

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4124487号

(P4124487)

(45) 発行日 平成20年7月23日(2008.7.23)

(24) 登録日 平成20年5月16日(2008.5.16)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 255/46 (2006.01)

C O 7 C 255/46

B O 1 J 31/02 (2006.01)

B O 1 J 31/02 1 O 3 X

C O 7 B 37/02 (2006.01)

C O 7 B 37/02

C O 7 B 41/06 (2006.01)

C O 7 B 41/06

B

C O 7 C 317/44 (2006.01)

C O 7 C 317/44

請求項の数 37 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-529514  
 (86) (22) 出願日 平成9年12月30日(1997.12.30)  
 (65) 公表番号 特表2000-508676(P2000-508676A)  
 (43) 公表日 平成12年7月11日(2000.7.11)  
 (86) 国際出願番号 PCT/CA1997/001009  
 (87) 国際公開番号 WO1998/029399  
 (87) 国際公開日 平成10年7月9日(1998.7.9)  
 審査請求日 平成17年1月4日(2005.1.4)  
 (31) 優先権主張番号 2,194,127  
 (32) 優先日 平成8年12月30日(1996.12.30)  
 (33) 優先権主張国 カナダ(CA)  
 (31) 優先権主張番号 2,199,231  
 (32) 優先日 平成9年3月5日(1997.3.5)  
 (33) 優先権主張国 カナダ(CA)

(73) 特許権者

イドロークベック

カナダ国アッシュ2ゼッド 1ア4 ケベック、モントリオール、ブルヴァール・レーヌールヴェスク・ウエスト 75

(73) 特許権者

サントル・ナショナル・ドゥ・ラ・ルシエルシュ・シャンティフィック  
フランス共和国エフ75016 パリ、リュウ・ミシュル・アンジュ 3

(74) 代理人

弁理士 社本 一夫

(74) 代理人

弁理士 今井 庄亮

最終頁に続く

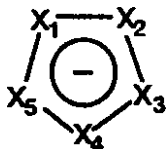
(54) 【発明の名称】 五員環アニオン塩又はテトラアザペンタレン誘導体と、イオン伝導性物質としてのそれらの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

溶媒中の溶液としてのイオン性化合物を含有するイオン伝導性物質であって、当該イオン性化合物は、全体の電子的中性を保証するために充分な数で、少なくとも1つのカチオン部分Mに結合した少なくとも1つのアニオン部分を含む、

ここで、当該Mがヒドロキソニウム、ニトロソニウム $\text{NO}^+$ 、アンモニウム $\text{NH}_4^+$ 、原子価mを有する金属カチオン、原子価mを有する有機カチオン、又は原子価mを有する有機金属カチオンであり、当該アニオン部分が五員環状であって、下記式：



[式中、基 -  $X_i$  - は互いに独立的に -  $\text{N} =$ 、 -  $\text{N}^-$  -、 -  $\text{C}(\text{Yc}) =$ 、 -  $\text{C}^-(\text{Yc}) -$ 、 -  $\text{S}(=\text{O})(\text{Qs}) =$ 、 -  $\text{S}(\text{Qs}) =$  又は -  $\text{P}(\text{Q}')(\text{Q}'')$  = から選択された基を表し、環を形成する5個の基 -  $X_i$  - のなかで、4個以下の基 -  $X_i$  - は水素原子を含み、2個以下の基 -  $X_i$  - は硫黄原子を含むがこれらは環上では隣接せず、1個以下の基 -  $X_i$  - はリン原子を含む；

・ $\text{Q}'$  と  $\text{Q}''$  は互いに独立的に ( $\text{C}_1 - \text{C}_8$ ) ペルハロアルキル若しくはペルハロアルケニルラジカル、場合によってはハロゲン化される ( $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ ) アリール若しくはアルキルアリールラジカルを表し、各々がオキサ、チア、アザ置換基を含有することができる；

・  $Q_s$  は下記：

(a) アルキル若しくはアルケニルラジカル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール若しくはアルケニルアリールラジカル、多環状ラジカルを含めた脂環式又は複素環式ラジカルであって、前記ラジカルは場合によってはハロゲン化若しくはペルハロゲン化されることができ及び／又は場合によっては少なくとも1つのエーテル、チオエーテル、アミン、イミン、アミド、カルボキシル、カルボニル、イソシアネート、イソチオシアネート、ヒドロキシ官能基を有する；

(b) 単環式、多環式又は縮合芳香族ラジカルであって、これらのラジカルにおいて芳香核及び／又は核の少なくとも1つの置換基は例えば窒素、酸素、硫黄のようなヘテロ原子を含む；

(c) ポリマーラジカル；

(d) 1つ以上のカチオンイオノホア基及び／又は1つ以上のアニオンイオノホア基を有するラジカル；

から選択されるラジカルである；

・  $Y_c$  はH、又は下記：

\*  $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $-C \equiv N$ 、 $-S-C \equiv N$ 、 $-N=C=S$ 、 $-N=C=O$ 、 $-NO_2$ 、 $C_n F_{2n+1}-$ 、 $C_n F_{2n+1}-O-$ 、 $C_n F_{2n+1}-CH_2-$ 、 $-OC_2 F_4 H$ 、 $-SCF_3$ 、 $-SC_n F_{2n+1}$ 、 $-SC_2 F_4 H$ 、 $-OCF=CF_2$ 、 $-SCF=CF_2$ 、 $FSO_2$  ( $n$  は1～8の整数である)；

\* ラジカル  $QSO_2-$ 、 $-CO_2Q$ 、 $Q-N-SO_2-$ 、 $QCO-$ 、これらのラジカルにおいて  $Q$  は  $Q_s$  に関して定義された置換基から選択される；

\* 場合によっては少なくとも1つの窒素、酸素、硫黄又はリン原子を含有する、1つ以上の芳香核を含むラジカルであって、前記核は場合によっては縮合核であることができる及び／又は前記核は場合によっては、ハロゲン、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-SCN$ 、 $-N_3$ 、 $CF_2=C F-O-$ 、 $R_F-$  及び  $R_FCH_2-$  ラジカル (式中、 $R_F$  は炭素数1～12のペルフルオロアルキルラジカルである)、フルオロアルキルオキシ基、フルオロアルキルチオキシ基、アルキル、アルケニル、オキサ-アルキル、オキサ-アルケニル、アザ-アルキル、アザ-アルケニル、チア-アルキル、チア-アルケニルラジカル、ポリマーラジカル、少なくとも1つのカチオンイオノホア基及び／又は1つ以上のアニオンイオノホア基を有するラジカルから選択される少なくとも1つの置換基を有することができる；

から成る群から選択される電子求引基を表す；

・ 又は、 $Y_c$ 、 $Q_s$ 、 $Q'$  及び  $Q''$  からの2置換基が共に4～8鎖を有する環を形成し、前記環は場合によっては芳香族共役性を有する；

・ 又は、置換基  $Y_c$  若しくは  $Q_s$  からの1つが、前記の少なくとも1つの五員環アニオン基に結合した多価ラジカル (デンドリマーを含む) である；

・ 又は、置換基  $Y_c$  若しくは  $Q_s$  からの1つが、ポリマーの反復単位を表す ] に対応し、但し、

1個の基  $X_i$  がNであり、その他の4個の基  $X_i$  がC ( $Y_c$ ) であるアニオン部分を有するイオン性化合物を除き；

置換基  $Y_c$  又は  $Q_s$  の少なくとも1つが、アミド基、スルホンアミド基及びニトリル基から選択される解離性双極子を含み；

ポリマーラジカルとは、少なくとも1つの側鎖中にポリエーテル基を有するラジカル、ポリ(オキシアルキレン)基を有するラジカル、ポリ(アルキルシリルオキシ)基を有するラジカル、又はポリピロール基を有するラジカルを意味し；

1つ以上のカチオンイオノホア基を有するラジカルとは、ヨードニウム、スルホニウム、オキソニウム、アンモニウム、アミジニウム、グアニジニウム、ピリジニウム、イミダゾリウム、イミダゾリニウム、トリアゾリウム、ホスホニウム、又はカルボニウムから選ばれる1つ以上の基を有する基を意味し；そして、

