



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 04 719 T2** 2006.05.18

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 448 574 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 04 719.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/12163**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 783 056.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 03/045960**

(86) PCT-Anmeldetag: **31.10.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **05.06.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.08.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **15.06.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.05.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C07F 9/54** (2006.01)

C07F 5/02 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 6/16 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

01127468 28.11.2001 EP

(73) Patentinhaber:

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

**SCHMIDT, Michael, 64342 Seeheim-Jugenheim,
DE; WELZ-BIERMANN, Urs, 64646 Heppenheim,
DE; VAUGHAN-SPICKERS, Julian, North
Baddesley, Southampton S052 9NE, GB;
SEDDON, Ken, Donaghadee BT21 0LA, GB;
DOWNHARD, Andrew, Hamilton, Ontario L8P 1R2,
CA**

(54) Bezeichnung: **PHOSPHOR-BORATE MIT NIEDRIGEM SCHMELZPUNKT**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Phosphor-Borate, Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung dieser Salze in primären Batterien, sekundären Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und/oder galvanischen Zellen. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieser Salze als Hydraulikflüssigkeit, Leitsalz, Katalysator, Lösungsmittel, Elektrolyt oder Ausgangsverbindung.

[0002] Schwach assoziierte Salze bilden die Grundlage vieler Elektrolyte. Sie eignen sich für die Verwendung in elektrochemischen Zellen wie Batterien, elektronischen Bauteilen wie Kondensatoren, Doppelschichtkondensatoren, Super- oder Ultrakondensatoren sowie für die organische Synthese, insbesondere die Katalyse.

[0003] Lösungsmittelfreie ionische Flüssigkeiten oder „bei Raumtemperatur geschmolzene Salze“ wurden erstmals in der US 2,446,331 offenbart. Ein Nachteil dieser ersten geschmolzenen Salze und ein schwerwiegendes Problem aller lösungsmittelfreien ionischen Flüssigkeiten, die starke Lewis-Säuren wie AlCl_3 enthalten, ist die Freisetzung toxischer Gase bei Einwirkung von Feuchtigkeit.

[0004] Beim Arbeiten in Raumtemperatur-Schmelzen dominierte bis jetzt die Verwendung von AlCl_3 und 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium(EMI)-chlorid. Wilkes und Zaworotko präsentierten 1992 neue lösungsmittelfreie ionische Flüssigkeiten, EMI BF_4 und EMI O_2CCH_3 (J. Chem. Soc. Commun., 1992, S. 965). Bei diesen ionischen Medien bestehen jedoch dieselben Probleme mit Feuchtigkeit wie bei den vorherigen Verbindungen. Da BF_4^- und CH_3CO_2^- -Anionen bei relativ niedrigen Potentialen oxidieren, sind sie für die Verwendung in elektrochemischen Zellen ungeeignet.

[0005] Die US 5,827,602 lehrt ionische Flüssigkeiten, die eine Anzahl heterocyclischer organischer Kationen sowie Imide oder Methanide als Gegenanion enthalten. Diese ionischen Flüssigkeiten zeigen gute Leiteigenschaften. Ein Nachteil dieser Salze liegt in der aufwändigen Herstellung der Ausgangsverbindungen, insbesondere in der Herstellung der Anionen.

[0006] Es besteht daher ein Bedarf, lösungsmittelfreie ionische Flüssigkeiten bereitzustellen, die im geschmolzenen Zustand einen breiten Temperaturbereich zeigen und sich gleichzeitig für elektrochemische Anwendungen eignen sowie kostengünstig in der Herstellung sind.

[0007] Ein weiteres Problem, das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt, ist die Bereitstellung von stärkeren und stabileren primären und sekundären Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und galvanischen Zellen.

[0008] Dieses Problem wird erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung neuer Salze der allgemeinen Formel [I],



worin

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 jeweils unabhängig voneinander einen C_{1-20} linearen, verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Rest oder einen C_{6-20} -aromatischen oder heteroaromatischen Rest bedeuten, worin die aliphatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Reste eine oder mehrere etherfunktionelle Gruppen enthalten können und/oder weiter substituiert, vorzugsweise durch mindestens einen Rest der Formel $-\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x$, worin $1 \leq q \leq 6$ und $0 \leq x \leq 2q+1$, weiter substituiert sein können,

