



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104211620 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201410379816. X

H01M 10/0567(2010. 01)

(22) 申请日 2010. 08. 05

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2009-184641 2009. 08. 07 JP

CN 1757134 A, 2006. 04. 05, 说明书第 7 页倒数第 2 段至第 8 页第 1 段, 第 17 页化合物 16, 第 29 页第 3 段.

(62) 分案原申请数据

201080034374. 5 2010. 08. 05

审查员 汪泉

(73) 专利权人 和光纯药工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 冈本训明 绵引勉 角野元重

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 张志楠

(51) Int. Cl.

C07C 303/28(2006. 01)

C07C 309/73(2006. 01)

权利要求书1页 说明书31页 附图1页

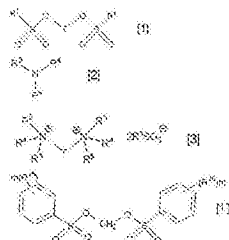
(54) 发明名称

双季铵盐的制造法和其中间体

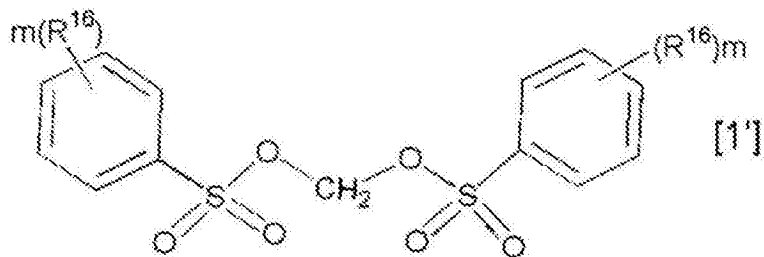
(57) 摘要

本发明提供双季铵盐的制造法和新颖中间体。本发明涉及通式 [3] 所示的双季铵盐的制造法, 该制造法的特征在于, 使通式 [1] (式中, 2 个 R^1 和 T 的定义如权利要求 1 所述。) 所示的二磺酸酯与通式 [2] (式中, $R^3 \sim R^5$ 的定义如权利要求 1 所述。) 所示的叔胺发生反应; 本发明还涉及通式 [1'] (式中, 2 个 R^{16} 各自独立地表示卤原子或碳原子数为 1 ~ 3 的氟代烷基, 2 个 m 表示 1 ~ 5

的整数。) 所示的二磺酸酯。



1. 通式[1']所示的二磺酸酯,



上式中,2个 R^{16} 各自独立地表示卤原子或碳原子数为1~3的氟代烷基,2个 m 表示1~5的整数。

2. 如权利要求1所述的二磺酸酯,其中,所述通式[1']所示的二磺酸酯用于添加在锂二次电池用电解液中。

3. 一种锂离子二次电池用电解液,其包含权利要求1所述的二磺酸酯。

4. 一种锂离子二次电池,其包含权利要求3所述的电解液。

双季铵盐的制造法和其中间体

[0001] 本申请是分案申请,其原申请的申请号为201080034374.5,申请日为2010年8月5日,发明名称为“双季铵盐的制造法和新颖中间体”。

技术领域

[0002] 本发明涉及双季铵盐的制造法和新颖中间体。

背景技术

[0003] 双季铵盐作为感光性卤化银照片乳剂(专利文献1、专利文献2等)以及作为用于对细菌、真菌等发挥出抗菌活性的抗菌剂或抗菌力增强剂(专利文献3、专利文献4等)而广泛使用。

[0004] 作为季铵盐的制造方法,例如研究了下述方法:(1)使叔胺与卤代烷发生反应生成季铵的卤盐之后,利用有机酸盐进行盐交换,由此来制造目标季铵盐的方法(专利文献5);(2)使用季铵、磷鎓、咪唑鎓或吡啶鎓的卤化物盐与酸或其盐来进行阴离子交换,从而制造目标离子性液体的方法(专利文献6);(3)使三烷基胺与碳酸二酯发生反应生成季铵碱碳酸盐,然后与有机羧酸或磷酸发生反应,从而制造目标季铵盐的方法(专利文献7和专利文献8)等。

[0005] 但是,在这些方法中,在生成卤盐或碳酸酯作为中间体之后,要进行获得目标阴离子的阴离子交换反应,因而具有工序数目多、操作繁杂这样的问题。并且,在上述(1)和(2)的方法中,由于形成了卤盐作为中间体,因而其具有皮肤刺激性,例如具有导致作业者的手部粗糙、导致器具、容器等的腐蚀、生物降解性差等缺点。

[0006] 在这样的状况下,希望开发出无皮肤刺激性、金属的腐蚀性少的双季铵盐的高效制造法。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平6-242534号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2002-55407号公报

[0011] 专利文献3:日本特开平10-114604号公报

[0012] 专利文献4:日本特开2004-217501号公报

[0013] 专利文献5:日本特开2000-178104号公报

[0014] 专利文献6:日本特表2005-511666号公报

[0015] 专利文献7:日本特开平9-77610号公报

[0016] 专利文献8:日本特开平9-132504号公报

发明内容

[0017] 发明所要解决的课题

[0018] 本发明是鉴于上述状况而提出的,其课题在于提供高效制造双季铵盐的方法。

[0019] 用于解决课题的手段

[0020] 本发明涉及通式[3]所示的双季铵盐的制造法,该制造法的特征在于,使通式[1]所示的二磺酸酯与通式[2]所示的叔胺发生反应:

[0021] 所述通式[1]为:



[0023] (式中,2个R¹各自独立地表示具有或不具有取代基的烷基、卤烷基、具有或不具有取代基的含有杂原子的烷基、具有或不具有取代基的芳基、具有或不具有取代基的芳烷基、具有或不具有取代基的杂环基、或者不饱和烃基,T表示具有或不具有取代基的亚烷基链、或者含有杂原子的亚烷基链。);

[0024] 所述通式[2]为:



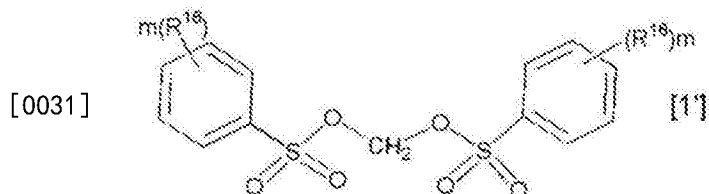
[0026] (式中,R³~R⁵各自独立地表示烷基或含有杂原子的烷基。并且R³~R⁴或R³~R⁵可以与它们所键合的氮原子形成杂环。);

[0027] 所述通式[3]为:



[0029] (式中,R¹、R³~R⁵和T与上述相同。);

[0030] 并涉及通式[1']所示的二磺酸酯:



[0032] (式中,2个R¹⁶各自独立地表示卤原子或碳原子数为1~3的氟代烷基,2个m表示1~5的整数。);

[0033] 发明的效果

[0034] 利用本发明的双季铵盐的制造方法,则不会产生现有方法中所具有的下述问题等,能够效率良好地制造各种双季铵盐,所述现有方法中的问题例如为:由于在进行获得目标阴离子的阴离子交换之前需要预先生成卤盐,因而存在例如工序数目多、卤盐具有皮肤刺激性、卤盐会腐蚀设备等问题,从而不优选。

[0035] 利用本发明的方法获得的双季铵盐作为例如感光性卤化银照片乳剂、抗菌剂等是适当的。

[0036] 在将本发明的通式[1']所示的新颖二磺酸酯用作锂离子二次电池用电解液的添加剂的情况下,由于本发明的通式[1']所示的新颖二磺酸酯会成为能够利用较少的电荷消耗量来生成稳定的钝化覆膜的电解液,因而若使用该物质则能够提供循环特性优异、且不

可逆容量小、充放电容量大的电池。

附图说明

[0037] 图1为实施例7的化合物的循环伏安图。

具体实施方式

[0038] 通式[1]中,作为 R^1 所示的具有或不具有取代基的烷基中的烷基,可以为直链状、支链状或环状的任意一种,其中优选为直链状,通常可以举出碳原子数为1~20、优选为1~12、更优选为1~10的基团,具体地说,可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、叔戊基、新戊基、1-甲基戊基、正己基、异己基、仲己基、叔己基、新己基、正庚基、异庚基、仲庚基、叔庚基、新庚基、正辛基、异辛基、仲辛基、叔辛基、新辛基、正壬基、异壬基、仲壬基、叔壬基、新壬基、正癸基、异癸基、仲癸基、叔癸基、新癸基、正十一烷基、异十一烷基、仲十一烷基、叔十一烷基、新十一烷基、正十二烷基、异十二烷基、仲十二烷基、叔十二烷基、正十三烷基、异十三烷基、仲十三烷基、叔十三烷基、新十三烷基、正十四烷基、异十四烷基、仲十四烷基、叔十四烷基、新十四烷基、正十五烷基、异十五烷基、仲十五烷基、叔十五烷基、新十五烷基、正十六烷基、异十六烷基、仲十六烷基、叔十六烷基、新十六烷基、正十七烷基、异十七烷基、仲十七烷基、叔十七烷基、新十七烷基、正十八烷基、异十八烷基、仲十八烷基、叔十八烷基、新十八烷基、正十九烷基、异十九烷基、仲十九烷基、叔十九烷基、新十九烷基、正二十烷基、异二十烷基、仲二十烷基、叔二十烷基、新二十烷基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基等。

[0039] 作为 R^1 所示的具有或不具有取代基的烷基上的取代基,可以举出例如芳基、芳烷基、烷氧基、酰基、具有或不具有取代基的氨基、氰基、硝基、羟基、羧基、甲酰基、磺基等。

[0040] 对于作为取代基而举出的芳基来说,通常可以举出碳原子数为6~14的芳基,具体地说,可以举出例如苯基、萘基、蒽基等。

[0041] 对于作为取代基而举出的芳烷基来说,通常可以举出碳原子数为7~12的芳烷基,具体地说,可以举出例如苄基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、苯戊基、苯己基等。

[0042] 对于作为取代基而举出的烷氧基说,可以为直链状、支链状或环状的任意一种,通常可以举出碳原子数为1~12、优选为1~6、更优选为1~3的烷氧基,具体地说,可以举出例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、仲戊氧基、叔戊氧基、新戊氧基、正己氧基、异己氧基、仲己氧基、叔己氧基、新己氧基、正庚氧基、异庚氧基、仲庚氧基、叔庚氧基、新庚氧基、正辛氧基、异辛氧基、仲辛氧基、叔辛氧基、新辛氧基、正壬氧基、异壬氧基、仲壬氧基、叔壬氧基、新壬氧基、正癸氧基、异癸氧基、仲癸氧基、叔癸氧基、新癸氧基、正十一烷氧基、异十一烷氧基、仲十一烷氧基、叔十一烷氧基、新十一烷氧基、正十二烷氧基、异十二烷氧基、仲十二烷氧基、叔十二烷氧基、新十二烷氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环庚氧基、环辛氧基、环壬氧基、环癸氧基、环十一烷氧基、环十二烷氧基等。

[0043] 对于作为取代基而举出的酰基来说,可以举出衍生自脂肪族羧酸和衍生自芳香族羧酸的酰基。

[0044] 在作为取代基而举出的酰基中,作为衍生自脂肪族羧酸的酰基,可以为直链状、支链状或环状,并且可以在链中进一步具有双键,可以举出通常碳原子数为1~20、优选碳原子数为1~15的基团,具体地说,可以举出例如甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、异戊酰基、新戊酰基、己酰基、庚酰基、辛酰基、壬酰基、癸酰基、十一酰基、月桂酰基、肉豆蔻酰基、棕榈酰基、硬脂酰基、二十酰基、环己基羰基等衍生自饱和脂肪族羧酸的酰基;例如丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丁烯酰基、油酰基等衍生自不饱和脂肪族羧酸的酰基等。

[0045] 在作为取代基而举出的酰基中,作为衍生自芳香族羧酸的酰基,通常可以举出碳原子数为7~15、优选为7~11的基团,具体地说,可以举出例如苯甲酰基、萘甲酰基、甲苯酰基、蒽甲酰基(anthoyl group)等。

[0046] 对于作为取代基而举出的具有或不具有取代基的氨基中的具有取代基的氨基来说,可以举出氨基上的1~2个氢原子被例如碳原子数为1~10的烷基、链烯基、炔基、芳基、芳烷基、酰基、氧基羰基、磺酰基、烷基甲硅烷基等取代基所取代的氨基。

[0047] 对于作为具有取代基的氨基的取代基而举出的碳原子数为1~10的烷基来说,可以为直链状、支链状或环状的任意一种,具体地说,可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、叔戊基、新戊基、1-甲基戊基、正己基、异己基、仲己基、叔己基、新己基、正庚基、异庚基、仲庚基、叔庚基、新庚基、正辛基、异辛基、仲辛基、叔辛基、新辛基、正壬基、异壬基、仲壬基、叔壬基、异壬基、正癸基、异癸基、仲癸基、叔癸基、新癸基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、金刚烷基等。

[0048] 对于作为具有取代基的氨基的取代基而举出的链烯基来说,可以为直链状、支链状或环状的任意一种,通常可以举出碳原子数为2~12、优选为2~6的基团,具体地说,可以举出例如乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、异丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基烯丙基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、2-甲基-2-丁烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、5-己烯基、2-甲基-2-戊烯基、1-庚烯基、2-庚烯基、3-庚烯基、4-庚烯基、5-庚烯基、6-庚烯基、1-十二碳烯基、2-十二碳烯基、3-十二碳烯基、4-十二碳烯基、5-十二碳烯基、6-十二碳烯基、7-十二碳烯基、8-十二碳烯基、9-十二碳烯基、10-十二碳烯基、11-十二碳烯基、1-环丁烯基、1-环戊烯基、1-环己烯基等。

[0049] 作为具有取代基的氨基的取代基而举出的炔基可以为直链状、支链状或环状的任意一种,通常可以举出碳原子数为2~12、优选为2~6的炔基,具体地说,可以举出例如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、1-甲基-3-丁炔基、1-己炔基、2-己炔基、3-己炔基、4-己炔基、5-己炔基、2-甲基-4-庚炔基、1-庚炔基、2-庚炔基、3-庚炔基、4-庚炔基、5-庚炔基、6-庚炔基、1-辛炔基、2-辛炔基、3-辛炔基、4-辛炔基、5-辛炔基、6-辛炔基、7-辛炔基、1-壬炔基、2-壬炔基、3-壬炔基、4-壬炔基、5-壬炔基、6-壬炔基、7-壬炔基、8-壬炔基、1-癸炔基、3-癸炔基、5-癸炔基、7-癸炔基、9-癸炔基、1-十一炔基、3-十一炔基、5-十一炔基、7-十一炔基、9-十一炔基、1-十二炔基、3-十二炔基、5-十二炔基、7-十二炔基、9-十二炔基、11-十二炔基等。

[0050] 对于作为具有取代基的氨基的取代基而举出的芳基来说,通常可以举出碳原子数为6~14、优选为6~10的基团,具体地说,可以举出例如苯基、萘基、菲基、蒽基等。

[0051] 作为具有取代基的氨基的取代基而举出的芳烷基通常可以举出碳原子数为7~12

的芳烷基,具体地说,可以举出例如苄基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、苯戊基、苯己基等。

[0052] 对于作为具有取代基的氨基的取代基而举出的酰基来说,可以举出例如衍生自脂肪族羧酸、芳香族羧酸、芳香脂肪族羧酸等的酰基。

[0053] 作为具有取代基的氨基的取代基而举出的酰基中,作为衍生自脂肪族羧酸的酰基,可以为直链状、支链状或环状,并且在链中可以进一步具有双键,可以举出通常碳原子数为1~20、优选碳原子数为1~15的酰基,具体地说,可以举出例如甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、异戊酰基、新戊酰基、己酰基、庚酰基、辛酰基、壬酰基、癸酰基、十一酰基、月桂酰基、十三酰基、肉豆蔻酰基、十五酰基、棕榈酰基、十七酰基、硬脂酰基、十九酰基、二十酰基、环己基羰基等衍生自饱和脂肪族羧酸的酰基;例如氯乙酰基、三氯乙酰基、三氟乙酰基、氯丁酰基等卤代酰基;例如丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丁烯酰基、油酰基等衍生自不饱和脂肪族羧酸的酰基等。

