



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월13일

(11) 등록번호 10-1808973

(24) 등록일자 2017년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 9/6581 (2006.01) *C07F 9/6593* (2006.01)*H01M 10/052* (2010.01) *H01M 10/0567* (2010.01)

(52) CPC특허분류

C07F 9/65814 (2013.01)*C07F 9/65815* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7012023

(22) 출원일자(국제) 2014년10월08일

심사청구일자 2016년05월04일

(85) 번역문제출일자 2016년05월04일

(65) 공개번호 10-2016-0068870

(43) 공개일자 2016년06월15일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/076904

(87) 국제공개번호 WO 2015/053302

국제공개일자 2015년04월16일

(30) 우선권주장

JP-P-2013-214193 2013년10월11일 일본(JP)

JP-P-2014-125369 2014년06월18일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP01087635 A*

WO2013047342 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

후지필름 가부시키가이샤

일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2쵸메 26방 3
0고

(72) 발명자

가나자와 요시노리

일본 가나가와케 아시가라카미군 가이세이마치 우
시지마 577반지 후지필름 가부시키가이샤 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 아미노 치환 포스파젠 화합물의 제조 방법, 비수 이차 전지용 전해액의 제조 방법 및 비수 이
차 전지의 제조 방법**(57) 요 약**

불소화 포스파젠 화합물과, 아민 화합물을, 루이스산 촉매의 존재하에서 반응시켜, 상기 불소화 포스파젠 화합물에 상기 아민 화합물을 치환한 화합물을 합성하는 아미노 치환 포스파젠 화합물의 제조 방법.

(52) CPC특허분류

C07F 9/65817 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/0567 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

Y02P 70/54 (2015.11)

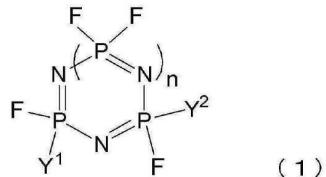
명세서

청구범위

청구항 1

불소화 포스파젠 화합물과 아민 화합물을 루이스산 촉매의 존재하에서 반응시켜, 상기 불소화 포스파젠 화합물에 상기 아민 화합물을 치환한 화합물을 합성하고, 합성되는 상기 아미노 치환 포스파젠 화합물이 하기 식 (1)로 나타내는 화합물인 아미노 치환 포스파젠 화합물의 제조 방법.

[화학식 1]



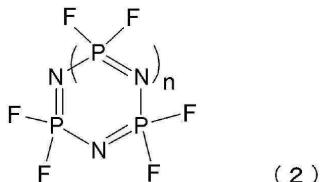
식 중, Y^1 은 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ 를 나타낸다. Y^2 는 불소 원자 또는 $-\text{NR}^3\text{R}^4$ 를 나타낸다. $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 는 각각 할로젠 원자, 카보닐기 함유기, 알콕시기, 실릴기, 수소 원자, 알킬기 또는 알켄일기를 나타낸다. R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 는 고리를 형성하고 있어도 된다. n 은 1 또는 2를 나타낸다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 불소화 포스파젠 화합물이 하기 식 (2)로 나타나는 제조 방법.

[화학식 2]



식 중, n 은 1 또는 2이다.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 루이스산 촉매가, 알루미늄, 마그네슘, 리튬, 망가니즈, 철, 구리, 아연, 주석, 봉소, 규소, 타이타늄, 지르코늄, 크로뮴, 코발트, 니켈, 몰리브데늄, 및 바나듐으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원소를 포함하는 화합물로 이루어지는 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 아민 화합물의 탄소수가 1~12인 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 루이스산 촉매를 상기 불소화 포스파젠 화합물에 대하여 0.2~3당량으로 첨가하는 제조 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 루이스산 촉매가, M-Z 결합을 적어도 하나 갖는 화합물로 이루어지는 제조 방법.

식 중, M은 금속 원자 또는 반금속 원자이며, Z는 할로젠 원자이다.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 루이스산 촉매가, 알루미늄, 마그네슘, 리튬, 철, 구리(II), 붕소 및 규소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원소를 포함하는 화합물로 이루어지는 제조 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 루이스산 촉매가 염소 또는 브로민을 갖는 화합물로 이루어지는 제조 방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 루이스산 촉매를 상기 불소화 포스파젠 화합물에 대하여 0.25~1당량으로 첨가하는 제조 방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 루이스산 촉매가, AlCl_3 , MgCl_2 , LiCl , LiBr , CuCl_2 , FeCl_3 , ZrCl_4 , ZrOCl_2 , SiCl_4 , Me_2SiCl_2 , TMS-Cl, 및 BCl_3 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 제조 방법.

Me는 메틸기를 나타낸다. TMS는 트라이메틸실릴기를 나타낸다.

청구항 11

청구항 1에 따른 제조 방법을 통하여, 상기 아미노 치환 포스파젠 화합물을 함유하는 비수 이차 전지용 전해액을 조제하는 비수 이차 전지용 전해액의 제조 방법.

청구항 12

청구항 11에 따른 제조 방법을 통하여, 정극과 부극과 상기 비수 이차 전지용 전해액을 구비하는 비수 이차 전지를 제작하는 비수 이차 전지의 제조 방법.

청구항 13

삭제

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 아미노 치환 포스파젠 화합물의 제조 방법, 이것을 이용한 비수 이차 전지용 전해액의 제조 방법 및 비수 이차 전지의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 포스파젠 화합물은, 다양한 용도에 적용되고 있다. 특히 최근에는, 각종 재료에 우수한 난연성을 부여할 수 있는 화합물로서 주목받고 있다. 예를 들면, 리튬 이온 이차 전지에 있어서, 난연성을 부여하는 화합물로서 이용되며, 그 전해액의 첨가제로 하는 것이 제안되고 있다(특허문현 1 참조). 거기에서는, 할로젠판 환상 포스파젠

을 알코올 화합물로 치환한 유도체가 난연제로서 이용되고 있다.

[0003] 종래, 포스파젠 화합물에 특정 치환기를 도입한 유도체의 합성 방법이 알려져 있다. 예를 들면 상기의 알콕시 치환된 불화 포스파젠은, $(\text{PNF}_2)_n$ 으로 나타나는 화합물과, R-OM(식 중, R은 알킬기, M은 알칼리 금속을 나타냄)으로 나타나는 알코올레이트, 혹은 R-OH(식 중, R은 상기와 동의)로 나타나는 알코올을, 무촉매, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨 등의 염기성 촉매의 존재하에 반응시키는 방법 등이 제안되고 있다(특허문헌 2~6 참조).

[0004] 또, 아미노기가 치환된 불소화 포스파젠의 합성에 대해서는, $(\text{PNF}_2)_n$ 으로 나타나는 화합물과, 2당량의 아민을 반응시키는 방법(비특허문헌 1 참조)이 알려져 있다. 거기에서는 다이메틸아미노트라이메틸실레인을 이용하여 아미노 치환 반응을 행하는 것을 제안하고 있다.

[0005] 한편, 다치환형의 포스파젠 화합물의 합성법으로서는, $(\text{PNCI}_2)_n$ 으로 나타나는 화합물과, 하이드록시 화합물을, 산화 아연이나 염화 아연 등의 촉매의 존재하에서 반응시킴으로써, 단시간에 고치환율로 도입하는 것이 제안되고 있다(특허문헌 7, 8 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2005-190873호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 2009-161559호

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 공개특허공보 2001-335590호

(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 공개특허공보 2001-139584호

(특허문헌 0005) 특허문헌 5: 국제 공개공보 제03/005479호

(특허문헌 0006) 특허문헌 6: 일본 공표특허공보 2001-516492호

(특허문헌 0007) 특허문헌 7: 일본 공개특허공보 소63-258928호

(특허문헌 0008) 특허문헌 8: 일본 공개특허공보 소64-087635호

비특허문헌

[0007] (비)특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Journal of the Chemical Society [Section] A: Inorganic, Physical, Theoretical, 1970, p. 2324-2329

발명의 내용

해결하려는 과제

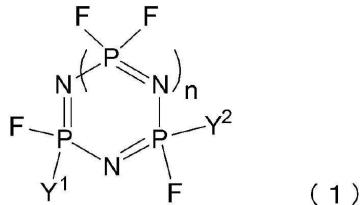
[0008] 상술한 바와 같이 포스파젠 화합물의 합성 방법에 대해서는, 지금까지 몇 가지의 것이 제안되고 있다. 그러나, 그 검토는 아직 충분히 이루어지고 있다고 할 수 없다. 최근, 전지나 전자 재료 등에 적용되는 난연제로서의 이용이 확대되고 있는 가운데, 합성 방법의 다양화는 필수 과제이다. 특히, 아미노 치환체의 우수한 난연성이 주목받고 있으며(국제 공개공보 제2013/047342호), 그 제조 기술의 개발이 요구된다.

[0009] 본 발명은, 이러한 실정을 감안하여 이루어진 것이며, 아미노 치환 포스파젠 화합물의 새로운 합성 방법의 제공을 목적으로 한다. 또한, 필요에 따라, 고수율, 고선택률, 고순도이며, 또한 저가로, 아미노 치환 포스파젠 화합물을 제조하는 제조 방법, 또한 이것을 이용한 비수 이차 전지용 전해액 및 비수 이차 전지의 제조 방법의 제공을 목적으로 한다.

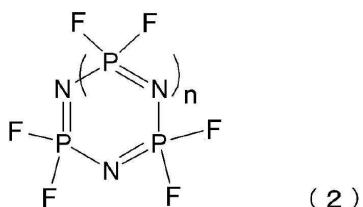
과제의 해결 수단

[0010] 상기의 과제는 이하의 수단에 의하여 해결되었다.

- [0011] [1] 불소화 포스파젠 화합물과 아민 화합물을 루이스산 촉매의 존재하에서 반응시켜, 상기 불소화 포스파젠 화합물에 상기 아민 화합물을 치환한 화합물을 합성하는 아미노 치환 포스파젠 화합물의 제조 방법.
- [0012] [2] 합성되는 상기 아미노 치환 포스파젠 화합물이 하기 식 (1)로 나타나는 화합물인 [1]에 따른 제조 방법.
- [0013] [화학식 1]



- [0014]
- [0015] 식 중, Y^1 은 $-NR^1R^2$ 를 나타낸다. Y^2 는 불소 원자 또는 $-NR^3R^4$ 를 나타낸다. $R^1 \sim R^4$ 는 각각 독립적으로 1가의 치환기 또는 수소 원자를 나타낸다. R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 는 환을 형성하고 있어도 된다. n 은 1 또는 2를 나타낸다.
- [0016] [3] 상기 불소화 포스파젠 화합물이 하기 식 (2)로 나타나는 [1] 또는 [2]에 따른 제조 방법.
- [0017] [화학식 2]



- [0018]
- [0019] 식 중, n 은 1 또는 2를 나타낸다.
- [0020] [4] 상기 루이스산 촉매가, 알루미늄, 마그네슘, 리튬, 망가니즈, 철, 구리, 아연, 주석, 봉소, 규소, 타이타늄, 지르코늄, 크로뮴, 코발트, 니켈, 몰리브데늄, 및 바나듐으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원소를 포함하는 화합물로 이루어지는 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 따른 제조 방법.
- [0021] [5] 상기 아민 화합물의 탄소수가 1~12인 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 따른 제조 방법.
- [0022] [6] 상기 루이스산 촉매를 상기 불소화 포스파젠 화합물에 대하여 0.2~3당량으로 첨가하는 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 따른 제조 방법.
- [0023] [7] 상기 루이스산 촉매가, M-Z 결합을 적어도 하나 갖는 화합물로 이루어지는 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 따른 제조 방법.
- [0024] 식 중, M은 금속 원자 또는 반금속 원자이며, Z는 할로젠 원자이다.
- [0025] [8] 상기 루이스산 촉매가, 알루미늄, 마그네슘, 리튬, 철, 구리(II), 봉소 및 규소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 원소를 포함하는 화합물로 이루어지는 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 따른 제조 방법.
- [0026] [9] 상기 루이스산 촉매가 염소 또는 브로민을 갖는 화합물로 이루어지는 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 따른 제조 방법.
- [0027] [10] 상기 루이스산 촉매를 상기 불소화 포스파젠 화합물에 대하여 0.25~1당량으로 첨가하는 [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 따른 제조 방법.
- [0028] [11] 상기 루이스산 촉매가, $AlCl_3$, $MgCl_2$, $LiCl$, $LiBr$, $CuCl_2$, $FeCl_3$, $ZrCl_4$, $ZrOCl_2$, $SiCl_4$, Me_2SiCl_2 , TMS-Cl, 및 BCl_3 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 따른 제조

방법.

[0029] Me는 메틸기를 나타낸다. TMS는 트라이메틸실릴기를 나타낸다.

[0030] [12] [1] 내지 [11] 중 어느 하나에 따른 제조 방법을 통하여, 상기 아미노 치환 포스파젠 화합물을 함유하는 비수 이차 전지용 전해액을 조제하는 비수 이차 전지용 전해액의 제조 방법.

[0031] [13] [12] 에 따른 제조 방법을 통하여, 정극과 부극과 상기 비수 이차 전지용 전해액을 구비하는 비수 이차 전지를 제작하는 비수 이차 전지의 제조 방법.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 의하면, 아미노 치환 포스파젠 화합물의 새로운 합성 방법을 제공할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 고수율, 고선택률, 고순도이며, 또한 저가로, 아미노 치환 포스파젠 화합물을 제조할 수 있다. 또한 상기 아미노 치환 포스파젠 화합물을 이용한 비수 이차 전지용 전해액 및 비수 이차 전지의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0033] 본 발명의 상기 및 다른 특징 및 이점은, 하기의 기재 및 첨부한 도면에서 보다 명확해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 실시예 1에서 합성한 화합물 (1-1)을 포함하는 생성물의 $^{19}\text{F-NMR}$ 스펙트럼도이다.

도 2는 비교예 1에서 합성한 화합물 (1-1)을 포함하는 생성물의 $^{19}\text{F-NMR}$ 스펙트럼도이다.

도 3에 있어서, 도 3a는 화합물 (1-1)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼도이다.

도 3에 있어서, 도 3b는 화합물 (1-1)의 $^{19}\text{F-NMR}$ 스펙트럼도이다.

도 4에 있어서, 도 4a는 화합물 (1-3)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼도이다.

도 4에 있어서, 도 4b는 화합물 (1-3)의 $^{19}\text{F-NMR}$ 스펙트럼도이다.

도 5에 있어서, 도 5a는 화합물 (c1)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼도이다.

도 5에 있어서, 도 5b는 화합물 (c1)의 $^{19}\text{F-NMR}$ 스펙트럼도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하에 있어서, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다. 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 대표적인 실시형태나 구체예에 근거하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그와 같은 실시형태에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 본 발명의 제조 방법에서는, 불소화 포스파젠 화합물과, 아민 화합물을, 루이스산 촉매의 존재하에서 반응시켜, 아미노 치환 포스파젠 화합물을 합성한다. 이하, 본 발명의 바람직한 실시형태를 중심으로 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.

[0037] <아미노 치환 포스파젠 화합물>

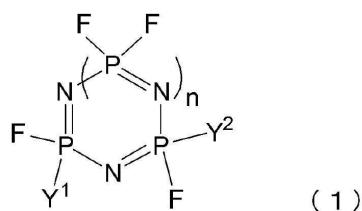
[0038] 본 발명에 있어서 합성되는 아미노 치환 포스파젠 화합물에 있어서, 치환된 아미노기의 수는 특별히 한정되지 않지만, 1~6개인 것이 바람직하고, 1~4개인 것이 보다 바람직하며, 1~2개인 것이 특히 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서, 아미노기는 치환 아미노기(예를 들면 알킬아미노기나 아릴아미노기)를 포함하는 의미이다. 바람직한 것으로서는, 하기 치환기 Y¹ 중에서 정의되는 아미노기(NR¹R²)를 들 수 있다.

