

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ(12) **ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

(21)(22) Заявка: 2012135091/04, 12.01.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.01.2010 EP 10000427.4

(43) Дата публикации заявки: 27.02.2014 Бюл. № 6

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 20.08.2012(86) Заявка РСТ:
EP 2011/000090 (12.01.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/085966 (21.07.2011)Адрес для переписки:
105082, Москва, Спартаковский пер., 2, стр. 1,
секция 1, этаж 3, "ЕВРОМАРКПАТ"

(71) Заявитель(и):

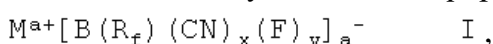
МЕРК ПАТЕНТ ГМБХ (DE)

(72) Автор(ы):

**ИГНАТЬЕВ Николай (Мыкола) (DE),
ШУЛЬТЕ Михаэль (DE),
ШПРЕНГЕР Ян (DE),
ФИНЦЕ Майк (DE),
ФРАНК Вальтер (DE)**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРФТОРАЛКИЛЦИАНО- ИЛИ
ПЕРФТОРАЛКИЛЦИАНОФТОРБОРАТОВ

(57) Формула изобретения

1. Способ получения солей формулы I



где

M^{a+} означает катион серебра, магния, меди (I), меди (II), цинка (II), кальция, NH_4^+
или органический катион,

R_f означает линейную или разветвленную перфторированную алкильную группу,
содержащую от 1 до 4 атомов C, C_6F_5 , C_6H_5 , частично фторированный фенил, или фенил,
который моно- или дизамещен перфторалкильной группой, содержащей от 1 до 4
атомов C, где перфторалкильную группу выбирают независимо друг от друга,

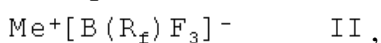
а означает 1 или 2,

х означает 1, 2 или 3,

у означает 0, 1 или 2 и

 $x+y=3$,

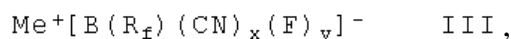
по реакции соли щелочного металла формулы II



где

Me^+ означает соль лития, калия, натрия, цезия или рубидия и R_f имеет значение, указанное выше

с триалкилсилилцианидом с получением соли формулы III



где Me^+ , R_f , x и y имеют значения, указанные выше и алкильная группа

триалкилсилилцианида является в каждом случае, независимо друг от друга, линейной или разветвленной алкильной группой, содержащей от 1 до 4 атомов С,

и последующей реакции солевого обмена солей формулы III с солью формулы IV, $\text{MA} \quad \text{IV},$

где

M имеет значение, указанное для M^{a+} и

A выбирают из группы анионов:

F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , $[\text{HF}_2]^-$, $[\text{CN}]^-$, $[\text{SCN}]^-$, $[\text{R}_1\text{COO}]^-$, $[\text{R}_1\text{SO}_3]^-$, $[\text{R}_2\text{COO}]^-$, $[\text{R}_2\text{SO}_3]^-$, $[\text{R}_1\text{OSO}_3]^-$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{HSO}_4]^{1-}$, $[\text{NO}_3]^-$, $[(\text{R}_1)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{R}_1\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, $[(\text{R}_1\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[(\text{R}_1\text{O})\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, $[(\text{R}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, тозилат, бензоат, оксалат, сукцинат, суберат, аскорбат, сорбат, тартрат, цитрат, малат, малонат, малонаты, которые необязательно замещены алкильными группами, содержащими от 1 до 4 атомов С, или $[\text{CO}_3]^{2-}$,

где R_1 в каждом случае, независимо друг от друга, означает Н и/или линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 12 атомов С,

R_2 в каждом случае, независимо друг от друга, означает частично фторированную или перфторированную линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 12 атомов С, или пентафторфенил, и где в формуле соли MA должна быть обеспечена электронейтральность.