R^5 , R^6 , R^7 und R^8 jeweils unabhängig voneinander einen C_{6-20} aromatischen oder heteroaromatischen Rest, der durch mindestens einen Halogenrest, vorzugsweise einen F- oder Cl-Rest, und/oder mindestens einen Rest der Formel $-\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x$, worin $1 \leq q \leq 6$ und $0 \leq x \leq 2q+1$, weiter substituiert sein kann, oder einen C_{1-8} linearen, verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest, der durch mindestens einen Halogenrest, vorzugsweise einen F- oder Cl-Rest, und/oder mindestens einen Rest der Formel $-\text{N}(\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x)_2$, $-\text{O}(\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x)$, $-\text{SO}_2(\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x)$ oder $-\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x$, worin $1 \leq q \leq 6$ und $0 \leq x \leq 2q+1$, weiter substituiert sein kann,

oder einen linearen, verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten C_{1-8} -aliphatischen oder C_{6-20} -aromatischen oder heteroaromatischen Carboxyl-, Dicarboxyl- oder Hydroxycarboxylrest, der durch mindestens einen Halogenrest, vorzugsweise einen F- oder Cl-Rest, und/oder mindestens einen Rest der Formel $-\text{N}(\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x)_2$, $-\text{O}(\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x)$, $-\text{SO}_2(\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x)$ oder $-\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x$, worin $1 \leq q \leq 6$ und $0 \leq x \leq 2q+1$, weiter substituiert sein kann, bedeuten

und worin

mindestens zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen verknüpft sein können, und/oder

mindestens zwei der Reste R^5 , R^6 , R^7 , R^8 miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen verknüpft sein können,

und $0 \leq n, m, o, p \leq 4$ und $m+n+o+p=4$

und worin die folgenden Salze nicht beansprucht sind:

Tetrabutylphosphonium-bis[salicylato(2-)]borat(III),

Tetraphenylphosphonium-tetrakis[1-naphthalenolato(1-)]-borat,

Tetrabutylphosphonium-bis[2-hydroxybenzoato(2-)]-borat,

Tetraphenylphosphonium-bis[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']-borat,

Tetraphenylphosphonium-tetrabutoxy(1-)-borat,

Tetraphenylphosphonium-tetrakis(1,1'-biphenyl-4,4'-diolato)-borat,

Tetraphenylphosphonium-bis[2,3-naphthalendiolato(2-)-O,O']-borat.

[0009] In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Salze, worin mindestens zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich und/oder miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen verknüpft sind.

[0010] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft Salze, worin mindestens zwei der Reste R^5 , R^6 , R^7 , R^8 gleich und/oder miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen verknüpft sind.

[0011] Stärker bevorzugte Salze sind diejenigen, worin mindestens einer der Reste R^5 , R^6 , R^7 und R^8 jeweils unabhängig voneinander einen Rest ausgewählt aus der Gruppe der Phenyl-, Naphthyl-, Anthracenyl-, Phenanthrenyl-, Pyridyl-, Pyracyl- oder Pyrimidylreste bedeutet, der durch mindestens einen Halogenrest, vorzugsweise einen F- oder Cl-Rest, und/oder mindestens einen Rest der Formel $-C_qF_{(2q+1-x)}H_x$, worin $1 \leq q \leq 6$ und $0 \leq x \leq 2q+1$, weiter substituiert sein kann.

[0012] Weitere stärker bevorzugte Salze sind diejenigen, worin mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 Phenyl oder C_{1-20} -Alkyl, ganz bevorzugt C_6H_{13} - oder $C_{14}H_{29}$ -Alkyl bedeutet.

[0013] In einer ganz bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Salze, worin mindestens zwei der Reste R^5 , R^6 , R^7 oder R^8 einen 2,2'-Biphenyl-diolato(2')-O,O'-, einen 1,2-Benzol-diolato(2-)-O,O'- oder einen Salicylato(2-)-Rest bedeuten.

[0014] Weiterhin sind diejenigen Salz ganz bevorzugt, worin $[B(OR^5)_n(OR^6)_m(OR^7)_o(OR^8)_p]^-$ Bis[2,2'-biphenyl-diolato(2')-O,O']-borat, Bis[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']-borat oder Bis[salicylato(2-)]-borat bedeutet.

[0015] Die Salze der vorliegenden Erfindung bieten eine Reihe von Vorteilen. Sie sind nicht hydrolyseempfindlich. Ihre Neigung, sich zu zersetzen, ist sehr gering. Ihre thermische Stabilität ist hoch und sie sind in den meisten aprotischen Standardlösungsmitteln löslich, sogar in unpolaren, niedrigviskosen Lösungsmitteln wie Toluol oder Hexan. Zudem zeigen diese Salze einen sehr großen Temperaturbereich von bis zu mehreren Hundert Grad Celsius, in dem sie in einem stabilen geschmolzenen Zustand vorliegen. Beispielsweise bildet $[P(C_6H_{13})_3C_{14}H_{29}][B(OC(O)(C_6H_4)O)_2]$ von -150 bis $+300^\circ C$ eine Flüssigkeit. Diese Salze sind daher für eine Reihe von Anwendungen, wie elektrochemische Anwendungen oder als Hydraulikflüssigkeit oder für die Katalyse organischer Reaktionen oder als inertes Lösungsmittel für hochreaktive Chemikalien, geeignet.