[0039] 포스파젠 화합물은 환상 포스파젠 화합물인 것이 바람직하고, 6원환 또는 8원환의 환상 포스파젠 화합물인 것이 바람직하다.

[0040] 상기 아미노 치환 포스파젠 화합물은 하기 식 (1)로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.

[0041]

[화학식 3]



[0042]

[0043] Y^1 및 Y^2 이외의 기가 할로젠 원자 중에서도 불소 원자이면, 예를 들면 리튬 이온 전지의 전해액의 첨가제(난연제)로서 적용했을 때에, 특히 높은 난연성의 부여, 혹은 전지 성능의 유지에 도움이 되기 때문에 바람직하다.

[0044] Y^1 은, $-NR^1R^2$ 를 나타낸다. R^1 , R^2 는 각각 1가의 치환기 또는 수소 원자를 나타내고, 1가의 치환기인 것이 바람직하다. R^1 과 R^2 는 치환기끼리 환을 형성하고 있어도 되고, 임의의 치환기 T를 갖고 있어도 된다. 치환기 T로서는 특별히 한정되지 않지만, 하기에 예시한 것이 바람직하고, 구체적으로는, 할로젠 원자(예를 들면 불소 원자), 카보닐기 함유기(예를 들면 탄소수 2~6), 알콕시기(예를 들면 탄소수 1~6), 실릴기(예를 들면 탄소수 1~6) 등을 들 수 있다. 예를 들면, 카보닐기 함유기로서는, 아실기(탄소수 2~12가 바람직하고, 2~6이 보다 바람직하다. 아세틸기, 프로피온일기 등), 아릴로일기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~15가 보다 바람직하며, 7~11이 특히 바람직함. 벤조일기 등), 아실옥시기(탄소수 2~12가 바람직하고, 2~6이 보다 바람직함. 아세틸옥시기, 프로피온일옥시기 등), 아릴로일옥시기(탄소수 7~23이 바람직하고, 7~15가 보다 바람직하며, 7~11이 특히 바람직하다. 벤조일옥시기 등), (메트)아크릴로일기, (메트)아크릴로일옥시기, 카바모일기(탄소수 1~12가 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 특히 바람직하다. 카바모일기, N-메틸카바모일기, N,N-다이메틸카바모일, N-페닐카바모일 등)를 들 수 있다.

[0045] R^1 , R^2 는 각각, 수소 원자, 알킬기, 알켄일기가 바람직하다. 그 중에서도, 탄소수 1~6의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~4의 알킬기가 보다 바람직하며, 탄소수 1~3의 알킬기가 특히 바람직하다. R^1 , R^2 는 서로 결합하거나 또는 축합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 이 때, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 등의 혜테로 원자를 포함하고 있어도 된다. 구체적으로, 이하의 혜테로 연결기를 통하여 환을 형성하고 있어도 된다. 형성되는 환으로서 바람직하게는, 5원환 또는 6원환이 바람직하다. 5원환으로서는 함질소의 5원환이 바람직하고, 그 환을 이루는 화합물로서 예시하면, 피롤, 이미다졸, 피라졸, 인다졸, 인돌, 벤조이미다졸, 피롤리딘, 이미다졸리딘, 피라졸리딘, 인돌린, 카바졸, 또는 이들의 유도체 등(모두 N치환)을 들 수 있다. 6원환으로서는, 피페리딘, 모폴린, 피페라진, 또는 이들의 유도체 등(모두 N치환)을 들 수 있다.

[0046] Y^2 는, 불소 원자 또는 $-NR^3R^4$ 를 나타내고, 불소 원자인 것이 특히 바람직하다. R^3 , R^4 는, R^1 , R^2 와 동의이며, 바람직한 것도 동일하다. R^3 과 R^4 는 치환기끼리 환을 형성하고 있어도 된다. 할로젠 원자 중에서도 불소 원자가 바람직한 이유는 상기에서 설명한 것과 동일하다. R^3 , R^4 는 임의의 치환기 T를 갖고 있어도 된다. 치환기 T의 바람직한 것은, 상기와 동의이다.

[0047]

n은, 1 또는 2를 나타내고, 1인 것이 특히 바람직하다.

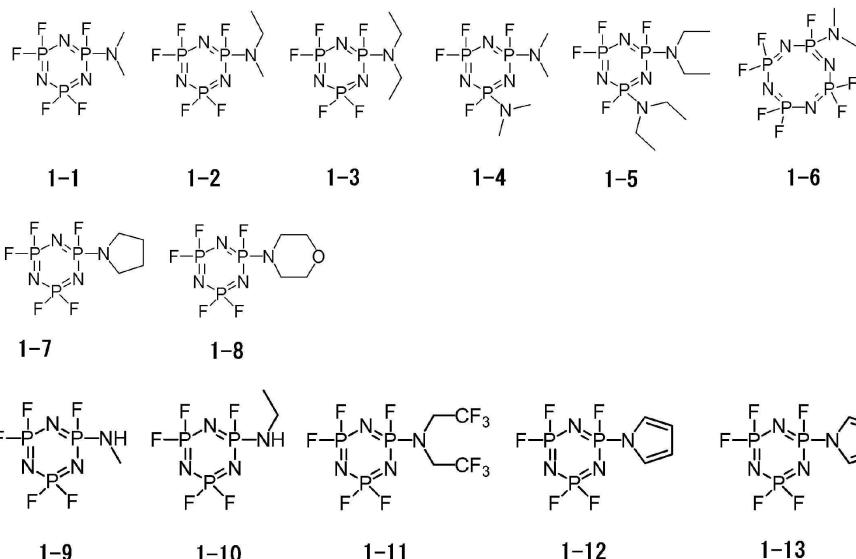
[0048] 또한, 식 (1)에서는, 시스체 및 트랜스체의 구별 없이 양자를 포함할 수 있는 의미로 기재하고 있다. 이 점은, 이하의 예시 화합물의 구조식 및 식 (2)의 화합물의 해석에 있어서 동일하다.

[0049]

상기 아미노 치환 포스파젠 화합물의 바람직한 구체예를 이하에 나타낸다. 단, 이하의 화합물에 의하여 본 발명이 어떠한 제한을 받는 것은 아니다.

[0050]

[화학식 4]



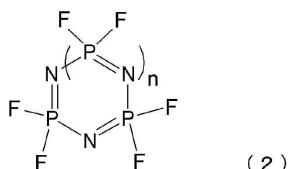
[0051]

[0052] <불소화 포스파젠 화합물>

[0053] 다음으로, 본 발명의 환상 포스파젠 유도체의 제조 방법에 사용되는 출발 물질 화합물로서 적합하게 이용되는 식 (2)로 나타나는 화합물 및 아민 화합물에 대하여 설명한다.

[0054] 상기 불소화 포스파젠 화합물은, 하기 식 (2)로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.

[0055] [화학식 5]



[0056]

[0057] n은, 1 또는 2를 나타내고, 1인 것이 특히 바람직하다.

[0058] 본 발명에 있어서는, 반응 원료로서, 할로젠파스파젠 화합물 중에서도 불소화 포스파젠 화합물을 선정했다. 그 이유로서, 상기와 같이 애플리케이션상의 이점을 들 수 있는데, 본 발명에서 채용되는 루이스산 촉매와의 관계에서 반응상의 이점을 들 수 있다. 할로젠파스파젠은 그 치환 반응 시에 할로젠 원자를 계 내에 방출한다. 그 중에서도 불소 음이온은 염소 음이온 등과 비교하여 반응성이 높다(예를 들면, Chem. Ber. 116, 367-374 (1983) "Darstellung und Strukturbestimmung von Ammoniak-Phosphorpentafluorid (1/1)" 참조). 이로 인하여, 불소 음이온이 미반응의 기질과 반응하여, 부생성물을 발생시키게 되는 경우가 있다. 따라서, 목적 화합물의 수율 내지 선택률을 저하시키게 된다. 이에 대하여, 본 발명에 있어서 적합하게 적용되는 루이스산 촉매는, 그와 같은 부반응을 억제하여, 수율·선택률을 높이는 작용을 나타낸다. 즉, 불소 음이온을 계 내에서 트랩하는 작용이 있다고 해석된다. 이와 같은 효과가 현저하게 나타나는 관점에서, 상기와 같이, 본 발명에 있어서는, 할로젠 원자로서 불소 원자를 갖는 기질과 루이스산 촉매를 조합하여 이용한다.

[0059]

또, 본 발명의 바람직한 실시형태에 의하면, 아미노기의 1치환체 및 2치환체(특히 1치환체)를 선택적으로 합성 할 수 있다. 그 이유는 불명확한 점을 포함하지만, 루이스산 촉매가, 치환수(축차 반응의 각 단계)에 의한 반응 장벽에 적합하여, 상기 치환수의 화합물을 선택적으로 생성시키는 것이라고 해석된다. 상기 특허문현 7, 8은 반응의 선택성이 아니라 고치환율로 하는 것을 목적으로 하고 있다. 또한, 불소화 포스파젠의 아미노기의 1치환체 또는 2치환체(특히 1치환체)는 난연제로서 특히 유용하다(국제 공개공보 제2013/047342호).

[0060] <아민 화합물>

[0061] 아민 화합물은 화학 구조 중에 아미노기를 갖는 화합물을 의미하며, 상기 아미노기는 상기 NR^1R^2 (NR^3R^4 라고 해도 동일함)인 것이 바람직하다. 아민 화합물은 탄소수 1~12인 것이 바람직하고, 1~8이 보다 바람직하며, 1~6인 것이 특히 바람직하다. 탄소수가 적은 것일 때에는, 1~3인 것이 바람직하다. 아민 화합물은 구체적으로, $\text{H-NR}^1\text{R}^2$ 로 나타나는 화합물인 것이 바람직하고, 메틸아민, 에틸아민, 다이메틸아민, 다이에틸아민, 에틸메틸아민 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 다이메틸아민, 다이에틸아민인 것이 특히 바람직하다. R^1 및 R^2 는 상기 식 (1)에서 정의한 것과 동의이다. 아민 화합물에 있어서, R^1 및 R^2 가 환을 형성해도 되는 것은, 상기와 동의이며, 그 바람직한 것도 아미노 치환 포스파젠의 R^1 및 R^2 가 형성하는 환으로서 예시한 것과 동일하다.

[0062] 본 반응에서는, 치환 후에 당량의 불화 수소가 발생한다. 생성되는 불화 수소를 중화하기 위하여, 염기성 화합물을 첨가해도 된다. 첨가하는 염기성 화합물로서는, 유기, 무기 화합물이 있지만, 유기 염기가 특히 바람직하다. 유기 염기로서는, 트라이에틸아민, 다이아이소프로필에틸아민 등을 들 수 있다. 아민 치환 반응의 경우는, 치환에 사용하는 아민을 중화에 이용해도 된다. 혹은, 상기와 같이 불소 음이온의 트랩성이 좋은 촉매를 이용하여, 촉매 중에 이것을 포함한 형태로 반응을 종료시켜도 된다.

[0063] <루이스산 촉매>

[0064] 본 발명에 관한 아미노 치환 포스파젠 화합물의 제조 방법에 있어서는, 그 합성 반응에 루이스산 촉매를 적용한다. 여기에서 "루이스산"이란, 전자쌍을 받아들일 수 있는 물질을 나타낸다. 본 발명에 있어서는 그 중에서도 불소 음이온의 트랩 작용이 높은 루이스산 촉매를 이용하는 것이 바람직하다.

[0065] 루이스산 촉매를 구성하는 화합물에 포함되는 금속 또는 반금속 (M)으로서는, 알루미늄, 마그네슘, 리튬, 망가니즈, 철, 구리, 아연, 주석, 봉소, 규소, 타이타늄, 지르코늄, 크로뮴, 코발트, 니켈, 몰리브데넘, 바나듐, 텅스텐, 스트론튬, 안티모니, 저마늄, 갈륨, 인듐, 하프늄, 스칸듐, 이트륨, 란타노이드 금속 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 수율의 관점에서, 상기 금속 또는 반금속은, 알루미늄, 마그네슘, 리튬, 망가니즈, 철, 구리, 아연, 주석, 봉소, 규소, 타이타늄, 지르코늄, 크로뮴, 코발트, 니켈, 몰리브데넘, 바나듐이 바람직하고, 알루미늄, 마그네슘, 리튬, 철, 구리(II), 아연, 봉소, 규소가 보다 바람직하며, 알루미늄, 마그네슘, 리튬, 철, 구리(II), 봉소, 규소가 더 바람직하고, 알루미늄, 마그네슘, 리튬, 철, 구리가 특히 바람직하다.

[0066] 상기 루이스산 촉매는, M-Z 결합을 적어도 하나 갖는 화합물로 이루어지는 것이 바람직하다. 식 중, M은 금속 또는 반금속 원자이며, 그 바람직한 것은 상기와 동의이다. Z는 할로젠 원자, 설포네이트 부위(트라이플루오로메테인설포네이트 부위 등), 아실레이트 부위(아세테이트 부위), 황산 부위, 질산 부위이다. Z는, 그 중에서도 할로젠 원자가 바람직하고, 아이오딘, 브로민, 염소가 바람직하며, 브로민, 염소가 더 바람직하고, 염소가 특히 바람직하다.

[0067] 루이스산으로서, 예를 들면 BF_3OEt_2 , AlBr_3 , AlCl_3 , ZnI_2 , MgCl_2 , LiCl , LiBr , SnCl_4 , CuCl_2 , FeCl_2 , FeCl_3 , ZnCl_2 , 실릴 클로라이드 화합물, MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , ZrOCl_2 , ZrCl_4 , SrCl_2 , InCl_3 , HfOCl_2 , GaCl_3 , EtAlCl_2 , BiCl_3 , TiCl_4 , GeCl_4 , SbCl_3 , FeBr_3 , VCl_3 , MoCl_5 , BCl_3 , BBr_3 , $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, $\text{Ln}(\text{OTf})_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ZrCl_4 , $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, ZnSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{OAc})_2$, $\text{Fe}(\text{OAc})_3$, $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 수율의 관점에서, AlBr_3 , AlCl_3 , ZnI_2 , MgCl_2 , LiCl , LiBr , SnCl_4 , CuCl_2 , FeCl_3 , ZnCl_2 , 실릴 클로라이드 화합물, MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , ZrOCl_2 , ZrCl_4 , EtAlCl_2 , TiCl_4 , FeBr_3 , VCl_3 , MoCl_5 , BCl_3 , BBr_3 이 바람직하고, AlBr_3 , AlCl_3 , MgCl_2 , LiCl , LiBr , CuCl_2 , FeCl_3 , ZnCl_2 , 실릴 클로라이드 화합물, ZrCl_4 , ZrOCl_2 , EtAlCl_2 , FeBr_3 , BCl_3 이 보다 바람직하며, AlCl_3 , MgCl_2 , LiCl , LiBr , CuCl_2 , FeCl_3 , ZrCl_4 , ZrOCl_2 , 실릴 클로라이드 화합물, BCl_3 이 더 바람직하고, AlCl_3 , MgCl_2 , LiCl , LiBr , CuCl_2 , FeCl_3 이 특히 바람직하다.