2. Способ по п.1 получения солей формулы I, которые имеют анионы формулы Ia $[\text{B}(\text{R}_f)(\text{CN})(\text{F})_2]^- \quad \text{Ia},$

отличающийся тем, что реакцию соединения формулы II с триалкилсилилцианидом проводят при температурах между 10°C и 110°C или при микроволновом облучении мощностью 100 Вт.

3. Способ по п.1 получения солей формулы I, которые имеют анионы формулы Ib $[\text{B}(\text{R}_f)(\text{CN})_2(\text{F})]^- \quad \text{Ib},$

отличающийся тем, что реакцию соединения формулы II с триалкилсилилцианидом проводят при температурах между 115 и 200°C или при микроволновом облучении мощностью 200 Вт.

4. Способ по п.1 получения солей формулы I, которые имеют анионы формулы Ic, $[\text{B}(\text{R}_f)(\text{CN})_3]^- \quad \text{Ic},$

отличающийся тем, что реакцию соединения формулы II с триалкилсилилцианидом проводят при микроволновом облучении мощностью более чем 200 Вт.

5. Способ по одному или нескольким пп.1-4, отличающийся тем, что триалкилсилилцианид получают *in situ* из цианида щелочного металла и триалкилсилилхлорида в присутствии йодида щелочного металла и необязательно йода перед реакцией с соединением формулы II.

6. Способ по одному или нескольким пп.1-4, отличающийся тем, что, после реакции соединения формулы II с триалкилсилилцианидом, легколетучие побочные продукты отделяют, а соединение формулы III подвергают реакции далее без дополнительной

очистки с соединением формулы IV.

7. Способ по одному или нескольким пп.1-4, отличающийся тем, что получают соединения формулы I, в которых органический катион M^{a+} выбирают из группы катионов следующих формул (1)-(8), $[N(R)_4]^+$ (1), $[S(R)_3]^+$ (2) или $[O(R)_3]^+$ (3)

где

R в каждом случае, независимо друг от друга, означает

- H, где все заместители R не могут одновременно означать H,
- алкил с неразветвленной или разветвленной цепью, содержащий 1-20 атомов C,
- алкенил с неразветвленной или разветвленной цепью, содержащий 2-20 атомов C и одну или несколько двойных связей,
- алкинил с неразветвленной или разветвленной цепью, содержащий 2-20 атомов C и одну или несколько тройных связей,
- насыщенный, частично или полностью ненасыщенный циклоалкил, содержащий 3-7 атомов C, который может быть замещен алкильными группами, содержащими 1-6 атомов C,

где один или два R могут быть полностью замещены и/или один или несколько R могут быть частично замещены галогенами или частично с помощью $-OR^1$, $-NR_2^{1*}$, $-CN$, $-C(O)NR_2^1$ или $-SO_2NR_2^1$, и где один или два не расположенных рядом атома углерода, которые не расположены в α -положении радикала R, могут быть заменены атомами и/или группами атомов, выбранными из группы $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-SO_2-$,

$-N^+R_2^1-$, $-C(O)NR^1-$, $-SO_2NR^1-$ или $-P(O)R^1-$; или

$[P(R^2)_4]^+$ (4),

где

R^2 в каждом случае, независимо друг от друга, означает

- H, NR_2^{1*} ,
- алкил с неразветвленной или разветвленной цепью, содержащий 1-20 атомов C,
- алкенил с неразветвленной или разветвленной цепью, содержащий 2-20 атомов C и одну или несколько двойных связей,
- алкинил с неразветвленной или разветвленной цепью, содержащий 2-20 атомов C и одну или несколько тройных связей,
- насыщенный, частично или полностью ненасыщенный циклоалкил, содержащий 3-7 атомов C, который может быть замещен алкильными группами, содержащими 1-6 атомов C,

где один или два R^2 могут быть полностью замещены и/или один или несколько R^2 могут быть частично замещены галогенами, или частично с помощью $-OR^1$, $-CN$, $-C(O)NR_2^1$, $-SO_2NR_2^1$,

