



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년12월17일
(11) 등록번호 10-0932415
(24) 등록일자 2009년12월09일

(51) Int. Cl.
C07C 303/00 (2006.01) C07C 303/26 (2006.01)
C07C 303/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7009874
(22) 출원일자 2002년11월25일
심사청구일자 2007년11월23일
(85) 번역문제출일자 2004년06월21일
(65) 공개번호 10-2004-0068967
(43) 공개일자 2004년08월02일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/013222
(87) 국제공개번호 WO 2003/053918
국제공개일자 2003년07월03일
(30) 우선권주장
10163458.7 2001년12월21일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
JP04233210 A*
W01990014676 A1*
W02001015258 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
슈미트미하엘
독일 64342 제하임-유겐하임 바인베르크슈트라세 41
이그나트예브니콜라이
독일 47058 두이스부르크 프린젠슈트라세 104
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 강영진

(54) 퍼플루오로알칸설펜산 에스테르 및 이의 염의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 퍼플루오로알칸설펜산 에스테르의 제조 방법, 이의 염으로의 추가 전환, 및 전해질에서 및 배터리, 커패시터, 슈퍼커패시터 및 전기화학전지에서, 상기 수득되는 화합물의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

하이드루도

영국 에스오22-4에이치제트 윈체스터 웨스트위스 그
레인지 4

자르토리페터

독일 86919 우팅 쥘어 루드비히스회헤 28

쿠체리나안드리

독일 47053 두이스부르크 베르트슈트라쎄 6

특허청구의 범위

청구항 1

퍼플루오로알칸설폰산 라디칼을 함유하는 화합물의 제조 방법으로서, 퍼플루오로알칸설폰산이 디알킬 카보네이트와 직접 반응하여 알킬 퍼플루오로알칸설포네이트를 생성하거나 알킬 퍼플루오로알칸설포네이트 및 카르복실산 에스테르를 생성하는데, 이때 퍼플루오로알칸설폰산에 대하여 안정한 유기 라디칼을 갖는 카르복실산 유도체와 같은 물- 또는 알코올-소비 시약이 존재할 수 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 퍼플루오로알칸설폰산에 대하여 안정한 유기 라디칼을 갖는 카르복실산 유도체와 같은 물- 또는 알코올-소비 시약의 존재 하에서, 퍼플루오로알칸설폰산이 디알킬 카보네이트와 직접 반응하여, 알킬 퍼플루오로알칸설포네이트를 생성하거나 알킬 퍼플루오로알칸설포네이트 및 카르복실산 에스테르를 생성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 디알킬 카보네이트가, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트 및 이들 디알킬 카보네이트의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 카르복실산 유도체가, 카르복실산 할라이드, 카르복실산 무수물, 및 혼합 카르복실산/설폰산 무수물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 카르복실산 할라이드가, 벤조일 클로라이드, p-니트로벤조일 클로라이드, 2,6-디플루오로벤조일 클로라이드, 펜타플루오로벤조일 클로라이드, 2-클로로벤조일 클로라이드, 3-클로로벤조일 클로라이드, 4-클로로벤조일 클로라이드, 2-브로모벤조일 클로라이드, 3-브로모벤조일 클로라이드, 4-브로모벤조일 클로라이드, 2,3-디클로로벤조일 클로라이드, 2,4-디클로로벤조일 클로라이드, 2,6-디클로로벤조일 클로라이드, 3,4-디클로로벤조일 클로라이드, 3,5-디클로로벤조일 클로라이드 및 트리클로로아세틸 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 카르복실산 무수물이, 벤조산 무수물, 2,2'-디클로로벤조산 무수물, 3,3'-디클로로벤조산 무수물, 4,4'-디클로로벤조산 무수물, 2,2',3,3'-테트라클로로벤조산 무수물, 2,2',4,4'-테트라클로로벤조산 무수물, 2,2',6,6'-테트라클로로벤조산 무수물, 3,3',4,4'-테트라클로로벤조산 무수물, 3,3',5,5'-테트라클로로벤조산 무수물, 2-브로모벤조산 무수물, 3-브로모벤조산 무수물, 4-브로모벤조산 무수물, 및 2,2',6,6'-테트라플루오로벤조산 무수물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 실온 내지 150℃ 의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 반응 시간이 1 내지 10 시간인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

퍼플루오로알칸설폰산 라디칼을 함유하는 화합물의 제조 방법으로서, 제 1 항에 따라 제조된 알킬 퍼플루오로알칸설포네이트가 하기 화학식의 화합물과 반응하는 것을 특징으로 하는 방법:



[식 중,

X는 P 또는 N이고,

R^1 , R^2 및 R^3 는, 동일하거나 상이하며, 단일 또는 이중 결합에 의해 서로 직접 연결될 수 있고, 각각은 개별적으로 또는 함께 하기일 수 있으며:

- 수소,

- 탄소수 1 내지 16의 알킬 라디칼로서, F, Cl, $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ 또는 $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ {식 중, $1 \leq n \leq 6$ 및 $0 \leq x \leq 2n+1$ } 와 같은 추가적 기로써 부분적으로 또는 완전히 치환될 수 있는 것,

- 알킬아릴 라디칼로서, 1 내지 16개의 탄소 원자를 가지고, F, Cl, Br, NO_2 , CN, 알킬, 아릴 또는 헤테로 시클릭 아릴과 같은 추가적 기로써 부분적으로 치환될 수 있는 알킬렌기를 갖는 것,