[0068] 실릴 클로라이드 화합물은, Si-Cl 결합을 갖는 화합물의 총칭이며, $(\text{R}^{\text{S}})_{\text{ns}}\text{Si}(\text{Cl})_{4-\text{ns}}$ 인 것이 바람직하다. 여기에서, R^{S} 는, 알킬기(탄소수 1~12가 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 특히 바람직함), 알켄일기(탄소수 2~12가 바람직하고, 2~6이 보다 바람직함), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~14가 보다 바람직하며, 6~10이 특히 바람직함)이며, 그 중에서도 알킬기가 바람직하다. 복수 있는 R^{S} 는 동일해도 되고, 상이해도 된다.

- [0069] ns는 0~3의 정수이며, 2 또는 3이 바람직하다.
- [0070] 실릴 클로라이드 화합물로서는, SiCl₄, Me₂SiCl₂, TMS-Cl, TES-Cl, PhSiCl₃, 다이바이닐다이클로로실레인, 메틸바이닐다이클로로실레인이 바람직하고, 그 중에서도, SiCl₄, Me₂SiCl₂, TMS-Cl이 바람직하다.
- [0071] OTf는 트라이플루오로메테인설포네이트 부위, OAc는 아세테이트 부위를 나타낸다. Me는 메틸기를 나타낸다. Et는 에틸기를 나타낸다. Ph는 폐닐기를 나타낸다. Ac는 아세틸기를 나타낸다. TMS는 트라이메틸실릴기를 나타낸다. TES는 트라이에틸실릴기를 나타낸다.
- [0072] 본 발명에 있어서, 루이스산은, 1종만을 이용해도 되고, 2종 이상을 이용해도 된다.
- [0073] 루이스산 촉매의 사용량은, 코스트의 관점에서, 출발 원료인 불소화 포스파젠 화합물에 대하여 0.01당량 이상인 것이 바람직하고, 0.05당량 이상이 보다 바람직하며, 0.2당량 이상이 더 바람직하고, 0.25당량 이상이 특히 바람직하다. 상한으로서는, 5당량 이하인 것이 바람직하고, 3당량 이하가 보다 바람직하며, 2당량 이하가 더 바람직하고, 1당량 이하가 특히 바람직하다. 루이스산 촉매의 사용량은, 상하한의 범위로서 말하면, 출발 원료인 불소화 포스파젠 화합물에 대하여 0.01당량~5당량인 것이 바람직하고, 0.05~3당량인 것이 보다 바람직하며, 0.2당량~3당량인 것이 더 바람직하고, 0.2당량~2당량인 것이 더 바람직하며, 0.25당량~1당량인 것이 특히 바람직하다.
- [0074] 본 반응의 온도로서는, 제조 효율 등의 점에서는, -20°C 이상이 바람직하고, -15°C 이상이 보다 바람직하며, -10°C 이상이 특히 바람직하다. 상한은, 100°C 이하가 바람직하고, 60°C 이하가 보다 바람직하며, 50°C 이하가 특히 바람직하다. 본 반응의 시간으로서는, 24시간 이내가 바람직하고, 10시간 이내가 보다 바람직하며, 5시간 이내가 더 바람직하고, 3시간 이내가 특히 바람직하다. 반응 종료 후, 필요에 따라 분액이나 증류 등의 정제를 행한다.
- [0075] <반응 용매>
- [0076] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 반응 용매를 이용해도 되고 이용하지 않아도 되지만, 이것을 이용하여 행하는 것이 바람직하다. 이용되는 용매로서는, 이 종류의 반응에 상용되는 것을 적절히 선정하여 이용할 수 있다. 예를 들면, 아세토나이트릴 등을 들 수 있다.
- [0077] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 아미노 치환 포스파젠 화합물은 다양한 용도로 이용할 수 있다. 예를 들면, 각종 전기 기기나 공업 제품에 적용되는 수지, 전해액, 윤활제, 도료 등의 난연제로서 적용할 수 있다. 혹은, 살충제로서 이용할 수도 있다(독일 공개특허공보 제2139691호 등 참조). 최근 그 요구가 높은 것으로서 비수 이차 전지에 대한 이용을 들 수 있다. 이하에서는, 비수 이차 전지에 적용할 때의 바람직한 실시형태에 대하여 그 개략을 설명한다.
- [0078] 또한, 본 명세서에 있어서 화합물의 표시(예를 들면, 화합물이라고 말미에 붙여 부를 때)에 대해서는, 당해 화합물 그 자체 외에, 그 염, 그 이온을 포함하는 의미로 이용한다. 또, 원하는 효과를 나타내는 범위에서, 치환 기를 도입하는 등 일부를 변화시킨 유도체를 포함하는 의미이다.
- [0079] 본 명세서에 있어서 치환·무치환을 명기하고 있지 않는 치환기(연결기에 대해서도 동일)에 대해서는, 그 기에 임의의 치환기를 갖고 있어도 된다는 의미이다. 이것은 치환·무치환을 명기하고 있지 않는 화합물에 대해서도 동의이다. 바람직한 치환기로서는, 하기 치환기 T를 들 수 있다.
- [0080] 치환기 T로서는, 하기의 것을 들 수 있다.
- [0081] 알킬기(바람직하게는 탄소 원자수 1~20의 알킬기, 예를 들면 메틸, 에틸, 아이소프로필, t-뷰틸, 펜틸, 헵틸, 1-에틸펜틸, 벤질, 2-에톡시에틸, 1-카복시메틸 등), 알켄일기(바람직하게는 탄소 원자수 2~20의 알켄일기, 예를 들면 바이닐, 알릴, 올레일 등), 알카인일기(바람직하게는 탄소 원자수 2~20의 알카인일기, 예를 들면 에타인일, 뷰타다이인일, 폐닐에타인일 등), 사이클로알킬기(바람직하게는 탄소 원자수 3~20의 사이클로알킬기, 예를 들면 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 4-메틸사이클로헥실 등, 단 알킬기라고 할 때는 통상 사이클로알킬기를 포함하는 의미임), 아릴기(바람직하게는 탄소 원자수 6~26의 아릴기, 예를 들면 폐닐, 1-나프틸, 4-메톡시페닐, 2-클로로페닐, 3-메틸페닐 등), 헤테로환기(탄소수 2~20의 헤테로환기, 또한, 적어도 하나의 산소 원자, 황 원자, 질소 원자를 갖는 5 또는 6원환의 헤테로환기가 바람직하고, 예를 들면 테트라하이드로피란, 테트라하이드로퓨란, 2-피리딜, 4-피리딜, 2-이미다졸일, 2-벤조이미다졸일, 2-싸이아졸일, 2-옥사졸일, 피롤리돈기 등), 알콕시기(바람직하게는 탄소 원자수 1~20의 알콕시기, 예를 들면 메톡시, 에톡시, 아이소

프로필옥시, 벤질옥시 등), 아릴옥시기(바람직하게는 탄소 원자수 6~26의 아릴옥시기, 예를 들면 페녹시, 1-나프틸옥시, 3-메틸페녹시, 4-메톡시페녹시 등), 알콕시카보닐기(바람직하게는 탄소 원자수 2~20의 알콕시카보닐기, 예를 들면 에톡시카보닐, 2-에틸헥실옥시카보닐 등), 아릴옥시카보닐기(바람직하게는 탄소 원자수 6~26의 아릴옥시카보닐기, 예를 들면 페녹시카보닐, 1-나프틸옥시카보닐, 3-메틸페녹시카보닐, 4-메톡시페녹시카보닐 등), 아미노기(바람직하게는 탄소 원자수 0~20의 아미노기, 알킬아미노기, 아릴아미노기를 포함하며, 예를 들면 아미노, N,N-다이메틸아미노, N,N-다이에틸아미노, N-에틸아미노, 아닐리노 등), 설파모일기(바람직하게는 탄소 원자수 0~20의 설파모일기, 예를 들면 N,N-다이메틸설파모일, N-페닐설파모일 등), 아실기(바람직하게는 탄소 원자수 1~20의 아실기, 예를 들면 아세틸, 프로피온일, 뷰티릴 등), 아릴로일기(바람직하게는 탄소 원자수 7~23의 아릴로일기, 예를 들면 벤조일 등), 아실옥시기(바람직하게는 탄소 원자수 1~20의 아실옥시기, 예를 들면 아세틸옥시 등), 아릴로일옥시기(바람직하게는 탄소 원자수 7~23의 아릴로일옥시기, 예를 들면 벤조일옥시 등), 카바모일기(바람직하게는 탄소 원자수 1~20의 카바모일기, 예를 들면 N,N-다이메틸카바모일, N-페닐카바모일 등), 아실아미노기(바람직하게는 탄소 원자수 1~20의 아실아미노기, 예를 들면 아세틸아미노, 벤조일아미노 등), 알킬싸이오기(바람직하게는 탄소 원자수 1~20의 알킬싸이오기, 예를 들면 메틸싸이오, 에틸싸이오, 아이소프로필싸이오, 벤질싸이오 등), 아릴싸이오기(바람직하게는 탄소 원자수 6~26의 아릴싸이오기, 예를 들면 페닐싸이오, 1-나프틸싸이오, 3-메틸페닐싸이오, 4-메톡시페닐싸이오 등), 알킬설휠일기(바람직하게는 탄소 원자수 1~20의 알킬설휠일기, 예를 들면 메틸설휠일, 에틸설휠일 등), 아릴설휠일기(바람직하게는 탄소 원자수 6~22의 아릴설휠일기, 예를 들면 벤젠설휠일 등), 알킬실릴기(바람직하게는 탄소 원자수 1~20의 알킬실릴기, 예를 들면 모노메틸실릴, 다이메틸실릴, 트라이메틸실릴, 트라이에틸실릴 등), 아릴실릴기(바람직하게는 탄소 원자수 6~42의 아릴실릴기, 예를 들면 트라이페닐실릴 등), 포스포릴기(바람직하게는 탄소 원자수 0~20의 포스포릴기, 예를 들면, $-OP(=O)(R^P)_2$, 포스폰일기(바람직하게는 탄소 원자수 0~20의 포스핀일기, 예를 들면, $-P(R^P)_2$, (메트)아크릴로일기, (메트)아크릴로일옥시기, (메트)아크릴로일이미노기((메트)아크릴아마이드기), 하이드록실기, 싸이올기, 카복실기, 인산기, 포스폰산기, 설파산기, 사이아노기, 할로젠 원자(예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자 등)를 들 수 있다.

[0082]

또, 이들의 치환기 T로 든 각 기는, 상기의 치환기 T가 더 치환되어 있어도 된다.

[0083]

또, 상기 치환기가 산성기 또는 염기성기일 때는 그 염을 형성하고 있어도 된다.

[0084]

화합물 내지 치환기 · 연결기 등이 알킬기 · 알킬렌기, 알켄일기 · 알켄일렌기, 알카인일기 · 알카인일렌기 등을 포함할 때, 이들은 환상이어도 되고 쇄상이어도 되며, 또 직쇄여도 되고 분기되어 있어도 되며, 상기와 같이 치환되어 있어도 되고 무치환이어도 된다.

[0085]

본 명세서에서 규정되는 각 치환기는, 본 발명의 효과를 나타내는 범위에서 하기의 연결기 L을 개재하여 치환되어 있어도 되고, 그 구조 중에 연결기 L이 개재하고 있어도 된다. 예를 들면, 알킬기 · 알킬렌기, 알켄일기 · 알켄일렌기 등은 추가로 구조 중에 하기의 혜테로 연결기를 개재하고 있어도 된다.

[0086]

연결기 L로서는, 탄화 수소 연결기 [탄소수 1~10의 알킬렌기(보다 바람직하게는 탄소수 1~6, 더 바람직하게는 1~3), 탄소수 2~10의 알켄일렌기(보다 바람직하게는 탄소수 2~6, 더 바람직하게는 2~4), 탄소수 2~10의 알카인일렌기(보다 바람직하게는 탄소수 2~6, 더 바람직하게는 2~4), 탄소수 6~22의 아릴렌기(보다 바람직하게는 탄소수 6~10), 또는 이들의 조합], 혜테로 연결기 [카보닐기(-CO-), 싸이오카보닐기(-CS-), 에터기(-O-), 싸이오에터기(-S-), 이미노기(-NR^N-), 폴리설파이드기(S의 수가 1~8개), 이민 연결기($R^N-N=C<$, $-N=C(R^N)-$), 설판일기(-SO₂-), 설편일기(-SO-), 인산 연결기(-O-P(OH)(O)-O-), 포스폰산 연결기(-P(OH)(O)-O-), 또는 이들의 조합], 또는 이들을 조합한 연결기가 바람직하다. 또한, 축합하여 환을 형성하는 경우에는, 상기 탄화 수소 연결기가, 이중 결합이나 삼중 결합을 적절히 형성하여 연결되어 있어도 된다. 형성되는 환으로서는, 5원환 또는 6원환이 바람직하다. 5원환으로서는 합질소의 5원환이 바람직하고, 그 환을 이루는 화합물로서 예시하면, 피롤, 이미다졸, 피라졸, 인다졸, 인돌, 벤조이미다졸, 피롤리딘, 이미다졸리딘, 피라졸리딘, 인돌린, 카바졸, 또는 이들의 유도체 등을 들 수 있다. 6원환으로서는, 피페리딘, 모폴린, 피페라진, 또는 이들의 유도체 등을 들 수 있다. 또 아릴기, 혜테로환기 등을 포함할 때, 그들은 단환이어도 되고 축환이어도 되며, 동일하게 치환되어 있어도 되고 무치환이어도 된다.

[0087]

R^N 은 수소 원자 또는 치환기이다. 치환기로서는, 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며,

1~6이 더 바람직하고, 1~3이 특히 바람직함), 알켄일기(탄소수 2~24가 바람직하고, 2~12가 보다 바람직하며, 2~6이 더 바람직하고, 2~3이 특히 바람직함), 알카인일기(탄소수 2~24가 바람직하고, 2~12가 보다 바람직하며, 2~6이 더 바람직하고, 2~3이 특히 바람직함), 아랄킬기(탄소수 7~22가 바람직하고, 7~14가 보다 바람직하며, 7~10이 특히 바람직함), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~14가 보다 바람직하며, 6~10이 특히 바람직함)가 바람직하다.

[0088] R^P 는 수소 원자, 하이드록실기, 또는 치환기이다. 치환기로서는, 알킬기(탄소수 1~24가 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며, 1~6이 더 바람직하고, 1~3이 특히 바람직함), 알켄일기(탄소수 2~24가 바람직하고, 2~12가 보다 바람직하며, 2~6이 더 바람직하고, 2~3이 특히 바람직함), 알카인일기(탄소수 2~24가 바람직하고, 2~12가 보다 바람직하며, 2~6이 더 바람직하고, 2~3이 특히 바람직함), 아랄킬기(탄소수 7~22가 바람직하고, 7~14가 보다 바람직하며, 7~10이 특히 바람직함), 아릴기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~14가 보다 바람직하며, 6~10이 특히 바람직함), 알콕시기(탄소수 1~24가 바람직하고, 1~12가 보다 바람직하며, 1~6이 더 바람직하고, 1~3이 특히 바람직함), 알켄일옥시기(탄소수 2~24가 바람직하고, 2~12가 보다 바람직하며, 2~6이 더 바람직하고, 2~3이 특히 바람직함), 알카인일옥시기(탄소수 2~24가 바람직하고, 2~12가 보다 바람직하며, 2~6이 더 바람직하고, 2~3이 특히 바람직함), 아랄킬옥시기(탄소수 7~22가 바람직하고, 7~14가 보다 바람직하며, 7~10이 특히 바람직함), 아릴옥시기(탄소수 6~22가 바람직하고, 6~14가 보다 바람직하며, 6~10이 특히 바람직함)가 바람직하다.

