

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 16 日(16.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/108284 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 21/093 (2006.01) C07C 311/48 (2006.01)
C07C 303/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051952
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 30 日(30.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-027563 2011 年 2 月 10 日(10.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本曹達株式会社 (Nippon Soda Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坪倉 史朗 (TSUBOKURA Shiro) [JP/JP]; 〒9492392 新潟県上越市中郷区藤沢 9 5 0 日本曹達株式会社 二本木工場内 Niigata (JP). 丸山 道明 (MARUYAMA Michiaki) [JP/JP]; 〒9492392 新潟県上越市中郷区藤沢 9 5 0 日本曹達株式会社 二本木工場内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF FLUOROSULFONYLIMIDE AMMONIUM SALT

(54) 発明の名称: フルオロスルホニルイミドアンモニウム塩の製造方法

(57) Abstract: A compound [I] such as an N-(chlorosulfonyl)-N-(fluorosulfonyl)imide ammonium salt is reacted with hydrogen fluoride to produce a compound [II] such as an N,N-di(fluorosulfonyl)imide ammonium salt. The resulting compound [II] is reacted with an alkali metal compound or the like to produce a compound [IV] such as an N,N-di(fluorosulfonyl)imide alkali metal salt.

(57) 要約: N-（クロロスルホニル）-N-（フルオロスルホニル）イミドアンモニウム塩などの化合物 [I] と、フッ化水素とを反応させることによって、N,N-ジ（フルオロスルホニル）イミドアンモニウム塩などの化合物 [II] を得る。得られた化合物 [II] と、アルカリ金属化合物などとを反応させることによって、N,N-ジ（フルオロスルホニル）イミドアルカリ金属塩などの化合物 [IV] を得る。



WO 2012/108284 A1

明 細 書

発明の名称：

フルオロスルホニルイミドアンモニウム塩の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フルオロスルホニルイミドアンモニウム塩の製造方法に関する。より詳細に、本発明は、電解質特性などを低下させる金属不純物の混入が限りなく抑制されたフルオロスルホニルイミドアンモニウム塩を効率良く製造する方法に関する。

本願は、2011年2月10日に、日本に出願された特願2011-027563号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] フルオロスルホニルイミド塩は、電解質や、燃料電池の電解液への添加物、選択的吸電子などとして様々な分野において有用な化合物である（特許文献1）。アルカリ金属化合物やオニウム化合物を用いた反応によって、フルオロスルホニルイミドアルカリ金属塩や各種のフルオロスルホニルイミドオニウム塩を得ることができる。フルオロスルホニルイミドアンモニウム塩は、フルオロスルホニルイミドアルカリ金属塩や当該アンモニウム塩以外のフルオロスルホニルイミドオニウム塩の製造中間体として有用である。

[0003] フルオロスルホニルイミドアンモニウム塩の合成法が種々提案されている。例えば、非特許文献1には、ジ（フルオロスルホニル）イミドとアンモニアとからジ（フルオロスルホニル）イミドアンモニウム塩を合成する方法が開示されている。

特許文献2には、ジ（クロロスルホニル）イミドとオニウム化合物とを反応させてクロロスルホニルイミドオニウム塩を得、これと第11族～第15族、第4周期～第6周期の元素（但し、砒素およびアンチモンは除く）からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むフッ化物とを反応させることによってビス〔ジ（フルオロスルホニル）イミド〕オニウム塩を合成する

方法が開示されている。特許文献2に記載の製法で用いられるフッ化物として、フッ化亜鉛 (ZnF_2)、フッ化銅 (CuF_2)、フッ化ビスマス (BiF_3) などが開示されている。これらはいずれも常温固体の物質である。

また、非特許文献2または3には、三フッ化ヒ素 (AsF_3)、三フッ化アンチモン (SbF_3) をフッ素化剤として用いてジ (クロロスルホニル) イミドからジ (フルオロスルホニル) イミドを直接に合成する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表平08-511274号

特許文献2：特開2010-168308号

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Zeitschrift fuer Chemie(1987), 27(6), 227-8

非特許文献2：John K. RuffおよびMax Lustig、Inorg. Synth. 11, 138-140 (1968年)

非特許文献3：Jean' ne M. Shreeveら、Inorg. Chem. 1998, 37 (24), 6295-6303

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 非特許文献1に記載の合成法の原料であるジ (フルオロスルホニル) イミドは、ジ (フルオロスルホニル) イミド塩を強酸で処理してフリー化することによって得られる。しかし、ジ (フルオロスルホニル) イミド自体が強酸であるため工業的な製造は容易でない。イオン交換樹脂を用いてジ (フルオロスルホニル) イミドを合成する方法があるが、工程が煩雑で、工業的な生産には適していない。

特許文献2に記載の合成法では、前記フッ化物由来の金属元素が電解質の特性を低下させるので、フッ化物由来の金属元素を取り除くことが必要であ

る。当該金属元素を完全に除去するためには、煩雑な精製操作を行わなければならない。

非特許文献 2 または 3 に記載の合成法に使用される AsF_3 は比較的が高価である。 As および Sb はいずれも高い毒性を有する元素であるので、作業性に難がある。特に AsF_3 を用いる合成法では、目的生成物との分離が困難な化合物が副生する。そのため、非特許文献 2 または 3 に開示される合成法は工業的生産に不適である。

[0007] 本発明の課題は、電解質特性などを低下させる金属不純物の混入が限りなく抑制されたフルオロスルホニルイミドアンモニウム塩を効率良く製造する方法を提供すること、および、電解質特性などを低下させる金属不純物を含まないフルオロスルホニルイミド塩をフルオロスルホニルイミドアンモニウム塩から製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた。その結果、特定のクロロスルホニルイミドアンモニウム塩とフッ化水素とを反応させることによってフルオロスルホニルイミドアンモニウム塩を工業的に容易に合成できることを見出した。また、そのようにして得られたフルオロスルホニルイミドアンモニウム塩にアルカリ金属化合物などを反応させることによって電解質特性などを低下させる金属不純物を含まないフルオロスルホニルイミドアルカリ金属塩などが得られることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

[0009] すなわち、本発明は、以下のものを包含する。

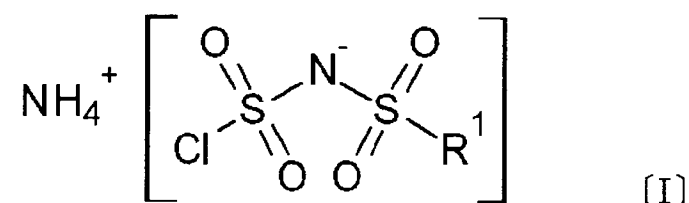
(1) 式 [I] で表される化合物（以下、化合物 [I] と表記することがある。）と、フッ化水素とを反応させることを含む、式 [II] で表されるフルオロスルホニルイミドアンモニウム塩（以下、化合物 [II] と表記することがある。）の製造方法。

(2) 式 [III] で表される化合物（以下、化合物 [III] と表記することがある。）と、アンモニアまたはその塩とを反応させて、式 [I] で表される

化合物を得ることをさらに含む、前記（１）に記載の製造方法。

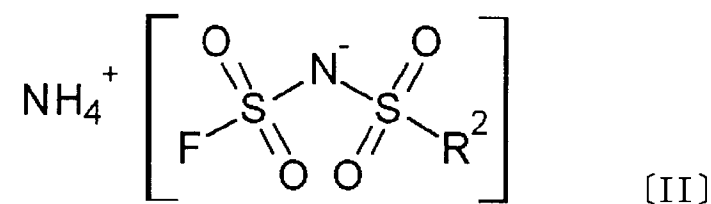
（３） 前記（１）または（２）に記載の方法で得られた式〔II〕で表されるフルオロスルホニルイミドアンモニウム塩に、アルカリ金属化合物、オニウム化合物および有機アミン化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物を反応させることを含む式〔IV〕で表されるフルオロスルホニルイミド塩（以下、化合物〔IV〕と表記することがある。）の製造方法。

[0010] [化1]



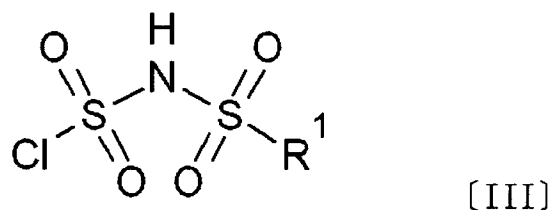
[0011] （式〔I〕中、R¹は、フッ素原子、塩素原子または１～６個の炭素原子を有するフッ化アルキル基を示す。）

[0012] [化2]



[0013] （式〔II〕中、R²は、フッ素原子または１～６個の炭素原子を有するフッ化アルキル基を示す。）

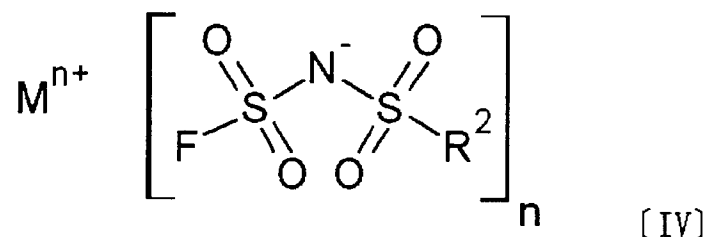
[0014] [化3]



[0015] （式〔III〕中、R¹は、式〔I〕におけるものと同じものを示す。）

[0016]

[化4]



[0017] (式 (IV) 中、 M^{n+} はアルカリ金属カチオンまたはオニウムカチオン (NH_4^+ を除く。)を示し、 n はアルカリ金属カチオンまたはオニウムカチオン (NH_4^+ を除く。)の価数に相当し且つ1～3のいずれかの整数を示し、 R^2 は式〔II〕におけるものと同じものを示す。)