- 아릴 라디칼로서, F, Cl, Br, NO_2 , CN, 알킬, 아릴 또는 헤테로시클릭 아릴과 같은 추가적 기로써 부분적으로 치환될 수 있는 것, 또는

- 방향족 헤테로시클릭 라디칼로서, F, Cl, Br, NO_2 , CN, 알킬, 아릴 또는 헤테로시클릭 아릴과 같은 추가적 기로써 부분적으로 치환될 수 있는 것;

상기에서, 알킬 라디칼 중 한 개, 두 개 또는 세 개의 CH_2 기는 O, NH 또는 탄소수 1 내지 6의 N(알킬) 과 같은 동일하거나 상이한 헤테로원자로써 교체된 것일 수 있고,

세 개의 R 라디칼 모두는 동시에 퍼플루오르화 또는 퍼클로로화될 수 없음].

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 퍼플루오로알칸설폰산 라디칼, 특히 퍼플루오로알칸설폰산 에스테르를 함유하는 화합물의 제조 방법, 및 상기의 염으로의 추가 전환, 및 수득되는 화합물의 전해질에서 및 배터리, 커패시터, 슈퍼커패시터 및 전기화학 전지에서의 용도에 관한 것이다.

배경기술

<2> 휴대용 전자 기기, 예를 들면, 랩탑(laptop) 및 팜탑(palmtop) 컴퓨터, 이동 전화 또는 비디오 카메라 등의 전파, 및 또한 이로 인한 경량 및 고성능 배터리에대한 수요가 최근 전세계적으로 현저하게 증가해 오고 있다. 배터리 수요에 대한 이러한 갑작스런 증가 및 이와 연관된 생태학적 문제점들의 관점에서, 장기적 사용 수명을 갖는 재충전가능 배터리의 개발의 중요성이 지속적으로 증가하고 있다.

<3> 리튬 이온 배터리 및 매우 고용량의 이중층 커패시터 (double-layer capacitor; 소위 슈퍼- 또는 울트라커패시터)는 현재의 선행 기술을 대표한다. 양시스템에 있어서, $LiPF_6$ 또는 $N(C_2H_5)_4BF_4$ 형태의 가수분해-민감성 및 열적으로 불안정한 물질이 현재 전도성 염으로서 사용되고 있다. 습한 공기 또는 용매로부터의 잔류 물(water)과의 접촉으로, HF가 급속히 형성될 수 있다. 독성 이외에, HF는 순환 거동에 대해 매우 악영향을 미치며, 이로

써 전기화학전지의 성능에도 악영향을 미친다.

<4> 제시되어 온 대체물로는, 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 또는 비스(펜타플루오로에틸설포닐)이미드 등의 이미드, 또는 트리스(트리플루오로메틸설포닐)메탄나이드 등의 메탄나이드(methanide), 및 이들의 유도체가 있다. 그러나, 퍼플루오로알칸설포네이트 음이온을 갖는 4차 암모늄 및 포스포늄 염이 또한 전기화학전지용 전도성 염으로서 개발되어 왔다. 그러나, 상기 염의 합성은 상대적으로 복잡한데, 그 이유는 중간체인 메틸트리플루오로메탄설포네이트 (메틸 트리플레이트)의 제조가 곤란하기 때문이다.

<5> 메틸 트리플레이트의 다양한 합성 경로가 있다 [Gramstad, J. Chem. Soc., 1956, 173-180, 또는 Beard, J. Org. Chem., 1973 (21), 3673-3677]. 그러나, 상기는 매우 독성인 출발 물질, 예를 들면, 디메틸 설페이트 등을 사용하고, 그 수율이 매우 낮고, 상기 반응 생성물이 정제되어야 하거나, 위험한 부산물 또는 폐기물, 예를 들면, 디메틸 설페이트로 오염된 황산이 형성되기 때문에, 상기 기술된 어느 합성 경로도 대량화(scale-up)에 적당하지 않다.

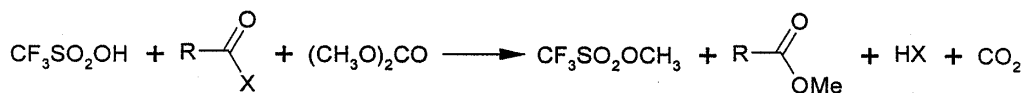
발명의 상세한 설명

<6> 따라서, 본 발명의 목적은 선행기술의 불리한 점을 극복하고, 단순하고 경제적으로 효과적인, 알킬 퍼플루오로알칸설포네이트 및 이로부터 제조될 수 있는 전도성 염의 합성 방법을 제공하는 것이다.

<7> 상기 목적은 청구범위 제 1 항 및 제 9 항에 따른 방법에 의해 달성된다. 특별한 방법의 특징은 종속항인 제 2 항 내지 제 8항에 개시된다.

<8> 본 발명은 퍼플루오로알칸설포산이 디알킬 카보네이트와 직접 반응하여 알킬 퍼플루오로알칸설포네이트를 생성한다는 것에 특징이 있다. 예를 들면, 트리플루오로메탄설포산이 디메틸 카보네이트와 직접 반응할 수 있다. 그러나, 메틸 트리플레이트는 단지 낮은 수율로 형성된다 (참조: 실시예 1).

