%), 98 (3%)

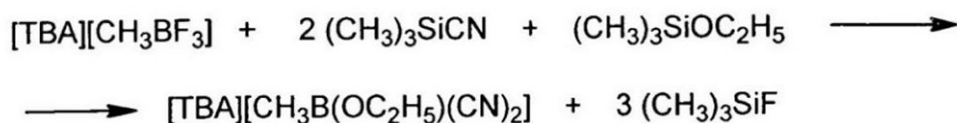
【0184】

例8：

テトラブチルアンモニウムジシアノエトキシメチルボレート - [TBA] [CH₃B(OC₂H₅)(CN)₂]

40

【化17】



テトラブチルアンモニウムメチルトリフルオロボレート、[TBA] [CH₃BF₃] (250 mg、0.768 mmol) を、エトキシトリメチルシラン、(CH₃)₃SiOC₂H₅ をアセトニトリル (2.1 M、4.0 ml、8.4 mmol) に溶解した溶液中に吸収させ、混合物を12時間攪拌する。トリメチルシリルシアニドをアセトニトリル (1.7 M、0.9 ml、1.53 mmol) に溶解した溶液を懸濁液に加え、混合物を

50

12時間攪拌する。アセトニトリル(2.1M、2.0ml、4.2mmol)およびトリメチルシリルシアニド(0.5ml、3.75mmol)に溶解したさらなるエトキシトリメチルシランを、その後加え、混合物を1日間攪拌する。反応混合物を濾過し、濾液のすべての揮発性構成要素を真空中で除去し、液体残留物を得る。生成物、テトラブチルアンモニウムジシアノエトキシメチルボレート、[TBA][CH₃B(OC₂H₅)(CN)₂]を、特徴づける:

【0185】

【数12】

¹¹B{¹H}-NMR: δ, ppm = -11.5 s.

10

¹¹B-NMR: δ, ppm = -11.5 s.

¹H{¹¹B}-NMR: δ, ppm = 3.48-3.44 m (CH₂, 8H), 3.45 q (³J_{H,H} = 6.9 Hz, OCH₂, 2H), 1.85-1.77 m (CH₂, 8H), 1.48-1.39 m (CH₂, 8H), 1.05 t (³J_{H,H} = 7.0 Hz, CH₃, 3H), 0.98 t (³J_{H,H} = 7.4 Hz, CH₃, 12H), -0.15 s (BCH₃, 3H).

¹H-NMR: δ, ppm = 3.48-3.44 m (CH₂, 8H), 3.45 br. q (³J_{H,H} = 6.9 Hz, OCH₂, 2H), 1.85-1.77 m (CH₂, 8H), 1.48-1.39 m (CH₂, 8H), 1.05 t (³J_{H,H} = 7.0 Hz, CH₃, 3H), 0.98 t (³J_{H,H} = 7.4 Hz, CH₃, 12H), -0.15 br. s (BCH₃, 3H).

20

¹³C{¹H}-NMR: δ, ppm = 135.6 q (¹J_{C,B} = 57 Hz, BCN, 2C), 61.0 s (OCH₂, 1C), 59.4 s (4CH₂, 4C), 24.4 s (4CH₂, 4C), 20.4 s (4CH₂, 4C), 18.6 s (CH₃, 1C), 13.9 s (4CH₃, 4C), 8.8 q (¹J_{C,B} = 52 Hz, BCH₃, 1C).

ラマンスペクトル: ν̃ (CN) = 2185 cm⁻¹.

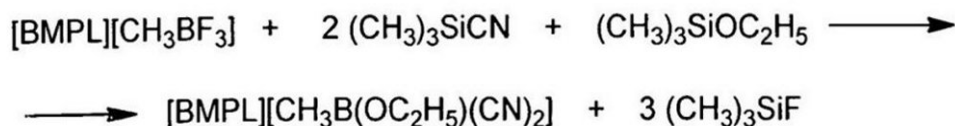
30

【0186】

例9:

N-ブチル-N-メチルピロリジニウムジシアノエトキシメチルボレート-[BMPL][CH₃B(OC₂H₅)(CN)₂]

