



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C07C 211/65 (2006.01)
C07C 209/84 (2006.01)
H01G 9/035 (2006.01)
H01G 9/038 (2006.01)
H01M 6/16 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2003126167/04**, **22.01.2002**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.01.2002

(30) Конвенционный приоритет:
14.02.2001 DE 10107118.3

(43) Дата публикации заявки: **10.03.2005**

(45) Опубликовано: **20.06.2006 Бюл. № 17**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 0046180 A**, **10.08.2000**. Гонтарь **А.Ф.** и др. Генерирование и некоторые реакции бис(трифторметил)азаниона. Известия Академии Наук СССР, Серия Химическая, 1975, №10, с.2279-2282.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **15.09.2003**

(86) Заявка РСТ:
EP 02/00582 (22.01.2002)

(87) Публикация РСТ:
WO 02/064542 (22.08.2002)

Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10, кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов. И.А.Веселицкой, рег. № 11

(72) Автор(ы):

**ХАЙДЕР Удо (DE),
ШМИДТ Михаэль (DE),
САРТОРИ Петер (DE),
ИГНАТЬЕВ Николай (DE),
КУЧЕРИНА Андрий (DE),
ЗИНОВЬЕВА Людмила (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

МЕРК ПАТЕНТ ГМБХ (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИС(ТРИФТОРМЕТИЛ)ИМИДО-СОЛЕЙ

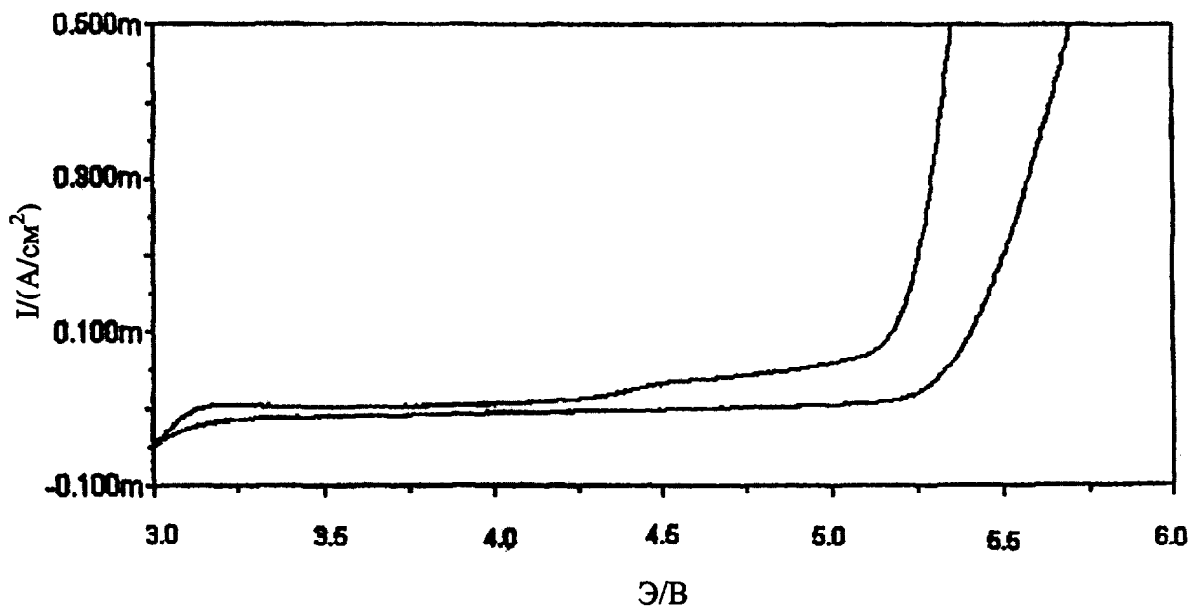
(57) Реферат:

Изобретение относится к новым способам получения бис(трифторметил)имида солей общей формулы (I) $[M^{a+}][N(CF_3)_2]_a$, где при $a=1$ M^{a+} является катионом меди или серебра или при $a=1$ M^{a+} обозначает катион общей формулы (III) $[(R_b^1 R_c^2 R_d^3 R_e^4 A_x)_y Kt]^+$, где $Kt=N, P, As, Sb, S, Se$; $A=N, P, P(O), O, S, S(O), SO_2, As, As(O), Sb, Sb(O)$; R^1, R^2, R^3 и R^4 , одинаковые или различные, обозначают H, галоген, незамещенный алкил $C_n H_{2n+1}$, незамещенный C_{1-18} -алкенил с одной или несколькими двойными связями, незамещенный C_{1-18} -алкинил с одной или несколькими тройными связями, незамещенный