[0054] 作为具有取代基的氨基的取代基而举出的酰基中,作为衍生自芳香族羧酸的酰基,通常可以举出碳原子数为7~16、优选为7~11的基团,具体地说,可以举出例如苯甲酰基、硝基苯甲酰基、对苯基苯甲酰基、萘甲酰基、甲苯酰基、蒽甲酰基等。

[0055] 作为具有取代基的氨基的取代基而举出的酰基中,作为衍生自芳香脂肪族羧酸的酰基,通常可以举出碳原子数为8~16的酰基,具体地说,可以举出例如苯基乙酰基、硝基苯基乙酰基、苯基丙酰基、硝基苯基丙酰基等。

[0056] 对于作为具有取代基的氨基的取代基而举出的氧基羰基来说,可以举出例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、叔丁氧基羰基、2,2,2-三氯乙氧基羰基等碳原子数为1~4的烷氧基羰基;例如苄氧基羰基、4-甲氧基苄氧基羰基等芳烷氧基羰基;例如9-苄基甲氧基羰基、烯丙氧基羰基等。

[0057] 对于作为具有取代基的氨基的取代基而举出的磺酰基来说,可以举出例如甲烷磺酰基、乙烷磺酰基、丙烷磺酰基、丁烷磺酰基、叔丁烷磺酰基等碳原子数为1~4的烷基磺酰基;例如对甲苯磺酰基、苯磺酰基等芳基磺酰基等。

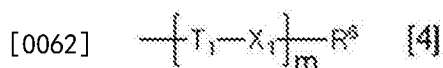
[0058] 对于作为具有取代基的氨基的取代基而举出的烷基甲硅烷基,可以举出甲硅烷基的部分或全部氢原子被碳原子数为1~6、优选为1~4的烷基所取代的基团,该烷基可以为直链状、支链状或环状的任意一种,具体地说,可以举出例如甲基甲硅烷基、乙基甲硅烷基、正丙基甲硅烷基、异丙基甲硅烷基、正丁基甲硅烷基、异丁基甲硅烷基、仲丁基甲硅烷基、叔丁基甲硅烷基、新丁基甲硅烷基、正戊基甲硅烷基、异戊基甲硅烷基、仲戊基甲硅烷基、叔戊基甲硅烷基、新戊基甲硅烷基、正己基甲硅烷基、异己基甲硅烷基、仲己基甲硅烷基、叔己基甲硅烷基、新己基甲硅烷基、环丙基甲硅烷基、环丁基甲硅烷基、环戊基甲硅烷基、环己基甲硅烷基、二甲基甲硅烷基、二乙基甲硅烷基、二正丙基甲硅烷基、二异丙基甲硅烷基、二正丁基甲硅烷基、二异丁基甲硅烷基、二仲丁基甲硅烷基、二叔丁基甲硅烷基、二新丁基甲硅烷基、二正戊基甲硅烷基、二异戊基甲硅烷基、二仲戊基甲硅烷基、二叔戊基甲硅烷基、二新戊基甲硅烷基、二正己基甲硅烷基、二异己基甲硅烷基、二仲己基甲硅烷基、二叔己基甲硅烷基、二新己基甲硅烷基、二环丙基甲硅烷基、二环丁基甲硅烷基、二环戊基甲硅烷基、二环己基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三正丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、三正丁基甲硅烷基、三异丁基甲硅烷基、三仲丁基甲硅烷基、三叔丁基甲硅烷基、三新丁基甲硅烷基、三正戊基甲硅烷基、三异戊基甲硅烷基、三仲戊基甲硅烷基、三叔戊基甲硅烷基、

三新戊基甲硅烷基、三正己基甲硅烷基、三异己基甲硅烷基、三仲己基甲硅烷基、三叔己基甲硅烷基、三新己基甲硅烷基、三环丙基甲硅烷基、三环丁基甲硅烷基、三环戊基甲硅烷基、三环己基甲硅烷基、二甲基乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、二甲基异丙基甲硅烷基、二乙基异丙基甲硅烷基、戊基二甲基甲硅烷基、己基二甲基甲硅烷基等。

[0059] 作为具有取代基的氨基的代表性具体例,可以举出例如甲基氨基、二甲氨基、乙基氨基、叔丁基氨基、金刚烷基氨基等烷基取代氨基;例如乙烯基氨基、烯丙基氨基等链烯基取代氨基;例如甲酰胺基、乙酰胺基、氯乙酰胺基、三氯乙酰胺基、三氟乙酰胺基、硝基苯基乙酰胺基、硝基苯氧基乙酰胺基、丙烷酰胺基、氯丁烷酰胺基等烷基取代酰胺基;例如苯并酰胺基、硝基苯并酰胺基、对苯基苯并酰胺基等芳基取代酰胺基;例如苯基乙酰胺基、苯基丙烷酰胺基、硝基苯基丙烷酰胺基等芳烷基取代酰胺基、丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺基、三甲基甲硅烷基酰胺基、叔丁基二甲基甲硅烷基酰胺基等烷基甲硅烷基取代酰胺基;例如叔丁氧基羰基氨基、苄氧基羰基氨基、4-甲氧基苄氧基羰基氨基、9-苄基甲氧基羰基等氧基羰基取代氨基(氨基甲酸酯基);例如甲基磺酰胺基、三氟甲基磺酰胺基、苯磺酰胺基、萘磺酰胺基、蒽磺酰胺基、对甲苯磺酰胺基、对甲氧基苯基磺酰胺基等磺酰基取代氨基(磺酰胺基);三甲基甲硅烷基氨基、三异丙基甲硅烷基氨基、叔丁基二甲基甲硅烷基氨基等烷基甲硅烷基取代氨基等。

[0060] 通式[1]中,作为 R^1 所示的卤烷基,可以为直链状、支链状或环状的任意一种,通常可以举出碳原子数为1~12、优选为1~6、更优选为1~3的烷基的部分或全部氢原子被卤原子(可以举出例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。)所取代的基团,具体地说,可以举出例如氟甲基、氯甲基、溴甲基、碘甲基、三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基、2-氟乙基、2-氯乙基、2-溴乙基、五氟乙基、五氯乙基、五溴乙基、五碘乙基、3-氟丙基、3-氯丙基、3-溴丙基、三氟丙基、三氯丙基、三溴丙基、二(三氟甲基)甲基、二(三氯甲基)甲基、二(三溴甲基)甲基、七氟丙基、七氯丙基、4-氟丁基、4-氯丁基、4-溴丁基、九氟丁基、九氯丁基、九溴丁基、5-氟戊基、5-氯戊基、5-溴戊基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基($-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$)、2,2,3,3,4,4,5,5-八氯戊基($-\text{CH}_2(\text{CCl}_2)_4\text{H}$)、2,2,3,3,4,4,5,5-八溴戊基($-\text{CH}_2(\text{CBr}_2)_4\text{H}$)、全氟戊基、全氯戊基、全溴戊基、6-氟己基、6-氯己基、6-溴己基、全氟己基、全氯己基、全溴己基、全氟庚基、全氯庚基、全溴庚基、全氟辛基、全氯辛基、全溴辛基、全氟壬基、全氯壬基、全溴壬基、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-十七氟癸基($-(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$)、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-十七氯癸基($-(\text{CH}_2)_2(\text{CCl}_2)_7\text{CCl}_3$)、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-十七溴癸基($-(\text{CH}_2)_2(\text{CBr}_2)_7\text{CBr}_3$)、全氟癸基、全氯癸基、全溴癸基、全氟十一烷基、全氯十一烷基、全溴十一烷基、全氟十二烷基、全氯十二烷基、全溴十二烷基等。

[0061] 作为 R^1 所示的具有或不具有取代基的含有杂原子的烷基中的含有杂原子的烷基,可以举出在具有或不具有取代基的烷基的链中含有通常为1~6、优选为1~4个杂原子的基团,具体地说,可以举出例如通式[4]所示的基团:



[0063] {式中, R^6 表示具有或不具有取代基的烷基; m 个 T_1 各自独立地表示具有或不具有取代基的碳原子数为1~8的亚烷基链; m 个 X_1 各自独立地表示氧原子、硫原子或通式[5]



[0065] (式中, R^7 表示烷基、卤烷基、芳基或芳烷基。); m 表示 1~6 的整数。}。

[0066] 通式[4]中, 作为 R^6 所示的具有或不具有取代基的烷基中的烷基, 可以为直链状、支链状或环状的任意一种, 通常可以举出碳原子数为 1~12、优选为 1~6、更优选为 1~3 的基团, 具体地说, 可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、叔戊基、新戊基、1-甲基戊基、正己基、异己基、仲己基、叔己基、新己基、正庚基、异庚基、仲庚基、叔庚基、新庚基、正辛基、异辛基、仲辛基、叔辛基、新辛基、正壬基、异壬基、仲壬基、叔壬基、新壬基、正癸基、异癸基、仲癸基、叔癸基、新癸基、正十一烷基、异十一烷基、仲十一烷基、叔十一烷基、新十一烷基、正十二烷基、异十二烷基、仲十二烷基、叔十二烷基、新十二烷基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基等。

[0067] 作为 T_1 所示的具有或不具有取代基的碳原子数为 1~8 的亚烷基链中的亚烷基链, 通常可以举出碳原子数为 1~8、优选为 1~3 的直链状的亚烷基, 具体地说, 可以举出例如亚甲基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、1,7-亚庚基、1,8-亚辛基等。

[0068] 作为 R^6 所示的具有或不具有取代基的烷基上的取代基、以及 T_1 所示的具有或不具有取代基的碳原子数为 1~8 的亚烷基链中的取代基, 可以举出例如卤原子、卤烷基、烷基、芳基、烷氧基、酰基、硝基、羟基、羧基、氰基、甲酰基、磺基等。

[0069] 对于作为取代基而举出的卤原子来说, 可以举出例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0070] 对于作为取代基而举出的卤烷基来说, 可以为直链状、支链状或环状的任意一种, 可以举出例如碳原子数为 1~12、优选为 1~6、更优选为 1~3 的烷基的部分或全部氢原子被卤原子(可以举出例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。)所取代的基团, 具体地说, 可以举出例如与通式[1]中 R^1 所示的卤烷基的碳原子数为 1~12 的示例同样的基团。

[0071] 对于作为取代基而举出的烷基来说, 可以为直链状、支链状或环状的任意一种, 通常可以举出碳原子数为 1~12、优选为 1~6、更优选为 1~3 的基团, 具体地说, 可以举出例如与通式[1]中 R^1 所示的具有或不具有取代基的烷基中的烷基的碳原子数为 1~12 的示例同样的基团。

[0072] 对于作为取代基而举出的芳基、烷氧基和酰基来说, 可以举出与作为通式[1]中 R^1 所示的具有或不具有取代基的烷基上的取代基而举出的芳基、烷氧基和酰基的示例同样的基团。

[0073] 通式[5]中, 作为 R^7 所示的烷基, 可以为直链状、支链状或环状的任意一种, 通常可以举出碳原子数为 1~12、优选为 1~6、更优选为 1~3 的基团, 具体地说, 可以举出例如与作为通式[1]中 R^1 所示的具有或不具有取代基的烷基中的烷基的碳原子数为 1~12 的示例同样的基团。

[0074] 作为 R^7 所示的卤烷基, 可以为直链状、支链状或环状的任意一种, 通常可以举出碳原子数为 1~12、优选为 1~6、更优选为 1~3 的烷基的部分或全部氢原子被卤原子(可以举出例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。)所取代的基团, 具体地说, 可以举出例如与通

式[1]中 R^1 所示的卤烷基的碳原子数为1~12的示例同样的基团。

[0075] 作为 R^7 所示的芳基,通常可以举出碳原子数为6~14的基团,具体地说,可以举出例如苯基、萘基、蒽基等。

[0076] 作为 R^7 所示的芳烷基,通常可以举出碳原子数为7~15的基团,具体地说,可以举出例如苄基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、苯戊基、苯己基、苯庚基、苯辛基、苯壬基、蔡甲基等。

[0077] 通式[4]中, m 通常为1~6、优选为1~3的整数。并且, m 个 X_1 和 T_1 可以相同也可以不同。

[0078] 通式[1]中,作为 R^1 所示的具有或不具有取代基的芳基中的芳基,通常可以举出碳原子数为6~14、优选为6~10的芳基,具体地说,可以举出例如苯基、萘基、菲基、蒽基等。

[0079] 作为 R^1 所示的具有或不具有取代基的芳烷基中的芳烷基,通常可以举出碳原子数为7~15的基团,具体地说,可以举出例如苄基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、苯戊基、苯己基、苯庚基、苯辛基、苯壬基、蔡甲基等。

[0080] 作为 R^1 所示的具有或不具有取代基的杂环基中的杂环基,可以举出具有含1个以上、优选1~3个杂原子的杂环且该杂环上存在有1个以上的氢原子的杂环基。

[0081] 作为杂环所具有的杂原子,通常可以举出氮原子、氧原子、硫原子等,其中优选氮原子。

[0082] 作为如上所述的杂环,可以举出具有或不具有芳香性的通常为3~20元、优选为3~14元、更优选为5~10元的单环式杂环或多环式杂环,在单环式杂环的情况下更优选为5~6元环,在多环式杂环的情况下更优选为9~10元、特别为9元的杂环,这些杂环中,环稠合成链状、支链状或轮状,它们可以取平面结构或可以取立体结构。

[0083] 并且,该杂环可以具有通常1~5个、优选1~2个、更优选1个取代基。

[0084] 作为单环式杂环,可以举出例如环氧乙烷环、氮杂环丙烷环等具有1个杂原子的3元杂环;例如呋喃环、噻吩环、吡咯环、2H-吡咯环、吡咯啉环、2-吡咯啉环、吡咯烷环等具有1个杂原子的5元杂环;例如1,3-二氧戊环、噁唑环、异噁唑环、1,3-噁唑环、噻唑环、异噻唑环、1,3-噻唑环、咪唑环、咪唑啉环、2-咪唑啉环、咪唑啉环、吡唑环、吡唑啉环、3-吡唑啉环、吡唑烷环等具有2个杂原子的5元杂环;例如呋喃环、三唑环、噻二唑环、噁二唑环等具有3个杂原子的5元杂环;例如吡喃环、2H-吡喃环、噻喃环、吡啶环、哌啶环等具有1个杂原子的6元杂环;例如哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、哌嗪环、吗啉环等具有2个杂原子的6元杂环;1,2,4-三嗪环等具有3个杂原子的6元杂环等。

[0085] 作为多环式杂环,可以举出2~3个单环式杂环彼此稠合而成的多环式杂环、或单环式杂环与1~2个例如苯环、萘环等芳香环稠合而成的二环系杂环、三环系杂环等。

[0086] 作为二环系杂环,可以举出例如苯并呋喃环、异苯并呋喃环、1-苯并噻吩环、2-苯并噻吩环、吲哚环、3-吲哚环、异吲哚环、中氮茛环、二氢吲哚环、异吲哚啉环、2H-色烯环、苯并二氢吡喃环、异苯并二氢吡喃环、1H-2-苯并吡喃环、喹啉环、异喹啉环、4H-喹啉环等具有1个杂原子的杂环;例如苯并咪唑环、苯并噻唑环、1H-吲唑环、1,8-蔡啶环、喹喔啉环、喹唑啉环、喹唑啉环、噌啉环、酞嗪环等具有2个杂原子的杂环;例如嘌呤环、蝶啶环等具有4个杂原子的杂环等。

