

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242687 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436499**

(22) Data zgłoszenia: **2020.12.22**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.06.27 BUP 26/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.04.03 WUP 14/2023**

(51) MKP:

C07F 5/06 (2006.01)

H01G 11/62 (2013.01)

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
ANNA CHROBOK, Zbroslawice, PL
JUSTYNA WIĘCŁAWIK, Rudnik Wielki, PL

(74) Pełnomocnik:
Katarzyna Borkowy, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania solwatacyjnych cieczy jonowych

PL 242687 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania solwatacyjnych cieczy jonowych o wzorze ogólnym 1 i wzorze ogólnym 2, mających zastosowanie w elektrochemii oraz jako kwasowe katalizatory w syntezie chemicznej.

Solvatacyjne ciecze jonowe to grupa cieczy jonowych charakteryzująca się występowaniem złożonego kationu, mającego postać kompleksu metalu i chelatującej go cząsteczki rozpuszczalnika, w którym dominują wiązania chelatujące, podczas gdy anion pochodzący od soli metalu związany jest wiązaniami jonowymi. Ciecze jonowe to związki, które cechuje występowanie w stanie ciekłym w temperaturze nie przekraczającej 100°C, posiadanie niskiej prężności par oraz niepalność. Oprócz typowych cech przypisywanych cieczą jonowym, solwatacyjne ciecze jonowe powinny ponadto wykazywać odmienne właściwości fizykochemiczne niż czyste substancje z których powstały, powinny w całości składać się ze złożonych jonów w postaci kompleksów oraz ich przeciwjonów, które tworzą się w określonych stosunkach stechiometrycznych. (T. Mandai, K. Yoshida, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 8761).

W literaturze naukowej solwatacyjne ciecze jonowe występują jako kompleksy soli litu, sodu, potasu i magnezu, ponadto nie opisano do tej pory omawianych struktur opartych o inne atomy metali. Sole te składają się zazwyczaj z anionów takich jak bis(trifluorometylosulfonylo)imidek. Rozpuszczalnikami kompleksującymi sole metalu są oligoetery, a w szczególności eter dimetylowy glikolu trietylenowego i eter dimetylowy glikolu tetraetylenowego, reprezentowane wzorem ogólnym 3. (T. Mandai, K. Yoshida, S. Tsuzuki, R. Nozawa, H. Masu, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2015, 119, 1523 oraz M. Watanabe, K. Dokko, K. Ueno, M.L. Thomas, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2018, 91, 1660).

Obecnie znane solwatacyjne ciecze jonowe są głównie stosowane jako elektrolity do urządzeń elektrochemicznych, ze szczególnym uwzględnieniem baterii.

W literaturze patentowej i naukowej solwatacyjne ciecze jonowe oparte o bis(trifluorometylosulfonylo)imidek litu w kompozycji z odpowiednim oligoeterem określane są jako perspektywiczne elektrolity do zastosowania w bateriach litowo-jonowych.

Obiecujące rezultaty pracy ogniów z wykorzystaniem tych związków przypisano takim cechom jak względnie wysokiej koncentracji jonów litu i ruchliwości jonów, wysokiemu przewodnictwu jonowemu oraz szerokiemu oknu elektrochemicznemu. Ponadto podczas badań doświadczalnych wykazano wysoką stabilność oksydacyjną elektrolitu podczas pracy ogniwa oraz wysoką stabilność elektrochemiczną, adekwatną do zastosowania elektrolitu w bateriach litowo-jonowych klasy 4V. (K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 13121, S. Seki, N. Serizawa, K. Takei, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Power Sources*, 2013, 243, 323, S. Wei, Z. Li, K. Kimura, S. Inoue, L. Pandini, D. Di Lecce, Y. Tominaga, J. Hassoun, *Electrochim. Acta*, 2019, 306, 85 oraz T. Mandai, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Rec.*, 2019, 19, 708 oraz opisach patentowych US10361456B2, US20170229737A1, US20170294678A1, WO2017155012A1).

Ponadto solwatacyjne ciecze jonowe wykazują potencjał w roli rozpuszczalnika lub katalizatora w różnych procesach z zakresu syntezy organicznej, dotychczas zbadano jedynie zastosowania kompleksów opartych o jony litu, na podstawie których to powstała praca przeglądowa D.J. Eyckens, L.C. Henderson, *Front. Chem.*, 2019, 7, 1.