【化18】



40

N-ブチル-N-メチルピロリジニウムメチルトリフルオロボレート、[BMPL][CH₃BF₃](250mg、1.11mmol)を、エトキシトリメチルシラン(CH₃)₃SiOC₂H₅をアセトニトリルに溶解した溶液(2.1M、4.0ml、8.4mmol)に溶解し、混合物を12時間攪拌する。トリメチルシリルシアニドをアセトニトリルに溶解した溶液(1.7M、1.3ml、2.21mmol)を反応混合物に加え、それを次に12時間攪拌する。アセトニトリル(2.1M、2.0ml、4.2mmol)およびトリメチルシリルシアニド(0.5ml、3.75mmol)に溶解したさらなるエトキシトリメチルシランをその後加え、混合物を1日間攪拌する。すべての揮発性構成要素を真空中で除去し、液体残留物を得る。

【0187】

50

生成物、N-ブチル-N-メチルピロリジニウムジシアノエトキシメチルボレート、
[BMPL] $[\text{CH}_3\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CN})_2]$ を、特徴づける：

【数 1 3】

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -11.5 s.

^{11}B -NMR: δ , ppm = -11.5 s.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR: δ , ppm = 3.78-3.69 m (2CH₂, 4H), 3.61-3.56 m (CH₂, 2H),
3.43 q ($^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, OCH₂, 2H), 3.26 s (CH₃, 3H), 2.37-2.29 m (2CH₂,
4H), 1.92-1.84 m (CH₂, 2H), 1.48-1.39 m (CH₂, 2H), 1.05 t ($^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz,
CH₃, 3H), 0.98 t ($^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, CH₃, 3H), -0.16 s (BCH₃, 3H).

10

^1H -NMR: δ , ppm = 3.78-3.69 m (2CH₂, 4H), 3.61-3.56 m (CH₂, 2H), 3.43 br.
q ($^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, OCH₂, 2H), 3.26 s (CH₃, 3H), 2.37-2.29 m (2CH₂, 4H),
1.92-1.84 m (CH₂, 2H), 1.48-1.39 m (CH₂, 2H), 1.05 t ($^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, CH₃,
3H), 0.98 t ($^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, CH₃, 3H), -0.16 br. s (BCH₃, 3H).

20

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 136.1 q ($^1J_{\text{C,B}} = 57.3$ Hz, BCN, 2C), 65.0 t ($^1J_{\text{N,C}} =$
3.2 Hz, 2CH₂, 2C), 64.7 t ($^1J_{\text{N,C}} = 2.9$ Hz, NCH₂, 1C), 60.9 s (OCH₂, 1C),
48.9 t ($^1J_{\text{N,C}} = 4.0$ Hz, NCH₃, 1C), 26.3 s (CH₂, 1C), 22.3 s (CH₂, 1C), 20.4 t
($^2J_{\text{N,C}} = 1.4$ Hz, 2CH₂, 2C), 18.5 (s, CH₃, 1C), 13.8 (s, CH₃, 1C), 8.7 q ($^1J_{\text{C,B}}$
= 51.4 Hz, BCH₃, 1C).

ラマンスペクトル: $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2185 \text{ cm}^{-1}$

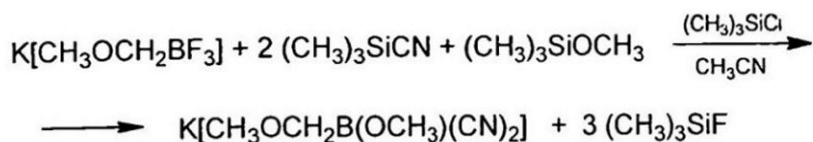
30

【0188】

例 10：

カリウムメトキシメチルジシアノメトキシボレート-K $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{B}(\text{OCH}_3)(\text{CN})_2]$

【化 1 9】



40

K $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{BF}_3]$ (70 mg、0.461 mmol) を、10 mL の $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (4.29 mmol、0.57 mL)、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ (11.58 mmol、1.59 mL)、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (0.79 mmol、0.1 mL) およびアセトニトリルの混合物に懸濁させ、室温で 30 分間攪拌する。その後、すべての揮発性物質を真空中で除去し、白色固体を得る。

【0189】

カリウムメトキシメチルジシアノメトキシボレートの収量は、80 mg (0.45 mmol) である。

K $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{B}(\text{OCH}_3)(\text{CN})_2]$ の NMR スペクトルを、 CD_3CN 中

50

で測定する。

【数 1 4】

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR; δ , ppm: -11.1 s.