[0087] 作为三环系杂环,可以举出例如咔唑环、4aH-咔唑环、咕吨环、菲啶环、吡啶环等具有1个杂原子的杂环;例如 β -咔啉环、蔡嵌间二氮杂苯环、1,7-菲咯啉环、1,10-菲咯啉环、噻

蒽环、吩噻嗪环、吩噻嗪环、吩噻嗪环、吩噻嗪环等具有2个杂原子的杂环等。

[0088] 作为 R^1 所示的具有或不具有取代基的、含有杂原子的烷基或杂环基上的取代基，可以举出例如卤原子、芳基、芳烷基、烷氧基、酰基、具有或不具有取代基的氨基、氰基、硝基、羟基、羧基、甲酰基、磺基等。

[0089] 作为 R^1 所示的具有或不具有取代基的芳基或芳烷基上的取代基，可以举出例如卤原子、烷基、卤烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、三烷基甲硅烷氧基、酰基、酰氧基、烷氧基羰基、具有或不具有取代基的氨基、乙烯基、氰基、硝基、羟基、羧基、甲酰基、磺基等。

[0090] 对于作为取代基而举出的芳基、芳烷基、烷氧基、酰基、及具有或不具有取代基的氨基来说，可以举出与作为通式[1]中 R^1 所示的具有或不具有取代基的烷基上的取代基而举出的芳基、芳烷基、烷氧基、酰基和具有或不具有取代基的氨基的示例同样的基团。

[0091] 对于作为取代基而举出的卤原子来说，可以举出例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0092] 对于作为取代基而举出的烷基来说，可以为直链状、支链状或环状的任意一种，通常可以举出碳原子数为1~12、优选为1~8的基团，具体地说，可以举出例如与通式[1]中 R^1 所示的具有或不具有取代基的烷基中的烷基的碳原子数为1~12的示例同样的基团。

[0093] 对于作为取代基而举出的卤烷基来说，可以为直链状、支链状或环状的任意一种，通常可以举出碳原子数为1~12、优选为1~6、更优选为1~3的烷基的部分或全部氢原子被卤原子(可以举出例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。)所取代的基团，具体地说，可以举出例如与通式[1]中 R^1 所示的具有或不具有取代基的卤烷基中的卤烷基的碳原子数为1~12的示例同样的卤烷基。

[0094] 对于作为取代基而举出的芳氧基来说，通常可以举出碳原子数为6~14的基团，具体地说，可以举出例如苯氧基、萘氧基、蒽氧基等。

[0095] 对于作为取代基而举出的三烷基甲硅烷氧基来说，可以举出甲硅烷氧基的3个氢原子被碳原子数为1~21的烷基、芳基或芳烷基所取代的基团。

[0096] 作为甲硅烷氧基的氢原子被烷基所取代的情况下的烷基，可以为直链状、支链状或环状的任意一种，通常可以举出碳原子数为1~21、优选为1~15的基团，具体地说，可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、叔戊基、新戊基、1-甲基戊基、正己基、异己基、仲己基、叔己基、新己基、正庚基、异庚基、仲庚基、叔庚基、新庚基、正辛基、异辛基、仲辛基、叔辛基、新辛基、正壬基、异壬基、仲壬基、叔壬基、新壬基、正癸基、异癸基、仲癸基、叔癸基、新癸基、正十一烷基、异十一烷基、仲十一烷基、叔十一烷基、新十一烷基、正十二烷基、异十二烷基、仲十二烷基、叔十二烷基、正十三烷基、异十三烷基、仲十三烷基、叔十三烷基、新十三烷基、正十四烷基、异十四烷基、仲十四烷基、叔十四烷基、新十四烷基、正十五烷基、异十五烷基、仲十五烷基、叔十五烷基、新十五烷基、正十六烷基、异十六烷基、仲十六烷基、叔十六烷基、新十六烷基、正十七烷基、异十七烷基、仲十七烷基、叔十七烷基、新十七烷基、正十八烷基、异十八烷基、仲十八烷基、叔十八烷基、新十八烷基、正十九烷基、异十九烷基、仲十九烷基、叔十九烷基、新十九烷基、正二十烷基、异二十烷基、仲二十烷基、叔二十烷基、新二十烷基、正二十一烷基、异二十一烷基、仲二十一烷基、叔二十一烷基、新二十一烷基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基等。

[0097] 作为甲硅烷氧基的氢原子被芳基所取代的情况下的芳基,通常可以举出碳原子数为6~10的基团,具体地说,可以举出例如苯基、萘基等。

[0098] 作为甲硅烷氧基的氢原子被芳烷基所取代的情况下的芳烷基,通常可以举出碳原子数为7~10的基团,具体地说,可以举出例如苄基、苯乙基、苯丙基、苯丁基等。

[0099] 对于作为取代基而举出的三烷基甲硅烷氧基的优选具体例,可以举出例如三甲基甲硅烷氧基、三乙基甲硅烷氧基、三正丙基甲硅烷氧基、三异丙基甲硅烷氧基、三正丁基甲硅烷氧基、三异丁基甲硅烷氧基、三仲丁基甲硅烷氧基、三叔丁基甲硅烷氧基、三正戊基甲硅烷氧基、三异戊基甲硅烷氧基、三仲戊基甲硅烷氧基、三叔戊基甲硅烷氧基、三新戊基甲硅烷氧基、三正己基甲硅烷氧基、三异己基甲硅烷氧基、三仲己基甲硅烷氧基、三叔己基甲硅烷氧基、三新己基甲硅烷氧基、三正庚基甲硅烷氧基、三异庚基甲硅烷氧基、三仲庚基甲硅烷氧基、三叔庚基甲硅烷氧基、三新庚基甲硅烷氧基、三正辛基甲硅烷氧基、三异辛基甲硅烷氧基、三仲辛基甲硅烷氧基、三叔辛基甲硅烷氧基、三新辛基甲硅烷氧基、三正壬基甲硅烷氧基、三异壬基甲硅烷氧基、三仲壬基甲硅烷氧基、三叔壬基甲硅烷氧基、三新壬基甲硅烷氧基、三正癸基甲硅烷氧基、三异癸基甲硅烷氧基、三仲癸基甲硅烷氧基、三叔癸基甲硅烷氧基、三新癸基甲硅烷氧基、三正十一烷基甲硅烷氧基、三异十一烷基甲硅烷氧基、三仲十一烷基甲硅烷氧基、三叔十一烷基甲硅烷氧基、三新十一烷基甲硅烷氧基、三正十二烷基甲硅烷氧基、三异十二烷基甲硅烷氧基、三仲十二烷基甲硅烷氧基、三叔十二烷基甲硅烷氧基、三新十二烷基甲硅烷氧基、三正十三烷基甲硅烷氧基、三异十三烷基甲硅烷氧基、三仲十三烷基甲硅烷氧基、三叔十三烷基甲硅烷氧基、三新十三烷基甲硅烷氧基、三正十四烷基甲硅烷氧基、三异十四烷基甲硅烷氧基、三仲十四烷基甲硅烷氧基、三叔十四烷基甲硅烷氧基、三新十四烷基甲硅烷氧基、三正十五烷基甲硅烷氧基、三异十五烷基甲硅烷氧基、三仲十五烷基甲硅烷氧基、三叔十五烷基甲硅烷氧基、三新十五烷基甲硅烷氧基、三正十六烷基甲硅烷氧基、三异十六烷基甲硅烷氧基、三仲十六烷基甲硅烷氧基、三叔十六烷基甲硅烷氧基、三新十六烷基甲硅烷氧基、三正十七烷基甲硅烷氧基、三异十七烷基甲硅烷氧基、三仲十七烷基甲硅烷氧基、三叔十七烷基甲硅烷氧基、三新十七烷基甲硅烷氧基、三正十八烷基甲硅烷氧基、三异十八烷基甲硅烷氧基、三仲十八烷基甲硅烷氧基、三叔十八烷基甲硅烷氧基、三新十八烷基甲硅烷氧基、三正十九烷基甲硅烷氧基、三异十九烷基甲硅烷氧基、三仲十九烷基甲硅烷氧基、三叔十九烷基甲硅烷氧基、三新十九烷基甲硅烷氧基、三正二十烷基甲硅烷氧基、三异二十烷基甲硅烷氧基、三仲二十烷基甲硅烷氧基、三叔二十烷基甲硅烷氧基、三新二十烷基甲硅烷氧基、三正二十一烷基甲硅烷氧基、三异二十一烷基甲硅烷氧基、三仲二十一烷基甲硅烷氧基、三叔二十一烷基甲硅烷氧基、三新二十一烷基甲硅烷氧基、三环丙基甲硅烷氧基、三环丁基甲硅烷氧基、三环戊基甲硅烷氧基、三环己基甲硅烷氧基、三环庚基甲硅烷氧基、三环辛基甲硅烷氧基等三烷基甲硅烷氧基;例如三苯基甲硅烷氧基等三芳基甲硅烷氧基;例如三苄基甲硅烷氧基等三芳烷基甲硅烷氧基;例如叔丁基二苯基甲硅烷氧基等烷基二芳基甲硅烷氧基等。

[0100] 对于作为取代基而举出的酰氧基来说,可以举出羟基的氢原子被酰基所取代的基团,例如可以举出衍生自脂肪族羧酸和衍生自芳香族羧酸的酰氧基。

[0101] 作为取代基而举出的酰氧基之中,作为该衍生自脂肪族羧酸的酰氧基,可以为直链状、支链状或环状的任意一种,并且在链中可以进一步具有双键,可以举出通常碳原子数

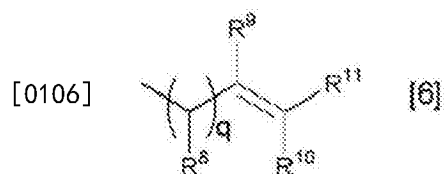
为1~20、优选碳原子数为1~15的基团,具体地说,可以举出例如甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、异丁酰氧基、戊酰氧基、异戊酰氧基、新戊酰氧基、己酰氧基、庚酰氧基、辛酰氧基、壬酰氧基、癸酰氧基、十一酰氧基、月桂酰氧基、肉豆蔻酰氧基、棕榈酰氧基、硬脂酰氧基、二十酰氧基、环己基羧酰氧基等衍生自饱和脂肪族羧酸的酰氧基;例如丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、丁烯酰氧基、油酰氧基等衍生自不饱和脂肪族羧酸的酰氧基等。

[0102] 作为取代基而举出的酰氧基之中,作为该衍生自芳香族羧酸的酰氧基,通常可以举出碳原子数为7~15、优选为7~11的基团,具体地说,可以举出例如苯甲酰氧基、萘甲酰氧基、甲苯酰氧基、蒽甲酰氧基等。

[0103] 对于作为取代基而举出的烷氧基羰基来说,可以举出羧基中的羟基被烷氧基所取代的基团,可以为直链状、支链状或环状的任意一种,通常可以举出碳原子数为1~12、优选为1~6的基团,具体地说,可以举出例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、异丙氧基羰基、正丁氧基羰基、异丁氧基羰基、仲丁氧基羰基、叔丁氧基羰基、正戊氧基羰基、异戊氧基羰基、仲戊氧基羰基、叔戊氧基羰基、新戊氧基羰基、正己氧基羰基、异己氧基羰基、仲己氧基羰基、叔己氧基羰基、新己氧基羰基、正庚氧基羰基、异庚氧基羰基、仲庚氧基羰基、叔庚氧基羰基、新庚氧基羰基、正辛氧基羰基、异辛氧基羰基、仲辛氧基羰基、叔辛氧基羰基、新辛氧基羰基、正壬氧基羰基、异壬氧基羰基、仲壬氧基羰基、叔壬氧基羰基、新壬氧基羰基、正癸氧基羰基、异癸氧基羰基、仲癸氧基羰基、叔癸氧基羰基、新癸氧基羰基、正十一烷氧基羰基、异十一烷氧基羰基、仲十一烷氧基羰基、叔十一烷氧基羰基、新十一烷氧基羰基、正十二烷氧基羰基、异十二烷氧基羰基、仲十二烷氧基羰基、叔十二烷氧基羰基、新十二烷氧基羰基、环丙氧基羰基、环丁氧基羰基、环戊氧基羰基、环己氧基羰基等。

[0104] 作为通式[1]中 R^1 所示的具有取代基的芳基的代表性具体例,可以举出例如甲基、二甲苯基等烷基取代芳基;例如氨基苯基、氨基萘基等氨基取代芳基;例如苄基氨基苯基、苯氧基羰基氨基苯基、苯甲酰胺苯基、丙烯酸氨基苯基、甲基丙烯酸氨基苯基等酰基氨基取代芳基等。

[0105] 作为通式[1]中 R^1 所示的不饱和烃基,可以举出例如通式[6]所示的基团等:



[0107] (式中, $R^8 \sim R^{11}$ 各自独立地表示氢原子、烷基或芳基, q 表示0~2的整数。)

[0108] 作为通式[6]中 $R^8 \sim R^{11}$ 所示的烷基,可以为直链状、支链状或环状的任意一种,其中优选为直链状,通常可以举出碳原子数为1~6的基团,具体地说,可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、叔戊基、新戊基、1-甲基戊基、正己基、异己基、仲己基、叔己基、新己基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。

[0109] 作为 $R^8 \sim R^{11}$ 所示的芳基,通常可以举出碳原子数为6~14、优选为6~10的基团,具体地说,可以举出例如苯基、萘基、菲基、蒽基等。

[0110] q 通常为0~2的整数、优选为0或1。

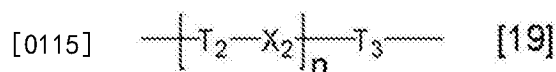
[0111] 作为通式[6]所示基团的优选具体例,可以举出例如烯丙基、2-甲基烯丙基、肉桂

基等。

[0112] 作为通式[1]中T所示的具有或不具有取代基的亚烷基链中的亚烷基链,可以为直链状或支链状,通常可以举出碳原子数为1~20、优选为1~18、更优选为6~18的直链状的亚烷基,具体地说,可以举出例如亚甲基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、1,7-亚庚基、1,8-亚辛基、1,9-亚壬基、1,10-亚癸基、1,11-亚十一基、1,12-亚十二基、1,13-亚十三基、1,14-亚十四基、1,15-亚十五基、1,16-亚十六基、1,17-亚十七基、1,18-亚十八基、1,19-亚十九基、1,20-亚二十基等。

[0113] 作为具有或不具有取代基的亚烷基链的取代基,可以举出例如卤原子、烷基、卤烷基、芳基、氰基、硝基、羟基、羧基、甲酰基、磺基等,作为其具体例,可以举出与作为通式[1]中R¹所示的具有或不具有取代基的芳基或芳烷基上的取代基而举出的卤原子、烷基、卤烷基或芳基的示例同样的基团。

[0114] 作为T所示的含有杂原子的亚烷基链,可以举出在亚烷基链中通常含有1~6、优选含有1~4个杂原子的基团,具体地说,可以举出例如通式[19]所示的基团:



[0116] (式中,T₂和T₃各自独立地表示碳原子数为1~8的亚烷基链,X₂表示氧原子或硫原子,n表示1~5的整数。)

[0117] 通式[19]中,T₂和T₃所示的碳原子数为1~8的亚烷基链通常可以举出碳原子数为1~8、优选为2~4的直链状的基团,具体地说,可以举出例如亚甲基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、1,7-亚庚基、1,8-亚辛基等。