циклоалкил $C_m H_{2m-1}$, незамещенный фенил, $n=1-18$, $m=3-7$, $x=0$ или 1 , $y=1-4$, $y=1$ для $x=0$, причем, b, c, d, e обозначают, в каждом случае, 0 или 1 и $b+c+d+e \neq 0$, A может включаться в различные положения R^1, R^2, R^3 и/или R^4 ; группы, связанные с Kt , могут быть одинаковыми или различными; или при $a=2$ M^{a+} является катионом ртути, меди, цинка или кадмия, в котором, по крайней мере, один трифторметансульфонат общей формулы (II) $(M^{a+})[(OSO_2 CF_3)]_a$, где M^{a+} имеет определенные выше значения, в растворе органического растворителя вводят в реакцию с бис(трифторметил)имида-рубидием и таким образом полученная бис(трифторметил)имида-соль общей формулы (I) может быть очищена и/или

выделена обычными методами. Изобретение также относится к новым соединениям формулы (I), где M^{a+} обозначает Cd^{2+} , Zn^{2+} или Cu^{+} ; к

электролитам, содержащим, по крайней мере, одно соединение формулы (I), и к электрохимическим элементам, содержащим указанный электролит. 4 н. и 7 з.п. ф-лы, 3 ил.



ФИГ. 1

RU 2278109 C2

RU 2278109 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C07C 211/65 (2006.01)*C07C 209/84* (2006.01)*H01G 9/035* (2006.01)*H01G 9/038* (2006.01)*H01M 6/16* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2003126167/04, 22.01.2002**(24) Effective date for property rights: **22.01.2002**(30) Priority:
14.02.2001 DE 10107118.3(43) Application published: **10.03.2005**(45) Date of publication: **20.06.2006 Bull. 17**(85) Commencement of national phase: **15.09.2003**(86) PCT application:
EP 02/00582 (22.01.2002)(87) PCT publication:
WO 02/064542 (22.08.2002)Mail address:
**101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10,
kv.15, "EVROMARKPAT", pat.pov.
I.A.Veselitskoj, reg. № 11**

(72) Inventor(s):

**KhAJDER Udo (DE),
ShMIDT Mikhaehl' (DE),
SARTORI Peter (DE),
IGNAT'EV Nikolaj (DE),
KUCHERINA Andrij (DE),
ZINOV'EVA Ljudmila (DE)**

(73) Proprietor(s):

MERK PATENT GMBKh (DE)**(54) METHOD FOR PREPARING BIS-(TRIFLUOROMETHYL)-IMIDO-SALTS**

(57) Abstract:

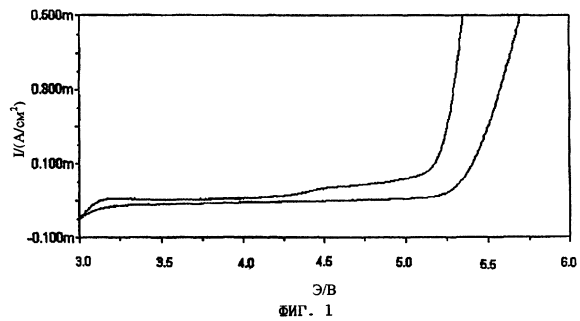
FIELD: chemistry of organometallic compounds, chemical technology.

SUBSTANCE: invention relates to new methods for preparing bis-(trifluoromethyl)-imido-salts of the general formula (I): $[M^{a+}[(N(CF_3)_2]_a]$ wherein if $a = 1$ then M^{a+} represents copper or silver cation; or if $a = 1$ then M^{a+} means cation of the general formula (III): $[(R^1_b R^2_c R^3_d R^4_e]A_x]Kt]^+$ wherein Kt means N, P, As, Sb, S, Se; A means N, P, P(O), O, S, -S(O), As, -As(O), Sb, -Sb(O); R^1, R^2, R^3 and R^4 are similar or different and mean hydrogen atom (H), halogen atom, unsubstituted alkyl of the formula C_nH_{2n+1} , unsubstituted (C_1-C_{18}) -alkenyl with one or some double bonds, unsubstituted (C_1-C_{18}) -alkynyl with one or some triple bonds, unsubstituted cycloalkyl of the formula C_mH_{2m-1} , unsubstituted phenyl wherein $n = 1-18$; $m = 3-7$; $x = 0$ or 1 ; $y = 1-4$, $y = 1$ for $x = 0$ wherein in each case b, c, d and e mean 0 or 1, and $b + c + d +$