[0018] (4) 前記式〔II〕で表されるフルオロスルホニルイミドアンモニウム塩に反応させる化合物がアルカリ金属の水酸化物または三級アミン化合物であり、前記式 (IV) 中の M^{n+} がアルカリ金属カチオンまたは3級アンモニウムカチオンを示す前記 (3) に記載の製造方法。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、フルオロスルホニルイミドアンモニウム塩を工業的に効率よく製造することができる。また、このようにして得られたフルオロスルホニルイミドアンモニウム塩にアルカリ金属化合物などを反応させることによって電解質特性などを低下させる金属不純物を含まない他のフルオロスルホニルイミド塩を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下において「フルオロスルホニルイミド」という表現は、特に言及しない限り、フルオロスルホニル基を2つ有するジ(フルオロスルホニル)イミドと、フルオロスルホニル基とフルオロアルキルスルホニル基とを有するN-(フルオロスルホニル)-N-(フルオロアルキルスルホニル)イミドを意味する。また、「クロロスルホニルイミド」についても同様である。上記「フルオロアルキル」とは、1～6個の炭素原子を有するアルキル基において1以上の水素原子がフッ素原子で置換されたものを意味し、例えば、フル

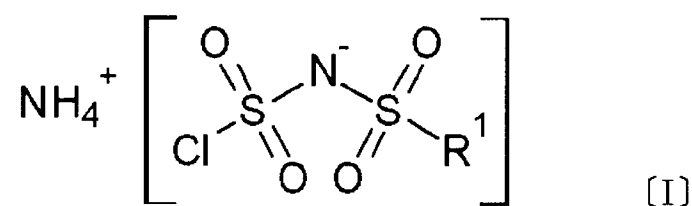
オロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基などが含まれる。

[0021] (化合物〔II〕の製造方法)

本発明に係る化合物〔II〕の製造方法は、化合物〔I〕と、フッ化水素とを反応させることを含むものである。

[0022] 本発明に用いられる化合物〔I〕は、式〔I〕で表される化合物である。

[0023] [化5]



[0024] 式〔I〕中、 R^1 は、フッ素原子、塩素原子または1～6個の炭素原子を有するフッ化アルキル基を示す。これらのうち、 R^1 は、塩素原子が好ましい。

[0025] R^1 における、フッ化アルキル基を構成する炭素原子の数は、1～6個、好ましくは1～4個、より好ましくは1～2個である。フッ化アルキル基としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、ペルフルオロ-*n*-プロピル基、フルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、フルオロブチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル基、ペルフルオロ-*n*-ブチル基、ペルフルオロイソブチル基、ペルフルオロ-*t*-ブチル基、ペルフルオロ-*sec*-ブチル基、フルオロペンチル基、ペルフルオロペンチル基、ペルフルオロイソペンチル基、ペルフルオロ-*t*-ペンチル基、フルオロヘキシル基、ペルフルオロ-*n*-ヘキシル基、ペルフルオロイソヘキシル基などを挙げることができる。これらの中でも、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基またはペルフルオロ-*n*-プロピル基が好ましく、トリフルオロメチル基またはペンタフルオロエチル基がより

好ましい。

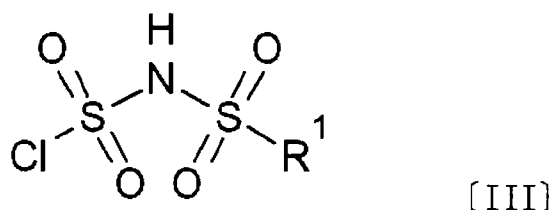
[0026] 化合物〔I〕の具体例としては、N－（クロロスルホニル）－N－（フルオロスルホニル）イミドアンモニウム塩、ジ（クロロスルホニル）イミドアンモニウム塩、N－（クロロスルホニル）－N－（トリフルオロメチルスルホニル）イミドアンモニウム塩、N－（クロロスルホニル）－N－（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミドアンモニウム塩、N－（クロロスルホニル）－N－（ペルフルオロ－n－プロピルスルホニル）イミドアンモニウム塩などを挙げることができる。

[0027] 化合物〔I〕は、その製造方法によって特に制限されない。化合物〔I〕の好適な製法は、化合物〔III〕と、アンモニアまたはその塩とを反応させることによる製造法である。

化合物〔I〕の合成反応に使用されるアンモニアの塩としては、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウムなどのハロゲン化アンモニウムなどを挙げることができる。

[0028] 化合物〔III〕は、式〔III〕で表される化合物である。

[0029] [化6]



[0030] 式〔III〕中のR¹は、式〔I〕におけるものと同じものを挙げることができる。

[0031] 化合物〔III〕の具体例としては、N－（クロロスルホニル）－N－（フルオロスルホニル）イミド、ジ（クロロスルホニル）イミド、N－（クロロスルホニル）－N－（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、N－（クロロスルホニル）－N－（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド、N－（クロロスルホニル）－N－（ペルフルオロ－n－プロピルスルホニル）イミドなどを挙げることができる。

[0032] 化合物〔III〕は、市販品であってもよいし、例えば、Z. Anorg. Allg. Chem 2005, 631, 55-59に記載の方法で合成したものであってもよい。例えば、式〔III〕で表される化合物の一つであるジ（クロロスルホニル）イミドは、クロロスルホニルイソシアネートとクロロスルホン酸との反応させることによって得ることができる（Chemisch Berichte 1964, 95, 849-850を参照）。

また、N－（クロロスルホニル）－N－（フルオロアルキルスルホニル）イミドは、クロロスルホニルイソシアネートとフッ化アルキルスルホン酸との反応や、フッ化アルキルスルホニルイソシアネートとクロロスルホン酸との反応などによって得ることができる。

[0033] 化合物〔III〕とアンモニアまたはその塩との反応は、それらを溶媒中で若しくは無溶媒で混合することによって行うことができる（例えば、J. Inorg. Nucl. Chem. 1978, 40, 2001-2003参照）。反応温度は、好ましくは－40℃～200℃、より好ましくは－20℃～100℃である。反応時間は、反応規模によって異なるが、好ましくは0.1時間～48時間、より好ましくは0.5時間～24時間である。

[0034] 化合物〔III〕とアンモニアまたはその塩との反応における、アンモニアおよびその塩の使用量は、化合物〔III〕1モルに対して、好ましくは1モル～5モル、より好ましくは1モル～2モルである。

[0035] 溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ －ブチロラクトン、 γ －バレロラクトン、ジメトキシメタン、1,2－ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2－メチルテトラヒドロフラン、1,3－ジオキサン、4－メチルー1,3－ジオキソラン、メチルホルメート、メチルアセテート、メチルプロピオネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、3－メチルスルホラン、ジメチルスルホキシド、N,N－ジメチルホルムアミド、N－メチルオキサゾリジノン、バレロニトリル、ベンゾニトリル、アセトニトリル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、ニトロメタン、ニトロベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、塩化メチレン

、四塩化炭素、クロロホルムなどの非プロトン性溶媒を挙げることができる。精製時の作業性が高いという観点から、低沸点溶媒が好ましい。そのような好適な特性を有する溶媒としては、アセトニトリル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、塩化メチレン、四塩化炭素またはクロロホルムを挙げることができる。

[0036] このようにして得られた化合物〔I〕は、上記のような合成反応後に、精製することなく本発明に係る化合物〔II〕の製法に使用することができ、または常法に従って後処理および精製を行って本発明に係る化合物〔II〕の製法に使用することができる。

[0037] 本発明に用いられるフッ化水素は、分子式 HF で表される化合物である。フッ化水素は、無色の気体または液体であるので、配管などを通して反応装置内を輸送することが容易にできる。

フッ化水素は、蛍石（主成分がフッ化カルシウム CaF_2 の鉱石）と濃硫酸とを混合し加熱することによって製造することができる。またフッ素 F_2 を水と反応させることによって得ることができる。

フッ化水素の使用量は、化合物〔I〕1モルに対して、好ましくは1モル～20モル、より好ましくは1モル～10モル、さらに好ましくは1モル～5モルである。

[0038] 化合物〔I〕とフッ化水素との反応は、有機溶媒中で若しくは無溶媒で行うことができる。該反応において用いることができる有機溶媒は、フッ素化反応を阻害しないものであれば特に限定されない。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、ジメトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、メチルホルメート、メチルアセテート、メチルプロピオネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルオキサゾリジ

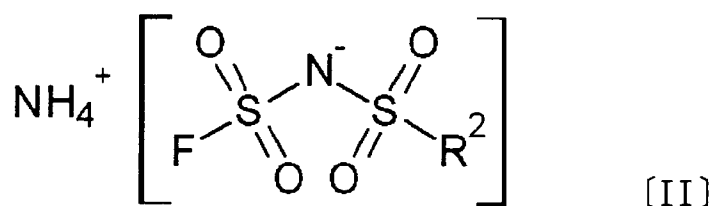
ノン、アセトニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、ニトロメタン、ニトロベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロホルムなどの非プロトン性溶媒を挙げることができる。フッ素化反応を円滑に進行させる観点から極性溶媒を使用することが好ましい。好適な溶媒として、アセトニトリル、酢酸エチル、酢酸イソプロピルまたは酢酸ブチルを挙げることができる。

当該有機溶媒は脱水して使用することが好ましい。水が存在すると、ジ（クロロスルホニル）イミドやジ（クロロスルホニル）イミドアンモニウム塩が分解しやすくなるので、収率が低下するおそれがある。

[0039] フッ素化反応時の温度は、反応の進行状況に応じて適宜調整することができるが、好ましくは -40°C ～ 200°C 、より好ましくは -20°C ～ 100°C である。反応に要する時間は、反応規模によって異なるが、好ましくは0.1時間～48時間、より好ましくは0.5時間～24時間である。

[0040] 本発明に係る製造方法によって、化合物〔II〕を得ることができる。

[0041] [化7]



[0042] 式〔II〕中、 R^2 は、フッ素原子または1～6個の炭素原子を有するフッ化アルキル基を示す。フッ化アルキル基は、 R^1 の説明において挙げたものと同じものを挙げることができる。

式〔II〕で表される化合物の具体例としては、ジ（フルオロスルホニル）イミドアンモニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（トリフルオロメチルスルホニル）イミドアンモニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミドアンモニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（ペルフルオロ－ n －プロピルスルホニル）イミドアンモニウム塩などを挙げることができる。これらのうちジ（フルオロス

