

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4939679号
(P4939679)

(45) 発行日 平成24年5月30日 (2012. 5. 30)

(24) 登録日 平成24年3月2日 (2012. 3. 2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 381/10 (2006. 01)
B O 1 J 31/02 (2006. 01)
C O 7 C 311/48 (2006. 01)
C O 7 C 381/00 (2006. 01)
C O 7 F 7/18 (2006. 01)

C O 7 C 381/10
B O 1 J 31/02 1 O 3 Z
C O 7 C 311/48
C O 7 C 381/00
C O 7 F 7/18

Q

請求項の数 22 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-509451
(86) (22) 出願日 平成10年7月27日 (1998. 7. 27)
(65) 公表番号 特表2001-507043 (P2001-507043A)
(43) 公表日 平成13年5月29日 (2001. 5. 29)
(86) 国際出願番号 PCT/FR1998/001663
(87) 国際公開番号 W01999/005100
(87) 国際公開日 平成11年2月4日 (1999. 2. 4)
審査請求日 平成17年6月9日 (2005. 6. 9)
(31) 優先権主張番号 2, 211, 465
(32) 優先日 平成9年7月25日 (1997. 7. 25)
(33) 優先権主張国 カナダ (CA)

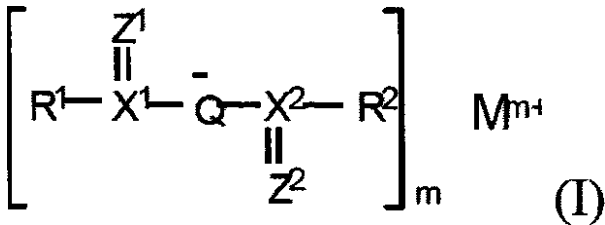
(73) 特許権者
アセップ・インク
カナダ国 アッシュ 2 ゼッド 1 アー 4
ケベック, モレアル, ブルプアール・ルネ
ールベスク・ウエスト 7 5
(73) 特許権者
ユニベルシテ・ドゥ・モレアル
カナダ国 アッシュ 3 セー 3 ジー 7 ケ
ベック, モレアル, エドワール・モンブテ
イ, 2 9 0 0
(73) 特許権者
サントル・ナショナル・ドゥ・ラ・ルシェ
ルシュ・シャンティフィク
フランス国 エフー 7 5 0 1 6 パリ, リ
ュ・ミシェル・アンジュ 3
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非局在化アニオン電荷を有するイオン化合物、及びそれらのイオン伝導性成分又は触媒としての使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下式で表されるイオン化合物：



(式中、

M^{m+} は、プロトンか、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、遷移金属イオン又は希土類金属イオンから選択される原子価 m の金属カチオンか、有機オニウムカチオンか、有機金属カチオンであって、 $1 \leq m \leq 3$ であり；

X^1 及び X^2 は、それぞれ独立して $\text{S} = \text{Z}^3$ 又は $\text{S} = \text{Z}^4$ を表し；

Q は、 N を表し；

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 (以下、「 Z^i 」で示す) は、それぞれ独立して $=\text{O}$ 、 $=\text{N} \text{C} \equiv \text{N}$ 又は $=\text{C} \text{ (C} \equiv \text{N)}_2$ を表すが、セグメント $-\text{X}^1 - \text{Q} - \text{X}^2 -$ において、3 個以下の基 Z^i は $=\text{O}$ を表し；

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して Y 、 $\text{Y} \text{O}-$ 、 $\text{Y} \text{S}-$ 、 $\text{Y}_2 \text{N}-$ 又は F を表し；

Y は、アルキル基、アルケニル基、オキサアルキル基、オキサアルケニル基、アザアルキ

ル基、アザアルケニル基、アリール基、アルキルアリール基又はパーフルオロアルキル基から選択される炭素数1～20の一価の有機基、又は、前記基の鎖及び／又は芳香族部分をハロゲン原子により置換することにより得られる基から選択される基を表す)。

【請求項2】

請求項1に記載の式中、

M^{m+} は、プロトンか、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、遷移金属イオン又は希土類金属イオンから選択される原子価 m の金属カチオンであって、 $1 \leq m \leq 3$ であり；

X^1 及び X^2 は、それぞれ独立して $S = Z^3$ 又は $S = Z^4$ を表し；

Q は、 N を表し；

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 （以下、「 Z^i 」で示す）は、それぞれ独立して $=O$ 、 $=NC \equiv N$ 又は $=C(C \equiv N)_2$ を表すが、セグメント $-X^1-Q-X^2-$ において、3個以下の基 Z^i は $=O$ を表し；

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して Y 、 $YO-$ 、 $YS-$ 、 Y_2N- 又は F を表し；

Y は、アルキル基、アリール基又はパーフルオロアルキル基から選択される炭素数1～20の一価の有機基、又は、前記基の鎖及び／又は芳香族部分をハロゲン原子により置換することにより得られる基から選択される基を表すことを特徴とする、請求項1に記載のイオン化合物。

【請求項3】

請求項1に記載の式中、

M^{m+} は、プロトンか、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、遷移金属イオン又は希土類金属イオンから選択される原子価 m の金属カチオンであって、 $1 \leq m \leq 3$ であり；

X^1 及び X^2 は、それぞれ独立して $S = Z^3$ 又は $S = Z^4$ を表し；

Q は、 N を表し；

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 （以下、「 Z^i 」で示す）は、それぞれ独立して $=O$ 、 $=NC \equiv N$ 又は $=C(C \equiv N)_2$ を表すが、セグメント $-X^1-Q-X^2-$ において、3個以下の基 Z^i は $=O$ を表し；

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して Y を表し；

Y は、パーフルオロアルキル基から選択される炭素数1～20の一価の有機基、又は、ハロゲン置換基を有するアリール基から選択される基を表すことを特徴とする、請求項2に記載のイオン化合物。

【請求項4】

前記カチオン M^{m+} が、 K^+ 、 Li^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 又は Ba^{++} 、 Cu^{++} 、 Zn^{++} 、 Fe^{++} 又は Re^{+++} から選択される金属カチオンであることを特徴とする、請求項1に記載のイオン化合物。

【請求項5】

前記カチオン M^{m+} が、アンモニウムイオン、グアニジニウムイオン、アミジニウムイオン、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン、イミダゾリニウムイオン、トリアゾリウムイオン、スルホニウムイオン、ヨードニウムイオン、ホスホニウムイオン、ニトロシル及び NO_2^+ からなる群より選択されるオニウムカチオンであることを特徴とする、請求項1に記載のイオン化合物。

【請求項6】

前記カチオン M^{m+} が、メタロセニウムイオン、 O 、 S 、 Se 、 N 、 P 又は As などの原子によって配位され且つ有機分子、トリアルキルシリル基、テトラアルキルゲルマニル基及びジアルキルスタニル基（アルキル基の炭素数1～10）により担持された金属カチオンから選択される有機金属カチオンであることを特徴とする、請求項1に記載のイオン化合物。

【請求項7】

下式のうちの一つにより表されることを特徴とする、請求項1に記載のイオン化合物：

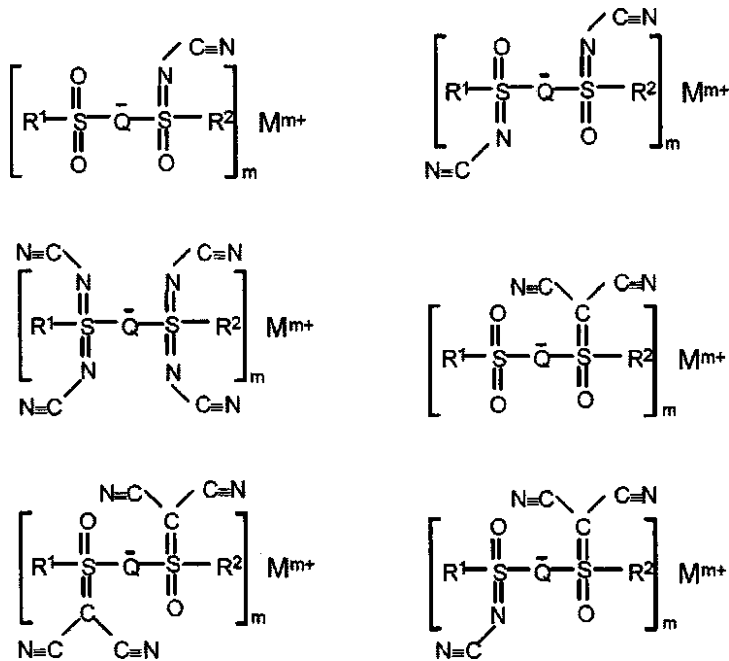
10

20

30

40

50



10

(式中、Q は、N を表す)。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の化合物の製造方法であって、化合物 $R^1-X^1(Z^1)-Q-X^2(L)R^2$ と化合物 A_2Z^2 (式中、A は、アルカリ金属、プロトン、アミノ又はリン含有塩基、トリアルキルシリル基、ジアルキルスタニル基、LiH、MgCl、Li、MgL1、ZnL1、CdL1、Cu、Mg、Zn、Cd、Hg 又はトリアルキルシリル、トリアルキルゲルマニル又はトリアルキルスタニル基 (但し、L 及び L1 は脱離基である) を表す) とを反応させることからなることを特徴とする、請求項 1 に記載の化合物の製造方法。

20

【請求項 9】

請求項 1 に記載の化合物を製造する方法であって、化合物 $R^1-X^1(Z^1)-QA_2$ と化合物 $L-X^2(Z^2)R^2$ (式中、A は、アルカリ金属、プロトン、アミノ又はリン含有塩基、トリアルキルシリル基、ジアルキルスタニル基、LiH、Li、MgL1、ZnL1、CdL1、Cu、Mg、Zn、Cd、Hg 又はトリアルキルシリル、トリアルキルゲルマニル又はトリアルキルスタニル基 (但し、L 及び L1 は脱離基である) を表す) とを反応させることからなることを特徴とする、請求項 1 に記載の化合物の製造方法。

30

【請求項 10】

前記脱離基が、ハロゲン、擬ハロゲン (フッ素化又は非フッ素化スルホネートを含む)、イミダゾイル基、トリアゾリル基及びベンゾトリアゾール基から選択されることを特徴とする、請求項 8 又は請求項 9 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 11】

$X^1(Z^1)$ が $X^2(Z^2)$ と同一であり、イオン窒化物又はヘキサメチルジシラザン若しくはアンモニアの金属誘導体を、塩基の存在下で、脱離基含有前駆体と反応させることからなることを特徴とする、請求項 1 に記載の化合物の製造方法。

40

【請求項 12】

前記窒化物が、 Li_3N 、アンモニア、そのシラン誘導体並びにそれらのアルカリ金属誘導体、例えば、 $N[Si(CH_3)_3]_2Li$ 、 $N[Si(CH_3)_3]_2Na$ 及び $N[Si(CH_3)_3]_2K$ であることを特徴とする、請求項 11 に記載の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 に記載のイオン化合物を溶媒に溶解した溶液からなるイオン伝導性材料。

【請求項 14】

前記イオン化合物のカチオンがアンモニウム、リチウム、カリウム、亜鉛、カルシウム、置換アンモニウム、イミダゾリウム、トリアゾリウム、ピリジニウム及び 4-ジメチルアミノピリジニウムから選択され、前記カチオンが任意に環の炭素原子上に置換基を有する