[0118] n通常为1~5的整数、优选为1~3的整数。

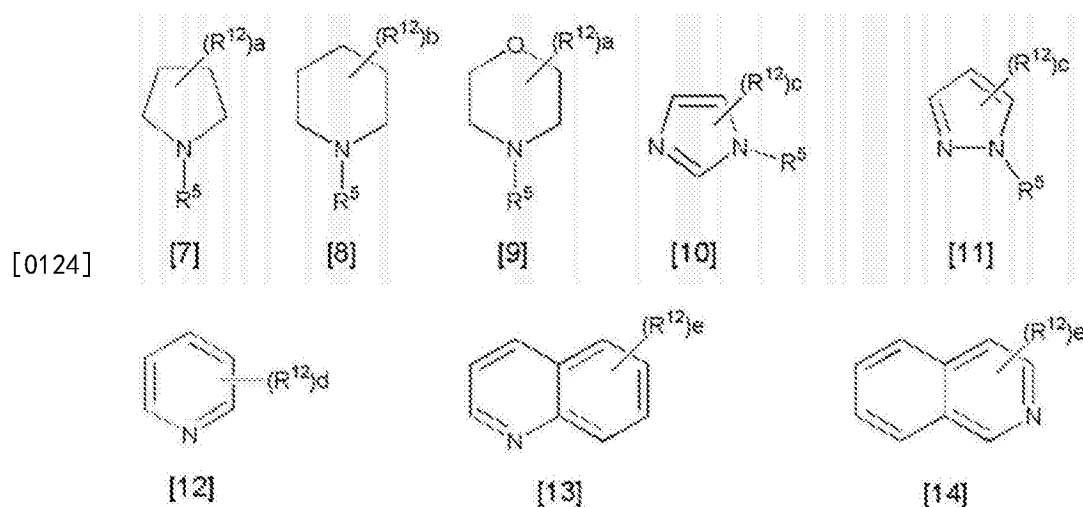
[0119] 通式[2]中,作为R³或R⁴所示的烷基,可以为直链状、支链状或环状的任意一种,通常可以举出碳原子数为1~20、优选为1~12的基团,具体地说,可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、叔戊基、新戊基、1-甲基戊基、正己基、异己基、仲己基、叔己基、新己基、正庚基、异庚基、仲庚基、叔庚基、新庚基、正辛基、异辛基、仲辛基、叔辛基、新辛基、正壬基、异壬基、仲壬基、叔壬基、新壬基、正癸基、异癸基、仲癸基、叔癸基、新癸基、正十一烷基、异十一烷基、仲十一烷基、叔十一烷基、新十一烷基、正十二烷基、异十二烷基、仲十二烷基、叔十二烷基、新十二烷基、正十三烷基、异十三烷基、仲十三烷基、叔十三烷基、新十三烷基、正十四烷基、异十四烷基、仲十四烷基、叔十四烷基、新十四烷基、正十五烷基、异十五烷基、仲十五烷基、叔十五烷基、新十五烷基、正十六烷基、异十六烷基、仲十六烷基、叔十六烷基、新十六烷基、正十七烷基、异十七烷基、仲十七烷基、叔十七烷基、新十七烷基、正十八烷基、异十八烷基、仲十八烷基、叔十八烷基、新十八烷基、正十九烷基、异十九烷基、仲十九烷基、叔十九烷基、新十九烷基、正二十烷基、异二十烷基、仲二十烷基、叔二十烷基、新二十烷基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基、环十三烷基、环十五烷基、环十六烷基、环十七烷基、环十八烷基等。

[0120] 作为R⁵所示的烷基,可以为直链状、支链状或环状的任意一种,通常可以举出碳原子数为1~20、优选为1~18、更优选为6~18的基团,具体地说,可以举出例如与上述R³~R⁴所示的烷基的示例同样的基团。

[0121] 作为 $R^3 \sim R^5$ 所示的含有杂原子的烷基,可以举出与通式[1]中 R^1 和 R^2 所示的具有或不具有取代基的含有杂原子的烷基中的含有杂原子的烷基的示例同样的基团。

[0122] 作为 $R^3 \sim R^4$ 或 $R^3 \sim R^5$ 与它们所键合的氮原子所形成的杂环,例如为5元环或6元环,除了1个氮原子以外还可以含有1~2个杂原子(例如氮原子、氧原子、硫原子等),具体地说,可以举出例如吡咯环、咪唑啉环、吡唑啉环、吡咯啉环、哌啶环、哌嗪环、吗啉环、噻唑啉环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环、咪唑环、吡唑环、噁唑环、噻唑环、呋喃环、吡喃环、吡咯烷环、喹啉环、异喹啉环、喹喔啉环、吡啶环、异吡啶环、咪唑环等。

[0123] 该杂环可以进一步具有例如烷基、卤烷基、芳基、芳烷基或通式[6]所示的不饱和烃基作为取代基,作为这样的具有取代基的杂环化合物的优选具体例,可以举出例如通式[7]~[14]所示的化合物:



[0125] (式中, R^{12} 表示烷基、卤烷基、芳基、芳烷基或通式[6]所示的不饱和烃基, a 表示1~8的整数, b 表示1~10的整数, c 表示1~3的整数, d 表示1~5的整数, e 表示1~7的整数, R^5 与上述相同。)

[0126] 作为通式[7]~[14]中 R^{12} 所示的烷基,可以为直链状、支链状或环状的任意一种,通常可以举出碳原子数为1~20、优选为1~18、更优选为6~18的基团,具体地说,可以举出例如与通式[2]中 R^5 所示的烷基的示例同样的基团。

[0127] 作为 R^{12} 所示的卤烷基,可以为直链状、支链状或环状的任意一种,通常可以举出碳原子数为1~20、优选1~18、更优选6~18的烷基上的部分或全部氢原子被卤原子(可以举出例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。)所取代的基团,具体地说,可以举出例如与通式[2]中 R^5 所示的卤烷基的示例同样的基团。

[0128] 作为 R^{12} 所示的芳基,通常可以举出碳原子数为6~14的基团,具体地说可以举出例如苯基、萘基、蒽基等。

[0129] 作为 R^{12} 所示的芳烷基,通常可以举出碳原子数为7~15的基团,具体地说,可以举出例如苄基、苯乙基、苯丙基、萘甲基等。

[0130] 通式[7]和[9]中, a 通常为1~8、优选为1~4、更优选为1~2的整数。

[0131] 通式[8]中, b 通常为1~10、优选为1~4、更优选为1~2的整数。

[0132] 通式[10]和[11]中, c 通常为1~3、优选为1~2的整数。

[0133] 通式[12]中, d 通常为1~5、优选为1~3、更优选为1~2的整数。

[0134] 通式[13]和[14]中,e通常为1~7、优选为1~3、更优选为1~2的整数。

[0135] 作为通式[7]所示的化合物的具体例,可以举出例如1-甲基吡咯烷、1-乙基吡咯烷、1-丙基吡咯烷、1-丁基吡咯烷、1-戊基吡咯烷、1-己基吡咯烷、1-庚基吡咯烷、1-辛基吡咯烷、1-壬基吡咯烷、1-癸基吡咯烷、1-十一烷基吡咯烷、1-十二烷基吡咯烷等。

[0136] 作为通式[8]所示的化合物的具体例,可以举出例如1-甲基哌啶、1-乙基哌啶、1-丙基哌啶、1-丁基哌啶、1-戊基哌啶、1-己基哌啶、1-庚基哌啶、1-辛基哌啶、1-壬基哌啶、1-癸基哌啶、1-十一烷基哌啶、1-十二烷基哌啶等。

[0137] 作为通式[9]所示的化合物的具体例,可以举出例如4-甲基吗啉、4-乙基吗啉、4-丙基吗啉、4-丁基吗啉、4-戊基吗啉、4-己基吗啉、4-庚基吗啉、4-辛基吗啉、4-壬基吗啉、4-癸基吗啉、4-十一烷基吗啉、4-十二烷基吗啉等。

[0138] 作为通式[10]所示的化合物的具体例,可以举出例如1-甲基咪唑、1-乙基咪唑、1-丙基咪唑、1-丁基咪唑、1-戊基咪唑、1-己基咪唑、1-庚基咪唑、1-辛基咪唑、1-壬基咪唑、1-癸基咪唑、1-十一烷基咪唑、1-十二烷基咪唑等。

[0139] 作为通式[11]所示的化合物的具体例,可以举出例如1-甲基吡唑、1-乙基吡唑、1-丙基吡唑、1-丁基吡唑、1-戊基吡唑、1-己基吡唑、1-庚基吡唑、1-辛基吡唑、1-壬基吡唑、1-癸基吡唑、1-十一烷基吡唑、1-十二烷基吡唑、1-甲基-3,5-二甲基吡唑、1-乙基-3,5-二甲基吡唑、1-丙基-3,5-二甲基吡唑、1-丁基-3,5-二甲基吡唑、1-戊基-3,5-二甲基吡唑、1-己基-3,5-二甲基吡唑、1-庚基-3,5-二甲基吡唑、1-辛基-3,5-二甲基吡唑、1-壬基-3,5-二甲基吡唑、1-癸基-3,5-二甲基吡唑、1-十一烷基-3,5-二甲基吡唑、1-十二烷基-3,5-二甲基吡唑等。

[0140] 作为通式[12]所示的化合物的具体例,可以举出例如2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、5-甲基吡啶、6-甲基吡啶、2-乙基吡啶、3-乙基吡啶、4-乙基吡啶、5-乙基吡啶、6-乙基吡啶、2-丙基吡啶、3-丙基吡啶、4-丙基吡啶、5-丙基吡啶、6-丙基吡啶、2-丁基吡啶、3-丁基吡啶、4-丁基吡啶、5-丁基吡啶、6-丁基吡啶、2-戊基吡啶、3-戊基吡啶、4-戊基吡啶、5-戊基吡啶、6-戊基吡啶、2-己基吡啶、3-己基吡啶、4-己基吡啶、5-己基吡啶、6-己基吡啶、2-庚基吡啶、3-庚基吡啶、4-庚基吡啶、5-庚基吡啶、6-庚基吡啶、2-辛基吡啶、3-辛基吡啶、4-辛基吡啶、5-辛基吡啶、6-辛基吡啶、2-壬基吡啶、3-壬基吡啶、4-壬基吡啶、5-壬基吡啶、6-壬基吡啶、2-癸基吡啶、3-癸基吡啶、4-癸基吡啶、5-癸基吡啶、6-癸基吡啶、2-十一烷基吡啶、3-十一烷基吡啶、4-十一烷基吡啶、5-十一烷基吡啶、6-十一烷基吡啶、2-十二烷基吡啶、3-十二烷基吡啶、4-十二烷基吡啶、5-十二烷基吡啶、6-十二烷基吡啶、2,3-二甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,5-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、3,4-二甲基吡啶、3,5-二甲基吡啶、2,4,6-三甲基吡啶、 α -三甲基吡啶(4-乙基-2-甲基吡啶)、 β -三甲基吡啶(3-乙基-4-甲基吡啶)、 γ -三甲基吡啶(2,4,6-三甲基吡啶)等。

[0141] 作为通式[13]所示的化合物的具体例,可以举出例如2-甲基喹啉、3-甲基喹啉、4-甲基喹啉、5-甲基喹啉、6-甲基喹啉、7-甲基喹啉、8-甲基喹啉、2-乙基喹啉、3-乙基喹啉、4-乙基喹啉、5-乙基喹啉、6-乙基喹啉、7-乙基喹啉、8-乙基喹啉、2-丙基喹啉、3-丙基喹啉、4-丙基喹啉、5-丙基喹啉、6-丙基喹啉、7-丙基喹啉、8-丙基喹啉、2-丁基喹啉、3-丁基喹啉、4-丁基喹啉、5-丁基喹啉、6-丁基喹啉、7-丁基喹啉、8-丁基喹啉、2-戊基喹啉、3-戊基喹啉、4-戊基喹啉、5-戊基喹啉、6-戊基喹啉、7-戊基喹啉、8-戊基喹啉、2-己基喹啉、3-己基喹啉、4-

己基喹啉、5-己基喹啉、6-己基喹啉、7-己基喹啉、8-己基喹啉、2-庚基喹啉、3-庚基喹啉、4-庚基喹啉、5-庚基喹啉、6-庚基喹啉、7-庚基喹啉、8-庚基喹啉、2-辛基喹啉、3-辛基喹啉、4-辛基喹啉、5-辛基喹啉、6-辛基喹啉、7-辛基喹啉、8-辛基喹啉、2-壬基喹啉、3-壬基喹啉、4-壬基喹啉、5-壬基喹啉、6-壬基喹啉、7-壬基喹啉、8-壬基喹啉、2-癸基喹啉、3-癸基喹啉、4-癸基喹啉、5-癸基喹啉、6-癸基喹啉、7-癸基喹啉、8-癸基喹啉、2-十一烷基喹啉、3-十一烷基喹啉、4-十一烷基喹啉、5-十一烷基喹啉、6-十一烷基喹啉、7-十一烷基喹啉、8-十一烷基喹啉、2-十二烷基喹啉、3-十二烷基喹啉、4-十二烷基喹啉、5-十二烷基喹啉、6-十二烷基喹啉、7-十二烷基喹啉、8-十二烷基喹啉等。

[0142] 作为通式[14]所示的化合物的具体例,可以举出例如1-甲基异喹啉、3-甲基异喹啉、4-甲基异喹啉、5-甲基异喹啉、6-甲基异喹啉、7-甲基异喹啉、8-甲基异喹啉、1-乙基异喹啉、3-乙基异喹啉、4-乙基异喹啉、5-乙基异喹啉、6-乙基异喹啉、7-乙基异喹啉、8-乙基异喹啉、1-丙基异喹啉、3-丙基异喹啉、4-丙基异喹啉、5-丙基异喹啉、6-丙基异喹啉、7-丙基异喹啉、8-丙基异喹啉、1-丁基异喹啉、3-丁基异喹啉、4-丁基异喹啉、5-丁基异喹啉、6-丁基异喹啉、7-丁基异喹啉、8-丁基异喹啉、1-戊基异喹啉、3-戊基异喹啉、4-戊基异喹啉、5-戊基异喹啉、6-戊基异喹啉、7-戊基异喹啉、8-戊基异喹啉、1-己基异喹啉、3-己基异喹啉、4-己基异喹啉、5-己基异喹啉、6-己基异喹啉、7-己基异喹啉、8-己基异喹啉、1-庚基异喹啉、3-庚基异喹啉、4-庚基异喹啉、5-庚基异喹啉、6-庚基异喹啉、7-庚基异喹啉、8-庚基异喹啉、1-辛基异喹啉、3-辛基异喹啉、4-辛基异喹啉、5-辛基异喹啉、6-辛基异喹啉、7-辛基异喹啉、8-辛基异喹啉、1-壬基异喹啉、3-壬基异喹啉、4-壬基异喹啉、5-壬基异喹啉、6-壬基异喹啉、7-壬基异喹啉、8-壬基异喹啉、1-癸基异喹啉、3-癸基异喹啉、4-癸基异喹啉、5-癸基异喹啉、6-癸基异喹啉、7-癸基异喹啉、8-癸基异喹啉、1-十一烷基异喹啉、3-十一烷基异喹啉、4-十一烷基异喹啉、5-十一烷基异喹啉、6-十一烷基异喹啉、7-十一烷基异喹啉、8-十一烷基异喹啉、1-十二烷基异喹啉、3-十二烷基异喹啉、4-十二烷基异喹啉、5-十二烷基异喹啉、6-十二烷基异喹啉、7-十二烷基异喹啉、8-十二烷基异喹啉等。

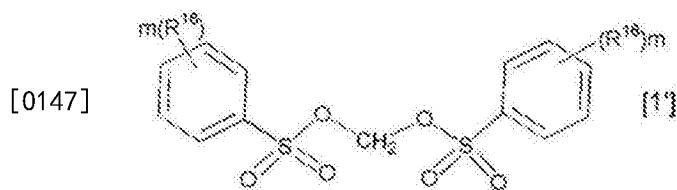
[0143] 作为通式[2]所示的叔胺的代表性具体例,可以举出例如三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三异丙胺、三正丁胺、三异丁胺、三仲丁基胺、三叔丁胺、三正戊胺、三异戊胺、三仲戊胺、三叔戊胺、三新戊胺、三己胺、三异己胺、三仲己胺、三叔己胺、三新己胺、三环丙基胺、三环丁基胺、三环戊基胺、三环己胺、二甲基乙胺、二异丙基乙胺等叔烷基胺类;例如三苯胺、三萘胺等叔芳基胺类;例如三苄基胺等叔芳基烷基胺类;上述通式[7]~[14]所示的化合物的具体例等。