^{11}B -NMR; δ , ppm: -11.1 s.

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR; δ , ppm: 3.23 s (CH_2OCH_3 , 3H), 3.21 s (OCH_3 , 3H), 2.75 s (CH_2 , 2H).

^1H -NMR; δ , ppm: = 3.23 s (CH_2OCH_3 , 3H), 3.21 br. s (OCH_3 , 3H), 2.75 br. s (CH_2 , 2H).

10

【0 1 9 0】

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメトキシメチルジシアノメトキシボレートおよびN-ブチル-N-メチルピロリジニウムメトキシメチルジシアノメトキシボレートの合成は、例 3 および 9 と同様である。

【0 1 9 1】

例 1 1 :

カリウムシアノメチルジシアノメトキシボレート- $\text{K}[\text{NCCH}_2\text{B}(\text{OCH}_3)(\text{CN})_2]$

20

A) KCN (6.15 mmol) および $\text{K}[\text{BrCH}_2\text{BF}_3]$ (0.819 mmol、商業的に入手できる) を、アセトニトリル (2 mL) に懸濁させ、トリメチルクロロシラン (0.3 mL、2.38 mmol) をアセトニトリル (5 mL) に溶解した溶液を、ゆっくり加える。当該懸濁液を、室温で 20 分間攪拌する。反応混合物を濾過して、すべての固体物質 (過剰の KCN および副産物 KCl) を除去する。固体物質をアセトニトリル (2 mL) で洗浄し、有機相を合わせる。すべての揮発性物質を、減圧下で 50 °C で除去する。得られた $\text{K}[\text{NCCH}_2\text{BF}(\text{CN})_2]$ を、次に例 6 によるアセトニトリル中のメトキシトリメチルシランと反応させ、生成物 $\text{K}[\text{NCCH}_2\text{B}(\text{OCH}_3)(\text{CN})_2]$ が得られる。

【0 1 9 2】

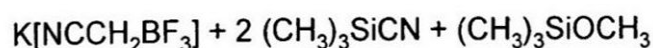
30

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムシアノメチルジシアノメトキシボレートおよびN-ブチル-N-メチルピロリジニウムシアノメチルジシアノメトキシボレートの合成は、例 3 および 9 と同様である。

【0 1 9 3】

B)

【化 2 0】



40

$\text{K}[\text{NCCH}_2\text{BF}_3]$ (6.8 g、46.26 mmol) を、再循環させた $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ 、 CH_3CN (100 mL、86:4:7:3 mol%) および $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ (30.0 mL、218.4 mmol) の混合物に溶解し、室温で 24 時間攪拌する。反応混合物を濾過し、固体 $\text{K}[\text{NCCH}_2\text{B}(\text{OCH}_3)(\text{CN})_2]$ を CH_2Cl_2 (30 mL) で洗浄し、減圧下で乾燥する。

【0 1 9 4】

$\text{K}[\text{NCCH}_2\text{B}(\text{OCH}_3)(\text{CN})_2]$ の収量は、7.2 g (41.61 mmol) であり、それは、ホウ素を含む出発物質を基準として 90 % の収率に相当する。生成物

50

は、10%のK[CH₃OB(CN)₃]および3%のK[NCCH₂BF(CN)₂]を含む。

【数15】

¹¹B{¹H}-NMR: δ, ppm = -12.9 (s).

¹¹B-NMR: δ, ppm = -12.9 (s, broad).

¹H{¹¹B}-NMR: δ, ppm = 3.21 (s, 3H, OCH₃), 1.28 (s, 2H, BCH₂).

¹H{¹¹B}-NMR: δ, ppm = 3.21 (verbreitertes s, 3H, OCH₃), 1.28 (broad q,

²J_{B,H} ≈ 5 Hz, 2H, BCH₂).