1つ以上のアニオンイオノホア基を有するラジカルとは、カルボキシレート官能基 ( $-CO_2^-$ )、スルホネート官能基 ( $-SO_3^-$ )、スルホンイミド官能基 ( $-SO_2N(SO_2)^-$ )

10

20

30

40

50

、又はスルホンアミド官能基 ( $-SO_2N^+$ ) から選ばれる 1 つ以上の官能基を有する基を意味する；

前記イオン伝導性物質。

【請求項 2】

有機カチオンが  $R_3O^+$  (オキソニウム)、 $NR_4^+$  (アンモニウム)、 $RC(NHR_2)_2^+$  (アミジニウム)、 $C(NHR_2)_3^+$  (グアニジニウム)、 $C_5R_6N^+$  (ピリジニウム)、 $C_3R_5N_2^+$  (イミダゾリウム)、 $C_3R_7N_2^+$  (イミダゾリニウム)、 $C_2R_4N_3^+$  (トリアゾリウム)、 $SR_3^+$  (スルホニウム)、 $PR_4^+$  (ホスホニウム)、 $IR_2^+$  (ヨードニウム)、 $(C_6H_5)_3C^+$  (カルボニウム) から成る群から選択され、

ラジカル R が独立的に H、あるいは、下記ラジカル：

- ・アルキル、アルケニル、オキサ - アルキル、オキサ - アルケニル、アザ - アルキル、アザ - アルケニル、チア - アルキル、チア - アルケニル、シラ - アルキル、シラ - アルケニル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール、アルケニルアリール、ジアルキルアミノ及びジアルキルアゾラジカル；

- ・場合によっては、例えば窒素、酸素、硫黄のようなヘテロ原子を含む少なくとも 1 つの側鎖を含む環式又は複素環式ラジカル；

- ・場合によっては、芳香核にヘテロ原子を含む環式又は複素環式ラジカル；

- ・場合によっては、少なくとも 1 つの窒素、酸素、硫黄又はリン原子を含有する、縮合した又は縮合しない、複数個の芳香核又は複素環式核を含む基；

から選択され、

但し、複数個のラジカル R が場合によってはカチオン電荷を有する中心を囲む脂肪族環又は芳香族環を共に形成することができることを特徴とする、請求項 1 記載のイオン伝導性物質。

【請求項 3】

オニウムカチオンが置換基  $Y_c$  又は  $Q_s$  の一部であることを特徴とする、請求項 2 記載のイオン伝導性物質。

【請求項 4】

オニウムカチオンがポリマーの反復単位の一部であることを特徴とする、請求項 2 記載のイオン伝導性物質。

【請求項 5】

カチオン  $M^+$  が環中に少なくとも 1 つのアルキル化窒素原子を包含する、芳香族の特性を有するカチオン複素環であることを特徴とする、請求項 2 記載のイオン伝導性物質。

【請求項 6】

カチオンがイミダゾリウム、イミダゾリニウム、トリアゾリウム、ピリジニウム又は 4 - ジメチルアミノ - ピリジニウムであり、前記カチオンが場合によっては環の炭素原子上に置換基を有することを特徴とする、請求項 5 記載のイオン伝導性物質。

【請求項 7】

カチオン M が結合 -  $N=N-$ 、 $-N=N^+$  を有する基、スルホニウム基、ヨードニウム基又は置換若しくは非置換のアレーンフェロセニウムカチオンであり、場合によってはポリマーネットワークに組み入れられていることを特徴とする、請求項 2 記載のイオン伝導性物質。

【請求項 8】

カチオンがジアリールヨードニウムカチオン、ジアルキルアリールヨードニウムカチオン、トリアリールスルホニウムカチオン、トリアルキルアリールスルホニウムカチオン、又は置換若しくは非置換フェナシル - ジアルキルスルホニウムカチオンであることを特徴とする、請求項 2 記載のイオン伝導性物質。

【請求項 9】

カチオンがポリマー鎖の一部であることを特徴とする、請求項 8 記載のイオン伝導性物質。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

Mが2, 2'-[アゾビス(2, 2'-イミダゾリニオ-2-イル)プロパン]<sup>2+</sup>基又は2, 2'-アゾビス(2-アミジニオプロパン)<sup>2+</sup>基を包含する有機カチオンであることを特徴とする、請求項2記載のイオン伝導性物質。

【請求項11】

カチオンMがアルカリ金属のカチオン、アルカリ土類金属のカチオン、遷移金属のカチオン、三価金属のカチオン、稀土類のカチオン及び有機金属カチオンから選択される金属カチオンであることを特徴とする、請求項1記載のイオン伝導性物質。

【請求項12】

カチオンが、フェロセン、チタノセン、ジルコノセン、インデノセニウムカチオン、アレ- 10  
ーンメタロセニウムカチオン、場合によってはキラリティを有するホスフィン型リガンド  
によって錯体化した遷移金属カチオン、及び原子又は原子群に共有結合した1つ以上のアル  
キル若しくはアリール基を有し、場合によってはポリマー鎖の一部である有機金属カチ  
オンから成る群から選択されたメタロセニウムであることを特徴とする、請求項1記載の  
イオン伝導性物質。

【請求項13】

置換基Y<sub>c</sub>が-O C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>、-O C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>H、-S C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>及び-S C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>H、-O C F  
= C F<sub>2</sub>、-S C F = C F<sub>2</sub>並びにC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>CH<sub>2</sub>- (nは1~8の整数である)から成る  
群から選択されることを特徴とする、請求項1記載のイオン伝導性物質。

【請求項14】

Y<sub>c</sub>がピリジン、ピラジン、ピリミジン、オキサジアゾール又はチアジアゾールに由来す- 20  
る、フッ素化されているか若しくはフッ素化されていない複素環を含むことを特徴とする  
、請求項1記載のイオン伝導性物質。

【請求項15】

置換基Q<sub>s</sub>又はQの少なくとも1つが炭素数1~24のアルキル、アルケニル、オキサ-  
アルキル、オキサ-アルケニル、アザ-アルキル、アザ-アルケニル、チア-アルキル若  
しくはチア-アルケニルラジカルから、又は炭素数5~24のアリール、アリールアルキ  
ル、アルキルアリール若しくはアルケニルアリールラジカルから、又は炭素数1~12で  
あり、場合によっては主鎖若しくは側鎖中に少なくとも1つのヘテロ原子O、N若しくは  
Sを含む及び/又は場合によってはヒドロキシ基、カルボニル基、アミン基、カルボキシ  
ル基を有するアルキル若しくはアルケニルラジカルから選択されることを特徴とする、請  
求項1記載のイオン伝導性物質。 30

【請求項16】

置換基Q<sub>s</sub>又はQの少なくとも1つがポリ(オキシアルキレン)ラジカル又はポリスチレ  
ンラジカルの一部であることを特徴とする、請求項1記載のイオン伝導性物質。

【請求項17】

置換基Y<sub>c</sub>又はQ<sub>s</sub>の少なくとも1つが、少なくとも1つのエチレン系不飽和結合>C=C  
<を包含することを特徴とする、請求項1記載のイオン伝導性物質。

【請求項18】

置換基Y<sub>c</sub>又はQ<sub>s</sub>の少なくとも1つがポリマー鎖の反復単位を表すことを特徴とする、  
請求項1記載のイオン伝導性物質。 40

【請求項19】

置換基Y<sub>c</sub>又はQ<sub>s</sub>の少なくとも1つが、ヒンダードフェノール及びキノンから選ばれる  
フリーラジカルを捕捉することができる基を包含することを特徴とする、請求項1記載の  
イオン伝導性物質。

【請求項20】

置換基Y<sub>c</sub>又はQ<sub>s</sub>の少なくとも1つが、ジスルフィド基、チオアミド基、フェロセン基  
、フェノチアジン基、ビス(ジアルキルアミノアリール)基、ニトロキシド基及び芳香族  
イミド基から選択されるレドックスカップルを包含することを特徴とする、請求項1記載  
のイオン伝導性物質。