$e \neq 0$; A can be incorporated into different positions of R^1, R^2, R^3 and/or R^4 ; groups bound with Kt can be similar or different; or at $a = 2$ the index M^{a+} represents mercury, copper, zinc or cadmium cation wherein there is at least one group of trifluoromethanesulfonate of the general formula (II): $(M^{a+})[(OSO_2CF_3)]_a$ wherein M^{a+} has the abovementioned values. Method involves interaction of above proposed compounds with bis-(trifluoromethyl)-imido-rubidium in organic solvent medium and the prepared by such method bis-(trifluoromethyl)-imido-salt of the general formula (I) can be purified and/or isolated by the conventional methods. Also, invention relates to new compounds of the formula (I) wherein M^{a+} means Cd^{2+}, Zn^{2+} or Cu^+ , to electrolytes comprising at least one compound of the formula (I) and to electrochemical elements comprising the indicated electrolyte.

EFFECT: improved preparing method.

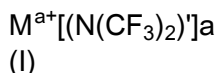
11 cl, 3 dwg, 6 ex



RU 2278109 C2

RU 2278109 C2

Данное изобретение касается нового способа получения бис(трифторметил)имидо-солей общей формулы (I):



5 В общем химия бис(трифторметил)имидо-анионов основана на химическом преобразовании перфтор(2-азапропена), $CF_3N=CF_2$, как исходного вещества (H.G.Ang и Y.C. Syn, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 16 (1974), стр. 1-64; A. Haas, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8 издание, Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New York (1991), часть 9, стр. 125-153; A. Haas, *Gmelin Handbook*
10 *of Inorganic Chemistry*, 8 издание. Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New York (1991), Доп. т. 6, стр. 196-214). Это соединение можно получать с выходом 78% путем фторирования фтористым натрием $CCl_3N=CCl_2$ в сульфолане при 105°C (E.Klauke, H.Holtschmidt, K.Findeisen, *Farbenfabriken Bayer AG, DE-A1-2101107* (1971/1972) или фотолизом $CF_3N-(CF_2CFCl_2)Cl$ (G.Sawar, R.L.Kirchmeier и J.M. Shreeve, *Inorg. Chem.*
15 *28* (1989, стр. 2187-2189) в газообразном состоянии при комнатной температуре (точка кипения - 33°C), причем для получения упомянутого соединения необходима специальная техническая аппаратура.

Впервые очень реакционно-способная ди[бис(трифторметил)имидо]ртутная соль, $Hg[N(CF_3)_2]_2$ была синтезирована Юнгом и сотрудниками (J.A.Young, S.N.Tsoukalas и R.D.Dresdner, *J.Am.Chem. Soc.* 80 (1958), стр. 3604-3606). Это соединение является
20 хорошим реагентом для внедрения $N(CF_3)_2$ -группы в органические молекулы (H.G.Ang and Y.C.Syn, смотри выше; A.Haas, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8 издание, Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New York (1981), часть 9, стр. 45-46), однако, это очень нестабильное соединение, так как крайне чувствительно к влажности. Синтез
25 $Hg[N(CF_3)_2]$ тяжел, требует много времени и использования специальной технической аппаратуры, а также дорогостоящих исходных веществ.

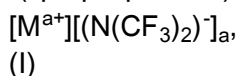
Цезий бис(трифторметил)имид, $[Cs]^+[(N(CF_3)_2)]^-$, является дальнейшим выбором для синтеза бис(трифторметил)амино-соединений. Эту соль получают простым введением
30 перфтор(2-азапропена) в раствор фторида цезия в сухом ацетонитриле (A.F.Gontar, E.G.Bykovskaja и I.L.Knunyants, *IZV. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim, Nauk* (1975), стр. 2279-2282).

Недостатком этого метода является образование димерных продуктов при реакции
35 исходного перфтор(2-азапропена) с уже образованной цезиевой солью. Эта побочная реакция является неизбежной и приводит к образованию сложной смеси продуктов реакции.

Тем не менее, $N(CF_3)_2$ -анион вполне доступен при реакции некоторых металлических солей фтористоводородной кислоты с N,N-бис(трифторметил)-перфторалкансульфонамидами или -ациламидами ["Получение $N(CF_3)_2$ -аниона и его
40 применение", EP 99 101 982]. Посредством этого способа можно получать соли Na, K, Rb, Cs, Ag, Cu (II) и Hg (II) с $N(CF_3)_2$ -анионом. Тем не менее, аналогичная реакция N,N-бис(трифторметил)-перфторалкансульфонамидов или -ациламидов с другими
45 металлическими солями фтористоводородной кислоты (например, ZnF_2 и CdF_2) протекает очень медленно, что обусловлено плохой растворимостью этих фторидов в органических растворителях.