[0016] Sie eignen sich insbesondere als Salze für Elektrolyte. Elektrolyte, welche die genannten Salze enthalten, sind elektrochemisch stabil und temperatur- und feuchtigkeitsbeständig. Auch zeigen solche Elektrolyte ein ausgezeichnetes cyclisches Verhalten und ausgezeichnete Leistung in elektrischen Zellen.

[0017] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Salzen, worin ein Salz der allgemeinen Formel [II]



und ein Salz der allgemeinen Formel [III]



worin

A^- ein Anion, $a = 1$ bis 3, vorzugsweise $a = 1$, stärker bevorzugt ein Anion ausgewählt aus Cl, Br oder I bedeutet,
 K^+ ein Kation, $b = 1$ bis 3, vorzugsweise $b = 1$, stärker bevorzugt ein Kation ausgewählt aus H, Li, K, Na, Ag oder NR_4^{1+} bedeutet,
 und $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, n, m, o, p$, die Bedeutungen nach Anspruch 1 besitzen,
 in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und gemischt werden und das entstehende Salz isoliert und/oder gereinigt wird.

[0018] Für die Isolierung und/oder Reinigung des entstehenden Salzes können dem Fachmann wohl bekannte Standardverfahren verwendet werden.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das entstehende Salz gereinigt, indem man das Nebenprodukt K^+A^- durch Fällung, Ionenaustauschchromatographie oder durch Eindampfen wenn K^+ Wasserstoff bedeutet, abtrennt.

[0020] Für die Herstellung der Salze steht eine Reihe von geeigneten aprotischen Lösungsmitteln zur Verfügung, wie beispielsweise Ester, Ether, Carbonate, Nitrile, Sulfonsäureester, Toluol, Methylenchlorid, $CHCl_3$.

[0021] Bevorzugte geeignete Lösungsmittel sind Acetonitril, THF (Tetrahydrofuran) oder ein Gemisch aus mindestens zweien dieser Lösungsmittel.

[0022] Stärker bevorzugte geeignete Lösungsmittel sind aprotische Lösungsmittel, vorzugsweise Acetonitril oder THF (Tetrahydrofuran) oder ein Gemisch aus mindestens zwei aprotischen Lösungsmitteln, worin das entstehende Salz K^+A^- unlöslich ist.

[0023] Ein bevorzugter Temperaturbereich zum Mischen der Salze der Formeln [II] und [III] liegt bei 0 bis 100°C, stärker bevorzugt 0 bis 50°C und ganz bevorzugt 10 bis 40°C.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktion in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch durchgeführt, das direkt zur Verwendung in einer sekundären oder primären Batterie, einem Kondensator, einem Superkondensator oder einer galvanischen Zelle geeignet ist.

[0025] Bevorzugte Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische, die direkt zur Verwendung in einer sekundären oder primären Batterie, einem Kondensator oder einer galvanischen Zelle geeignet sind, sind organische Carbonate, vorzugsweise ein Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat, Methylpropylcarbonat oder ein Gemisch aus mindestens zweien dieser Lösungsmittel.

[0026] Das erfindungsgemäße Verfahren liefert nahezu reine Salze in hoher Ausbeute mit wenig Verunreinigungen. Häufig verläuft die Reaktion mit quantitativer Ausbeute und nur Spuren von Verunreinigungen. Gegebenenfalls können die Salze nach Standardverfahren aufgereinigt werden, beispielsweise durch Umkristallisieren in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch. Ein geeignetes Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch lässt sich durch Vorversuche leicht ermitteln.

[0027] Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Salze ist einfach und effizient und beinhaltet keine komplizierten oder gefährlichen Schritte.

[0028] In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung mindestens eines der erfindungsgemäßen Salze für sich oder in Kombination mit weiteren Salzen und/oder Zusatzstoffen in primären Batterien, sekundären Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und/oder galvanischen Zellen.

[0029] Die Salze eignen sich zur Herstellung von Elektrolyten, vorzugsweise Elektrolyten für primäre Batterien, sekundäre Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und/oder galvanische Zellen.

[0030] Ein derartiger Elektrolyt enthält mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung.

[0031] Die Herstellung flüssiger oder fester Elektrolyte ist dem Durchschnittsfachmann auf dem Gebiet der Elektrochemie wohl bekannt (z.B. D. Linden, Handbook of Batteries, zweite Auflage, McGraw-Hill Inc., New York 1995; J. Barthel und H.-J. Gores, Solution Chemistry: A Cutting Edge in Modern Electrochemical Technology in G. Mamantov und A.I. Popov (Verleger) Chemistry of Nonaqueous Solutions, Current Progress, VCH

Verlagsgemeinschaft, Weinheim 1994).