ルホニル) イミドアンモニウム塩が好ましい。

[0043] 化合物〔II〕は、式〔IV〕で表されるフルオロスルホニルイミド塩を製造するための中間体として有用である。また、このようにして得られる化合物〔II〕は、一次電池、リチウム（イオン）二次電池などの二次電池、電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ、燃料電池、太陽電池、エレクトロクロミック素子などの電気化学デバイスを構成するイオン伝導体の材料としても有用である。

[0044] (化合物〔IV〕の製造方法)

本発明に係る化合物〔IV〕の製造方法は、前記製造方法によって得られる化合物〔II〕に、アルカリ金属化合物、オニウム化合物および有機アミン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を反応させることを含むものである。

[0045] この反応は溶媒の存在下で、化合物〔II〕と、アルカリ金属化合物、オニウム化合物および有機アミン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とを混合することによって行うことができる。

[0046] 当該反応に用いられるアルカリ金属化合物としては、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH などの水酸化物、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 などの炭酸塩、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 KHCO_3 、 RbHCO_3 、 CsHCO_3 などの炭酸水素塩、 LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 RbCl 、 CsCl などの塩化物、 LiBr 、 NaBr 、 KBr 、 RbBr 、 CsBr などの臭化物、 LiF 、 NaF 、 KF 、 RbF 、 CsF などのフッ化物、 CH_3OLi 、 EtOLi 、 t-BuOK 、 t-BuONa などのアルコキシド化合物、 NaH 、 KH 、 LiH などのヒドリド化合物および、 $i\text{-Pr}_2\text{NLi}$ 、 EtLi 、 BuLi および t-BuLi （尚、 Et はエチル基、 Pr はプロピル基、 Bu はブチル基を示す）などのアルキルリチウム化合物などを挙げることができる。これらのうち、水酸化物が好ましい。水酸化物を用いると、当該反応ではアンモニアが副生するので、このアンモニアを減圧除去することによって平衡を反応が促進する状態にすること

ができる。アルカリ金属化合物を用いると、副生する無機塩を濾過や水洗で除去できるので容易に精製することができる。

[0047] アルカリ金属化合物の使用量は、化合物〔II〕 1 モルに対して、好ましくは 1 モル～10 モル、より好ましくは 1 モル～5 モルである。

[0048] 当該反応に用いられるオニウム化合物としては、イミダゾリウム化合物、ピラゾリウム化合物、ピリジニウム化合物、ピロリジニウム化合物、ピペリジニウム化合物、モルホリニウム化合物、4 級アンモニウム化合物などの窒素系オニウム化合物；4 級ホスホニウム化合物、3 級ホスフィン化合物などのリン系オニウム化合物；スルホニウム化合物などの硫黄系オニウム化合物、グアニジニウム化合物、イソウロニウム化合物、イソチオウロニウム化合物などを挙げることができる。これらのうち、イミダゾリウム化合物やピリジニウム化合物などの有機オニウム化合物が好ましい。また、オニウム化合物は、電解質特性などを低下させる金属元素を含まないものであることが好ましい。

[0049] イミダゾリウム化合物の具体例としては、1, 3-ジメチルイミダゾリウムクロリド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、1-アリル-3-エチルイミダゾリウムクロリド、1-アリル-3-ブチルイミダゾリウムクロリド、1, 3-ジアリルイミダゾリウムクロリド、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムクロリド、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムクロリド、1-ヘキシル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムクロリドなどの塩化物；1, 3-ジメチルイミダゾリウムブロミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-アリル-3-エチルイミダゾリウムブロミド、1-アリル-3-ブチルイミダゾリウムブロミド、1, 3-ジアリルイミダゾリウムブロミド、1-エチル-2, 3-

ジメチルイミダゾリウムブロミド、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムブロミド、1-ヘキシル-2,3-ジメチルイミダゾリウムブロミドなどの臭化物；

[0050] 1,3-ジメチルイミダゾリウムヨージド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムヨージド、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド、1-アリル-3-エチルイミダゾリウムヨージド、1-アリル-3-ブチルイミダゾリウムヨージド、1,3-ジアリルイミダゾリウムヨージド、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヨージド、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヨージド、1-ヘキシル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヨージドなどのヨウ化物； 1,3-ジメチルイミダゾリウムヒドロキシド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヒドロキシド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヒドロキシド、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムヒドロキシド、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムヒドロキシド、1-アリル-3-エチルイミダゾリウムヒドロキシド、1-アリル-3-ブチルイミダゾリウムヒドロキシド、1,3-ジアリルイミダゾリウムヒドロキシド、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヒドロキシド、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヒドロキシド、1-ヘキシル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヒドロキシドなどの水酸化物を挙げることができる。

[0051] ピラゾリウム化合物の具体例としては、2-エチル-1,3,5-トリメチルピラゾリウムクロリド、2-プロピル-1,3,5-トリメチルピラゾリウムクロリド、2-ブチル-1,3,5-トリメチルピラゾリウムクロリド、2-ヘキシル-1,3,5-トリメチルピラゾリウムクロリドなどの塩化物；2-エチル-1,3,5-トリメチルピラゾリウムブロミド、2-プロピル-1,3,5-トリメチルピラゾリウムブロミド、2-ブチル-1,3,5-トリメチルピラゾリウムブロミド、2-ヘキシル-1,3,5-トリメチルピラゾリウムブロミドなどの臭化物；2-エチル-1,3,5-トリ

リメチルピラゾリウムヒドロキシド、2-プロピル-1, 3, 5-トリメチルピラゾリウムヒドロキシド、2-ブチル-1, 3, 5-トリメチルピラゾリウムヒドロキシド、2-ヘキシル-1, 3, 5-トリメチルピラゾリウムヒドロキシドなどの水酸化物を挙げるができる。

[0052] ピリジニウム化合物の具体例としては、1-アセトニルピリジニウムクロリド、1-アミノピリジニウムヨージド、2-ベンジルオキシ-1-メチルピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート、1, 1'-[ビフェニル-4, 4'-ジイルビス(メチレン)]ビス(4, 4'-ビピリジニウム)ビス(ヘキサフルオロホスファート)、1, 1'-[ビフェニル-4, 4'-ジイルビス(メチレン)]ビス(4, 4'-ビピリジニウム)ジブロミド、1, 1'-ビス(2, 4-ジニトロフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムジクロリド、ビス(2, 4, 6-トリメチルピリジン)ブロモニウムヘキサフルオロホスファート、テトラフルオロほう酸2-ブロモ-1-エチルピリジニウム、臭化水素酸4-ブロモピリジン、4-ブロモピリジン塩酸塩、1-ブチル-4-メチルピリジニウムブロミド、1-ブチル-3-メチルピリジニウムブロミド、1-ブチル-3-メチルピリジニウムクロリド、1-ブチル-4-メチルピリジニウムクロリド、1-ブチル-4-メチルピリジニウムヘキサフルオロホスファート、1-ブチルピリジニウムブロミド、1-ブチルピリジニウムクロリド、1-ブチルピリジニウムヘキサフルオロホスファート、1-ブチルピリジニウムテトラフルオロボラート、4-カルバモイル-1-ヘキサデシルピリジニウムクロリド、1-(カルバモイルメチル)ピリジニウムクロリド、3-カルバミル-1-メチルピリジニウムクロリド、4-ピコリルクロリド塩酸塩、2-(クロロメチル)ピリジン塩酸塩、3-(クロロメチル)ピリジン塩酸塩、

[0053] 2-クロロ-1-メチルピリジニウムヨージド、2-クロロ-1-メチルピリジニウムp-トルエンスルホナート、4-クロロピリジン塩酸塩、セチルピリジニウムクロリド、1-シアノ-4-(ジメチルアミノ)ピリジニウムテトラフルオロボラート、1-(シアノメチル)ピリジニウムクロリド、

シクロビス（パラクアットー１，４－フェニレン）テトラキス（ヘキサフルオロホスファート）、１，１’－ジベンジル－４，４’－ビピリジニウムジクロリド水和物、２，６－ジクロロ－１－フルオロピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート、１，１’－ジフルオロ－２，２’－ビピリジニウムビス（テトラフルオロボラート）、１，１’－ジヘプチル－４，４’－ビピリジニウムジブロミド、２，６－ピリジンジオール塩酸塩、４－ジメチルアミノ－１－ネオペンチルピリジニウムクロリド、４－ジメチルアミノピリジニウムブロミドペルブロミド、４－（ジメチルアミノ）－１－（トリフェニルメチル）ピリジニウムクロリド、１，１’－ジメチル－４，４’－ビピリジニウムジクロリド水和物、１，１’－ジメチル－４，４’－ビピリジニウムジクロリド、１－（ジメチルカルバモイル）－４－（２－スルホエチル）ピリジニウムヒドロキシド分子内塩、２，６－ジメチルピリジニウムｐ－トルエンスルホナート、１，１’－ジ－ｎ－オクチル－４，４’－ビピリジニウムジブロミド、１，１’－ジフェニル－４，４’－ビピリジニウムジクロリド、１－ドデシルピリジニウムクロリド、

[0054] １－エチル－３－（ヒドロキシメチル）ピリジニウムエチルスルファート、１－エチル－４－（メトキシカルボニル）ピリジニウムヨージド、１－エチル－３－メチルピリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、１－エチル－３－メチルピリジニウムエチルスルファート、１－エチルピリジニウムブロミド、１－エチルピリジニウムクロリド、１－フルオロ－２，６－ジクロロピリジニウムテトラフルオロボラート、２－フルオロ－１－メチルピリジニウムｐ－トルエンスルホナート、１－フルオロピリジニウムピリジンヘプタフルオロジボラート、１－フルオロピリジニウムテトラフルオロボラート、１－フルオロピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート、１－フルオロ－２，４，６－トリメチルピリジニウムテトラフルオロボラート、１－フルオロ－２，４，６－トリメチルピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジラール試薬Ｐ、１－ヘキサデシル－４－メチルピリジニウムクロリド水和物、ヘキサデシルピリジニウムブロミド水和物、ヘ