<9> 더 높은 수율이, 예를 들어, 퍼플루오로알칸설포산에 대하여 안정한 유기 라디칼을 갖는 카르복실산 유도체와 같은 물- 또는 알코올-소비 시약의 존재 하에서 퍼플루오로알칸설포산과 디알킬 카보네이트의 바람직한 반응에서 얻어지며, 예를 들면 하기의 반응과 같다:



<10>

<11> 본 발명의 목적을 위하여, 카르복실산 유도체는 카르복실산의 하이드록실기가 다른 작용기, 예를 들면 할라이드, 카르복실 라디칼 또는 설포닐 라디칼에 의해 치환된 화합물이다. 본 발명의 목적을 위하여, 기본적으로 모든 카르복실산 유도체는 그의 알킬 또는 아릴 라디칼 (양성자를 함유한 것 포함)이 퍼플루오로알칸설포산에 안정한한 채용될 수 있다.

<12> 놀랍게도, 퍼플루오로알칸설포산과 카르복실산 유도체의 혼합물의 알킬화는 용이하게 일어나고, 알킬화된 퍼플루오로알칸설포산 및 카르복실산 에스테르가 우수한 수율로 생성된다. 상기 두 화합물 모두는 당업자가 통상의 방법, 일반적으로 분별 증류에 의해 용이하게 분리할 수 있다.

<13> 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 방법에 채용되는 카르복실산 유도체는 카르복실산 할라이드 특히 클로라이드, 카르복실산 무수물 또는 혼합 카르복실산/설포산 무수물이다. 상기 출발 물질의 사용은 상대적으로 짧은 반응 시간에 에스테르가 우수한 수율로 생성되도록 한다.

<14> 특히 바람직하게는, 상기 카르복실산 클로라이드는 하기로 이루어진 군에서 선택된다: 벤조일 클로라이드, p-니트로벤조일 클로라이드, 2,6-디플루오로벤조일 클로라이드, 펜타플루오로벤조일 클로라이드, 2-클로로벤조일 클로라이드, 3-클로로벤조일 클로라이드, 4-클로로벤조일 클로라이드, 2-브로모벤조일 클로라이드, 3-브로모벤조일 클로라이드, 4-브로모벤조일 클로라이드, 2,3-디클로로벤조일 클로라이드, 2,4-디클로로벤조일 클로라이드, 2,6-디클로로벤조일 클로라이드, 3,4-디클로로벤조일 클로라이드, 3,5-디클로로벤조일 클로라이드 및 트리클로로아세틸클로라이드.

<15> 특히 바람직하게는, 상기 카르복실산 무수물은 벤조산 무수물, 2,2'-디클로로벤조산 무수물, 3,3'-디클로로벤조산 무수물, 4,4'-디클로로벤조산 무수물, 2,2',3,3'-테트라클로로벤조산 무수물, 2,2',4,4'-테트라클로로벤조산 무수물, 2,2',6,6'-테트라클로로벤조산 무수물, 3,3',4,4'-테트라클로로벤조산 무수물, 3,3',5,5'-테트라클로로

벤조산 무수물, 2-브로모벤조산 무수물, 3-브로모벤조산 무수물, 4-브로모벤조산 무수물, 또는 2,2',6,6'-테트라플루오로벤조산 무수물이다.

<16> 본 발명에 따라 당업자에 의해 사용되는 상기 디알킬 카보네이트는 기본적으로 임의의 공지된 디알킬 카보네이트일 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트 및 이들 디알킬 카보네이트의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.

<17> 본 발명에 따른 방법은 바람직하게는 실온 내지 150℃, 특히 바람직하게는 50 내지 110℃, 매우 특히 바람직하게는 70 내지 100℃의 온도에서 수행된다. 바람직한 반응 시간은 1 내지 10 시간, 특히 2 내지 5 시간이다.

<18> 본 발명에 따라 제조되는 퍼플루오로알칸설폰산 에스테르는 순차적으로 하기와 반응에 의해서 대응 퍼플루오로알칸설폰산 염으로 추가 전환될 수 있다:

<19> $XR^1R^2R^3$

<20> [식 중,

<21> X는 P 또는 N이고,

<22> R^1 , R^2 및 R^3 는, 동일하거나 상이하며, 단일 또는 이중 결합에 의해 서로 연결될 수 있고, 각각은 개별적으로 또는 함께 하기일 수 있으며,

<23> - 수소,

<24> - 탄소수 1 내지 16의 알킬 라디칼로서, 추가적 기, 바람직하게는 F,

<25> Cl, $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ 또는 $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$

<26> {식 중, $1 \leq n \leq 6$ 및 $0 \leq x \leq 2n+1$ }, 치환되지 않거나 치환된 아릴

<27> 라디칼, 또는 치환되지 않거나 치환된 방향족 헤테로시클릭 라디칼로

<28> 써 부분적으로 또는 완전히 치환될 수 있는 것,

<29> - 알킬아릴 라디칼로서, 1 내지 16개의 탄소 원자를 가질 수 있고, 추

<30> 가적 기, 바람직하게는 F, Cl, Br, NO_2 , CN, 알킬, 아릴 또는 헤테로

<31> 시클릭 아릴로써 부분적으로 치환될 수 있는 알킬렌기를 갖는 것,

<32> - 아릴 라디칼로서, 추가적 기, 바람직하게는 F, Cl, Br, NO_2 , CN, 알

<33> 킬, 아릴 또는 헤테로시클릭 아릴로써 부분적으로 치환될 수 있는

<34> 것, 또는

<35> - 방향족 헤테로시클릭 라디칼로서, 추가적 기, 바람직하게는 F, Cl,

<36> Br, NO_2 , CN, 알킬, 아릴 또는 헤테로시클릭 아릴로써 부분적으로

<37> 치환될 수 있는 것;

