

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4638006号
(P4638006)

(45) 発行日 平成23年2月23日 (2011.2.23)

(24) 登録日 平成22年12月3日 (2010.12.3)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 211/15 (2006.01)

C O 7 C 211/15

C O 7 B 43/04 (2006.01)

C O 7 B 43/04

C O 7 C 211/63 (2006.01)

C O 7 C 211/63

C O 7 F 9/54 (2006.01)

C O 7 F 9/54

H O 1 M 6/16 (2006.01)

H O 1 M 6/16

A

請求項の数 9 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-265452 (P2000-265452)
 (22) 出願日 平成12年9月1日 (2000.9.1)
 (65) 公開番号 特開2001-122834 (P2001-122834A)
 (43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)
 審査請求日 平成19年8月31日 (2007.8.31)
 (31) 優先権主張番号 19941566.8
 (32) 優先日 平成11年9月1日 (1999.9.1)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 591032596
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ
 ト ベシュレンクテル ハフツング
 Merck Patent Gesell
 schaft mit beschrae
 nkter Haftung
 ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ
 ルムシュタット フランクフルター シュ
 トラーセ 250
 Frankfurter Str. 25
 O, D-64293 Darmstadt
 , Federal Republic o
 f Germany
 (74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定な (C F 3) 2 N-塩及びそれらを製造するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式

【化 1】



式中、

K t は、N または P、

R¹ は、同一または異なっており、それぞれ C_nH_{2n+1} アルキルまたはフェニル、R² および R³ は、同一または異なっており、それぞれ H、C_nH_{2n+1} アルキルま
たはフェニル、

K t に結合する基は、同一または異なってもよく、

式中、

k は、0 または 1 ~ 6、

y は、4、

n は、1 ~ 18 である、

(C₂H₅)₄N⁺[N(CF₃)₂]⁻ が除外される、
の前記化合物。

10

20

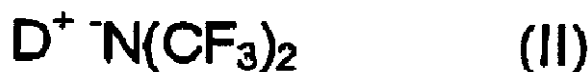
【請求項 2】

$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$ 、
 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$ 、
 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}^+[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$ 、または、
 $\text{Ph}_3(\text{PhCH}_2)\text{P}^+[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$ 、ただし、Ph = フェニル、
 からなるグループから選択される、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

a) アルカリ金属塩であって、一般式

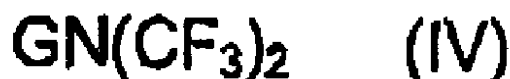
【化 2】



10

式中、 D^+ は、アルカリ金属からなるグループから選択される、
 の前記アルカリ金属塩、
 または、b) 化合物であって、一般式

【化 3】



20

式中、G は、フッ素化スルホンアミドおよびフッ素化アシルアミドからなるグループから
 選択される、
 の前記化合物を、
 一般式、

【化 4】



式中、

30

Kt 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、k および y は、請求項 1 において定義されるとおりであり、
 $\cdot \text{E}$ は、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^-
 または PF_6^- である前記塩と、極性有機溶媒中で反応させることを特徴とする、請求項
 1 または 2 に記載の化合物を製造するための方法。

【請求項 4】

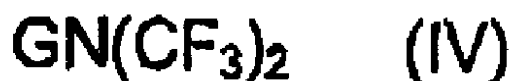
ルビジウム塩を、式 (I I) の化合物として用いることを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

一般式、

【外 1】

40



式中、G は、フッ素化スルホンアミドである化合物が、
 一般式 (I I I) 、式中、 $\cdot \text{E} = \text{F}^-$ の化合物と、極性有機溶媒中で反応させることを特
 徴とする、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

反応が、 -40 と 80 の間の温度で行なわれることを特徴とする、請求項 3 ~ 5 に
 記載の方法。

50

【請求項 7】

反応が、室温で行われることを特徴とする、請求項 3 ～ 6 に記載の方法。

【請求項 8】

反応が、アセトニトリル、ジエトキシエタンおよびジメチルホルムアミドからなるグループから選択される極性有機溶媒中で行なわれることを特徴とする、請求項 1 に記載の化合物を製造するための、請求項 3 ～ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

有機化合物へ $\text{N}(\text{CF}_3)_2$ 基を導入する試薬としての、請求項 1 または 2 の化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、安定な $(\text{CF}_3)_2\text{N}^-$ 塩、それらを製造するための方法および有機化合物の前駆体としてのそれらの使用に関する。