キサデシルピリジニウムクロリド水和物、イソニコチノイルクロリド塩酸塩、MDEPAP、1-メチルピリジニウム-2-アルドキシムクロリド、1-メチルピリジニウムクロリド、NDEPAP、1-オクタデシル-4-(4-フェニル-1,3-ブタジエニル)ピリジニウムブロミド、

[0055] N-オクタデシル-4-スチルバゾールブロミド、1-(10,12-ペンタコサジエニル)ピリジニウムブロミド、1-フェナシルピリジニウムブロミド、1,1'-[1,4-フェニレンビス(メチレン)]ビス(4,4'-ビピリジニウム)ビス(ヘキサフルオロホスファート)、1,1'-[1,4-フェニレンビス(メチレン)]ビス(4,4'-ビピリジニウム)ジブロミド、N-フェニルニコチンアミド塩酸塩、1-プロピルピリジニウムクロリド、ピリジン-2-カルボニルクロリド塩酸塩、ピリジン-2-カルボン酸塩酸塩、ピリジン臭化水素酸塩、ピリジン塩酸塩、ピリジニウムブロミドペルブロミド、クロロクロム酸ピリジニウム、重クロム酸ピリジニウム、フルオロクロム酸ピリジニウム、ピリジニウム3-ニトロベンゼンスルホナート、ピリジニウムポリ(ヒドロゲンフルオリド)、ピリジニウムp-トルエンスルホナート、ピリジニウムトリフルオロメタンスルホナート、ピリドスチグミンブロミド、ピリドキサミン二塩酸塩一水和物、ピリドキシン塩酸塩、3-ピリジル酢酸塩酸塩、2-ピリジル酢酸塩酸塩、1-(4-ピリジル)ピリジニウムクロリド塩酸塩水和物、1-(3-スルホプロピル)ピリジニウムヒドロキシド分子内塩、 α , β , γ , δ -テトラキス(1-メチルピリジニウム-4-イル)ポルフィリンp-トルエンスルホナート、1-(トリフルオロアセチル)-4-(ジメチルアミノ)ピリジニウムトリフルオロアセタート、1-メチルピリジニウム-3-カルボン酸塩酸塩、2,4,6-トリメチルピリジニウムp-トルエンスルホナートなどを挙げる事ができる。

[0056] ピロリジニウム化合物の具体例としては、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムブロミド、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムクロリド、1-ブチル-1-プロピルピロリジニウムブロミド、1-ブチル-1-プロピル

ピロリジニウムクロリドなどを挙げることができる。

ピペリジニウム化合物の具体例としては、1-ブチル-1-メチルピペリジニウムブロミドなどを挙げることができる。

モルホリニウム化合物の具体例としては、4-プロピル-4-メチルモルホリニウムクロリド、4-(2-メトキシエチル)-4-メチルモルホリニウムクロリド、4-プロピル-4-メチルモルホリニウムブロミド、4-(2-メトキシエチル)-4-メチルモルホリニウムブロミド、4-プロピル-4-メチルモルホリニウムヒドロキシド、4-(2-メトキシエチル)-4-メチルモルホリニウムヒドロキシドなどを挙げることができる。

[0057] 4級アンモニウム化合物の具体例としては、プロピルトリメチルアンモニウムクロリド、ジエチル-2-メトキシエチルメチルアンモニウムフルオリド、メチルトリオクチルアンモニウムフルオリド、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムフルオリド、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムフルオリドなどのフッ化物； プロピルトリメチルアンモニウムクロリド、ジエチル-2-メトキシエチルメチルアンモニウムクロリド、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムクロリド、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドなどの塩化物； プロピルトリメチルアンモニウムブロミド、ジエチル-2-メトキシエチルメチルアンモニウムブロミド、メチルトリオクチルアンモニウムブロミド、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムブロミド、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムブロミドなどの臭化物； プロピルトリメチルアンモニウムヨージド、ジエチル-2-メトキシエチルメチルアンモニウムヨージド、メチルトリオクチルアンモニウムヨージド、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムヨージド、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヨージドなどのヨウ化物； プロピルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジエチル-2-メトキシエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリオクチルアンモニウムヒドロキシド、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロ

キシドなどの水酸化物； プロピルトリメチルアンモニウムアセテート、ジエチルー２－メトキシエチルメチルアンモニウムアセテート、メチルトリオクチルアンモニウムアセテート、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムアセテート、２－ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムアセテートなどのアセテート； 硫酸水素プロピルトリメチルアンモニウム、硫酸水素ジエチルー２－メトキシエチルメチルアンモニウム、硫酸水素メチルトリオクチルアンモニウム、硫酸水素シクロヘキシルトリメチルアンモニウム、硫酸水素２－ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムなどの硫酸水素塩を挙げることができる。

[0058] ホスホニウム化合物の具体例としては、アセトニルトリフェニルホスホニウムクロリド、アリルトリフェニルホスホニウムブロミド、アリルトリフェニルホスホニウムクロリド、アミルトリフェニルホスホニウムブロミド、１Ｈ－ベンゾトリアゾールー１－イルオキシトリピロリジノホスホニウムヘキサフルオロホスファート、１Ｈ－ベンゾトリアゾールー１－イルオキシトリス（ジメチルアミノ）ホスホニウムヘキサフルオロホスファート、ベンジルトリフェニルホスホニウムブロミド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、（ブromoメチル）トリフェニルホスホニウムブロミド、３－ブromoプロピルトリフェニルホスホニウムブロミド、*trans*－２－ブテンー１，４－ビス（トリフェニルホスホニウムクロリド）、ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、（４－カルボキシブチル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（３－カルボキシプロピル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（４－クロロベンジル）トリフェニルホスホニウムクロリド、（２－クロロベンジル）トリフェニルホスホニウムクロリド、（クロロメチル）トリフェニルホスホニウムクロリド、シンナミルトリフェニルホスホニウムブロミド、（シアノメチル）トリフェニルホスホニウムクロリド、シクロプロピルトリフェニルホスホニウムブロミド、ジ－*tert*－ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボラート、（２，４－ジクロロベンジル）トリフェニルホスホニウムクロリド、２－ジメチルアミノエチルトリフェニルホスホニウム

ムブロミド、2-(1,3-ジオキサソラン-2-イル)エチルトリフェニルホスホニウムブロミド、2-(1,3-ジオキサソラン-2-イル)エチルトリフェニルホスホニウムブロミド、

- [0059] (1,3-ジオキサソラン-2-イル)メチルトリフェニルホスホニウムブロミド、4-エトキシベンジルトリフェニルホスホニウムブロミド、エトキシカルボニルメチル(トリフェニル)ホスホニウムブロミド、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド、エチルトリフェニルホスホニウムヨージド、(ホルミルメチル)トリフェニルホスホニウムクロリド、ヘプチルトリフェニルホスホニウムブロミド、ヘキシルトリフェニルホスホニウムブロミド、(2-ヒドロキシベンジル)トリフェニルホスホニウムブロミド、イソプロピルトリフェニルホスホニウムヨージド、メトキシカルボニルメチル(トリフェニル)ホスホニウムブロミド、(メトキシメチル)トリフェニルホスホニウムクロリド、(N-メチル-N-フェニルアミノ)トリフェニルホスホニウムヨージド、メチルトリフェニルホスホニウムブロミド、メチルトリフェニルホスホニウムヨージド、(1-ナフチルメチル)トリフェニルホスホニウムクロリド、(4-ニトロベンジル)トリフェニルホスホニウムブロミド、ビス(テトラフルオロほう酸)μ-オキソビス[トリス(ジメチルアミノ)ホスホニウム]、フェナシルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムベンゾトリアゾラート、テトラブチルホスホニウムビス(1,3-ジチオール-2-チオン-4,5-ジチオラト)ニッケル(III)コンプレックス、テトラブチルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムヘキサフルオロホスファート、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド、テトラブチルホスホニウムテトラフルオロボラート、テトラブチルホスホニウムテトラフェニルボラート、テトラエチルホスホニウムブロミド、テトラエチルホスホニウムヘキサフルオロホスファート、テトラエチルホスホニウムテトラフルオロボラート、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロリド、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムスルファート、テトラ-n-オクチルホ

スホニウムブロミド、

[0060] テトラフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムヨージド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボラート、テトラフェニルホスホニウムテトラ-*p*-トリルボラート、トリブチル（シアノメチル）ホスホニウムクロリド、トリブチル（1, 3-ジオキソラン-2-イルメチル）ホスホニウムブロミド、トリブチルドデシルホスホニウムブロミド、トリブチルヘキサデシルホスホニウムブロミド、トリブチルメチルホスホニウムヨージド、トリブチル-*n*-オクチルホスホニウムブロミド、トリ-*tert*-ブチルホスホニウムテトラフルオロボラート、トリ-*tert*-ブチルホスホニウムテトラフェニルボラート、トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフルオロボラート、2-（トリメチルシリル）エトキシメチルトリフェニルホスホニウムクロリド、（2-トリメチルシリルエチル）トリフェニルホスホニウムヨージド、（3-トリメチルシリル-2-プロピニル）トリフェニルホスホニウムブロミド、トリフェニルプロパルギルホスホニウムブロミド、トリフェニルプロピルホスホニウムブロミド、トリフェニル（テトラデシル）ホスホニウムブロミド、トリフェニルビニルホスホニウムブロミドなどを挙げることができる。

また、ホスホニウムカチオンを誘導できる、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどの有機ホスフィン化合物などを挙げることができる。

[0061] スルホニウム化合物の具体例としては、ジメチルスルホニオプロピオナート、トリメチルスルホニルクロリド、トリメチルスルホニルブロミド、トリメチルスルホニルヨージドなどを挙げることができる。