【請求項21】

10

20

30

40

50

置換基  $Y_c$  又は  $Q_s$  の少なくとも 1 つが光学的に活性であることを特徴とする、請求項 1 記載の イオン伝導性物質。

【請求項 2 2】

$Y_c$  がアミノ酸、又は光学的若しくは生物学的に活性なポリペプチドを表すことを特徴とする、請求項 1 記載の イオン伝導性物質。

【請求項 2 3】

置換基  $Y_c$  又は  $Q_s$  の少なくとも 1 つが、その両方の自由末端に五員環アニオン基を含む、2 より大きい原子価  $v$  を有するラジカルを表し、前記多価ラジカルが少なくとも 1 つの  $-SO_2-$  基、 $-CO-$  基、炭素数 2 ~ 8 のペルフルオロアルキレン基、場合によってはヘテロ原子によって置換されるフェニレン基、 $-(W=W)_n-$  基又は  $-(W=W)_n-W^+$  - カチオン基を含み、これらの基において  $W$  は窒素原子又は  $CR$  基であり、 $R$  はハロゲン原子又は有機ラジカルを表し、 $0 < n < 5$ 、 $R$  は炭素数 1 ~ 8 のアルキルラジカルであるか、又は 2 個の置換基  $R$  が一緒に環を形成することを特徴とする、請求項 1 記載の イオン伝導性物質。

10

【請求項 2 4】

カチオンが金属カチオンである場合に、置換基  $Y_c$  がペルフルオロアルキルスルホニル基とは異なることを特徴とする、請求項 1 記載の イオン伝導性物質。

【請求項 2 5】

溶媒が線状エーテル及び環状エーテル、エステル、ニトリル、ニトロ誘導体、アミド、スルホン、スルホラン、スルファミド並びに部分的にハロゲン化された炭化水素から選択された非プロトン性液体溶媒、又は極性ポリマー、又はこれらの混合物であることを特徴とする、請求項 1 記載の イオン伝導性物質。

20

【請求項 2 6】

溶媒が、グラフト化イオン基を有することができる、架橋した又は架橋しない溶媒和ポリマーであることを特徴とする、請求項 2 5 記載の イオン伝導性物質。

【請求項 2 7】

溶媒和ポリマーが、ポリ(エチレンオキシド)に基づくネットワークを形成することができる、線状、コーム若しくはブロック構造のポリエーテル、エチレンオキシド若しくはプロピレンオキシド若しくはアリルグリシジルエーテル単位を含有するコポリマー、ポリホスファゼン、イソシアネートによって架橋したポリエチレングリコールに基づく架橋ネットワーク、重縮合によって得られ、架橋可能な基の取り込みを可能にする基を有するネットワーク、及びある一定のブロックがレドックス特性を有する官能基を含むブロックコポリマーから選択されることを特徴とする、請求項 2 6 記載の イオン伝導性物質。

30

【請求項 2 8】

溶媒が本質的に、非プロトン性液体溶媒と、硫黄、酸素、窒素及びフッ素から選択された少なくとも 1 つのヘテロ原子を含有する単位を含む極性ポリマー溶媒から成ることを特徴とする、請求項 1 記載の イオン伝導性物質。

【請求項 2 9】

極性ポリマーが主として、アセトニトリル、フッ化ビニリデン、 $N$ -ビニルピロリドン又はメチルメタクリレートに由来する単位を含有することを特徴とする、請求項 2 8 記載の イオン伝導性物質。

40

【請求項 3 0】

さらに、少なくとも 1 種類の第 2 塩を含有することを特徴とする、請求項 1 記載の イオン伝導性物質。

【請求項 3 1】

さらに、粉末又は繊維の形状の無機又は有機 充てん剤 を含有することを特徴とする、請求項 1 記載の イオン伝導性物質。

【請求項 3 2】

電解質によって両方が分離された負電極と正電極とを含む電気化学的発電機であって、電解質が請求項 1 ~ 3 1 のいずれかで定義した物質であることを特徴とする上記電気化学的

50

発電機。

【請求項 3 3】

負電極が、場合によっては酸化リチウム中のナノメーター分散液としての金属リチウム若しくはその合金、又はリチウム及び遷移金属の二重窒化物、又は一般式： $Li_{1+y+x/3}Ti_{2-x/3}O_4$  ( $0 < x < 1$ ;  $0 < y < 1$ ) を有する低電位を有する酸化物、又は有機物質の熱分解によって生じる炭素と炭素化生成物から成ることを特徴とする、請求項 3 2 記載の発電機。

【請求項 3 4】

正電極が、単独又は混合物として用いられた、酸化バナジウム  $VO_x$  ( $2 < x < 2.5$ )、 $LiV_3O_8$ 、 $Li_yNi_{1-x}Co_xO_2$  ( $0 < x < 1$ ;  $0 < y < 1$ )、マンガンのスピネル  $Li_yMn_{1-x}M_xO_2$  ( $M = Cr, Al, V, Ni, 0 < x < 0.5$ ;  $0 < y < 2$ )、有機ポリジスルフィド、 $FeS$ 、 $FeS_2$ 、硫酸鉄  $Fe_2(SO_4)_3$ 、カンラン石型構造の、鉄とリチウムとのリン酸塩とリンケイ酸塩、又は鉄がマンガンによって置換された置換生成物から選択されることを特徴とする、請求項 3 2 記載の発電機。

【請求項 3 5】

カソードコレクターがアルミニウムから製造されることを特徴とする、請求項 3 2 記載の発電機。

【請求項 3 6】

高い比表面積を有する少なくとも 1 つの炭素電極又はレドックスポリマーを含有する電極を用いるスーパーキャパシタンスであって、電解質が請求項 1 ~ 3 1 のいずれかで定義した物質である上記スーパーキャパシタンス。

【請求項 3 7】

電解質が請求項 1 ~ 3 1 のいずれかに記載の物質であるエレクトロクロムデバイス。

【発明の詳細な説明】

本発明はその目的として、イオン電荷が五員環状核又はテトラアザペンタレンの誘導体によって有されているイオン性化合物と、それらの使用を有する。

非求核性又は弱塩基性アニオンの誘導体は、例えば着色剤又は重合における中間体種のカチオン電荷のような種々なカチオン電荷を安定化する又は活性化するための化学のあらゆる用途においてますます増大する重要性を有する。これらは有機化学の種々な反応のための中間体としても作用する。電気化学では、水以外の媒質が例えば一次又は二次発電機、スーパーキャパシタンス、光の調節系のような、用途のためにますます頼られている。通常の物質（ポリマー、可燃性液体）中への弱イオン伝導性の導入は静電荷を分散することを可能にする。

主要な既知の誘導体は、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$  型の配位アニオンに由来するものであるが、これらはフルオリドアニオンと対応ルイス酸とを放出する解離平衡と、これらの両方がパラサイト反応 (parasite reaction) を惹起し、若干の毒性を提示することのために限定された安定性を有する。ペルクロレートアニオン  $ClO_4^-$  は熱的に不安定であり、危険である。

他方では、ペルフルオロアルキルスルホネート、特にビス（ペルフルオロアルキルスルホニル）イミドに由来するアニオンが知られており、これらは興味深い性質を提示する。しかし、これらの化合物の化学、特に、 $R_FSO_2$ -型の先駆体の生成を制御することはかなり困難である。例えばシクロペンタジエンのような炭化水素が脱プロトンによって塩を容易に形成することも知られているが、これらの酸性度とアニオン安定性とは非常に不十分に残留する ( $pK_a \sim 16$ )。

本発明者は、シクロペンタジエンに由来する化合物の性質が、環の炭素が炭素よりも電気陰性度の大きい元素によって置換されたとき又は電気陰性置換基が環の炭素原子に固定されたときに、かなり修飾されることを意外にも発見している。置換基の選択に依存して、これらの化合物は、水よりも低極性である有機媒質中に含まれるときに易溶性であり、強度に解離する塩を形成する。これらの塩は多くの用途のために興味深い性質を有し、これらの製造は比較的容易に入手可能である材料に頼っている。例えば、零であることさえ可