50

ものであることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の材料。

【請求項 1 5】

前記溶媒が、非プロトン性液体溶媒であることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の材料。

【請求項 1 6】

前記溶媒が、グラフト化イオン基を有するか有さない架橋又は非架橋溶媒和ポリマーであることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の材料。

【請求項 1 7】

前記溶媒が、非プロトン性液体溶媒と極性ポリマーとの混合物であることを特徴とする、請求項 1 3 に記載のイオン伝導材料。

【請求項 1 8】

イオン化合物を溶媒に溶解してなる電解質であって、前記イオン化合物が請求項 1 に記載の化合物であることを特徴とする、電解質。

【請求項 1 9】

負極と、正極と、電解質とを含んでなる一次又は二次電池であって、前記電解質が請求項 1 に記載のイオン化合物を含有することを特徴とする、一次又は二次電池。

【請求項 2 0】

負極と、正極と、電解質とを含んでなる一次又は二次電池であって、前記電解質が請求項 1 5 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載のイオン伝導材料であることを特徴とする、一次又は二次電池。

【請求項 2 1】

電解質と複数の電極とを含んでなる光変調システムであって、前記電解質が請求項 1 に記載のイオン化合物を含有することを特徴とする、光変調システム。

【請求項 2 2】

電解質と複数の電極とからなるスーパーキャパシターであって、前記電解質が請求項 1 に記載のイオン化合物を含有することを特徴とする、スーパーキャパシター。

【発明の詳細な説明】

本発明は、高度に非局在化したアニオン電荷を含んでなるイオン化合物、それらの製造方法及びそれらの使用に関する。

HClO_4 、 HBF_4 、 HPF_6 及び $\text{HR}_\text{F}\text{SO}_3$ (但し、 R_F はパーフルオロ基) 等の強酸の塩は、電気化学及び触媒反応の分野で要求される特性を有するが、これらの特性は限られたものであることは周知である。さらに、 SbF_5 等のルイス酸を上記化合物に添加することにより得られる「超酸」も公知である。しかしながら、これらの化合物は、プロトン化された形態及び脂肪族炭化水素等の非溶媒和媒体中以外では安定ではない。上記塩は、通常の極性溶媒中で不安定である。

パーフルオロスルホンイミド誘導体 $\text{H}[\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{R}_\text{F}]$ (但し、 R_F はパーフルオロアルキル) が、かなり最近から研究されるようになった。これらは、プロトン化された形態又は塩の形態が安定性の面で有利であり、電気化学における溶質としてや、触媒として使用されている。しかしながら、これらの塩に、全ての用途に要求される特性、特に酸性度、解離又は溶解度の面での特性の全てを付与することはできない。これは、いくつかの炭素のパーフルオロ鎖を含有する化合物を使用すると、最も単純な化合物 $\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3$ と比較して塩の酸性度又は解離がわずかにしか増加せず且つ分子の剛性が伝導性を損なう程度になってしまうからである。長フルオロ鎖は、疎水性であるとともに疎油性であり、有機媒体への溶解度は認知できるほどには増加しない。単純イミド中の基 R_F を非パーフルオロ又は部分的にのみフッ素化された基により置換すると、酸性度と溶解度が実質的に減少する。

本発明の目的は、アニオン電荷の非局在化が向上し、したがって、公知の化合物よりも酸性度及び解離が著しく向上し、しかも良好な安定性を保持する、パーフルオロスルホンイミドから誘導された新規なイオン化合物を提供することにある。

したがって、本発明によって、イオン化合物、それらの使用及びそれらの製造方法が提供される。

10

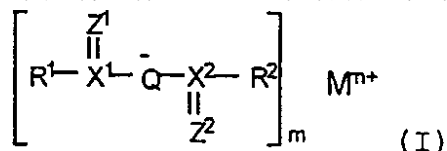
20

30

40

50

本発明に係る一つの化合物は、下式で表されるイオン化合物である：



(式中、

M^{m+} は、プロトンか、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、遷移金属イオン又は希土類金属イオンから選択される原子価 m の金属カチオンか、有機オニウムカチオンか、有機金属カチオンであって、 $1 \leq m \leq 3$ であり；

X^1 及び X^2 （以下、「 X^i 」で示す）は、それぞれ独立して $\text{S} = \text{Z}^3$ 、 $\text{S} = \text{Z}^4$ 、 $\text{P} - \text{R}^3$ 又は $\text{P} - \text{R}^4$ を表し；

Q は、 N 、 C R^5 、 C C N 又は $\text{C S O}_2 \text{R}^5$ を表し；

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 （以下、「 Z^i 」で示す）は、それぞれ独立して $=\text{O}$ 、 $=\text{N C} \equiv \text{N}$ 、 $=\text{C} (\text{C} \equiv \text{N})_2$ 、 $=\text{N S} (= \text{Z})_2 \text{R}^6$ 又は $=\text{C} [\text{S} (= \text{Z})_2 \text{R}^6]_2$ （但し、 Z は Z^i と同じ意味を有する）を表すが、セグメント $-\text{X}^1 - \text{Q} - \text{X}^2 -$ において、3個以下の基 Z^i は $=\text{O}$ を表し；

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 （以下、「 R^i 」で示す）は、それぞれ独立して Y 、 $\text{Y O}-$ 、 $\text{Y S}-$ 、 $\text{Y}_2 \text{N}-$ 又は F を表し；

Y は、アルキル基、アルケニル基、オキサアルキル基、オキサアルケニル基、アザアルキル基、アザアルケニル基、アリール基、アルキルアリール基又はパーフルオロアルキル基から選択されるか、前記基の鎖及び／又は芳香族部分をハロゲン、酸素、窒素、イオウ又はリンなどのヘテロ原子により置換することにより得られる基から選択される、好ましくは炭素数1～16の一価の有機基を表し；イオウ又はリンが存在する場合、これらは任意に置換窒素又は酸素原子に結合できるか、又は Y は重合体骨格の繰返し単位である）。

M^{m+} が金属カチオンであるとき、アルカリ金属（特に Li^+ 及び K^+ ）、アルカリ土類金属（特に Mg^{++} 、 Ca^{++} 又は Ba^{++} ）、遷移金属（特に Cu^{++} 、 Zn^{++} 又は Fe^{++} ）又は希土類金属（特に Re^{+++} ）であることができる。

M^{m+} がオニウムカチオンであるとき、アンモニウムイオン $[\text{N} (\text{Y}^j)_4]^+$ 、アミジニウムイオン $\text{RC} [\text{N} (\text{Y}^j)_2]_2^+$ 、グアニジニウムイオン $\text{C} [\text{N} (\text{Y}^j)_2]_3^+$ 、ピリジニウムイオン $[\text{C}_5 \text{N} (\text{Y}^j)_6]^+$ 、イミダゾリウムイオン $\text{C}_3 \text{N}_2 (\text{Y}^j)_5^+$ 、イミダゾリニウムイオン $\text{C}_3 \text{N}_2 (\text{Y}^j)_7^+$ 、トリアゾリウムイオン $\text{C}_2 \text{N}_3 (\text{Y}^j)_4^+$ 、カルボニウムイオン $\text{C}_5 (\text{Y}^j)_5 \text{C}^+$ 、 NO^+ （ニトロシル）又は NO_2^+ イオン、スルホニウムイオン $[\text{S} (\text{Y}^j)_3]^+$ 、ホスホニウムイオン $[\text{P} (\text{Y}^j)_4]^+$ 及びヨードニウムイオン $[\text{I} (\text{Y}^j)_2]^+$ から選択される。種々の上記のオニウムイオンにおいて、同じアニオン上の置換基 Y^j は、同一でも異なってもよい。これらは、各々独立的に、 H 又は Y について上記で示した置換基の一つを表す。

M^{m+} が有機金属カチオンであるとき、メタロセニウム類から選択できる。例えば、フェロセン、チタノセン、ジルコノセン、インドセニウム又はアレーンメタロセニウムから誘導されたカチオンが挙げられる。また、 O 、 S 、 Se 、 N 、 P 又は As などの原子によって配位され、特に任意にキラリティーを有するカルボニル、ホスフィン又はポルフィリンリガンドの形態での有機分子により担持された金属カチオンから選択することもできる。また、 M^{m+} は、 Y について上記で定義したアルキル基から誘導されたカチオンであってもよいが、炭素数1～10のもの、例えば、トリアルキルシリル誘導体、テトラアルキルゲルマニル誘導体又はジアルキルスタニル誘導体に限定され、この場合には、 M は、極めて不安定な共有結合を介して基 $[\text{R}^1 - \text{X}^1 (\text{Z}^1) - \text{Q} - \text{X}^2 (\text{Z}^2) - \text{R}^2]$ に結合しており、この化合物は、塩のように挙動する。また、カチオン M^+ は、カチオン酸化形態の共役ポリマーの繰返し単位であってもよい。具体例としては、メチル亜鉛カチオン、フェニル水銀カチオン、トリアルキル錫カチオン、トリアルキル鉛カチオン、クロロ[エチレンビス（インデニル）]ジルコニウム（IV）カチオン又はテトラキス（アセトニトリル）パラジウム（II）カチオンが挙げられる。有機金属カチオンは、ポリマー鎖の一部を形

10

20

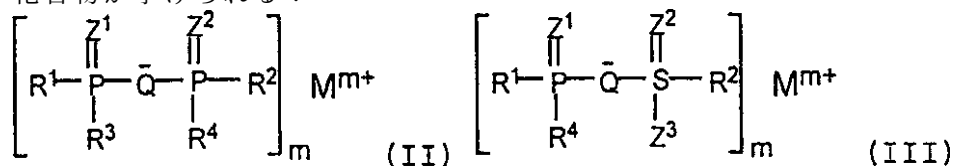
30

40

50

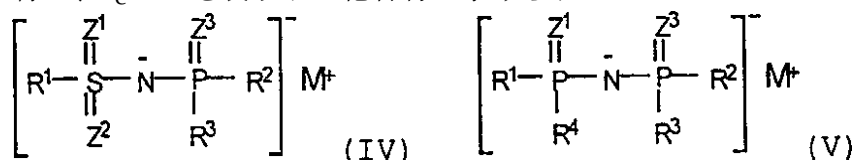
成することができる。

基 X^i の少なくとも一つがリン基を表す本発明の化合物は、P-N 及び P-C 結合の安定性が高いことと、屈曲性がある面で特に有利である。その結果、これらの化合物は、イオウ含有同族化合物よりも可溶性であり且つ融点が高い。さらに、2つの置換基 R を有する多数のリン化合物が、市販されているか、容易に合成できる。例えば、下式で表される化合物が挙げられる：



10

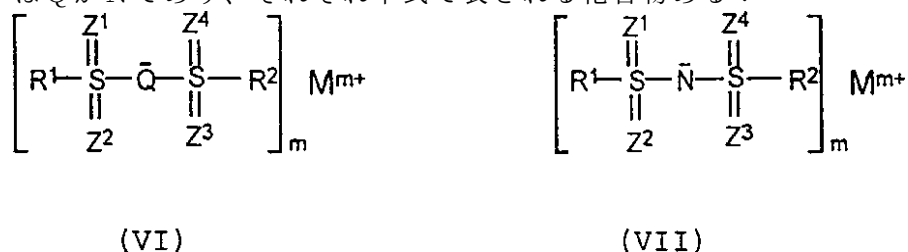
特に、Q が N を表すリン化合物が挙げられる：



基 Z^i が R_FSO_2N を表す化合物及び基 R^i がパーフルオロ基又はアルキル基を表す化合物は、とりわけ高酸性度と対応塩の解離にとって特に有利である。