[0144] 作为通式[1]所示的二磺酸酯的代表性具体例,可以举出例如亚甲基双(甲烷磺酸酯)(methylene bis(methanesulfonate))、亚甲基双(三氟甲烷磺酸酯)(methylene bis(trifluoromethanesulfonate))、亚甲基双(乙烷磺酸酯)(methylene bis(ethanesulfonate))、亚甲基双(正丁烷磺酸酯)(methylene bis(n-butanesulfonate))、亚甲基双(辛烷磺酸酯)(methylene bis(octanesulfonate))、亚甲基双(3-甲氧基丙烷磺酸酯)(methylene bis(3-methoxypropanesulfonate))、亚甲基双(苄基磺酸酯)(methylene bis(benzylsulfonate))、亚甲基双(2-苯甲酰氧基乙烷磺酸酯)(methylene bis(2-benzoyloxyethanesulfonate))、亚甲基双(乙烯基磺酸酯)(methylene bis(vinylsulfonate))、亚甲基双(烯丙基磺酸酯)、亚甲基双(2-甲基烯丙基磺酸酯)、亚甲基

双(苯乙烯基磺酸酯)、亚甲基双(肉桂基磺酸酯)、亚甲基双(苯磺酸酯)、亚甲基双(4-甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(2,4,6-三甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(4-甲氧基苯磺酸酯)、亚甲基双(4-苯基苯磺酸酯)、亚甲基双(4-苯氧基苯磺酸酯)、亚甲基双(4-乙烯基苯磺酸酯)、亚甲基双(4-三甲基甲硅烷氧基苯磺酸酯)、亚甲基双(3-甲氧基羰基苯磺酸酯)、亚甲基双(4-乙酰氧基苯磺酸酯)、亚甲基双(3-硝基苯磺酸酯)、亚甲基双(4-氟苯磺酸酯)、亚甲基双(4-氯苯磺酸酯)、亚甲基双(4-溴苯磺酸酯)、亚甲基双(4-碘苯磺酸酯)、亚甲基双(2,4-二氟苯磺酸酯)、亚甲基双(2,6-二氟苯磺酸酯)、亚甲基双(3,4-二氟苯磺酸酯)、亚甲基双(2,5-二氯苯磺酸酯)、亚甲基双(3,5-二氯苯磺酸酯)、亚甲基双(2,3-二氯苯磺酸酯)、亚甲基双(2,4-二溴苯磺酸酯)、亚甲基双(3-氯-4-氟苯磺酸酯)、亚甲基双(4-溴-2-氯苯磺酸酯)、亚甲基双(3,4,5-三氟苯磺酸酯)、亚甲基双(2,4,5-三氟苯磺酸酯)、亚甲基双(2,3,4-三氟苯磺酸酯)、亚甲基双(2,4,5-三氯苯磺酸酯)、亚甲基双(2,4,6-三氯苯磺酸酯)、亚甲基双(3,4,5-三氯苯磺酸酯)、亚甲基双(2-氯-4,5-二氟苯磺酸酯)、亚甲基双(4-溴-2,5-二氟苯磺酸酯)、亚甲基双(4-溴-2,6-二氯苯磺酸酯)、亚甲基双(五氟苯磺酸酯)、亚甲基双(3-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(2-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(4-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(2-氯-4-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(2-氯-5-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(4-氯-2-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(4-溴-2-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(2-溴-5-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(2,6-二氯-4-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(2,5-双三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(2,4-双三氟甲基苯磺酸酯)、2,4,5-三氯苯磺酸酯、亚甲基双(2-萘磺酸酯)、亚甲基双(1-萘磺酸酯)、亚甲基双(2-(6-甲氧基)萘磺酸酯)、亚甲基双(2-(4-甲氧基)萘磺酸酯)、亚甲基双(2-噻吩基磺酸酯)、1,2-双(甲烷磺酰氧基)乙烷、1,4-双(甲烷磺酰氧基)丁烷等。

[0145] 作为通式[3]所示双季铵盐的代表性的阳离子部的具体例,可以举出例如亚甲基双(三甲基铵)阳离子、亚甲基双(三正丁基铵)阳离子、亚甲基双(1-甲基哌啶鎓)阳离子、亚甲基双吡啶鎓阳离子、亚甲基双(3,5-二甲基吡啶鎓)阳离子、亚甲基双(3-甲基吡啶鎓)阳离子、亚甲基双喹啉鎓阳离子、亚甲基双(1,2-二甲基咪唑鎓)阳离子、亚甲基双(1-丁基咪唑鎓)阳离子、亚甲基双(1-甲基咪唑鎓)阳离子、乙撑双吡啶鎓阳离子、乙撑双(3-甲基吡啶鎓)阳离子、乙撑双(1-丁基咪唑鎓)阳离子、乙撑双(1-甲基咪唑鎓)阳离子、三亚甲基双吡啶鎓阳离子、三亚甲基双(3,5-二甲基吡啶鎓)阳离子、三亚甲基双(3-吡啶鎓)阳离子、三亚甲基双(1-丁基咪唑鎓)阳离子、三亚甲基双(1-甲基咪唑鎓)阳离子、3-氧杂戊基双(3-癸基吡啶鎓)阳离子、4-氧杂己基双(3-癸基吡啶鎓)阳离子、5-氧杂壬基双(3-癸基吡啶鎓)阳离子、3,6,9-三氧代十一烷基双(3-癸基吡啶鎓)阳离子、3,6,9,12-四氧杂十四烷基双(3-癸基吡啶鎓)阳离子、3-氧杂戊基双(1-癸基咪唑鎓)阳离子、4-氧杂己基双(1-癸基咪唑鎓)阳离子、5-氧杂壬基双(1-癸基咪唑鎓)阳离子、3,6,9-三氧代十一烷基双(1-癸基咪唑鎓)阳离子、3,6,9,12-四氧杂十四烷基双(1-癸基咪唑鎓)阳离子、3-硫代戊基双(3-癸基吡啶鎓)阳离子、4-硫代己基双(3-癸基吡啶鎓)阳离子、5-硫代壬基双(3-癸基吡啶鎓)阳离子、3,6,9-三硫代十一烷基双(3-癸基吡啶鎓)阳离子、3,6,9,12-四硫代十四烷基双(3-癸基吡啶鎓)阳离子、3-硫代戊基双(1-癸基咪唑鎓)阳离子、4-硫代己基双(1-癸基咪唑鎓)阳离子、5-硫代壬基双(1-癸基咪唑鎓)阳离子、3,6,9-三硫代十一烷基双(1-癸基咪唑鎓)阳离子、3,6,9,12-四硫代十四烷基双(1-癸基咪唑鎓)阳离子等。

[0146] 通式[1]所示的二磺酸酯之中,如下通式[1']所示的化合物为新颖化合物:



[0148] (式中,2个 R^{16} 各自独立地表示卤原子或碳原子数为1~3的氟代烷基,2个 m 表示1~5的整数。)

[0149] 通式[1']中,作为 R^{16} 所示的卤原子,可以举出例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等,其中优选例如氟原子、氯原子、溴原子等,特别优选氟原子。

[0150] 作为 R^{16} 所示的碳原子数为1~3的氟代烷基,可以为直链状、支链状或环状的任意一种,其中优选直链状,通常可以举出碳原子数为1~3、优选为1~2、更优选为1的烷基上的部分或全部氢原子被氟原子所取代的基团,其中优选全氟烷基。作为该氟代烷基的具体例,可以举出例如氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氟乙基、二氟乙基、三氟乙基、五氟乙基、氟丙基、二氟丙基、三氟丙基、五氟丙基、七氟丙基等,其中优选三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基等、特别优选三氟甲基。

[0151] m 表示通常为1~5、优选为1~3、更优选为1~2的整数。

[0152] 作为通式[1']所示的化合物的代表例,可以举出例如亚甲基双(4-氟苯磺酸酯)、亚甲基双(4-氯苯磺酸酯)、亚甲基双(4-溴苯磺酸酯)、亚甲基双(4-碘苯磺酸酯)、亚甲基双(2,4-二氟苯磺酸酯)、亚甲基双(2,6-二氟苯磺酸酯)、亚甲基双(3,4-二氟苯磺酸酯)、亚甲基双(2,5-二氯苯磺酸酯)、亚甲基双(3,5-二氯苯磺酸酯)、亚甲基双(2,3-二氯苯磺酸酯)、亚甲基双(2,4-二溴苯磺酸酯)、亚甲基双(3-氯-4-氟苯磺酸酯)、亚甲基双(4-溴-2-氯苯磺酸酯)、亚甲基双(3,4,5-三氟苯磺酸酯)、亚甲基双(2,4,5-三氟苯磺酸酯)、亚甲基双(2,3,4-三氟苯磺酸酯)、亚甲基双(2,4,5-三氯苯磺酸酯)、亚甲基双(2,4,6-三氯苯磺酸酯)、亚甲基双(3,4,5-三氯苯磺酸酯)、亚甲基双(2-氯-4,5-二氟苯磺酸酯)、亚甲基双(4-溴-2,5-二氟苯磺酸酯)、亚甲基双(4-溴-2,6-二氯苯磺酸酯)、亚甲基双(五氟苯磺酸酯)、亚甲基双(3-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(2-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(4-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(2-氯-4-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(2-氯-5-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(4-氯-2-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(4-溴-2-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(2-溴-5-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(2,6-二氯-4-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(2,5-双三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(2,4-双三氟甲基苯磺酸酯)等,其中优选例如亚甲基双(4-氯苯磺酸酯)、亚甲基双(2,5-二氯苯磺酸酯)、亚甲基双(3,5-二氯苯磺酸酯)、亚甲基双(4-氟苯磺酸酯)、亚甲基双(2,4-二氟苯磺酸酯)、亚甲基双(五氟苯磺酸酯)、亚甲基双(3-氯-4-氟苯磺酸酯)、亚甲基双(4-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(3-三氟甲基苯磺酸酯)、亚甲基双(2-三氟甲基苯磺酸酯)等。

[0153] 对于本发明的通式[1']所示的新颖的二磺酸酯来说,将其用作例如锂离子二次电池用电解液的添加剂的情况下,由于在电池的负极上生成稳定的钝化覆膜,因而充电时抑制了溶剂在负极表面上被还原分解,从而发挥出抑制阻碍锂在电解液中的包藏和释放这样的效果。

[0154] 并且,生成钝化覆膜通常需要消耗电荷,若该电荷消耗量多则电池的不可逆容量

增大、电池的性能降低,因而希望提供能够以尽可能少的电荷消耗量来生成稳定的钝化覆膜的电解液。将该新颖二磺酸酯添加至电解液中的情况下,与现有的添加剂相比,可利用较少的电荷消耗量进行还原分解,以生成钝化覆膜。即,使用了含有该二磺酸酯的电解液的锂离子二次电池的不可逆容量减小,因而结果发挥出充放电容量增大这样的效果。

[0155] 本发明的通式[3]所示的双季铵盐例如可以如下所述进行制造。

[0156] 即,将通式[1]所示的二磺酸酯与相对于该二磺酸酯为2倍摩尔~5倍摩尔的通式[2]所示的叔胺混合,在无溶剂或适当的溶剂中,在0℃~200℃下搅拌反应0.5小时~24小时,从而得到作为目标物的通式[3]所示的双季铵盐。

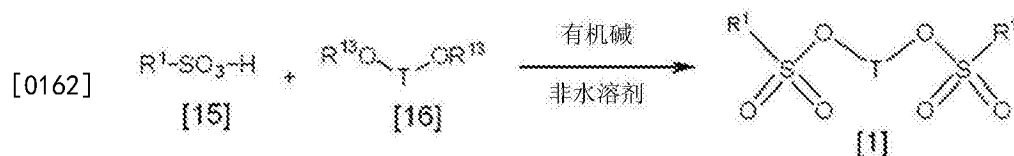
[0157] 作为所使用的反应溶剂,优选为非水溶剂,具体地说,可以举出例如己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷等脂肪族烃类或这些的混合物(例如链烷烃、矿物精油等);例如二氯甲烷、甲叉二溴、1,2-二氯乙烷、氯仿等卤代烃类;例如苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类;例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等碳酸酯类;例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;例如丙酮、甲基乙基酮等酮类;例如二乙醚、异丙醚、环戊基甲醚、四氢呋喃、二氧六环等醚类;例如乙腈、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷等。这些溶剂可以单独使用,也可以将两种以上适当组合使用。

[0158] 反应温度通常为0℃~200℃、优选为20℃~120℃。

[0159] 反应时间通常为0.5小时~24小时、优选为0.5小时~12小时。

[0160] 反应后的后处理可以基于本领域中通常进行的后处理法来进行。

[0161] 通式[1]所示的化合物可以根据常规方法(例如国际公开W02008/032463号公报等)来适当合成,具体地说,例如可以如下进行制造。



[0163] {式中,2个R¹³各自独立地表示通式[17]

[0164] -SO₂-R¹⁴ [17]

[0165] (式中,R¹⁴表示卤原子、卤烷基、烷氧基、或者具有或不具有取代基的烷基或芳基。)所示的磺酰基或通式[18]

[0166] -COR¹⁵ [18]

[0167] (式中,R¹⁵表示具有或不具有取代基的烷基或芳基。)所示的酰基,R¹和T与上述相同。}

[0168] 通式[17]中,作为R¹⁴所示的卤原子,可以举出例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0169] 作为R¹⁴所示的卤烷基,可以为直链状、支链状或环状的任意一种,通常可以举出碳原子数为1~12、优选为1~6、更优选为1~3的烷基上的部分或全部氢原子被卤原子(可以举出例如氟原子、溴原子、氯原子、碘原子等。)所取代的基团,具体地说,可以举出例如与通式[1]中R¹所示的卤烷基的碳原子数为1~12的示例同样的基团。

[0170] 作为R¹⁴所示的烷氧基,可以为直链状、支链状或环状的任意一种,通常可以举出碳

原子数为1~12、优选为1~6、更优选为1~3的基团,具体地说,可以举出例如与作为通式[1]中 R^1 所示的具有或不具有取代基的烷氧基上的取代基所举出的烷氧基的碳原子数为1~12的示例同样的基团。

[0171] 作为 R^{14} 和 R^{15} 所示的具有或不具有取代基的烷基中的烷基,可以为直链状、支链状或环状的任意一种,通常可以举出碳原子数为1~12、优选为1~6、更优选为1~3的基团,具体地说,可以举出例如与通式[1]中 R^1 所示的具有或不具有取代基的烷基中的烷基的碳原子数为1~12的示例同样的基团。

[0172] 作为 R^{14} 和 R^{15} 所示的具有或不具有取代基的芳基中的芳基,通常可以举出碳原子数为6~14、优选为6~10的芳基,具体地说,可以举出例如苯基、萘基、菲基、蒽基等。

[0173] 作为 R^{14} 所示的具有或不具有取代基的烷基上的取代基,可以举出例如碳原子数为1~12的烷氧基、酰基、硝基、羟基、羧基、氰基、甲酰基等。

[0174] 作为 R^{15} 所示的具有或不具有取代基的烷基上的取代基,可以举出例如卤原子、碳原子数为1~12的烷氧基、酰基、硝基、羟基、羧基、氰基、甲酰基等。

[0175] 作为 R^{14} 和 R^{15} 所示的具有或不具有取代基的芳基上的取代基,可以举出例如卤原子、碳原子数为1~12的烷基、碳原子数为1~12的烷氧基、酰基、硝基、羟基、羧基、氰基、甲酰基等。

[0176] 对于作为取代基而举出的卤原子来说,可以举出例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0177] 对于作为取代基而举出的碳原子数为1~12的烷氧基来说,可以为直链状、支链状或环状的任意一种,通常可以举出碳原子数为1~12、优选为1~6、更优选为1~3的基团,具体地说,可以举出例如与作为通式[1]中 R^1 所示的具有或不具有取代基的烷基的取代基所举出的烷氧基的碳原子数为1~12的示例同样的基团。