[0062] グアニジニウム化合物の具体例としては、グアニジニウムクロリド、2-エチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジニウムクロリド、グアニジニウムブロミド、2-エチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジニウムブロミド、グアニジニウムヒドロキシド、2-エチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジニウムヒドロキシドなどを挙げることができる。

- [0063] イソウロニウム化合物の具体例としては、2-エチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルイソウロニウムクロリド、2-エチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルイソウロニウムブロミド、2-エチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルイソウロニウムヒドロキシドなどを挙げることができる。
- [0064] イソチオウロニウム化合物の具体例としては、2-エチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルイソチオウロニウムクロリド、2-エチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルイソチオウロニウムブロミド、2-エチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルイソチオウロニウムヒドロキシドなどを挙げることができる。
- [0065] これらのうち、水酸化オニウム化合物が好ましい。水酸化オニウム化合物を用いると、当該反応ではアンモニアが副生するので、このアンモニアを減圧除去することによって平衡を当該反応が促進する状態にすることができる。オニウム化合物を用いると副生する無機塩を濾過や水洗で除去できるので容易に精製することができる。
- [0066] オニウム化合物の使用量は、化合物〔II〕1モルに対して、好ましくは0.3モル～10モル、より好ましくは0.3モル～5モルである。
- [0067] 当該反応に用いられる有機アミン化合物としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどの三級アミンや、1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタンなどの環状アミンや、トリメチルアミン塩酸塩、トリエチルアミン塩酸塩、トリブチルアミン塩酸塩、1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン塩酸塩や、トリメチルアミン臭化水素酸塩、トリエチルアミン臭化水素酸塩、トリブチルアミン臭化水素酸塩などの三級アミン塩や、1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン臭化水素酸塩などの環状アミン塩を挙げることができる。

これらのうち、三級アミン、環状アミンが好ましく、三級アミンがより好ましい。三級アミン、環状アミンを用いると、当該反応ではアンモニアが副生するので、このアンモニアを減圧除去することによって平衡を当該反応が促進する状態にすることができる。一方、三級アミン塩、環状アミン塩を用

いると副生する無機塩を濾過や水洗で除去できるので容易に精製することができる。

[0068] 有機アミン化合物の使用量は、化合物〔II〕 1 モルに対して、好ましくは 0.3 モル～10 モル、より好ましくは 0.3 モル～5 モルである。

[0069] 当該反応に用いられる有機溶媒は、特に限定されない。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、ジメトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、メチルホルメート、メチルアセテート、メチルプロピオネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルオキサゾリジノン、アセトニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどの非プロトン性溶媒を好適なものとして挙げるることができる。これらの中で、アセトニトリル、酢酸エチル、酢酸イソプロピルまたは酢酸ブチルは、化合物〔I〕とフッ化水素との反応、および化合物〔II〕とアルカリ金属化合物、オニウム化合物および有機アミン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物との反応のいずれにも用いることができるので、溶媒の入れ替えを要せず、同一の溶媒で上記反応を続けて行うことができるので、好ましい。

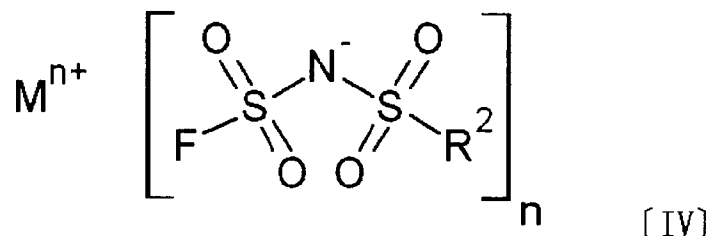
[0070] 当該反応時の温度は、特に限定されないが、好ましくは 0℃～200℃、より好ましくは 10℃～100℃である。反応に要する時間は、反応規模によって異なるが、好ましくは 0.1 時間～48 時間、より好ましくは 0.5 時間～24 時間である。

反応は、常圧下でも実施可能であるが、水酸化物イオンを有する化合物を使用する場合、減圧下で実施すると副生するアンモニアが除去され、平衡が偏り、目的物が合成しやすい。減圧する場合、反応圧力は特に限定されない

が、大気圧～0.01 torr、が好ましく、0℃～100℃で溶媒が還流する程度の減圧度がより好ましい。

[0071] 上記の反応によって化合物〔IV〕を得ることができる。

[0072] [化8]



[0073] 式〔IV〕中、 M^{n+} はアルカリ金属カチオン、オニウムカチオン（ NH_4^+ を除く。）を示し、 n はアルカリ金属カチオンまたはオニウムカチオン（ NH_4^+ を除く。）の価数に相当し且つ1～3のいずれかの整数を示し、 R^2 は式〔II〕におけるものと同じものを示す。

[0074] アルカリ金属カチオンとしては、リチウムカチオン、ナトリウムカチオン、カリウムカチオン、ルビジウムカチオン、セシウムカチオンを挙げることができる。これらのうちリチウムカチオン、ナトリウムカチオン、カリウムカチオンが好ましい。

[0075] オニウムカチオン（ NH_4^+ カチオンを除く。）としては、ホスホニウムカチオン、オキシニウムカチオン、スルホニウムカチオン、フルオロニウムカチオン、クロロニウムカチオン、ブロモニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、セレノニウムカチオン、テルロニウムカチオン、アルソニウムカチオン、スチボニウムカチオン、ビスマトニウムカチオン；

[0076] イミニウムカチオン、ジアゼニウムカチオン、ニトロニウムカチオン、ジアゾニウムカチオン、ニトロソニウムカチオン、ヒドラゾニウムジカチオン、ジアゼニウムジカチオン、ジアゾニウムジカチオン； イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、4級アンモニウムカチオン、3級アンモニウムカチオン、2級アンモニウムカチオン、1級アンモニウムカチオン、ペリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、モルホリニウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、グアニジニウムカチオン、イソウロニウムカチオ

ン、イソチオウロニウムカチオン、などを挙げることができる。

[0077] オニウムカチオンは、有機基を有するオニウムカチオン、すなわち有機オニウムカチオンが好ましい。有機基としては、飽和または不飽和炭化水素基などを挙げることができる。飽和または不飽和炭化水素基は、直鎖、分岐鎖または環状のものであってもよい。飽和または不飽和炭化水素基は、それを構成する炭素原子の数が、好ましくは1～18個、より好ましくは1～8個である。有機基は、それを構成する原子または原子団として、好ましくは、水素原子、フッ素原子、アミノ基、イミノ基、アミド基、エーテル基、水酸基、エステル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルバモイル基、シアノ基、スルホン基、スルフィド基；窒素原子、酸素原子、または硫黄原子を、より好ましくは、水素原子、フッ素原子、エーテル基、水酸基、シアノ基およびスルホン基を有するものである。これら原子若しくは原子団は1個だけ有してもよいし、2個以上で有してもよい。なお、2個以上の有機基が結合している場合は、当該結合は、有機基の主骨格間に形成されたものでも、また、有機基の主骨格と上述の原子団との間、あるいは、上記原子団間に形成されたものであってもよい。

[0078] 有機基を有するオニウムカチオンとしては、1, 3-ジメチルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-ペンチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-ヘプチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-デシル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-テトラデシル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-ヘキサデシル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-オクタデシル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-アリル-3-エチルイミダゾリウムカチオン、1-アリル-3-ブチルイミダゾリウムカチオン、1, 3-ジアリルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムカチオン、1-ブチル-2,

3-ジメチルイミダゾリウムカチオン、1-ヘキシル-2, 3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-ヘキサデシル-2, 3-メチルイミダゾリウムカチオンなどのイミダゾリウムカチオン；

[0079] 1-エチルピリジニウムカチオン、1-ブチルピリジニウムカチオン、1-ヘキシルピリジニウムカチオン、1-オクチルピリジニウムカチオン、1-エチル-3-メチルピリジニウムカチオン、1-エチル-3-ヒドロキシメチルピリジニウムカチオン、1-ブチル-3-メチルピリジニウムカチオン、1-ブチル-4-メチルピリジニウムカチオン、1-オクチル-4-メチルピリジニウムカチオン、1-ブチル-3, 4-ジメチルピリジニウムカチオン、1-ブチル-3, 5-ジメチルピリジニウムカチオンなどのピリジニウムカチオン；

[0080] テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、テトラプロピルアンモニウムカチオン、テトラブチルアンモニウムカチオン、テトラヘプチルアンモニウムカチオン、テトラヘキシルアンモニウムカチオン、テトラオクチルアンモニウムカチオン、トリエチルメチルアンモニウムカチオン、プロピルトリメチルアンモニウムカチオン、ジエチル-2-メトキシエチルメチルアンモニウムカチオン、メチルトリオクチルアンモニウムカチオン、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムカチオン、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムカチオン、トリメチルフェニルアンモニウムカチオン、ベンジルトリメチルアンモニウムカチオン、ベンジルトリブチルアンモニウムカチオン、ベンジルトリエチルアンモニウムカチオン、ジメチルジステアリルアンモニウムカチオン、ジアリルジメチルアンモニウムカチオン、2-メトキシエトキシメチルトリメチルアンモニウムカチオン、テトラキス（ペンタフルオロエチル）アンモニウムカチオンなどの4級アンモニウムカチオン；

[0081] トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、ジエチルメチルアンモニウムカチオン、ジメチルエチルアンモニウムカチオン、ジブチルメチルアンモニウムカチオン

、4-アザ-1-アゾニアビシクロ[2.2.2]オクタンカチオンなどの3級アンモニウムカチオン；ジメチルアンモニウムカチオン、ジエチルアンモニウムカチオン、ジブチルアンモニウムカチオンなどの2級アンモニウムカチオン；メチルアンモニウムカチオン、エチルアンモニウムカチオン、ブチルアンモニウムカチオン、ヘキシルアンモニウムカチオン、オクチルアンモニウムカチオンなどの1級アンモニウムカチオン；