и где один или два не расположенных рядом атома углерода, которые не расположены в α -положении R^2 , могут быть заменены атомами и/или группами атомов, выбранными из группы $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-SO_2-$, $-N^+R_2^1-$, $-C(O)NR^1-$, $-SO_2NR^1-$, или $-P(O)R^1-$; или

$[C(NR^3R^4)(OR^5)(NR^6R^7)]^+$ (5)

или $[C(NR^3R^4)(SR^5)(NR^6R^7)]^+$ (6),

где

R^3-R^7 каждый, независимо друг от друга, означает

- H, NR_2^{1*} ,

- алкил с неразветвленной или разветвленной цепью, содержащий 1-20 атомов C,

- алкенил с неразветвленной или разветвленной цепью, содержащий 2-20 атомов C и одну или несколько двойных связей,

- алкинил с неразветвленной или разветвленной цепью, содержащий 2-20 атомов C и одну или несколько тройных связей,

- насыщенный, частично или полностью ненасыщенный циклоалкил, содержащий 3-7 атомов C, который может быть замещен алкильными группами, содержащими 1-6 атомов C,

где один или несколько заместителей R^3-R^7 могут быть частично или полностью замещены галогенами, или частично с помощью -OH, -OR¹, -CN, -C(O)NR₂¹,

-SO₂NR₂¹,

и где один или два не расположенных рядом атома углерода, которые не расположены в α-положении R^3-R^7 , могут быть заменены атомами и/или группами атомов, выбранными из группы -O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N⁺R₂¹-, -C(O)NR¹-, -SO₂NR¹-, или -P(O)R¹-; или

$[C(NR^8R^9)(NR^{10}R^{11})(NR^{12}R^{13})]^+ \quad (7)$,

где

R^8-R^{13} каждый, независимо друг от друга, означает

- H, NR_2^{1*} ,

- алкил с неразветвленной или разветвленной цепью, содержащий 1-20 атомов C,

- алкенил с неразветвленной или разветвленной цепью, содержащий 2-20 атомов C и одну или несколько двойных связей,

- алкинил с неразветвленной или разветвленной цепью, содержащий 2-20 атомов C и одну или несколько тройных связей,

- насыщенный, частично или полностью ненасыщенный циклоалкил, содержащий 3-7 атомов C, который может быть замещен алкильными группами, содержащими 1-6 атомов C,

где один или несколько заместителей R^8-R^{13} могут быть частично или полностью замещены галогенами или частично с помощью -OR¹, -CN, -C(O)NR₂¹, -SO₂NR₂¹,

и где один или два не расположенных рядом атома углерода, которые не расположены в α-положении R^8-R^{13} , могут быть заменены атомами и/или группами атомов, выбранными из группы -O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N⁺R₂¹-, -C(O)NR¹-, -SO₂NR¹-, или -P(O)R¹-; или

$[HetN]^+ \quad (8)$,

где $[HetN]^+$ означает гетероциклический катион, выбранный из группы, включающей

имидазолий

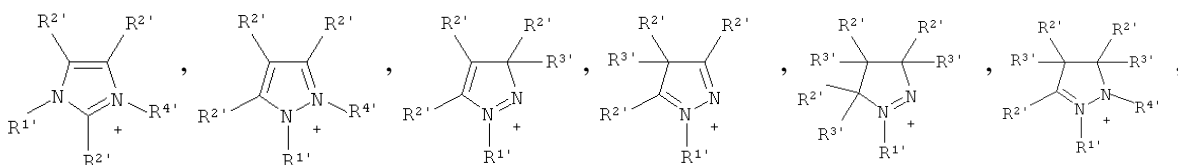
1H-пиразолий

3H-пиразолий

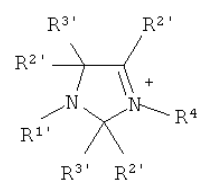
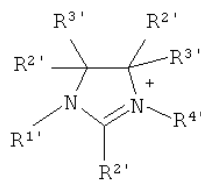
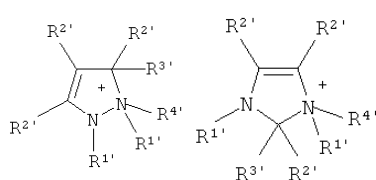
4H-пиразолий