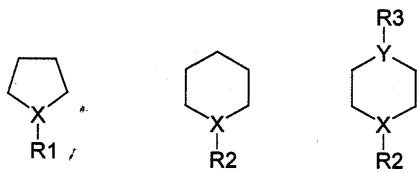
<38> 상기에서, 알킬 라디칼 중 한 개, 두 개 또는 세 개의 CH_2 기는 동일하거나 상이한 헤테로원자, 바람직하게는 O, NH 또는 탄소수 1 내지 6의 N(알킬)로써 교체될 수 있고,

<39> 세 개의 R 라디칼 모두는 동시에 퍼플루오르화 또는 퍼클로로화될 수 없음.

<40> 상기 반응 후, 퍼플루오로알칸설폰산 염이 침전을 형성하거나 통상의 방법에 의해 분리될 수 있다. 미반응 알킬 퍼플루오로알칸설폰네이트는 단지 증류 제거되어야 한다.

<41> 상기 에스테르와의 순차적 반응은 바람직하게는 하기로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 $XR^1R^2R^3$ 를 사용하여 수행된다:

<42> $X(C_2H_5)_3$, $X(C_3H_7)_3$, $X(C_4H_9)_3$,



<43>

<44> [식 중,

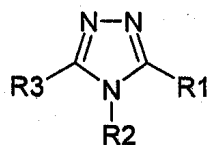
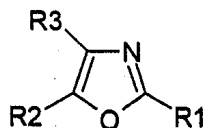
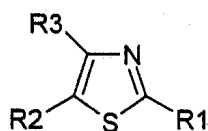
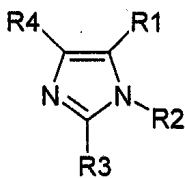
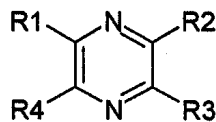
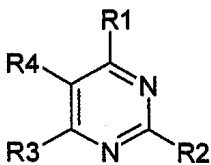
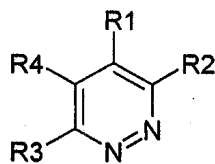
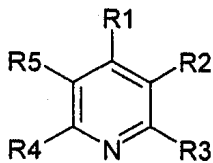
<45> X 및 Y는 P 또는 N이고,

<46> R^1 , R^2 및 R^3 는, 수소, 바람직하게는 탄소수 1 내지 16의 알킬, 아릴알킬, 아릴 또는 헤테로시클릭 아릴이며,

<47> 상기에서, 고리 및/또는 알킬 라디칼 중 한 개, 두 개 또는 세 개의 CH_2 기는 동일하거나 상이한 헤테로원자, 바람직하게는 O, NH 또는 탄소수 1 내지 6의 N(알킬)로써 교체될 수 있고,

<48> 상기에서, 고리 및/또는 알킬 라디칼은 추가적 기, 바람직하게는 F, Cl, $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ 또는 $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ {식 중, $1 \leq n \leq 6$ 및 $0 \leq x \leq 2n+1$ }, 알킬아릴, 아릴, 헤테로시클릭 아릴 또는 헤테로시클릭 알킬아릴로써 부분적으로 치환될 수 있음].

<49> 더욱 바람직한 것은, 본 발명에 따라 수득된 퍼플루오로알칸설폰산 에스테르와 하기의 군에서 선택되는 화합물 $XR^1R^2R^3$ 이 반응하여 염을 생성하는 것이다:



<50>

<51> [식 중, R^1 내지 R^4 는, 동일하거나 상이하며, 단일 또는 이중 결합에 의해 서로 연결될 수 있고, 각각은 개별적으로 또는 함께 하기임:

