(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 4 月 7 日(07.04.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/052092 A1

(51) 国際特許分類:
C07F 9/6574 (2006.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01G 11/62 (2013.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
H01G 11/64 (2013.01) *C07B 61/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/075405

(22) 国際出願日: 2015 年 9 月 8 日(08.09.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-200351 2014 年 9 月 30 日(30.09.2014) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 Yamaguchi (JP).

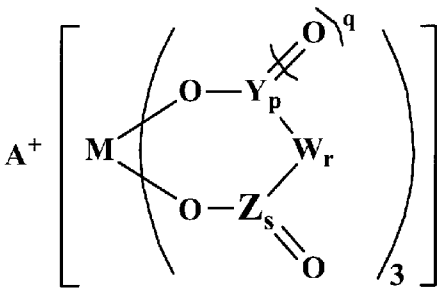
(72) 発明者: 高橋 幹弘(TAKAHASHI, Mikihiro); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP). 森中 孝敬(MORINAKA, Takayoshi); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP). 新免 益隆(SHINMEN, Masutaka); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP). 河端 渉(KAWABATA, Wataru); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP). 久保 誠(KUBO, Makoto); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP). 松崎 寛樹(MATSUZAKI, Hiroki); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP). 山本 建太(YAMAMOTO, Kenta); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 小林 博通, 外(KOBAYASHI, Hiromichi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町１番２９号

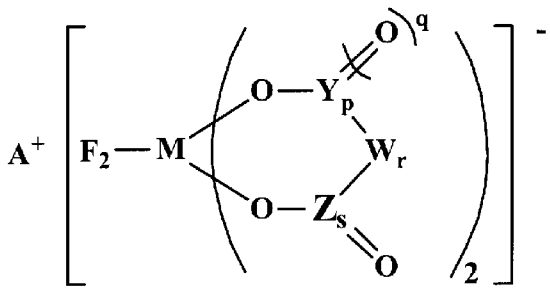
[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING DIFLUORO IONIC COMPLEX

(54) 発明の名称 : ジフルオロイオン性錯体の製造方法



(1)



(2)

(57) **Abstract**: Disclosed is a method for producing a difluoro ionic complex (2) represented by general formula (2), said method comprising fluorinating a hexacoordinated ionic complex (1) represented by general formula (1) with a fluorinating agent in a non-aqueous solvent. According to this method wherein any conventional reaction assistant such as $SiCl_4$, BCl_3 or $AlCl_3$ is not used, it is not required to discard fluorine reacted with a reaction assistant. As a result, fluorine can be utilized at a high efficiency with a reduced amount of waste and, furthermore, the residual chlorine content can be lowered since no chlorine-containing reaction assistant is used.

(57) 要約: 開示されているのは、一般式（１）で示される６配位イオン性錯体（１）を非水溶媒中でフッ素化剤によりフッ素化することによる、一般式（２）で示されるジフルオロイオン性錯体（２）を製造する方法である。この方法では、従来のようなＳｉＣｌ$_4$、ＢＣｌ$_3$又はＡｌＣｌ$_3$などの反応助剤を使用しないため、反応助剤と反応したフッ素を廃棄する必要がなく、高いフッ素利用効率にて廃棄物が少ないだけでなく、塩素を含む反応助剤を使用しないため残留塩素成分も少ない。

WO 2016/052092 A1

掖済会ビル　ＳＨＩＧＡ内外国特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： ジフルオロイオン性錯体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、リチウム空気電池、リチウム硫黄電池、リチウムイオンキャパシタなどの電気化学デバイスの電極表面を保護するために電解液に添加される添加剤や電解液の支持電解質として利用されるジフルオロイオン性錯体の製造方法に関するものである。

発明の背景

[0002] 電気化学デバイスである電池において、近年、情報関連機器、通信機器、即ちパソコン、ビデオカメラ、デジタルカメラ、携帯電話、スマートフォン等の小型、高エネルギー密度用途向けの蓄電システムや、電気自動車、ハイブリッド車、燃料電池車補助電源、電力貯蔵等の大型、パワー用途向けの蓄電システムが注目を集めている。その一つの候補としてリチウムイオン電池、リチウム電池、リチウムイオンキャパシタ等の非水電解液電池が盛んに開発されている。

[0003] これらの非水電解液電池は既に実用化されているものも多いが、低温時又は充放電を繰り返すこと、更には高温環境下に曝されることで電気容量の低下が起こる。このような理由のため、自動車の電源といったマイナス３０℃程度の低温環境、６０℃程度の高温環境下や数年間の長期間での使用が求められる用途では、非水電解液電池の性能は充分とは言えない。

[0004] リチウムイオン電池の場合、初充電時に負極にリチウムカチオンが挿入される際に、負極とリチウムカチオン、又は負極と電解液溶媒が反応し、負極表面上に酸化リチウムや炭酸リチウム、アルキル炭酸リチウムを主成分とする被膜を形成する。この電極表面上の被膜はＳｏｌｉｄ　Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ　Ｉｎｔｅｒｆａｃｅ（ＳＥＩ）と呼ばれ、溶媒の分解を抑制し電池性能の劣化を抑える等、その性質が電池性能に大きな影響を与える。

[0005] 低温時、高温時、又は充放電を繰り返すことによる電気容量の低下を抑制するためには、イオン伝導性が高く、且つ電子伝導性が低く、長期に亘って安定なＳＥＩを形成させることが重要である。そのため、添加剤と称される化合物を電解液中に少量（通常は０．０１質量％以上１０質量％以下）加え、その一部又は全てを初期充電時に分解させることで、積極的に良好なＳＥＩを形成させる試みが広くなされている。

[0006] 例えば、特許文献１ではビニレンカーボネートが、特許文献２では１，３－プロペンスルトンを始めとする不飽和環状スルホン酸エステルが、特許文献３では二酸化炭素が、特許文献４では１，２，３，４－テトラヒドロナフタレンを始めとする芳香族化合物が、特許文献５ではピリジンを始めとする含窒素不飽和化合物が、特許文献６ではビスオキサラトホウ酸リチウムが、特許文献７では配位子としてシュウ酸を有するジフルオロイオン性酸錯体、テトラフルオロイオン性錯体の混合物が有効なＳＥＩを形成させる添加剤として用いられている。

[0007] また、ヘキサフルオロリン酸アニオン、テトラフルオロホウ酸アニオン、ヘキサフルオロ砒酸アニオンの様な、ルイス酸とフッ素イオンが結合したイオン性錯体の金属塩（Ｌｉ、Ｎａ他）がその高い溶解性、高いイオン解離性、そして広い電位窓の観点から電気化学デバイスの電解液の支持電解質として使用されている。

[0008] その中でも、ヘキサフルオロリン酸リチウムは（以下$LiPF_6$）は、ヘキサフルオロ砒酸リチウムに比べて毒性が低く、テトラフルオロホウ酸リチウムに比べて溶解性が高いことから特に広く使用されている。

[0009] しかし、この$LiPF_6$にも、熱安定性が低く加熱によりフッ化リチウム（以下ＬｉＦ）と五フッ化リン（以下PF_5）に分解するといった大きな欠点が存在する。ＬｉＦは電極表面上に堆積し抵抗成分となることでリチウムイオン電池を始めとするリチウム系電気化学デバイスの性能を低下させ、PF_5はその強いルイス酸性から電解液溶媒の分解を加速させることが知られている。

[0010] そのため、ヘキサフルオロ砒酸リチウムより毒性が低く、テトラフルオロホウ酸リチウムより溶解度が高く、ＬｉＰＦ$_6$より熱安定性が高いイオン性錯体の開発が活発に進められており、例えばＬｉＰＦ$_6$のフッ素の一部を、フルオロアルキル基（ＣＦ$_3$、Ｃ$_2$Ｆ$_5$）に置き換えたイオン性錯体の利用が特許文献８に、ＬｉＰＦ$_6$のフッ素の一部又は全てをシュウ酸に置き換えたイオン性錯体の利用が特許文献９、非特許文献１、２に開示されている。

[0011] 以上の様に電気化学デバイスの電極表面を保護するために電解液に添加する添加剤として、又は電解液の支持電解質として利用されるイオン性錯体の中でも、特にジフルオロイオン性錯体が優れていることが近年の研究で明らかになってきている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開平８－０４５５４５（特許３５７３５２１）号公報

特許文献2：特開２００２－３２９５２８（特許４１９０１６２）号公報

特許文献3：特開平７－１７６３２３号公報

特許文献4：特開２００３－００７３３４（特許３４１７４１１）号公報

特許文献5：特開２００３－１１５３２４号公報

特許文献6：特開２００７－３３５１４３公報

特許文献7：特開２０１１－２２２１９３（特許５５７３３１３）号公報

特許文献8：特開２００３－１７１１８号公報

特許文献9：特開２００２－１１０２３５（特許３７２２６８５）号公報

特許文献10：特開２００３－１３７８９０（特許３９０７４４６）号公報

非特許文献

[0013] 非特許文献1：ECS Transactions 2009, 16 (35), 3-11

非特許文献2：Chem.Eur.J. 2004, 10, 2451-2458

発明の概要

[0014] 中心元素がリンで且つ配位子としてシュウ酸を有するジフルオロイオン性

錯体は特許文献１０に開示されている通り、ＬｉＰＦ$_6$とシュウ酸を、ＳｉＣｌ$_4$、ＢＣｌ$_3$又はＡｌＣｌ$_3$などの反応助剤の存在下で反応させることにより製造される。反応助剤に含まれるＳｉ、Ｂ又はＡｌがフと強固な結合を形成することを利用してＬｉＰＦ$_6$からＦを除去しつつ、シュウ酸をリンに配位させており、ここでＬｉＰＦ$_6$から除去されたＦは廃棄せざるを得ない状態である。すなわち、Ｓｉ－Ｆ、Ｂ－Ｆ及びＡｌ－Ｆ結合は強固なため、この結合を切断しＦを回収再利用するためには大きなエネルギーを必要とし、コストが見合わないため、Ｆを廃棄せざるを得なかった。