[0089] 연결기 L을 구성하는 원자의 수는, 1~36인 것이 바람직하고, 1~24인 것이 보다 바람직하며, 1~12인 것이 더 바람직하고, 1~6인 것이 특히 바람직하다. 연결기의 연결 원자수는 10 이하인 것이 바람직하고, 8 이하인 것이 보다 바람직하다. 하한으로서는, 1 이상이다. 상기 연결 원자수란 소정의 구조부 사이를 연결하는 경로에 위치하여 연결에 관여하는 최소의 원자수를 말한다. 예를 들면, $-CH_2-C(=O)-O-$ 의 경우, 연결기를 구성하는 원자의 수는 6이 되지만, 연결 원자수는 3이 된다.

[0090] 구체적으로 연결기의 조합으로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 옥시카보닐기($-OCO-$), 카보네이트기($-OCOO-$), 아마이드기($-CONH-$), 유레테인기($-NHCOO-$), 유레아기($-NHCONH-$), (폴리)알킬렌옥시기($-(Lr-O)x-$), 카보닐(폴리)옥시알킬렌기($-CO-(O-Lr)x-$), 카보닐(폴리)알킬렌옥시기($-CO-(Lr-O)x-$), 카보닐옥시(폴리)알킬렌옥시기($-COO-(Lr-O)x-$), (폴리)알킬렌이미노기($-(Lr-NR^N)x-$), 알킬렌(폴리)이미노알킬렌기($-(Lr-(NR^N-Lr)x-$), 카보닐(폴리)이미노알킬렌기($-CO-(NR^N-Lr)x-$), 카보닐(폴리)알킬렌이미노기($-CO-(Lr-NR^N)x-$), (폴리)에스터기($-(CO-O-Lr)x-$, $-(O-CO-Lr)x-$, $-(O-Lr-CO)x-$, $-(Lr-CO-O)x-$, $-(Lr-O-CO)x-$), (폴리)아마이드기($-(CO-NR^N-Lr)x-$, $-(NR^N-CO-Lr)x-$, $-(NR^N-Lr-CO)x-$, $-(Lr-CO-NR^N)x-$, $-(Lr-NR^N-CO)x-$) 등이다. x는 1 이상의 정수이며, 1~500이 바람직하고, 1~100이 보다 바람직하다.

[0091] Lr은 알킬렌기, 알켄일렌기, 알카인일렌기가 바람직하다. Lr의 탄소수는, 1~12가 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~3이 특히 바람직하다. 복수의 Lr이나 R^N , R^P , x 등은 동일할 필요는 없다. 연결기의 방향은 상기의 기재에 의하여 한정되지 않고, 적절히 소정의 화학식에 맞춘 방향으로 이해하면 된다.

[0092] 본 명세서에 있어서, 특정 부호로 표시된 치환기나 연결기 등이 복수 있을 때, 혹은 복수의 치환기 등(치환기수의 규정도 동일)을 동시 혹은 택일적으로 규정할 때에는, 각각의 치환기 등은 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, 복수의 치환기나 연결기가 인접할 때에는 그들이 서로 결합하거나 축합하여 환을 형성하고 있어도 된다.

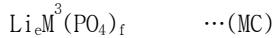
[0093] <비수 이차 전지용 전해액>

[0094] (전해질)

[0095] 본 실시형태의 비수 이차 전지에는, 비수 이차 전지용 전해액이 적용된다. 전해액에 이용하는 전해질은 주기율 표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속 이온의 염인 것이 바람직하다. 그 재료는 전해액의 사용 목적에 따라 적절히 선택된다. 예를 들면, 리튬염, 칼륨염, 나트륨염, 칼슘염, 마그네슘염 등을 들 수 있고, 이차 전지 등에 사용되는 경우에는, 출력의 관점에서 리튬염이 바람직하다. 본 발명의 제조 방법으로 제조한 아미노 치환 포스파젠 화합물을 리튬 이차 전지용 비수계 전해액으로서 이용하는 경우에는, 금속 이온의 염으로서 리튬염을 선택하는 것이 바람직하다. 리튬염으로서는, 리튬 이차 전지용 비수계 전해액의 전해질에 통상 이용되는 리튬염이 바람직하고, 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 이하에 설명하는 것이 바람직하다.

- [0096] (L-1) 무기 리튬염: LiPF₆, LiBF₄, LiAsF₆, LiSbF₆ 등의 무기 불화물염; LiClO₄, LiBrO₄, LiIO₄ 등의 과할로젠산염; LiAlCl₄ 등의 무기 염화물염 등.
- [0097] (L-2) 함불소 유기 리튬염: LiCF₃SO₃ 등의 퍼플루오로알케인설폰산염; LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(CF₃CF₂SO₂)₂, LiN(FSO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂) 등의 퍼플루오로알케인설폰일이미드염; LiC(CF₃SO₂)₃ 등의 퍼플루오로알케인설폰일메타이드염; Li[PF₅(CF₂CF₂CF₃)], Li[PF₄(CF₂CF₂CF₃)₂], Li[PF₃(CF₂CF₂CF₃)₃], Li[PF₅(CF₂CF₂CF₂CF₃)], Li[PF₄(CF₂CF₂CF₂CF₃)₂], Li[PF₃(CF₂CF₂CF₂CF₃)₃] 등의 플루오로알킬 불화 인산염 등.
- [0098] (L-3) 옥살레이트보레이트염: 리튬비스(옥살레이트)보레이트, 리튬다이플루오로옥살레이트보레이트 등.
- [0099] 이들 중에서 LiPF₆, LiBF₄, LiAsF₆, LiSbF₆, LiClO₄, Li(Rf¹SO₃), LiN(Rf¹SO₂)₂, LiN(FSO₂)₂, 및 LiN(Rf¹SO₂)(Rf²SO₂)가 바람직하고, LiPF₆, LiBF₄, LiN(Rf¹SO₂)₂, LiN(FSO₂)₂, 및 LiN(Rf¹SO₂)(Rf²SO₂) 등의 리튬염이 더 바람직하다. 여기에서, Rf¹, Rf²는 각각 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.
- [0100] 또한, 전해액에 이용하는 전해질은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의로 조합해도 된다.
- [0101] 전해액에 있어서의 전해질(바람직하게는 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 혹은 그 금속염)은, 이하에 전해액의 조제법에서 설명하는 바람직한 염 농도가 되는 양으로 첨가되는 것이 바람직하다. 염 농도는 전해액의 사용 목적에 따라 적절히 선택되지만, 일반적으로는 전해액 전체 질량 중 10질량%~50질량%이며, 더 바람직하게는 15질량%~30질량%이다. 물 농도로서는 0.5M~1.5M이 바람직하다. 또한, 이온의 농도로서 평가할 때에는, 그 적합하게 적용되는 금속과의 염 환산으로 산정되면 된다.
- [0102] (비수용제)
- [0103] 본 실시형태의 전해액에 이용되는 비수용제로서는, 이 종류의 제품에 상용되는 것을 적절히 선정하여 적용할 수 있다. 그 중에서도, 비프로톤성의 용제로, 이온 전도성이 높은 것을 선정하는 것이 바람직하다.
- [0104] (전해액의 조제 방법 등)
- [0105] 본 발명의 비수 이차 전지용 전해액의 제조 방법은, 상기 아미노 치환 포스파젠 화합물의 제조 방법을 통하여, 이것을 함유하는 비수 이차 전지용 전해액을 조제함으로써 실시할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면 금속 이온의 염으로서 리튬염을 이용한 예를 포함하며, 상기 각 성분을 상기 비수 전해액 용매에 용해하여, 통상의 방법에 의하여 조제된다.
- [0106] <비수 이차 전지>
- [0107] 본 발명의 비수 이차 전지의 제조 방법은, 상기 비수 이차 전지용 전해액의 제조 방법을 통하여, 정극과 부극과 상기 비수 이차 전지용 전해액을 구비하는 전지를 제작함으로써 실시할 수 있다.
- [0108] 본 발명에 관한 바람직한 실시형태의 리튬 이온 이차 전지는, 상기 본 발명의 비수 이차 전지용 전해액과, 리튬 이온의 삽입 방출이 가능한 정극(정극 집전체, 정극 활물질층)과, 리튬 이온의 삽입 방출 또는 용해 석출이 가능한 부극(부극 집전체, 부극 활물질층)을 구비한다. 이들 필수의 부재에 더하여, 전지가 사용되는 목적, 전위의 형상 등을 고려하여, 정극과 부극의 사이에 배치되는 세퍼레이터, 집전 단자, 및 외장 케이스 등을 포함하여 구성되어도 된다. 필요에 따라, 전지의 내부 및 전지의 외부 중 적어도 어느 한 쪽에 보호 소자를 장착해도 된다. 이와 같은 구조로 함으로써, 전해액 내에서 리튬 이온의 수수(授受)가 발생하여, 충전, 방전을 행할 수 있고, 회로 배선을 통하고 동작 기구를 통하여 운전 혹은 축전을 행할 수 있다. 이하, 이들의 각 부재에 대하여 설명한다.
- [0109] (전극합재)
- [0110] 전극합재는, 집전체(전극 기재) 상에 활물질과 도전제, 결착제, 필러 등의 분산물을 도포한 것이며, 리튬 전지에 있어서는, 활물질이 정극 활물질인 정극합재와 활물질이 부극 활물질인 부극합재가 사용되는 것이 바람직하다. 다음으로, 전극합재를 구성하는 분산물(전극용 조성물) 중의 각 성분 등에 대하여 설명한다.
- [0111] · 정극 활물질

- [0112] 정극 활물질에는 리튬 함유 천이 금속 산화물을 이용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도, 천이 원소 M^a (Co, Ni, Fe, Mn, Cu, V로부터 선택되는 1종 이상의 원소)를 갖는 것이 바람직하다. 또, 혼합 원소 M^b (리튬 이외의 금속 주기율표의 제1(Ia)족의 원소, 제2(IIa)족의 원소, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Si, P, B 등)를 혼합해도 된다. 이 리튬 함유 천이 금속 산화물로서 예를 들면, 하기 식 (MA)~(MC) 중 어느 하나로 나타나는 것을 포함하는 특정 천이 금속 산화물, 혹은 그 외의 천이 금속 산화물로서 V_2O_5 , MnO_2 등을 들 수 있다. 정극 활물질로는, 입자 형상의 정극 활물질을 이용해도 된다. 구체적으로, 가역적으로 리튬 이온을 삽입·방출할 수 있는 천이 금속 산화물을 이용할 수 있지만, 상기 특정 천이 금속 산화물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0113] 리튬 함유 천이 금속 산화물로서는, 상기 천이 원소 M^a 를 포함하는 산화물 등을 적합하게 들 수 있다. 이 때 혼합 원소 M^b (바람직하게는 Al) 등을 혼합해도 된다. 혼합량으로서는, 천이 금속의 양에 대하여 0~30mol%가 바람직하다. Li/M^a 의 몰비가 0.3~2.2가 되도록 혼합하여 합성된 것이, 보다 바람직하다.
- [0114] [식 (MA)로 나타나는 천이 금속 산화물(총 형상 암염형 구조)]
- [0115] 리튬 함유 천이 금속 산화물로서는 그 중에서도 하기 식으로 나타나는 것이 바람직하다.
- [0116] $Li_aM^1O_b$ …(MA)
- [0117] 식 중, M^1 은 상기 M^a 와 동의이다. a는 0~1.2를 나타내고, 0.1~1.15인 것이 바람직하며, 0.6~1.1인 것이 더 바람직하다. b는 1~3을 나타내고, 2인 것이 바람직하다. M^1 의 일부는 상기 혼합 원소 M^b 로 치환되어 있어도 된다. 상기 식 (MA)로 나타나는 천이 금속 산화물은 전형적으로는 총 형상 암염형 구조를 갖는다.
- [0118] 상기 천이 금속 화합물의 구체예를 나타내면, $LiCoO_2$ (코발트산 리튬[LCO]), $LiNi_2O_2$ (니켈산 리튬), $LiNi_{0.85}Co_{0.01}Al_{0.05}O_2$ (니켈코발트알루미늄산 리튬[NCA]), $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ (니켈망가니즈코발트산 리튬[NMC]), $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ (망가니즈니켈산 리튬)이다.
- [0119] [식 (MB)로 나타나는 천이 금속 산화물(스피넬형 구조)]
- [0120] 리튬 함유 천이 금속 산화물로서는 그 중에서도 하기 식 (MB)로 나타나는 것도 바람직하다.
- [0121] $Li_cM^2O_d$ …(MB)
- [0122] 식 중, M^2 는 상기 M^a 와 동의이다. c는 0~2를 나타내고, 0.1~1.15인 것이 바람직하며, 0.6~1.5인 것이 더 바람직하다. d는 3~5를 나타내고, 4인 것이 바람직하다.
- [0123] 상기 천이 금속 화합물의 구체예를 나타내면, $LiMn_2O_4$, $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 이다.
- [0124] 식 (MB)로 나타나는 천이 금속 산화물은 또한 하기로 나타나는 것도 바람직한 예로서 들 수 있다.
- [0125] (a) $LiCoMnO_4$
- [0126] (b) $Li_2FeMn_3O_8$
- [0127] (c) $Li_2CuMn_3O_8$
- [0128] (d) $Li_2CrMn_3O_8$
- [0129] (e) $Li_2NiMn_3O_8$
- [0130] 고용량, 고출력의 관점에서 상기 중 Ni를 포함하는 전극이 더 바람직하다.
- [0131] [식 (MC)로 나타나는 천이 금속 산화물]
- [0132] 리튬 함유 천이 금속 산화물로서는 리튬 함유 천이 금속 인산화물을 이용하는 것도 바람직하고, 그 중에서도 하기 식 (MC)로 나타나는 것도 바람직하다.

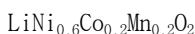
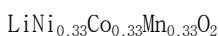


[0134] 식 중, e는 0~2를 나타내고, 0.1~1.15인 것이 바람직하며, 0.5~1.5인 것이 더 바람직하다. f는 1~5를 나타내고, 0.5~2인 것이 바람직하다.

[0135] 상기 M^3 은 V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 나타낸다. 상기 M^3 은, 상기의 혼합 원소 M^b 외에, Ti, Cr, Zn, Zr, Nb 등의 다른 금속으로 치환되어 있어도 된다. 구체예로서는, 예를 들면 LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 등의 올리빈형 인산 철염, LiFeP_2O_7 등의 파이로인산 철류, LiCoPO_4 등의 인산 코발트류, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (인산 바나듐리튬) 등의 단사정 나시콘형 인산 바나듐염을 들 수 있다.

[0136] 또한, Li의 조성을 나타내는 상기 a, c, e값은, 충방전에 의하여 변화하는 값이며, 전형적으로는, Li를 함유했을 때의 안정된 상태의 값으로 평가된다. 상기 식 (a)~(e)에서는 특정값으로서 Li의 조성을 나타내고 있지만, 이것도 동일하게 전지의 동작에 의하여 변화하는 것이다.

[0137] 특히 바람직한 정극 활물질의 구체예로서는 하기를 들 수 있다.