【0002】

リチウムイオン電池は、モバイル機材への適用に最も有望なシステム 1 つである。適用の分野は、高質電子機器（例えば、移動電話、カムコーダー）から電氣的に駆動される車両の電池にまで及んでいる。

【0003】

【従来の技術】

20

これらの電池は、陰極、陽極、隔離板、および非水電解質からなる。使用される陰極は典型的には、 $\text{Li}(\text{MnMe}_z)_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CoMe}_z)_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CoNi}_x\text{Me}_z)_2\text{O}_2$ または他のリチウムインターカレーション化合物またはリチウム挿入化合物である。陽極は、リチウム金属、炭素材料、グラファイト、グラファイ性炭素材料、または他のリチウムインターカレーション化合物またはリチウム挿入化合物、または合金化合物からなり得る。使用される電解質は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ または $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ およびそれらの混合物等のリチウム塩を非プロトン性溶媒中に含む溶液である。

【0004】

本発明者らが電池での使用のために新規塩を探索する中で、ビス（トリフルオロメチル）アミンが適当であると確認されたが、ビス（トリフルオロメチル）アミン類のクラスから文献で記載された最初の塩の 1 つが、セシウムビス（トリフルオロメチル）アミドである。この塩は、パーフルオロ（2 - アザプロパン）をフッ化セシウムと乾燥アセトニトリルの懸濁液に導入することによって製造できる。Minkwitz (Inorg. Chem. 28 (1989), 1627-1630) は、 $\text{Cs}^+ \text{N}(\text{CF}_3)_2^-$ を単離しているが、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+ (\text{CF}_3)_2\text{N}^-$ も $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+ (\text{CF}_3)_2\text{N}^-$ も単離していない。

30

欧州出願 99101982 は無機カチオンを伴う $(\text{CF}_3)_2\text{N}^-$ アニオンを製造する新法を記載している。塩は溶液中でのみ安定であり、従って直接使用されなければならない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

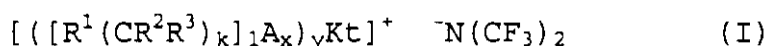
本発明の課題は従って、安定な $(\text{CF}_3)_2\text{N}^-$ 塩及びそれらを製造するための方法を提供することである。

40

【0006】

前記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねたところ、安定な $(\text{CF}_3)_2\text{N}^-$ 塩を見出すことに成功し、更に研究の結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、一般式

【化 5】



式中、

Kt は、N、P、As、Sb、S または Se、

A は、N、P、P(O)、O、S、S(O)、SO₂、As、As(O)、Sb または Sb(O)、

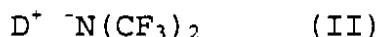
50

R^1 、 R^2 および R^3 は、
 同一または異なっていて、
 各々H、ハロゲン、置換および/または非置換のアルキル C_nH_{2n+1} 、1 - 18 炭素原子およ
 び1または2以上の二重結合を有する置換および/または非置換のアルケニル、1 - 18
 炭素原子および1または2以上の三重結合を有する置換および/または非置換のアルキニ
 ル、置換および/または非置換のシクロアルキル C_mH_{2m-1} 、モノ置換またはポリ置換およ
 び/または非置換のフェニル、置換および/または非置換のヘテロアリール、
 A は、種々の位置で R^1 、 R^2 および/または R^3 に含めることができ、
 Kt は、環状または複素環状のリングに含めることができ、
 Kt に結合する基は、同一または異なっていてよく、
 式中、
 n は、1-18
 m は、3-7
 k は、0または1-6
 l は、 $x=1$ の場合1または2、 $x=0$ の場合1であり、
 x は、0または1であり、
 y は、1-4である、
 で表される化合物に関する。

【0007】

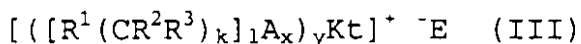
また本発明は、一般式

【化6】



式中、 D^+ はアルカリ金属からなるグループから選択される、
 で表される化合物のアルカリ金属塩を、一般式

【化7】



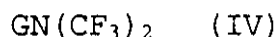
式中、

Kt 、 A 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 k 、 l 、 x および y は、請求項1に定義されたものであり、そして
 ^-E は、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- または PF_6^- である、
 で表される化合物の塩と極性有機溶媒中で反応させることを特徴とする、前記の化合物を
 製造する方法に関する。