[0015] また、原料となるＬｉＰＦ$_6$は三塩化リンや五塩化リンといったフッ素を含まない原料をフッ素化することによって製造されている。ジフルオロイオン性錯体を合成する過程で、ＬｉＰＦ$_6$からフッ素を４分子除去したうえで２分子の２座配位子を配位させることが必須であり、一度リンに結合させたフッ素を取り除くことになり、フッ素利用効率が極めて低くなっている。

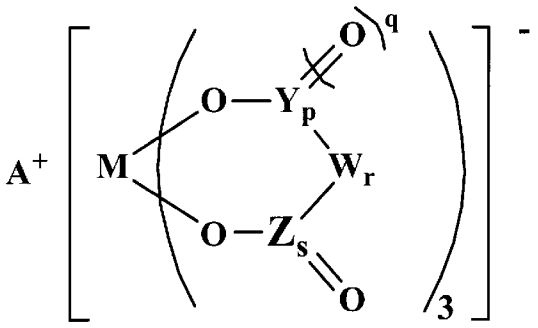
[0016] 以上の様な、反応助剤の使用、除去したフッ素（Ｓｉ、Ｂ、Ａｌのフッ化物）の廃棄／無害化処理、フッ素の利用効率の低さが製造コストの上昇の一因となるだけでなく、反応助剤、又は反応助剤と原料配位子との反応生成物が残留塩素成分として反応液中に残留し、ジフルオロイオン性錯体を電気化学デバイスの電極表面を保護するために電解液に添加される添加剤として、又は電解液の支持電解質として用いた場合に、その残留塩素成分が電気化学デバイス構成部品の腐食を引き起こす原因となっており、反応助剤を使用しない、そしてフッ素利用効率の高い合成法が強く望まれていた。

[0017] 本発明は上記事情を鑑みてなされたもので、反応助剤の使用無しに、高いフッ素利用効率にて廃棄物が少ないだけでなく、残留塩素成分も少ないジフルオロイオン性錯体の製造方法を提供することを目的とする。

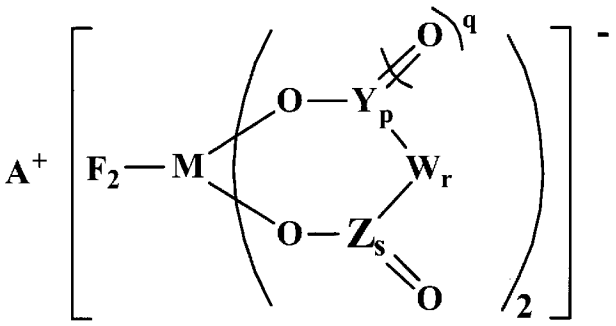
[0018] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねたところ、２座配位子が３分子配位した６配位イオン性錯体を選択的にフッ素化することで、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的に、本発明では、以下のようなものを提供する。

[0019] 本発明は、下記一般式（１）で表される２座配位子が３分子配位した６配位イオン性錯体にフッ素を導入する工程を含む、下記一般式（２）で表されるジフルオロイオン性錯体の製造方法を提供する。

[0020] [化1]



（１）



（２）

[0021] 一般式（１）、（２）において、A^+は金属イオン、プロトン及びオニウムイオンからなる群から選ばれるいずれか１つであり、ＭはＰ、Ａｓ及びＳｂからなる群から選ばれるいずれか１つである。Ｆはフッ素原子である。Ｏは酸素原子である。

Ｙは炭素原子又は硫黄原子である。Ｙが炭素原子である場合ｑは１である。Ｙが硫黄原子である場合ｑは１又は２である。

Ｗは炭素数１～１０のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基（炭素数が３以上の場合にあっては、分岐鎖又は環状構造のものも使用できる）、又は－Ｎ（R^1）－を表す。このとき、R^1は水素原子、アルカリ金属、炭素数１～１０のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水

素基を表す。炭素数が３以上の場合にあっては、R^1は分岐鎖又は環状構造をとることもできる。Ｚは炭素原子である。ｐは０又は１、ｑは０～２の整数、ｒは０～２の整数、sは０又は１をそれぞれ表し、ｐ＋ｒ≧１である。

[0022] 前記６配位イオン性錯体（１）、並びにジフルオロイオン性錯体（２）のアニオン部分の各元素が（ａ）、（ｂ）、（ｃ）から選ばれる少なくとも一つの組み合わせであることが好ましい。

（ａ）Ｍ＝Ｐ、Ｙ＝Ｃ、ｐ、ｑ、ｓ＝１、ｒ＝０

（ｂ）Ｍ＝Ｐ、Ｗ＝Ｃ（CF_3）$_2$、ｐ、ｑ＝０、ｒ、ｓ＝１

（ｃ）Ｍ＝Ｐ、Ｗ＝Ｃ（CF_3）$_2$、ｐ、ｑ、ｓ＝０、ｒ＝２

[0023] 前記フッ素化剤がイオン性フッ化物であることが好ましく、前記フッ素化剤が、酸性フッ化カリウム、酸性フッ化ナトリウム、酸性フッ化アンモニウム、フッ化水素過剰の有機アミンフッ化水素塩、フッ化水素からなる群より選ばれる一つ以上であることが好ましい。また、前記フッ素化剤の当量が、前記６配位イオン性錯体（１）に対して１．５から５０モル当量であることが好ましい。

[0024] 特に、前記フッ素化剤がフッ化水素を含み、前記フッ素化剤としてのフッ化水素の当量が前記６配位イオン性錯体（１）に対して１．５から５０モル当量であることが好ましい。

[0025] フッ素化時に前記フッ素化剤以外の酸又はルイス酸を添加することが好ましく、前記フッ素化剤以外の酸又はルイス酸が、硫酸、フルオロ硫酸、塩化水素、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、硝酸、ｐ-トルエンスルホン酸、三フッ化ホウ素、五フッ化リン、三塩化アルミニウム、五塩化ニオブ、トリフルオロメタンスルホン酸金属塩からなる群より選ばれる１つ以上であることが好ましい。前記フッ素化剤以外の酸又はルイス酸の当量が前記６配位イオン性錯体（１）に対して０．００１～２．０モル当量であることが好ましい。

[0026] 特に、前記フッ素化剤以外の酸がトリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸からなる群より選ばれる１つ以上であり、前

記フッ素化剤以外の酸の当量が前記６配位イオン性錯体（１）に対して０．００１～２．０モル当量であることが好ましい。また、前記フッ素化剤がフッ化水素であり、フッ素化剤以外の酸がトリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸からなる群より選ばれる１つ以上であることが好ましい。

[0027] フッ素化時に前記フッ素化剤以外の酸又はルイス酸が添加され、前記フッ素化剤に、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化カルシウム、フッ化ニッケル、フッ化鉄、フッ化亜鉛、フッ化アンモニウムからなる群より選ばれる一つ以上が含まれることが好ましい。

[0028] 非水溶媒が炭酸エステル類、エステル類、ケトン類、ラクトン類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、スルホン類からなる群より選ばれる一つ、又はこれらの混合物であることが好ましく、前記非水溶媒が炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルプロピル、炭酸エチルプロピル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、アセトン、エチルメチルケトン、ジエチルケトン、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、アセトニトリル、プロピオニトリル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホランからなる群より選ばれる一つ、又はこれらの混合物であることが好ましい。

[0029] フッ素化を－６０℃～１５０℃の温度で実施することが好ましく、フッ素化後に減圧操作を行うことが好ましい。特に、前記６配位イオン性錯体（１）と前記ジフルオロイオン性錯体（２）の配位子がシュウ酸であり、フッ素化後の減圧操作にて析出したシュウ酸をろ過にて分離することが好ましい。

発明の効果

[0030] 本発明は、２座配位子が３分子配位した６配位イオン性錯体を選択的にフ

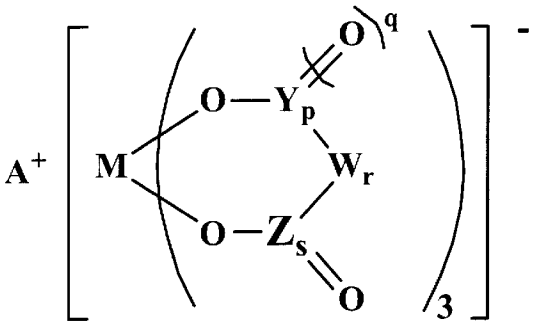
ッ素化することで、従来のようなＳｉＣｌ$_4$、ＢＣｌ$_3$又はＡｌＣｌ$_3$などの反応助剤を使用しないため、反応助剤と反応したフッ素を廃棄する必要がなく、高いフッ素利用効率にて廃棄物が少ないだけでなく、塩素を含む反応助剤を使用しないため残留塩素成分も少ないジフルオロイオン性錯体の製造方法を提供することができる。