[0032] Elektrolyte lassen sich als Lösung oder Feststoff herstellen. Bei einem Festelektrolyt kann es sich um einen Polymerelektrolyt, der gegebenenfalls ein vernetztes Polymer und mindestens ein Leitsalz enthält, oder um einen Gelelektrolyt, der neben mindestens einem Leitsalz und gegebenenfalls einem vernetzten Polymer mindestens ein Lösungsmittel enthält, handeln.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform besitzen diese Elektrolyte eine Salzkonzentration des Elektrolyts von 0,01 – 3 mol/l, vorzugsweise 0,01 – 2 mol/l, ganz bevorzugt 0,1 – 1,5 mol/l.

[0034] Erfindungsgemäße Elektrolyte bieten ausgezeichnete elektrochemische Eigenschaften für die meisten Anwendungen in Batterien, Leitern und galvanischen Zellen. Diese Elektrolyte bieten ausgezeichnete Leitfähigkeit sowie Stabilität und Sicherheit.

[0035] In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung primäre Batterien, sekundäre Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und/oder galvanische Zellen enthaltend mindestens eines der erfindungsgemäßen Salze.

[0036] In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine Hydraulikflüssigkeit enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel [I].

[0037] Erfindungsgemäße primäre Batterien, sekundäre Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren, galvanische Zellen oder Hydraulikflüssigkeiten eignen sich für die Anwendung unter extremen Bedingungen wie hohe Temperaturen oder hohe Feuchtigkeit, ohne dass die Leistung oder Lebensdauer der Vorrichtung oder Flüssigkeit beeinflusst wird.

[0038] In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Salzes als Lösungsmittel oder als Leitsatz in einem Elektrolyt in elektrochemischen Vorrichtungen.

[0039] Vorzugsweise verwendet man die erfindungsgemäßen Salze als Katalysator, Lösungsmittel, Elektrolyt oder Ausgangsverbindung für die Herstellung organischer Verbindungen.

Beispiele

[0040] Die folgenden Beispiele dienen ausschließlich dazu, die Erfindung beispielhaft zu erläutern. Durch die Beispiele soll der allgemeine Erfindungsgedanke in keinerlei Weise eingeschränkt werden.

[0041] Nachstehend werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

BBPB	Bis[2,2'-biphenyl-diolato(2'-O,O')]-borat
BBB	Bis[1,2-benzol-diolato(2-O,O')]-borat
BSB	Bis[salicylato(2-)]-borat
C ₆	C ₆ H ₁₃
C ₁₄	C ₁₄ H ₂₉

Beispiel 1 Synthese und Charakterisierung von [(C₆)₃P(C₁₄)] [BBPB]

[0042] Sowohl Li[BBPB] (2,61 g, 6,75 mmol) als auch [(C₆)₃P(C₁₄)] [Cl] (3,51 g, 6,75 mmol) wurden jeweils vollständig in 150 ml Acetonitril gelöst, so dass klare, farblose Lösungen entstanden. Die Zugabe der Ersteren zur Letzteren ergab zunächst keine Veränderung. In den ersten einigen Minuten Rühren bildete sich ein feiner weißer Niederschlag. Nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung durch einen Sinterglastrichter (#3) filtriert, und man gewann ein klares, farbloses Filtrat. Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer ergab einen weißen Brei, der in 125 ml CH₂Cl₂ aufgenommen wurde. Diese Lösung wurde mehrfach mit Wasser (5 × 300 ml) gewaschen, bis die Lösung klar und blassgelb wurde. Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer ergab eine blassgelbe, viskose Flüssigkeit. Diese wurde im Vakuum drei Stunden auf 100°C erhitzt, um eventuell verbliebenes Lösungsmittel zu entfernen.

[0043] Die Gesamtausbeute an Produkt, das als [(C₆)₃P(C₁₄)] [BBPB] identifiziert wurde, betrug 5,30 g (90%).

Beispiel 2 Synthese und Charakterisierung von $[(C_6)_3P(C_{14})][BBB]$

[0044] Sowohl Li[BBB] (1,87 g, 7,99 mmol) als auch $[(C_6)_3P(C_{14})][Cl]$ (3,65 g, 7,03 mmol) wurden vollständig in jeweils 100 ml THF gelöst, so dass klare, farblose Lösungen entstanden. Diese wurden in einem 250-ml-Rundkolben zusammengegeben und eine Stunde rühren gelassen, wobei während dieser Zeit keine Veränderungen beobachtet wurden. Das Reaktionsgemisch wurde dann in einem Eisbad gekühlt und 20 ml kaltes Hexan wurden zugegeben, wodurch ein trüber, weißer Niederschlag entstand. Dieses Gemisch wurde durch einen Sinterglastrichter (#3) filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die entstehende gelbe Flüssigkeit wurde in 100 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und mehrfach mit Wasser gewaschen (5×300 ml). Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer ergab eine klare, leicht rosafarbene Flüssigkeit, die sich nach einigen Stunden bei Raumtemperatur in einen Feststoff zurückverwandelte. Dieser Niederschlag wurde im Vakuum eine Stunde auf $100^\circ C$ erhitzt, um eventuell verbliebenes Lösungsmittel zu entfernen.