【0008】

さらに本発明は、一般式

【化8】



式中、 G はフッ素化スルホンアミドおよびフッ素化アシルアミドからなるグループから選
 択される、

で表される化合物を、 ^-E が F^- である一般式(III)の化合物と極性有機溶媒中で反応
 させることを特徴とする、前記の化合物を製造するための方法に関する。

【0009】

また本発明は、反応が、-40 と80 の間の温度で行なわれることを特徴とする、前
 記の化合物を製造するための方法に関する。

さらに本発明は、反応が、アセトニトリル、ジエトキシエタンおよびジメチルホルムアミ
 ドからなるグループから選択される極性有機溶媒中で行なわれることを特徴とする、前記
 の化合物を製造するための方法に関する。

また本発明は、有機化合物へ $N(CF_3)_2$ 基を導入する試薬としての、一般式(I)で表され

10

20

30

40

50

る化合物の使用に関する。

さらに本発明は、液晶化合物の製造における、式 (I) で表される化合物の使用に関する。

【 0 0 1 0 】

化合物は、有機物質へ $N(CF_3)_2$ 基を導入するための試薬として使用できる。例えば、二次電池および一次電池のフッ素化溶媒を製造することが可能である。

驚くべきことに、これらの塩のさらに可能な適用分野が見い出された。それらの構造のため、新規な塩は、液晶化合物の製造の前駆体としても興味を持たれる。

【 0 0 1 1 】

複雑な化合物の簡単な製造を緩和な条件下に行なうことができる。塩は高収率で単離される。

10

驚くべきことに、新規な塩は安定であることが見い出された。それらは単離でき、そして室温で保存できる。

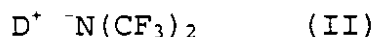
【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

本発明の一般例を下により詳しく説明する。

一般式

【化 9】

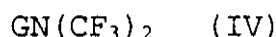


20

式中、 D^+ はアルカリ金属からなるグループから選択される、

で表される化合物は、欧州出願 9910982 に記載されている方法によって製造される。さらなる適当な $N(CF_3)_2$ 基供給剤は、一般式

【化 1 0】



式中、G はフッ素化スルホンアミドおよびフッ素化アシルアミドからなるグループから選択される、

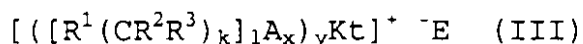
で表される化合物である。

【 0 0 1 3 】

30

アセトニトリル、ジエトキシエタンおよびジメチルホルムアミドからなるグループから選択される適当な極性有機溶媒中の一般式 (I I) または (I V) の化合物の溶液は初めに充電されている。一般式

【化 1 1】



式中、

Kt は、N、P、As、Sb、S または Se、

A は、N、P、P(O)、O、S、S(O)、SO₂、As、As(O)、Sb または Sb(O)、

R¹、R² および R³ は、

40

同一または異なっていて、

各々 H、ハロゲン、置換および / または非置換のアルキル C_nH_{2n+1}、1 - 18 炭素原子および 1 または 2 以上の二重結合を有する置換および / または非置換のアルケニル、1 - 18 炭素原子および 1 または 2 以上の三重結合を有する置換および / または非置換のアルキニル、置換および / または非置換のシクロアルキル C_mH_{2m-1}、モノ置換またはポリ置換および / または非置換のフェニル、置換および / または

非置換のヘテロアリール、

A は、種々の位置で R¹、R² および / または R³ に含めることができ、

Kt は、環状または複素環状のリングに含めることができ、

Kt に結合する基は、同一または異なっていてよく、

50

式中、

nは、1-18

mは、3-7

kは、0または1-6

lは、x=1の場合1または2、x=0の場合1であり、

xは、0または1であり、

yは、1-4であり、

で表される化合物

および

E^- は、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- または PF_6^- である、

で表される化合物の塩が、 -40 と 80 の間の温度、好ましくは室温で等モル量で加えられる。

【0014】

生成する揮発性副産物は減圧をかけることによって除かれる。しかし、生成された副産物はこれらの溶媒に不溶で且つ濾去される普通の塩である。

溶媒は減圧で除かれる。反応生成物は、80%を超える収率で得ることができる。多くの塩が室温で安定であり、融解で分解しない。

【0015】

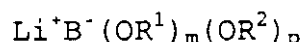
新規な化合物は、通常の導電性塩を含む電解質において使用できる。適当な電解質の例は、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ および $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、およびそれらの混合物からなるグループから選択される導電性塩を含むものである。同様にし