¹³C{¹H}-NMR: δ, ppm = 132.0 (q, ¹J_{C,B} = 65 Hz, BCN, 2C), 123.0 (s, CN,

1C), 53.3 (s, OCH₃, 1C), 10.5 (q, ¹J_{C,B} = 47 Hz, CH₂, 1C).

10

元素分析

計算値: C 34.71; H 2.91; N 24.29

観測値: C 34.35; H 2.68; N 23.85

【0195】

C)

K[NCCH₂BF₃] (100 mg、0.68 mmol) を、再循環させたトリメチルシリルシアニド (86 mol%)、フルオロトリメチルシラン (4 mol%)、クロロトリメチルシラン (3 mol%) およびアセトニトリル (4 mol%) の混合物 (3 mL) に溶解する。1.0 mL の (CH₃)₃SiOCH₃ (7.28 mmol) を混合物に加え、懸濁液を室温で12時間攪拌する。すべての揮発性化合物を真空において除去し、固体K[NCCH₂B(OCH₃)(CN)₂]を同定する。

20

収量は116 mg (67 mmol) であり、それはホウ素を含む出発物質を基準として99%に相当する。

生成物の分光学的データは、例11Bのものに相当する。

【0196】

例12:

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムシアノメチルジシアノメトキシボレート-emim[NCCH₂B(OCH₃)(CN)₂]

30

【化21】



1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (emimCl) (6.6 g、45.40 mmol) およびK[NCCH₂B(OCH₃)(CN)₂] (7.1 g、41.27 mmol) を脱イオン水 (50 mL) に溶解し、混合物をCH₂Cl₂ (70 mL) で希釈する。水相を除去し、有機相を水 (VE、5×1 mL) で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥する。塩化メチレンの濾過および蒸留の後、イオン液体を、真空中で50℃で3日間乾燥する。

40

【0197】

生成物、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムシアノメチルジシアノメトキシボレート、[emim][NCCH₂B(OCH₃)(CN)₂] を、特徴づけする:

収量: 5.1 g (20.81 mmol、出発ボレートを基準として50%に対応する。液体は、10%のemim[CH₃OB(CN)₃]および2%のemim[NCCH₂BF(CN)₂]⁻を含む。

【数 1 6】

 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = -12.9 (s). ^{11}B -NMR: δ , ppm = -12.9 (s, broad).

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR: δ , ppm = 8.92 (broad dd, $^4J_{\text{H,H}} \approx 1.6$ Hz, CH, 1H), 7.69 (dd, $^3J_{\text{H,H}} \approx ^4J_{\text{H,H}} \approx 1.8$ Hz, CH, 1H), 7.63 (dd, $^3J_{\text{H,H}} \approx ^4J_{\text{H,H}} \approx 1.8$ Hz, CH, 1H), 4.36 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, CH₂, 2H), 4.02 (s, CH₃, 3H), 3.21 (s, 3H, OCH₃), 1.55 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, CH₃, 3H), 1.31 (s, 2H, BCH₂).

10

^1H -NMR: δ , ppm = 8.92 (broad dd, $^4J_{\text{H,H}} \approx 1.6$ Hz, CH, 1H), 7.69 (dd, $^3J_{\text{H,H}} \approx ^4J_{\text{H,H}} \approx 1.8$ Hz, CH, 1H), 7.63 (dd, $^3J_{\text{H,H}} \approx ^4J_{\text{H,H}} \approx 1.8$ Hz, CH, 1H), 4.36 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, CH₂, 2H), 4.02 (s, CH₃, 3H), 3.21 (broad s, 3H, OCH₃), 1.55 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, CH₃, 3H), 1.31 (broad q, $^2J_{\text{B,H}} \approx 5$ Hz, 2H, BCH₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ , ppm = 136.6 (s, 1C), 132.1 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 63.5$ Hz, BCN, 2C), 124.5 (s, 1C), 123.1 (s, 1C), 122.8 (s, CN, 1C), 53.2 (s, OCH₃, 1C), 45.5 (s, 1C), 36.5 (s, 1C), 15.4 (s, 1C) 10.3 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 46.3$ Hz, CH₂, 1C).