<52> - 수소,

- <53> - 할로젠, 바람직하게는 불소 (단, N-할로젠 결합은 없어야함),
- <54> - 탄소수 1 내지 8의 알킬 라디칼로서, 추가적 기, 바람직하게는 F,
- <55> Cl , $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ 또는 $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$
- <56> {식 중, $1 \leq n \leq 6$ 및 $0 \leq x \leq 2n+1$ }, 알킬아릴, 아릴 또는 헤테로시
- <57> 클릭 아릴,
- <58> - 아릴 라디칼,
- <59> - 알킬아릴 라디칼,
- <60> - 방향족 헤테로시클릭 라디칼,
- <61> - 헤테로시클릭 알킬아릴 라디칼].
- <62> 본 발명에 따라 제조되는 퍼플루오로알칸설폰산 라디칼을 함유하는 화합물, 즉, 퍼플루오로알칸설폰산 에스테르 및 특히 이의 염은, 전해질, 전기화학전지, 일차 및 이차 전지, 커패시터 및/또는 슈퍼- 또는 울트라-커패시터에 있어서, 예를 들면 용매 또는 전도성 염으로서 채용될 수 있다. 본원의 염은 순수 형태로 또는 대안적으로 이들의 혼합물의 형태로 전도성 염으로서 채용될 수 있다. 또한, 전도성 염으로서의 상기 염과 함께 당업자에게 공지된 추가의 염을 함께 사용하는 것도 가능하다. 또한, 퍼플루오로알칸설폰산 에스테르는 강력한 알킬화제(alkylating agent)이며, 예를 들면, 의약 및 농작물 보호제의 제조에 있어서 유기 화합물의 알킬화에 적당하다.
- <63> 본 발명에 따른 퍼플루오로알칸설폰산 라디칼을 함유하는 화합물, 특히 그 염은 액체, 젤라틴성, 중합체성 또는 고체 전해질에서 사용될 수 있다. 이 때문에, 전도성 염 및 적당한 중합체 및/또는 적당한 용매를 함유하는 혼합물이 채용될 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, 용어 "혼합물"은 그 성분들의 순수 혼합물, 염(들)이 중합체 또는 젤 중에 포함된 혼합물, 및 화학적 및/또는 물리적 결합이 염과 중합체 또는 젤 사이에 존재하는 혼합물을 포함한다. 젤라틴성 전해질의 경우, 상기 혼합물은 바람직하게는 염 및 중합체에 추가하여 적당한 용매를 함유한다.
- <64> 액체 또는 젤라틴성 전해질에 채용되는 용매는, 특히 바람직하게는, 전기화학전지, 일차 및 이차 전지, 커패시터, 슈퍼커패시터, 울트라커패시터 또는 전기화학전지에서의 사용에 적당한 비양자성 용매 또는 이의 혼합물, 예를 들면 카보네이트, 에스테르, 에테르, 설포네이트 또는 니트릴 등, 예를 들면, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 메틸 아세테이트, γ -부티로락톤, 에틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 메틸 부티레이트, 에틸 부티레이트, 디메틸 설폭사이드, 설포란, 아세토니트릴, 아크릴로니트릴, 테트라하이드로푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란이다.
- <65> 액체 또는 젤라틴성 전해질에 채용되는 중합체는 바람직하게는 아크릴로니트릴, 비닐리덴 디플루오라이드, 메틸 (메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸란, 에틸렌 옥사이드, 실록산, 포스파젠 또는 하나 이상의 상기 단일중합체 및/또는 공중합체의 혼합물이 바람직하며, 상기 중합체는 적어도 부분적으로 가교될 수 있다.
- <66> 상기에 언급된 모든 출원, 특허 및 공개문헌, 및 대응 출원 DE 101 63 458.7(2002. 12. 21. 출원됨)의 완전한 개시 내용은 참고문헌으로써 본 출원 내에 삽입되어 있다.
- <67> 추가 언급이 없더라도, 당업자는 가장 넓은 범위에서 상기 설명을 실시할 수 있을 것이다. 따라서, 바람직한 구현에 및 실시에는 단지 설명으로서만 간주되며, 어느 식으로도 절대 제한적인 것이 아니다.

실시예

- <68> 모든 NMR 스펙트럼은 Bruker WP 80 SY 분광측정기로 측정되었다. (^1H : 80.1 MHz, ^{19}F : 75.5 MHz).

<69> 실시예 1

- <70> 트리플루오로메탄설폰산 19.4g (0.129몰)을 환류 응축기가 장착된 둥근바닥 플라스크 내로 도입하였다. 얼음 중탕을 사용한 냉각 및 일정 교반 하에서 디메틸 카보네이트 5.81g (0.0646몰)을 첨가하였다. 이어서, 기체 발

생이 정지될 때까지, 상기 반응 혼합물을 오일 중탕을 사용하여 90℃ (오일 중탕의 온도)에서 3 시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각 후, 상기 반응 혼합물을 대기압에서 증류하였다. 투명한 무색 액체 12.3g이 단리되었다 (비등 범위 100-102℃). 상기 혼합물은 트리플루오로메탄설포네이트 (메틸 트리플레이트) 96.3% 및 디메틸 카보네이트 3.7%를 함유한다. 메틸 트리플레이트의 수율은 55.8%이었다.

<71> ^{19}F -NMR, ppm (용매: CDCl_3 , 내부 표준: CCl_3F); -74.86s (CF_3)

<72> ^1H -NMR, ppm (용매: CDCl_3 , 내부 표준: TMS): 4.21 q; $J_{\text{H},\text{F}}^5 = 0.7 \text{ Hz}$

<73> ^{19}F - 및 ^1H -NMR 실험자료는 메틸 트리플레이트에 대한 문헌 자료에 대응된다 [Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, 주변집자 Leo A. Paquette, Vol.5, John Wiley and Sons Ltd., 1995, 3618: J. Org. Chem., Vol.38, No.21, 1973, 3673-3677].

<74> 실시예 2

<75> 트리플루오로메탄설포산 76.36g (0.509몰)을 환류 응축기가 장착된 둥근바닥 플라스크 내로 도입하였다. 일정 교반 하에서 벤조일 클로라이드 71.60g (0.509몰)을 2 분 동안에 걸쳐 첨가하였다. 상기 첨가 중에, 혼합물을 따뜻하게 하였고, 기체 발생이 관찰되었다. 상기 반응 혼합물을 냉각하지 않고, 디메틸 카보네이트 45.81g (0.509몰)을 첨가하고, 이어서 오일 중탕을 사용하여 90℃(오일 중탕의 온도)에서 10 시간 동안 상기 반응 혼합물을 가열하였다. 실온으로 냉각 후, 상기 반응 혼합물을 대기압에서 증류하여, 투명한 무색 액체로서 75.05g (89.9%)의 트리플루오로메탄설포네이트 (메틸 트리플레이트)를 수득하였다 (비등 범위 98-99℃).