10

20

30

40

50

能である少量のフッ素を組み入れた、又は容易に入手可能であるフッ素化合物から、安定なアニオン複素環を得ることが可能である。

種々な機能を有する分子又は有機ポリマー中にイオン基を導入することは知られており、特に興味深い。クーロン力は、分子レベルにおいて得られる強力な相互作用に実際に対応し、イオン基は最も認められた方法で、それらが結合する分子を修飾する。スルホネート又はカルボキシレート官能基によって水中で可溶性にされている着色剤を挙げることができる。しかし、この型の基  $-CO_2^- 1 / mM^{m+}$  又は  $-SO_3^- 1 / mM^{m+}$  は解離せず、水又は例えば低級アルコール (light alcohol) のようなある種の高極性プロトン性溶媒以外の溶媒中での溶解性を誘導せず、このことがこれらの利用の範囲をかなり制限する。

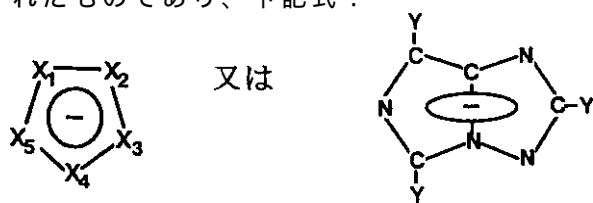
それ故、本発明の五角形環に由来する化合物の化学に関連した置換の可能性は、種々な分子にイオン基を導入することも可能にする。

10

したがって、出発分子の複雑な修飾に頼る必要なく、良好な溶解性と良好な解離とを有するイオン性化合物のファミリーを提供することが、本発明の目的である。本発明の分子の先駆体は一般に容易に入手可能である。

本発明のイオン性化合物は、全体の電子的中性を保証するために十分な数で、少なくとも1つのカチオン部分Mに結合した少なくとも1つのアニオン部分とを含み、Mがヒドロキソニウム、ニトロソニウム  $NO^+$ 、アンモニウム  $NH_4^+$ 、原子価mを有する金属カチオン又は原子価mを有する有機カチオン又は原子価mを有する有機金属カチオンであり、アニオン部分が五員環状 (pentacyclic) であるか又はテトラアザペンタレンから誘導されたものであり、下記式：

20



[ 式中、基 -  $X_i$  - は相互から独立的に  $-N=$ 、 $-N^-$ 、 $-C(Yc)=$ 、 $-C^-(Yc)-$ 、 $-S(=O)(Qs)=$ 、 $-S(Qs)=$  又は  $-P(Q')(Q'')=$  から選択された基を表す、環を形成する5個の基 -  $X_i$  - のなかで、4個以下の基 -  $X_i$  - は水素原子を含み、2個以下の基 -  $X_i$  - は硫黄原子を含む、但し、これらは環に隣接せず、1個以下の基 -  $X_i$  - はリン原子を含む；

30

・  $Q'$  と  $Q''$  は相互から独立的に  $(C_1 - C_8)$  ペルハロアルキル若しくはペルハロアルケニル、場合によってはハロゲン化される  $(C_6 - C_{12})$  アリール若しくはアルキルアリールラジカルを表し、各々がオキサ、チア、アザ置換基を含有することができる；

・  $Qs$  は下記：

(a) アルキル若しくはアルケニルラジカル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール若しくはアルケニルアリール、多環式ラジカルを含めた脂環式又は複素環式ラジカル、前記ラジカルは場合によってはハロゲン化若しくはペルハロゲン化されることができ及び / 又は場合によっては少なくとも1つの官能性エーテル、チオエーテル、アミン、イミン、アミド、カルボキシル、カルボニル、イソシアネート、イソチオシアネート、ヒドロキシ官能基を有する；

40

(b) 単環式、多環式又は縮合芳香族ラジカル、これらのラジカルにおいて芳香核及び / 又は核の少なくとも1つの置換基は例えば窒素、酸素、硫黄のようなヘテロ原子を含む；

(c) ポリマーラジカル；

(d) 1つ以上のカチオンイオノホア基及び / 又は1つ以上のアニオンイオノホア基を有するラジカル；

から選択されるラジカルである；

・  $Yc$  又は  $Y$  は  $H$ 、又は下記：

\*  $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $-C \equiv N$ 、 $-S-C \equiv N$ 、 $-N=C=S$ 、 $-N=C=O$ 、 $-NO_2$ 、 $C_n F_{2n+1}-$ 、 $C_n F_{2n+1}-O-$ 、 $C_n F_{2n+1}-CH_2-$ 、 $-OC_2 F_4 H$ 、 $-SCF_3$ 、 $-SC_n F_{2n+1}$ 、 $-SC_2 F_4 H$ 、 $-OCF=CF_2$ 、 $-SCF=CF_2$ 、 $FSO_2$ ；

50

\*ラジカル  $QSO_2-$ 、 $-CO_2Q$ 、 $Q-N-SO_2-$ 、 $QCO-$ 、これらのラジカルにおいて  $Q$  は  $Q_s$  に関して上記で定義された置換基から選択される；

\*場合によっては少なくとも1つの窒素、酸素、硫黄又はリン原子を含有する、1つ以上の芳香核を含むラジカル、前記核は場合によっては縮合核であることができる及び/又は該核は場合によっては、ハロゲン、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-SCN$ 、 $-N_3$ 、 $CF_2=CF-O-$ 、ラジカル  $R_F-$  と  $R_FCH_2-$ （式中、 $R_F$  は炭素数1～12のペルフルオロアルキルラジカルである）、フルオロアルキルオキシ基、フルオロアルキルチオキシ基、アルキル、アルケニル、オキサ-アルキル、オキサ-アルケニル、アザ-アルキル、アザ-アルケニル、チア-アルキル、チア-アルケニルラジカル、ポリマーラジカル、少なくとも1つのカチオンイオノホア基及び/又は1つ以上のアニオンイオノホア基を有するラジカルから選択される少なくとも1つの置換基を有することができる

10

から成る群から選択される電子求引基を表す；

・又は、一方では  $Y_c$ 、 $Q_s$ 、 $Q'$  及び  $Q''$  からの2置換基と、他方では2置換基  $Y$  とが共に4～8鎖(chain)を有する環を形成し、前記環は場合によっては芳香族共役性(aromatic conjugated nature)を有する；

・又は、置換基  $Y$ 、 $Y_c$  若しくは  $Q_s$  からの1つが、少なくとも1つの五員環アニオン基に結合した若しくは上記で定義したようなテトラアザペンタレンに由来する多価ラジカル(デンドリマー(dendrimer)を含む)である；

・又は、置換基  $Y$ 、 $Y_c$  若しくは  $Q_s$  からの1つが、ポリマーの反復単位を表す]

のいずれかに対応することを特徴とする。

20

本発明の化合物において、カチオンはアルカリ金属のカチオン、アルカリ土類金属のカチオン、遷移金属のカチオン、三価金属のカチオン、稀土類のカチオンから選択される金属カチオンでありうる。例えば、 $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $K^+$ 、 $Sm^{3+}$ 、 $La^{3+}$ 、 $Ho^{3+}$ 、 $Sc^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Y^{3+}$ 、 $Yb^{3+}$ 、 $Lu^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$  を挙げることができる。

カチオンは有機金属カチオン、例えばメタロセニウム(metallocenium)であることもできる。例えば、フェロセン、チタノセン、ジルコノセン、インデノセニウム又はアレーンメタロセニウムに由来するカチオン、場合によってはキラリティを有するホスホン型リガンドによって錯体化した遷移金属カチオン、例えばメチル亜鉛、フェニル水銀、トリアルキルスズ又はトリアルキル鉛カチオンのような、原子又は原子群に共有結合した1つ以上のアルキル若しくはアリール基を有する有機金属カチオンを挙げることができる。有機金属カチオンはポリマー鎖の一部であることができる。