詳細な説明

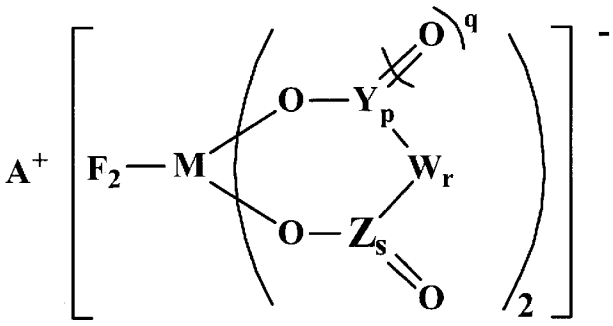
[0031] 以下に、本発明をより詳細に説明する。

[0032] 本発明は、下記一般式（１）で表される２座配位子が３分子配位した６配位イオン性錯体（以下、６配位イオン性錯体（１）と呼ぶことがある）にフッ素を導入する工程を含む、下記一般式（２）で表されるジフルオロイオン性錯体（以下、ジフルオロイオン性錯体（２）と呼ぶことがある）の製造方法である。

[0033] [化2]



（１）



（２）

[0034] 一般式（１）、（２）において、A^+は金属イオン、プロトン及びオニウム

イオンからなる群から選ばれるいずれか１つであり、非水電解液電池中でのイオン伝導を助ける役割をするという観点から、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、又は４級アルキルアンモニウムイオンが好ましい。４級アルキルアンモニウムイオンとしては、特に限定はされないが、例えばトリメチルプロピルアンモニウムや、１－ブチル－１－メチルピロリジニウムが挙げられる。

[0035] 一般式（１）、（２）において、ＭはＰ、Ａｓ及びＳｂからなる群から選ばれるいずれか１つである。Ｆはフッ素原子である。Ｏは酸素原子である。Ｙは炭素原子又は硫黄原子である。Ｙが炭素原子である場合ｑは１である。Ｙが硫黄原子である場合ｑは１又は２である。

Ｗは炭素数１～１０のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基（炭素数が３以上の場合にあっては、分岐鎖又は環状構造のものも使用できる）、又は－Ｎ（R^1）－を表す。このとき、R^1は水素原子、アルカリ金属、炭素数１～１０のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基を表す。炭素数が３以上の場合にあっては、R^1は分岐鎖又は環状構造をとることもできる。Ｚは炭素原子である。ｐは０又は１、ｑは０～２の整数、ｒは０～２の整数、ｓは０又は１をそれぞれ表し、ｐ＋ｒ≧１である。

[0036] 前記６配位イオン性錯体（１）、並びにジフルオロイオン性錯体（２）のアニオン部分の各元素が（ａ）、（ｂ）、（ｃ）から選ばれる少なくとも一つの組み合わせであることが好ましい。

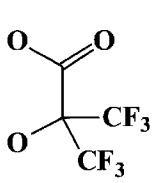
（ａ）Ｍ＝Ｐ、Ｙ＝Ｃ、ｐ、ｑ、ｓ＝１、ｒ＝０　シュウ酸

（ｂ）Ｍ＝Ｐ、Ｗ＝Ｃ（CF_3）$_2$、ｐ、ｑ＝０、ｒ、ｓ＝１　ヘキサフルオロヒドロキシイソ酪酸

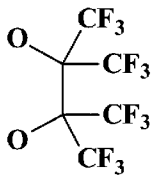
（ｃ）Ｍ＝Ｐ、Ｗ＝Ｃ（CF_3）$_2$、ｐ、ｑ、ｓ＝０、ｒ＝２　パーフルオロピナコール

[0037]

[化3]



(b)



(c)

[0038] ６配位イオン性錯体（１）を非水溶媒に溶解、又は懸濁させた後、６配位イオン性錯体（１）に対して１．５倍モル以上５０倍モル以下のフッ素化剤を使用して選択的にフッ素化することによりジフルオロイオン性錯体（２）が得られる。この時、フッ素化剤の使用量は１．８～４０倍モルが好ましく、２．０～２０倍モルが更に好ましい。

[0039] フッ素化剤としては、非水溶媒に添加した際に、フッ化物イオンを生じるイオン性フッ化剤が使用可能であり、中でも酸性フッ化カリウム、酸性フッ化ナトリウム、酸性フッ化アンモニウム、フッ化水素過剰の有機アミンフッ化水素塩、フッ化水素などの酸性のものが好ましく、反応速度が速いことからフッ化水素が更に好ましい。

[0040] フッ素化時に、フッ素化剤以外に酸又はルイス酸を添加してもよい。酸、又はルイス酸を添加することでフッ素化剤を用いたフッ素導入時の反応速度を向上させることが可能である。ここでは、フッ素化剤以外の酸（プロトン酸又はブレンステッド酸）として、硫酸、フルオロ硫酸、塩化水素、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、硝酸、ｐ-トルエンスルホン酸を使用でき、フッ素化剤以外のルイス酸として、三フッ化ホウ素、五フッ化リン、三塩化アルミニウム、五塩化ニオブ、トリフルオロメタンスルホン酸金属塩（カチオンはＬｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ、Ｙ）を使用することが出来る。特に、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸を用いることが、反応速度を向上させる効果が大きいため好ましい。

[0041] フッ素化剤以外の酸又はルイス酸の当量が、６配位イオン性錯体（１）に対して０．００１～２．０モル当量であることが好ましい。フッ素化剤以外の酸又はルイス酸の量が少なすぎると、反応速度を向上させる効果が小さく、量が多すぎると、コストが上がるだけでなく、生成物の分解が進行する。

[0042] 酸、又はルイス酸を添加することで、前述の酸性のフッ素化剤以外の使用も可能であり、この場合にはフッ化カリウム、フッ化ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化セシウム、フッ化ニッケル、フッ化カルシウム、フッ化アンチモン、フッ化鉄、フッ化亜鉛、フッ化マンガン、フッ化イッテルビウム、フッ化ハフニウム、フッ化コバルト、フッ化アンモニウム、テトラブチルアンモニウムフルオリド等が用いられ、中でもフッ化カリウム、フッ化ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化セシウム、フッ化カルシウム、フッ化ニッケル、フッ化コバルト、フッ化鉄、フッ化亜鉛、フッ化マンガン、フッ化アンモニウムが好ましく、更には、選択性の観点から、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化カルシウム、フッ化ニッケル、フッ化鉄、フッ化亜鉛、フッ化アンモニウムが好ましい。

[0043] 以上に述べた合成法に用いられる非水溶媒は、原料となる６配位イオン性錯体（１）を極微量でも溶解させるもので、系内の化合物と反応を起こさないものが良く、好ましくは比誘電率２以上のものが良い。ここで全く溶解度の無い非水溶媒を用いた場合、フッ素化が非常に遅くなるため好ましくない。僅かにでも溶解度があれば、目的のジフルオロイオン性錯体（２）の溶解度が高いため反応は進行する。例えば、炭酸エステル類、エステル類、ケトン類、ラクトン類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、スルホン類等が使用でき、単一の溶媒だけでなく二種類以上の混合溶媒でも良い。

[0044] 非水溶媒の具体例としては炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルプロピル、炭酸エチルプロピル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、アセトン、エチルメチルケトン、ジエチルケトン、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジブ

チルエーテル、ジイソプロピルエーテル、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、アセトニトリル、プロピオニトリル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン等を挙げることが出来、中でも沸点が１２０℃以下の溶媒が好ましく、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、アセトン、テトラヒドロフラン、１，２－ジメトキシエタン、アセトニトリルが更に好ましい。

[0045] フッ素化剤を用いたフッ素導入時の反応温度は－６０℃～１５０℃、好ましくは－２０～１２０℃である。－６０℃より低い温度ではフッ素導入が充分に進行せず、１５０℃以上では原料となる６配位イオン性錯体（１）又は、生成物であるジフルオロイオン性錯体（２）の分解が起こる可能性がある。充分なフッ素導入速度を得つつ、分解を起こさないためには－２０～１２０℃の範囲が最適である。

[0046] また、反応時間は、反応速度に応じて適宜選択することができるが、長期間装置を占有することは生産コストの上昇につながるため、現実的には７２時間以下にすることが好ましい。さらに、系全体の反応を進行させるために、反応中は溶液を攪拌することが好ましい。

[0047] フッ素化後に、残留遊離酸濃度を低減させるために減圧操作を行い、さらに必要に応じて、析出物をろ過にて取り除くことが好ましい。この際、非水溶媒の一部も留去されるため、生成物であるジフルオロイオン性錯体（２）の濃度は濃縮される。減圧操作には、真空ポンプ、アスピレータなどを用いることができる。減圧操作は、反応器を密閉状態としてから、系内を大気圧以下の圧力に保持することにより行う。系内の圧力は、精製対象の液体の温度と蒸気圧によって変わるため、一概には言えないが、減圧は、槽内の真空度が、絶対圧で８０ｋＰａ以下に保持することが好ましい。保持する圧力が８０ｋＰａ超では、残留遊離酸濃度が所望の濃度以下になるまで排除するのに長時間を要するため、好ましくない。また、保持する圧力が５０ｋＰａ以下であると、分解反応物と未反応精製剤を低濃度まで排除できるため、さら