Поэтому целью данного изобретения было предоставить улучшенный способ получения бис(трифторметил)имидо-солей.

Эта задача, согласно изобретению, решается посредством способа получения бис(трифторметил)имидо-солей общей формулы (I),



где

M^{a+} является одновалентным или двухвалентным катионом и $a=1$ или 2, который характеризуется тем, что, по крайней мере, один трифторметансульфонат общей формулы

(II),



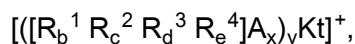
(II)

где M^{a+} является одновалентным или двухвалентным катионом и $a=1$ или 2, в растворе вводят в реакцию с бис(трифторметил)имидо-рубидием и полученная в этом случае бис(трифторметил)имидо-соль общей формулы (I) может быть очищена и/или выделена обычными методами.

Предпочтительный способ, согласно изобретению, в котором M^{a+} является катионом натрия, калия, цезия, меди или серебра и $a=1$.

Особенно предпочтительный способ, согласно изобретению, в котором M^{a+} является катионом ртути, меди, цинка или кадмия и $a=2$.

Также особенно предпочтительным, согласно изобретению, является способ, в котором $a=1$ и M^{a+} обозначает катион общей формулы (III),



(III)

где

Kt=N, P, As, Sb, S, Se,

A=N, P, P(O), O, S, S(O), SO₂, As, As(O), Sb, Sb(O),

R^1, R^2, R^3 и R^4 , одинаковые или различные,

H, галоген, замещенный и/или незамещенный алкил C_nH_{2n+1} , замещенный и/или незамещенный C_{1-18} -алкенил с одной или несколькими двойными связями, замещенный и/или незамещенный C_{1-18} -алкинил с одной или несколькими тройными связями, замещенный и/или незамещенный циклоалкил C_mH_{2m-1} , моно- или многозамещенный и/или незамещенный фенил, замещенный и/или незамещенный гетероарил;

с

 $n=1-18$, $m=3-7$, $x=0$ или 1,

$y=1-4$, $y=1$ для $x=0$,

причем,

 b, c, d, e обозначают, в каждом случае, 0 или 1 и $b+c+d+e \neq 0$,A может включаться в различные положения R^1, R^2, R^3 и/или R^4 ,

Kt может включаться в циклическое или гетероциклическое кольцо,

группы, связанные с Kt, могут быть одинаковыми или различными.

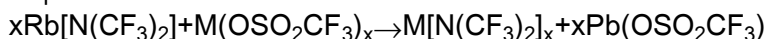
Способом, согласно изобретению, также могут быть получены новые труднодоступные бис(трифторметил)имидо-соли, как, например, кадмия, цинка или меди (I)-N(CF₃)₂-соли. Поэтому представленные новые соли являются дальнейшим предметом данного изобретения.

Полученные, согласно изобретению, соли могут использоваться сами или в смесях с другими солями для увеличения электропроводности электролитов или в качестве добавки. Электролиты содержат наряду с солью или смесями солей также растворитель или смеси растворителей.

Эти электролиты используются в электрохимических элементах (как, например, первичные и вторичные батареи). Они предпочтительно используются в конденсаторах и суперконденсаторах.

Исходные вещества - бис(трифторметил)имидо-рубидий и трифторметансульфонатные соли хорошо растворимы в ряду органических растворителей. Кроме того, металлтрифлаты являются коммерчески доступными в ряде фирм.

Реакция обмена между $Rb[N(\text{CF}_3)_2]$ и металлтрифлатом быстро протекает при комнатной или более низкой температуре, например, в соответствии со следующей общей схемой реакции:



В способе, согласно изобретению, реакция обмена, приводящая к образованию бис(трифторметил)имида-соли общей формулы (I), осуществляется преимущественно при температуре от -60 до +60°C, особенно предпочтительно при температуре от -50 до +50°C, наиболее предпочтительно при температуре от -45 до +30°C.

5 Предпочтительными растворителями для проведения реакции обмена, приводящей к образованию бис(трифторметил)имида-соли общей формулы (I), являются органические растворители, особенно предпочтительны полярные органические растворители.

Наиболее предпочтительными растворителями для проведения реакции обмена, приводящей к бис(трифторметил)имида-соли общей формулы (I), являются такие
10 растворители, как ацетонитрил, бензонитрил, диметоксиэтан и/или пропионитрил или смесь ацетонитрила, бензонитрила, диметоксиэтана и/или пропионитрила.