[0045] Die Gesamtausbeute dieses Feststoffs, der als $[(C_6)_3P(C_{14})][BBB]$ identifiziert wurde, betrug 4,07 g (5,72 mmol, 81 Mol-%).

- Schmelzpunkt: $49^\circ C$; (Zersetzung oberhalb von $200^\circ C$, kein Gefrierpunkt beobachtet)
- Löslichkeit: siehe Tabelle 1
- Analyse berechnet für $C_{44}H_{76}BO_4P$ [%]: C, 74,34; H, 10,78; N, 0,00
- gefunden: C; 74,09; H, 10,98; N, 0,00
- 1H -NMR [300 MHz, $\delta(TMS \text{ in } CDCl_3)$] in $CDCl_3$ bei $25^\circ C$: $\delta = 6,59$ (s, 8 H, Anion); 2,17–0,88 (m, 68 H, Kation)
- ^{13}C -NMR [75,45 MHz, $\delta(TMS \text{ in } CDCl_3)$] in $CDCl_3$ bei $25^\circ C$: $\delta = 152,06, 118,23, 108,94$ (s, Anion); 32,31–14,30 (verschiedene s, Kation)
- ^{31}P -NMR [121,49 MHz] in $CDCl_3$ bei $25^\circ C$: $\delta = 30,3$
- ^{11}B -NMR [160,46 MHz, $\delta(BF_3 \cdot OEt_2 \text{ in } D_2O)$] in D_6 -Aceton bei $25^\circ C$: $\delta = 10,87$

Beispiel 3 Synthese und Charakterisierung von $[(C_6)_3P(C_{14})][BSB]$

[0046] Sowohl Li[BSB] (5,75 g, 19,84 mmol) als auch $[(C_6)_3P(C_{14})][Cl]$ (10,29 g, 19,81 mmol) wurden unter leichtem Erwärmen in jeweils 75 ml Acetonitril gelöst, so dass klare, farblose Lösungen entstanden. Diese wurden in einem 500-ml-Rundkolben zusammengegeben. Zunächst beobachtete man keine Veränderungen, aber nach einigen Sekunden bildete sich ein weißer Niederschlag. Die Reaktion wurde eine Stunde bei Raumtemperatur rühren gelassen, wobei während dieser Zeit keine weiteren Veränderungen beobachtet wurden. Filtrieren durch einen Sinterglastrichter (#3) ergab ein klares, farbloses Filtrat und eine kleine Menge weißes Pulver (LiCl). Entfernung des Lösungsmittels aus dem Filtrat am Rotationsverdampfer ergab einen weißen Brei. Dieser wurde in 150 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und mehrfach mit Wasser gewaschen (8×300 ml), was eine klare, schwach gelbe Flüssigkeit ergab. Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer ergab ein klares, farbloses Öl, das im Vakuum eine Stunde auf $90^\circ C$ erhitzt wurde, um eventuell verbliebenes Lösungsmittel zu entfernen.

[0047] Die Gesamtausbeute an Flüssigkeit, die als $[(C_6)_3P(C_{14})][BSB]$ identifiziert wurde, betrug 14,51 g (18,92 mmol, 96%).

- im Bereich -150 bis $300^\circ C$ keine Gefrier-/Schmelzpunkte beobachtet
- Löslichkeit: siehe Tabelle 1
- Viskosität: siehe Tabelle 2
- elektrochemische Stabilität: siehe [Abb. 1](#)
- Analyse berechnet für $C_{44}H_{76}BO_4P$ [%]: C, 72,05; H, 9,99; N, 0,00
- gefunden: C; 70,70; H, 10,16; N, 0,05
- 1H -NMR [300 MHz, $\delta(TMS \text{ in } CDCl_3)$] in D_6 -Aceton bei $25^\circ C$: $\delta = 7,98$ (m, 2 H), 7,25 (m, 2 H), 6,73 (m, 4 H) (Anion); 2,21–0,75 (m, 68 H, Kation)
- ^{13}C -NMR [75,45 MHz, $\delta(TMS \text{ in } CDCl_3)$] in $CDCl_3$ bei $25^\circ C$: $\delta = 165,41, 161,21, 135,27, 130,75, 119,42, 117,54$ (s, Anion); 33,06–14,70 (verschiedene s, Kation)
- ^{31}P -NMR [121,49 MHz] in D_6 -Aceton bei $25^\circ C$: $\delta = 33,5$
- ^{11}B -NMR [160,46 MHz, $\delta(BF_3 \cdot OEt_2 \text{ in } D_2O)$] in D_6 -Aceton bei $25^\circ C$: $\delta = 0,20$

Physikalisch-chemische Charakterisierung der Beispielsalze

Beispiel 4 Löslichkeitsbestimmung

[0048] Die Löslichkeit wurde nur qualitativ bestimmt, indem man circa 0,5 ml der ionischen Flüssigkeit mit der

gleichen Menge an organischem Lösungsmittel mischte und schüttelte. Alle Proben wurden nach einigen Stunden ein zweites Mal kontrolliert, um sicherzustellen, dass keine langsame Phasentrennung stattgefunden hatte.