に好ましい。なお、装置の負担を考えると、絶対圧を２０ｋＰａ以上とすることが好ましい。特に、前記６配位イオン性錯体（１）と前記ジフルオロイオン性錯体（２）の配位子がシュウ酸である場合、フッ素化後に減圧操作を行い、溶媒の一部を留去してジフルオロイオン性錯体（２）を濃縮する際に析出したシュウ酸をろ過にて分離することが好ましい。

実施例

[0048] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は係る実施例により限定されるものではない。

[0049] いずれも原料や生成物の取り扱いは、露点が－５０℃以下の窒素雰囲気下にて行った。また、使用する硝子製反応器、フッ素樹脂製反応器は、１５０℃で１２時間以上乾燥させた後に、露点が－５０℃以下の窒素気流下で室温まで冷却させたものを用いた。

[0050] ［実施例１－１］

非特許文献２に開示された方法に従って、シュウ酸が３分子配位した６配位イオン性錯体であるトリスオキサラトリン酸リチウム（１ａ－Ｌｉ）を得た。５００ｍＬフッ素樹脂製反応器に（１ａ－Ｌｉ）（３０ｇ、９９．４ｍｍｏｌ）を加え、非水溶媒としてエチルメチルカーボネート（以下ＥＭＣ）（１２０ｍＬ）を追加して溶解させた後、フッ素化剤としてフッ化水素（以下ＨＦ）（３．６ｇ、１７８．８ｍｍｏｌ、１．８モル当量）を添加した。２５℃にて２４時間攪拌させた後、２５℃にて絶対圧５０～８０ｋＰａに減圧し、残留するＨＦを除去すると同時に非水溶媒の一部を留去してイオン性錯体の濃縮を行った。析出したシュウ酸をろ過にて取り除いた後に、変換率と選択率をＦ、Ｐ－ＮＭＲにて、残留塩素濃度を硝酸銀滴定にて、残留遊離酸濃度を遊離酸滴定により求めた結果、目的とするシュウ酸が２配位したジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は２５．０％、選択率は９８．０％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２０００質量ｐｐｍであった。

変換率[%] ＝ 目的物モル%

選択率[%] ＝ 変換率／（１００－残留原料モル%） ×１００

[0051] ［実施例１－２］

ＨＦの添加量を（４．０ｇ、１９８．７ｍｍｏｌ、２．０モル当量）へ変更した以外は実施例１－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は２９．６%、選択率は９３．４%であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２０００質量ｐｐｍであった。

[0052] ［実施例１－３］

反応時間を２４時間から７２時間へ変更した以外は実施例１－２と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は３７．７%、選択率は９５．７%であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２０００質量ｐｐｍであった。

[0053] ［実施例１－４］

温度を２５℃から４０℃へ変更した以外は実施例１－３と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は５０．５%、選択率は９４．７%であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２０００質量ｐｐｍであった。

[0054] ［実施例１－５］

温度を２５℃から８０℃へ変更した以外は実施例１－２と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は５１．３%、選択率は９４．０%であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２０００質量ｐｐｍであった。

[0055] ［実施例１－６］

ＨＦの添加量を（１１．９ｇ、５９６．２ｍｍｏｌ、６．０モル当量）へ変更した以外は実施例１－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は７１．０％、選択率は９５．４％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２０００質量ｐｐｍであった。

[0056] ［実施例１－７］

反応時間を２４時間から４８時間へ変更した以外は実施例１－６と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は９０．０％、選択率は９５．２％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２０００質量ｐｐｍであった。

[0057] ［実施例１－８］

ＨＦの添加量を（１９．９ｇ、９９３．６ｍｍｏｌ、１０．０モル当量）へ変更した以外は実施例１－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は９２．３％、選択率は９３．２％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２０００質量ｐｐｍであった。

[0058] ［実施例１－９］

ＨＦの添加量を（３９．７ｇ、１９８７．２ｍｍｏｌ、２０．０モル当量）へ、反応時間を３時間へ変更した以外は実施例１－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は９３．４％、選択率は９４．３％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、４０００質量ｐｐｍであった。ＥＭＣ３０ｍＬを加え、再度減圧濃縮にて追加分の３０ｍＬを留去したところ、残留遊離酸濃度は２０００質量ｐｐｍまで低下した。

[0059] ［実施例１－１０］

ＨＦの添加量を（７９．５ｇ、３９７４．４ｍｍｏｌ、４０．０モル当量）へ、反応時間を１時間へ変更した以外は実施例１－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は９１．０％、選択率は９５．０％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、７０００質量ｐｐｍであった。ＥＭＣ３０ｍＬを加え、再度減圧濃縮にて追加分の３０ｍＬを留去したところ、残留遊離酸濃度は３０００質量ｐｐｍまで低下した。

[0060] ［実施例１－１１］

フッ素化剤をトリエチルアミン三フッ化水素塩（３２．０ｇ、１９８．７ｍｍｏｌ、２．０モル当量）に変更した以外は実施例１－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は２１．２％、選択率は９１．２％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、６０００質量ｐｐｍであった。ＥＭＣ３０ｍＬを加え、再度減圧濃縮にて追加分の３０ｍＬを留去したところ、残留遊離酸濃度は３０００質量ｐｐｍまで低下した。

[0061] ［実施例１－１２］

フッ素化剤をトリエチルアミン三フッ化水素塩（９６．１ｇ、５９６．２ｍｍｏｌ、６．０モル当量）に変更した以外は実施例１－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は６３．１％、選択率は８３．５％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、１５０００質量ｐｐｍであった。ＥＭＣ３０ｍＬを加え、再度減圧濃縮にて追加分の３０ｍＬを留去したところ、残留遊離酸濃度は６０００質量ｐｐｍまで低下した。

[0062] ［実施例１－１３］

フッ素化剤を酸性フッ化カリウム（１５．５ｇ、１９８．７ｍｍｏｌ、２．０当量）に変更した以外は実施例１－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は１３．６％、選択率は９４．４％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、５０００質量ｐｐｍであった。

[0063] ［実施例１－１４］

フッ素化剤を酸性フッ化カリウム（４６．６ｇ、５９６．２ｍｍｏｌ、６．０当量）に変更した以外は実施例１－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は２９．５、選択率は８７．５％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、１０００質量ｐｐｍであった。

[0064] 以上の実施例１－１～１－１４の内容を以下の表１（条件）、表２（結果）に示す。表１において、３分子配位体（１）とは２座配位子が３分子配位した６配位イオン性錯体（１）を、Et_3N・３ＨＦはトリエチルアミン三フッ化水素塩、ＫＦ・ＨＦは酸性フッ化カリウムを表す。なお、遊離酸濃度における、「４０００→２０００」等は、再度の減圧除去を行い、遊離酸濃度を減少させたことを意味する。

[0065]

[表1]

（条件）

実施例	3分子配位体（1）		フッ素化剤		酸		非水溶媒	時間	温度
	配位子	カチオン	種類	モル当量[eq.]	種類	モル当量[eq.]	種類	[h]	[℃]
1－1	シュウ酸	Li^+	HF	1.8	－	－	EMC	24	25
1－2	同上	同上	同上	2.0	－	－	同上	同上	同上
1－3	同上	同上	同上	同上	－	－	同上	72	同上
1－4	同上	同上	同上	同上	－	－	同上	同上	40
1－5	同上	同上	同上	同上	－	－	同上	24	80
1－6	同上	同上	同上	6.0	－	－	同上	同上	25
1－7	同上	同上	同上	同上	－	－	同上	48	同上
1－8	同上	同上	同上	10.0	－	－	同上	24	同上
1－9	同上	同上	同上	20.0	－	－	同上	3	同上
1－10	同上	同上	同上	40.0	－	－	同上	1	同上
1－11	同上	同上	$Et_3N \cdot 3HF$	2.0	－	－	同上	24	同上
1－12	同上	同上	同上	6.0	－	－	同上	同上	同上
1－13	同上	同上	KF・HF	2.0	－	－	同上	同上	同上
1－14	同上	同上	同上	6.0	－	－	同上	同上	同上

[0066] [表2]

（結果）

実施例	ジフルオロイオン性錯体（2）		不純物	
	変換率[%]	選択率[%]	Cl[質量ppm]	遊離酸[質量ppm]
1－1	25.0	98.0	＜100	2000
1－2	29.6	93.4	＜100	2000
1－3	37.7	95.7	＜100	2000
1－4	50.5	94.7	＜100	2000
1－5	51.3	94.0	＜100	2000
1－6	71.0	95.4	＜100	2000
1－7	90.0	95.2	＜100	2000
1－8	92.3	93.2	＜100	2000
1－9	93.4	94.3	＜100	4000→2000
1－10	91.0	95.0	＜100	7000→3000
1－11	21.2	91.2	＜100	6000→3000
1－12	63.1	83.5	＜100	15000→6000
1－13	13.6	94.4	＜100	5000
1－14	29.5	87.5	＜100	10000

[0067] 以上の結果をまとめる。フッ素化剤ＨＦのモル当量が１．８、又は２．０で、温度２５℃の場合は２４時間後に目的物（２ａ－Ｌｉ）の生成は確認できるものの、その変換率は２５．０～２９．６％であった（実施例１－１、１－２）。それに対して、ＨＦ２．０モル当量、温度２５℃にて、７２時間まで延長させた場合、（２ａ－Ｌｉ）への変換率は３７．７％と向上が見られた（実施例１－３）。更にそこから温度を４０℃まで上げた結果、変換率は５０．５％まで向上した（実施例１－４）。２４時間のままで温度を８０