て、電解質は添加剤として有機アルカリ金属塩 (DE 19910968) を含んでもよい。

【0016】

適当なアルカリ金属塩は、一般式

【化12】



式中、

mおよびpは、 $m+p=4$ であって、0、1、2、3、または4であり、および

R^1 および R^2 は、同一または異なっていて、

所望により一重結合または二重結合によって互いに直接結合され、

および各々の場合に独立または一緒になって、芳香族または脂肪族のカルボン酸、ジカルボン酸またはスルホン酸の基であるか、または

各々の場合に独立または一緒になって、フェニル、ナフチル、アントラセニルおよびフェナントレニルからなるグループから選択される芳香環であって、AまたはHalによって非置換、またはモノ置換から四置換されていてもよく、または

各々の場合に独立または一緒になって、ピリジル、ピラジルおよびビピリジルからなるグループから選択される複素環式芳香環であって、AまたはHalによって非置換、またはモノ置換から三置換されていてもよく、または

各々の場合に独立または一緒になって、芳香族ヒドロキシカルボン酸および芳香族ヒドロキシスルホン酸からなるグループから選択される芳香族ヒドロキシ酸であって、AまたはHalによって非置換、またはモノ置換から四置換されていてもよく、

および

Halは、F、ClまたはBrであり、

および

Aは、モノハロゲン化からトリハロゲン化されていてもよい1から6個の炭素原子を有するアルキルである

で表されるアルカリ金属ホウ酸塩である。

【0017】

同様に、適当なものは、一般式

10

20

30

40

50

【化 1 3】



式中、R は、芳香族または脂肪族のカルボン酸、ジカルボン酸またはスルホン酸基であるか、または

フェニル、ナフチル、アントラセニルおよびフェナントレニルからなるグループから選択される芳香環であって、AまたはHalによって非置換、またはモノ置換から四置換されていてもよく、または

ピリジル、ピラジルおよびピピリジルからなるグループから選択される複素環式芳香環であって、AまたはHalによって非置換、またはモノ置換から三置換されていてもよく、または

芳香族ヒドロキシカルボン酸および芳香族ヒドロキシスルホン酸からなるグループから選択される芳香族ヒドロキシ酸であって、AまたはHalによって非置換、またはモノ置換から四置換されていてもよく、

および

Halは、F、ClまたはBrであり、

および

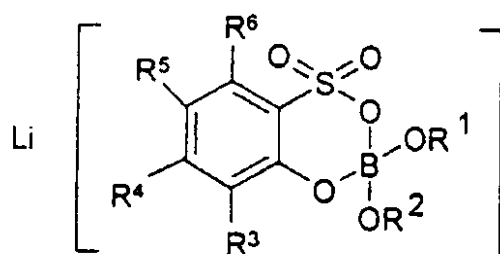
Aは、モノハロゲン化からトリハロゲン化されていてもよい1から6個の炭素原子を有するアルキルである

で表されるアルカリ金属アルコキシドである。

【0018】

式

【化 1 4】



で表され、

式中、

R¹およびR²は、同一または異なっていて、

所望により一重結合または二重結合によって互いに直接結合され、および

各々の場合に独立または一緒になって、フェニル、ナフチル、アントラセニルおよびフェナントレニルからなるグループから選択される芳香環であって、アルキル(C₁からC₆)、アルコキシ(C₁からC₆)またはハロゲン(F、Cl、Br)によって非置換、またはモノ置換から六置換されていてもよく、

または、ピリジル、ピラジルおよびピリミジルからなるグループから選択される芳香族複素環であって、アルキル(C₁からC₆)、アルコキシ(C₁からC₆)またはハロゲン(F、Cl、Br)によって非置換またはモノ置換から四置換されていてもよく、