Tabelle 1 Löslichkeit von $[R_4P] [X]$ ($X = \text{BBB, BSB, BBPB}$; $R_4P = (C_6)_3P(C_{14})$)

Lösungsmittel	$[R_4P] [\text{BBB}]$	$[R_4P] [\text{BSB}]$	$[R_4P] [\text{BBPB}]$
Wasser	N	N	N
Aceton	Y	Y	Y
Isopropylalkohol	Y*	Y	Y*
Diethylether	Y	Y	Y
Tetrahydrofuran	Y	Y	Y
Dichlormethan	Y	Y	Y
Chloroform	Y	Y	Y
Hexan	N**	N**	Y
Toluol	Y	Y	Y
Acetonitril	Y*	Y*	Y*

Y bedeutet löslich, N nicht löslich

* leichtes Erhitzen erforderlich

* * Gemisch wird trüb, trennt sich dann in zwei klare Schichten

Beispiel 5 Viskositätsbestimmung

[0049] Die Viskosität wurde mit einem Konus-Platte-Viskosimeter LVDV-II von Brookfield (Genauigkeit 1 %, Wiederholbarkeit 0,2) gemessen. Der Probenbecher des Viskosimeters war mit Luer- und Auslassanschlüssen ausgestattet, so dass während der gesamten Messperiode ein positiver trockener Stickstoffstrom aufrecht erhalten wurde, um die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Der Probenbecher war mit einem zirkulierenden Wasserbad ummantelt, das durch ein Umwälzbad Grant LTD 6G (Genauigkeit $\pm 0,1^\circ\text{C}$) gesteuert wurde.

Tabelle 2: Viskosität [cP] von $[R_4P][X]$ (X = BBB, BSB, BBPB; $R_4P=(C_6)_3P(C_{14})$)

Temperatur (°C)	$[R_4P]$ [BSB]	$[R_4P]$ [BBB]	$[R_4P]$ [BBPB]
5	7334	-	95020
10	4241	-	59233
15	2663	6184	33737
20	1730	3735	20660
25	1164	2439	12813
30	801,4	1593	8245
35	566,3	1087	5453
40	407,0	739,8	3675
45	300,4	538,1	2703
50	229,6	386,7	1953
55	171,4	288,3	1393
60	132,6	217,2	1022
65	106,3	168,2	759,0
70	85,1	126,3	550,7
75	68,4	100,2	333,9
80	56,4	81,0	209,2
85	47,2	65,2	173,0
90	39,9	50,2	177,8
95	34,1	40,91	

Beispiel 6 Bestimmung der elektrochemischen Stabilität von $[(C_6)_3P(C_{14})][BSB]$

[0050] Alle elektrochemischen Versuche wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat Modell 283 von EG&G PARC durchgeführt, der über einen IEEE-488-Bus an einen PC angeschlossen war und mit Research Electrochemistry Software Version 4.23, Modell 270/250 von EG&G Parc gesteuert wurde. Es wurde iR-Kompensation mit positivem Feedback verwendet, um Fehler durch Lösungswiderstand auszuschliessen. Die elektrochemische Zelle wurde aus bei Bioanalytical Systems, Inc. (BAS) erworbenen Materialien gebaut. Als nicht wässrige Referenzelektrode diente ein Silberdraht, eingetaucht in ein Glasröhrchen mit einer 0,100 mol L⁻¹ Lösung von AgNO₃ in der ionischen Flüssigkeit [bmim][NO₃], die von der Hauptmenge der Lösung durch einen Vycor-Stopfen getrennt war. Alle angegebenen Potentiale verwenden als Standard das Paar Ag(I)/Ag. Als Gegenelektrode diente eine Platinspule, die direkt in die Hauptmenge der Lösung eingetaucht war. Für die Voltammetrik bestanden die scheibenförmigen Arbeitselektroden aus Platin ($A = 2,01 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$) und Glaskohlenstoff ($A = 7,07 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$). Die Lösung befand sich in einem Gläschen mit einem Teflondeckel mit Löchern für die Elektroden und eine Stickstoffleitung.