℃に上げた場合も、ほぼ同程度の変換率５１．３％となった。（実施例１－５）

[0068] 以上の通り、ＨＦ１．８～２．０モル当量では変換率５０％程度までしか上昇しなかった。そこで、ＨＦのモル当量を増加させて反応を実施した。ＨＦ６．０、１０．０モル当量にて、温度２５℃、２４時間では、それぞれ変換率は７１．０％、９２．３％と大幅に向上が見られた（実施例１－６、１－８）。ＨＦ６．０モル当量、温度２５℃でも、４８時間まで延長させることで変換率はＨＦ１０．０モル当量と同程度の９０．０％まで向上した（実施例１－７）。更にＨＦのモル当量を増やすにつれて、反応速度は向上し、ＨＦ２０．０モル当量では３時間にて変換率９３．４％（実施例１－９）、ＨＦ４０．０モル当量では１時間にて変換率９１．０％（実施例１－１０）となった。

[0069] 使用するフッ素化剤をＨＦからトリエチルアミン三フッ化水素塩に変更してフッ素化を行った結果、目的物（２ａ－Ｌｉ）の生成は確認できるものの、ＨＦの場合に比べて変換率と選択率の低下が見られた。トリエチルアミンの影響によって目的物以外のリン酸フッ素化物の生成が進行したと思われる（実施例１－１１、１－１２）。

[0070] 使用するフッ素化剤をＨＦから酸性フッ化カリウムに変更してフッ素化を行った結果、目的物（２ａ－Ｌｉ）の生成は確認できるものの、ＨＦの場合に比べて変換率の低下が見られた。（実施例１－１３、１－１４）。このことから、酸性フッ化カリウム中のフッ化カリウム成分は反応を加速させる効果は低いと考えられる。

[0071] また、実施例１－１～１－１４においては原料に塩化物が含まれないことから、残留塩素濃度は何れも１００質量ｐｐｍ未満であった。ＨＦの添加量が特に多い実施例１－９、１－１０にて残留遊離酸濃度が上昇する結果となり、再度の減圧除去を行った。また、トリエチルアミン三フッ化水素塩を使用した系では、ＨＦのみの系に比べて残留する遊離酸が多い結果となった。

[0072] ［実施例２－１］

非特許文献２に開示された方法に従って、シュウ酸が３分子配位した６配位イオン性錯体であるトリスオキサラトリン酸リチウム（１ａ－Ｌｉ）を得た。この（１ａ－Ｌｉ）（３０ｇ、９９．４ｍｍｏｌ）をＥＭＣ（１２０ｍＬ）に溶解させ、ＨＦ（４．０ｇ、１９８．７ｍｍｏｌ、２．０モル当量）を加えた後、反応を加速させるための酸として塩化水素（以下ＨＣｌ）（７．３ｇ、１９８．７ｍｍｏｌ、２．０モル当量）を添加した。２５℃にて３時間攪拌させた後、減圧にて残留するＨＦと添加した酸の除去と濃縮を行った。析出したシュウ酸をろ過にて取り除いた後に、変換率と選択率をＦ、Ｐ－ＮＭＲにて、残留塩素濃度を硝酸銀滴定にて、残留遊離酸濃度を遊離酸滴定により求めた結果、目的とするシュウ酸が２分子配位したジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は４２．６％、選択率は８０．４％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２０００質量ｐｐｍであった。

[0073] ［実施例２－２］

反応時間を３時間から２４時間へ変更した以外は実施例２－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は７２．８％、選択率は８０．５％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２０００質量ｐｐｍであった。

[0074] ［実施例２－３］

酸をＨＣｌからトリフルオロメタンスルホン酸（以下ＴｆＯＨ）（０．３ｇ、２．０ｍｍｏｌ、０．０２モル当量）へ、反応時間を３時間から６時間へ変更した以外は実施例２－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は９３．２％、選択率は９４．１％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２５００質量ｐｐｍであった。

[0075] ［実施例２－４］

酸をＨＣｌからＴｆＯＨ（０．３ｇ、２．０ｍｍｏｌ、０．０２モル当量）へ、反応時間を３時間から２４時間へ、反応温度を２５℃から０℃へ変更した以外は実施例２－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は９４．２％、選択率は９５．２％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２５００質量ｐｐｍであった。

[0076] ［実施例２－５］

酸をＨＣｌからＴｆＯＨ（０．３ｇ、２．０ｍｍｏｌ、０．０２モル当量）へ、反応時間を３時間から１時間へ、反応温度を２５℃から４０℃へ変更した以外は実施例２－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は９１．２％、選択率は９２．０％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２５００質量ｐｐｍであった。

[0077] ［実施例２－６］

酸をＨＣｌからＴｆＯＨ（０．０３ｇ、０．２ｍｍｏｌ、０．００２モル当量）へ、反応時間を３時間から７２時間へ変更した以外は実施例２－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は９５．２％、選択率は９６．０％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２０００質量ｐｐｍであった。

[0078] ［実施例２－７］

酸をＨＣｌからトリフルオロ酢酸（以下ＴＦＡ）（０．１ｇ、１．０ｍｍｏｌ、０．０１モル当量）へ変更した以外は実施例２－２と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は３５．６％、選択率は９７．０％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジ

フルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２０００質量ｐｐｍであった。

[0079] ［実施例２－８］

酸をＨＣｌからＴＦＡ（１．１ｇ、９．９ｍｍｏｌ、０．１モル当量）へ変更した以外は実施例２－２と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は５３．２％、選択率は９６．６％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２５００質量ｐｐｍであった。

[0080] ［実施例２－９］

フッ素化剤をＨＦからフッ化リチウム（以下ＬｉＦ）（５．２ｇ、１９８．７ｍｍｏｌ、２．０モル当量）へ、酸をＨＣｌからＴｆＯＨ（２９．８ｇ、１９８．７ｍｍｏｌ、２．０モル当量）へ変更した以外は実施例２－２と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は３０．２％、選択率は９５．２％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、４０００質量ｐｐｍであった。

[0081] ［実施例２－１０］

フッ素化剤をＨＦからフッ化ナトリウム（以下ＮａＦ）（８．３ｇ、１９８．７ｍｍｏｌ、２．０モル当量）へ、酸をＨＣｌからＴｆＯＨ（２９．８ｇ、１９８．７ｍｍｏｌ、２．０モル当量）へ変更した以外は実施例２－２と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は３０．９％、選択率は９４．３％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、４０００質量ｐｐｍであった。

[0082] ［実施例２－１１］

フッ素化剤をＨＦからフッ化カリウム（以下ＫＦ）（１１．５ｇ、１９８．７ｍｍｏｌ、２．０モル当量）へ、酸をＨＣｌからＴｆＯＨ（２９．８ｇ

、１９８．７ｍｍｏｌ、２．０モル当量）へ変更した以外は実施例２－２と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は３２．１％、選択率は９４．８％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、４０００質量ｐｐｍであった。

[0083] ［実施例２－１２］

酸をＨＣｌからＴｆＯＨ（０．０３ｇ、０．２ｍｍｏｌ、０．００２モル当量）へ、反応時間を３時間から７２時間へ、溶媒をＥＭＣからジメチルカーボネート（以下ＤＭＣ）へ変更した以外は実施例２－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は９４．９％、選択率は９５．７％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２０００質量ｐｐｍであった。

[0084] ［実施例２－１３］

酸をＨＣｌからＴｆＯＨ（０．０３ｇ、０．２ｍｍｏｌ、０．００２モル当量）へ、反応時間を３時間から７２時間へ、溶媒をＥＭＣからジエチルカーボネート（以下ＤＥＣ）へ変更した以外は実施例２－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は９３．５％、選択率は９４．６％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２５００質量ｐｐｍであった。

[0085] ［実施例２－１４］

酸をＨＣｌからＴｆＯＨ（０．０３ｇ、０．２ｍｍｏｌ、０．００２モル当量）へ、反応時間を３時間から７２時間へ、溶媒をＥＭＣからテトラヒドロフラン（以下ＴＨＦ）へ変更した以外は実施例２－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は９２．２％、選択率は９３．９％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ

未満、２０００質量ｐｐｍであった。

[0086] ［実施例２－１５］

酸をＨＣｌからＴｆＯＨ（０．０３ｇ、０．２ｍｍｏｌ、０．００２モル当量）へ、反応時間を３時間から７２時間へ、溶媒をＥＭＣから酢酸エチル（以下ＡｃＯＥｔ）へ変更した以外は実施例２－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は９１．１％、選択率は９２．２％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２０００質量ｐｐｍであった。

[0087] ［実施例２－１６］

酸をＨＣｌからＴｆＯＨ（０．０３ｇ、０．２ｍｍｏｌ、０．００２モル当量）へ、反応時間を３時間から７２時間へ、溶媒をＥＭＣからアセトニトリル（以下CH_3CN）へ変更した以外は実施例２－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は９０．５％、選択率は９２．３％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、３０００質量ｐｐｍであった。