【0019】

または、各々の場合に独立または一緒になって、ヒドロキシベンゼンカルボキシル、ヒドロキシナフタレンカルボキシル、ヒドロキシベンゼンスルホン、およびヒドロキシナフタレンスルホンからなるグループから選択される芳香環であって、アルキル(C₁からC₆)、アルコキシ(C₁からC₆)またはハロゲン(F、Cl、Br)によって非置換、またはモノ置換から四置換されていてもよく、

R³-R⁶は、各々の場合に独立またはペアになって、所望により一重結合または二重結合によって互いに直接結合され、以下の意味：

【 0 0 2 0 】

1 . アルキル (C₁ から C₆)、アルコキシ (C₁ から C₆) またはハロゲン (F、Cl、Br)
 2 . グループ
 アルキル (C₁ から C₆)、アルコキシ (C₁ から C₆) またはハロゲン (F、Cl、Br) によって非置換、またはモノ置換から六置換されていてもよいフェニル、ナフチル、アントラセニルおよびフェナントレニル、
 アルキル (C₁ から C₆)、アルコキシ (C₁ から C₆) またはハロゲン (F、Cl、Br) によって非置換またはモノ置換から四置換されていてもよいピリジル、ピラジルおよびピリミジルから選択される芳香環、
 をもつことができるリチウムコンプレックス塩は、

10

【 0 0 2 1 】

以下の

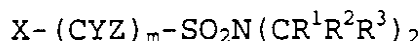
- a) 3 - 、 4 - 、 5 - 、 6 - 置換のフェノールをクロロスルホン酸と共に適当な溶媒中で混合し、
 b) a) からの中間体をクロロトリメチルシランと反応し、そして生成物をろ過し、分留に付し、
 c) b) からの中間体を適当な溶媒中でリチウムテトラメトキシボラート (1 -) と反応させ、最終生成物をそこから単離する
 方法 (DE 19932317) によって製造され、
 また電解質中に存在できる。

20

【 0 0 2 2 】

しかし、一般式 (DE 19953638)

【 化 1 5 】



で表され、

式中、

Xは、H、F、Cl、C_nF_{2n+1}、C_nF_{2n-1}または(SO₂)_kN(CR¹R²R³)₂であり、

Yは、H、FまたはClであり、

Z は、H、FまたはClであり、

R¹、R²およびR³は、Hおよび/またはアルキル、フルオロアルキルまたはシクロアルキルであり、

mは、0-9であり、X=Hならばm≠0

nは、1-9であり、

kは、m=0ならば0、およびm≠0ならばk=1 であり、

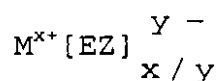
部分的にフッ化されたかまたはパーフッ化されたフッ化アルキルスルホニルフルオリドを有機溶媒中ジメチルアミンと反応することによって製造される化合物、

【 0 0 2 3 】

および又一般式 (DE 19951804)

40

【 化 1 6 】



で表され、

式中、

X、Yは、1、2、3、4、5または6であり、

M^{x+}は金属イオンであり、

Eは、BR¹R²R³、AIR¹R²R³、PR¹R²R³R⁴R⁵、AsR¹R²R³R⁴R⁵、およびVR¹R²R³R⁴R⁵、からなるグループから選択されるルイス酸であり、

50

R^1 から R^5 は、同一または異なっていて、所望により一重結合または二重結合によって互いに直接結合され、および各々の場合に独立または一緒になって、

ハロゲン (F、Cl、Br)、

F、Cl、Brによって部分的または全部置換されていてもよいアルキル基またはアルコキシ基 (C_1 から C_8)、

フェニル、ナフチル、アントラセニルおよびフェナントレニルからなるグループから選択され、所望により酸素を介して結合した芳香環であって、アルキル (C_1 から C_8)、またはF、Cl、Brによって非置換、またはモノ置換から六置換されていてもよく、

【0024】

ピリジル、ピラジルおよびピリミジルからなるグループから選択され、所望により酸素を介して結合した芳香族複素環であって、アルキル (C_1 から C_8)、またはF、Cl、Brによって非置換、またはモノ置換から四置換されていてもよく、

Zは OR^6 、 NR^6R^7 、 $CR^6R^7R^8$ 、 OSO_2R^6 、 $N(SO_2R^6)(SO_2R^7)$ 、 $C(SO_2R^6)(SO_2R^7)(SO_2R^8)$ または $OCOR^6$ であり、式中