20

【0 1 9 8】

動粘度係数：

【表 1】

°C	mPa·s
20	50.1
40	21.0
60	11.1
80	6.8

30

【0 1 9 9】

分解の温度：150 °C。

元素分析：

計算値：C 53.91；H 6.58；N 28.57；

観測値：C 52.18；H 6.65；N 28.50。

【0 2 0 0】

例 A：

40

配合物およびデバイス

以下の電解質配合物を合成して、本発明の電解質配合物の、emim TC Bを色素増感太陽電池中に含む従来技術の電解質配合物に対する適用を例証する。

【0 2 0 1】

電解質配合物を、1, 3-ジメチルイミダゾリウムヨージド (mmimI)、1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムヨージド (pmimI)、ヨウ素、N-ブチルベンズイミダゾール (NBB) およびグアニジニウムチオシアネート (guaSCN) の1種または2種以上および示した対応するイオン液体、例えばemim TC BおよびemimメトキシメチルジシアノメトキシボレートまたはbmpI TC BおよびbmpIメトキシメチルジシアノメトキシボレート (N-ブチル-N-メチルピロリジニウムメトキシメチ

50

ルジシアノメトキシボレート)を以下に列挙した重量%において混合することによって調製する。

【0202】

電解質 1	重量 %
I ₂	1.3
mmim I	35
guaSCN	0.7
NBB	3
emim TCB	60
合計	100

10

【0203】

電解質 2	重量 %
I ₂	1.3
mmim I	35
guaSCN	0.7
NBB	3
emim [CH ₃ OCH ₂ B(CN) ₂ (OCH ₃)]	60
合計	100

【0204】

電解質 3	重量 %
I ₂	1.3
mmim I	35
guaSCN	0.7
NBB	3
bmp1 TCB	60
合計	100

20

【0205】

電解質 4	重量 %
I ₂	1.3
mmim I	35
guaSCN	0.7
NBB	3
bmp1 [CH ₃ OCH ₂ B(CN) ₂ (OCH ₃)]	60
合計	100

30

【0206】

上記の引用した化合物は、商業的に入手できるか、または既知の文献の方法に従って、もしくは上に記載したように合成する。

【0207】

測定のための色素増感太陽電池(マスタープレート(masterplate))は、ISE (Institut fuer solare Energiesysteme, Freiburg)、製造番号 010311 から商業的に入手でき、それを、US 5,728,487またはWO 2007/093961の開示に基づいて製作する：

40

【0208】

使用した二酸化チタンペーストは、Dyesol, Australia、製造番号DSL 18 NRTおよびDSL 18NRT A0から商業的に入手できる。

【0209】

二酸化チタンを、3回スクリーン印刷する：二酸化チタンペーストDSL 18 NRT(各々層の厚さ=2 μm)で2回および二酸化チタンペースト DSL 18NRT A0(層の厚さ5~6 μm)で1回。

【0210】

マスタープレートを、30 mgのZ907色素を62.5 mlのエタノールに溶解した

50

溶液で6時間活性化する。

上に記載した電解質配合物を、調製したマスタープレートの内部空間中に満たして、対応するデバイスを製造する。

【0211】

色素Z907は、両親媒性ルテニウム増感剤Ru(2,2'-ビピリジン4,4'-ジカルボン酸)(4,4'-ジノニル-2,2'-ビピリジン)(NCS)₂または同義的に[Ru(H2dc bpy)(dnbpy)(NCS)₂]である。

【0212】

光電流-電圧曲線の測定を、Abet TechnologiesからのSolarsimulator Sun 2000、Model 111018の下で、1 Sun照明の下で25℃まで冷却した黒色板上に配置した電解質1～6を含む、上に記載したように製作したデバイスについての温度制御を伴って行う。太陽電池の測定した領域は、5mm～25mmである。

【0213】

エネルギー変換効率は、一般的には、調整可能な耐性負荷(resistant load)を使用して電力出力を最適化することにより決定された、エネルギー用語におけるエネルギー変換機械の有効出力と光放射の入力との間の比率である。