[0088] ［実施例２－１７］

非特許文献２に開示された方法に従って、シュウ酸が３分子配位した６配位イオン性錯体であるトリスオキサラトリン酸リチウム（１ａ－Ｌｉ）を得た。ダウケミカル製強酸性陽イオン交換樹脂２５２（以後、イオン交換樹脂）を５００g量り取り、０．１規定の水酸化ナトリウム水溶液（２．５ｋｇ）に浸漬させ、２５℃で６時間攪拌を行った。ろ過でイオン交換樹脂を回収し、洗液のｐＨが８以下になるまで純水で充分に洗浄した。その後、１２時間の減圧乾燥（１２０℃、１．３ｋＰａ）にて水分を除去した。（１ａ－Ｌｉ）（３０ｇ、９９．４ｍｍｏｌ）をＥＭＣ（２７０ｍＬ）に溶解させ、そこに１５０ｇの乾燥済み前記イオン交換樹脂を加え、２５℃にて６時間攪拌を行った。その後、ろ過にてイオン交換樹脂を取り除くことで、カチオンがＬ

ｉ$^+$からＮａ$^+$へ交換された（１ａ－Ｎａ）／ＥＭＣ溶液が得られた。イオンクロマトグラフィーにてカチオンの定量を行うと、Ｎａ$^+$／Ｌｉ$^+$の比率は９９．５であった。

（１ａ－Ｎａ）／ＥＭＣ溶液の塩濃度が約２０質量％となるまで、減圧濃縮を行った。その後、ＨＦ（４．０ｇ、１９８．７ｍｍｏｌ、２．０モル当量）と、ＴｆＯＨ（０．０３ｇ、０．２ｍｍｏｌ、０．００２モル当量）を添加した。温度２５℃にて７２時間攪拌させた後、減圧にて残留するＨＦと添加した酸の除去と濃縮を行った。析出したシュウ酸をろ過にて取り除いた後に、変換率と選択率をＦ、Ｐ－ＮＭＲにて、残留塩素濃度を硝酸銀滴定にて、残留遊離酸濃度を遊離酸滴定により求めた結果、目的とするジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｎａ）への変換率は９４．８％、選択率は９６．０％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｎａ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２０００質量ｐｐｍであった。

[0089] ［実施例２－１８］

非特許文献２に開示された方法に従って、シュウ酸が３分子配位した６配位イオン性錯体であるトリスオキサラトリン酸リチウム（１ａ－Ｌｉ）を得た。この（１ａ－Ｌｉ）（３０ｇ、９９．４ｍｍｏｌ）をＥＭＣ（１５０ｍＬ）に溶解させ、そこにトリメチルプロピルアンモニウムクロリド（１４．４ｇ、１０４．４ｍｍｏｌ）を加えて４５℃にて６時間攪拌を行った。５℃まで冷却した後に不溶解物をろ過で取り除くことでカチオンがＬｉ$^+$からトリメチルプロピルアンモニウムカチオン（以下、ＴＭＰＡ）へ交換された（１ａ－ＴＭＰＡ）／ＥＭＣ溶液が得られた。イオンクロマトグラフィーにてカチオンの定量を行ったところＴＭＰＡ／Ｌｉ$^+$の比率は９８．４であった。

（１ａ－ＴＭＰＡ）／ＥＭＣ溶液へ、ＨＦ（４．０ｇ、１９８．７ｍｍｏｌ、２．０モル当量）と、ＴｆＯＨ（０．０３ｇ、０．２ｍｍｏｌ、０．００２モル当量）を添加した。温度２５℃にて７２時間攪拌させた後、減圧にて残留するＨＦと添加した酸の除去と濃縮を行った。析出したシュウ酸をろ過

にて取り除いた後に、変換率と選択率をＦ、Ｐ－ＮＭＲにて、残留塩素濃度を硝酸銀滴定にて、残留遊離酸濃度を遊離酸滴定により求めた結果、目的とするジフルオロイオン性錯体（２ａ－ＴＭＰＡ）への変換率は９０．１％、選択率は９３．５％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－ＴＭＰＡ）を基準としてそれぞれ２００質量ｐｐｍ、２０００質量ｐｐｍであった。

[0090] ［実施例２－１９］

非特許文献２に開示された方法を参考に、ヘキサフルオロ－２－ヒドロキシイソ酪酸が３分子配位した６配位イオン性錯体であるトリス（ヘキサフルオロ－２－ヒドロキシイソブチラト）リン酸リチウム（１ｂ－Ｌｉ）を得た。この（１ｂ－Ｌｉ）（６６．４ｇ、９９．４ｍｍｏｌ）をＥＭＣ（１５０ｍＬ）に溶解させ、ＨＦ（４．０ｇ、１９８．７ｍｍｏｌ、２．０モル当量）と、ＴｆＯＨ（０．０３ｇ、０．２ｍｍｏｌ、０．００２モル当量）を添加した。温度２５℃にて７２時間攪拌させた後、減圧にて残留するＨＦとヘキサフルオロ－２－ヒドロキシイソ酪酸と添加した酸の除去と濃縮を行った。析出した固体をろ過にて取り除いた後に、変換率と選択率をＦ、Ｐ－ＮＭＲにて、残留塩素濃度を硝酸銀滴定にて、残留遊離酸濃度を遊離酸滴定により求めた結果、目的とするヘキサフルオロ－２－ヒドロキシイソ酪酸が２分子配位したジフルオロイオン性錯体（２ｂ－Ｌｉ）への変換率は９２．１％、選択率は９４．５％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ｂ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、２００００質量ｐｐｍであった。

[0091] ［実施例２－２０］

非特許文献２に開示された方法を参考に、パーフルオロピナコールが３分子配位した６配位イオン性錯体であるトリス（テトラトリフルオロメチルエタンジオラト）リン酸リチウム（１ｃ－Ｌｉ）を得た。この（１ｃ－Ｌｉ）（１０２．７ｇ、９９．４ｍｍｏｌ）をＥＭＣ（２００ｍＬ）に溶解させ、ＨＦ（４．０ｇ、１９８．７ｍｍｏｌ、２．０モル当量）と、ＴｆＯＨ（０

．０３ｇ、０．２ｍｍｏｌ、０．００２モル当量）を添加した。温度２５℃にて７２時間攪拌させた後、減圧にて残留するＨＦとパーフルオロピナコールと添加した酸の除去と濃縮を行った。析出した固体をろ過にて取り除いた後に、変換率と選択率をＦ、Ｐ－ＮＭＲにて、残留塩素濃度を硝酸銀滴定にて、残留遊離酸濃度を遊離酸滴定により求めた結果、目的とするパーフルオロピナコールが２分子配位したジフルオロイオン性錯体（２ｃ－Ｌｉ）への変換率は９０．５％、選択率は９１．６％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ｃ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１００質量ｐｐｍ未満、１００００質量ｐｐｍであった。

[0092] 以上の実施例２－１～２－２０の内容を以下の表３（条件）、表４（結果）に示す。表３において、ＨＨＩＢはヘキサフルオロ－２－ヒドロキシイソ酪酸を、ＰＦＰはパーフルオロピナコールを表す。

[0093] [表3]

（条件）

実施例	3分子配位体（1）		フッ素化剤		酸		非水溶媒	時間	温度
	配位子	カチオン	種類	モル当量[eq.]	種類	モル当量[eq.]	種類	[h]	[℃]
2－1	シュウ酸	Li^+	HF	2.0	HCl	2.0	EMC	3	25
2－2	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	24	同上
2－3	同上	同上	同上	同上	TfOH	0.02	同上	6	同上
2－4	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	24	0
2－5	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	1	40
2－6	同上	同上	同上	同上	同上	0.002	同上	72	25
2－7	同上	同上	同上	同上	TFA	0.01	同上	24	同上
2－8	同上	同上	同上	同上	同上	0.1	同上	24	同上
2－9	同上	同上	LiF	同上	TfOH	2.0	同上	24	同上
2－10	同上	同上	NaF	同上	同上	2.0	同上	同上	同上
2－11	同上	同上	KF	同上	同上	2.0	同上	同上	同上
2－12	同上	同上	HF	同上	同上	0.002	DMC	72	同上
2－13	同上	同上	同上	同上	同上	同上	DEC	同上	同上
2－14	同上	同上	同上	同上	同上	同上	THF	同上	同上
2－15	同上	同上	同上	同上	同上	同上	AcOEt	同上	同上
2－16	同上	同上	同上	同上	同上	同上	CH_3CN	同上	同上
2－17	同上	Na^+	同上	同上	同上	同上	EMC	同上	同上
2－18	同上	TMPA	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
2－19	HHIB	Li^+	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上
2－20	PFP	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上

[0094]

[表4]

(結果)

実施例	ジフルオロイオン性錯体（2）		不純物	
	変換率[%]	選択率[%]	Cl[質量ppm]	遊離酸[質量ppm]
2－1	42.6	80.4	＜100	2000
2－2	72.8	80.5	＜100	2000
2－3	93.2	94.1	＜100	2500
2－4	94.2	95.2	＜100	2500
2－5	91.2	92.0	＜100	2500
2－6	95.2	96.0	＜100	2000
2－7	35.6	97.0	＜100	2000
2－8	53.2	96.6	＜100	2500
2－9	30.2	95.2	＜100	4000
2－10	30.9	94.3	＜100	4000
2－11	32.1	94.8	＜100	4000
2－12	94.9	95.7	＜100	2000
2－13	93.5	94.6	＜100	2500
2－14	92.2	93.9	＜100	2000
2－15	91.1	92.2	＜100	2000
2－16	90.5	92.3	＜100	3000
2－17	94.8	96.0	＜100	2000
2－18	90.1	93.5	200	2000
2－19	92.1	94.5	＜100	20000
2－20	90.5	91.6	＜100	10000