式 (I) により表される本発明の化合物には、基 X^i が $S-Z^i$ を表す化合物、より詳細には Q が N であり、それぞれ下式で表される化合物ある：

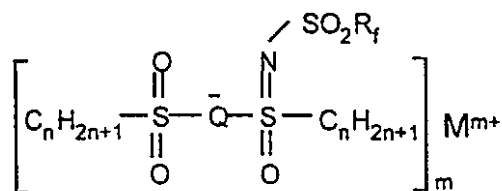
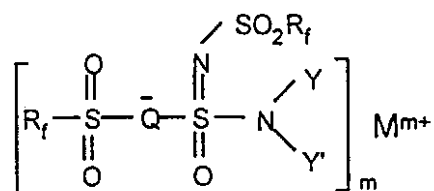
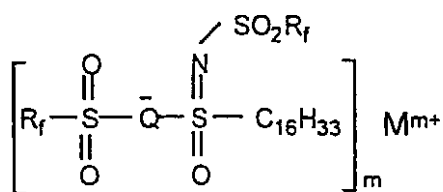
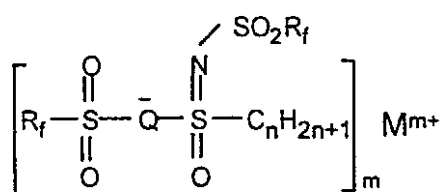
20



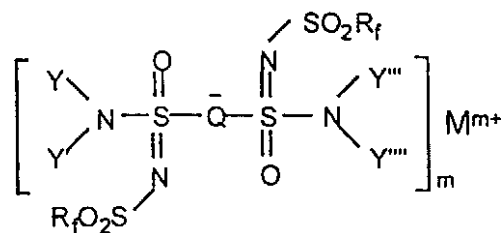
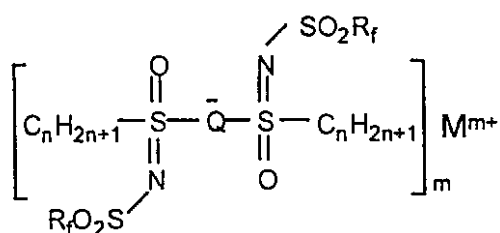
本発明による一つの特定の化合物群に、式 (VII) により表されるものがある。但し、もし R^1 が CF_3 であり、 R^2 が任意にハロゲン又は NO_2 を有するフェニルであり、3つの置換基 Z^i が O を表し、一つの置換基 $=Z^i$ が $=NSO_2CF_3$ を表すならば、そのときには、M はアルカリ金属カチオン又はプロトン以外である。

30

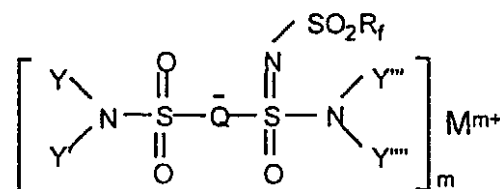
式 (I) で表される本発明による別の化合物群は、式 (I) において、 R^1 及び R^2 が、各々独立的に、好ましくは炭素数 1~8 のパーフルオロアルキル基、好ましくは炭素数 1~8 のアルキル基であり、好ましくは炭素数 2~18 のアルケニル基であり、アルキル基の炭素数が好ましくは 1~18 であるジアルキルアミノ基、及びスチレニル基から選択されるものである化合物である。例えば、下式において、 R_F がパーフルオロ基を表し、Q 及び M が上記で定義した意味を有し、Y、Y'、Y''、Y''' 及び Y'''' が Y について上記で定義した意味を有する、下記の化合物が挙げられる：



10

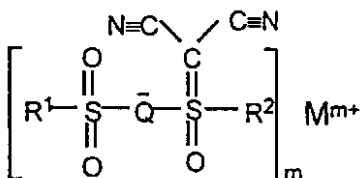
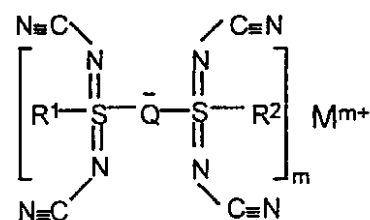
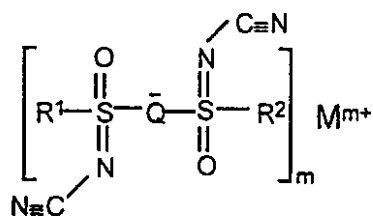
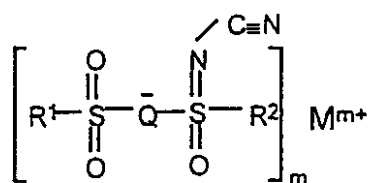


20

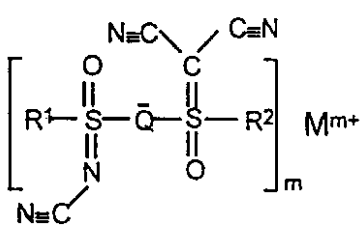
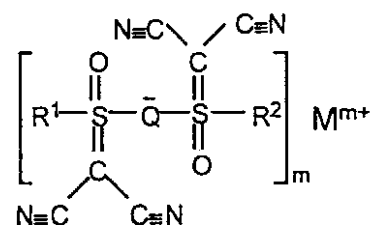


基 Z^1 が $=\text{O}$ 、 $=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ 及び $=\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})_2$ から選択される式 (I) で表される化合物は、別の有利な化合物群である。一つ以上の基 $=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ 又は $=\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})_2$ を存在させることにより、そのモル質量又はその容積を実質的に増加させることなくアニオンの解離及び耐酸化性を増加させることができる。例えば、下記の化合物が挙げられる：

30

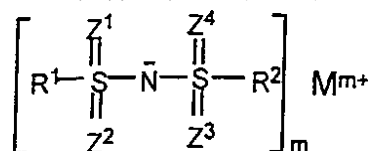


40

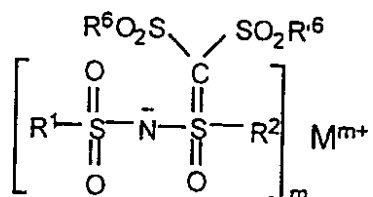


50

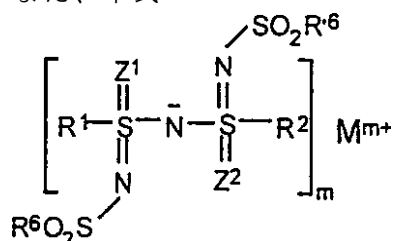
また、特に、式 (I V) で表される化合物が挙げられる：



(式中、3つの基 $\text{Z}^1 \sim \text{Z}^3$ は酸素を表し、 Z^4 は $=\text{C} [\text{S} (= \text{Z})_2 \text{R}^6]_2$ を表す)。例えば、下記の化合物が挙げられる：

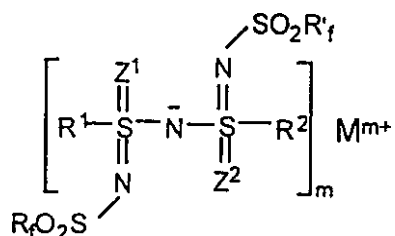


また、下式



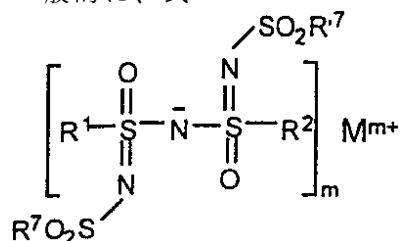
(式中、基 R^i 、 Z^i 及び Q が上記で定義した意味を有する) で表される化合物、特に基 Z^i が O であり Q が N である化合物が挙げられる。

また、下式

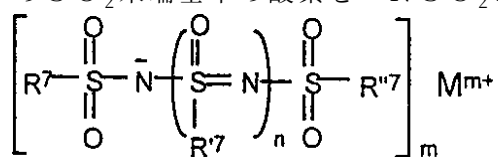


(式中、基 R_f 及び R'_f がパーフルオロアルキル基を表し、基 Z^i 及び R^i が上記で定義した意味を有する) で表される化合物、特に基 Z^i が O であり、 R_f が CF_3 である化合物が挙げられる。

一般的に、式



の SO_2 末端基中の酸素を $=\text{N} \text{SO}_2 \text{R}^i$ を表す基 Z で置換することにより、一般式



$$n \geq 2$$

で表される分子を構成することができる。

本発明の化合物における置換基 R^i を選択することにより、アニオンがイオウ原子上について真性キラリティを有する化合物を得ることができる。このような化合物は、活性有機化合物の製造中にエナンチオ選択性を生じさせたり、重合反応において立体選択性を生じ

10

20

30

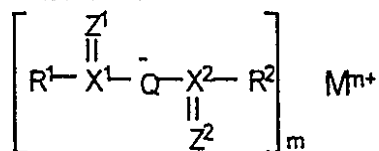
40

50

させたりするのに有用である。これらの化合物には、式 $[R^1SO_2N-S^*=O(R^2)=NSO_2R^6]^-$ (式中、 R^1 は R^6 とは異なる) 又は $[R^1SO_2N-S^*=O(R^2)=N-S^*=O(R^5)=NSO_2R^6]^-$ のうち的一方又は他方で表されるものがある。最も特に好ましい化合物は、 R^1 及び R^6 がそれぞれ独立してF、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_4F_9 、 C_6F_{13} 及び C_8F_{17} から選択される基を表し、 R^2 及び R^5 がそれぞれ独立して好ましくは炭素数1～20のアルキル、アリアル、アルキルアリアル又はジアルキルアミノを表す化合物である。

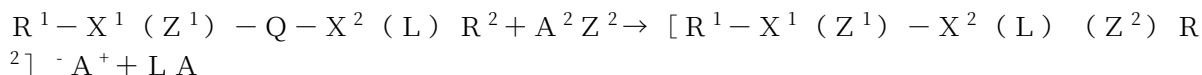
本発明のイオン化合物は、種々の方法により製造することができる。

一般的に、式

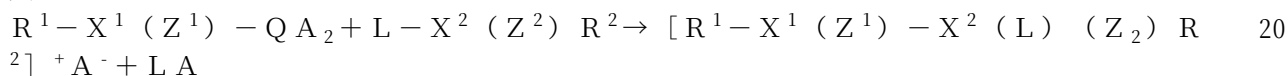


10

で表される化合物は、基 Z^1 と脱離基Lとを含んでなる以下で示す前駆体化合物(Z^1 、L)と基 Z^2 の誘導体 A^2Z^2 とを、以下の反応スキームの一つに準じて反応させることにより製造される：



又は



但し、Aは、アルカリ金属、プロトン、アミノ若しくはリン含有塩基、トリアルキルシリル基、ジアルキルスタニル基、MgLi、ZnLi、CdLi、Cu、Mg、Zn、Cd、Hg、トリアルキルシリル基、トリアルキルゲルマニル基又はトリアルキルスタニル基を表す。

脱離基L又はL1は、ハロゲン、擬ハロゲン(フルオロ又は非フルオロスルホネートを含む)、イミダゾイル基、トリアゾイル基及びベンゾトリアゾイル基から選択するのが有利である。