[0178] 对于作为取代基而举出的酰基来说,通常可以举出衍生自碳原子数为2~20的羧酸的基团,具体地说,可以举出例如与作为通式[1]中 R^1 所示的具有或不具有取代基的烷基上的取代基而举出的酰基的示例同样的基团。

[0179] 对于作为取代基而举出的碳原子数为1~12的烷基来说,可以为直链状、支链状或环状的任意一种,通常可以举出碳原子数为1~12、优选为1~6、更优选为1~3的基团,具体地说,可以举出例如与通式[1]中 R^1 所示的具有或不具有取代基的烷基中的烷基的碳原子数为1~12的示例同样的基团。

[0180] 作为通式[1]所示的化合物的制造法,例如,在适当的溶剂中在0℃~150℃添加通式[15]所示的磺酸以及相对于该磺酸为1倍摩尔~4倍摩尔的有机碱和为0.2倍摩尔~0.5倍摩尔的通式[16]所示的化合物,然后进行0.5小时~12小时的搅拌反应,从而得到作为目标物的通式[1]所示的二磺酸酯。

[0181] 并且,也可以将通式[15]所示的磺酸与该有机碱在适当的溶剂中预先混合,根据需要进行浓缩等除去溶剂后,进一步根据需要加入适当的不良溶剂使盐析出,接下来对其进行过滤,从而分离出通式[15]所示的磺酸与有机碱所形成的盐,使通式[16]所示的化合物与该盐发生反应。

[0182] 作为此处所使用的反应溶剂,优选为非水溶剂,具体地说,可以举出例如己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十

八烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷等脂肪族烃类或这些的混合物(例如链烷烃、矿物精油等);例如二氯甲烷、甲叉二溴、1,2-二氯乙烷、氯仿等卤代烃类;例如苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类;例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等碳酸酯类;例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;例如丙酮、甲基乙基酮等酮类;例如二乙醚、异丙醚、环戊基甲醚、四氢呋喃、二氧六环等醚类;例如乙腈、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷等。这些溶剂可以单独使用,也可以将两种以上适当组合来使用。

[0183] 作为将反应溶剂以混合溶剂来使用的情况下的优选组合,可以举出例如乙腈与环己烷、乙腈与甲苯等组合。

[0184] 反应温度通常为 $0^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $20^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

[0185] 反应时间通常为0.5小时 $\sim$ 24小时、优选为0.5小时 $\sim$ 12小时。

[0186] 并且,使通式[15]所示的磺酸与有机碱所形成的盐预先析出时所使用的不良溶剂可以为任意溶剂,只要是降低该盐的溶解度的溶剂、即使该盐析出的溶剂即可,具体地说,可以举出例如己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、环己烷、甲基环己烷、乙基环己烷等脂肪族烃类或这些的混合物(例如链烷烃、矿物精油等);例如二氯甲烷、甲叉二溴、1,2-二氯乙烷、氯仿等卤代烃类;例如苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类;例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等碳酸酯类;例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类;例如丙酮、甲基乙基酮等酮类;例如二乙醚、异丙醚、环戊基甲醚、四氢呋喃、二氧六环等醚类;例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇等醇类;乙腈等。这些溶剂可以单独使用,也可以两种以上适当组合来使用。

[0187] 反应后的后处理可以基于本领域中通常进行的后处理法来进行。

[0188] 通式[3]所示的叔胺可以使用市售物,也可以使用根据公知的方法适当合成的物质。

[0189] 利用本发明的制造方法,可以经一步工序来合成双季铵盐的磺酸盐,因而不仅可以省略经由卤化物盐的现有方法中所必须的繁杂的盐交换工序及精制工序,而且不具有卤素离子对设备或容器的腐蚀等问题,能够经一步工序来有效制造双季铵盐。

[0190] 并且,特别是在亚甲基双吡啶鎓盐等交联部的亚烷基链为亚甲基(即,通式[1]中的T为亚甲基)的亚甲基双季铵盐的合成中,采用现有方法具有低收率的问题,但根据本发明的方法,能够在工业上高收率地制造这些亚甲基双季铵盐。

[0191] 下面举出实施例和比较例对本发明进行更具体的说明,但本发明并不受这些示例的任何限定。

[0192] 实施例

[0193] 合成例1. 亚甲基双(甲烷磺酸酯)的合成

[0194] 在碳酸二甲酯(10mL)中,在 55°C 对根据美国专利第4649209号公报记载的方法所合成的亚甲基双(氯磺酸酯)($\text{ClSO}_2\text{OCH}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$)(1.5g, 6.1mmol)和甲磺酸吡啶鎓盐(2.1g, 12.0mmol)进行3小时的搅拌反应。反应终止后,滤出所析出的氯磺酸吡啶鎓盐,进行减压浓缩得到淡茶褐色固体。利用活性炭进行吸附处理后,通过重结晶进行精制,从而以收率48%(0.6g, 2.9mmol)得到目标物亚甲基双(甲烷磺酸酯)。 ^1H NMR的测定结果如下所示。

[0195] ^1H NMR(CD_3CN); $\delta=5.80(\text{s}, 2\text{H}), 3.19(\text{s}, 6\text{H})$

[0196] 合成例2. 亚甲基双(三氟甲烷磺酸酯)的合成

[0197] 在正己烷(10mL)中,在加热回流下使二碘甲烷(1.0g,3.7mmol)和三氟甲基磺酸银(2.0g,7.8mmol)进行4小时反应。反应终止后,滤出所析出的碘化银,进行减压浓缩,得到淡褐色油。利用活性炭进行吸附处理后,滤出活性炭,进行减压浓缩,以收率76%(0.9g,2.9mmol)得到目标物亚甲基双(三氟甲烷磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0198] ¹H NMR(CDC1₃); δ =6.06(s,2H)

[0199] 合成例3.亚甲基双(乙烷磺酸酯)

[0200] 在合成例1中,不使用甲磺酸吡啶鎓盐(2.1g,12.0mmol)而使用乙烷磺酸吡啶鎓盐(2.3g,12.0mmol),除此以外与合成例1同样地进行处理,以收率41%(0.6g,2.5mmol)得到亚甲基双(乙烷磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0201] ¹H NMR(CDC1₃); δ =5.82(s,2H),3.31-3.26(q,4H),1.50-1.46(t,6H)

[0202] 合成例4.亚甲基双(辛烷磺酸酯)

[0203] 在合成例1中,不使用甲磺酸吡啶鎓盐(2.1g,12.0mmol)而使用辛烷磺酸吡啶鎓盐(3.6g,12.0mmol),除此以外与合成例1同样地进行处理,以收率35%(0.98g,2.1mmol)得到亚甲基双(辛烷磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0204] ¹H NMR(CDC1₃); δ =5.81(s,2H),3.25-3.21(m,4H),1.93-1.85(m,4H),1.46-1.41(m,4H),1.32-1.28(m,16H),0.90-0.87(t,6H)

[0205] 合成例5.亚甲基双(乙烯基磺酸酯)

[0206] 在合成例1中,不使用甲磺酸吡啶鎓盐(2.1g,12.0mmol)而使用乙烯基磺酸吡啶鎓盐(2.2g,12.0mmol),除此以外与合成例1同样地进行处理,以收率61%(0.8g,3.7mmol)得到亚甲基双(乙烯基磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0207] ¹H NMR(CD₃CN); δ =6.77-6.72(q,2H),6.47-6.43(d,2H),6.29-6.27(d,2H),5.73(s,2H)

[0208] 合成例6.亚甲基双(2-苯甲酰氧基乙烷磺酸酯)

[0209] 在合成例1中,不使用甲磺酸吡啶鎓盐(2.1g,12.0mmol)而使用2-苯甲酰氧基乙烷磺酸吡啶鎓盐(3.7g,12.0mmol),除此以外与合成例1同样地进行处理,以收率44%(1.2g,2.6mmol)得到亚甲基双(2-苯甲酰氧基乙烷磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0210] ¹H NMR(CD₃CN); δ =8.04-8.00(m,4H),7.64-7.61(m,2H),7.53-7.47(m,4H),5.88-5.85(d,2H),4.71-4.67(m,4H),3.82-3.71(m,4H)

[0211] 合成例7.亚甲基双(苄基磺酸酯)

[0212] 在合成例1中,不使用甲磺酸吡啶鎓盐(2.1g,12.0mmol)而使用苄基磺酸吡啶鎓盐(3.0g,12.0mmol),除此以外与合成例1同样地进行处理,以收率31%(0.7g,1.9mmol)得到亚甲基双(苄基磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0213] ¹H NMR(CD₃CN); δ =7.43(s,10H),5.58(s,2H),4.56(s,4H)

[0214] 合成例8.亚甲基双(苯磺酸酯)

[0215] 在合成例1中,不使用甲磺酸吡啶鎓盐(2.1g,12.0mmol)而使用苯磺酸吡啶鎓盐(2.8g,12.0mmol),除此以外与合成例1同样地进行处理,以收率58%(1.2g,3.5mmol)得到亚甲基双(苯磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0216] ¹H NMR(CD₃CN); δ =7.71-7.69(m,6H),5.58(s,2H),4.56(s,4H)

[0217] 合成例9.亚甲基双(4-甲基苯磺酸酯)

[0218] 在合成例1中,不使用甲磺酸吡啶鎓盐(2.1g,12.0mmol)而使用4-甲基苯磺酸吡啶鎓盐(3.0g,12.0mmol),除此以外与合成例1同样地进行处理,以收率53%(1.2g,3.2mmol)得到亚甲基双(4-甲基苯磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0219] ¹H NMR(CDCl₃); δ =7.61–7.58(d,4H),7.26–7.24(d,4H),5.81(s,2H),2.45(s,6H)

[0220] 合成例10.亚甲基双(2-萘磺酸酯)

[0221] 在合成例1中,不使用甲磺酸吡啶鎓盐(2.1g,12.0mmol)而使用2-萘磺酸吡啶鎓盐(3.5g,12.0mmol),除此以外与合成例1同样地进行处理,以收率60%(1.6g,3.7mmol)得到亚甲基双(2-萘磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0222] ¹H NMR(CD₃CN); δ =8.25(s,2H),7.87–7.85(m,4H),7.74–7.62(m,6H),7.49–7.47(d,2H),5.95(s,2H)

[0223] 合成例11.亚甲基双(1-萘磺酸酯)

[0224] 在合成例1中,不使用甲磺酸吡啶鎓盐(2.1g,12.0mmol)而使用1-萘磺酸吡啶鎓盐(3.4g,12.0mmol),除此以外与合成例1同样地进行处理,以收率46%(1.2g,2.8mmol)得到亚甲基双(1-萘磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0225] ¹H NMR(CD₃CN); δ =8.12–8.10(m,4H),8.03–7.95(m,4H),7.64–7.56(m,4H),7.49–7.41(t,2H),5.83(s,2H)

[0226] 合成例12.1,2-双(甲烷磺酰氧基)乙烷

[0227] 将碳酸钾(6.7g,48.5mmol)和二异丙基乙胺(0.3g,2.3mmol)悬浮在二氯甲烷-甲苯(1/1,10mL)中,冰冷下同时滴加乙二醇(1.5g,23.3mmol)和甲基磺酰氯(5.5g,48.0mmol)。在室温反应3小时后,加入冰水使反应停止,对分液的有机层进行浓缩,从而以收率36%(1.8g,8.4mmol)得到目标物1,2-双(甲烷磺酰氧基)乙烷。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0228] ¹H NMR(CD₃CN); δ =4.42(s,4H),3.07(s,6H)

[0229] 合成例13.1,4-双(甲烷磺酰氧基)丁烷

[0230] 在合成例12中,不使用乙二醇(1.5g,23.3mmol)而使用1,4-丁二醇(2.1g,23.3mmol),除此以外与合成例12同样地进行处理,以收率21%(1.2g,4.9mmol)得到1,4-双(甲烷磺酰氧基)丁烷。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0231] ¹H NMR(CD₃CN); δ =4.22(s,4H),3.00(s,6H),1.82(m,4H)

[0232] 合成例14.亚甲基双(2,4,6-三甲基苯磺酸酯)的合成

[0233] 在合成例8中,不使用苯磺酸吡啶鎓盐(2.8g,12.0mmol)而使用三甲苯磺酸吡啶鎓盐(151g,0.540mol),除此以外与合成例8同样地进行处理,以收率11%(24.3g,0.059mol)得到亚甲基双(2,4,6-三甲基苯磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0234] ¹H NMR(DMSO); δ =7.02(s,4H),5.89(s,2H),2.35(s,12H),2.29(s,6H)

[0235] 合成例15.亚甲基双(4-甲氧基苯磺酸酯)的合成

[0236] 在碳酸二甲酯(30mL)中,于55℃对亚甲基双(氯磺酸酯)(ClSO₂OCH₂OSO₂Cl)(4.5g,13mmol)和4-甲氧基苯磺酸吡啶鎓盐(7g,26mmol)进行2小时搅拌反应。反应终止后,滤出所析出的氯磺酸吡啶鎓盐,水洗后进行减压浓缩,得到微红色透明油。通过重结晶进行精制,从而以收率32%(1.65g,4.2mmol)得到目标物亚甲基双(4-甲氧基苯磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0237] ^1H NMR(CDCl_3); $\delta=7.62(\text{d}, 4\text{H}), 6.88(\text{d}, 4\text{H}), 5.81(\text{s}, 2\text{H}), 3.88(\text{s}, 6\text{H})$

[0238] 合成例16. 亚甲基双(4-苯基苯磺酸酯)的合成

[0239] 在合成例8中, 不使用苯磺酸吡啶鎓盐(2.8g, 12.0mmol)而使用4-苯基苯磺酸吡啶鎓盐(3.8g, 12.0mmol), 除此以外与合成例8同样地进行处理, 以收率65%(1.9g, 3.9mmol)得到亚甲基双(4-苯基苯磺酸酯)。 ^1H NMR的测定结果如下所示。

[0240] ^1H NMR(DMSO); $\delta=7.85-7.80(\text{m}, 8\text{H}), 7.68-7.65(\text{m}, 4\text{H}), 7.52-7.47(\text{m}, 6\text{H}), 6.08(\text{s}, 2\text{H})$

[0241] 合成例17. 亚甲基双(正丁烷磺酸酯)的合成

[0242] 在合成例1中, 不使用甲磺酸吡啶鎓盐(2.1g, 12.0mmol)而使用正丁烷磺酸吡啶鎓盐(2.6g, 12.0mmol), 除此以外与合成例1进行同样的处理, 从而以收率55%(1.0g, 3.3mmol)得到亚甲基双(正丁烷磺酸酯)。 ^1H NMR的测定结果如下所示。

[0243] ^1H NMR(DMSO); $\delta=5.86(\text{s}, 2\text{H}), 3.44-3.49(\text{m}, 4\text{H}), 1.68-1.73(\text{m}, 4\text{H}), 1.37-1.44(\text{m}, 4\text{H}), 0.87-0.92(\text{t}, 6\text{H})$,

[0244] 合成例18. 亚甲基双(烯丙基磺酸酯)的合成

[0245] 在合成例1中, 不使用甲磺酸吡啶鎓盐(2.1g, 12.0mmol)而使用烯丙基磺酸吡啶鎓盐(2.4g, 12.0mmol), 除此以外与合成例1进行同样的处理, 从而以收率43%(0.7g, 2.6mmol)得到亚甲基双(烯丙基磺酸酯)。 ^1H NMR的测定结果如下所示。

[0246] ^1H NMR(CD_3CN); $\delta=5.93-5.82(\text{m}, 2\text{H}), 5.76(\text{s}, 2\text{H}), 5.55-5.49(\text{m}, 4\text{H}), 4.06-4.04(\text{d}, 4\text{H})$