[0143] 이들은 고전위로 사용할 수 있기 때문에 전지 용량을 크게 할 수 있고, 또 고전위로 사용해도 용량 유지율이 높기 때문에 특히 바람직하다.

[0144] 본 발명의 비수 이차 전지에 있어서, 이용되는 정극 활물질의 평균 입자 직경은 특별히 한정되지 않지만, $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ~ $50\text{ }\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 비표면적으로서는 특별히 한정되지 않지만, BET법으로 $0.01\text{m}^2/\text{g}$ ~ $50\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 바람직하다. 또, 정극 활물질 5g을 중류수 100ml에 용해했을 때의 상등액의 pH로서는, 7 이상 12 이하가 바람직하다.

[0145] 정극 활물질의 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 활물질층을 구성하기 위한 분산물(합제) 중, 고형 성분 100질량%에 있어서, 60~98질량%인 것이 바람직하고, 70~95질량%인 것이 보다 바람직하다.

· 부극 활물질

[0147] 부극 활물질로서는, 가역적으로 리튬 이온을 삽입·방출할 수 있는 것이 바람직하고, 특별히 제한은 없으며, 탄소질 재료, 산화 주석이나 산화 규소 등의 금속 산화물, 금속 복합 산화물, 리튬 단일체나 리튬알루미늄 합금 등의 리튬 합금, 및 Sn이나 Si 등의 리튬과 합금 형성 가능한 금속 등을 들 수 있다.

[0148] 이들은, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 그 중에서도 탄소질 재료 또는 리튬 복합 산화물이 신뢰성의 점에서 바람직하게 이용된다.

[0149] 또, 금속 복합 산화물로서는, 리튬을 흡장, 방출 가능한 것이 바람직하고, 구성 성분으로서 타이타늄 및/또는 리튬을 함유하고 있는 것이, 고전류 밀도 충방전 특성의 관점에서 바람직하다.

[0150] 부극 활물질로서 이용되는 탄소질 재료란, 실질적으로 탄소로 이루어지는 재료이다. 예를 들면, 석유 피치, 천연 흑연, 기상 성장 흑연 등의 인조 흑연, 및 폴리아크릴로나이트릴계의 수지나 퓨蹂릴알코올 수지 등의 각종 합성 수지를 소성한 탄소질 재료를 들 수 있다. 또한, 폴리아크릴로나이트릴계 탄소 섬유, 셀룰로스계 탄소 섬유, 피치계 탄소 섬유, 기상 성장 탄소 섬유, 탈수 폴리바이닐알코올계 탄소 섬유, 리그닌 탄소 섬유, 유리 형상 탄소 섬유, 활성 탄소 섬유 등의 각종 탄소 섬유류, 메소페이즈 미소구체, 그래파이트 위스커, 평판 형상의 흑연 등을 들 수도 있다.

[0151] 금속 산화물 및 금속 복합 산화물로서는, 특히 비정질 산화물이 바람직하고, 또한 금속 원소와 주기율표 제16족의 원소의 반응 생성물인 칼코제나이드도 바람직하게 이용된다. 바람직한 비정질 산화물 및 칼코제나이드의 구

체예로서는, 예를 들면 Ga_2O_3 , SiO , GeO , SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_2O_4 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , SnSiO_3 , GeS , SnS , SnS_2 , PbS , PbS_2 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnSiS_3 등을 바람직하게 들 수 있다. 또, 이들은, 산화리튬과의 복합 산화물, 예를 들면 Li_2SnO_2 여도 된다.

[0152] 상기 부극 활물질의 평균 입자 직경은, $0.1 \mu\text{m} \sim 60 \mu\text{m}$ 가 바람직하다.

[0153] Sn , Si , Ge 를 중심으로 하는 비정질 산화물 부극 활물질에 함께 이용할 수 있는 부극 활물질로서는, 리튬 이온 또는 리튬 금속을 흡장·방출할 수 있는 탄소 재료나, 리튬, 리튬 합금, 리튬과 합금 형성 가능한 금속을 적합하게 들 수 있다.

[0154] 전극합재를 이루는 분산물(합제) 중, 부극 활물질의 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 고형 성분 100질량%에 있어서 60~98질량%인 것이 바람직하고, 70~95질량%인 것이 보다 바람직하다.

· 도전재

[0155] 도전재는, 구성된 이차 전지에 있어서, 화학 변화를 일으키지 않는 전자 전도성 재료가 바람직하고, 공지의 도전재를 임의로 이용할 수 있다. 통상, 천연 흑연(인상(鱗狀) 흑연, 인편상(鱗片狀) 흑연, 토상(土狀) 흑연 등), 인공 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케친 블랙, 탄소 섬유나 금속분(구리, 니켈, 알루미늄, 은(일본 공개특허공보 소63-148, 554호에 기재) 등), 금속 섬유 혹은 폴리페닐렌 유도체(일본 공개특허공보 소59-20, 971호에 기재) 등의 도전성 재료를 1종 또는 이들의 혼합물로서 포함시킬 수 있다. 그 중에서도, 흑연과 아세틸렌 블랙의 병용이 특히 바람직하다. 상기 도전재의 첨가량으로서는, 1~50질량%가 바람직하고, 2~30질량%가 보다 바람직하다. 카본이나 흑연의 경우는, 2~15질량%가 특히 바람직하다.

· 결착제

[0156] 결착제로서는, 다당류, 열가소성 수지 및 고무 탄성을 갖는 폴리머 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 폴리아크릴산 에스터계의 라텍스, 카복시메틸셀룰로스, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리 불화 바이닐리덴이 보다 바람직하다.

[0157] 결착제는, 1종 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다. 결착제의 첨가량이 적으면, 전극 합제의 유지력·응집력이 약해진다. 너무 많으면 전극 체적이 증가하여 전극 단위 체적 혹은 단위 질량당 용량이 감소한다. 이와 같은 이유에서 결착제의 첨가량은 1~30질량%가 바람직하고, 2~10질량%가 보다 바람직하다.

· 필러

[0158] 전극합재는, 필러를 포함하고 있어도 된다. 필러를 형성하는 재료는, 본 발명의 이차 전지에 있어서, 화학 변화를 일으키지 않는 섬유 형상 재료가 바람직하다. 통상, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 올레핀계 폴리머, 유리, 탄소 등의 재료로 이루어지는 섬유 형상의 필러가 이용된다. 필러의 첨가량은 특별히 한정되지 않지만, 분산물 중, 0~30질량%가 바람직하다.

· 집전체

[0159] 정·부극의 집전체로서는, 본 발명의 비수 전해질 이차 전지에 있어서 화학 변화를 일으키지 않는 전자 전도체가 이용된다. 정극의 집전체로서는, 알루미늄, 스테인리스강, 니켈, 타이타늄 등 이외에 알루미늄이나 스테인리스강의 표면에 카본, 니켈, 타이타늄 혹은 은을 처리시킨 것이 바람직하다.

[0160] 부극의 집전체로서는, 알루미늄, 구리, 구리 합금, 스테인리스강, 니켈, 타이타늄이 바람직하고, 알루미늄, 구리, 구리 합금이 보다 바람직하다.

[0161] 상기 집전체의 형상으로서는, 통상 필름 시트 형상의 것이 사용되지만, 네트, 편치된 것, 라스체, 다공질체, 발포체, 섬유군의 성형체 등도 이용할 수 있다. 상기 집전체의 두께로서는, 특별히 한정되지 않지만, $1 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ 가 바람직하다. 또, 집전체 표면은, 표면 처리에 의하여 요철을 형성하는 것도 바람직하다.

[0162] 이들 재료로부터 적절히 선택한 부재에 의하여 리튬 이차 전지의 전극합재가 형성된다.

(세퍼레이터)

[0163] 본 발명의 비수 이차 전지에 이용되는 세퍼레이터는, 정극과 부극을 전자적으로 절연하는 기계적 강도, 이온 투과성, 및 정극과 부극의 접촉면에서 산화·환원 내성이 있는 재료로 구성되어 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 재료로서 다공질의 폴리머 재료나 무기 재료, 유기 무기 하이브리드 재료, 혹은 유리 섬유 등이 이용된다. 이들

세퍼레이터는 신뢰성 확보를 위한 셋다운 기능, 즉 80°C 이상에서 간극을 폐색하여 저항을 높이고, 전류를 차단하는 기능을 갖는 것이 바람직하고, 폐색 온도는 90°C 이상, 180°C 이하인 것이 바람직하다.

[0169] 상기 세퍼레이터의 구멍의 형상은, 통상은 원형이나 타원형으로, 크기는 0.05 μm~30 μm이며, 0.1 μm~20 μm가 바람직하다. 또한 연신법, 상분리법으로 만든 경우와 같이, 봉 형상이나 부정형의 구멍이여도 된다. 이들의 간극이 차지하는 비율 즉 기공률은, 20%~90%이며, 35%~80%가 바람직하다.

[0170] 상기 폴리머 재료로서는, 셀룰로스 부직포, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 단일의 재료를 이용한 것이어도 되고, 2종 이상의 복합화 재료를 이용한 것이어도 된다. 구멍 직경, 기공률이나 구멍의 폐색 온도 등을 변경한 2종 이상의 미다공(微多孔) 필름을 적층한 것이, 바람직하다.

[0171] 상기 무기 재료로서는, 알루미나나 이산화 규소 등의 산화물류, 질화 알루미늄이나 질화 규소 등의 질화물류, 황산 바륨이나 황산 칼슘 등의 황산염류가 이용되고, 입자 형상 혹은 섬유 형상의 것이 이용된다. 형태로서는, 부직포, 직포, 미다공성 필름 등의 박막 형상의 것이 이용된다. 박막 형상에서는, 구멍 직경이 0.01 μm~1 μm, 두께가 5 μm~50 μm의 것이 적합하게 이용된다. 상기의 독립된 박막 형상 이외에, 상기 무기물의 입자를 함유하는 복합 다공층을 수지제의 결착제를 이용하여 정극 및/또는 부극의 표층에 형성시켜 이루어지는 세퍼레이터를 이용할 수 있다. 예를 들면, 정극의 양면에 90% 입경이 1 μm 미만인 알루미나 입자를 불소 수지의 결착제를 이용하여 다공층으로서 형성시키는 것을 들 수 있다.

[0172] (비수 이차 전지의 제작)

[0173] 본 발명의 비수 이차 전지의 형상으로서는, 시트 형상, 각형, 실린더 형상 등 어느 형태에도 적용할 수 있다. 정극 활물질이나 부극 활물질의 합체는, 집전체 상에, 도포(코트), 전조, 압축되어, 주로 이용된다. 각 부재의 선택이나 설계, 이들의 조립은 정해진 방법에 따르면 되고, 이 종류의 제품의 일반적인 기술을 적절히 적용할 수 있다.

실시예

[0175] 이하에, 본 발명을 실시예에 따라 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 의하여 한정하여 해석되는 것은 아니다.

<실시예 1>

[0177] 질소 플로하, 500mL 3구 플라스크에, 헥사플루오로포스파젠(도쿄 가세이사 제품) 40.0g(0.16mol), 아세토나이트릴 200mL를 넣고, 빙/메탄올용으로 냉각하면서 염화 알루미늄 21.33g(0.16mol)을 소량씩 첨가했다. 다음으로, -10°C~0°C에서 다이메틸아민 가스(Aldrich사제) 21.64g(0.48mol)을 0.3g/min의 속도로 버블링했다.

[0178] 다음으로, 내온 45~50°C로 가열하면서 2시간 반응을 행했다. 반응의 진행 상태를, 내부 표준으로 모노 불화 벤젠을 이용하여 19F-NMR로 확인한바, 반응 전환율 99%이며, 2치환체는 확인되지 않았다. 그 NMR 스펙트럼을 도 1에 나타낸다.

[0179] 반응 종료 후, 분액이나 감압 증류 정제에 의하여, 무색 투명의 화합물 (1-1) 39.46g, 수율 90%로 얻었다. 화합물 (1-1)의 1H, 19F-NMR 스펙트럼을 도 3(도 3a, 도 3b)에 나타낸다. 또, 순도를 가스 크로마토그래피로 확인한바, 순도 99.99% 이상이었다.

<실시예 2>

[0181] 질소 플로하, 500mL 3구 플라스크에, 헥사플루오로포스파젠(도쿄 가세이사 제품) 40.0g(0.16mol), 아세토나이트릴 200mL를 넣고, 빙용으로 냉각하면서 염화 마그네슘 15.23g(0.16mol)을 소량씩 첨가했다. 다음으로, 0°C~5°C에서 다이메틸아민 가스(Aldrich사제) 21.64g(0.48mol)을 0.3g/min의 속도로 버블링했다.

[0182] 다음으로, 내온 45~50°C로 가열하면서 2시간 반응을 행했다. 반응의 진행 상태를, 내부 표준으로 모노 불화 벤젠을 이용하여 19F-NMR로 확인한바, 반응 전환율 95%이며, 2치환체는 확인되지 않았다.

[0183] 반응 종료 후, 분액이나 감압 증류 정제에 의하여, 무색 투명의 화합물 (1-1) 38.58g, 수율 88%로 얻었다. 또, 순도를 가스 크로마토그래피로 확인한바, 순도 99.99% 이상이었다.

<실시예 3>

[0185] 질소 플로하, 500mL 3구 플라스크에, 헥사플루오로포스파젠(도쿄 가세이사 제품) 40.0g(0.16mol), 아세토나이트릴 200mL를 넣고, 빙/메탄올용으로 냉각하면서 3염화 철 (III) 29.95g(0.16mol)을 소량씩 첨가했다. -10°C~0°C

에서 다이메틸아민(와코 준약쿠사 제품) 35.11g(0.48mol)을 적하했다.

[0186] 다음으로, 내온 45~50°C로 가열하면서 2시간 반응을 행했다.

[0187] 반응 종료 후, 분액이나 감압 증류 정제에 의하여, 무색 투명의 화합물 (1-3) 41.08g, 수율 85%로 얻었다. 화합물 (1-3)의 ^1H , ^{19}F -NMR 스펙트럼을 도 4(도 4a, 도 4b)에 나타낸다. 또, 순도를 가스 크로마토그래피로 확인한바, 순도 99.99% 이상이었다.

[0188] <실시예 4>

[0189] 질소 플로하, 500mL 3구 플라스크에, 헥사플루오로포스파젠(도쿄 가세이사 제품) 40.0g(0.16mol), 아세토나이트릴 200mL를 넣고, 빙욕으로 냉각하면서 브로민화 리튬 13.90g(0.16mol)을 소량씩 첨가했다. 다음으로, 0°C~5°C에서 다이메틸아민 가스(Aldrich사제) 14.43g(0.32mol)을 0.3g/min의 속도로 버블링했다.

[0190] 다음으로, 내온 45~50°C로 가열하면서 2시간 반응을 행했다. 반응의 진행 상태를, 내부 표준으로 모노 불화 벤젠을 이용하여 ^{19}F -NMR로 확인한바, 반응 전환율 96%이며, 2치환체는 확인되지 않았다.

[0191] 반응 종료 후, 분액이나 감압 증류 정제에 의하여, 무색 투명의 화합물 (1-1) 38.49g, 수율 88%로 얻었다. 또, 순도를 가스 크로마토그래피로 확인한바, 순도 99.99% 이상이었다.

[0192] <실시예 5>

[0193] 질소 플로하, 500mL 3구 플라스크에, 헥사플루오로포스파젠(도쿄 가세이사 제품) 40.0g(0.16mol), 아세토나이트릴 200mL를 넣고, 빙욕으로 냉각하면서 다이클로로다이메틸실레인 10.4g(0.08mol)을 소량씩 첨가했다. 다음으로, 0°C~5°C에서 다이메틸아민 가스(Aldrich사제) 14.43g(0.32mol)을 0.3g/min의 속도로 버블링했다.