Предпочтительно, согласно изобретенному способу, содержание воды должно быть <0,1 мас. %, предпочтительно $\leq 0,01$ мас. % воды, особенно предпочтительно $\leq 0,005$ мас.% воды. Предпочтительно, согласно изобретенному способу, соли
15 трифторметансульфоната общей формулы (II) или бис(трифторметил)имида-рубидий применяются в молярном избытке ≤ 3 % или, особенно предпочтительно, в эквимольных количествах.

Образующийся, согласно изобретенному способу, трифлат рубидия имеет ограниченную растворимость в органических растворителях и может быть отделен при низких
20 температурах от реакционной смеси в виде осадка.

Поэтому предпочтительно, согласно изобретенному способу, проводить очистку бис(трифторметил)имида-соли общей формулы (I) фильтрацией при температуре от -90 до +30°C, особенно предпочтительно при температуре от -70 до +20°C и после удаления растворителя.

25 Возможность дальнейшей очистки бис(трифторметил)имида-соли общей формулы (I) возможна экстракцией дихлорметаном и/или гексаном и/или диэтиловым эфиром. Экстракция дихлорметаном является предпочтительным вариантом выполнения данного изобретения. В дальнейшем изобретение разъясняется с помощью примеров. Эти примеры служат лишь для объяснения изобретения и не ограничивают общую идею изобретения.

30 Примеры

Пример 1:

Синтез бис(трифторметил)имида-серебряной соли

Раствор соли $Rb[N(CF_3)_2]$, полученной из 0,083 г (0,79 ммоль) фтористого рубидия и 0,227 г (0,79 ммоль) $CF_3SO_2N(CF_3)_2$ в 3,2 мл сухого ацетонитрила, прибавляли при
35 перемешивании к охлажденному до -20°C раствору 0,205 г (0,79 ммоль) $AgOSO_2CF_3$ в 1,8 мл сухого ацетонитрила. Смесь перемешивали в течение часа при температуре -20°C. При этом образовался белый осадок. Растворитель ацетонитрил отсосали при -20°C и прибавили к осадку 4 мл сухого дихлорметана. После 10-минутного перемешивания при -
40 20°C раствор и осадок разделили, и растворитель отсосали при -20°C. Получили 0,149 г $Ag[N(CF_3)_2] \cdot CH_3CN$ в виде белого кристаллического вещества, что подтверждено анализом. Выход составил 62,3%. Анализ (амперометрическое титрование):

Выход: 35,76 % (Ag^+);

Теоретическое значение для $Ag[N(CF_3)_2] \cdot CH_3CN$: 35,85% (Ag^+);

45 ^{19}F ЯМР спектр (растворитель CD_2Cl_2 , вещество сравнения CCl_3F),
м.д.: -44,56 с (CF_3)

1H ЯМР спектр (растворитель CD_2Cl_2 , вещество сравнения ТМС),
м.д.: 2,08 с (CH_3CN)

50 ^{109}Ag ЯМР спектр (растворитель CD_2Cl_2 , точка сравнения: химический сдвиг для
1 М $AgNO_3$ в D_2O приравнен 0),
м.д.: 316,23 с, Ag

Пример 2:

Синтез бис(трифторметил)имида-медной (I) соли.

Раствор соли $\text{Rb}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]$, полученной из 0,080 г (0,766 ммоль) фтористого рубидия и 0,218 г (0,766 ммоль) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ в 3,2 мл сухого ацетонитрила, прибавляли при комнатной температуре к раствору 0,194 г (0,766 ммоль) $\text{CuOSO}_2\text{CF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ в 1,8 мл сухого ацетонитрила при перемешивании. Реакционную смесь перемешивали в течение
 5 одного часа. При этом образовался белый осадок. Растворитель ацетонитрил отсосали при комнатной температуре, и прибавили к осадку 4 мл сухого дихлорметана. После перемешивания в течение 10 минут при комнатной температуре раствор и осадок разделили, и растворитель отсосали при комнатной температуре. Получили 0,150 г $\text{Cu}[\text{N}(\text{CF}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ в виде белого кристаллического вещества, что подтверждено анализом.
 10 Выход составил 76,5 %.