[0247] 合成例19. 亚甲基双(2-甲基烯丙基磺酸酯)的合成

[0248] 在合成例1中, 不使用甲磺酸吡啶鎓盐(2.1g, 12.0mmol)而使用2-甲基烯丙基磺酸吡啶鎓盐(2.6g, 12.0mmol), 除此以外与合成例1进行同样的处理, 从而以收率35%(0.6g, 2.1mmol)得到亚甲基双(2-甲基烯丙基磺酸酯)。 ^1H NMR的测定结果如下所示。

[0249] ^1H NMR(CD_3CN); $\delta=5.78(\text{s}, 2\text{H}), 5.26-5.20(\text{d}, 4\text{H}), 4.04(\text{s}, 4\text{H}), 1.93(\text{s}, 6\text{H})$

[0250] 合成例20. 亚甲基双(肉桂基磺酸酯)的合成

[0251] 在合成例1中, 不使用甲磺酸吡啶鎓盐(2.1g, 12.0mmol)而使用肉桂基磺酸吡啶鎓盐(3.3g, 12.0mmol), 除此以外与合成例1进行同样的处理, 从而以收率40%(1.0g, 2.4mmol)得到亚甲基双(肉桂基磺酸酯)。 ^1H NMR的测定结果如下所示。

[0252] ^1H NMR($\text{DMSO}-d_6$); $\delta=7.48(\text{d}, 4\text{H}), 7.38-7.30(\text{m}, 6\text{H}), 6.83(\text{d}, 2\text{H}), 6.29-6.22(\text{m}, 2\text{H}), 5.95(\text{s}, 2\text{H}), 4.47(\text{d}, 4\text{H})$

[0253] 合成例21. 亚甲基双(2-噻吩基磺酸酯)的合成

[0254] 在合成例2中, 不使用三氟甲基磺酸银(2.0g, 7.8mmol)而使用2-噻吩基磺酸银(2.1g, 7.8mmol), 除此以外与合成例2同样地进行处理, 以收率52%(0.7g, 2.0mmol)得到亚甲基双(2-噻吩基磺酸酯)。 ^1H NMR的测定结果如下所示。

[0255] ^1H NMR(DMSO); $\delta=8.19-8.21(\text{m}, 2\text{H}), 7.81-7.83(\text{m}, 2\text{H}), 7.27-7.30(\text{m}, 2\text{H}), 6.00(\text{s}, 2\text{H})$

[0256] 实施例1. 亚甲基双(4-氯苯磺酸酯)

[0257] 在合成例1中, 不使用甲磺酸吡啶鎓盐(2.1g, 12.0mmol)而使用4-氯苯磺酸吡啶鎓盐(3.3g, 12.0mmol), 除此以外与合成例1同样地进行处理, 以收率57%(1.3g, 3.3mmol)得

到亚甲基双(4-氯苯磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0258] ¹H NMR(CD₃CN); δ=7.68–7.60(d, 4H), 7.53–7.48(d, 4H), 5.88(s, 2H)

[0259] 实施例2. 亚甲基双(2,5-二氯苯磺酸酯)

[0260] 在合成例1中, 不使用甲磺酸吡啶鎓盐(2.1g, 12.0mmol)而使用2,5-二氯苯磺酸吡啶鎓盐(3.0g, 12.0mmol), 除此以外与合成例1同样地进行处理, 以收率58%(1.6g, 3.5mmol)得到亚甲基双(2,5-二氯苯磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0261] ¹H NMR(CDCl₃); δ=7.97–7.96(d, 2H), 7.56–7.53(dd, 2H), 7.48–7.46(d, 2H), 6.00(s, 2H)

[0262] 实施例3. 亚甲基双(4-氟苯磺酸酯)

[0263] 在合成例2中, 不使用三氟甲基磺酸银(2.0g, 7.8mmol)而使用4-氟苯磺酸银(2.2g, 7.8mmol), 除此以外与合成例2同样地进行处理, 以收率34%(0.5g, 1.3mmol)得到亚甲基双(4-氟苯磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0264] ¹H NMR(CD₃CN); δ=7.79–7.76(d, 4H), 7.29–7.24(d, 4H), 5.85(s, 2H)

[0265] 实施例4. 亚甲基双(2,4-二氟苯磺酸酯)

[0266] 在合成例2中, 不使用三氟甲基磺酸银(2.0g, 7.8mmol)而使用2,4-二氟苯磺酸银(2.3g, 7.8mmol), 除此以外与合成例2同样地进行处理, 以收率78%(1.2g, 3.0mmol)得到亚甲基双(2,4-二氟苯磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0267] ¹H NMR(CDCl₃); δ=7.89–7.84(m, 2H), 7.05–6.95(m, 4H), 5.96(s, 2H)

[0268] 实施例5. 亚甲基双(五氟苯磺酸酯)

[0269] 在合成例2中, 不使用三氟甲基磺酸银(2.0g, 7.8mmol)而使用五氟苯磺酸银(2.7g, 7.8mmol), 除此以外与合成例2同样地进行处理, 以收率85%(1.7g, 3.3mmol)得到亚甲基双(五氟苯磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0270] ¹H NMR(CDCl₃); δ=6.08(s, 2H)

[0271] 实施例6. 亚甲基双(3-氯-4-氟苯磺酸酯)

[0272] 在合成例2中, 不使用三氟甲基磺酸银(2.0g, 7.8mmol)而使用3-氯-4-氟苯磺酸银(2.4g, 7.8mmol), 除此以外与合成例2同样地进行处理, 以收率64%(1.1g, 2.5mmol)得到亚甲基双(3-氯-4-氟苯磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0273] ¹H NMR(CDCl₃); δ=5.90(s, 2H), 7.28(dd, 2H), 7.68~7.72(m, 2H), 7.81(dd, 2H)

[0274] 实施例7. 亚甲基双(4-三氟甲基苯磺酸酯)

[0275] 在合成例2中, 不使用三氟甲基磺酸银(2.0g, 7.8mmol)而使用4-三氟甲基苯磺酸银(2.6g, 7.8mmol), 除此以外与合成例2同样地进行处理, 以收率55%(1.0g, 2.1mmol)得到亚甲基双(4-三氟甲基苯磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0276] ¹H NMR(CD₃CN); δ=7.91–7.89(d, 4H), 7.83–7.81(d, 4H), 5.94(s, 2H)

[0277] 实施例8. 亚甲基双(3-三氟甲基苯磺酸酯)

[0278] 在合成例2中, 不使用三氟甲基磺酸银(2.0g, 7.8mmol)而使用3-(三氟甲基)苯磺酸银(2.6g, 7.8mmol), 除此以外与合成例2同样地进行处理, 以收率45%(0.81g, 1.8mmol)得到亚甲基双(3-(三氟甲基)苯磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0279] ¹H NMR(CDCl₃); δ=5.94(s, 2H), 7.65(t, 2H), 7.90(d, 2H), 7.96(d, 2H), 8.02(s, 2H)

[0280] 实施例9. 亚甲基双(2-三氟甲基苯磺酸酯)

[0281] 在合成例2中, 不使用三氟甲基磺酸银(2.0g, 7.8mmol)而使用2-(三氟甲基)苯磺酸银(2.6g, 7.8mmol), 除此以外与合成例2同样地进行处理, 以收率39%(0.71g, 1.5mmol)得到亚甲基双(2-(三氟甲基)苯磺酸酯)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0282] ¹H NMR(CDC1₃); δ=5.94(s, 2H), 7.71~7.85(m, 6H), 8.15(d, 2H)

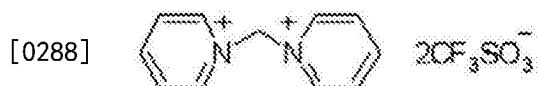
[0283] 实施例10. 亚甲基双(吡啶鎓甲烷磺酸盐)



[0285] 将合成例1中得到的亚甲基双(甲烷磺酸酯)(1.0g, 4.9mmol)与吡啶(0.78g, 9.8mmol)混合, 在80℃进行2小时搅拌。反应后, 利用甲醇溶解后加入丙酮进行析晶, 以收率82%(1.5g, 4.0mmol)得到目标物亚甲基双(吡啶鎓甲烷磺酸盐)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0286] ¹H NMR(CD₃OD); δ=9.44-9.43(d, 4H), 8.86-8.81(t, 2H), 8.34-8.30(m, 4H), 7.39(s, 2H)

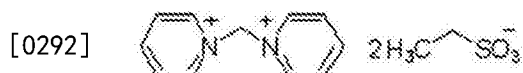
[0287] 实施例11. 亚甲基双(吡啶鎓三氟甲烷磺酸盐)



[0289] 在实施例10中, 不使用亚甲基双(甲烷磺酸酯)(1.0g, 4.9mmol)而使用合成例2中得到的亚甲基双(三氟甲烷磺酸酯)(1.5g, 4.9mmol), 除此以外与实施例10同样地进行处理, 以收率79%(1.8g, 3.9mmol)得到亚甲基双(吡啶鎓三氟甲烷磺酸盐)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0290] ¹H NMR(acetone-d₆); δ=9.78-9.76(d, 4H), 9.01-8.97(t, 2H), 8.50-8.46(m, 4H), 7.79(s, 2H)

[0291] 实施例12. 亚甲基双(吡啶鎓乙烷磺酸盐)



[0293] 在实施例10中, 不使用亚甲基双(甲烷磺酸酯)(1.0g, 4.9mmol)而使用合成例3中得到的亚甲基双(乙烷磺酸酯)(1.1g, 4.9mmol), 除此以外与实施例10同样地进行处理, 以收率73%(1.4g, 3.6mmol)得到亚甲基双(吡啶鎓乙烷磺酸盐)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0294] ¹H NMR(CD₃OD); δ=9.44-9.42(d, 4H), 8.86-8.82(t, 2H), 8.34-8.31(m, 4H), 7.39(s, 2H)

[0295] 实施例13. 亚甲基双(吡啶鎓苄基磺酸盐)



[0297] 在实施例10中, 不使用亚甲基双(甲烷磺酸酯)(1.0g, 4.9mmol)而使用合成例7中得到的亚甲基双(苄基磺酸酯)(1.4g, 4.9mmol), 除此以外与实施例10同样地进行处理, 以收率68%(1.5g, 3.3mmol)得到亚甲基双(吡啶鎓苄基磺酸盐)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0298] ^1H NMR(CD_3OD); $\delta=9.29-9.28(\text{d}, 4\text{H}), 8.78-8.74(\text{t}, 2\text{H}), 8.21-8.18(\text{t}, 4\text{H}), 7.41-7.40(\text{d}, 4\text{H}), 7.30-7.22(\text{m}, 8\text{H}), 4.05(\text{s}, 4\text{H})$

[0299] 实施例14. 亚甲基双(吡啶鎓4-甲基苯磺酸盐)



[0301] 在实施例10中,不使用亚甲基双(甲烷磺酸酯)(1.0g, 4.9mmol)而使用合成例9中得到的亚甲基双(4-甲基苯磺酸酯)(1.8g, 4.9mmol),除此以外与实施例10同样地进行处理,以收率67%(1.7g, 3.3mmol)得到亚甲基双(吡啶鎓4-甲基苯磺酸盐)。 ^1H NMR的测定结果如下所示。

[0302] ^1H NMR(CD_3OD); $\delta=9.41-9.40(\text{d}, 4\text{H}), 8.81-8.79(\text{t}, 2\text{H}), 8.28-8.26(\text{t}, 4\text{H}), 7.68-7.66(\text{d}, 4\text{H}), 7.38(\text{s}, 2\text{H}), 7.24-7.22(\text{d}, 4\text{H}), 2.36(\text{s}, 6\text{H})$

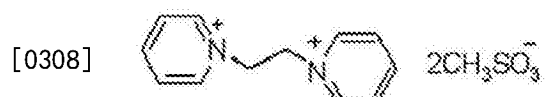
[0303] 实施例15. 亚甲基双(吡啶鎓2-萘磺酸盐)



[0305] 在实施例10中,不使用亚甲基双(甲烷磺酸酯)(1.0g, 4.9mmol)而使用合成例10中得到的亚甲基双(2-萘磺酸酯)(2.1g, 4.9mmol),除此以外与实施例10同样地进行处理,以收率72%(2.0g, 3.4mmol)得到亚甲基双(吡啶鎓2-萘磺酸盐)。 ^1H NMR的测定结果如下所示。

[0306] ^1H NMR(acetone-d_6); $\delta=9.79-9.78(\text{d}, 4\text{H}), 8.89-8.86(\text{t}, 2\text{H}), 8.40-8.36(\text{t}, 4\text{H}), 8.33(\text{s}, 2\text{H}), 7.98-7.91(\text{m}, 8\text{H}), 7.79(\text{s}, 2\text{H}), 7.57-7.55(\text{m}, 4\text{H})$

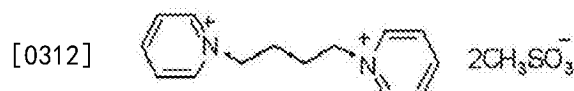
[0307] 实施例16. 乙撑双(吡啶鎓甲烷磺酸盐)



[0309] 在实施例10中,不使用亚甲基双(甲烷磺酸酯)(1.0g, 4.9mmol)而使用合成例12中得到的1,2-双(甲烷磺酰氧基)乙烷(1.1g, 4.9mmol),除此以外与实施例10同样地进行处理,以收率69%(1.3g, 3.4mmol)得到乙撑双(吡啶鎓甲烷磺酸盐)。 ^1H NMR的测定结果如下所示。

[0310] ^1H NMR(CD_3OD); $\delta=9.02-9.01(\text{d}, 4\text{H}), 8.67-8.65(\text{t}, 2\text{H}), 8.18-8.17(\text{t}, 4\text{H}), 5.01(\text{s}, 4\text{H}), 2.69(\text{s}, 6\text{H})$

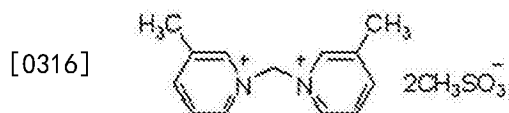
[0311] 实施例17. 四亚甲基双(吡啶鎓甲烷磺酸盐)



[0313] 在实施例10中,不使用亚甲基双(甲烷磺酸酯)(1.0g, 4.9mmol)而使用合成例13中得到的1,4-双(甲烷磺酰氧基)丁烷(1.2g, 4.9mmol),除此以外与实施例10同样地进行处理,以收率68%(1.3g, 3.3mmol)得到四亚甲基双(吡啶鎓甲烷磺酸盐)。 ^1H NMR的测定结果如下所示。

[0314] ^1H NMR(CD_3OD); $\delta=9.02-9.01(\text{d}, 4\text{H}), 8.60-8.59(\text{t}, 2\text{H}), 8.13-8.12(\text{t}, 4\text{H}), 4.72(\text{s}, 4\text{H}), 2.70(\text{s}, 6\text{H}), 2.14(\text{s}, 4\text{H})$

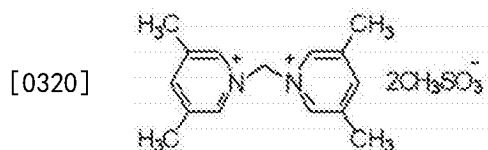
[0315] 实施例18. 亚甲基双(3-甲基吡啶鎓甲烷磺酸盐)



[0317] 在实施例10中, 不使用吡啶(0.78g, 9.8mmol)而使用3-甲基吡啶(0.91g, 9.8mmol), 除此以外与实施例10同样地进行处理, 以收率77%(1.5g, 3.8mmol)得到亚甲基双(3-甲基吡啶鎓甲烷磺酸盐)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0318] ¹H NMR(CD₃OD); δ=9.27(s, 2H), 9.23-9.22(m, 2H), 8.67-8.85(m, 2H), 8.20-8.17(m, 2H), 2.69(s, 6H), 2.64(s, 6H)