[0194] 다음으로, 내온을 5°C 이하로 유지하면서 0.5시간 반응을 행했다. 반응의 진행 상태를, 내부 표준으로 모노 불화 벤젠을 이용하여 ^{19}F -NMR로 확인한바, 반응 전환율 89%이며, 2치환체는 확인되지 않았다.

[0195] 반응 종료 후, 분액이나 감압 증류 정제에 의하여, 무색 투명의 화합물 (1-1) 34.63g, 수율 79%로 얻었다. 또, 순도를 가스 크로마토그래피로 확인한바, 순도 99.89%였다.

[0196] <실시예 6>

[0197] 질소 플로하, 500mL 3구 플라스크에, 헥사플루오로포스파젠(도쿄 가세이사 제품) 40.0g(0.16mol), 아세토나이트릴 200mL를 넣고, 빙/메탄올욕으로 냉각하면서 염화 구리(II) 21.51g(0.16mol)을 소량씩 첨가했다. 다음으로, -10°C~0°C에서 다이메틸아민 가스(Aldrich사제) 21.64g(0.48mol)을 0.3g/min의 속도로 버블링했다.

[0198] 다음으로, 내온 45~50°C로 가열하면서 2시간 반응을 행했다. 반응의 진행 상태를, 내부 표준으로 모노 불화 벤젠을 이용하여 ^{19}F -NMR로 확인한바, 반응 전환율 94%이며, 2치환체는 확인되지 않았다.

[0199] 반응 종료 후, 분액이나 감압 증류 정제에 의하여, 무색 투명의 화합물 (1-1) 39.00g, 수율 89%로 얻었다. 또, 순도를 가스 크로마토그래피로 확인한바, 순도 99.99% 이상이었다.

[0200] <실시예 7>

[0201] 실시예 6의 염화 구리(II)를 3염화 붕소 대신에 반응을 행한바, 동일하게 높은 반응 전환율로 화합물 (1-1)을 얻었다.

[0202] <실시예 8>

[0203] 질소 플로하, 500mL 3구 플라스크에, 헥사플루오로포스파젠(도쿄 가세이사 제품) 40.0g(0.16mol), 아세토나이트릴 200mL를 넣고, 빙욕으로 냉각하면서 트라이메틸클로로실레인 17.38g(0.08mol)을 소량씩 첨가했다. 다음으로, 0°C~5°C에서 다이메틸아민 가스(Aldrich사제) 14.43g(0.32mol)을 0.3g/min의 속도로 버블링했다.

[0204] 다음으로, 내온을 5°C 이하로 유지하면서 0.5시간 반응을 행했다. 반응의 진행 상태를, 내부 표준으로 모노 불화 벤젠을 이용하여 ^{19}F -NMR로 확인한바, 반응 전환율 88%이며, 2치환체는 확인되지 않았다.

[0205] 반응 종료 후, 분액이나 감압 증류 정제에 의하여, 무색 투명의 화합물 (1-1) 34.81g, 수율 79%로 얻었다. 또, 순도를 가스 크로마토그래피로 확인한바, 순도 99.85%였다.

[0206] <실시예 9>

[0207] 질소 플로하, 500mL 3구 플라스크에, 헥사플루오로포스파젠(도쿄 가세이사 제품) 40.0g(0.16mol), 아세토나이트

릴 42mL를 넣고, 빙/메탄올용으로 냉각하면서 염화 알루미늄 7.11g(0.053mol)을 소량씩 첨가했다. 다음으로, -10°C~0°C에서 다이메틸아민 가스(Aldrich사제) 14.43g(0.32mol)을 0.3g/min의 속도로 베블링했다.

[0208] 다음으로, 내온 45~50°C로 가열하면서 2시간 반응을 행했다. 반응의 진행 상태를, 내부 표준으로 모노 불화 벤젠을 이용하여 19F-NMR로 확인한바, 반응 전환율 98%이며, 2치환체는 확인되지 않았다.

[0209] 반응 종료 후, 분액이나 감압 증류 정제에 의하여, 무색 투명의 화합물 (1-1) 38.23g, 수율 87%로 얻었다. 또, 순도를 가스 크로마토그래피로 확인한바, 순도 99.99% 이상이었다.

[0210] <실시예 10>

[0211] 질소 플로하, 500mL 3구 플라스크에, 헥사플루오로포스파젠(도쿄 가세이사 제품) 40.0g(0.16mol), 아세토나이트 릴 42mL를 넣고, 빙용으로 냉각하면서 염화 마그네슘 7.65g(0.08mol)을 소량씩 첨가했다. 다음으로, 0°C~5°C에서 다이메틸아민 가스(Aldrich사제) 14.43g(0.32mol)을 0.3g/min의 속도로 베블링했다.

[0212] 다음으로, 내온 0°C로 유지한 채 1시간 반응을 행했다. 반응의 진행 상태를, 내부 표준으로 모노 불화 벤젠을 이용하여 19F-NMR로 확인한바, 반응 전환율 97%이며, 2치환체는 확인되지 않았다.

[0213] 반응 종료 후, 분액이나 감압 증류 정제에 의하여, 무색 투명의 화합물 (1-1) 39.76g, 수율 91%로 얻었다. 또, 순도를 가스 크로마토그래피로 확인한바, 순도 99.99% 이상이었다.

[0214] <실시예 11>

[0215] 질소 플로하, 500mL 3구 플라스크에, 헥사플루오로포스파젠(도쿄 가세이사 제품) 40.0g(0.16mol), 아세토나이트 릴 42mL를 넣고, 빙/메탄올용으로 냉각하면서 브로민화 리튬 13.90g(0.16mol)을 소량씩 첨가했다. 다음으로, -10°C~0°C에서 다이메틸아민 가스(Aldrich사제) 14.43g(0.32mol)을 0.3g/min의 속도로 베블링했다.

[0216] 다음으로, 내온 -10°C로 유지한 채 1시간 반응을 행했다. 반응의 진행 상태를, 내부 표준으로 모노 불화 벤젠을 이용하여 19F-NMR로 확인한바, 반응 전환율 95%이며, 2치환체는 확인되지 않았다.

[0217] 반응 종료 후, 분액이나 감압 증류 정제에 의하여, 무색 투명의 화합물 (1-1) 38.93g, 수율 89%로 얻었다. 또, 순도를 가스 크로마토그래피로 확인한바, 순도 99.99% 이상이었다.

[0218] <실시예 12>

[0219] 질소 플로하, 500mL 3구 플라스크에, 헥사플루오로포스파젠(도쿄 가세이사 제품) 40.0g(0.16mol), 아세토나이트 릴 42mL를 넣고, 빙용으로 냉각하면서 염화 마그네슘 7.65g(0.08mol)을 소량씩 첨가했다. 다음으로, 0°C~5°C에서 모노메틸아민 가스 9.93g(0.32mol)을 0.3g/min의 속도로 베블링했다.

[0220] 다음으로, 내온 0°C로 유지한 채 1시간 반응을 행했다. 반응의 진행 상태를, 내부 표준으로 모노 불화 벤젠을 이용하여 19F-NMR로 확인한바, 반응 전환율 95%이며, 2치환체는 확인되지 않았다.

[0221] 반응 종료 후, 분액이나 감압 증류 정제에 의하여, 무색 투명의 화합물 (1-9) 37.00g, 수율 89%로 얻었다. 또, 순도를 가스 크로마토그래피로 확인한바, 순도 99.99% 이상이었다.

[0222] <실시예 13>

[0223] 질소 플로하, 500mL 3구 플라스크에, 헥사플루오로포스파젠(도쿄 가세이사 제품) 40.0g(0.16mol), 아세토나이트 릴 200mL를 넣고, 빙용으로 냉각하면서 염화 마그네슘 15.3g(0.16mol)을 소량씩 첨가했다. 다음으로, 0°C~5°C에서 다이메틸아민 가스(Aldrich사제) 19.86g(0.64mol)을 0.3g/min의 속도로 베블링했다.

[0224] 다음으로, 내온 30°C로 유지한 채 2시간 반응을 행했다. 반응의 진행 상태를, 내부 표준으로 모노 불화 벤젠을 이용하여 19F-NMR로 확인한바, 반응 전환율 90%이며, 1치환체, 3치환체는 확인되지 않았다.

[0225] 반응 종료 후, 분액이나 감압 증류 정제에 의하여, 무색 투명의 화합물 (1-4) 38.92g, 수율 81%로 얻었다. 또, 순도를 가스 크로마토그래피로 확인한바, 순도 99.89% 이상이었다.

[0226] <비교예 1>

[0227] 질소 플로하, 500mL 3구 플라스크에, 헥사플루오로포스파젠(도쿄 가세이사 제품) 40.0g(0.16mol), 탄산 나트륨 16.96g(0.16mol), 아세토나이트릴 200mL를 넣고, 빙/메탄올용으로 -10°C~0°C로 유지하면서, 다이메틸아민 가스(Aldrich사제) 7.21g(0.16mol)을 0.3g/min의 속도로 베블링했다.

[0228] 다음으로, 실온(약 23°C)에서 2시간 반응을 행했다. 반응의 진행 상태를, 내부 표준으로 모노 불화 벤젠을 이용하여 $^{19}\text{F-NMR}$ 로 확인한바, 목적 생성물로의 반응 전환율은 50%이며, 2치환체가 6% 생성되어 있었다. 또, 그 외 미동정(未同定)의 부생성물의 생성을 확인할 수 있었다. 그 NMR 스펙트럼을 도 2에 나타낸다.

[0229] 반응 종료 후, 분액이나 감압 증류 정제에 의하여, 무색 투명의 화합물 (1-1) 18.35g, 수율 42%로 얻었다. 또, 순도를 가스 크로마토그래피로 확인한바, 순도 99.11%였다.

[0230] <비>교예 2>

[0231] 비특허문현 1에 기재된 방법으로 반응을 행했다. 질소 플로하, 500mL 3구 플라스크에, 다이메틸아민 가스 17g(0.38mol), 다이에틸에터 50mL를 도입하여, 냉욕으로 0~5°C로 유지하면서, 헥사플루오로포스파젠(도쿄 가세이사 제품) 38.9g(0.16mol)의 다이에틸에터 200mL 용액을 적하였다.

[0232] 다음으로, 실온(약 23°C)에서 2시간 반응을 행했다. 반응의 진행 상태를, 내부 표준으로 모노 불화 벤젠을 이용하여 $^{19}\text{F-NMR}$ 로 확인한바, 1치환체인 목적 생성물로의 반응 전환율은 64%이며, 2치환체 15%가 생성되어 있었다.

[0233] 반응 종료 후, 감압 증류 정제에 의하여, 무색 투명의 화합물 (1-1) 22.80g, 수율 52%로 얻어졌다. 또, 순도를 가스 크로마토그래피로 확인한바, 순도 98.78%였다.

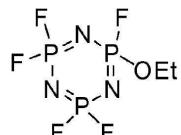
[0234] <비>교예 3>

[0235] 질소 플로하, 500mL 3구 플라스크에, 헥사플루오로포스파젠(도쿄 가세이사 제품) 40.0g(0.16mol), 탄산 나트륨 16.96g(0.16mol), 아세토나이트릴 200mL를 넣고, 냉욕으로 0°C로 유지하면서, 에탄올 7.37g(0.16mol)을 적하였다.

[0236] 다음으로, 70°C에서 5시간 반응을 행했다. 반응의 진행 상태를, 내부 표준으로 모노 불화 벤젠을 이용하여 $^{19}\text{F-NMR}$ 로 확인한바, 목적 생성물로의 반응 전환율은 35%이며, 2치환체가 9% 생성되어 있었다. 또, 그 외 미동정 부생성물의 생성을 확인할 수 있었다.

[0237] 반응 종료 후, 분액이나 감압 증류 정제에 의하여, 무색 투명의 화합물 (c1) 11.4g, 수율 26%로 얻었다(도 5a, 도 5b). 또, 순도를 가스 크로마토그래피로 확인한바, 순도 99.35%였다.

[0238] [화학식 6]



c1

[0239]

<비>교예 4>

[0241] 질소 플로하, 500mL 3구 플라스크에, 헥사플루오로포스파젠(도쿄 가세이사 제품) 40.0g(0.16mol), 트라이에틸아민 16.19g(0.16mol), 아세토나이트릴 200mL를 넣고, 냉/메탄올욕으로 0°C로 냉각했다. 0°C에서 에탄올 7.37g(0.16mol)을 적하였다.

[0242] 다음으로, 0°C로 유지하면서 1시간 반응을 행했다. 반응의 진행 상태를, 내부 표준으로 모노 불화 벤젠을 이용하여 $^{19}\text{F-NMR}$ 로 확인한바, 목적 생성물로의 반응 전환율은 60%이며, 2치환체가 11% 생성되어 있었다.

[0243] 반응 종료 후, 분액이나 감압 증류 정제에 의하여, 무색 투명의 화합물 (c1) 21.56g, 수율 49%로 얻었다.

[0244] 상기의 결과를 이하의 표 1에 정리하여 나타낸다.

[0245]

[표 1]

No.	포스파젠	아민	생성물	알코올	촉매	반응 온도	전환율	선택률	수율	비고
ex.1	HFP	DMA	1-1		AlCl ₃	45~50°C	99%	100%	90%	
ex.2	HFP	DMA	1-1		MgCl ₂	45~50°C	95%	100%	88%	
ex.3	HFP	DEA	1-3		FeCl ₃	45~50°C			85%	
ex.4	HFP	DMA	1-1		LiBr	45~50°C	96%	100%	88%	
ex.5	HFP	DMA	1-1		Me ₂ SiCl ₂	5°C 이하	89%	100%	79%	
ex.6	HFP	DMA	1-1		CuCl ₂	45~50°C	94%	100%	89%	
ex.7	HFP	DMA	1-1		BCl ₃	45~50°C	95%	100%	88%	
ex.8	HFP	DMA	1-1		TMS-Cl	5°C 이하	88%	100%	79%	
ex.9	HFP	DMA	1-1		AlCl ₃	45~50°C	98%	100%	87%	AlCl ₃ 소량
ex.10	HFP	DMA	1-1		MgCl ₂	0°C	97%	100%	91%	
ex.11	HFP	DMA	1-1		LiBr	-10°C	95%	100%	89%	
ex.12	HFP	MMA	1-9		MgCl ₂	0°C	95%	100%	89%	
ex.13	HFP	DMA	1-4		MgCl ₂	30°C	90%	100%	81%	
cex.1	HFP	DMA	1-1		Na ₂ CO ₃	r.t.	50%	89%	42%	
cex.2	HFP	DMA	1-1			r.t.	64%	81%	52%	
cex.3	HFP		c1	EtOH	Na ₂ CO ₃	70°C	35%	80%	26%	
cex.4	HFP	(TEA)	c1	EtOH		0°C	60%	85%	49%	

[0246]

<표 1의 약칭>

[0248]

ex: 실시예

[0249]

cex: 비교예

[0250]

HFP: 헥사플루오로포스파젠

[0251]

DMA: 디이메틸아민

[0252]

MMA: 모노메틸아민

[0253]

DEA: 다이에틸아민

[0254]

TEA: 트라이에틸아민

[0255]

EtOH: 에탄올

[0256]

Me₂SiCl₂: 다이클로로다이메틸실레인[(CH₃)₂SiCl₂]

[0257]

TMS-Cl: 트라이메틸클로로실레인[(CH₃)₃SiCl]

[0258]

cex.4의 TEA의 첨가는 계 내의 중화 목적

[0259]

ex.3의 전환율 및 선택률은, 철의 영향 때문에 NMR 측정할 수 없어, 공란으로 했다.