30

本発明の変態様によると、本発明の化合物はカチオンの  $R_3O^+$  (オキソニウム)、 $NR_4^+$  (アンモニウム)、 $RC(NHR_2)_2^+$  (アミジニウム)、 $C(NHR_2)_3^+$  (グアニジニウム)、 $C_5R_6N^+$  (ピリジニウム)、 $C_3R_5N_2^+$  (イミダゾリウム)、 $C_3R_7N_2^+$  (イミダゾリニウム)、 $C_2R_4N_3^+$  (トリアゾリウム)、 $SR_3^+$  (スルホニウム)、 $PR_4^+$  (ホスホニウム)、 $IR_2^+$  (ヨードニウム)、 $(C_6H_5)_3C^+$  (カルボニウム) から成る群から選択される有機カチオンを有する。一定のカチオンでは、ラジカル  $R$  が全て同じでありうる。しかし、カチオンが相互から異なるラジカル  $R$  を包含することもできる。ラジカル  $R$  は  $H$  であることも、下記ラジカル：

・アルキル、アルケニル、オキサ-アルキル、オキサ-アルケニル、アザ-アルキル、アザ-アルケニル、チア-アルキル、チア-アルケニル、シラ-アルキル、シラ-アルケニル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール、アルケニルアリール、ジアルキルアミノ及びジアルキルアゾラジカル；

40

・場合によっては、例えば窒素、酸素、硫黄のようなヘテロ原子を含む、少なくとも1つの側鎖を含む環式又は複素環式ラジカル；

・場合によっては、芳香核にヘテロ原子を含む環式又は複素環式ラジカル；

・場合によっては、少なくとも1つの窒素、酸素、硫黄又はリン原子を含有する、縮合した又は縮合しない、複数個の芳香核又は複素環式核を含む基から選択されることもできる。

オニウムカチオンが、 $H$  とは異なる、少なくとも2個のラジカル  $R$  を有する場合に、これ

50



らのラジカルは、芳香族又は非芳香族であり、カチオン電荷を有する中心を結局は封入する環を形成することができる。

本発明の化合物のカチオン部分がオニウムカチオンであるときに、カチオン部分は、カチオンの正電荷と、五員環アニオン部分の負電荷又はテトラアザペンタレンに由来する負電荷との間のイオン結合によってアニオン部分にのみ結合する独立的なカチオン基の形状であることができる。この場合に、カチオン部分はポリマーの反復単位の一部であることができる。

オニウムカチオンは五員環アニオン中心によって有される又はテトラアザペンタレンに由来する、置換基 Y、Y c 又は Q s の一部であることもできる。この場合に、本発明の化合物は両性イオンを構成する。

本発明の化合物のカチオン部分がオニウムカチオンであるときに、これは前記化合物に特異的な性質を与えることができる置換基を化合物に導入するように選択することができる。例えば、カチオン M<sup>+</sup> は、環中でアルキル化される少なくとも 1 つの窒素原子を含む、芳香族の性質 (aromatic character) を有するカチオン複素環であることができる。例として、イミダゾリウム、トリアゾリウム、ピリジニウム、4 - ジメチルアミノ - ピリジニウムを挙げることができ、前記カチオンは場合によっては環の炭素原子に置換基を有することができる。これらのカチオンのなかで、融点が 150 未満である、本発明によるイオン性化合物を生じるようなカチオンが特に好ましい。低い融点を有する、このような化合物はプロトン伝導 (protonic conduction) を有する化合物を製造するために特に有用である。プロトン伝導を有する特に好ましい物質は、イミダゾリン、イミダゾール又はトリ

アゾール並びに対応する窒素化塩基の窒素にモル比において 0.5 ~ 1.0 の比率でプロトンを添加することによってカチオンが形成される、本発明の化合物を含む。カチオン M が結合 - N = N - 、 - N = N<sup>+</sup> を有するカチオン基、スルホニウム基、ヨードニウム基又は置換若しくは非置換のアレーンフェロセニウムカチオンであり、場合によってはポリマーネットワークに組み入れられている本発明の化合物が、適当な波長の化学線エネルギー (actinic energy) のソースによって活性化されうるかぎり、興味深い。このような化合物の特別な例として、カチオンがジアリールヨードニウムカチオン、ジアルキルアリールヨードニウムカチオン、トリアリールスルホニウムカチオン、トリアルキルアリールスルホニウムカチオン、又は置換若しくは非置換のフェナシル - ジアルキルスルホニウムカチオンである化合物を挙げることができる。上記カチオンはポリマー鎖の一部であることができる。

本発明の化合物のカチオン M は 2, 2' [アゾビス (2 - 2' - イミダゾリニオ - 2 - イル) プロパン]<sup>2+</sup> 基又は 2, 2' - アゾビス (2 - アミジニオプロパン)<sup>2+</sup> 基を包含することができる。この場合に、本発明の化合物は熱又はイオン化輻射線の作用下で重合反応、架橋反応、又は一般にフリーラジカルを含む化学反応を開始させることができるラジカルを放出することができる。さらに、これらの化合物は、これらの型の化合物に通常関連した C1<sup>+</sup> 型のアニオン誘導体とは対照的に、ポリマー有機溶剤又はモノマー有機溶剤中に、低極性の溶剤であっても易溶性である。これらはペルオキシド型若しくはアゾ型の他のフリーラジカル開始剤とは対照的に無視できるほどの蒸気圧を有し、このことは薄フィルム状のポリマーを形成するためにはかなりの利点であり、開始剤の揮発性は結果としてフ

ィルム表面の不良な重合又は架橋を有する。本発明の 1 実施態様によると、置換基 Q s 又は Q の少なくとも一方は炭素数 1 ~ 24 のアルキル、アルケニル、オキサ - アルキル、オキサ - アルケニル、アザ - アルキル、アザ - アルケニル、チア - アルキル、チア - アルケニルラジカルから、又は炭素数 5 ~ 24 のアリール、アリールアルキル、アルキルアリール若しくはアルケニルアリールラジカルから、又は炭素数 1 ~ 12 であり、場合によっては主鎖若しくは側鎖中に少なくとも 1 つのヘテロ原子 O、N 若しくは S を含む及び / 又は場合によってはヒドロキシ基、カルボニル基、アミン基、カルボキシ基を有するアルキル若しくはアルケニルラジカルから選択される。Q s 又は Q はポリ (オキシアルキレン) ラジカル又はポリスチレンラジカルの一部であることもできる。

本発明による他のカテゴリーの化合物は、置換基 Y、Y c 若しくは Q s の 1 つが少なくとも 1 つのアニオンイオノホア基及び / 又は少なくとも 1 つのカチオンイオノホア基を有する化合物を含む。アニオン基は例えばカルボキシル官能基 ( $-CO_2^-$ )、スルホネート官能基 ( $-SO_3^-$ )、スルホンイミド官能基 ( $-SO_2NSO_2^-$ ) 又はスルホンアミド官能基 ( $-SO_2N^-$ ) でありうる。カチオンイオノホア基は例えばヨードニウム、スルホニウム、オキシニウム、アンモニウム、アミジニウム、グアニジニウム、ピリジニウム、イミダゾリウム、イミダゾリニウム、トリアゾリウム、ホスホニウム又はカルボニウム基であることができる。カチオンイオノホア基は全体的に又は部分的にカチオン M として挙動することができる。

これらの置換基 Y、Y c 又は Q s の少なくとも 1 つが少なくとも 1 つのエチレン系不飽和結合及び / 又は縮合可能な基及び / 又は熱的、光化学的若しくはイオンの解離可能な基を包含する場合には、本発明の化合物は、場合によっては他のモノマーと共に、重合、架橋又は縮合を受けることができる反応性化合物である。これらは適当な反応性官能基を有するポリマー上にイオノホア基を固定するためにも用いることができる。

本発明の化合物においては、置換基 Y、Y c 又は Q s の少なくとも 1 つが中間形態基 (mesomorphous group) 又は発色団基又はセルフ・ドープト (self-doped) 電子伝導性ポリマー又は加水分解可能なアルコキシシランであることができる。