Patentansprüche

1. Salze der allgemeinen Formel [I],



worin

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 jeweils unabhängig voneinander einen C_{1-20} linearen, verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Rest

oder einen C_{6-20} -aromatischen oder heteroaromatischen Rest bedeuten, worin die aliphatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Reste eine oder mehrere etherfunktionelle Gruppen enthalten können und/oder weiter substituiert, vorzugsweise durch mindestens einen Rest der Formel $-\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x$, worin $1 \leq q \leq 6$ und $0 \leq x \leq 2q+1$, weiter substituiert sein können,

R^5 , R^6 , R^7 und R^8 jeweils unabhängig voneinander einen C_{6-20} aromatischen oder heteroaromatischen Rest, der durch mindestens einen Halogenrest, vorzugsweise einen F- oder Cl-Rest, und/oder mindestens einen Rest der Formel $-\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x$, worin $1 \leq q \leq 6$ und $0 \leq x \leq 2q+1$, weiter substituiert sein kann,

oder einen C_{1-8} , linearen, verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest, der durch mindestens einen Halogenrest, vorzugsweise einen F- oder Cl-Rest, und/oder mindestens einen Rest der Formel $-\text{N}(\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x)_2$, $-\text{O}(\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x)$, $-\text{SO}_2(\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x)$ oder $-\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x$, worin $1 \leq q \leq 6$ und $0 \leq x \leq 2q+1$, weiter substituiert sein kann,

oder einen linearen, verzweigten oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten C_{1-8} -aliphatischen oder C_{6-20} -aromatischen oder heteroaromatischen Carboxyl-, Dicarboxyl- oder Hydroxycarboxylrest, der durch mindestens einen Halogenrest, vorzugsweise einen F- oder Cl-Rest, und/oder mindestens einen Rest der Formel $-\text{N}(\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x)_2$, $-\text{O}(\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x)$, $-\text{SO}_2(\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x)$ oder $-\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x$, worin $1 \leq q \leq 6$ und $0 \leq x \leq 2q+1$, weiter substituiert sein kann, bedeuten

und worin

mindestens zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen verknüpft sein können, und/oder

mindestens zwei der Reste R^5 , R^6 , R^7 , R^8 miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen verknüpft sein können,

und $0 \leq n, m, o, p \leq 4$ und $m+n+o+p=4$

und worin die folgenden Salze nicht beansprucht sind:

Tetrabutylphosphonium-bis[salicylato(2-)]borat(III),

Tetraphenylphosphonium-tetrakis[1-naphthalenolato(1-)]-borat,

Tetrabutylphosphonium-bis[2-hydroxybenzoato(2-)]-borat,

Tetraphenylphosphonium-bis[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']-borat,

Tetraphenylphosphonium-tetrabutoxy(1-)-borat,

Tetraphenylphosphonium-tetrakis(1,1'-biphenyl-4,4'-diolato)-borat,

Tetraphenylphosphonium-bis[2,3-naphthalendiolato(2-)-O,O']-borat.

2. Salze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei der Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich und/oder miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen verknüpft sind.

3. Salze nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei der Reste R^5 , R^6 , R^7 , R^8 gleich und/oder miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen verknüpft sind.

4. Salze nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Reste R^5 , R^6 , R^7 und R^8 jeweils unabhängig voneinander einen Rest ausgewählt aus der Gruppe der Phenyl-, Naphthyl-, Anthracenyl-, Phenanthrenyl-, Pyridyl-, Pyracyl- oder Pyrimidylreste bedeutet, der durch mindestens einen Halogenrest, vorzugsweise einen F- oder Cl-Rest, und/oder mindestens einen Rest der Formel $-\text{C}_q\text{F}_{(2q+1-x)}\text{H}_x$, worin $1 < q < 6$ und $0 < x < 2q+1$, weiter substituiert sein kann.

5. Salz nach den Ansprüchen 1 bis 4, worin mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 Phenyl oder C_{1-20} -Alkyl, vorzugsweise C_6H_{13} - oder $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ -Alkyl bedeutet.

6. Salz nach den Ansprüchen 1 bis 5, worin mindestens zwei der Reste R^5 , R^6 , R^7 oder R^8 einen 2,2'-Biphenyl-diolato(2')-O,O'-, einen 1,2-Benzoldiolato(2-)-O,O'- oder einen Salicylato(2-)-Rest bedeuten.

7. Salz nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 6, worin $[\text{B}(\text{OR}^5)_n(\text{OR}^6)_m(\text{OR}^7)_o(\text{OR}^8)_p]\text{-Bis}[2,2'\text{-biphenyl-diolato}(2')\text{-O,O'}]\text{-borat}$, $\text{Bis}[1,2\text{-benzoldiolato}(2\text{-})\text{-O,O'}]\text{-borat}$ oder $\text{Bis}[\text{salicylato}(2\text{-})]\text{-borat}$ bedeutet.