1-пиразолиний

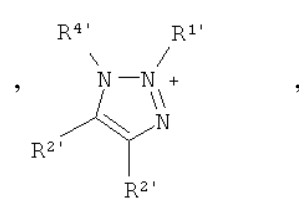
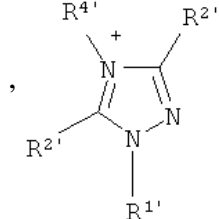
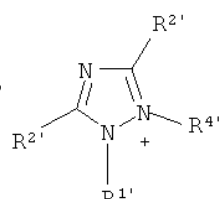
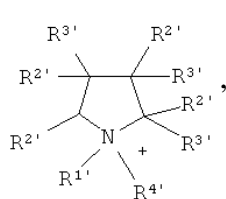
2-пиразолиний



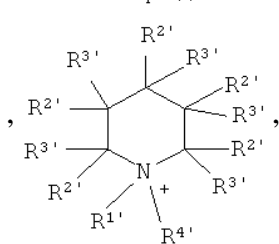
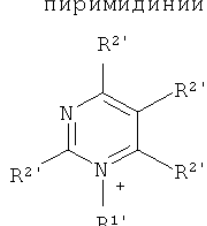
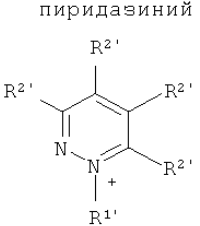
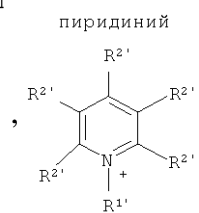
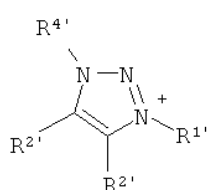
3-пиразолиний 2,3-дигидроимидазолиний 4,5-дигидроимидазолиний 2,5-дигидроимидазолиний



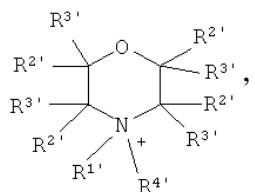
пирролидиний 1,2,4-триазолий 1,2,4-триазолий 1,2,3-триазолий



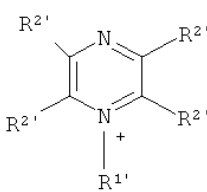
1,2,3-триазолий пиридиний пиридазиний пиримидиний пиперидиний