置換基 Y、Y c 又は Q s はフリーラジカルを捕捉することができる基、例えばヒンダードフェノール又はキノンを含むことができる。

置換基 Y、Y c 又は Q s は解離性双極子 (dissociating dipole)、例えばアミド官能基、スルホンアミド官能基又はニトリル官能基を包含することができる。置換基 Y、Y c 又は Q s はレドックスカップル (redox couple)、例えば、ジスルフィド基、チオアミド基、フェロセン基、フェノチアジン基、ビス (ジアルキルアミノアリアル) 基、ニトロキシド基又は芳香族イミド基を包含することもできる。

置換基 Y、Y c 又は Q s は光学活性基又は錯体形成リガンドを含むこともできる。

他のカテゴリーの化合物は、Y 又は Y c がアミノ酸、又は光学的若しくは生物学的活性なポリペプチドを表す化合物を含む。

特定の実施態様によると、本発明の化合物の置換基 Y 又は Y c は、M が金属カチオンである場合に、ペルフルオロアルキルスルホニル基とは異なる。

本発明の化合物では、置換基 Y、Y c 又は Q s の 1 つは、2 より大きい原子価を有するラジカルであり、その自由末端にアニオン五員環を含むことができる。好ましくは、前記多価ラジカルが少なくとも 1 つの  $-SO_2-$  基、1 つの  $-CO-$  基、炭素数 1 ~ 8 のペルフルオロアルキレン基、場合によってはヘテロ原子によって置換されたフェニレン基、 $-(W=W)_n-$  基又は  $-(W=W)_n-W^+$  カチオン基を含み、これらの基において W は窒素原子又は C R 基であり、R は有機ラジカルを表し、 $0 < n \leq 5$ 、R は水素原子又は炭素数 1 ~ 8 のアルキルラジカルであるか、又は 2 個の R が一緒に環を形成する。この場合に、本発明の化合物の五員環アニオン部分又はテトラアザペンタレンに由来する部分に存在する負電荷は適当な数のカチオン又はカチオンイオノホア基 M によって相殺されるべきである。

置換基 Y、Y c 又は Q s の 1 つはポリマー鎖の反復単位を表すこともできる。この場合に、本発明の化合物は、反復単位の少なくとも一部が五員環アニオン基又はテトラアザペンタレン由来基が固定されている側鎖基を有するポリマーの形状であることができる。

本発明の実施態様によると、Y 又は Y c は  $-CN$ 、 $-OC_nF_{2n+1}$ 、 $-OC_2F_4H$ 、 $-SC_nF_{2n+1}$  及び  $-SC_2F_4H$ 、 $-O-CF=CF_2$ 、 $-SCF=CF_2$  ( $n$  は 1 ~ 8 の整数である) から成る群から有利に選択される。Y 又は Y c はラジカル  $C_nF_{2n+1}CH_2-$  ( $n$  は 1 ~ 8 の整数である) であるか又は複素環から、特にピリジン、ピラジン、ピリミジン、オキサジアゾール、チアジアゾールに由来する、フッ素化されているか若しくはフッ素化されていない複素環からのラジカルであることもできる。

本発明のイオン性化合物は、種々な性質の置換基が固定される少なくとも 1 つのイオノホア基を含む。置換基が非常に広く選択できることを考慮すると、本発明の化合物は大抵の

10

20

30

40

50

液体又は極性（非常に低い極性であっても）を有するポリマー有機媒質にイオン伝導の性質を与えることができる。電気化学分野における用途、特に一次若しくは二次発電機にエネルギーを蓄積するため、スーパーキャパシタンス、可燃性バッテリー及び電気発光ダイオードにおける用途が重要である。本発明のイオン性化合物の、ポリマー又は有機液体との相容性は、イオン性化合物の含量が極めて低い場合にも、顕著な帯電防止性を与えることができる。ポリマーである本発明の化合物並びに、重合性又は共重合性を有する本発明の化合物から得られるポリマー化合物は、固定されたアニオン電荷を有するという利点と共に上記性質を有する。この理由から、本発明の他の目的は溶媒中の溶液としての本発明のイオン性化合物から形成されるイオン伝導性物質から成る。

実施態様において、イオン伝導性物質を製造するために用いられるイオン性化合物は、カチオンがアンモニウム又は金属、特にリチウム若しくはカリウム、亜鉛、カルシウム、稀土類金属に由来するカチオン、又は例えば置換アンモニウム、イミダゾリウム、トリアゾリウム、ピリジニウム、4 - ジメチルアミノ - ピリジニウムのような有機カチオンであって、場合によっては環の炭素原子上に置換基を有するカチオンを有する化合物から選択される。このようにして得られたイオン伝導性化合物は正電荷と負電荷との間の弱い相互作用による溶媒中での高度な伝導性と溶解度を有する。その電気化学的安定性の分野は広く、媒質の還元並びに酸化において安定である。さらに、有機カチオンと150 未満の融点とを有する化合物、特に、イミダゾリウム、トリアゾリウム、ピリジニウム、4 - ジメチルアミノ - ピリジニウム化合物は、それらが溶融状態にあるときに、溶媒の不存在下でさえ、固有に高い伝導性を有する。

イオン伝導性物質の性質は一方では置換基 Y、Y<sub>c</sub> 又は Q の選択によって、他方では Q<sub>s</sub> の選択によっても適応されることができる。

Q 又は Q<sub>s</sub> のアルキル基、アリアル基、アルキルアリアル基又はアリアルアルキル基としての選択、特に炭素数 6 ~ 20 のアルキル基、アリアルアルキル基、特に液晶型相を生じるビフェニル単位を有するアリアルアルキル基の選択は、メソゲン（mesogene）型のイオン伝導性物質性質の誘導を可能にする。液晶型の相、特にネマチック、コレステリック又はディスコチック相における伝導の性質は、光学的ポスティング（optical posting）に関する用途のために、又は電解質中のカチオンの移動度に影響を与えずに電解質、特にポリマー電解質中のアニオンの移動度を減ずるために興味深い。この特殊性は電気化学的発電機、特にリチウムカチオンを含むものにおける用途のために重要である。

Q 又は Q<sub>s</sub> が中間形態基、又は少なくとも1つのエチレン系不飽和結合を含む基、及び/又は縮合可能な基、及び/又は熱的、光化学的若しくはイオンの解離可能な基である場合には、本質的にポリマーが溶媒和（solvating）基を有するならば、又は液体若しくはポリマー型の極性溶媒の添加によって、又はこのような溶媒との混合によって、イオン伝導性物質はポリ電解質であるポリマー又はコポリマーを容易に形成する。これらの生成物はカチオンのみによる伝導性を有し、この伝導性は電気化学的発電機型の用途のために非常に有用な性質を構成する。コポリマー中に低いモル分率で用いる場合に、これらは安定な帯電防止性を誘導し、この帯電防止性は湿度に殆ど依存せず、カチオン着色剤の定着を促進し、この性質は着色剤を含む紡織繊維とレーザーとのために有用である。

セルフ - ドープト電子伝導性ポリマーである置換基 Q 又は Q<sub>s</sub> の存在は、外因剤（exterior agent）に対するイオン伝導性物質の安定性を改良する。伝導性は高温においてもそのうちに（in time）安定になる。金属とは対照的に、これらの物質は非常に弱い界面抵抗（interface resistance）を与え、特に第1鉄金属又はアルミニウムを腐食から保護する。

置換基 Q 又は Q<sub>s</sub> が加水分解可能なアルコキシシランである場合には、イオン伝導性物質は水の存在下での加水分解 - 縮合の簡単な機構によって安定なポリマーを形成することができ、それによって、酸化物、シリカ、シリケート、特にガラスの表面を処理して、表面伝導の性質、帯電防止性を生じる又は極性ポリマーの付着性を促進することを可能にする。