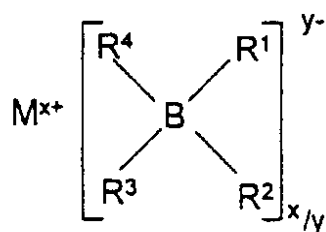
【0025】

R^6 から R^8 は、同一または異なっていて、所望により一重結合または二重結合によって互いに直接結合され、および各々の場合に独立または一緒になって、水素または R^1 から R^5 に対して定義されたものであり、対応するボロンまたはリンのルイス酸 - 溶媒付加体をリチウムまたはテトラアルキルアンモニウムのイミド、メタニドまたはトリフレートと反応することによって製造されるコンプレックス塩を含む電解質も使用することができる。

【0026】

一般式

【化17】



で表され、

式中、

Mは、金属イオンまたはテトラアルキルアンモニウムイオンであり、

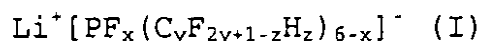
X、Yは、1、2、3、4、5または6であり、

R^1 から R^4 は、一重結合または二重結合によって互いに直接結合されいてもよい同一または異なるアルコキシ基またはカルボキシル基 (C_1 - C_8)であるホウ酸塩 (DE 19959722) がまた存在していてもよい。これらのホウ酸塩は、リチウムテトラアルキルボラート、またはリチウムアルコキシドおよびホウ酸エステルの1:1混合物を非プロトン性溶媒中で適当なヒドロキシ化合物またはカルボキシル化合物と2:1または4:1の比で反応させること

【0027】

新規化合物は、一般式

【化18】



で表され、

式中、

1= x =5

3= y =8

10

20

30

40

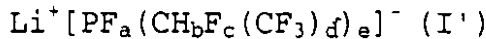
50

$$0 = z = 2y + 1$$

であり、

およびリガンド($C_yF_{2y+1-z}H_z$)は、同一または異なっているとしてもよく、例外として一般式 (I'))

【化 1 9】

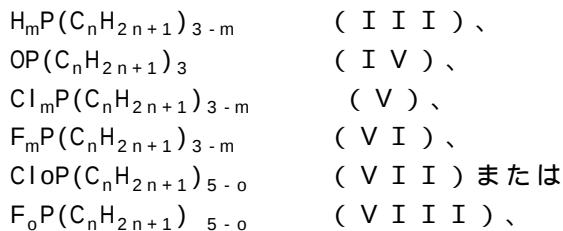


で表され、

式中、aは2から5の整数、b=0または1、c=0または1、d=2であり、および eは、bおよびcが同時に0でなく、且つa+eの合計が6であるとして、1から4の整数であり、およびリガンド($CH_2F_c(CF_3)_d$)は同一または異なっているとしてもよい (DE 10008955)。

【0 0 2 8】

一般式 (I) のリチウムフルオロアルキルホスファートを製造する方法は、一般式



で表され、

式中各々の場合に、

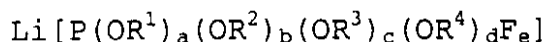
$$0 < m < 2, \quad 3 < n < 8 \text{ および } 0 < o < 4,$$

である少なくとも1つの化合物が、フッ化水素中電気分解によってフッ素化され、フッ素化生成物の生じる混合物を抽出、相分離および/または蒸留によって分画し、そして得られるフッ素化アルキルホスホランを非プロトン性溶媒または溶媒混合物中湿気無しに反応させ、そして得られる一般式 (I) の塩を通常の方法で精製し、単離することを特徴とする。

【0 0 2 9】

新規化合物はまた、式

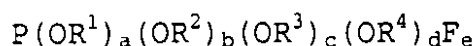
【化 2 0】



で表され、

式中、 $0 < a+b+c+d \leq 5$ および $a+b+c+d+e=6d$ で、 R^1 から R^4 は各々、互いに独立して、アルキル基、アリール基またはヘテロアリール基であって、 R^1 から R^4 の少なくとも2つが一重結合または二重結合によって互いに直接結合されいていることが可能である (DE 10016801) 塩を含む電解質においても使用できる。これらの化合物は、一般式

【化 2 1】



で表され、

式中、 $0 < a+b+c+d \leq 5$ および $a+b+c+d+e=6d$ で、 R^1 から R^4 は上に定義された通りであるリン (V) 化合物を有機溶媒の存在下フッ化リチウムと反応させることによって製造される。