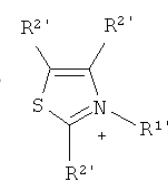
морфолиний



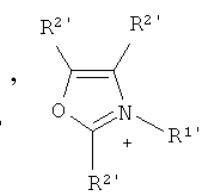
пиразиний



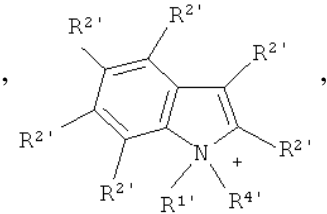
тиазолий



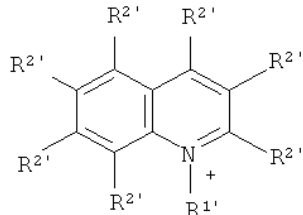
оксазолий



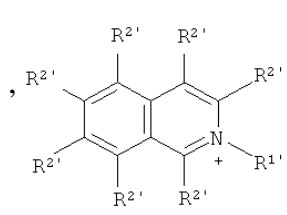
индолий



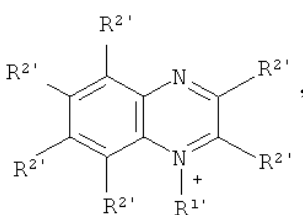
хинолиний



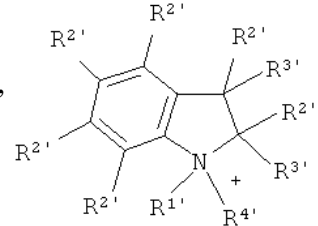
изохинолиний



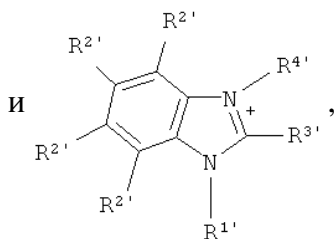
хиноксалиний



индолиний



бензимидазолий



где заместители $R^{1'}$ - $R^{4'}$ каждый, независимо друг от друга, означают

- H, с ограничением, что $R^{1'}$ и $R^{4'}$ не могут одновременно означать H,
- алкил с неразветвленной или разветвленной цепью, содержащий 1-20 атомов C, который может быть фторированным или перфторированным,

- алкенил с неразветвленной или разветвленной цепью, содержащий 2-20 атомов С и одну или несколько двойных связей, который также может быть фторированным или перфторированным,

- алкинил с неразветвленной или разветвленной цепью, содержащий 2-20 атомов С и одну или несколько тройных связей, который также может быть фторированным или перфторированным,

- насыщенный, частично или полностью ненасыщенный циклоалкил, содержащий 3-7 атомов С, который может быть замещен алкильными группами, содержащими 1-6 атомов С,

- насыщенный, частично или полностью ненасыщенный гетероарил, гетероарил-С₁-С₆-алкил или арил-С₁-С₆-алкил,

где заместители R^{1'}, R^{2'}, R^{3'} и/или R^{4'} вместе могут образовывать кольцевую систему,

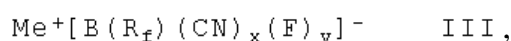
где один или несколько заместителей R^{1'}-R^{4'} могут быть частично или полностью замещены галогенами или частично с помощью -OR¹, -CN, -C(O)NR₂¹, -SO₂NR₂¹,

но где R^{1'} и R^{4'} не могут одновременно быть полностью замещены галогенами, и где один или два не расположенных рядом атома углерода, которые не присоединены к гетероатому заместителей R^{1'}-R^{4'}, могут быть заменены атомами и/или группами атомов, выбранными из группы -O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N⁺R₂¹-, -C(O)NR¹-, -SO₂NR¹-, или -P(O)R¹-;

где R¹ означает H, не-, частично или перфторированный С₁-С₆-алкил,

С₃-С₇-циклоалкил, незамещенный или замещенный фенил и R^{1*} означает не-, частично или перфторированный С₁-С₆-алкил, С₃-С₇-циклоалкил, незамещенный или замещенный фенил.

8. Способ получения соединений формулы III



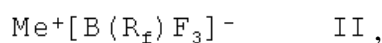
где Me⁺ означает соль лития, калия, натрия, цезия или рубидия,

R_f означает линейную или разветвленную перфторированную алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов С, С₆F₅, С₆H₅, частично фторированный фенил, или фенил, который моно- или дизамещен перфторалкильной группой, содержащей от 1 до 4 атомов С, где перфторалкильную группу выбирают независимо друг от друга, x означает 1, 2 или 3,

y означает 0, 1 или 2 и

x+y означает 3,

по реакции соли щелочного металла формулы II



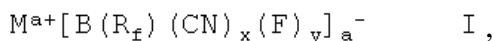
где

Me⁺ и R_f имеют указанные выше значения, с триалкилсилилцианидом, где алкильная группа триалкилсилилцианида является в каждом случае, независимо друг от друга, линейной или разветвленной алкильной группой, содержащей от 1 до 4 атомов С.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что реакцию для получения соединений формулы III где x=1, y=2 проводят при температурах между 10°C и 110°C или при микроволновом облучении мощностью 100 Вт, тем, что реакцию для получения соединений формулы III где x=2 и y=1 проводят при температурах между 115 и 200°C или при микроволновом облучении мощностью 200 Вт или тем, что реакцию для получения соединений формулы

III где $x=3$ и $y=0$ проводят при микроволновом облучении мощностью более чем 200 Вт.