^{19}F ЯМР спектр (растворитель CD_2Cl_2 , вещество сравнения CCl_3F),
 м.д.: - 44,79 с (CF_3)

^1H ЯМР спектр (растворитель CD_2Cl_2 , вещество сравнения ТМС),
 м.д.: 2,03 с (CH_3CN)

15 Пример 3:

Синтез бис(трифторметил)имидо-цинковой соли

Раствор соли $\text{Rb}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]$, полученной из 0,080 г (0,766 ммоль) фтористого рубидия и 0,218 г (0,766 ммоль) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ в 3,2 мл сухого пропионитрила, прибавляли при -
 20 45 °С к раствору 0,155 г (0,383 ммоль) $\text{Zn}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ в 1,8 мл сухого пропионитрила при перемешивании. Реакционную смесь перемешивали в течение одного часа при - 45°С. При этом образовался белый осадок. Смесь затем охладили до - 78°С и оставили на 2 часа при этой температуре без перемешивания. Растворитель отсосали, прибавили незначительное количество CD_3CN (приблизительно 30%) и смесь охарактеризовали ^{19}F
 25 ЯМР спектроскопией при температуре - 45°С.

Сигнал при - 44,83 м.д. отнесли к соли $\text{Zn}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2$, скоординированной с растворителем.

Соль изолировали, отсосавши при - 30°С растворитель. Оставшийся белый осадок, после растворения в сухом CD_2Cl_2 , проанализировали ЯМР-спектроскопией. Спектр ЯМР
 30 показал присутствие пропионитрила в кристаллической структуре соли $\text{Zn}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$. Этот аналитический образец соли показал лишь незначительную стабильность при комнатной температуре.

^{19}F ЯМР спектр при - 40°С (растворитель CD_2Cl_2 , вещество сравнения CCl_3F),
 м.д.: - 45,97 с (CF_3 положение сигнала зависит от концентрации)

35 ^1H ЯМР спектр при - 40°С (растворитель CD_2Cl_2 , вещество сравнения ТМС),
 м.д.: 1,08 т (CH_3); 2,25 к (CH_2), $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$

Пример 4:

Синтез бис(трифторметил)имидо-кадмиевой соли

Раствор соли $\text{Rb}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]$, полученной из 0,080 г (0,766 ммоль) фтористого рубидия и 0,218 г (0,766 ммоль) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$ в 3,2 мл сухого пропионитрила, прибавляли при
 40 температуре - 45°С и перемешивании к раствору 0,188 г (0,383 ммоль) $\text{Cd}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ в 1,8 мл сухого пропионитрила. Реакционную смесь перемешивали в течение одного часа при - 45°С. При этом образовался белый осадок. Затем смесь охладили до - 78°С и оставили на 2 часа при этой температуре без перемешивания.
 45 Растворитель отсосали, прибавили незначительное количество CD_3CN (приблизительно 30%) и смесь охарактеризовали ^{19}F ЯМР спектроскопией при температуре - 40°С.

Сигнал при - 42,53 м.д. отнесли к соли $\text{Cd}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2$; скоординированной с растворителем. При комнатной температуре сигнал $\text{N}(\text{CF}_3)_2$ -группы в спектре

50 ^{19}F ЯМР сдвигается на - 45,39 м.д.

Аналитический образец соли $\text{Cd}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2 \cdot n\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ показал лишь незначительную стабильность при комнатной температуре.

Пример 5:

Электрохимическая стабильность $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{N}(\text{CF}_3)_2]$

В измерительной ячейке, снабженной платиновым электродом, литиевым
противоэлектродом и литиевым электродом сравнения, последовательно снимались
несколько цикловольтамперометрических кривых. При этом, потенциал сначала повышали
5 со скоростью 20 мВ/с, исходя из равновесного потенциала, на 6 В по сравнению с Li/Li^+ и,
в дальнейшем, при обратном ходе возвращали к равновесному потенциалу. В качестве
электролита использовали раствор $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{N}(\text{CF}_3)_2]$ в пропиленкарбонате.

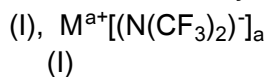
На фиг. 1 показана характерная кривая с потенциалом окисления E_{ox} больше 5 В по
сравнению с Li/Li^+ .

10 Пример 6:

Ионная проводимость электролитов на основе $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{N}(\text{CF}_3)_2]$. С помощью 4-
полюсного Кnick-кондуктометра измерялась проводимость $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{N}(\text{CF}_3)_2]$ в
ацетонитриле в зависимости от температуры и концентрации солей в электролите.
Параллельно проводили измерения для $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{BF}_4]$ в ацетонитриле. Эта система
15 представляет нынешнее состояние техники в отношении системы «суперконденсатор»-
электролит и служит, таким образом, эталонной. Фиг.2 и 3 показывают полученные
результаты. Они доказывают, что новая система на основе $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{N}(\text{CF}_3)_2]$ проявляет
отчетливо улучшенную проводимость.