8. Verfahren zur Herstellung von Salzen, worin ein Salz der allgemeinen Formel [II]



und ein Salz der allgemeinen Formel [III]



worin

A^- ein Anion, $a = 1$ bis 3, vorzugsweise $a = 1$, stärker bevorzugt ein Anion ausgewählt aus Cl, Br oder I bedeutet,

K^+ ein Kation, $b = 1$ bis 3, vorzugsweise $b = 1$, stärker bevorzugt ein Kation ausgewählt aus H, Li, K, Na, Ag oder NR_4^+ bedeutet, und $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, n, m, o, p$, die Bedeutungen nach Anspruch 1 besitzen, in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und gemischt werden und das entstehende Salz isoliert und/oder gereinigt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, worin das entstehende Salz gereinigt wird, indem man das Nebenprodukt K^+A^- durch Fällung, Ionenaustauschchromatographie oder durch Eindampfen wenn K^+ Wasserstoff bedeutet, abtrennt.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, worin das geeignete Lösungsmittel Acetonitril oder THF (Tetrahydrofuran) oder ein Gemisch aus mindestens zweien dieser Lösungsmittel ist.

11. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, worin das geeignete Lösungsmittel ein aprotisches Lösungsmittel, vorzugsweise Acetonitril oder THF (Tetrahydrofuran) oder ein Gemisch aus mindestens zwei aprotischen Lösungsmitteln ist, worin das entstehende Salz K^+A^- unlöslich ist.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 11, worin das Mischen der Salze der Formeln [II] und [III] bei einer Temperatur von 0 bis 100°C, vorzugsweise 0 bis 50°C, stärker bevorzugt 10 bis 40°C stattfindet.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 12, worin die Reaktion in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch durchgeführt wird, das direkt zur Verwendung in einer sekundären oder primären Batterie, einem Kondensator, einem Superkondensator oder einer galvanischen Zelle geeignet ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, worin das Lösungsmittel ein organisches Carbonat, vorzugsweise ein Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat, Methylpropylcarbonat oder ein Gemisch aus mindestens zweien dieser Lösungsmittel ist.

15. Verwendung mindestens eines der Salze nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 7 für sich oder in Kombination mit weiteren Salzen und/oder Zusatzstoffen in primären Batterien, sekundären Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und/oder galvanischen Zellen.

16. Elektrolyt, vorzugsweise für primäre Batterien, sekundäre Batterien, Kondensatoren, Superkondensatoren und/oder galvanische Zellen, enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel [I] nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 7.

17. Elektrolyt nach Anspruch 16, worin die Salzkonzentration des Elektrolyts 0,01 – 3 mol/l, vorzugsweise 0,01 – 2 mol/l, ganz bevorzugt 0,1 – 1,5 mol/l beträgt.

18. Primäre Batterie enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel [I] nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 7.

19. Sekundäre Batterie enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel [I] nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 7.

20. Kondensator enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel [I] nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 7.

21. Superkondensator enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel [I] nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 7.

22. Galvanische Zelle enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel [I] nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 6.

23. Hydraulikflüssigkeit enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel [I] nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 6.

24. Verwendung eines Salzes nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 7 als ionische Flüssigkeit oder als Leitsatz in einem Elektrolyten in elektrochemischen Vorrichtungen.

25. Verwendung eines Salzes nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 7 als Katalysator, Lösungsmittel, Elektrolyt oder Ausgangsverbindung für die Herstellung organischer Verbindungen.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

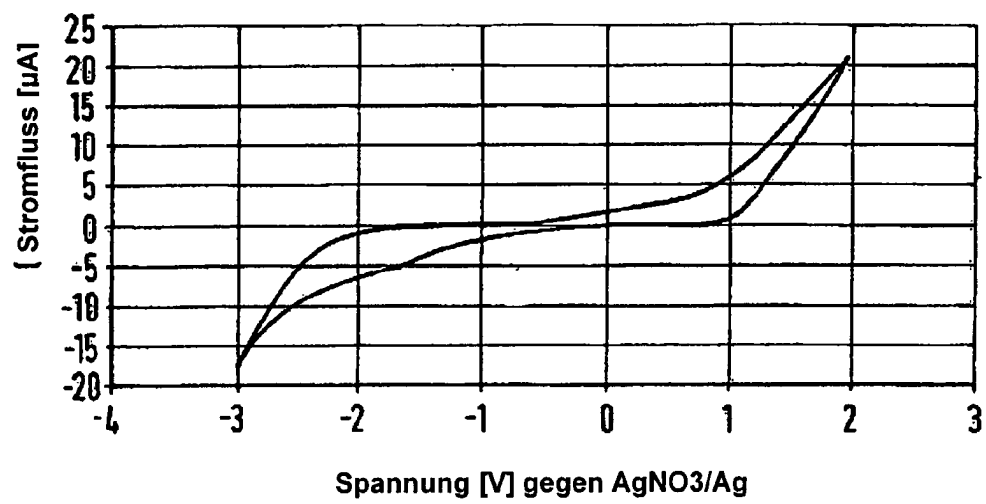


Fig.1