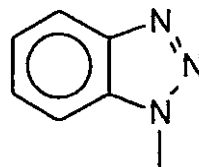
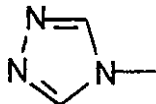
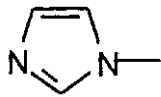
脱離基がハロゲンである化合物(Z^1 、L)は、例えば、ハロゲン化剤を、塩 $R^1-X^1(Z^1)-Q-X^2(O)(R^2)^-A^+$ に作用させるか、対応の酸に作用させることにより製造できる。カチオンAは、好ましくはアルカリ金属カチオン、無機アンモニウムイオン NH_4^+ 又は有機アンモニウムイオン R^3NH^+ (ピリジニウムを含む)及び Ag^+ イオン(Cl、Br及びIに対して強い親和性を有する)から選択される。

30

有用なハロゲン化剤には、 SF_4 、トリフルオロ(ジエチルアミノ)イオウIV(DAST)、チオニルクロリド、オキサリルクロリド、オキサリルフルオリド、リンペンタクロリド、 $P\Phi_3+CCl_4$ 混合物、(クロロメチレン)ジメチルアンモニウムクロリド $[CH(Cl)=N(CH_3)_2]^+Cl^-$ 又はN-メチルピロリジノンから誘導したその同族体及び1-メチル-2-フルオロピリジニウムヨーダイドなどがある。脱離基がハロゲンである化合物(Z^1 、L)は、以下に概略示す例により製造される：



脱離基がイミダゾイル、トリアゾイル又はベンゾトリアゾイルである前駆体化合物(Z^1 、L)は、それらのアルカリ塩、トリメチルシリル誘導体又はジメチルスタニル誘導体を、対応のハロゲン化前駆体化合物に、例えば、以下の反応スキームに準じて作用させることにより得ることができる： $[CF_3SO_2NSO(C_4H_9)Cl] + ImSi(CH_3)_3 \rightarrow ClSi(CH_3)_3 + [CF_3SO_2NSO(C_4H_9)Im]$ 。式中、Imは、下式で表される基を示す：

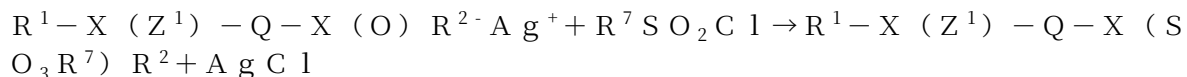


イミダゾリル

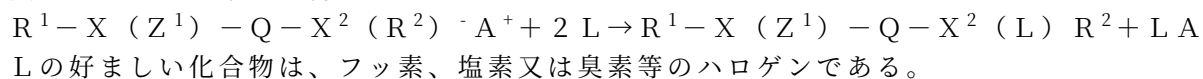
トリアゾリル

ベンゾトリアゾリル

脱離基がスルホネート等の擬ハロゲンである前駆体化合物 (Z^1 、 L) は、酸クロリド、又はスルホネートに対応するスルホン酸の無水物を、上記した塩 $R^1-X^1(Z^1)-Q-X^2(O)R^2 \cdot M^+$ に作用させることにより得ることができる。銀塩とスルホニルクロリド R^7SO_2Cl (R^7 は基 R^1 と同じ性質のもの) とを、下記のスキームに準じて反応させることが、特に有利である：

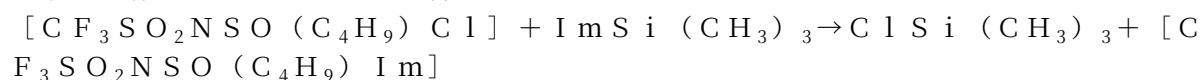


一般的に、イオウ又はリンがそれぞれ酸化状態 IV 及び III であるアニオンを含んでなる化合物から、前駆体化合物 $R^1-X^1(Z^1)-Q-X^2(L)R^2$ を製造することが有利である。これらのアニオンを酸化すると、イオウ VI 誘導体又はリン V 誘導体が、以下の反応スキームに準じて得られる：



種々の脱離基は、当該技術分野において周知の手法により交換できる。例えば、塩素は、活性フッ化物イオンを含有し、塩素イオンに対して親和性を有する試薬、例えば、フッ化銀 AgF 若しくはテトラメチルアンモニウムフルオリド、 $1, 1, 1, 3, 3, 3$ -ヘキサキス(ジメチルアミノ)-ジホスファゼニウムフルオリド $\{[(CH_3)_2N]_3P\}_2N^+F^-$ 又はテトラキス-(トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ)ホスホニウムフルオリド $\{[(CH_3)_2N]_3P=N\}_4P^+F^-$ 、又はトリス(ジメチルアミノ)スルホニウムフルオリドとトリメチルフルオロシラン $[(CH_3)_2N]_3S^+[Si(CH_3)_3F_2]^-$ との付加化合物を作用させることによりフッ素と置換できる。

イミダゾール誘導体又はトリアゾール誘導体は、それらのアルカリ塩又はそれらのトリメチルシリル誘導体又はジメチルスタニル誘導体を、対応の誘導体に、以下の反応スキームに準じて作用させることにより得ることができる：



(式中、 Im は、イミダゾリル、トリアゾリル又はベンゾトリアゾリルを表す)。

$X^1(Z^1)$ が $X^2(Z^2)$ と同一である対称化合物は、イオンニトリド又はヘキサメチルジシラザン若しくはアンモニアの金属誘導体を、塩基の存在下で、脱離基 L を含有する前駆体に、以下の反応スキーム(但し、 R 、 X 及び Z はそれぞれ R^i 、 X^i 及び Z^i について上記で定義した意味を有し、 A 及び L は上記で定義した通りである)に従って作用させることにより製造できる： $2RX(Z)L + A_3N \rightarrow [RX(Z)]_2N^+A^- + 2LA$ 。例えば： $2CF_3SO(=NSO_2CF_3)F + Li_3N \rightarrow [CF_3SO(=NSO_2CF_3)]_2N^+A^- + 2LiF$ 。

窒化剤は、 Li_3N 、アンモニア、そのシラン誘導体並びにそれらのアルカリ金属誘導体、例えば、 $N[Si(CH_3)_3]_2Li$ 、 $N[Si(CH_3)_3]_2Na$ 及び $N[Si(CH_3)_3]_2K$ を使用するのが有利である。

式 $[R^1SO_2N-S^*=O(R^2)=NSO_2R^3] \cdot M^+$ で表される化合物は、塩 $[R^1SO_2NSO_2R^2] \cdot M'^+$ とハロゲン化剤とを反応させて前駆体 $R^1SO_2NSOR^2(X)$ (式中、 X はハロゲン) を生成することにより得ることができる。前記前駆体を、次ぎに塩基の存在下でスルホンアミド $R^3SO_2NH_2$ と縮合させるか、 $R^3SO_2NLi_2$ 又は $R^3SO_2NNa_2$ 等のその金属誘導体と縮合させる。標準的なイオン交換法により、最終化合物について所望のカチオンが得られる。

同様に、イオン炭化物を用いると、化合物 $[RX(Z)]_3C^+A^-$ が、反応スキーム $2R$

10

20

30

40

50

$X(Z)L + A_4C \rightarrow [RX(Z)]_3C^-A^+ + 3LA$ に準じて製造できる。

アニオン基に存在することができる置換基の選択範囲が大きいとすれば、本発明の化合物では、極性（低極性であっても）を有するほとんどの有機液体又はポリマー媒体中でイオン伝導性を示すことが可能である。イオン伝導性は、電気化学の分野における用途、特に一次発電機又は二次発電機、スーパーキャパシター、燃料電池及びエレクトロルミネッセンスダイオードにおけるエネルギーの貯蔵にとって重要である。本発明のイオン化合物と有機液体又はポリマーとの相溶性により、イオン化合物含量が極めて低くても、顕著な帯電特性を生じることが可能となる。したがって、本発明の別の主題は、本発明のイオン化合物を溶媒に溶解させてなるイオン伝導材料にある。

イオン伝導材料を製造するのに使用されるイオン化合物は、好ましくは、カチオンがアンモニウムであるか、カチオンが金属、特にリチウム若しくはカリウム、亜鉛、カルシウム、希土類金属に由来するものか、有機カチオン、例えば、置換アンモニウム、イミダゾリウム、トリアゾリウム、ピリジニウム又は4-ジメチルアミノピリジニウムに由来する（前記カチオンは、環の炭素原子上に任意に置換基を有する）化合物から選択される。このようにして得られたイオン伝導材料は、陽電荷と陰電荷との間の相互作用が弱いので、伝導性が高く且つ溶媒に対する溶解度が高い。このイオン伝導材料は、高範囲の電気化学的安定性を有し且つ還元性及び酸化性媒体において安定である。さらに、有機カチオンを有し且つ融点が150℃未満である化合物、特にイミダゾリウムカチオン、トリアゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン又は4-ジメチルアミノピリジニウムカチオンを含有する化合物は、たとえ溶媒の不存在下であっても、熔融状態にあるときには、高固有伝導性を有する。

本発明のイオン伝導材料用の溶媒は、非プロトン性液体溶媒、溶媒和ポリマー、極性ポリマー又はそれらの混合物であることができる。非プロトン性液体溶媒は、例えば、直鎖エーテル並びに環状エーテル、エステル、ニトリル、ニトロ誘導体、アミド、スルホン、スルホラン、アルキルスルファミド及び部分水素化炭化水素から選択される。特に好ましい溶媒は、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、グリム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルテトラヒドロフラン、メチルホルメート、エチルホルメート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、アルキルカーボネート（特にジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びメチルプロピルカーボネート）、ブチロラクトン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ニトロメタン、ニトロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、テトラメチレンスルホン及び炭素数5～10のテトラアルキルスルホンアミドである。イオン伝導材料用溶媒は、グラフトイオン基を有するか、有さない溶媒和、架橋又は非架橋ポリマーから選択される極性ポリマーであることができる。溶媒和ポリマーは、イオウ、酸素、窒素及びフッ素から選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含有する溶媒和単位を含有するポリマーである。溶媒和ポリマーの例としては、ポリ（エチレンオキシド）に基づく網目を形成するか、形成しない、直鎖、くし型又はブロック構造のポリエーテルか、又はエチレンオキシド若しくはプロピレンオキシド若しくはアリルグリシジルエーテル単位、ポリホスファゼン、イソシアネートと架橋したポリエチレングリコールに基づく架橋網目、若しくは重縮合により得られ且つ架橋性基の導入を可能とする基を有する網目を含むポリマーが挙げられる。また、一定のブロックがレドックス特性を有する機能を提供するブロックコポリマーが挙げられる。いうまでもなく、上記で挙げたものには限定されず、溶媒和特性を有するいずれのポリマーも使用できる。

本発明のイオン伝導材料は、上記した非プロトン性液体溶媒から選択される非プロトン性液体溶媒と、イオウ、窒素、酸素及びフッ素から選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含有する単位を含んでなる極性ポリマー溶媒とを、同時に含んでなることができる。イオン伝導材料は、液体溶媒を2～98%含んでなることができる。このような極性ポリマーとしては、例えば、アクリロニトリル、フッ化ビニリデン、N-ビニルピロリドン又はメチルメタクリレートから誘導される単位を主に含有するポリマーが挙げられる。これらのポリマーは、イオン基を有することができる。溶媒中の非プロトン性液体の割合は、2

10

20

30

40

50

%（可塑化溶媒の場合）～98%（ゲル化溶媒の場合）の範囲であることができる。また、本発明のイオン伝導材料は、イオン伝導材料の製造のために従来技術において通常使用される塩を含有できる。本発明によるイオン化合物との混合物として使用できる塩のうち、最も特に好ましい塩は、パーフルオロアルカンスルホネート、ビス（パーフルオロアルキルスルホニル）イミド、ビス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタン及びトリス（パーフルオロアルキルスルホニル）メタンから選択される。