置換基 Y、Y<sub>c</sub> 又は Q<sub>s</sub> が例えばヒンダードフェノール又はキノンのようなフリーラジカ

ルトラップを含む基である場合には、イオン伝導性物質は下記利点と性質を有する：イオン伝導性物質は揮発性を有さない酸化防止剤として作用し、極性モノマー及びポリマーと相容性であり、これらに付加的に帯電防止性を与える。

置換基 Y、Y<sub>c</sub> 又は Q<sub>s</sub> が例えばアミド、スルホンアミド又はニトリルのような解離性双極子を含む場合には、イオン伝導性物質は低極性及び中極性の媒質中で改良された伝導性を有し、これは特に溶媒又は揮発性可塑剤の添加を最小にし、抑制さえすることができる。

例えば、ジスルフィド、チオアミド、フェロセン、フェノ - チアジン、ビス (ジアルキルアミノアリール) 基、ニトロオキシド、芳香族イミド基のようなレドックスカップルを含有する置換基 Y、Y<sub>c</sub> 又は Q<sub>s</sub> が存在すると、イオン伝導性物質中に、光電気化学系において電気化学発電機の電荷を保護し、均等化する要素として、特にエレクトロクロム型の光調節系 (systems of modulation of light) において光を電気に変換するために有用であるレドックスシャトルの性質を生じることができる。

イオン伝導性物質中で錯体形成リガンドである置換基 Y、Y<sub>c</sub> 又は Q<sub>s</sub> の存在は、金属カチオン、特に高い電荷 (2、3 及び 4) を有する金属カチオンを、非プロトン性溶媒中を含めた有機溶媒中で溶解性錯体としてキレート化することを可能にし、これらのカチオンを溶媒和ポリマー中で特にアニオン錯体として輸送することを可能にする。高い電荷の金属カチオンは溶媒和ポリマー中では実際に移動不能である。この型の錯体形成はある一定の遷移金属カチオン (Fe、Co・・・) 又はある一定の稀土類 (Ce、Eu・・・) によって特に安定なレドックスカップルを生成する。

置換基 Q 又は Q<sub>s</sub> が、O、N 又は S から選択された少なくとも 1 つのヘテロ原子を含有するアルキル又はアルケニル置換基である本発明の化合物を含有するイオン伝導性物質は、特に極性ポリマー中、とりわけポリエーテル中で錯体形成能及び可塑化能 (plasticizing capacity) を有する。ヘテロ原子 N と S は遷移金属 Zn と Pb のカチオンを選択的に錯体形成する。

置換基アルキル又はアルケニル Q 又は Q<sub>s</sub> が付加的にヒドロキシ基、カルボニル基、アミン基、カルボキシ基、イソシアネート基又はチオイソシアネート基を有する場合に、本発明のイオン性化合物は重縮合によってポリマー又はコポリマーを生成することができ、このようなポリマー又はコポリマーを含有するイオン伝導性物質はポリ電解質の性質を有する。

本発明のイオン伝導性物質中の、置換基 Q 又は Q<sub>s</sub> がアリール、アリールアルキル、アルキルアリール、アルキルアリール又はアルケニルアリールラジカルから選択され、側鎖及び / 又は芳香核が例えば窒素、酸素、硫黄のようなヘテロ原子を含む化合物の存在は、解離を改良し、ヘテロ原子の位置に依存して錯体形成の可能性を高める (ピリジン)、又は重複酸化 (duplicative oxidation) によって共役ポリマー若しくはコポリマーを生成する可能性を高める (ピロール、チオフェン)。

イオン伝導性物質が、置換基 Y、Y<sub>c</sub> 又は Q<sub>s</sub> がポリマー鎖の反復単位を表す本発明の化合物を含有する場合には、物質はポリ電解質を構成する。

置換基 Y 又は Y<sub>c</sub> が -OC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>、-OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>H、-SC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub> 及び -SC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>H、-OCF=CF<sub>2</sub>、-SCF=CF<sub>2</sub> (n は 1 ~ 8 の整数である) から成る群から選択される本発明の化合物は、ポリマーを扱う場合に、80 °C よりも高い温度においても特に酸素に対して安定なモノマー及びポリマーの先駆体である。それ故、このような化合物を含有するイオン伝導性物質は可燃性バッテリーの電解質として特に適する。

本発明のイオン伝導性物質は溶媒中の溶液として本発明のイオン性化合物を含む。

溶媒は非プロトン性液体溶媒、極性ポリマー又はこれらの混合物である。

非プロトン性液体溶媒は例えば線状エーテルと環状エーテル、エステル、ニトリル、ニトロ誘導体、アミド、スルホン、スルホラン、アルキルスルファミド、及び部分的ハロゲン化炭化水素から選択される。特に好ましい溶媒はジエチルエーテル、ジメトキシエタン、グライム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルテトラヒドロフラン、メチル若しくはエチルホルメート、プロピレン若しくはエチレンカルボネート、アルキルカルボネー

10

20

30

40

50

ト（例えば、ジメチルカルボネート、ジエチルカルボネート及びメチルプロピルカルボネート）、ブチロラクトン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ニトロメタン、ニトロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、N - メチルピロリドン、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、及び炭素数 5 ~ 10 のテトラアルキルスルホンアミドである。

極性ポリマーは、グラフト化イオン基を含有することができる架橋又は非架橋溶媒和ポリマーから選択されることができる。溶媒和ポリマーは、硫黄、酸素、窒素及びフッ素から選択された少なくとも 1 つのヘテロ原子を含有する溶媒和単位を包含するポリマーである。溶媒和ポリマーの例として、ポリ（エチレンオキシド）に基づく、ネットワークを形成することができる、線状構造若しくはコーム若しくはブロックのポリエーテル、又はエチレンオキシド単位若しくはプロピレンオキシド単位若しくはアリルグリシジルエーテル単位を含有するコポリマー、ポリホスファゼン類、イソシアネートによって架橋したポリエチレングリコールに基づく架橋ネットワーク、又は重縮合によって得られ、架橋可能な基の組み入れを可能にする基を含有するネットワークを挙げることができる。ある一定のブロックが、レドックス性質を有する官能基を有するブロックコポリマーを挙げることができる。もちろん、上記リストは非限定的であり、溶媒和性質を有する全てのポリマーを用いることができる。

本発明のイオン伝導性物質は同時に、上記非プロトン性液体溶媒から選択される非プロトン性液体溶媒と、硫黄、窒素、酸素及びフッ素から選択される少なくとも 1 つのヘテロ原子を含有する単位を含む極性ポリマー溶媒とを含むことができる。これは 2 ~ 98 % の液体溶媒を含むことができる。このような極性ポリマーの例として、主としてアクリロニトリル、フッ化ビニリデン、N - ビニルピロリドン又はメチルメタクリレートに由来する単位を含有するポリマーを挙げることができる。溶媒中の非プロトン性液体の比率は 2 %（可塑化溶媒に対応）~ 98 %（ゲル化溶媒に対応）の範囲内で変化することができる。

本発明のイオン伝導性物質は付加的に、イオン伝導性物質の製造のために用いることが先行技術において周知である塩を含有することができる。本発明のイオン性化合物との混合物として用いることができる塩のなかでは、ペルフルオロアルカンスルホネート、ビス（ペルフルオロアルキルスルホニル）イミド、ビス（ペルフルオロアルキルスルホニル）メタン及びトリス（ペルフルオロアルキルスルホニル）メタンから選択された塩が特に好ましい。

もちろん、本発明によるイオン伝導性物質は、この種類の物質に用いることが公知である添加剤、例えば粉末又は繊維としての無機若しくは有機充てん剤をさらに含有することができる。