<76> 메틸 트리플레이트에 대한 ^{19}F - 및 ^1H -NMR 실험자료는 상기 문헌의 자료 및 실시예 1 에서 나타난 실험자료에 해당된다.

<77> 추가로 트리플루오로메탄설포산 49.15g (0.328몰), 벤조일 클로라이드 46.10g (0.328몰) 및 디메틸 카보네이트 29.49g (0.328몰)을 교반 하에서 상기 증류 잔류물에 첨가하였다. 이어서, 오일 중탕을 사용하여 90℃ (오일 중탕의 온도)에서 6 시간 동안 상기 반응 혼합물을 가열하고, 증류에 의해 순수한 메틸 트리플레이트 52.00g (수율: 96.8%)을 수득하였다.

<78> 상기 두 연속 반응에서 메틸 트리플레이트의 수율은 96.2%이었다.

<79> 메틸 트리플레이트의 단리 후, 잔류 반응 혼합물을 감압 하에서 증류하여 (비등 범위: 2.7kPa에서 89-91℃), 순수한 메틸 벤조에이트 94.92g (수율: 83.4%)을 수득하였다.

<80> ^1H -NMR, ppm (용매: CDCl_3 , 내부 표준: TMS): 3.86 s (CH_3), 7.52m (3H), 8.00m (2H).

<81> 상기 액체의 증류 후 잔류하는 증류 잔류물은 벤조산으로서, 이는 에탄올/물로부터 결정화될 수 있다 (용점 121-122℃).

<82> 실시예 3

<83> p-니트로벤조일 클로라이드 29.77g (0.160몰), 디메틸 카보네이트 15.00g (0.160몰), 트리플루오로메탄설포산 24.07g (0.160몰)을 환류 응축기가 장착된 둥근바닥 플라스크 내에서 혼합하고, 일정 교반 하에서 오일 중탕 중에서 75℃ (오일 중탕의 온도)에서 2 시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각 후, 메틸 트리플레이트를 감압 하에

서 증류하여, 투명한 무색 액체 18.57g (수율: 70.6%)을 수득하였다 (비등 범위 98-99℃).

<84> 잔류하는 고체 증류 잔류물은 주로 메틸 p-니트로벤조에이트로 이루어지며, 이는 메탄올로부터 결정화 후 담황색 생성물로서 수득되었다 (25.0g, 수율: 86.0%, 융점: 93-94℃).

<85> 실시예 4

<86> 트리플루오로메탄설폰산 20.84g (0.139몰)을 환류 응축기가 장착된 둥근바닥 플라스크 내로 도입하였다. 얼음 냉각 및 일정 교반 하에서, 2,6-디플루오로벤조일 클로라이드 24.69 g (0.139몰) 및 디메틸 카보네이트 12.50g (0.139몰)을 첨가하였다. 상기 얼음 중탕을 오일 중탕으로써 교체하고, 상기 반응 혼합물을 교반 하에서 80-110℃ (오일 중탕의 온도)에서 4 시간 동안 가열하였다. 기체 발생이 70℃에서 관찰되었다. 반응 완료 후, 상기 혼합물을 실온으로 냉각하고, 메틸 트리플레이트를 대기압 하에서 증류하여, 투명한 무색 액체 20.63g (수율: 90.6%)를 수득하였다 (비등 범위 98-99℃).

<87> 상기 잔류 반응 혼합물을 감압 하에서 증류하여 (비등점: 2.0kPa에서 90℃), 순수한 메틸 2,6-디플루오로벤조에이트 21.50g (수율: 89.4%)을 수득하였다.

<88> ^{19}F -NMR, ppm (용매: CD_3CN , 내부 표준: CCl_3F); -111.50t (2F), $J_{\text{H,F}} = 7.0 \text{ Hz}$

<89> ^1H -NMR, ppm (용매: CD_3CN , 내부 표준: TMS): 3.92s (CH_3), 7.04m (2H), 7.53 (1H).

<90> 실시예 5

<91> 트리플루오로메탄설폰산 16.08g (0.107몰)을 환류 응축기가 장착된 둥근바닥 플라스크 내로 도입하였다. 얼음 냉각 및 일정 교반 하에서, 펜타플루오로벤조일 클로라이드 24.72g (0.107몰) 및 디메틸 카보네이트 9.65g (0.107몰)을 첨가하였다. 상기 얼음 중탕을 오일 중탕으로써 교체하고, 상기 반응 혼합물을 교반 하에서 80-110℃ (오일 중탕의 온도)에서 4 시간 동안 가열하였다. 기체 발생이 약 70℃에서 관찰되었다. 반응 완료 후, 상기 혼합물을 실온으로 냉각하고, 메틸 트리플레이트를 대기압 하에서 증류하여, 투명한 무색 액체 14.81g (수율: 84.2%)를 수득하였다 (비등 범위 98-99℃).

<92> 상기 잔류 반응 혼합물을 감압 하에서 증류하여 (비등점: 2.0kPa에서 72℃), 순수한 메틸 펜타플루오로벤조에이트 21.45g (수율: 79.7%)을 수득하였다.

<93> ^{19}F -NMR, ppm (용매: CD_3CN , 내부 표준: CCl_3F); -139.58 dm (2F), -150.37 tt (1F), -161.89 m (2F), $J_{\text{F,F}}^3 = 20.0 \text{ Hz}$, $J_{\text{F,F}}^4 = 4.4 \text{ Hz}$

<94> ^1H -NMR, ppm (용매: CD_3CN , 내부 표준: TMS): 3.96s (CH_3).