言うまでもなく、本発明のイオン伝導材料は、この種の材料に通常使用される添加剤も含有でき、特に粉末状又は繊維状の無機フィラー又は有機フィラーも含有できる。

本発明のイオン伝導材料は、電気化学的発電機における電解質として使用できる。したがって、本発明の別の主題は、陰極と陽極とを電解質により分離して含んでなる電気化学的発電機であって、電解質が上記したイオン伝導材料であることを特徴とする電気化学的発電機である。好ましくは、電解質のイオン化合物のカチオンは、 Li^+ 又は K^+ である。一つの具体的実施態様によれば、このような発電機は、リチウム金属又はその合金（必要に応じて、酸化リチウムへのナノメータ分散体の形態）からなるか、リチウム及び遷移金属のニトリド複塩からなるか、一般式 $Li_{1+y}Ti_{2-x/4}O_4$ （但し、 $0 \leq x, y \leq 1$ ）で表される低電位酸化物からなるか、有機材料の熱分解により得られた炭素及び炭素系生成物からなる陰極を含んでなる。陰極が、リチウムイオンを交換することにより機能するときには、電解質に、カチオンが Li^+ イオンである本発明の化合物を使用するのが特に有利である。別の実施態様によれば、発電機は、酸化バナジウム VO_x （但し、 $2 \leq x \leq 2.5$ ）、 LiV_3O_8 、 $Li_yNi_{1-x}Co_xO_2$ （但し、 $0 \leq x, y \leq 1$ ）、マグネシウムスピネル $Li_yMn_{1-x}M_xO_2$ （ $M=Cr, Al, V, Ni, 0 \leq x \leq 0.5; 0 \leq y \leq 2$ ）、有機ポリジスルフィド、 FeS 、 FeS_2 、硫酸鉄 $Fe_2(SO_4)_3$ 、カンラン石構造のリン酸鉄、リン酸リチウム、リンケイ酸鉄及びリンケイ酸リチウム、又はそれらの鉄をマグネシウムで置換した生成物から選択される陽極を含んでなる。これらは、単独又は混合物で使用される。陽極コレクタは、アルミニウムから作製するのが好ましい。

また、本発明のイオン化合物は、脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素等の低極性の媒体中、及び大きな割合の比較的非極性及び／又は疎水性であるポリマーと超臨界二酸化炭素を含有する媒体中でイオン伝導性を生じさせるのに使用できる。

また、本発明のイオン伝導材料は、スーパーキャパシターに使用することもできる。したがって、本発明の別の主題は、電解質が上記で定義したイオン伝導材料である、高比表面積を有する少なくとも一つの炭素電極を用いたスーパーキャパシター又はレドックスポリマーを含有する電極にある。

本発明のイオン化合物が、それらの電子伝導性を向上させるためにポリマーをドーピングするのに使用できる。ここでのポリマーは、実質的に置換又は未置換ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリピロール、ポリチオフエン、ポリアニリン及びポリキノリンだけでなく、芳香族単位がビニレン単位 $-CH=CH-$ により分離されたポリマーでもよい。ドーピングプロセスでは、ポリマーを部分的に酸化して、電荷が本発明の化合物におけるアニオンにより補償されるカルボカチオンを生じさせる。このドーピングは、化学的又は電気化学的に、必要に応じてポリマーの形成と同時に実施できる。この特定な用途では、高度に非局在化した電荷を有する本発明の化合物が好ましく選択され、特に熱的及び機械的安定性を付与する、 Z が $=C(C \equiv N)_2=NSO_2R$ 又は $=C(SO_2R)_2$ である化合物が選択される。このようにドーピングしたポリマーは、本発明の別の主題である。

さらに、本発明のイオン伝導材料は、エレクトロクロミックデバイスにおいて電解質として使用できる。電解質が本発明によるイオン伝導材料であるエレクトロクロミックデバイスは、本発明の別の主題である。また、このようなデバイスは、活性物質が WO_3 、 MoO_3 、イリジウムオキシヒドロキシド IrO_xH_y 、（ $2 \leq x \leq 3; 0 \leq y \leq 3$ ）、プルシアンブルー、ビオロゲン及びそれらのポリマー並びに芳香族ポリイミドから選択される電極を含んでなる。

本発明の化合物は、種々の種類の化学反応、特に重合反応、縮合反応、付加反応又は脱離反応、酸化反応又は還元反応、ソルボリシス、フリーデルクラフツ反応及びディールス

10

20

30

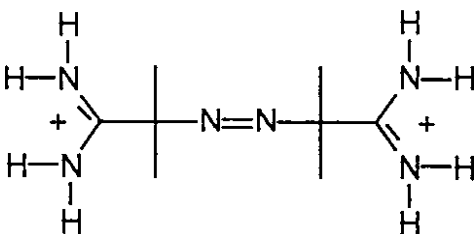
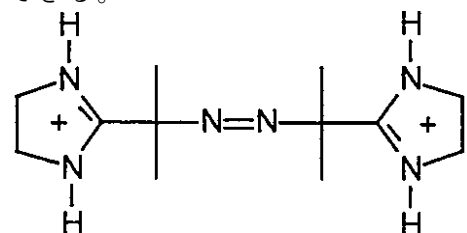
40

50

ーアルダー反応の触媒作用に使用することができる。触媒作用におけるこれらの用途では、化合物は、実質的にアニオン部と関連したカチオンとの相関関係から選択される。

ディールスーアルダー反応又はフリーデルクラフツ反応の触媒作用の場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属又は希土類金属のカチオンが、適当である。 H^+ カチオン、 Li^+ カチオン、 Mg^{++} カチオン、 Ca^{++} カチオン、 Cu^{++} カチオン、 Zn^{++} カチオン、 Al^{+++} カチオン、 Fe^{++} カチオン又は Fe^{+++} カチオンを含有する化合物が、好ましい。

カチオンがジアゾニウム型オニウム、スルホニウム型オニウム、ヨードニウム型オニウム又はメタロセニウム型オニウムである本発明の化合物は、カチオン重合開始剤として、特にビニルエーテル、エポキシド、アセタール及び環状エーテル、ビニルアミド、オキサゾリン、イソブチレン、スチレン又はシロキサンの重合又は架橋に使用できる。光化学線的作用下で、このような化合物は、カチオン重合反応を開始できる対応の酸型を生成する。本発明の化合物は、任意に増感剤又はラジカル開始剤（熱的又は化学線により開始できる）の存在下で、光開始剤として使用できる。アミン塩の形態での本発明の化合物は、加熱して対応のプロトン型を放出することにより、カチオン重合用開始剤としての役割を果たすことができる。同様に、もしカチオンが、カチオンアゾ化合物（例えば、以下に示すもの）の塩であるならば、加熱により、ラジカル重合用開始剤としての役割を果たすことができる。

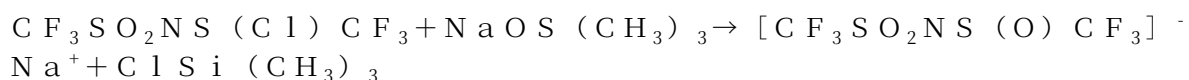
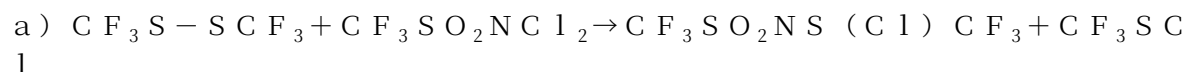


本発明により、アニオンが固有的にキラリティを有する化合物を得ることができ、これにより、前記化合物を触媒として使用中に鏡像異性不斉を生じさせ、立体規則性ポリマーを製造し、そしてそれらを含有する材料に旋光性を付与することができる。

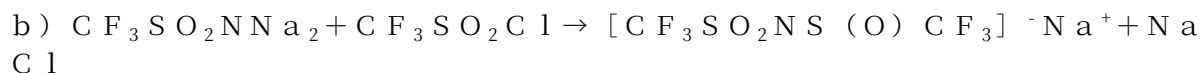
以下、本発明を、本発明の化合物の製造及び種々の用途を説明する実施例によりさらに詳細に説明する。しかしながら、本発明は、これらの実施例には限定されない。

実施例 1

状態 IV $[CF_3SO_2NS(O)CF_3]^-Na^+$ におけるイオウの化合物を、2つの可能な反応スキームのうち的一方又は他方に準じて製造した：



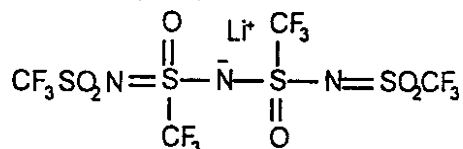
又は



ハロゲン化化合物 $CF_3SO_2NS(Cl)CF_3$ を、溶媒の不存在下でナトリウム塩〔経路 a) 又は b) の一方を介して得られた〕の塩素化により製造し、エーテル中 $N(CH_3)_4F$ を $-35^\circ C$ で作用させることによりフルオロ誘導体に転化させた。

上記ハロゲン化化合物 $CF_3SO_2NS(F)CF_3$ 2.67 g を THF 20 ml に添加し

たものを、窒化リチウム 170 mg と反応させて、以下の塩を得た：



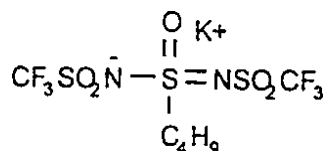
実施例 2

ブタンスルホンクロリド 15.6 g を無水アセトニトリル 100 ml に溶解し、そこにトリフルオロメタンスルホンアミド 14.9 g 及び 1,4-ジアザビシクロ-2,2,2-オクタン (DABCO) 20.4 g を添加した。この混合物を室温で 4 時間攪拌し、次に、生成した DABCO 塩酸塩を遠心分離により除去し、溶媒を蒸発させた。固体残留物を、KCl を水に添加して調製した飽和溶液 100 ml で回収し、そこに酢酸 15 ml を添加した。[C₄H₉SO₂NSO₂CF₃]⁻K⁺ の沈殿を濾別し、熱水から結晶化して精製した。

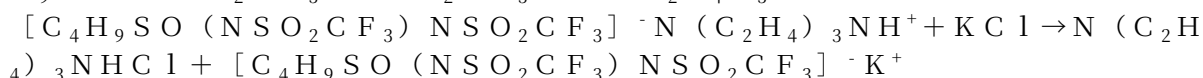
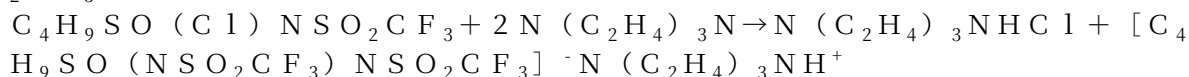
10

上記で得た塩 9.22 g を無水アセトニトリル 50 ml に溶解し、そこに塩化オキサリル (COCl)₂ 2.6 ml 及び触媒として作用する DMF を 3 滴添加した。ガスの発生が停止した後、トリフルオロメタンスルホンアミド 4.4 g 及び DABCO 6.73 g を添加した。室温で攪拌後、生成した DABCO 塩酸塩を遠心分離により除去し、溶液を、KCl 15 重量% と酢酸 15 ml とを含有する水 100 ml に注いだ。沈殿物を、分離し、水で洗浄し、エタノールにより再結晶させた。得られた化合物は、下式で表されるものである：