[0095] 以上の結果をまとめる。ＨＦを過剰に用いることで高い変換率で３分子配位体（１ａ－Ｌｉ）のフッ素化が進行することが明らかになった。過剰のＨＦにより反応液中のプロトン濃度が上昇し、それによって反応速度が向上したと推測できるため、より解離度の高い酸の添加を試みた。ＨＦ２．０モル当量に加えてＨＣｌ２．０モル当量を添加してフッ素化反応を行ったところ、２５℃３時間で変換率４２．６％、２４時間で７２．８％となった（実施例２－１、２－２）。ＨＣｌを使用しない実施例１－２の結果と比較して大幅に反応速度が向上したことが分かる。但し、ＨＣｌが引き起こす副反応により選択率の低下が見られるため、より効果的な酸の探索を行うこととした。

[0096] 酸をＴｆＯＨに換えてフッ素化を行った結果、０．０２モル当量でも極めて高い添加効果が見られ、２５℃６時間で変換率９３．２％（実施例２－３）、４０℃１時間で変換率９１．２％（実施例２－５）であり、０℃においても２４時間まで延長させることで変換率９４．２％（実施例２－４）となった。更に添加量を削減したＴｆＯＨ０．００２モル当量においても、時間

を７２時間まで延長させることで、選択率を低下させること無く変換率を９５．２％まで向上させることができた（実施例２－６）。

[0097] 次に、酸をＴＦＡに換えてフッ素化を行った結果、２５℃２４時間の条件において０．０１モル当量では変換率３５．６％（実施例２－７）、０．１モル当量では変換率５３．２％（実施例２－８）となり、ＴＦＡ無しに比べると向上は見られたものの、ＴｆＯＨ程の効果は得られなかった。

[0098] フッ素化剤を金属フッ化物（ＬｉＦ、ＮａＦ、ＫＦ）に変更し、ＴｆＯＨの存在下でフッ素化反応を行った。その結果変換率３０％程度で目的物（２ａ－Ｌｉ）が得られた（実施例２－９、２－１０、２－１１）。これは、ＴｆＯＨを使用せずにＨＦのみを２．０モル当量使用した実施例１－２の結果から僅かではあるが向上が見られる。ＴｆＯＨによって金属フッ化物がプロトン化されて、２．０モル当量のＨＦが系内で発生し、それによりフッ素化が進行したと考えられるが、そこにトリフルオロメタンスルホン酸塩がルイス酸効果を発揮した結果として変換率が向上した可能性が高い。

[0099] ＨＦ２．０モル当量、ＴｆＯＨ０．００２モル当量、２５℃７２時間の条件にて、溶媒をＥＭＣから変更してフッ素化反応を実施した。その結果、変換率はＤＭＣ、ＤＥＣではＥＭＣと同等（実施例２－１２、２－１３）であり、ＴＨＦ、ＡｃＯＥｔ、CH_3CNではＥＭＣに比べて若干低下した（実施例２－１４、２－１５、２－１６）ものの、何れも変換率９０％以上であった。

[0100] 原料のカチオンがLi^+からNa^+に換わった（１ａ－Ｎａ）や、ＴＭＰＡに換わった（１ａ－ＴＭＰＡ）を使用し、ＨＦ２．０モル当量、ＴｆＯＨ０．００２モル当量、２５℃７２時間の条件でフッ素化を行った結果、問題なく反応は進行し、（２ａ－Ｎａ）が変換率９４．８％（実施例２－１７）で、（２ａ－ＴＭＰＡ）が変換率９０．１％（実施例２－１８）で得られた。

[0101] 原料の配位子がシュウ酸からＨＨＩＢに換わった（１ｂ－Ｌｉ）や、ＰＦＰに換わった（１ｃ－Ｌｉ）を使用し、ＨＦ２．０モル当量、ＴｆＯＨ０．００２モル当量、２５℃７２時間の条件でフッ素化を行った結果、問題なく

反応は進行し、（２ｂ－Ｌｉ）が変換率９２．１％（実施例２－１９）で、（２ｃ－Ｌｉ）が変換率９０．５％（実施例２－２０）で得られた。

[0102] 以上の通り、酸を添加することでＨＦによるフッ素化速度が大幅に向上することが明らかになった。また、カチオンがLi^+からNa^+やＴＭＰＡへ、配位子がシュウ酸からＨＨＩＢやＰＦＰに換わっても効率的に目的物であるジフルオロイオン性錯体を得ることが出来た。

[0103] 残留塩素濃度は実施例２－１８を除いて１００質量ｐｐｍ未満であった。実施例２－１８の残留塩素濃度が２００質量ｐｐｍとなっているのは、原料である３分子配位体（１ａ－ＴＭＰＡ）を合成する際に使用した塩化物からの持込であると思われる。

[0104] 残留遊離酸濃度は、配位子がシュウ酸である場合、酸の添加量が多い系（実施例２－９、２－１０、２－１１）にて４０００質量ｐｐｍまでの上昇が見られたのと、溶媒がCH_3CNの系（実施例２－１６）にて３０００質量ｐｐｍとなった以外は２０００～２５００質量ｐｐｍであった。配位子がＨＨＩＢの場合、残留遊離酸濃度が２００００質量ｐｐｍと極めて高くなった。これはＨＨＩＢの高い溶解度により濃縮、ろ過操作にて充分に除去することができなかったためである。同様に高い溶解度を有するＰＦＰの場合も残留遊離酸濃度は１００００質量ｐｐｍと高い値となった。ＰＦＰはＨＨＩＢに比べて揮発性が高いため、濃縮時に一部留去されたものと考えられる。

[0105] ［比較例１－１］

特許文献１０に記載された方法を参考に反応を実施した。$LiPF_6$（２０．０ｇ、１３２．０ｍｍｏｌ）とＥＭＣ１１０ｍＬ、そしてシュウ酸（１１．９ｇ、１３２．０ｍｍｏｌ）を容積５００ｍＬの硝子製フラスコに加えた。このとき、$LiPF_6$は完全に溶解したが、シュウ酸の大部分は溶け残っていた。４０℃撹拌下、四塩化ケイ素（１３．４ｇ、７９ｍｍｏｌ）をフラスコ内へ１．５時間かけて滴下した後、撹拌を２．５時間継続した。続いて、減圧にてテトラフルオロシラン及び塩酸を除去し、不溶解物をろ過にて取り除いた後に、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を得た。ジフルオロイ

オン性錯体（２ａ－Ｌｉ）への変換率は９２．５％、選択率は９２．５％であり、残留塩素濃度と残留遊離酸濃度は、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）を基準としてそれぞれ１５００質量ｐｐｍ、２０００質量ｐｐｍであった。

[0106] ［比較例１－２］

フッ素化剤をＨＦからフッ化リチウム（以下ＬｉＦ）（５．２ｇ、１９８．７ｍｍｏｌ、２．０モル当量）へ変更した以外は実施例１－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）の生成は確認できなかった。

[0107] ［比較例１－３］

フッ素化剤をＨＦからフッ化ナトリウム（以下ＮａＦ）（８．３ｇ、１９８．７ｍｍｏｌ、２．０モル当量）へ変更した以外は実施例１－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）の生成は確認できなかった。

[0108] ［比較例１－４］

フッ素化剤をＨＦからフッ化カリウム（以下ＫＦ）（１１．５ｇ、１９８．７ｍｍｏｌ、２．０モル当量）へ変更した以外は実施例１－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）の生成は確認できなかった。

[0109] ［比較例１－５］

フッ素化剤をＨＦから濃度１ｍｏｌ／Ｌのテトラブチルアンモニウムフルオリド／ＴＨＦ溶液（１９９ｍＬ、２．０モル当量）へ変更した以外は実施例１－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）の生成は確認できなかった。

[0110] ［比較例１－６］

フッ素化剤をＨＦからトリエチルアミンフッ化水素塩（２４．１ｇ、１９８．７ｍｍｏｌ、２．０モル当量）へ変更した以外は実施例１－１と同じ手順にて反応を行った結果、ジフルオロイオン性錯体（２ａ－Ｌｉ）の生成は

確認できなかった。

[0111] 以上の比較例１－１～１－６の内容を以下の表５（条件）、表６（結果）に示す。表５において、ＴＢＡＦはテトラブチルアンモニウムフルオリドを表し、Et_3N・３ＨＦはトリエチルアミン三フッ化水素塩を表す。

[0112] [表5]

（条件）

比較例	３分子配位体（１）		フッ素化剤		酸		非水溶媒	時間	温度
	配位子	カチオン	種類	モル当量 [eq.]	種類	モル当量 [eq.]	種類	[h]	[℃]
１－１	－	－	－	－	－	－	－	－	－
１－２	シュウ酸	Li^+	LiF	2.0	－	－	EMC	24	25
１－３	同上	Li^+	NaF	2.0	－	－	同上	同上	同上
１－４	同上	Li^+	KF	2.0	－	－	同上	同上	同上
１－５	同上	Li^+	TBAF	2.0	－	－	同上	同上	同上
１－６	同上	Li^+	Et_3N・HF	2.0	－	－	同上	同上	同上

[0113] [表6]