[0082] N-メトキシトリメチルアンモニウムカチオン、N-エトキシトリメチルアンモニウムカチオン、N-プロポキシトリメチルアンモニウムなどの有機アンモニウムカチオン；1-プロピル-1-メチルピペリジニウムカチオン、1-(2-メトキシエチル)-1-メチルピペリジニウムカチオンなどのピペリジニウムカチオン；1-プロピル-1-メチルピロリジニウムカチオン、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムカチオン、1-ヘキシル-1-メチルピロリジニウムカチオン、1-オクチル-1-メチルピロリジニウムカチオンなどのピロリジニウムカチオン；4-プロピル-4-メチルモルホリニウムカチオン、4-(2-メトキシエチル)-4-メチルモルホリニウムカチオンなどのモルホリニウムカチオン；2-エチル-1,3,5-トリメチルピラゾリウムカチオン、2-プロピル-1,3,5-トリメチルピラゾリウムカチオン、2-ブチル-1,3,5-トリメチルピラゾリウムカチオン、2-ヘキシル-1,3,5-トリメチルピラゾリウムカチオンなどのピラゾリウムカチオン；

[0083] グアニジニウム、2-エチル-1,1,3,3-テトラメチルグアニジニウムカチオンなどのグアニジニウムカチオン；トリメチルスルホニウムカチオンなどのスルホニウムカチオン；トリヘキシルテトラデシルホスホニウムカチオンなどのホスホニウムカチオン；2-エチル-1,1,3,3-テトラメチルイソウロニウムカチオンなどのイソウロニウムカチオン；2-エチル-1,1,3,3-テトラメチルイソチオウロニウムカチオンなどのイソチオウロニウムカチオン；を挙げることができる。

[0084] これらのうち、1,3-ジメチルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-

3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-アリル-3-エチルイミダゾリウムカチオン、1-アリル-3-ブチルイミダゾリウムカチオン、1,3-ジアリルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムカチオン、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムカチオン、1-ヘキシル-2,3-ジメチルイミダゾリウムカチオンなどのイミダゾリウムカチオン； プロピルトリメチルアンモニウムカチオン、ジエチル-2-メトキシエチルメチルアンモニウムカチオン、メチルトリオクチルアンモニウムカチオン、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムカチオン、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムカチオン、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、4-アザ-1-アゾニアビシクロ[2.2.2]オクタンカチオンなどの有機アンモニウムカチオンが好ましい。これらの中でも、オニウムカチオンとして、電解質特性などを低下させる金属元素を含まないもの、例えば、3級アンモニウムカチオン、具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオンがより更に好ましい。

[0085] 化合物〔IV〕の具体例としては、ジ（フルオロスルホニル）イミドリチウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（トリフルオロメチルスルホニル）イミドリチウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミドリチウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル）イミドリチウム塩； ジ（フルオロスルホニル）イミドカリウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（トリフルオロメチルスルホニル）イミドカリウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミドカリウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル）イミドカリウム塩； ジ（フルオロスルホニル）イミドナトリウム塩、N-

(フルオロスルホニル) - N - (トリフルオロメチルスルホニル) イミドナトリウム塩、N - (フルオロスルホニル) - N - (ペンタフルオロエチルスルホニル) イミドナトリウム塩、N - (フルオロスルホニル) - N - (ペルフルオロ - n - プロピルスルホニル) イミドナトリウム塩；

[0086] ジ (フルオロスルホニル) イミド 1, 3 - ジメチルイミダゾリウム塩、N - (フルオロスルホニル) - N - (トリフルオロメチルスルホニル) イミド 1, 3 - ジメチルイミダゾリウム塩、N - (フルオロスルホニル) - N - (ペンタフルオロエチルスルホニル) イミド 1, 3 - ジメチルイミダゾリウム塩、N - (フルオロスルホニル) - N - (ペルフルオロ - n - プロピルスルホニル) イミド 1, 3 - ジメチルイミダゾリウム塩； ジ (フルオロスルホニル) イミド 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム塩、N - (フルオロスルホニル) - N - (トリフルオロメチルスルホニル) イミド 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム塩、N - (フルオロスルホニル) - N - (ペンタフルオロエチルスルホニル) イミド 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム塩、N - (フルオロスルホニル) - N - (ペルフルオロ - n - プロピルスルホニル) イミド 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム塩； ジ (フルオロスルホニル) イミド 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム塩、N - (フルオロスルホニル) - N - (トリフルオロメチルスルホニル) イミド 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム塩、N - (フルオロスルホニル) - N - (ペンタフルオロエチルスルホニル) イミド 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム塩、N - (フルオロスルホニル) - N - (ペルフルオロ - n - プロピルスルホニル) イミド 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム塩； ジ (フルオロスルホニル) イミド 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウム塩、N - (フルオロスルホニル) - N - (トリフルオロメチルスルホニル) イミド 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウム塩、N - (フルオロスルホニル) - N - (ペンタフルオロエチルスルホニル) イミド 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウム塩、N - (フルオロスルホニル) - N - (ペルフルオロ - n - プロピルスルホニル) イミド 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウム塩；

[0087] ジ（フルオロスルホニル）イミド 1-オクチル-3-メチルイミダゾリウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（トリフルオロメチルスルホニル）イミド 1-オクチル-3-メチルイミダゾリウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド 1-オクチル-3-メチルイミダゾリウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル）イミド 1-オクチル-3-メチルイミダゾリウム塩； ジ（フルオロスルホニル）イミド 1-アリル-3-エチルイミダゾリウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（トリフルオロメチルスルホニル）イミド 1-アリル-3-エチルイミダゾリウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド 1-アリル-3-エチルイミダゾリウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル）イミド 1-アリル-3-エチルイミダゾリウム塩；

[0088] ジ（フルオロスルホニル）イミド 1-アリル-3-ブチルイミダゾリウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（トリフルオロメチルスルホニル）イミド 1-アリル-3-ブチルイミダゾリウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド 1-アリル-3-ブチルイミダゾリウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル）イミド 1-アリル-3-ブチルイミダゾリウム塩； ジ（フルオロスルホニル）イミド 1, 3-ジアリルイミダゾリウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（トリフルオロメチルスルホニル）イミド 1, 3-ジアリルイミダゾリウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド 1, 3-ジアリルイミダゾリウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル）イミド 1, 3-ジアリルイミダゾリウム塩； ジ（フルオロスルホニル）イミド 1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（トリフルオロメチルスルホニル）イミド 1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム塩、N-（フルオロスルホニル）

) -N- (ペンタフルオロエチルスルホニル) イミド 1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム塩、N- (フルオロスルホニル) -N- (ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル) イミド 1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム塩；

[0089] ジ (フルオロスルホニル) イミド 1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム塩、N- (フルオロスルホニル) -N- (トリフルオロメチルスルホニル) イミド 1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム塩、N- (フルオロスルホニル) -N- (ペンタフルオロエチルスルホニル) イミド 1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム塩、N- (フルオロスルホニル) -N- (ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル) イミド 1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム塩； ジ (フルオロスルホニル) イミド 1-ヘキシル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム塩、N- (フルオロスルホニル) -N- (トリフルオロメチルスルホニル) イミド 1-ヘキシル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム塩、N- (フルオロスルホニル) -N- (ペンタフルオロエチルスルホニル) イミド 1-ヘキシル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム塩、N- (フルオロスルホニル) -N- (ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル) イミド 1-ヘキシル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム塩；

[0090] ジ (フルオロスルホニル) イミド 1-ブチルピリジニウム塩、N- (フルオロスルホニル) -N- (トリフルオロメチルスルホニル) イミド 1-ブチルピリジニウム塩、N- (フルオロスルホニル) -N- (ペンタフルオロエチルスルホニル) イミド 1-ブチルピリジニウム塩、N- (フルオロスルホニル) -N- (ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル) イミド 1-ブチルピリジニウム塩； ジ (フルオロスルホニル) イミド 1-ヘキシルピリジニウム塩、N- (フルオロスルホニル) -N- (トリフルオロメチルスルホニル) イミド 1-ヘキシルピリジニウム塩、N- (フルオロスルホニル) -N- (ペンタフルオロエチルスルホニル) イミド 1-ヘキシルピリジニウム塩、N- (フルオロスルホニル) -N- (ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル) イミド 1-ヘキシルピリジニウム塩； ジ (フルオロスルホニル) イ

ミド 1-オクチルピリジニウム塩、N-(フルオロスルホニル)-N-(トリフルオロメチルスルホニル)イミド 1-オクチルピリジニウム塩、N-(フルオロスルホニル)-N-(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド 1-オクチルピリジニウム塩、N-(フルオロスルホニル)-N-(ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル)イミド 1-オクチルピリジニウム塩； ジ(フルオロスルホニル)イミド 1-エチル-3-メチルピリジニウム塩、N-(フルオロスルホニル)-N-(トリフルオロメチルスルホニル)イミド 1-エチル-3-メチルピリジニウム塩、N-(フルオロスルホニル)-N-(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド 1-エチル-3-メチルピリジニウム塩、N-(フルオロスルホニル)-N-(ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル)イミド 1-エチル-3-メチルピリジニウム塩；

[0091] ジ(フルオロスルホニル)イミド 1-ブチル-3-メチルピリジニウム塩、N-(フルオロスルホニル)-N-(トリフルオロメチルスルホニル)イミド 1-ブチル-3-メチルピリジニウム塩、N-(フルオロスルホニル)-N-(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド 1-ブチル-3-メチルピリジニウム塩、N-(フルオロスルホニル)-N-(ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル)イミド 1-ブチル-3-メチルピリジニウム塩； ジ(フルオロスルホニル)イミド 1-ブチル-4-メチルピリジニウム塩、N-(フルオロスルホニル)-N-(トリフルオロメチルスルホニル)イミド 1-ブチル-4-メチルピリジニウム塩、N-(フルオロスルホニル)-N-(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド 1-ブチル-4-メチルピリジニウム塩、N-(フルオロスルホニル)-N-(ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル)イミド 1-ブチル-4-メチルピリジニウム塩；