20



この方法の一連の工程の反応スキームは、以下の通りである：



30

実施例 3

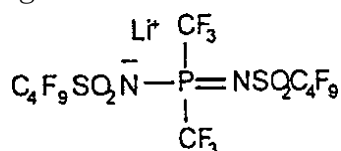
実施例 2 で得られた塩 5 g を、イソプロパノールにリチウムテトラフルオロボレート 1.17 g 添加した溶液で処理した。KBF₄ 沈殿を濾別し、溶媒を蒸発させ、60℃で真空乾燥することにより、リチウム塩を得た。

質量 10⁶ のポリエチレンオキシド 1 g を、上記リチウム塩 834 mg 含有アセトニトリル 30 ml に溶解した。得られた溶液を、PTFE 環中で蒸発させて 200 μm 被膜を形成した。この被膜は、示差熱量測定すると非晶質であり、25℃での伝導度が 2.10⁻⁵ S cm⁻¹ を超える。

実施例 4

40

ブチルリチウムをヘキサンに添加して調製した 10 M 溶液 6 ml を、ノナフルオロブタンスルホンアミド 8.97 g をエーテル 25 ml に添加して調製した溶液に、-25℃で添加した後、ビス(トリフルオロメチル)トリクロロホスホラン P(CF₃)Cl₃ 4.13 g を添加した。塩化リチウムを濾去し、下式



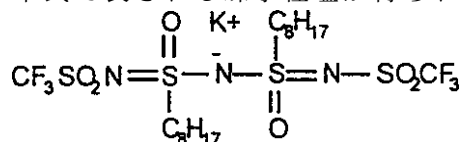
で表される得られた塩を、ジオキサンで再結晶し、溶媒和物を 80℃で真空処理することにより精製した。この塩は、エチルカーボネート(誘電率 2.8)等の比較的非極性な溶

50

媒に可溶で、伝導度が $4.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超え、陽極酸化安定性が $\text{Li}^{\ominus} : \text{Li}^{+}$ に対して +5.5 V である溶液を形成する。

実施例 5

オクタンスルホニルクロリドを用いて、実施例 2 と同様にして化合物 $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3]^{-}\text{K}^{+}$ を調製した。この化合物 36.3 g を、無水 DMF に溶解し、(クロロメチレン)ジメチルアンモニウムクロリド $[\text{CH}(\text{Cl})=\text{N}(\text{CH}_3)_2]^{+}\text{Cl}^{-}$ 13 g を添加した。KCl の沈殿が形成し、それを濾去した。窒化リチウム 1.7 g を濾液に添加した。室温で 24 時間攪拌後、反応生成物を遠心分離し、上澄み液を、塩化カリウムで飽和した水 200 ml に注いだ。沈降後、ペースト状沈殿物を分離し、数回水洗後、ジエトキシ-2-エタンとジクロロメタンとの等容積混合物 50 ml で抽出した。溶媒抽出後、下式で表される疎水性塩が得られた：



この化合物は、最初のカリウム塩の形態又はイオン交換により得られたリチウム塩の形態で、顕著な界面活性及び潤滑性を有し、低誘電率を有する溶媒、特に芳香族炭化水素に溶解する。これらの 2 つの形態、Li 塩又は K 塩において、この化合物により、イオン伝導フィルムの製造だけでなく、活性物質が電気化学的発電機の製造に使用できる挿入化合物である複合電極の製造用のエチレンオキシドを主成分とするホモポリマー及びコポリマーの押し出しが容易となる。

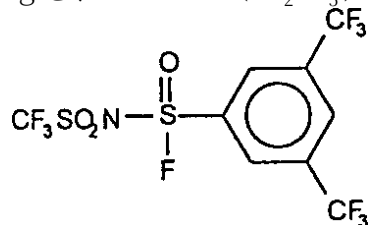
実施例 6

塩化物の形態でプロトン化したポリアニリン 253 g をアセトニトリルに懸濁し、実施例 5 の化合物 6.7 g を添加した。この混合物を 24 時間攪拌し、塩化物イオンをイオン $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N}^{-}$ で交換したポリマーを、水及びエタノールで洗浄して、KCl を除去した後、乾燥した。この伝導性のドーピング形態の共役ポリマーは、低極性の溶媒（キシレン、ジクロロエタン又はクロロホルム等）に溶解する。このポリマーの伝導度は、 1 S cm^{-1} より大きく、大気物質、特に湿分に対して安定である。

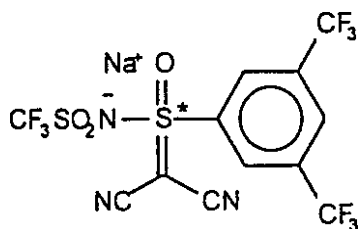
上記ポリマーは、耐食性を有する。とりわけ、フェラスメタルの腐食を防止できる。

実施例 7

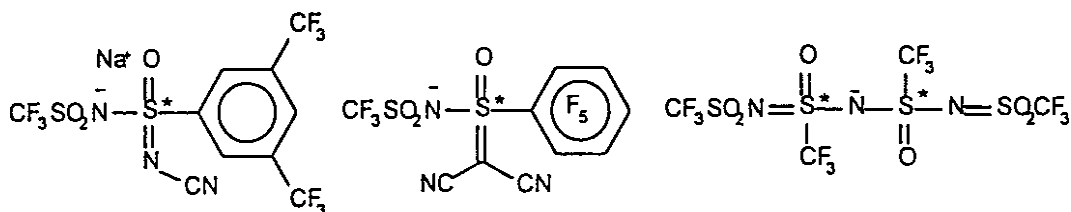
原料として 3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホニルクロリドとトリフルオロメタンスルホンアミドとを使用して、実施例 2 と同様の方法により、イオン化合物 $[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2(3,5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)]^{-}\text{K}^{+}$ を製造した。得られた塩 18.6 g を、DAST $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSF}_3$ 7 g で処理した。下式



で表される得られたフルオロ化合物を、真空蒸留により精製した。この化合物 4.27 g を、マロノトリル (malonotrile) 670 mg とリチウムヒドリド 18 mg とを含有する無水 THF 30 ml に添加した。水素の放出が終了したことにより反応の終了を確認した後、反応混合物を濾過し、THF を蒸発させた。固体残留物を水に入れ、濾別した。ブルシンスルフェート 4.4 g を水 50 ml に添加した溶液を、そこに添加し、反応混合物を、24 時間攪拌した。分離及び乾燥後、生成した沈殿 8 g を、テトラフェニルホウ酸ナトリウム 1.6 g を等容量の水/エタノール溶液 20 ml に添加した溶液で処理した。濾過後、溶液を乾燥して、イオウ原子で固有的にキラルである、ブルシンで活性異性体に分割されるアニオンのナトリウム塩を得た：



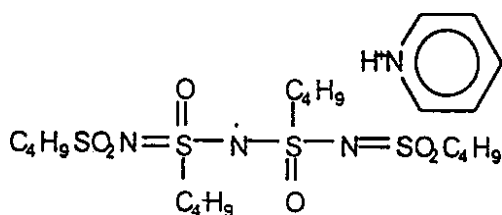
このアニオンのリチウム塩、マグネシウム塩又は希土類金属塩及びイットリウム塩は、ディールスーアルダー反応及びアルドール縮合の触媒作用中に50～92%のエナンチオ過剰を生じる。イソプロパノール／トルエン混合物中でナトリウム塩をシルバートルエンシルホネートで交換することにより得た銀塩に、理論量の塩化アセチルを作用させることにより、カチオン重合触媒を製造した。この触媒により、酸化プロピレンを重合して光学活性ポリマーとすることができる。同様に、メチルビニルエーテルの重合で、非キラルカチオン開始剤で得られるポリマーとは異なり、水不溶性結晶性アイソタクチック高分子が得られる。化合物：



も、アニオン中心で固有キラリティを有し、反応の触媒作用によりエナンチオマーが優位となり、重合により光学活性であるか、立体規則性を示すポリマーが得られる。

実施例 8

化合物 $[(C_4H_9SO_2)_2N]Na$ を、Runge 等 (Chem. Ber. 88～4、533 (1955)) に記載の方法に準じて製造し、アセトニトリル中で塩化チオニルによりハロゲン化した (反応は、DMF により触媒される)。得られた塩化物 $C_4H_9SO_2N(SOCl)C_4H_9$ を THF に溶解した溶液を、アンモニアで処理して、スルフィミドスルファミド $C_4H_9SO_2N(SO(NH_2))C_4H_9$ を生成させた。等モル量の塩化物とアミドを、ピリジン中で反応させて、ピリジニウム塩を生成させた：



ローダミン 6 G 過塩素酸塩とピリジニウム塩を水中で単純に混合することにより、このアニオンのローダミン色素 6 G の塩を沈殿させた。この塩は、多数の有機溶媒、特にメチルメタクリレート又はスチレン等のモノマーに対して顕著な溶解性があり、この溶解性は、これらのモノマーの重合中維持される。このようにして生成された固体溶液は、非常に蛍光性があり、薄膜又は繊維状の固体レーザを製造できる。

実施例 9

ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリドを、実施例 6 の化合物の銀塩で処理して、化合物：

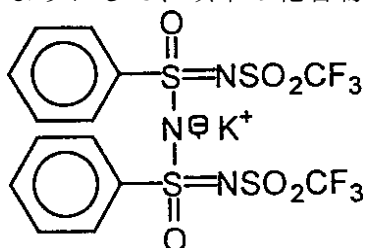


(式中、 X^- は、 $[CF_3SO_2N(SOCl)C_8H_{17}]_2N^-$ である) を得た。

このメタロセンは、トルエン又は脂肪族炭化水素等の通常の重合溶媒に対して優れた溶解度を有し、 α -オレフィン、特にエチレン及びプロピレンの重合に対してかなりの活性を有する。

実施例 10

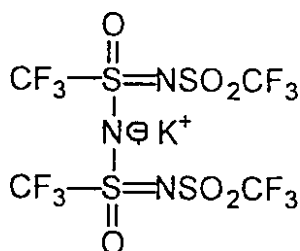
Garlyauskaj te 等 (Tetrahedron、第 50 巻、第 6891 頁、1994) に記載の方法により調製した N-(トリフルオロメチルスルホニル) フェニルスルホンイミドイルフルオリド 2.43 g (8.25 ミリモル) を無水 THF 4 ml に添加して調製した溶液に、 Li_3N 0.14 g (4.12 ミリモル) 及び 4-ジメチルアミノピリジン 0.04 g (0.33 モル) (触媒) をアルゴン下で添加した。次に、反応媒体を、24 時間還流した。真空下、溶媒を冷却及び蒸発させた後、得られた残留物を水 10 ml に溶解し、得られた溶液を、濾過後、Amberlite IR-120 イオン交換カラム (酸型) を通過させた。この溶液に、水酸化カリウム 50% 溶液を添加した。生成した沈殿を、分離し、水で再結晶した後、ベンゼンとの共沸蒸留により乾燥した。このようにして、以下の化合物を得た：



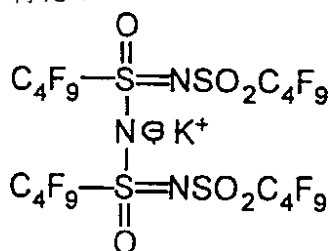
THF 中塩化リチウムでイオン交換することにより、対応のリチウム塩を得た。このリチウム塩をエーテルに溶解した濃厚溶液は、ディールス-アルダー反応の触媒作用を活性化