以下のパラメーターは、測定を特徴づける： J_{sc} = 短絡回路電流 [mA cm^{-2}]、 V_{oc} = 開路電圧 [V]、FF = 曲線因子 [%]、 η = 電力変換効率 [%]。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/002858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07F5/02 H01M6/04
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F H01M

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/090547 A1 (SCHMIDT MICHAEL [DE] ET AL) 11 July 2002 (2002-07-11) page 9; claim 23; example 4 -----	1-13
A	TORRES, GLORIA HERNANDEZ ET AL: "Efficient Suzuki-Miyaura coupling reactions between lithium alkynyltrimethylborates and aryl chlorides", EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY , (6), 1450-1454 CODEN: EJOCFK; ISSN: 1434-193X, 2006, XP002685866, page 1451; table 1 -----	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 October 2012

Date of mailing of the international search report

13/11/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourghida, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/002858

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2002090547	A1	11-07-2002	BR 0105196 A	25-06-2002
			CA 2363416 A1	10-05-2002
			CN 1358726 A	17-07-2002
			DE 10055811 A1	29-05-2002
			EP 1205480 A2	15-05-2002
			JP 3728236 B2	21-12-2005
			JP 2002308884 A	23-10-2002
			KR 20020036760 A	16-05-2002
			TW 535319 B	01-06-2003
			US 2002090547 A1	11-07-2002

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 1 0 M 105/78	(2006.01)	C 1 0 M 105/70	5 H 0 2 4
C 1 0 M 133/44	(2006.01)	C 1 0 M 105/78	5 H 0 2 9
C 1 0 M 139/00	(2006.01)	C 1 0 M 133/44	
C 0 7 D 233/58	(2006.01)	C 1 0 M 139/00	A
C 0 7 D 295/02	(2006.01)	C 0 7 D 233/58	
H 0 1 M 10/0568	(2010.01)	C 0 7 D 295/02	Z
H 0 1 M 10/052	(2010.01)	H 0 1 M 10/0568	
H 0 1 M 6/16	(2006.01)	H 0 1 M 10/052	
H 0 1 G 9/20	(2006.01)	H 0 1 M 6/16	A
H 0 1 G 11/62	(2013.01)	H 0 1 G 9/20	1 0 7 A
C 1 0 N 40/08	(2006.01)	H 0 1 G 11/62	
		H 0 1 G 9/20	1 1 3 A
		H 0 1 G 9/20	1 1 3 B
		C 1 0 N 40:08	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, T M), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, I D, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO , NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

- (72)発明者 イグナティエフ、ニコライ (ミコラ)
ドイツ連邦共和国 4 7 0 5 8 デュイスブルク、プリンツェンシュトラーセ 1 0 4
- (72)発明者 シュルテ、ミヒャエル
ドイツ連邦共和国 6 5 4 7 4 ビショフスハイム、プラタネンシュトラーセ 3 2
- (72)発明者 川田 健太郎
神奈川県海老名市国分北 1 - 2 3 - 1 0
- (72)発明者 後藤 智久
神奈川県相模原市緑区西橋本 1 - 5 - 2
- (72)発明者 シュプレンガー、ヤン
ドイツ連邦共和国 4 1 5 6 9 ロンマースキルヒェン、ヴェーアシュトラーセ 2 5
- (72)発明者 フィンツェ、マイク
ドイツ連邦共和国 3 1 5 8 2 ニエンブルク、アム エクセルツィーアプラッツ 2 3 アー
- (72)発明者 フランク、ヴァルター
ドイツ連邦共和国 4 2 3 2 9 ヴッパータール、ツア ヴァルデスルー 1 5 6

F ターム (参考) 4H006 AA01 AA02 AA03 AB91 AC90 AD17
4H048 AA01 AA02 AA03 AB66 AB68 AB80 AB91 AC43 AC54 AC90
VA13 VA20 VA30 VA75 VB10
4H050 AA01 AA02 AA03 AB91 AC90 AD17
4H104 BE29A BE29C BJ05A BJ05C PA05
5E078 AA15 DA05 DA06
5H024 AA12 BB11 FF15 FF16 FF17 FF19 FF20 FF21 FF34 FF38
GG01 HH02
5H029 AJ07 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 AM09 AM10 AM16 CJ11
HJ02