【0 0 3 0】

新規化合物は、Sb、Bi、Cd、In、Pb、Gaおよび錫またはそれらの合金からなるグループから選択される被覆された金属コア (cores) からなる陽極材料を含む電気化学セルの電解質において使用できる (DE 10016024)。該陽極材料を製造する方法は、

- 金属コアまたは合金コアの懸濁液またはゾルをウロトロピン中で製造し、
- 懸濁液を C_5 - C_{12} 炭化水素で乳化する、

c) エマルジョンを金属コアまたは合金コアに沈殿し、および

d) 金属ヒドロキシドまたは金属オキシヒドロキシドを系を加熱処理することによって対応するオキシドへ変換することを特徴とする。

【0031】

新規化合物はまた、通常のリチウムインターカレーション化合物またはリチウム挿入化合物からなる陰極、又は、他にも微粒子を有機溶媒に懸濁させ、懸濁液を加水分解できる金属化合物の溶液で混合し、次いで濾過し、乾燥し、そして所望により、被覆された微粒子を焼成することによって1または2以上の金属オキシド(DE 19922522)で被覆されるリチウム混合オキシド微粒子からなる陰極材料を含む電気化学セルの電解質において使用できる。それらはまた、1または2以上のポリマー(DE 19946066)で被覆され、そして微粒子を溶媒に懸濁し、次いで被覆された微粒子を濾過し、乾燥し、そして所望により、焼成する製法によって得られるリチウム混合オキシド微粒子からなってもよい。

10

【0032】

同様に、新規化合物を、アルカリ金属化合物で1回または多数回被覆される(DE 10014884)リチウム混合オキシド微粒子からなる陰極を含む系において使用できる。これらの材料を製造する方法は、微粒子を有機溶媒に懸濁し、有機溶媒に懸濁されたアルカリ金属塩化合物を加え、懸濁液を加水分解溶液と混合し、そして被覆された微粒子を次いで濾過し、乾燥し、そして焼成することを特徴とする。

一般式(I)の反応生成物は、種々の試薬の $N(CF_3)_2$ 基供給剤としても使用される。例えば、それらは液晶の前駆体として使用できる。

20

【0033】

アルキルハロアセテート、好ましくはエチルブロモアセテートからなるグループから選択される等モル量の化合物を、適当な溶媒に溶解される本発明によって製造される式(I)の化合物へ加える。混合物を1時間から4時間、好ましくは2時間還流する。水を加え、そして有機相を適当な有機溶媒を使用して抽出する。抽出物を乾燥し、次いで溶媒を蒸留によって除く。

【0034】

【実施例】

以下の例は、本発明をより詳しく説明するためのものであるが、本発明の範囲を限定するものではない。

30

【0035】

例 1

$Rb^+ \cdot N(CF_3)_2$ 4.63 g (19.5 mmol)の溶液(乾燥アセトニトリル20 cm³中のRbF 2.04 g (19.5 mmol)および $CF_3SO_2N(CF_3)_2$ 5.56 g (19.5 mmol)から製造)を、乾燥アセトニトリル5 cm³中の $(C_4H_9)_4N^+ BF_4^-$ 6.40 g (19.4 mmol)の溶液に室温で攪拌しながら加える。沈殿した $RbBF_4$ を濾過し、そして乾燥アセトニトリルで洗浄する。減圧下溶媒を除いた後、7.5 gの白色粉末を単離する。

$(C_4H_9)_4N^+ \cdot N(CF_3)_2$ 収率は98%である。

【0036】

分析:

40

	実測値	計算値
C	54.67	54.80
H	9.56	9.20
F	28.70	28.90
N	7.15	7.10

¹⁹F NMR (CCl₃F): -38.32 s (溶媒: CH₃CN)、-37.66 s (溶媒: CD₂Cl₂); 融点: 123-125

50

【 0 0 3 7 】

例 2

Rb⁺ N(CF₃)₂ 0.568 g (19.5 mmol)の溶液 (乾燥アセトニトリル2 cm³中のRbF 0.25 g (2.39 mmol)およびCF₃SO₂N(CF₃)₂ 0.69 g (2.39 mmol)から製造)を、乾燥アセトニトリル1 cm³中の(C₄H₉)₄N⁺ Cl⁻ 0.66 g (2.37 mmol)の溶液に室温で加える。沈殿したRbClを濾過し、そして乾燥アセトニトリルで洗浄する。減圧下蒸留によって溶媒を除いた後、0.77 gの白色粉末を単離する。