実施例 11

実施例 1 に記載の方法に準じて調製した N-(トリフルオロメチルスルホニル) トリフルオロメチルスルホンイミドイルフルオリド 2.83 g (10 ミリモル) を無水 THF 4 ml に溶解して調製した溶液を、 Li_3N 174 mg (10 ミリモル) を無水 THF 4 ml に添加して調製した溶液に添加後、4-ジメチルアミノピリジン (触媒) 0.04 g (0.33 ミリモル) を添加した。次ぎに、反応混合物を、24 時間攪拌した。真空下、溶媒を蒸発した後、得られた残留物を、飽和 KCl 溶液に入れた。生成した沈殿を、分離し、水で再結晶した後、ベンゼンとの共沸蒸留により乾燥した。このようにして、以下の化合物を得た：



$[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{C}_4\text{F}_9]^- \text{Na}^+$ を原料として、同様の方法により、以下の化合物を得た：

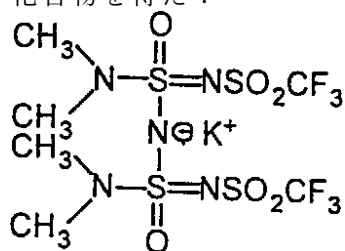


実施例 12

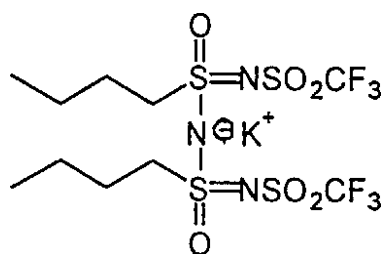
塩化スルファモイル $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ (Aldrich 社より販売されている) 14.36 g (100 ミリモル) 及び実施例 2 の操作に準じて調製したトリフルオロメタン

スルホンアミド $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ 14.91 g (100 ミリモル) を無水テトラヒドロフ

ラン 60 ml に添加して調製した溶液 (0℃及びアルゴン下) に、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] -オクタン (DABCO) 22. 44 g (200 ミリモル) を無水テトラヒドロフラン 20 ml に溶解して調製した溶液 (0℃) を添加した。0℃で2時間後、反応を、室温で24時間継続した。DABCO 塩酸塩の沈殿物を、気孔率 No. 4 の焼結体漏斗で濾去した。テトラヒドロフランの蒸発及び乾燥をおこなった後、生成物をエタノール 25 ml に溶解した。次ぎに、酢酸カリウム CH_3COOK 9. 81 g (100 ミリモル) を添加した後、得られた沈殿を還流エタノールで再結晶した。冷却、濾過及び乾燥後、カリウム塩 $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{NKSO}_2\text{CF}_3$ を回収した。この塩 50 ミリモルを、THF 30 ml に溶解後、塩化オキサリル 50 ミリモルで処理した。その結果、塩化カリウム沈殿が迅速に生成した。これを、濾去した。次に、 Li_3N 5 ミリモルを、アルゴン下、 $(\text{CH}_3)_2\text{NS}(\text{Cl})\text{O}=\text{NSO}_2\text{CF}_3$ 溶液に添加した。72時間攪拌後、溶媒を蒸発し、残留物を、塩化カリウムで飽和した溶液で再結晶した。このようにして、以下の化合物を得た：

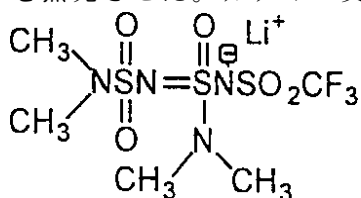


塩化スルファモイルを塩化ブタンスルホニルで置き換えた以外は、同様の方法により、下式で表される化合物を得た：



実施例 13

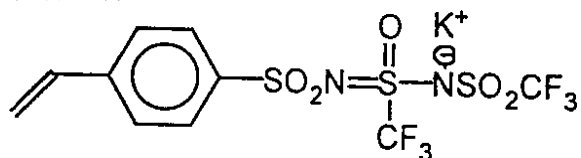
スルホンイミド $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2]_2\text{NNa}$ のナトリウム塩 20 ミリモルを、塩化チオニル SOCl_2 20 ミリモルを無水アセトニトリル 10 ml に添加して調製した溶液で処理した。塩化ナトリウム沈殿が迅速に生成すると同時に、 $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}(\text{Cl})=\text{NSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ が生成した。1時間攪拌した後、トリフルオロメタンスルホンアミドをメタノール中ソジウムメトキシドで処理することにより予め調製した $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NNa}_2$ 20 ミリモルを、アルゴン下で添加した。24時間攪拌後、反応媒体を濾過した後、溶媒を蒸発させた。カチオン交換カラムを通過させた後、以下の化合物を得た：



実施例 14

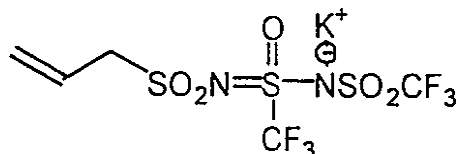
実施例 1 に記載の方法により調製した N-(トリフルオロメチルスルホニル) トリフルオロスルホンイミドイルフルオリド 10 ミリモルを無水ピリジン 10 ml に溶解して調製した溶液に、アルゴン下、p-スチレンスルホンアミド 10 ミリモル、ジメチルアミノピリジン 0. 04 g (0. 33 ミリモル) (触媒) を添加した後、t-ブチルヒドロキシキノ 0. 1 ミリモルを添加した。次ぎに、反応媒体を、40℃で24時間攪拌した。真空中、ピリジンを蒸発させた後、得られた残留物を、THF に入れた後、過剰のリン酸カリウム K_3PO_4 の存在下で24時間攪拌した。濾過及び溶媒の蒸発をおこなった後、以下の化

化合物が得られた：



実施例 15

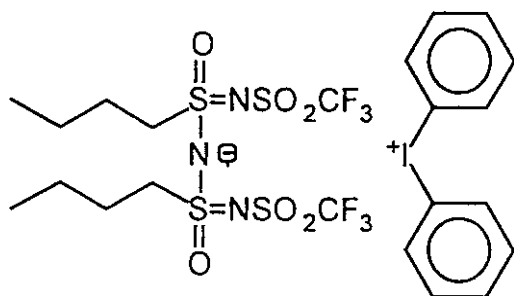
p-スチレンスルホンアミドをアリルスルホンアミドに置き換えた以外は、実施例 14 と同様の方法により、以下の化合物を得た：



10

実施例 16

ジフェニルヨードニウムクロリド (C₆H₅)₂I⁺Cl⁻ 5ミリモルと実施例 12 に記載のカリウム塩 [C₄H₉SO₂N=S(=O)(CF₃)]₂NK 5ミリモルとを水に添加して、24時間いっしょに攪拌した。ジクロロメタンで水相を抽出し、ジクロロメタンの蒸発及び乾燥をおこなうことにより、以下の化合物が回収された：



20

この塩は、化学線（光、γ線、電子線）の作用下、電子過剰モノマー、特にビニルエーテル、プロペニルエーテル、エポキシド、イソブチレン又はN-ビニルピロリジノンのカチオン重合反応又はカチオン架橋反応を開始することができる。

また、この塩は、ほとんどの一般的な有機溶媒（テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、グライム、トルエン等）及びポリエチレンオキシド等の非プロトン性溶媒和ポリマーに溶解する。また、例えば、ジフェニルヨードニウムのビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド塩とは対照的に、反応溶媒、例えば、トリエチレングリコールジビニルエーテル又はシクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルに、10重量%超まで溶解する。

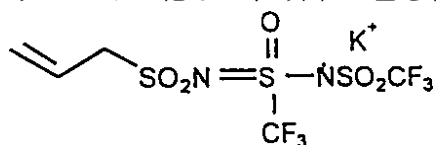
30

この塩を1重量%含有するトリエチレングリコールジビニルエーテルの溶液に、紫外線（254nm、出力1900mW/cm²）を照射することにより、この塩の光開始特性を試験した。数秒間照射後、反応性溶媒が硬化した固体となった。この反応は、高発熱性である。

実施例 17

実施例 15 のアリルスルホンイミドを、工業用ペルオキシフタル酸のマグネシウム塩によりエポキシ化して、以下の塩を得た：

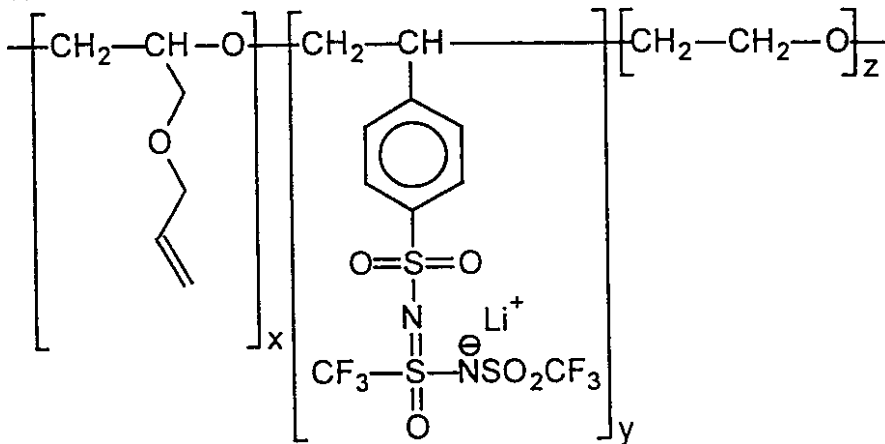
40



無水テトラヒドロフラン100mlと、前記塩50ミリモルと、アリルグリシジルエーテル6ミリモルとの溶液を、Parr（登録商標）型化学反応器に導入した。反応器をアルゴンでパージした後、バルブを介して、エチレンオキシド146ミリモルを導入した後、ポタジウムt-ブトキシドをTHFに添加して調製した10⁻²M溶液100μlを導入した。次ぎに、反応媒体を60℃で48時間加熱することにより、アルゴン下で重合を実施

50

した。冷却後、溶液を濃縮した後、エーテルで再沈することにより、ポリマーを回収した。濾過及び乾燥後、カチオン交換カラムを通過させることにより、この高分子電解質のカリウムカチオンをリチウムカチオンと交換した。このようにして、下記の高分子電解質が得られた：



10

ここで、エチレンオキシドの反応性が大きいので、 $x : y : z$ は、例えば6 : 50 : 200である。このポリマーにより、固定アニオンを含有する高分子電解質又はゲル化電解質を製造できる。このポリマーは、ゲルを得るためのマトリックスの機能と高分子電解質の機能の二重の機能を果たす。

20

1, 2-ジフェニル-1-ケト-2, 2-ジメトキシエタンの存在下で紫外線照射することによりアシル官能を架橋し、上記高分子電解質30%（重量基準）と、エチレンカーボネート35%と、プロピレンカーボネート35%とを含有する厚さ40 μm のゲル化電解質を得た。このゲルは、良好な機械的特性を有し且つ30℃での伝導度が $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える。この電解質のカチオン輸送係数は、0.85と見積もられた。