（結果）

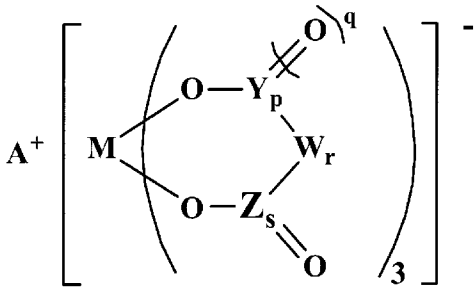
比較例	ジフルオロイオン性錯体（２）		不純物	
	変換率 [%]	選択率 [%]	Cl [質量 ppm]	遊離酸 [質量 ppm]
１－１	92.5	92.5	1500	2000
１－２	0	0	－	－
１－３	0	0	－	－
１－４	0	0	－	－
１－５	0	0	－	－
１－６	0	0	－	－

[0114] 比較例１－２～１－６は非酸性条件にてフッ素化を試みたものであるが、何れも目的物（２ａ－Ｌｉ）の生成は確認できず、３分子配位体のフッ素化にはプロトン酸、又はルイス酸の助けが必要であることは明らかである。また、比較例１－１は特許文献１０に開示された手法にて実施したものであるが、変換率、選択率は３分子配位体をフッ素化した結果（実施例２－６）から若干の低下が見られる上、塩素濃度は１５００質量ｐｐｍと大幅に高くなった。

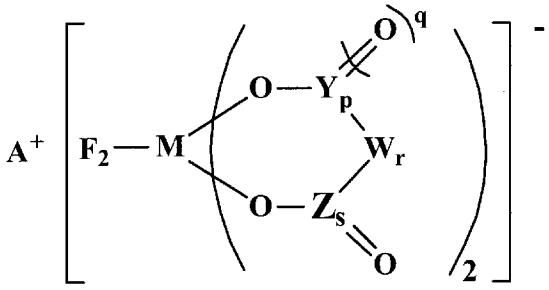
請求の範囲

[請求項1] 一般式（１）で示される６配位イオン性錯体（１）を非水溶媒中でフッ素化剤によりフッ素化することを特徴とする、一般式（２）で示されるジフルオロイオン性錯体（２）の製造方法。

[化4]



（１）



（２）

一般式（１）、（２）において、A^+は金属イオン、プロトン及びオニウムイオンからなる群から選ばれるいずれか１つであり、ＭはＰ、Ａｓ及びＳｂからなる群から選ばれるいずれか１つである。Ｆはフッ素原子である。Ｏは酸素原子である。

Ｙは炭素原子又は硫黄原子である。Ｙが炭素原子である場合ｑは１である。Ｙが硫黄原子である場合ｑは１又は２である。

Ｗは炭素数１～１０のヘテロ原子やハロゲン原子を有していてもよい炭化水素基（炭素数が３以上の場合にあっては、分岐鎖又は環状構造のものも使用できる）、又は－Ｎ（R^1）－を表す。このとき、R^1は水素原子、アルカリ金属、炭素数１～１０のヘテロ原子やハロゲン原

子を有していてもよい炭化水素基を表す。炭素数が３以上の場合にあっては、R^1は分岐鎖又は環状構造をとることもできる。Ｚは炭素原子である。ｐは０又は１、ｑは０～２の整数、ｒは０～２の整数、ｓは０又は１をそれぞれ表し、ｐ＋ｒ≧１である。

[請求項2] 前記６配位イオン性錯体（１）と前記ジフルオロイオン性錯体（２）の各元素が下記の（ａ）、（ｂ）、（ｃ）から選ばれる少なくとも一つの組み合わせであることを特徴とする請求項１に記載の製造方法。

（ａ）Ｍ＝Ｐ、Ｙ＝Ｃ、ｐ、ｑ、ｓ＝１、ｒ＝０

（ｂ）Ｍ＝Ｐ、Ｗ＝Ｃ（CF_3）$_2$、ｐ、ｑ＝０、ｒ、ｓ＝１

（ｃ）Ｍ＝Ｐ、Ｗ＝Ｃ（CF_3）$_2$、ｐ、ｑ、ｓ＝０、ｒ＝２

[請求項3] 前記フッ素化剤がイオン性フッ化物であることを特徴とする請求項１又は２に記載の製造方法。

[請求項4] 前記フッ素化剤が、酸性フッ化カリウム、酸性フッ化ナトリウム、酸性フッ化アンモニウム、フッ化水素過剰の有機アミンフッ化水素塩、フッ化水素からなる群より選ばれる一つ以上であることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項5] 前記フッ素化剤の当量が、前記６配位イオン性錯体（１）に対して１．５から５０モル当量であることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項6] 前記フッ素化剤がフッ化水素を含み、

前記フッ素化剤としてのフッ化水素の当量が前記６配位イオン性錯体（１）に対して１．５から５０モル当量であることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項7] フッ素化時に前記フッ素化剤以外の酸又はルイス酸を非水溶媒に添加することを特徴とする請求項１～６のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項8] 前記フッ素化剤以外の酸又はルイス酸が、硫酸、フルオロ硫酸、塩化水素、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフル

オロ酢酸、硝酸、ｐ-トルエンスルホン酸、三フッ化ホウ素、五フッ化リン、三塩化アルミニウム、五塩化ニオブ、トリフルオロメタンスルホン酸金属塩からなる群より選ばれる１つ以上であることを特徴とする請求項７に記載の製造方法。

[請求項9] 前記フッ素化剤以外の酸又はルイス酸の当量が前記６配位イオン性錯体（１）に対して０．００１～２．０モル当量であることを特徴とする請求項７又は８に記載の製造方法。

[請求項10] 前記フッ素化剤以外の酸がトリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸からなる群より選ばれる１つ以上であり、前記フッ素化剤以外の酸の当量が前記６配位イオン性錯体（１）に対して０．００１～２．０モル当量であることを特徴とする請求項７又は８に記載の製造方法。

[請求項11] 前記フッ素化剤がフッ化水素であり、前記フッ素化剤以外の酸がトリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸からなる群より選ばれる１つ以上であることを特徴とする請求項７に記載の製造方法。

[請求項12] フッ素化時に前記フッ素化剤以外の酸又はルイス酸が添加され、
前記フッ素化剤に、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化カルシウム、フッ化ニッケル、フッ化鉄、フッ化亜鉛、フッ化アンモニウムからなる群より選ばれる一つ以上が含まれることを特徴とする請求項１に記載の製造方法。

[請求項13] 前記非水溶媒が炭酸エステル類、エステル類、ケトン類、ラクトン類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、スルホン類からなる群より選ばれる一つ、又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項１～１２のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項14] 前記非水溶媒が炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルプロピル、炭酸エチルプロピル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオ

ン酸ブチル、アセトン、エチルメチルケトン、ジエチルケトン、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、アセトニトリル、プロピオニトリル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホランからなる群より選ばれる一つ、又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項１～１２のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項15] フッ素化を－６０℃～１５０℃の温度で実施する請求項１～１４のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項16] フッ素化後に減圧操作を行うことを特徴とする請求項１～１５のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項17] 前記６配位イオン性錯体（１）と前記ジフルオロイオン性錯体（２）の配位子がシュウ酸であり、フッ素化後の減圧操作にて析出したシュウ酸をろ過にて分離することを特徴とする請求項１～１６のいずれか１項に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/075405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07F9/6574(2006.01)i, *H01G11/62*(2013.01)i, *H01G11/64*(2013.01)i, *H01M10/0567*(2010.01)i, *H01M10/0568*(2010.01)i, *C07B61/00*(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07F9/6574, H01G11/62, H01G11/64, H01M10/0567, H01M10/0568, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN), CASREACT(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LINDEMANN,D. et al, Fluorination of dioxa- and oxazaphospholanes, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 1992, 615 (9), p.66-72	1-17
A	US 2010/0267984 A1 (U.S. Government as represented by the Secretary of the Army), 21 October 2010 (21.10.2010), (Family: none)	1-17
A	JP 2003-137890 A (Central Glass Co., Ltd.), 14 May 2003 (14.05.2003), & US 2003/0100761 A1 & EP 1308449 A2	1-17

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 November 2015 (30.11.15)	08 December 2015 (08.12.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/075405

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-354681 A (Merck Patent GmbH), 25 December 2001 (25.12.2001), & US 2002/0001755 A1 & EP 1143548 A2 & CA 2342696 A & TW 527357 B & KR 10-2001-0095331 A & CN 1318546 A	1-17
A	JP 2010-198832 A (Toyota Motor Corp.), 09 September 2010 (09.09.2010), & WO 2010/097678 A1	1-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０７５４０５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07F9/6574(2006.01)i, H01G11/62(2013.01)i, H01G11/64(2013.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, C07B61/00(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07F9/6574, H01G11/62, H01G11/64, H01M10/0567, H01M10/0568, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN), CASREACT (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	LINDEMANN,D. et al, Fluorination of dioxa- and oxazaphospholanes, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 1992, 615 (9), p.66-72	1-17
A	US 2010/0267984 A1 (U.S. Government as represented by the Secretary of the Army) 2010.10.21, (ファミリーなし)	1-17

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
３０．１１．２０１５	０８．１２．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　３８３９
土橋　敬介
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2003-137890 A (セントラル硝子株式会社) 2003.05.14, & US 2003/0100761 A1 & EP 1308449 A2	1-17
A	JP 2001-354681 A (メルク　パテント　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフトング) 2001.12.25, & US 2002/0001755 A1 & EP 1143548 A2 & CA 2342696 A & TW 527357 B & KR 10-2001-0095331 A & CN 1318546 A	1-17
A	JP 2010-198832 A (トヨタ自動車株式会社) 2010.09.09, & WO 2010/097678 A1	1-17