(C₄H₉)₄N⁺ N(CF₃)₂ 収率は82.2%である。

¹⁹F NMRスペクトルは例 1 で得られたものと同一である。

【 0 0 3 8 】

10

例 3

Rb⁺ N(CF₃)₂ 0.62 g (2.61 mmol)の溶液 (乾燥アセトニトリル2 cm³中のRbF 0.273 g (2.61 mmol)およびCF₃SO₂N(CF₃)₂ 0.75 g (2.63 mmol)から製造)を、乾燥アセトニトリル1 cm³中の(C₄H₉)₄P⁺ Br⁻ 0.883 g (2.60 mmol)の溶液に室温で加える。沈殿したRbBrを濾過し、そして乾燥アセトニトリルで洗浄する。

減圧下蒸留によって溶媒を除いた後、0.97 gの白色粉末を単離する。

(C₄H₉)₄P⁺ N(CF₃)₂ 収率は90.7%である。

¹⁹F NMR (CCl₃F): -36.49 s (溶媒: CH₃CN); 融点: 85-86

【 0 0 3 9 】

例 4

20

Rb⁺ N(CF₃)₂ 0.522 g (2.20 mmol)の溶液 (乾燥アセトニトリル3 cm³中のRbF 0.23 g (2.20 mmol)およびCF₃SO₂N(CF₃)₂ 0.63 g (2.21 mmol)から製造)を、乾燥アセトニトリル1 cm³中のPh₃ (PhCH₂) P⁺ Cl⁻ 0.84 g (2.16 mmol)の懸濁液と混合し、そして室温で10分間攪拌する。沈殿したRbClを濾過し、そして乾燥アセトニトリルで洗浄する。減圧下蒸留によって溶媒を除いた後、0.96 gの白色粉末を単離する。Ph₃ (PhCH₂) P⁺ N(CF₃)₂ 収率は88.0%である。

¹⁹F NMR (CCl₃F): -36.66 s (溶媒: CH₃CN); 融点: 114-115

【 0 0 4 0 】

例 5

乾燥ジクロロメタン0.5 cm³中の(CH₃)₄N⁺ F⁻ 0.017 g (0.18 mmol)の溶液をCF₃SO₂N(CF₃)₂ 0.052 g (0.18 mmol)と -40 で混合する。反応溶液を室温まで温め、同じ量のアセトニトリルで希釈し、¹⁹F NMR分光法で分析する。観察されるシグナルは塩(C₄H₉)₄N⁺ N(CF₃)₂ に属する。乾燥アルゴン雰囲気下に蒸留によって溶媒を除いた後、白色の、非常に吸湿性の高い物質0.037 gを得る。収率は90.2%である。

¹⁹F NMR (CCl₃F): -40.8 s; 融点: 120-125

【 0 0 4 1 】

例 6

乾燥ジクロロメタン2 cm³中の(C₄H₉)₄N⁺ N(CF₃)₂ 0.837 g (2.12 mmol)の溶液をBrCH₂COOC₂H₅ 0.271 g (1.62 mmol)と混合する。混合物を2時間還流する。水を加え、有機相を各10 cm³のジクロロメタンで3回抽出する。抽出物をMgSO₄で乾燥し、そして溶媒を蒸留によって除く。得られる生成物 (CF₃)₂N CH₂COOC₂H₅をGCによって同定する。収率は93.3%である。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/05 (2010.01) H 0 1 M 10/40 A

- (72)発明者 ウド・ハイダー
ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2
5 0
- (72)発明者 ミヒャエル・シュミット
ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2
5 0
- (72)発明者 ペーター・ザルトリ
ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2
5 0
- (72)発明者 ニコライ・イグナチーブ
ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2
5 0
- (72)発明者 アンドリー・クシュリナ
ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2
5 0

審査官 小久保 敦規

- (56)参考文献 Inorganic Chemistry, Vol.28, No.9, p.1627-1630 (1989).
Chemical Abstracts, Vol.84, p.506 Abs.No.150135 (1976).

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C07C 211/15
C07C 211/63
C07F 9/54
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)