Synteza solwatacyjnych cieczy jonowych polega na reakcji soli metalu z odpowiednią ilością oligoeteru w warunkach wykluczających obecność cząsteczek wody w środowisku reakcji. Aby otrzymać solwatacyjne ciecze jonowe reakcję prowadzi się z uwzględnieniem równomolowych ilości substratów, w przeciwnym wypadku otrzymuje się rozcieńczone roztwory soli metalu w oligoeterze, tak jak opisano to w publikacji L. Aguilera, S. Xiong, J. Scheers, A. Matic, *J Mol Liq.*, 2015, 210, 238.

Zagadnieniem technicznym wymagającym rozwiązania jest opracowanie nowej, innowacyjnej metody otrzymywania solwatacyjnych cieczy jonowych.

Sposób otrzymywania solwatacyjnych cieczy jonowych według wynalazku polega na tym, że bis(trifluorometylosulfonylo)imidek glinu o wzorze ogólnym 4, w ilości 0.01–1 mmol i oligoeter o wzorze ogólnym 3, gdzie R oznacza podstawnik alkilowy o długości łańcucha węglowego od 1 do 6 atomów, a *n* oznacza liczbę powtarzających się fragmentów struktury chemicznej i wynosi od 3 do 4 w ilości 0.01–1 mmol syntetyzuje się w stosunku molowym 1:1 oligoeteru względem bis(trifluorometylosulfonylo)imidku glinu, mieszając substraty w czasie od 1 godziny do 24 godzin, korzystnie od 4 godzin, w temperaturze od 20°C do 80°C, korzystnie od 50°C, po czym chłodzi do temperatury pokojowej

w czasie do 24 godzin, przy czym reakcję prowadzi się w atmosferze ochronnej gazu obojętnego, korzystnie argonu dla zawartości wilgoci w środowisku prac poniżej 1 ppm wody.

Korzystnie w sposobie otrzymywania solwatacyjnych cieczy jonowych według wynalazku jako prekursor jonów metalu stosuje się bis(trifluorometylosulfonylo)imidek glinu.

Korzystnie w sposobie otrzymywania solwatacyjnych cieczy jonowych według wynalazku jako ochronny gaz obojętny stosuje się argon lub azot.

Wynalazek przedstawiono w poniższych przykładach.

Przykład 1

Do naczynia wprowadza się 0.500 g (0.576 mmol) bis(trifluorometylosulfonylo)imidku glinu ($\text{Al}(\text{NTf}_2)_3$) i 0.103 g (0.576 mmol) eteru dimetylowego glikolu trietylenowego (triglyme), uwzględniając stosunek molowy soli metalu do oligoeteru 1:1. Mieszanie przez początkowe 2 godziny miesza się w temperaturze 50°C , a przez kolejne 10 godzin kontynuuje w temperaturze pokojowej, uzyskując solwatacyjną ciecz jonową $[\text{Al}(\text{triglyme})][(\text{NTf}_2)_3]$ z wydajnością 100%. Syntezę prowadzi się w atmosferze gazu ochronnego, w postaci argonu.

Przykład 2

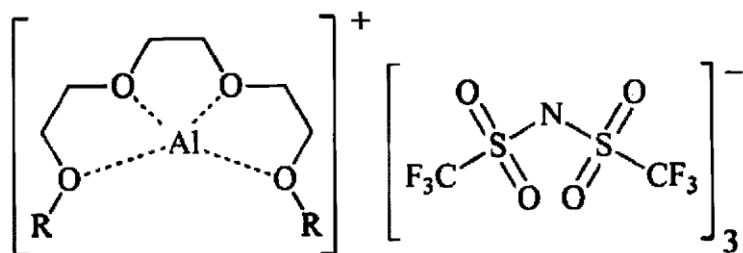
Do naczynia wprowadza się 0.500g (0.576 mmol) bis(trifluorometylosulfonylo)imidku glinu ($\text{Al}(\text{NTf}_2)_3$) i 0.128 g (0.576 mmol) eteru dimetylowego glikolu tetraetylenowego (tetraglyme), uwzględniając stosunek molowy soli metalu do oligoeteru 1:1. Mieszanie przez początkowe 3 godziny miesza się w temperaturze 60°C , a przez kolejne 15 godzin kontynuuje w temperaturze pokojowej, uzyskując solwatacyjną ciecz jonową $[\text{Al}(\text{tetraglyme})][(\text{NTf}_2)_3]$ z wydajnością 100%. Syntezę prowadzi się w atmosferze gazu ochronnego w postaci azotu.