10. Соли формулы III



где

M^{a+} означает соль лития, калия, натрия, цезия или рубидия,

R_f означает линейную или разветвленную перфорированную алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов C, C_6F_5 , C_6H_5 , частично фторированный фенил, или фенил, который моно- или дизамещен перфторалкильной группой, содержащей от 1 до 4 атомов C, где перфторалкильную группу выбирают независимо друг от друга,

a означает 1,

x означает 1, 2 или 3,

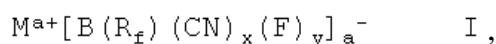
y означает 0, 1 или 2, где 0 исключен в случае $R_f=C_6H_5$, и

$x+y$ означает 3.

11. Соли по п.10, выбранные из трифторметилтрицианобората калия, пентафторэтилтрицианобората калия, гептафторпропилтрицианобората калия, трифторметилдицианофторбората калия, пентафторэтилдицианофторбората калия, гептафторпропилдицианофторбората калия, трифторметилмоноцианодифторбората калия, пентафторметилмоноцианодифторбората калия, гептафторпропилмоноцианодифторбората калия, нонафторбутилмоноцианодифторбората калия, пентафторфенилтрицианобората калия, пентафторфенилдицианофторбората калия, пентафторфенилмоноцианодифторбората калия, фенилдицианофторбората калия, фенилмоноцианодифторбората калия, п-фторфенилтрицианобората калия, п-фторфенилдицианофторбората калия, п-фторфенилмоноцианодифторбората калия, 3,5-бис(трифторметил)фенилтрицианобората калия, 3,5-бис(трифторметил)фенилдицианофторбората калия или 3,5-бис(трифторметил)фенилмоноцианодифторбората калия, трифторметилтрицианобората лития, пентафторэтилтрицианобората лития, гептафторпропилтрицианобората лития, трифторметилдицианофторбората лития, пентафторэтилдицианофторбората лития, гептафторпропилдицианофторбората лития, трифторметилмоноцианодифторбората лития, пентафторметилмоноцианодифторбората лития, гептафторпропилмоноцианодифторбората лития, нонафторбутилмоноцианодифторбората лития, пентафторфенилтрицианобората лития, пентафторфенилдицианофторбората лития, пентафторфенилмоноцианодифторбората лития, фенилдицианофторбората лития, фенилмоноцианодифторбората лития, п-фторфенилтрицианобората лития, п-фторфенилдицианофторбората лития, п-фторфенилмоноцианодифторбората лития, 3,5-бис(трифторметил)фенилтрицианобората лития, 3,5-бис(трифторметил)фенилдицианофторбората лития или 3,5-бис(трифторметил)фенилмоноцианодифторбората лития, трифторметилтрицианобората натрия, пентафторэтилтрицианобората натрия, гептафторпропилтрицианобората натрия, трифторметилдицианофторбората натрия, пентафторэтилдицианофторбората натрия, гептафторпропилдицианофторбората натрия, трифторметилмоноцианодифторбората натрия, пентафторметилмоноцианодифторбората натрия, гептафторпропилмоноцианодифторбората натрия, нонафторбутилмоноцианодифторбората натрия, пентафторфенилтрицианобората натрия, пентафторфенилдицианофторбората натрия, пентафторфенилмоноцианодифторбората натрия, фенилдицианофторбората натрия, фенилмоноцианодифторбората натрия, п-фторфенилтрицианобората натрия, п-фторфенилдицианофторбората натрия, п-фторфенилмоноцианодифторбората натрия, 3,5-бис(трифторметил)фенилтрицианобората натрия, 3,5-бис(трифторметил)