20 Формула изобретения

1. Способ получения бис(трифторметил)имидо-солей общей формулы



25 где при $a=1$ M^{a+} является катионом меди или серебра или при $a=1$ M^{a+} обозначает
катион общей формулы (III), $[(\text{Rb}^1 \text{R}_c^2 \text{R}_d^3 \text{R}_e^4)_x \text{Kt}]^+$

(III)

где $\text{Kt}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{S}, \text{Se},$

$\text{A}=\text{N}, \text{P}, \text{P}(\text{O}), \text{O}, \text{S}, \text{S}(\text{O}), \text{SO}_2, \text{As}, \text{As}(\text{O}), \text{Sb}, \text{Sb}(\text{O}),$

30 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ и R^4 , одинаковые или различные, обозначают H, галоген, незамещенный
алкил $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, незамещенный C_{1-18} -алкенил с одной или несколькими двойными связями,
незамещенный C_{1-18} -алкинил с одной или несколькими тройными связями, незамещенный
циклоалкил $\text{C}_m\text{H}_{2m-1}$, незамещенный фенил, с

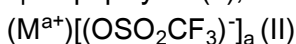
$n=1-18,$

35 $m=3-7,$

$x=0$ или 1,

$y=1-4, y=1$ для $x=0,$

причем b, c, d, e обозначают, в каждом случае, 0 или 1 и $b+c+d+e \neq 0$, A может
включаться в различные положения $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ и/или R^4 , группы, связанные с Kt, могут
40 быть одинаковыми или различными, или при $a=2$ M^{a+} является катионом ртути, меди,
цинка или кадмия, отличающийся тем, что, по крайней мере, один трифторметансульфонат
общей формулы (II),



45 где M^{a+} имеет определенные выше значения, в растворе органического растворителя
вводят в реакцию с бис(трифторметил)имидо-рубидием и таким образом полученная
бис(трифторметил)имидо-соль общей формулы (I) может быть очищена и/или выделена
обычными методами.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что реакцию обмена, приводящую к образованию
50 бис(трифторметил)имидо-соли общей формулы (I), осуществляют при температуре от -60
до +60°C, предпочтительно при температуре от -50 до +50°C, особенно предпочтительно
при температуре от -45 до +30°C.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что реакцию обмена, приводящую к
образованию бис(трифторметил)имидо-соли общей формулы (I), осуществляют в полярном

органическом растворителе.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что в качестве растворителя используют ацетонитрил, бензонитрил, диметоксиэтан и/или пропионитрил или смесь ацетонитрила, бензонитрила, диметоксиэтана и/или пропионитрила.

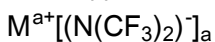
5 5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что содержание воды в растворителе <0,1 мас.%, предпочтительно <0,01 мас.%, особенно предпочтительно <0,005 мас.%.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что соль трифторметансульфоната общей формулы (II) или бис(трифторметил)имидо-рубидий применяют в молярном избытке <3% или в эквимольных количествах.

10 7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что очистку бис(трифторметил)имидо-соли общей формулы (I) проводят фильтрацией, предпочтительно фильтрацией при температуре от -90 до +30°C, особенно предпочтительно при температуре от -70 до +20°C и после удаления растворителя.

15 8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что очистку бис(трифторметил)имидо-соли общей формулы (I) проводят экстракцией с дихлорметаном и/или гексаном, и/или диэтиловым эфиром.

9. Соединения общей формулы (I),



(I)

20 где при $a=2$ M^{a+} обозначает Cd^{2+} или Zn^{2+} или при $a=1$ M^{a+} обозначает Cu^+ .

10. Электролит, содержащий, по крайней мере, одну соль общей формулы (I), полученную по п.1.

25 11. Электрохимические элементы, в частности конденсаторы и суперконденсаторы, содержащие электролиты по п.10.