Wprowadzenie do struktury kompleksów jonów glinu skutkuje otrzymaniem związków o charakterze kwasów Lewisa, co umożliwi rozszerzenie spektrum zastosowań solwatacyjnych cieczy jonowych do pełnienia funkcji katalizatora w reakcjach katalizowanych kwasami Lewisa oraz wykorzystania w bateriach aluminiowo-jonowych.

Zastrzeżenia patentowe

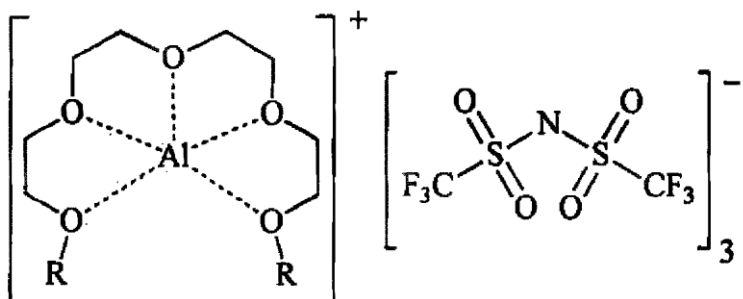
1. Sposób otrzymywania solwatacyjnych cieczy jonowych o wzorze ogólnym 1, i wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza podstawnik alkilowy o długości łańcucha węglowego od 1 do 6 atomów, $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$, gdzie $x = 1-6$ **znamienny tym**, że bis(trifluorometylosulfonylo)imidek glinu o wzorze ogólnym 4, w ilości 0.01–1 mmol i oligoeter o wzorze ogólnym 3 gdzie R oznacza podstawnik alkilowy o długości łańcucha węglowego od 1 do 6 atomów, a n oznacza liczbę powtarzających się fragmentów struktury chemicznej i wynosi od 3 do 4 w ilości 0.01–1 mmol syntetyzuje się w stosunku molowym 1:1 oligoeteru względem bis(trifluorometylosulfonylo)imidku glinu, mieszając substraty w czasie od 1 godziny do 24 godzin, korzystnie od 4 godzin, w temperaturze od 20°C do 80°C , korzystnie od 50°C , po czym chłodzi do temperatury pokojowej w czasie do 24 godzin, przy czym reakcję prowadzi się w atmosferze ochronnej gazu obojętnego, korzystnie argonu dla zawartości wilgoci w środowisku prac poniżej 1 ppm wody.
2. Sposób otrzymywania solwatacyjnych cieczy jonowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako prekursor jonów metalu stosuje się bis(trifluorometylosulfonylo)imidek glinu.
3. Sposób otrzymywania solwatacyjnych cieczy jonowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ochronny gaz obojętny stosuje się argon lub azot.

Rysunek



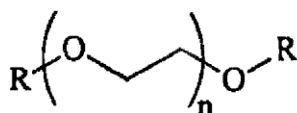
gdzie: R to podstawnik alkilowy o długości łańcucha węglowego od 1 do 6 atomów, C_xH_{2x+1} ,
gdzie $x = 1 - 6$

Wzór 1



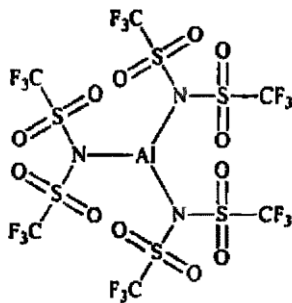
gdzie: R to podstawnik alkilowy o długości łańcucha węglowego od 1 do 6 atomów, C_xH_{2x+1} ,
gdzie $x = 1 - 6$

Wzór 2



gdzie: R to podstawnik alkilowy o długości łańcucha węglowego od 1 do 6 atomów, C_xH_{2x+1} , gdzie $x = 1 - 6$; współczynnik n oznacza liczbę powtarzających się fragmentów struktury, gdzie $n = 3 - 4$

Wzór 3



Wzór 4