фенилдицианофторбората натрия или 3,5-бис(трифторметил) фенилмоноцианодифторбората натрия, трифторметилтрицианобората цезия, пентафторэтилтрицианобората цезия, гептафторпропилтрицианобората цезия, трифторметилдицианофторбората цезия, пентафторэтилдицианофторбората цезия, гептафторпропилдицианофторбората цезия, трифторметилмоноцианодифторбората цезия, пентафторметилмоноцианодифторбората цезия, гептафторпропилмоноцианодифторбората цезия, нонафторбутилмоноцианодифторбората цезия, пентафторфенилтрицианобората цезия, пентафторфенилдицианофторбората цезия, пентафторфенилмоноцианодифторбората цезия, фенилдицианофторбората цезия, фенилмоноцианодифторбората цезия, п-фторфенилтрицианобората цезия, п-фторфенилдицианофторбората цезия, п-фторфенилмоноцианодифторбората цезия, 3,5-бис(трифторметил)фенилтрицианобората цезия, 3,5-бис(трифторметил) фенилдицианофторбората цезия или 3,5-бис(трифторметил) фенилмоноцианодифторбората цезия, трифторметилтрицианобората рубидия, пентафторэтилтрицианобората рубидия, гептафторпропилтрицианобората рубидия, трифторметилдицианофторбората рубидия, пентафторэтилдицианофторбората рубидия, гептафторпропилдицианофторбората рубидия, трифторметилмоноцианодифторбората рубидия, пентафторметилмоноцианодифторбората рубидия, гептафторпропилмоноцианодифторбората рубидия, нонафторбутилмоноцианодифторбората рубидия, пентафторфенилтрицианобората рубидия, пентафторфенилдицианофторбората рубидия, пентафторфенилмоноцианодифторбората рубидия, фенилдицианофторбората рубидия, фенилмоноцианодифторбората рубидия, п-фторфенилтрицианобората рубидия, п-фторфенилдицианофторбората рубидия, п-фторфенилмоноцианодифторбората рубидия, 3,5-бис(трифторметил)фенилтрицианобората рубидия, 3,5-бис(трифторметил) фенилдицианофторбората рубидия или 3,5-бис(трифторметил) фенилмоноцианодифторбората рубидия.

12. Электролит, включающий соединение формулы III

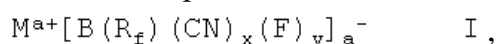


где

M^{a+} означает соль лития, калия, натрия, цезия или рубидия,

R_f означает линейную или разветвленную перфорированную алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов C, C_6F_5 , C_6H_5 , частично фторированный фенил, или фенил, который моно- или дизамещен перфторалкильной группой, содержащей от 1 до 4 атомов C, где перфторалкильную группу выбирают независимо друг от друга, а означает 1, x означает 1, 2 или 3, y означает 0, 1 или 2 и x+y означает 3, или соединение в соответствии с пунктом 11.

13. Электрохимическая ячейка, содержащая соединение формулы III



где

M^{a+} означает соль лития, калия, натрия, цезия или рубидия,

R_f означает линейную или разветвленную перфорированную алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов C, C_6F_5 , C_6H_5 , частично фторированный фенил, или фенил, который моно- или дизамещен перфторалкильной группой, содержащей от 1 до 4 атомов C, где перфторалкильную группу выбирают независимо друг от друга, а означает 1, x означает 1, 2 или 3, y означает 0, 1 или 2 и x+y означает 3, или соединение в соответствии с пунктом 11 или электролит в соответствии с пунктом 12.

14. Электрохимическая ячейка по п.13, отличающаяся тем, что она представляет собой ионно-литиевую батарею, ионно-литиевый конденсатор или литиевую батарею.