[0260]

r. t.: 실온(약 23°C)

[0261]

표 1 중의 선택률이란, 반응계에서의 목적 치환체의 생성 비율을 나타낸다.

[0262]

선택률(%)=

$$[\text{목적 치환체 전환율} / (\text{목적 치환체 전환율} + \text{그 외 치환체 전환율})]$$

[0264]

상기 각 실시예에서 얻어진 아미노 치환 포스파젠 화합물을 이용하여, 이것을 첨가한 비수 이차 전지용 전해액을 조제했다. 상기 전해액을 이용한 비수 이차 전지는 양호한 충방전 성능을 나타내고, 또한 상기 치환 포스파젠 화합물을 첨가함으로써 전해액의 우수한 난연성이 발휘되는 것을 확인했다.

[0265]

실시예 1의 디이메틸아민 대신에, 소정의 아민 화합물을 이용하여, 상기의 예시 화합물 1-7, 1-8, 1-12의 합성을 행했다. 양호한 수율 및 선택성으로 목적 화합물이 얻어지는 것을 확인했다.

[0266]

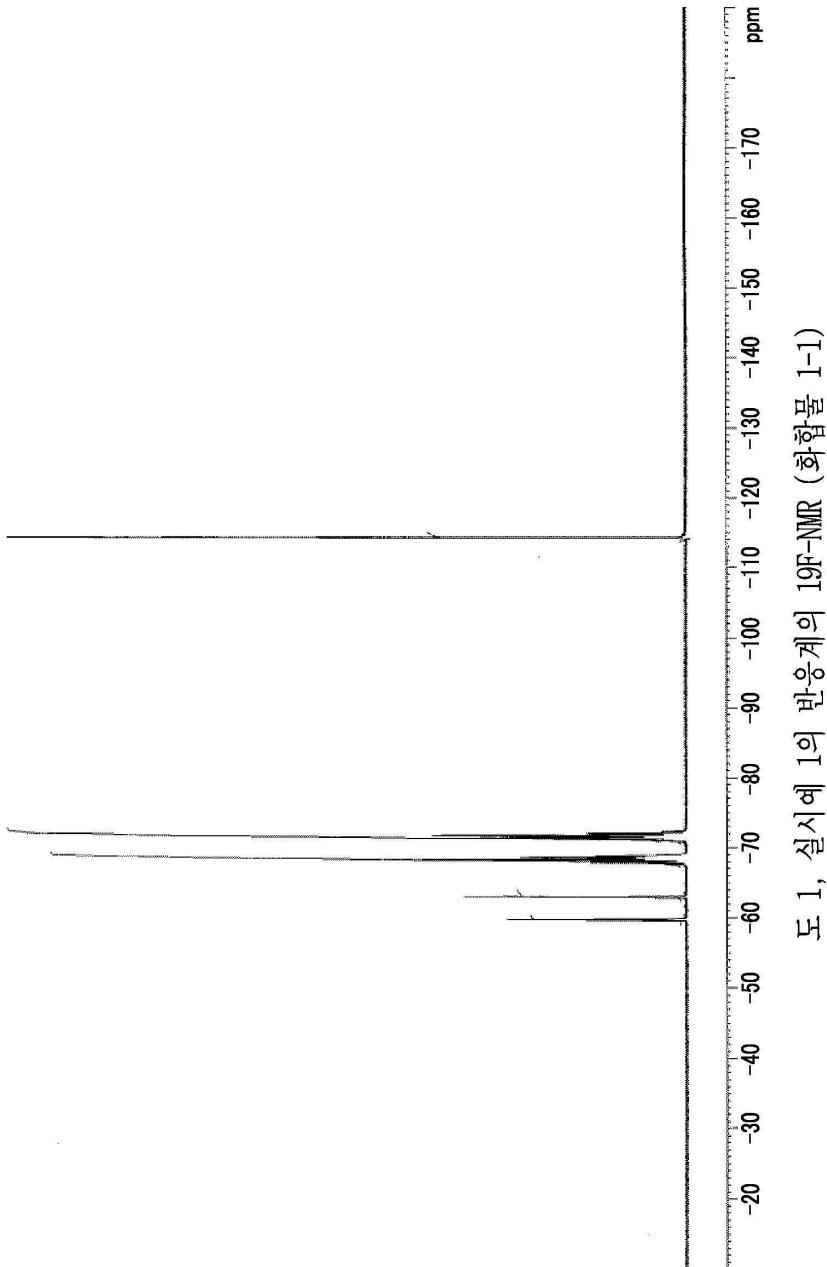
실시예 1의 염화 알루미늄 대신에, ZrCl₄, ZrOCl₂, LiCl, SiCl₄를 촉매로 이용하여 동일한 합성을 행했다. 양호한 수율 및 선택성으로 목적 화합물이 얻어지는 것을 확인했다.

[0267] 본 발명을 그 실시형태와 함께 설명했지만, 우리는 특별히 지정하지 않는 한 우리의 발명을 설명의 어느 세부에 있어서도 한정하고자 하는 것은 아니며, 첨부한 청구범위에 나타낸 발명의 정신과 범위에 반하는 일 없이 폭넓게 해석되어야 한다고 생각한다.

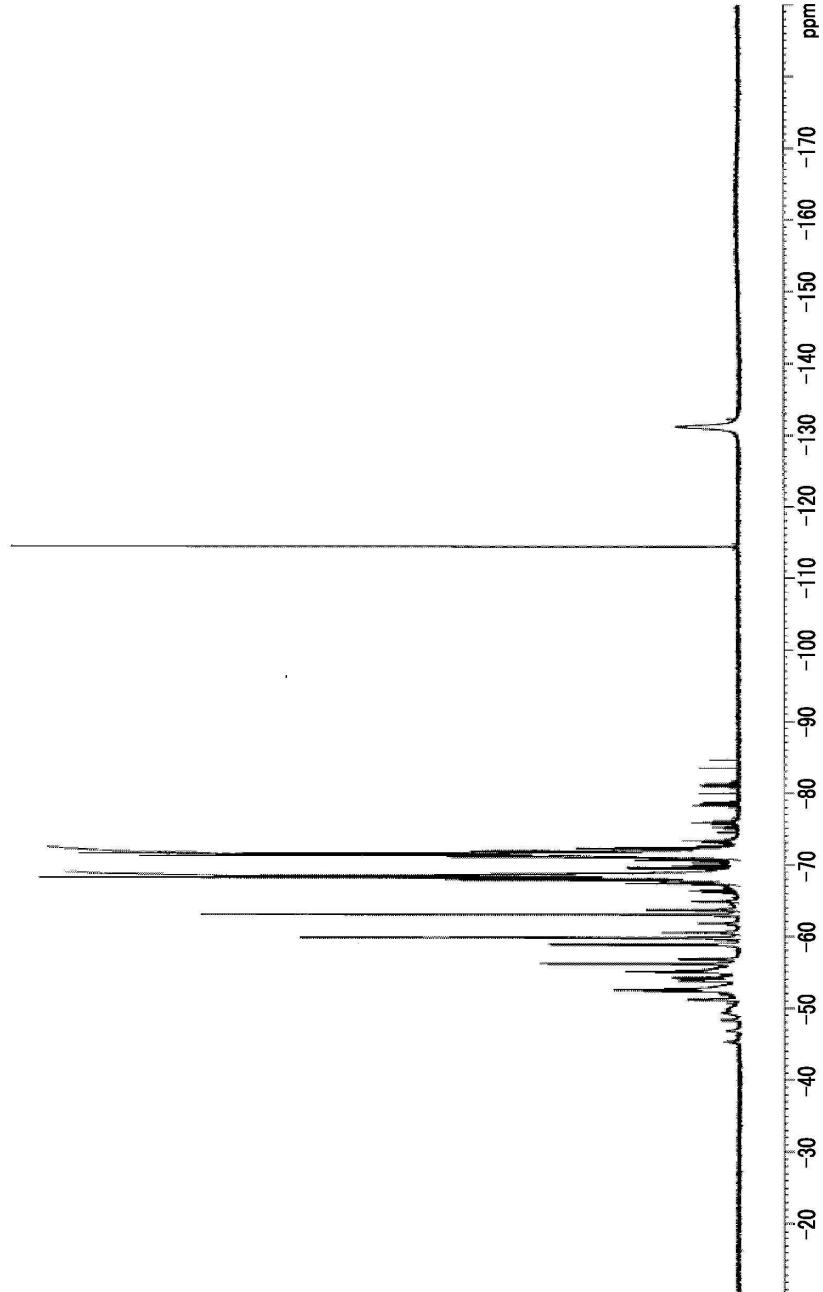
[0268] 본원은, 2013년 10월 11일에 일본에서 특허 출원된 특허출원 2013-214193, 및 2014년 6월 18일에 일본에서 특허 출원된 특허출원 2014-125369에 근거하여 우선권을 주장하며, 이들은 여기에 참고로 그 내용을 본 명세서의 기재의 일부로서 원용한다.

도면

도면1

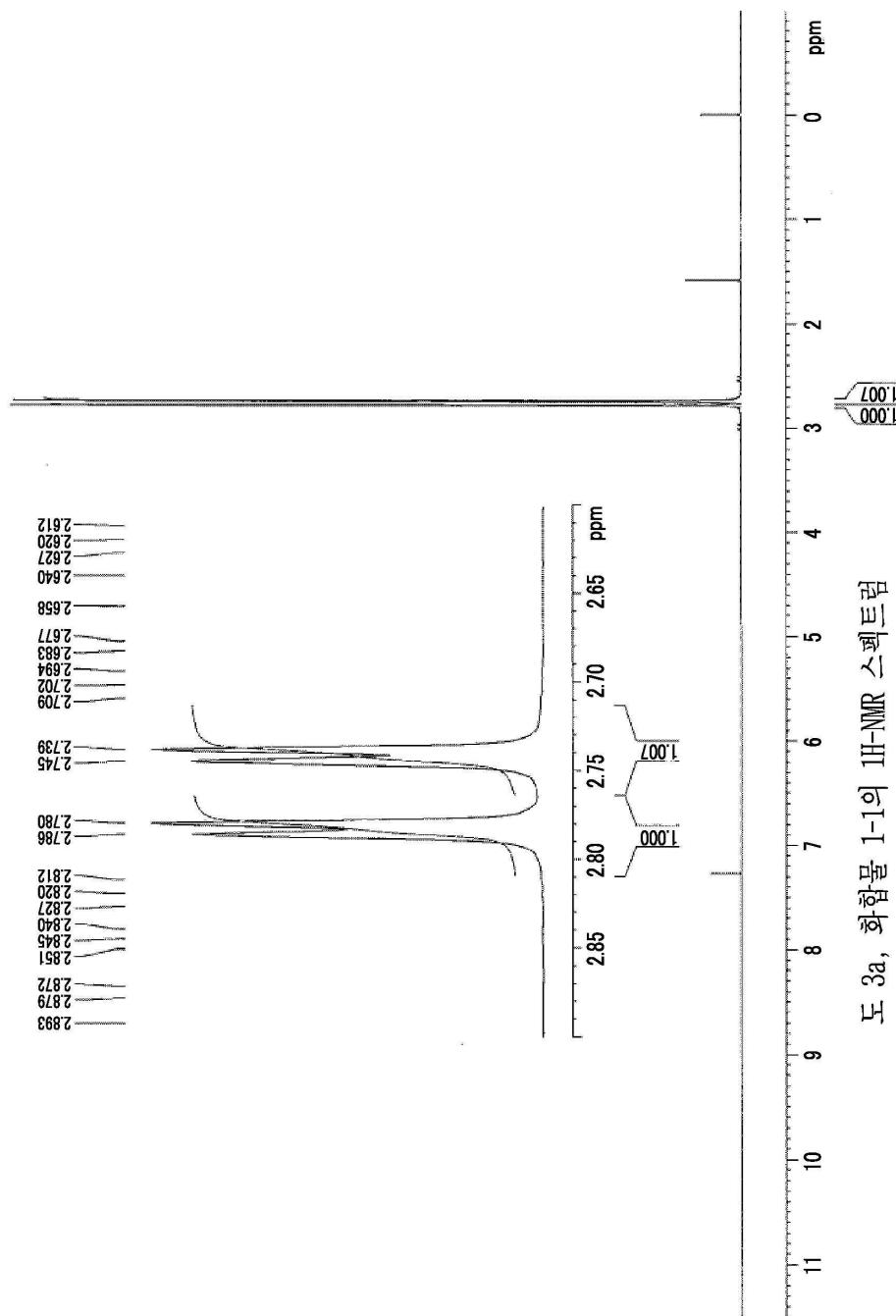


도면2



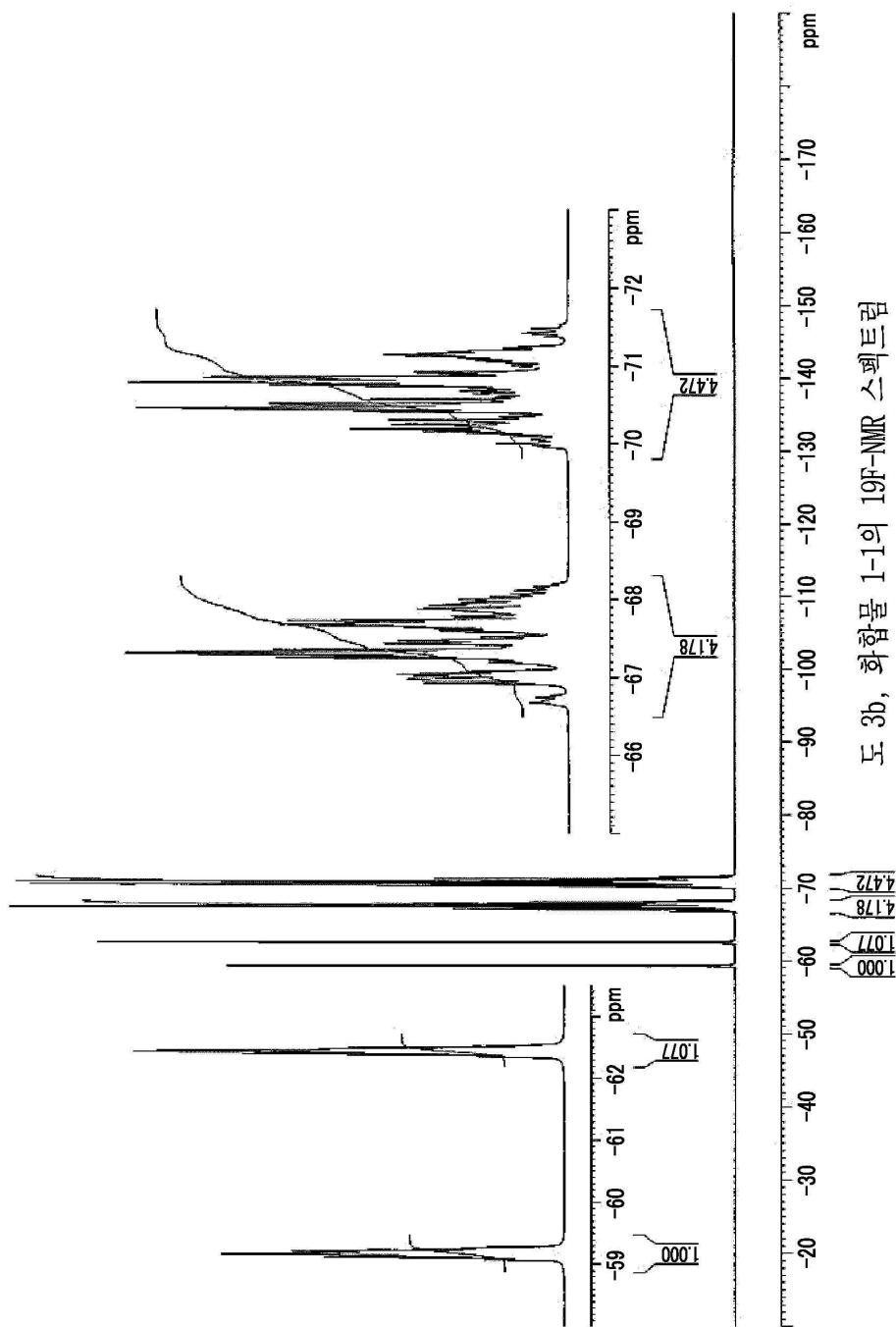
도 2, 1의 반응제의 ¹⁹F-NMR (화합물 1-1)