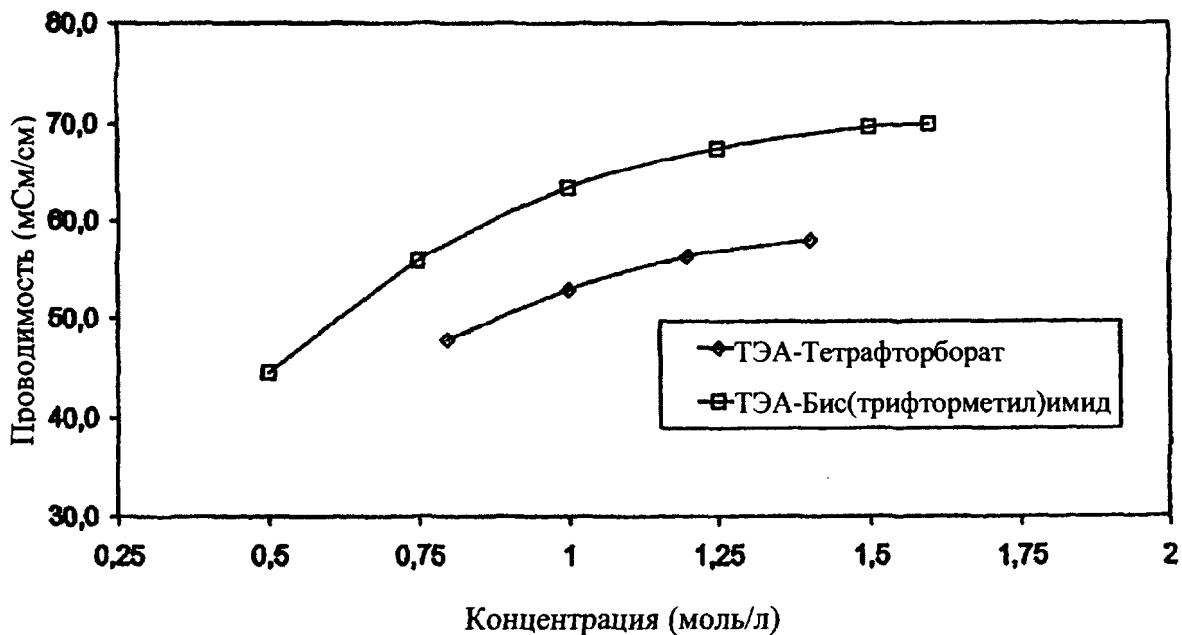
30

35

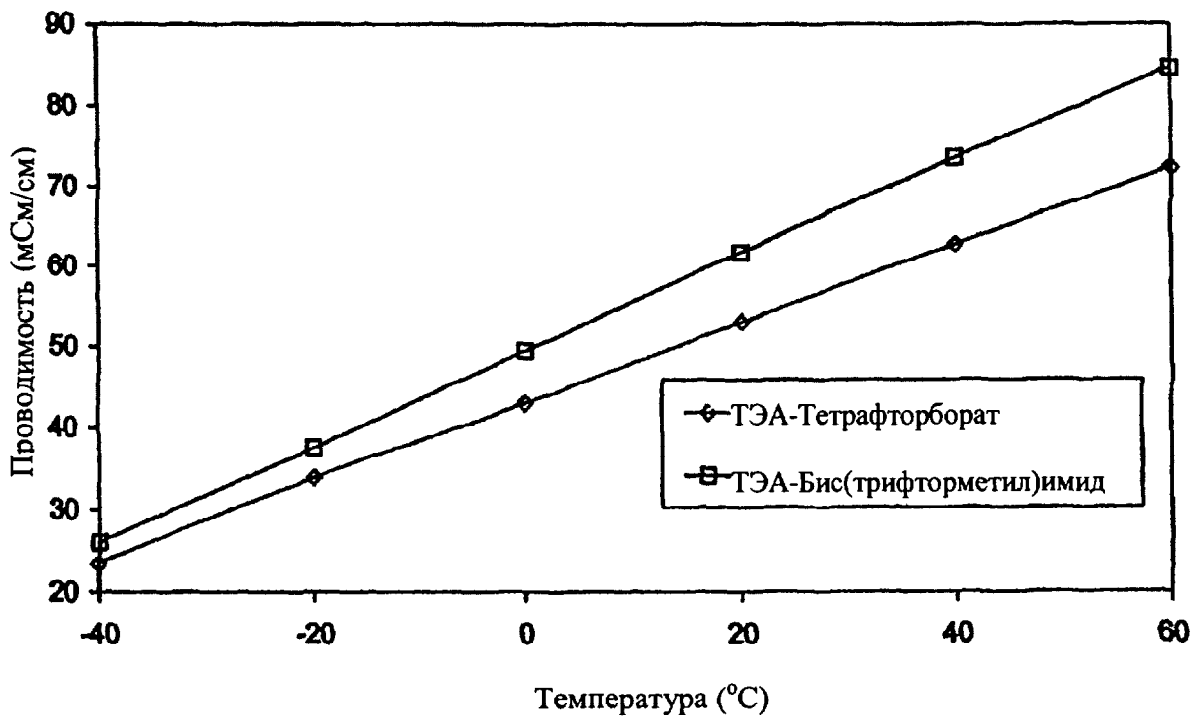
40

45

50



ФИГ. 2



ФИГ. 3