上記したゲル化電解質を電解質として使用して電気化学的発電機を組み立てた。アノード材料は、カーボンコックス（80容積%）と本実施例のコポリマー（PANSDTFSI）の非架橋体（バインダー）（20容積%）との混合物であった。カソード材料は、カーボンブラック（6容積%）と、 LiCoNiO_2 （75容積%）と、非架橋コポリマー（PANSDTFSI）（20容積%）とからなる複合材料であった。この発電機の25℃でのサイクル性能は、良好であった。第一サイクルでの容量の80%超の容量を維持しながら、3Vと4.2Vとの間で1000充電／放電サイクルが可能であった。この発電機は、固定アニオンを使用しているので電力需要中の性能が極めて良好である。また、固定アニオンを使用することにより、界面抵抗の変化を改善できた。

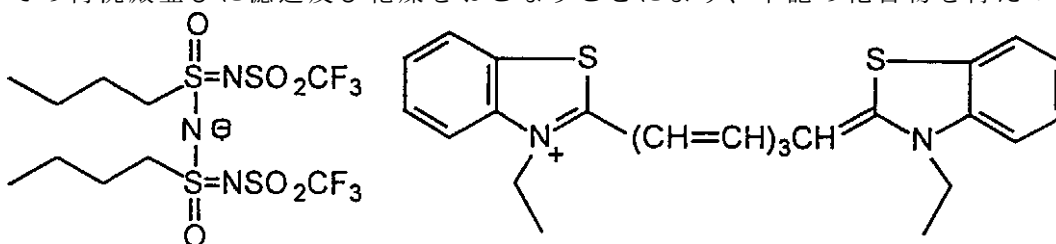
30

このポリマー群は、電気化学的発電機の開発にとって実用的に非常に重要である。

実施例 18

アセトン中で、実施例 12 に記載のカリウム塩 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{N}=\text{S}(=\text{O})(\text{CF}_3)]_2\text{NK}$ と、3, 3'-ジエチルチアトリカルボシアニンヨードライド（Aldrich社より販売されているシアニン群の赤外色素である）との間のイオン交換をおこなった後、水での再沈殿並びに濾過及び乾燥をおこなうことにより、下記の化合物を得た：

40



この塩は、ジクロロメタン又は塩化メチレン等の比較的非極性な溶媒だけでなく、ポリメチルメタクリレート等の比較的非極性ポリマーマトリックスにも極めてよく溶解する。

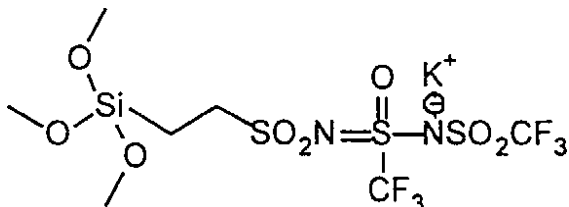
さらに、ジ-2-エチルヘキシルアミノ基の「可塑」性のため、カチオン色素同士の凝集

50

が極めて顕著に減少した。凝集現象は色素、特に光学的データ保存ディスクを用いた系の動作の正確性を損なうことがある光学吸収バンドの拡大を必然的に伴うので、この凝集の減少は、有利である。

実施例 19

トリメトキシシラン 100 ミリモルを、還流管と、機械式攪拌器と、中性ガス（アルゴン）用入り口とを備えた三口丸底フラスコ中で、テトラヒドロフランに溶解した。次に、実施例 15 に記載のカリウム塩 100 ミリモルとクロロ白金酸 H_2PtCl_6 70 mg とを、添加した。混合物を、4 時間還流した。冷却及び THF を蒸発させることにより、下記の化合物が得られた：



10

この化合物を、塩酸溶液中で予備処理したシリカ粒子の表面にグラフト化した。このようなシリカ粒子は、適当なカチオンを用いた担持触媒作用を実施するのに特に有用である。

実施例 20

実施例 11 に記載のカリウム塩 $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}=\text{S}(=\text{O})(\text{CF}_3)]_2\text{NK}$ 10 ミリモルを、トルエン-ジオキサンの 80/20 混合物中で、シルバーテトラフルオロボレートで処理した。数時間攪拌後、反応媒体を濾過してテトラフルオロホウ酸カリウム沈殿物を除去し、無水塩化水素ガス（トルエン中）をバブリングした。形成した塩化銀を濾過により除去し、シリカ粒子を添加後、溶媒を蒸発させて、シリカ上に酸 $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}=\text{S}(=\text{O})(\text{CF}_3)]_2\text{NH}$ が付着したものを得た。オクタン 1 モルと、シリカに担持した酸 10 ミリモルとを、Paar 反応器に導入した後、反応器を 200 °C で 10 分間維持した。次に、オクタンを異性化して、イソオクタンとした。

20

シリカに付着し且つ異性化触媒として使用された酸 $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}=\text{S}(=\text{O})(\text{CF}_3)]_2\text{NH}$ は、使用レベルが優れており、その揮発性が低く且つ疎油性、即ち、脂肪族炭化水素に不溶であることから、回収が容易である。

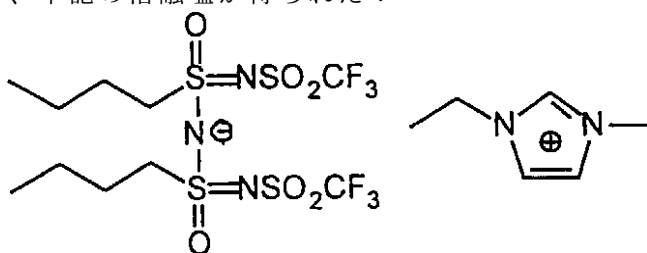
また、この酸 $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}=\text{S}(=\text{O})(\text{CF}_3)]_2\text{NH}$ を Fluorinert（登録商標）（3M 社より販売されている）等のフッ素化溶媒に溶解したものは、二相媒体中での酸性触媒作用を含む化学反応を実施するのに使用でき、これにより、フッ素化流体に不溶であり、沈降後に単純に分離することにより回収される反応生成物が得られた。

30

実施例 21

実施例 12 で得られたカリウム塩 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{N}=\text{S}(=\text{O})(\text{CF}_3)]_2\text{NK}$ 10 ミリモルを、1-エチル-3-メチル-1H-イミダゾリウムクロリド 11 ミリモル（10% 過剰、Aldrich より販売されている）の存在下で水に添加して攪拌した。水よりも密度の大きな液相が得られた。ジクロロメタンで抽出することにより、この相を回収した。ジクロロメタンを蒸発させた後、得られた液体を真空下 40 °C で乾燥することにより、下記の溶融塩が得られた：

40

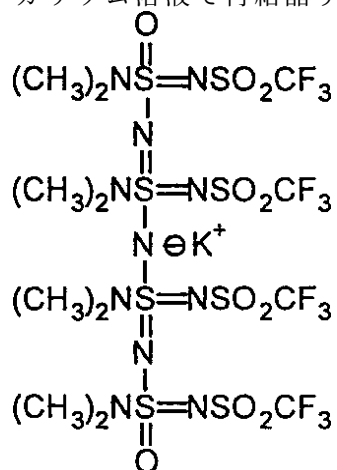


この溶融塩は、伝導度 $4.10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、凝固点 -20 °C 未満である。レドックス安定性が広範囲であることから、電気化学的発電機、例えば、リチウムバッテリー、スーパーキャパシター、光変調系及び光電池の電解質として特に有利である。

50

実施例 2 2

実施例 1 2 と同様にして調製したカリウム塩 $[(CH_3)_2NSO_2N=S(=O)(CF_3)]_2NK$ 10 ミリモルを、THF 20 ml に溶解し、塩化オキサリル 10 ミリモルで処理した。塩化カリウムが迅速に沈殿した。これを、濾去した。次ぎに、 Li_3N 5 ミリモルを、アルゴン下、濾液に添加した。48 時間攪拌後、溶媒を留去し、残留物を飽和塩化カリウム溶液で再結晶することにより、下記の化合物が得られた：



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>C 0 7 F</i>	<i>9/36</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 F</i>	<i>9/36</i>	
<i>C 0 7 F</i>	<i>17/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 F</i>	<i>17/00</i>	
<i>C 0 8 F</i>	<i>4/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F</i>	<i>4/00</i>	
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>1/06</i>	A
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>1/12</i>	Z
<i>H 0 1 M</i>	<i>6/16</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>6/16</i>	A
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/05</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>10/40</i>	A
<i>C 0 7 B</i>	<i>53/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 B</i>	<i>53/00</i>	B
<i>C 0 7 B</i>	<i>61/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 B</i>	<i>61/00</i>	3 0 0
<i>C 0 7 F</i>	<i>7/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 F</i>	<i>7/00</i>	A
<i>C 0 8 F</i>	<i>2/48</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F</i>	<i>2/48</i>	
<i>C 0 8 F</i>	<i>12/30</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F</i>	<i>12/30</i>	
<i>C 0 8 F</i>	<i>28/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F</i>	<i>28/02</i>	

(73)特許権者

インスティテュート・オブ・オーガニック・ケミストリーナショナル・アカデミー・オブ・サイエ
ンス・オブ・ウクライナ
ウクライナ国 2 5 3 6 6 0 キエフー94, ムルマンスカヤ ストリート 5,

(74)代理人

弁理士 小栗 昌平

(74)代理人

弁理士 添田 全一

(74)代理人

弁理士 本多 弘徳

(74)代理人

弁理士 濱田 百合子

(72)発明者 アルマン, ミシェル

カナダ国 アッシュ3テ 1 エヌ2 ケベック, モレアル, リュ・フェンダル 2 9 6 5

(72)発明者 ミショ, クリストフ

フランス国 エフー3 8 0 0 0 グルノーブル, リュ・ニコラ・コリエ 8

(72)発明者 ヤグポルスキー, ユーリー

ウクライナ国 2 5 2 0 0 5 キエフ, ア. パルプサ・ストリート 5ービー, アパートメント 1
0 1

(72)発明者 ヤグポルスキー, レフ

ウクライナ国 2 5 2 0 4 2 キエフ, イヴァーナ・クドリー・ストリート 4 1, アパートメン
ト 4 8

(72)発明者 ベズドゥドニー, アンドレー

ウクライナ国 2 5 2 0 5 7 キエフ, エウシェーネ・ポテウ・ストリート 9, アパートメント
5 1

(72)発明者 コンドラテンコ, ナターリャ

ウクライナ国 2 5 3 1 5 4 キエフ, ルサノフスカヤ・ナビエレシュナヤ 6, アパートメント
1 7 1

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特表2001-526451 (JP, A)

特開平11-209338 (JP, A)

特開平 1 1－1 7 1 8 5 3 (J P, A)

特開昭 5 8－2 2 5 0 4 5 (J P, A)

Macromolecules, 1 9 9 6 年, 29(7), p.2696-2697

Zhurnal Organicheskoi Khimii, 1 9 9 5 年, 31(5), p.747-752

Journal of Computational Chemistry, 1 9 9 6 年, 17(1), p.30-41

Journal of Fluorine Chemistry, 1 9 9 5 年, 71(1), p.13-19

Tetrahedron, 1 9 9 4 年, 50(23), p.6891-6906

Chemische Berichte, 1 9 6 8 年, 101(4), p.1414-1427

Zhurnal Organicheskoi Khimii , 1 9 6 8 年, 4(1), p.153-158

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C07C381/00

B01J 31/00

C07C311/00

C07F 7/00

C07F 9/00

C07F 17/00

C08F 4/00

H01B 1/00

H01M 6/00

H01M 10/00

C07B 53/00

C07B 61/00

C08F 2/00

C08F 12/00

C08F 28/00

CA/REGISTRY(STN)