<95> 실시예 6

<96> 벤조산 무수물 4.23g (0.0187몰) 및 디메틸 카보네이트 2.53g (0.0187몰)을 환류 응축기가 장착된 둥근바닥 플라스크 내로 도입하였다. 얼음 냉각 및 일정 교반 하에서, 트리플루오로메탄설폰산 2.81g (0.0187몰)을 첨가하였다. 상기 얼음 중탕을 오일 중탕으로써 교체하고, 교반 하에서 상기 반응 혼합물을 90-110℃ (오일 중탕의 온도)에서 4 시간 동안 가열하였다. 반응 완료 후, 상기 혼합물을 실온으로 냉각하고, 메틸 트리플레이트를 대기압 하에서 증류하여, 투명한 무색 액체 0.55g (수율: 17.9%)를 수득하였다 (비등 범위 99-100℃).

<97> 상기 잔류 반응 혼합물을 감압 하에서 증류하여 (비등 범위: 2.0kPa에서 88-93℃), 실질적으로 순수한 메틸 벤조에이트 3.96g (수율: 77.8%)을 수득하였다.

<98> $^1\text{H-NMR}$, ppm (용매: CD_3CN , 내부 표준: TMS): 3.86s (CH_3), 7.52 m (3H), 8.00 m (2H).

<99> 실시예 7

<100> p-니트로벤조일 클로라이드 10.73g (0.0578몰) 및 디에틸 카보네이트 6.84g (0.0579몰)을 환류 응축기가 장착된 둥근바닥 플라스크 내로 도입하였다. 얼음 냉각 및 일정 교반 하에서, 트리플루오로메탄설폰산 8.68g (0.0579몰)을 첨가하였다. 상기 얼음 중탕을 오일 중탕으로써 교체하고, 기체 발생이 정지할 때까지, 교반 하에서 상기 반응 혼합물을 100-110℃ (오일 중탕의 온도)에서 5 시간 동안 가열하였다. 반응 완료 후, 상기 혼합물을 실온으로 냉각하고, 에틸 트리플루오로메탄설폰네이트 (에틸 트리플레이트)를 대기압 하에서 증류하여, 투명한 무색 액체 3.28g (수율: 31.8%)를 수득하였다 (비등 범위 114-116℃).

<101> $^{19}\text{F-NMR}$, ppm (용매: CD_3Cl_3 , 내부 표준: CCl_3F); -75.68 s (CF_3)

<102> $^1\text{H-NMR}$, ppm (용매: CD_3Cl_3 , 내부 표준: TMS): 1.51 t (CH_3), 4.62 q (CH_2), $J_{\text{H,H}}^3 = 7.0 \text{ Hz}$

<103> $^{19}\text{F-}$ 및 $^1\text{H-NMR}$ 실험자료는 에틸 트리플루오로메탄설폰네이트 (에틸 트리플레이트)에 대한 문헌 자료에 해당된다 [Eur. Polym. J., Vol. 16, No. 9, 1980, 861-865].

<104> 실시예 8

<105> 트리플루오로메탄설폰산 13.67g (0.0911몰)을 환류 응축기가 장착된 둥근바닥 플라스크 내로 -30℃에서 도입하였다. 벤조일 클로라이드 12.80g (0.0912몰)을 일정 교반 하에서 2 분에 걸쳐 첨가하며, 이 과정 중에 상기 혼합물을 약간 따뜻하게 하였다. 이어서, 상기 혼합물을 냉각하지 않으면서 디에틸 카보네이트 10.77g (0.0912몰)을 첨가하였다. 교반 하에서 상기 반응 혼합물을 오일 중탕 중에서 70-90℃ (오일 중탕의 온도)에서 4.5 시간 동안 가열하였다. 기체 발생이 오일-중탕 온도 약 70℃ 에서 관찰되었다. 반응 완료 후, 상기 혼합물을 실온으로 냉각하고, 에틸 트리플루오로메탄설폰네이트 (에틸 트리플레이트)를 대기압 하에서 증류하여, 투명한 무색 액체 13.10g (수율: 80.8%)를 수득하였다 (비등점 115℃).

<106> 에틸 트리플레이트에 대한 $^{19}\text{F-}$ 및 $^1\text{H-NMR}$ 실험자료는 상기 문헌 자료에 해당된다 [참조 실시예 7].

<107> 상기 잔류 반응 혼합물을 감압 하에서 증류하여 (비등 범위: 2.0kPa에서 100℃), 순수한 에틸 벤조에이트 9.91g (수율: 72.5%)을 수득하였다.

<108> $^1\text{H-NMR}$, ppm (용매: CD_3CN_3 , 내부 표준: TMS): 1.35 t (3H, CH_3), 4.33 q (2H, CH_2), 7.53 m (3H), 8.00 m (2H), $J_{\text{H,H}}^3 = 7.0 \text{ Hz}$

<109> $^1\text{H-NMR}$ 실험자료는 에틸 벤조에이트에 대한 문헌 자료 [The Aldrich Library of NMR Spectra, Edition II, Charles J Pouchert, Volume 2,281] 에 해당된다.