[0092] ジ(フルオロスルホニル)イミドジエチル-2-メトキシエチルメチルアンモニウム塩、N-(フルオロスルホニル)-N-(トリフルオロメチルスルホニル)イミドジエチル-2-メトキシエチルメチルアンモニウム塩、N-(フルオロスルホニル)-N-(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミドジエチル-2-メトキシエチルメチルアンモニウム塩、N-(フルオロス

ルホニル) -N-(ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル) イミド ジエチル-2-メトキシエチルメチルアンモニウム塩; ジ(フルオロスルホニル) イミドメチルトリオクチルアンモニウム塩、N-(フルオロスルホニル) -N-(トリフルオロメチルスルホニル) イミドメチルトリオクチルアンモニウム塩、N-(フルオロスルホニル) -N-(ペンタフルオロエチルスルホニル) イミド メチルトリオクチルアンモニウム塩、N-(フルオロスルホニル) -N-(ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル) イミド メチルトリオクチルアンモニウム塩; ジ(フルオロスルホニル) イミドシクロヘキシルトリメチルアンモニウム塩、N-(フルオロスルホニル) -N-(トリフルオロメチルスルホニル) イミドシクロヘキシルトリメチルアンモニウム塩、N-(フルオロスルホニル) -N-(ペンタフルオロエチルスルホニル) イミドシクロヘキシルトリメチルアンモニウム塩、N-(フルオロスルホニル) -N-(ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル) イミドシクロヘキシルトリメチルアンモニウム塩;

[0093] ジ(フルオロスルホニル) イミドトリメチルアンモニウム塩、N-(フルオロスルホニル) -N-(トリフルオロメチルスルホニル) イミドトリメチルアンモニウム塩、N-(フルオロスルホニル) -N-(ペンタフルオロエチルスルホニル) イミドトリメチルアンモニウム塩、N-(フルオロスルホニル) -N-(ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル) イミドトリメチルアンモニウム塩; ジ(フルオロスルホニル) イミドトリエチルアンモニウム塩、N-(フルオロスルホニル) -N-(トリフルオロメチルスルホニル) イミドトリエチルアンモニウム塩、N-(フルオロスルホニル) -N-(ペンタフルオロエチルスルホニル) イミドトリエチルアンモニウム塩、N-(フルオロスルホニル) -N-(ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル) イミドトリエチルアンモニウム塩; ジ(フルオロスルホニル) イミドトリブチルアンモニウム塩、N-(フルオロスルホニル) -N-(トリフルオロメチルスルホニル) イミドトリブチルアンモニウム塩、N-(フルオロスルホニル) -N-(ペンタフルオロエチルスルホニル) イミドトリブチルアン

モニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（ペルフルオロ－n－プロピルスルホニル）イミドトリブチルアンモニウム塩； ジ（フルオロスルホニル）イミド4－アザ－1－アゾニアビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（トリフルオロメチルスルホニル）イミド4－アザ－1－アゾニアビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド4－アザ－1－アゾニアビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（ペルフルオロ－n－プロピルスルホニル）イミド4－アザ－1－アゾニアビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン塩；

[0094] ジ（フルオロスルホニル）イミド1－プロピル－1－メチルピペリジニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（トリフルオロメチルスルホニル）イミド1－プロピル－1－メチルピペリジニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド1－プロピル－1－メチルピペリジニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（ペルフルオロ－n－プロピルスルホニル）イミド1－プロピル－1－メチルピペリジニウム塩； ジ（フルオロスルホニル）イミド1－プロピル－1－メチルピロリジニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（トリフルオロメチルスルホニル）イミド1－プロピル－1－メチルピロリジニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド1－プロピル－1－メチルピロリジニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（ペルフルオロ－n－プロピルスルホニル）イミド1－プロピル－1－メチルピロリジニウム塩や、ジ（フルオロスルホニル）イミド1－ブチル－1－メチルピロリジニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（トリフルオロメチルスルホニル）イミド1－ブチル－1－メチルピロリジニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド 1－ブチル－1－メチルピロリジニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（ペルフルオロ－n－プロピルスルホニル）イミド1－ブチル－1－メチルピロリジニウム塩；

- [0095] ジ（フルオロスルホニル）イミド4-プロピル-4-メチルモルホリニウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（トリフルオロメチルスルホニル）イミド4-プロピル-4-メチルモルホリニウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド4-プロピル-4-メチルモルホリニウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル）イミド4-プロピル-4-メチルモルホリニウム塩； ジ（フルオロスルホニル）イミド2-ブチル-1, 3, 5-トリメチルピラゾリウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（トリフルオロメチルスルホニル）イミド2-ブチル-1, 3, 5-トリメチルピラゾリウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド2-ブチル-1, 3, 5-トリメチルピラゾリウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル）イミド2-ブチル-1, 3, 5-トリメチルピラゾリウム塩；
- [0096] ジ（フルオロスルホニル）イミド2-エチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジニウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（トリフルオロメチルスルホニル）イミド 2-エチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジニウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド2-エチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジニウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル）イミド2-エチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジニウム塩； ジ（フルオロスルホニル）イミドトリメチルスルホニウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（トリフルオロメチルスルホニル）イミドトリメチルスルホニウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミドトリメチルスルホニウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（ペルフルオロ-n-プロピルスルホニル）イミドトリメチルスルホニウム塩； ジ（フルオロスルホニル）イミドトリヘキシルテトラデシルホスホニウム塩、N-（フルオロスルホニル）-N-（トリフルオロメチルスルホニル）イミドトリヘキシルテトラデシルホスホニウム

塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミドトリヘキシルテトラデシルホスホニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（ペルフルオロ－n－プロピルスルホニル）イミドトリヘキシルテトラデシルホスホニウム塩；

[0097] ジ（フルオロスルホニル）イミド2－エチル－1，1，3，3－テトラメチルイソウロニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（トリフルオロメチルスルホニル）イミド2－エチル－1，1，3，3－テトラメチルイソウロニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド2－エチル－1，1，3，3－テトラメチルイソウロニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（ペルフルオロ－n－プロピルスルホニル）イミド2－エチル－1，1，3，3－テトラメチルイソウロニウム塩； ジ（フルオロスルホニル）イミド2－エチル－1，1，3，3－テトラメチルイソチオウロニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（トリフルオロメチルスルホニル）イミド2－エチル－1，1，3，3－テトラメチルイソチオウロニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド2－エチル－1，1，3，3－テトラメチルイソチオウロニウム塩、N－（フルオロスルホニル）－N－（ペルフルオロ－n－プロピルスルホニル）イミド2－エチル－1，1，3，3－テトラメチルイソチオウロニウム塩を挙げることができる。

[0098] 本発明の製造方法に従って得られる化合物〔IV〕は、電解質特性などを低下させる金属不純物の混入量が従来法で得られるものに比べて少ないので、一次電池、リチウムイオン、二次電池などの二次電池、電解コンデンサ、電気二重層キャパシタ、燃料電池、太陽電池、エレクトロクロミック素子などの電気化学デバイスを構成するイオン伝導体の材料として好適に用いることができる。

実施例

[0099] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、本発明の趣旨に適合し得る

範囲で適宜に変更を加えて実施することが勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0100] 合成例 1

攪拌器、温度計および還流管を取り付けた 500 ml の反応容器に、クロロスルホン酸 (ClSO_3H) 123.9 g (1.10 mol)、クロロスルホニルイソシアネート 98.1 g (0.70 mol) を仕込んだ。この混合液を攪拌下で 2.5 時間かけて 130℃ まで昇温し、同温度で 9 時間反応させた。反応終了後、減圧蒸留を行って 98.5℃～101℃/4.2 torr の留分を分取した。ジ(クロロスルホニル)イミドが無色透明な液状物として 77.9 g (0.36 mol) 得られた。

[0101] 実施例 1

(ジ(クロロスルホニル)イミドアンモニウム塩の合成)

反応容器に、合成例 1 で得られたジ(クロロスルホニル)イミド 21.4 g (100 mmol) を仕込んだ。これにアセトニトリル 100 ml および塩化アンモニウム 5.4 g (100 mmol) を添加し、23～26℃で 1.5 時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、固体を濾別し、アセトニトリルで洗浄した。得られた有機相から溶媒を減圧下で留去した。黄色オイル状物質 25.4 g が得られた。

[0102] (ジ(フルオロスルホニル)イミドアンモニウム塩の合成)

反応容器に、-20℃下で無水フッ化水素 5.2 ml (240 mmol) およびアセトニトリル 30 ml を仕込んだ。これに前記で合成したジ(クロロスルホニル)イミドアンモニウム塩 15.3 g のアセトニトリル 30 ml 溶液を 6 分間かけて添加した。添加終了後、1.5 時間かけて 80℃ まで加熱し、80～84℃で 2.5 時間還流して反応させた。反応終了後、室温に冷却し、窒素バブリングによってフッ化水素を追い出した。これに酢酸エチルおよび水を添加し、次いで炭酸水素アンモニウムにて中和した。固体を濾別した。その後、有機相を分液した。水相を酢酸エチルで 3 回抽出した。各抽出操作において得られた有機相を混ぜ合わせ、それを水で洗浄した。次い

で、溶媒を減圧下で留去した。得られた物質を ^{19}F -NMRで分析した。分析チャートのピークの面積を計測し、塩素からフッ素への置換割合を定量した。ジ（フルオロスルホニル）イミドアンモニウム塩10.5 g（53.4 mmol）が得られた。