[0319] 实施例19. 亚甲基双(3,5-二甲基吡啶鎓甲烷磺酸盐)



[0321] 在实施例10中, 不使用吡啶(0.78g, 9.8mmol)而使用3,5-二甲基吡啶(1.05g, 9.8mmol), 除此以外与实施例10同样地进行处理, 以收率85%(1.7g, 4.2mmol)得到亚甲基双(3,5-二甲基吡啶鎓甲烷磺酸盐)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0322] ¹H NMR(CD₃OD); δ=9.09(s, 4H), 8.49(s, 2H), 7.15(s, 2H), 2.67(s, 6H)

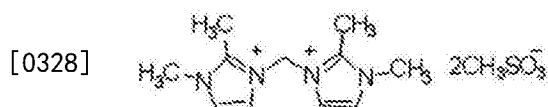
[0323] 实施例20. 亚甲基双(1-甲基咪唑鎓甲烷磺酸盐)



[0325] 在实施例10中, 不使用吡啶(0.78g, 9.8mmol)而使用1-甲基咪唑(0.81g, 9.8mmol), 除此以外与实施例10同样地进行处理, 以收率84%(1.5g, 4.1mmol)得到亚甲基双(1-甲基咪唑鎓甲烷磺酸盐)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0326] ¹H NMR(CD₃OD); δ=9.35(s, 2H), 7.92(s, 2H), 7.70(s, 2H), 6.70(s, 2H), 3.98(s, 6H), 2.70(s, 6H)

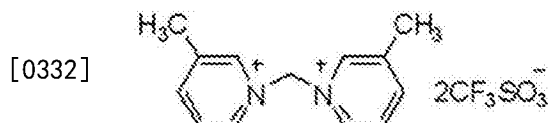
[0327] 实施例21. 亚甲基双(1,2-二甲基咪唑鎓甲烷磺酸盐)



[0329] 在实施例10中, 不使用吡啶(0.78g, 9.8mmol)而使用1,2-二甲基咪唑(0.94g, 9.8mmol), 除此以外与实施例10同样地进行处理, 以收率88%(1.7g, 4.3mmol)得到亚甲基双(1,2-二甲基咪唑鎓甲烷磺酸盐)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0330] ¹H NMR(CD₃OD); δ=7.73(s, 2H), 7.62(s, 2H), 6.61(s, 2H), 3.87(s, 6H), 2.79(s, 6H), 2.66(s, 6H)

[0331] 实施例22. 亚甲基双(3-甲基吡啶鎓三氟甲烷磺酸盐)

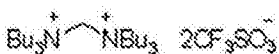


[0333] 在实施例18中, 不使用亚甲基双(甲烷磺酸酯)(1.0g, 4.9mmol)而使用亚甲基双

(三氟甲烷磺酸酯)(1.5g, 4.9mmol), 除此以外与实施例18同样地进行处理, 以收率68% (1.7g, 3.3mmol) 得到亚甲基双(3-甲基吡啶鎓三氟甲烷磺酸盐)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0334] ¹H NMR(CD₃OD); δ=9.21–9.16(d, 4H), 8.65(s, 2H), 8.17(s, 2H), 7.22(s, 2H), 2.63(s, 6H)

[0335] 实施例23. 亚甲基双(三丁基铵三氟甲烷磺酸盐)

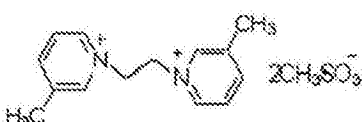
[0336] 

[0337] ※Bu=正丁基

[0338] 在实施例10中, 不使用亚甲基双(甲烷磺酸酯)(1.0g, 4.9mmol)而使用亚甲基双(三氟甲烷磺酸酯)(1.5g, 4.9mmol)、不使用吡啶(0.78g, 9.8mmol)而使用三丁胺(1.82g, 9.8mmol), 除此以外与实施例10同样地进行处理, 以收率77% (2.6g, 3.8mmol) 得到亚甲基双(三丁基铵三氟甲烷磺酸盐)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0339] ¹H NMR(CD₃OD); δ=5.84(s, 2H), 3.46–3.42(m, 8H), 3.14–3.10(m, 4H), 1.74–1.65(m, 12H), 1.45–1.40(m, 12H), 1.05–0.99(m, 18H)

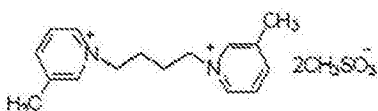
[0340] 实施例24. 乙撑双(3-甲基吡啶鎓甲烷磺酸盐)

[0341] 

[0342] 在实施例16中, 不使用吡啶(0.78g, 9.8mmol)而使用3-甲基吡啶(0.91g, 9.8mmol), 除此以外与实施例16同样地进行处理, 以收率76% (1.5g, 3.7mmol) 得到乙撑双(3-甲基吡啶鎓甲烷磺酸盐)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0343] ¹H NMR(CD₃OD); δ=8.95–8.92(d, 2H), 8.79–8.75(d, 2H), 8.54–8.52(d, 2H), 8.06–8.02(t, 2H), 5.24(s, 4H), 2.70(s, 6H), 2.60(s, 6H)

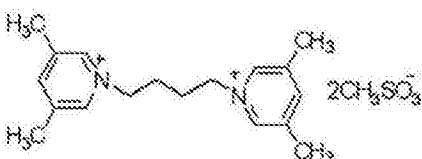
[0344] 实施例25. 四亚甲基双(3-甲基吡啶鎓甲烷磺酸盐)

[0345] 

[0346] 在实施例17中, 不使用吡啶(0.78g, 9.8mmol)而使用3-甲基吡啶(0.91g, 9.8mmol), 除此以外与实施例17同样地进行处理, 以收率69% (1.5g, 3.4mmol) 得到四亚甲基双(3-甲基吡啶鎓甲烷磺酸盐)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0347] ¹H NMR(CD₃OD); δ=8.89(s, 2H), 8.83–8.81(d, 2H), 8.44–8.42(d, 2H), 8.01–7.98(t, 2H), 4.66(s, 4H), 2.70(s, 6H), 2.58(s, 6H), 2.12(s, 4H)

[0348] 实施例26. 四亚甲基双(3,5-二甲基吡啶鎓甲烷磺酸盐)

[0349] 

[0350] 在实施例17中, 不使用吡啶(0.78g, 9.8mmol)而使用3,5-二甲基吡啶(1.05g, 9.8mmol), 除此以外与实施例17同样地进行处理, 以收率67% (1.5g, 3.3mmol) 得到四亚甲

基双(3,5-二甲基吡啶鎓甲烷磺酸盐)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0351] ¹H NMR(CD₃OD); δ=8.69(s, 4H), 8.26(s, 2H), 4.60(m, 4H), 2.69(s, 6H), 2.53(s, 12H), 2.10-2.09(m, 4H)

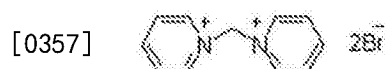
[0352] 实施例27. 四亚甲基双(1-甲基咪唑鎓甲烷磺酸盐)



[0354] 在实施例17中, 不使用吡啶(0.78g, 9.8mmol)而使用1-甲基咪唑(0.80g, 9.8mmol), 除此以外与实施例17同样地进行处理, 以收率80%(1.6g, 3.9mmol)得到四亚甲基双(1-甲基咪唑鎓甲烷磺酸盐)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0355] ¹H NMR(CD₃OD); δ=8.93(s, 2H), 7.61(s, 2H), 7.53(s, 2H), 4.25(s, 4H), 3.89(s, 6H), 2.65(s, 6H), 1.91-1.89(t, 4H)

[0356] 比较例1. 基于现有方法的亚甲基双(吡啶鎓溴)的合成



[0358] 将二溴甲烷(0.85g, 4.9mmol)与吡啶(0.78g, 9.8mmol)混合, 在80℃进行4小时的搅拌。反应后, 利用甲醇溶解后加入丙酮进行析晶, 以收率29%(0.5g, 1.4mmol)得到目标物亚甲基双(吡啶鎓溴)。¹H NMR的测定结果如下所示。

[0359] ¹H NMR(D₂O); δ=9.23-9.21(d, 4H), 8.74-8.70(t, 2H), 8.21-8.17(t, 4H), 7.33(s, 2H)

[0360] 由实施例1~实施例27与比较例1的结果可知, 在现有方法中, 即使反应时间长, 也仅以低收率得到了目标物双季铵盐(比较例1); 与此相对, 在本申请的方法中, 尽管反应时间短, 也能够以高收率得到目标物双季铵盐。

[0361] 实验例1. 使用实施例1的化合物进行的循环伏安法(cyclic voltammetry)测定

[0362] (1) 电解液1的制备

[0363] 在碳酸亚乙酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)的等体积混合溶剂(EC/DEC=1/1)中溶解锂盐LiPF₆, 使其为1摩尔/升(基准电解液)。向所得到的基准电解液中分别添加实施例1的化合物, 使其相对于电解液总量为1重量%(电解液1)。

[0364] (2) 循环伏安法(CV)测定

[0365] 在3极式杯型电池中加入电解液1, 在该3极式杯型电池中, 作为工作电极使用BAS社制造的GCE玻璃碳(glassy carbon, 0.07cm²), 作为参比电极使用Li金属(0.5cm²), 以Li金属(3.75cm²)为反电极。利用北斗电工社制造的HZ-3000进行测定。施加自然电位的3V至0V, 以扫描速度5mv/s进行2次扫描, 制作循环伏安图。

[0366] 基于该循环伏安图, 求出在电解液中观测到添加剂的还原分解所致的电流时的电位。其结果列于表1。

[0367] 实验例2~9.

[0368] 作为电解液的添加剂不使用实施例1的化合物而使用实施例2~9的化合物, 除此以外与实验例1进行同样的操作, 由此来制备各电解液2~9。使用其进行CV测定, 从而求出观测到添加剂的还原分解所致的电流时的电位。将其结果汇总列于表1。

[0369] 并且, 实验例7(使用实施例7的化合物的情况下)的循环伏安图见图1。

[0370] 比较例2~6.

[0371] 作为电解液的添加剂不使用实施例1的化合物而使用合成例1~3、9和12的化合物,除此以外与实验例1进行同样的操作,由此来制备电解液。使用其进行CV测定,由此求出观测到添加剂的还原分解所致的电流时的电位。将其结果汇总列于表1。

[0372] [表1]

	添加剂	还原分解电位
实验例 1	[实施例 1] 亚甲基双(4-氯苯磺酸酯)	1.6V
实验例 2	[实施例 2] 亚甲基双(2,5-二氯苯磺酸酯)	1.8 V
实验例 3	[实施例 3] 亚甲基双(4-氟苯磺酸酯)	1.8 V
实验例 4	[实施例 4] 亚甲基双(2,4-二氟苯磺酸酯)	1.8 V
实验例 5	[实施例 5] 亚甲基双(五氟苯磺酸酯)	2.0 V
实验例 6	[实施例 6] 亚甲基双(2-氯-3-氟苯磺酸酯)	1.8 V
实验例 7	[实施例 7] 亚甲基双(4-三氟甲基苯磺酸酯)	1.8 V
实验例 8	[实施例 8] 亚甲基双(3-(三氟甲基)苯磺酸酯)	1.8 V
实验例 9	[实施例 9] 亚甲基双(2-(三氟甲基)苯磺酸酯)	1.8 V
比较例 2	[合成例 1] 亚甲基双(甲烷磺酸酯)	0V 以下
比较例 3	[合成例 2] 亚甲基双(三氟甲烷磺酸酯)	1.4 V
比较例 4	[合成例 3] 亚甲基双(苯磺酸酯)	1.4 V
比较例 5	[合成例 9] 亚甲基双(4-甲基苯磺酸酯)	1.4 V
比较例 6	[合成例 12] 1,2-双(甲烷磺酰氧基)乙烷	0.4 V

[0374] 由表1的实施例1~9的结果可知,在含有新颖物质——通式[1']所示的二磺酸酯作为添加剂的电解液中,均在比1.6V更高的电位观测到了添加剂的还原分解所致的电流。

[0375] 需要说明的是,由于还原侧的测定是从高电位向低电位扫描进行测定的,因而数值越大意味着以越少的电荷消耗量进行还原分解。

[0376] 即,可判定,与比较化合物(合成例1~3、9和12的化合物)相比,通式[1']所示的二磺酸酯以更少的电荷消耗量进行还原分解。

[0377] 另外,由图1的结果可知,在第2次的扫描中,第1次扫描中所观测到的添加剂的还原峰(1.8V)以及电解液的还原峰(0.4V以下)均未观测到,因而可判定,通过添加剂(实施例

7的化合物)的还原分解生成了钝化覆膜,电解液的还原被抑制。

[0378] 即,在使用本发明的二磺酸酯作为添加剂的电解液中,与含有结构与其类似的比较化合物作为添加剂的电解液相比,以较少的电荷消耗量即可使添加剂还原分解,在负极上生成钝化覆膜。

[0379] 由此,在将含有本发明的二磺酸酯作为添加剂的电解液用于锂二次电池的情况下,由于以较少的电荷消耗量就可生成稳定的钝化被膜,因而可以提供循环特性优异、且不可逆容量小、充放电容量大的电池。

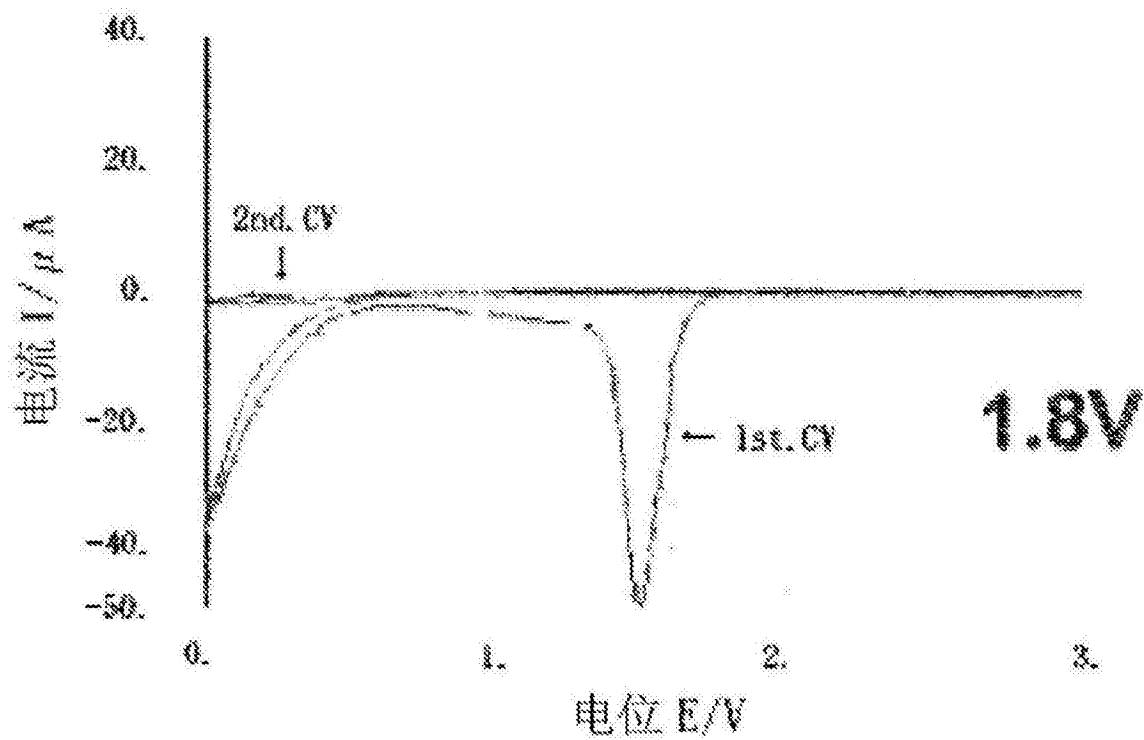


图1