<110> 실시예 9

<111> 트리플루오로메탄설폰산 17.74g (0.1182몰)을 환류 응축기가 장착된 둥근바닥 플라스크 내로 도입하였다. 트리클로로아세틸 클로라이드 21.41g (0.1177몰)을 일정 교반 하에서 2 분 동안에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 냉각하지 않으면서 5 분 동안에 걸쳐 디메틸 카보네이트 10.60g (0.1177몰)을 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 약간 따뜻하게 하고, 기체 발생이 정지할 때까지, 교반하면서 오일 중탕 중에서 80-100℃ (오일 중탕의 온도)에서 7 시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각 후, 상기 혼합물을 대기압 하에서 증류하여, 투명한 무색 액체 17.48g (수율: 90.5%)로서 메틸 트리플루오로메탄설포네이트를 수득하였다 (비등 범위 98-100℃).

<112> ^{19}F - 및 ^1H -NMR 실험자료는 상기 문헌 자료 및 실시예에서의 실험자료에 해당된다.

<113> 상기 잔류 반응 혼합물을 추가 증류하여 (비등 범위: 152-153℃), 메틸 트리클로로아세테이트 15.16g (수율: 72.6%)을 수득하였다.

<114> ^1H -NMR, ppm (용매: CD_3CN_3 , 내부 표준: TMS): 3.98 s (CH_3).

<115> 실시예 10

<116> 건조 헥산 50mL 중 1-메틸이미다졸 6.31g (0.0768몰)을 환류 응축기가 장착된 둥근바닥 플라스크 내로 도입하였다. 에틸 트리플레이트 13.75g (0.0772몰)을 얼음 중탕에 의한 냉각 및 일정 교반 하에서 20 분 동안에 걸쳐 첨가하였다. 추가 10 분 후, 이어서 얼음 중탕을 오일 중탕으로 교체하고, 상기 반응 혼합물을 1 시간 동안 환류시켰다 (오일 중탕의 온도 70-75℃). 헥산을 증류 제거한 후, 상기 잔류 반응 혼합물을 30 - 100 Pa 진공 중 80-90℃에서 5 시간 동안 유지시켜, 투명한 무색 액체로서 1-메틸-3-에틸이미다졸륨 트리플루오로메탄설포네이트 19.80g (수율: 99.1%)을 수득하였다 .

<117> ^{19}F -NMR, ppm (용매: CD_3CN , 내부 표준: CCl_3F); -78.05 s (CF_3SO_3^-)

<118> ^1H -NMR, ppm (용매: CD_3CN_3 , 내부 표준: TMS): 1.41 t (CH_3), 3.89 s (CH_3), 4.23 q (CH_3), 7.47 dd (1H), 7.54 dd (1H), 8.74 br.s (1H), $J_{\text{H,H}}^3 = 7.3 \text{ Hz}$, $J_{\text{H,H}} = 1.8 \text{ Hz}$.

<119> 실시예 11

<120> 건조 헥산 800mL 중 1-메틸피롤리딘 141.13g (1.657몰)을 환류 응축기가 장착된 둥근바닥 플라스크 내로 도입하였다. 메틸 트리플레이트 272g (1.657몰)을 얼음 중탕에 의한 냉각 및 일정 교반 하에서 45 분 동안에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 얼음 중탕을 오일 중탕으로 교체하고, 상기 반응 혼합물을 15 분 동안 환류시켰다 (오일 중탕의 온도 70-75℃). 실온으로 냉각한 후, 백색 침전을 여과하여, 헥산 100mL로 두 번 세척하고 30-100 Pa의 진공 중 110℃에서 3 시간 동안 건조하여, 백색 고체로서 1,1-디메틸피롤리디늄 트리플루오로메탄설포네이트 409g (수율: 99.1%)을 수득하였다 .

<121> ^{19}F -NMR, ppm (용매: CD_3CN , 내부 표준: CCl_3F); -78.00 s (CF_3SO_3^-)

<122> ^1H -NMR, ppm (용매: CD_3CN_3 , 내부 표준: TMS): 2.17 m (4H), 3.07 s (CH_3), 3.45 m (4H).

<123> 실시예 12

<124> 건조 헥산 70mL 중 1,4-디메틸피페라진 5.77g (0.0505몰)을 환류 응축기가 장착된 둥근바닥 플라스크 내로 도입하였다. 메틸 트리플레이트 16.56g (0.1009몰)을 얼음 중탕에 의한 냉각 및 일정 교반 하에서 20 분 동안에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 얼음 중탕을 오일 중탕으로써 교체하고, 상기 반응 혼합물을 15 분 동안 환류시켰다 (오일 중탕의 온도 70-75℃). 실온으로 냉각한 후, 백색 침전을 여과하여, 헥산 10mL로 두 번 세척하고 30-100 Pa의 진공 중 80℃에서 3 시간 동안 건조하여, 백색 고체로서 1,1,4,4-테트라메틸-피페라지늄 디(트리플루오로메탄설포네이트) 20.68g (수율: 92.7%)을 수득하였다 .

<125> ^{19}F -NMR, ppm (용매: $(\text{CD}_3)_2\text{SO}_2$, 내부 표준: CCl_3F); -77.40 s (CF_3SO_3^-)

<126> ^1H -NMR, ppm (용매: $(\text{CD}_3)_2\text{SO}_2$, 내부 표준: TMS): 3.30 s (4CH_3), 3.82 s (4CH_2).

<127> 모든 ^{19}F - 및 ^1H -NMR 스펙트럼은 Bruker WP 80 SY 분광측정기로 측정되었다. (^1H 에 대해 80.1 MHz, 및 ^{19}F 에 대해 75.4 MHz).