[0103] 実施例2

（ジ（フルオロスルホニル）イミドカリウム塩の合成）

反応容器に、ジ（フルオロスルホニル）イミドアンモニウム塩6.2 g（23.5 mmol）、酢酸ブチル47 ml、および水酸化カリウム16.5 g（58.8 mmol）の20%水溶液を仕込み、65 torrの減圧下、37℃で1時間還流した。反応液を25℃に冷却した。その後、分液し、水相を酢酸ブチル24 mlで3回抽出した。各抽出操作において得られた有機相を混ぜ合わせ、減圧下で溶媒を留去した。これに塩化メチレン39 mlを添加し、室温で30分間攪拌した。その後、結晶を濾別した。得られた結晶を塩化メチレン39 mlで洗浄し、室温で減圧乾燥させた。ジ（フルオロスルホニル）イミドカリウム塩4.6 gが得られた。陽イオンクロマトで定量分析した結果、生成物のすべては、カリウム塩であり、アンモニウムイオンを含まないものであった。

[0104] 実施例3

（ジ（フルオロスルホニル）イミドリチウム塩の合成）

ジ（フルオロスルホニル）イミドアンモニウム塩9.8 g（49.6 mmol）に、酢酸ブチル99 ml、水酸化リチウム・1水和物6.2 g（148.8 mmol）、および水37 mlを添加し、65 torr減圧下、37℃で1時間加熱還流した。反応液を25℃に冷却した。その後、分液し、水層を酢酸ブチル50 mlで3回抽出した。各抽出操作において得られた有機相を混ぜ合わせ、水3 mlで2回洗浄した。その後、減圧下で溶媒を留去した。これに塩化メチレン50 mlを添加し、室温で19時間攪拌した。その後、結晶を濾別した。得られた結晶を塩化メチレン50 mlで洗浄し、室温で減圧乾燥させた。ジ（フルオロスルホニル）イミドリチウム塩4.5 gが

得られた。陽イオンクロマトで定量分析した結果、生成物のすべてがリチウム塩であり、アンモニウムイオンを含まないものであった。

[0105] 実施例 4

(ジ(フルオロスルホニル)イミドナトリウム塩の合成)

ジ(フルオロスルホニル)イミドアンモニウム塩 4.9 g (24.7 mmol) に、酢酸ブチル 49 ml、および水酸化ナトリウム 12.4 g (61.8 mmol) の 20% 水溶液を添加し、65 torr 減圧下、37℃で1時間加熱還流した。反応液を 25℃に冷却した。その後、分液し、水層を酢酸ブチル 25 ml で3回抽出した。各抽出操作において得られた有機相を混ぜ合わせ、減圧下で溶媒を留去した。これに塩化メチレン 41 ml を添加し、室温で15分間攪拌した。その後、結晶を濾別した。得られた結晶を塩化メチレン 20 ml で洗浄し、室温で減圧乾燥させた。ジ(フルオロスルホニル)イミドナトリウム塩 3.5 g が得られた。陽イオンクロマトで定量分析した結果、生成物のすべてがナトリウム塩であり、アンモニウムイオンを含まないものであった。

[0106] 実施例 5

(ジ(フルオロスルホニル)イミドトリエチルアンモニウム塩の合成)

分液ロートに、ジ(フルオロスルホニル)イミドアンモニウム塩 0.88 g (4.46 mmol)、酢酸ブチル 10 ml、トリエチルアミン塩酸塩 1.38 g (10.00 mmol) および水 1 ml を添加し混ぜ合わせた。その後、分液し、有機相を水 1 ml で4回洗浄した。減圧下で溶媒を留去してジ(フルオロスルホニル)イミドトリエチルアンモニウム塩 1.02 g を得た。¹H-NMR を測定した結果、トリエチルアンモニウム塩が生成していることが確認された。

産業上の利用可能性

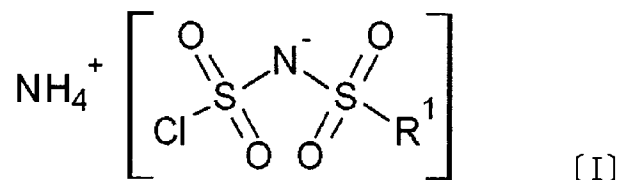
[0107] 本発明によれば、フルオロスルホニルイミドアンモニウム塩を工業的に効率よく製造することができる。また、このようにして得られたフルオロスルホニルイミドアンモニウム塩にアルカリ金属化合物などを反応させることに

よって電解質特性などを低下させる金属不純物を含まない他のフルオロスルホニルイミド塩を製造することができる。

請求の範囲

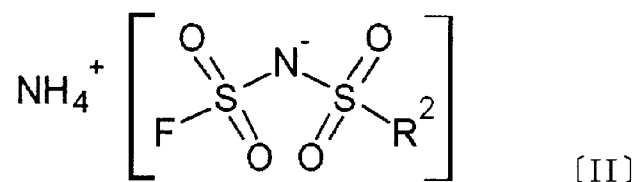
[請求項1] 式〔I〕で表される化合物と、フッ化水素とを反応させることを含む、式〔II〕で表されるフルオロスルホニルイミドアンモニウム塩の製造方法。

[化1]



(式〔I〕中、R¹は、フッ素原子、塩素原子または1～6個の炭素原子を有するフッ化アルキル基を示す。)

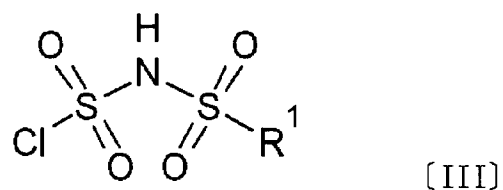
[化2]



(式〔II〕中、R²は、フッ素原子または1～6個の炭素原子を有するフッ化アルキル基を示す。)

[請求項2] 式〔III〕で表される化合物と、アンモニアまたはその塩とを反応させて、式〔I〕で表される化合物を得ることをさらに含む、請求項1に記載の製造方法。

[化3]

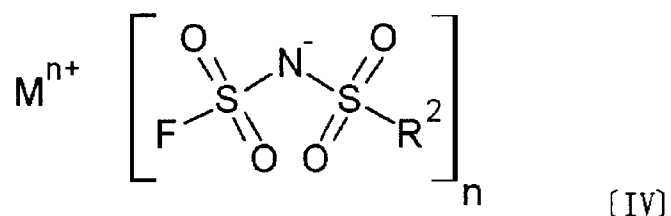


(式〔III〕中、R¹は、式〔I〕におけるものと同じものを示す。)

[請求項3] 請求項1または2に記載の方法で得られた式〔II〕で表されるフル

オロスルホニルイミドアンモニウム塩に、アルカリ金属化合物、オニウム化合物および有機アミン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を反応させることを含む式〔IV〕で表されるフルオロスルホニルイミド塩の製造方法。

[化4]



(式 (IV) 中、 M^{n+} はアルカリ金属カチオンまたはオニウムカチオン (NH_4^+ を除く。)を示し、 n はアルカリ金属カチオンまたはオニウムカチオン (NH_4^+ を除く。)の価数に相当し且つ1～3のいずれかの整数を示し、 R^2 は式〔II〕におけるものと同じものを示す。)

[請求項4]

前記式〔II〕で表されるフルオロスルホニルイミドアンモニウム塩に反応させる化合物がアルカリ金属の水酸化物または三級アミン化合物であり、前記式 (IV) 中の M^{n+} がアルカリ金属カチオンまたは3級アンモニウムカチオンを示す請求項3に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B21/093(2006.01)i, C07C303/40(2006.01)i, C07C311/48(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B21/093, C07C303/40, C07C311/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-527505 A (ACEP Inc.), 25 December 2001 (25.12.2001), claims 1 to 2 & JP 2002-500678 A & JP 2011-32280 A & US 2002/0009635 A1 & US 2002/0055045 A1 & US 6365301 B1 & US 6620546 B1 & US 2005/0084763 A1 & US 2008/0251754 A1 & EP 968181 A & EP 971854 A & EP 1626041 A2 & WO 1999/040025 A1 & WO 1999/028292 A1	1-4
Y	WO 2010/010613 A1 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 28 January 2010 (28.01.2010), claim 1; paragraphs [0029] to [0032] (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 February, 2012 (16.02.12)

Date of mailing of the international search report
28 February, 2012 (28.02.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051952

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-168308 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 05 August 2010 (05.08.2010), claims 1, 5; paragraphs [0038] to [0041], [0061], [0064] & US 2011/0034716 A1 & EP 2257495 A & WO 2009/123328 A1	2-4
Y	JP 2010-168249 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 05 August 2010 (05.08.2010), claim 1; paragraph [0066] & US 2011/0034716 A1 & EP 2257495 A & WO 2009/123328 A1	3-4
Y	JP 2010-189372 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims 3, 8; paragraphs [0066] to [0071], [0090] & US 2011/0034716 A1 & EP 2257495 A & WO 2009/123328 A1	3-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B21/093 (2006.01)i, C07C303/40 (2006.01)i, C07C311/48 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B21/093, C07C303/40, C07C311/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2001-527505 A (エイシーイーピー インコーポレイテッド) 2001.12.25, 特許請求の範囲 1-2 & JP 2002-500678 A & JP 2011-32280 A & US 2002/0009635 A1 & US 2002/0055045 A1 & US 6365301 B1 & US 6620546 B1 & US 2005/0084763 A1 & US 2008/0251754 A1 & EP 968181 A & EP 971854 A & EP 1626041 A2 & WO 1999/040025 A1 & WO 1999/028292 A1	1-4
Y	WO 2010/010613 A1 (第一工業製薬株式会社) 2010.01.28, 請求項 1, 【0029】 - 【0032】 (ファミリーなし)	1-4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

磯部 香

4 G

3 6 3 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-168308 A (株式会社日本触媒) 2010.08.05, 請求項 1, 5, 【0038】 - 【0041】, 【0061】, 【0064】 & US 2011/0034716 A1 & EP 2257495 A & WO 2009/123328 A1	2-4
Y	JP 2010-168249 A (株式会社日本触媒) 2010.08.05, 請求項 1, 【0066】 & US 2011/0034716 A1 & EP 2257495 A & WO 2009/123328 A1	3-4
Y	JP 2010-189372 A (株式会社日本触媒) 2010.09.02, 請求項 3, 8, 【0066】 - 【0071】, 【0090】 & US 2011/0034716 A1 & EP 2257495 A & WO 2009/123328 A1	3-4