도면3a



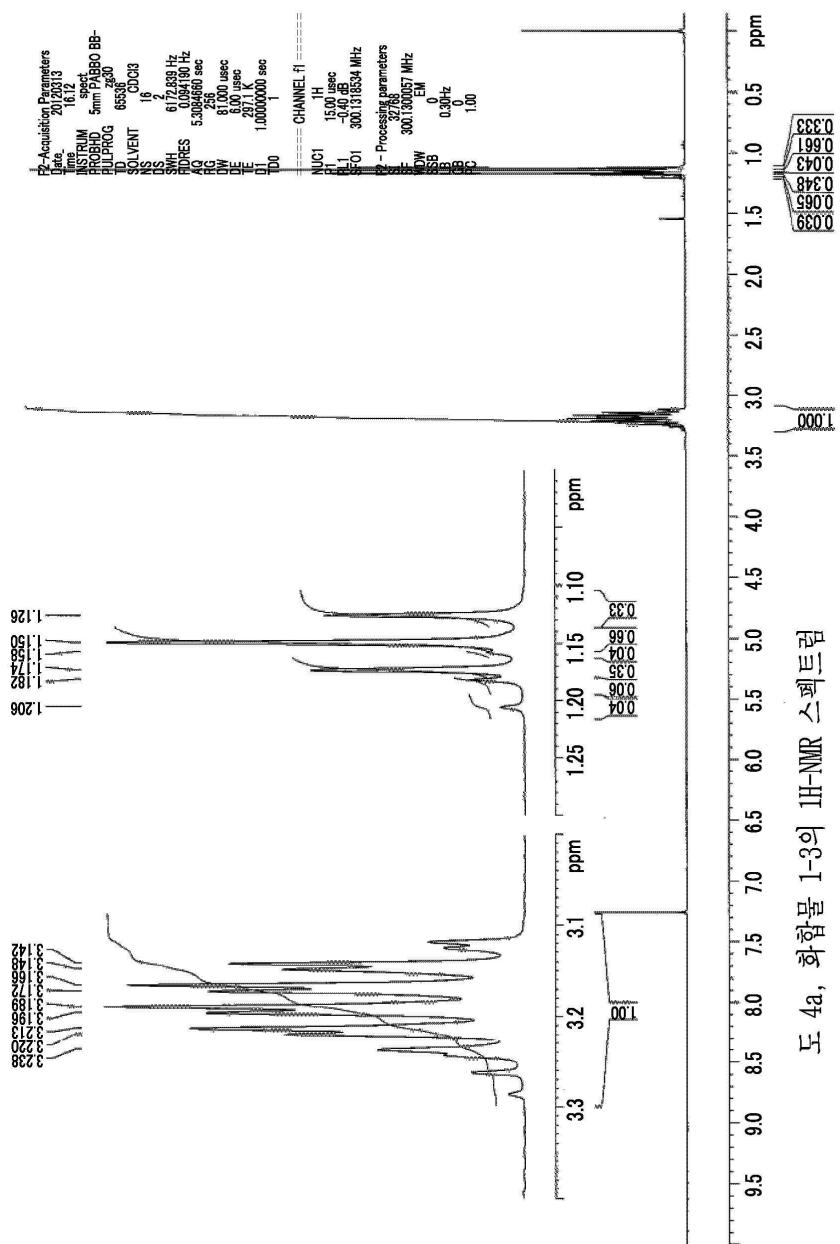
도 3a, 화합물 1-1의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼

도면3b

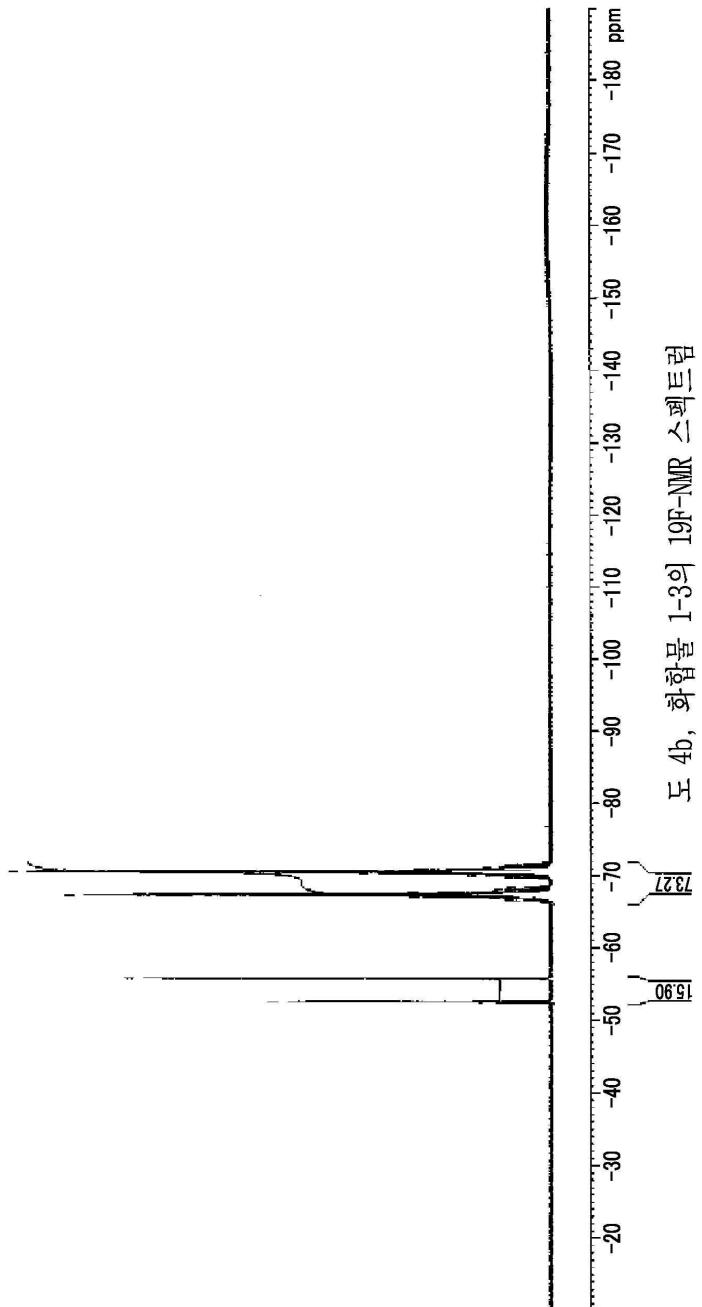


도 3b, 화합물 1-1의 $^{19}\text{F-NMR}$ 스펙트럼

도면4a

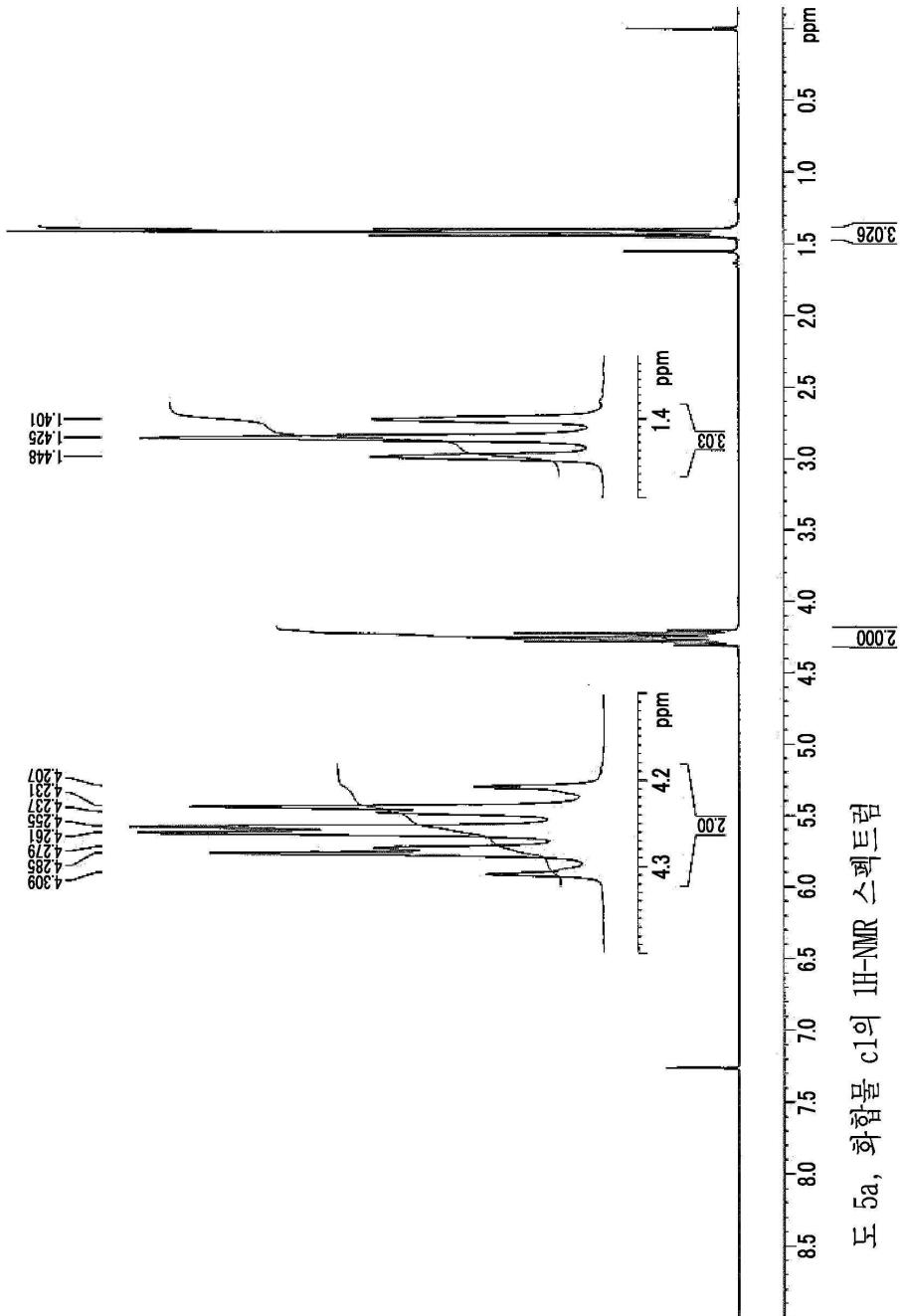
도 4a, 혼합물 1-3의 ¹H-NMR 스펙트럼

도면4b

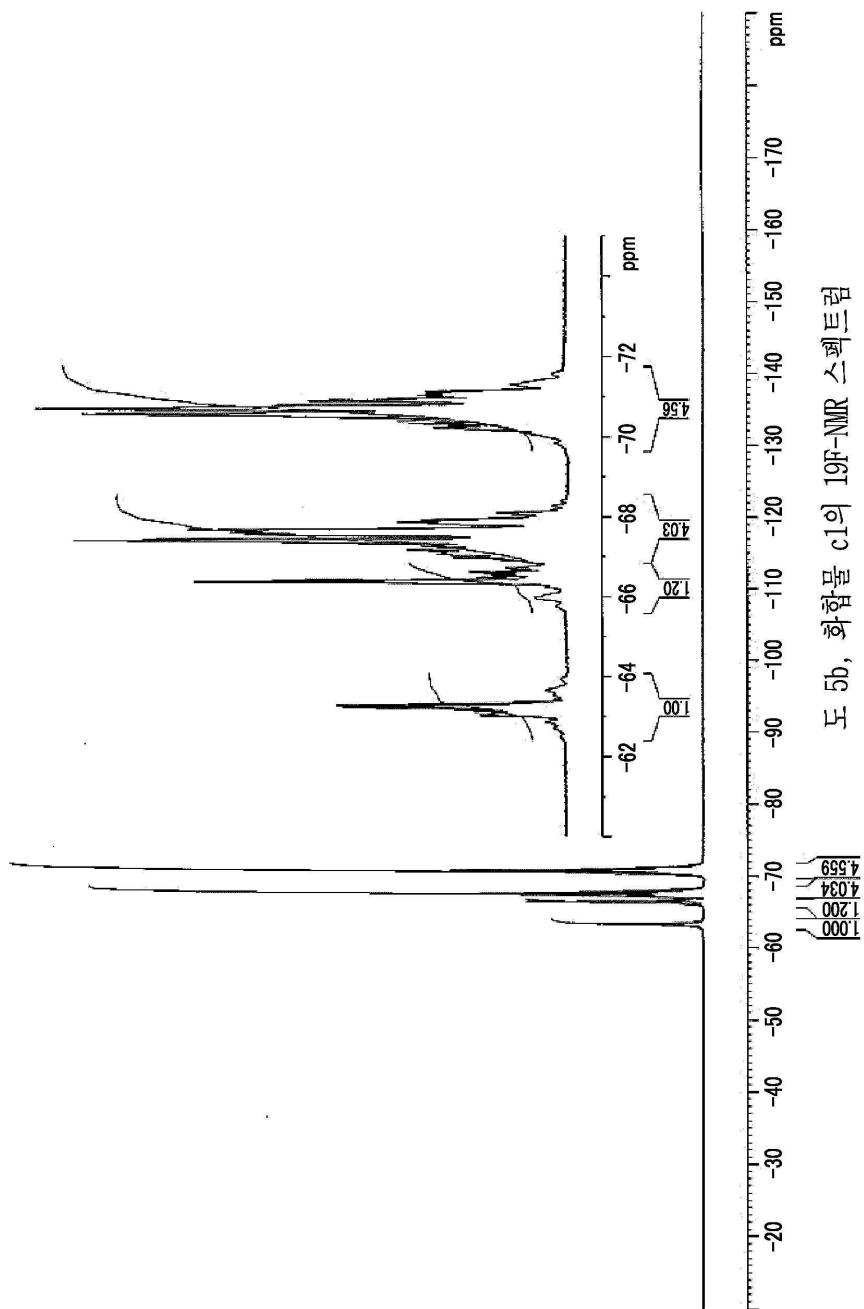


도 4b, 화합물 1-3의 ¹⁹F-NMR 스펙트럼

도면5a



도면5b



도 5b, 혼합물 c1의 $^{19}\text{F-NMR}$ 스펙트럼