本発明のイオン伝導性物質は電気化学的発電機中の電解質として用いることができる。したがって、本発明の他の目的は、両方が電解質によって分離された負電極と正電極とを含む電気化学的発電機であって、電解質が上記で定義したイオン伝導性物質であることを特徴とする電気化学的発電機である。特定の実施態様によると、このような発電機は、場合によっては酸化リチウム中のナノメーター分散液としてのリチウム若しくはその合金、又はリチウム及び遷移金属の二重窒化物、又は一般式： $Li_{1+Y+X/3}Ti_{2-X/3}O_4$ （ $0 < X < 1$ ； $0 < Y < 1$ ）を有する低電位を有する酸化物、又は有機物質の熱分解によって生じる炭素と炭素化生成物から成る負電極を含む。他の実施態様によると、発電機は、単独又は混合物として用いられた、酸化バナジウム、 $VO_x$ （ $2 < X < 2.5$ ）、 $LiV_3O_8$ 、 $Li_yNi_{1-x}Co_xO_2$ （ $0 < X < 1$ ； $0 < Y < 1$ ）、マンガンのスピネル（spinel） $Li_yMn_{1-x}M_xO_2$ （ $M = Cr, Al, V, Ni, 0 < X < 0.5$ ； $0 < Y < 2$ ）、有機ポリジスルフィド  $FeS$ 、 $FeS_2$ 、硫酸鉄  $Fe_2(SO_4)_3$ 、カンラン石型構造の、鉄とリチウムとのリン酸塩とリンケイ酸塩、又は鉄がマンガンによって置換された置換生成物から選択された正電極を含む。正電極のコレクターはアルミニウムであることが好ましい。

本発明のイオン伝導性物質はスーパーキャパシタンスに用いることもできる。したがって、本発明の他の目的は、高い比表面積の少なくとも 1 つの炭素電極、又は電解質が例えば上記で定義したようなイオン伝導性物質であるレドックスポリマーを含有する電極を用い

10

20

30

40

50

るスーパーキャパシタンスである。

本発明のイオン伝導性物質は電子伝導性ポリマーに p 若しくは n ドーピングするために用いることもでき、この使用は本発明の他の目的を構成する。

さらに、本発明のイオン伝導性物質はエレクトロクロムデバイス (electrochrome device) の電解質として用いることができる。電解質が本発明によるイオン伝導性物質であるエレクトロクロムデバイスが本発明の他の目的である。

本発明の化合物のイオン種の強度な解離が、カルボカチオン、酸素若しくは窒素との共役が存在するカルボカチオンの安定化を、意外にも、ある一定のモノマーに対する本発明の化合物のプロトン形の強度な活性によって生じることが観察されている。本発明はまた目的として、カチオン反応可能なモノマー若しくはプレポリマーの重合又は架橋の触媒であるブレンステッド酸のソースとしての光開始剤として、又はポリマーの修飾のための触媒としての使用である。

カチオン反応可能なモノマー若しくはプレポリマーの重合又は架橋方法は、重合反応を触媒する酸のソースを構成する光開始剤として本発明の化合物を用いることを特徴とする。

カチオンが、場合によってはポリマーネットワークに組み入れられた、結合 -  $N = N^+$ 、 $-N = N-$  を有する基、スルホニウム基、ヨードニウム基又は置換されているか又は置換されていないアレーン - フェロセニウムカチオンである本発明の化合物が特に好ましい。置換基 Y、Y c 又は Q s の選択は、モノマー若しくはプレポリマーの反応に用いる溶媒中の前記化合物の溶解性を高めるように、最終生成物の所望の性質の関数としておこなわれる。例えば、非置換アルキルラジカルの選択は低極性媒質中の溶解性を与える。オキサ基又はスルホンを含むラジカルの選択は、極性媒質中の溶解性を与える。それぞれ硫黄又はリンの原子への酸素の添加によって得られる、スルホキシド基、スルホン基、ホスフィンオキシド基、ホスホネート基を含むラジカルは、得られる生成物に、付着性、光沢、酸化耐性又は UV 耐性に関する改良された性質を与えることができる。本発明の光開始剤によって重合又は架橋されることができるモノマー及びプレポリマーは、カチオン重合を受けることができるものである。

これらのモノマーのなかで、環状エーテル官能基、環状チオエーテル官能基又は環状アミン官能基を包含するモノマー、ビニル化合物 (特に、ビニルエーテル)、オキサゾリン、ラクトン及びラクタムを挙げることができる。

エーテル又は環状チオエーテル型のポリマーのなかで、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、オキセタン、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、ビニルシクロヘキセンオキシド、グリシドール、ブチレンオキシド、オクチレンオキシド、グリシジルエーテルとエステル (例えば、グリシジルメタクリレート若しくはアクリレート、フェニルグリシジルエーテル、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル又はそのフッ素化誘導体)、炭素数 4 ~ 15 の環状アセタール (例えば、ジオキソラン、1,3 - ジオキサン、1,3 - ジオキセパン) 及びスピロ - ビシクロジオキソランを挙げることができる。

ビニル化合物のなかでは、ビニルエーテルは、カチオン重合可能であるモノマーの非常に重要なファミリーを構成する。例として、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールモノビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、2 - エチルヘキシルビニルエーテル、分子量 150 ~ 5,000 を有するポリ - THF - ジビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、アミノプロピルビニルエーテル、2 - ジエチルアミノエチルビニルエーテルを挙げることができる。

他のビニル化合物は、例として、1,1 - ジアルキルエチレン (例えば、イソブテン)、ビニル芳香族モノマー (例えば、スチレン、 $\alpha$  - アルキルスチレン、例えば、 $\alpha$  - メチル

10

20

30

40

50

スチレン、4 - ビニルアニソール、アセナフテン)、N - ビニル化合物(例えば、N - ビニルピロリドン又はN - ビニルスルホンアミド)を包含することができる。

プレポリマーのなかでは、エポキシ基が脂肪族鎖、芳香族鎖又は複素環式鎖によって有されている化合物、例えば3 ~ 15 エチレンオキシド単位によってエトキシ化されているビスフェノールAのグリシジルエーテル(glycidic ether)、ビニルシクロヘキセンオキシドの存在下でのジアルキル、アルキルアリール若しくはジアリールシロキサンとメチル水素シロキサンとのコポリマーのヒドロシリル化によって得られるエポキシシクロヘキセン - エチル型の側基を有するシロキサン、トリエトキシ若しくはトリメトキシシラプロピルシクロヘキセンオキシドから得られるゾル - ゲル型の縮合生成物、ブタンジオールモノビニルエーテルと2より大きい若しくは2に等しい官能価のアルコールとの反応生成物に脂肪族若しくは芳香族ジ - 若しくはトリ - イソシアネートを組み入れたウレタンを挙げることができる。

10

本発明による重合方法は、カチオン重合可能なモノマー又はプレポリマーの少なくとも1種類と、本発明のイオン性化合物の少なくとも1種類とを混合し、得られた混合物を化学輻射線若しくは 輻射線にさらすことから成る。好ましくは、5 mm未満の厚さを有する薄層に、好ましくは500 µmよりも薄いか又は500 µmに等しい厚さを有する薄層の形状に成形した後に反応混合物を輻射線にさらす。反応の持続時間はサンプルの厚さと有効波長のソースの出力とに依存する。これは300 m / 分 ~ 1 cm / 分の間である、ソースの前面を通過するときの速度によって定義される。層を広げて、これを輻射線によって処理することから成る操作を多数回繰り返すことによって、5 mmを越える厚さを有する最終物質の層を得ることができる。

20

一般に、光開始剤の使用量はモノマー又はプレポリマーの重量を基準にして0.01 ~ 15重量%、好ましくは0.1 ~ 5重量%である。

本発明のイオン性化合物は、例えば、光開始剤として用いられるイオン性化合物が溶解性であるか又は容易に分散可能である液体モノマーを重合させることが目的である場合には、溶媒の不存在下で光開始剤として用いることができる。この種の利用は、溶媒に関連した問題(毒性、引火性)を克服することができるので、特に興味深い。

本発明のイオン性化合物は、特に重合される又は架橋される媒質が高い粘度を有する場合に、容易に使用され、容易に分散可能である、重合に対して不活性な溶媒中の均質な溶液の形状の光開始剤としても使用可能である。

30

不活性な溶剤の例としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン及びアセトニトリルのような、揮発性溶媒を挙げることができる。これらの溶媒は、重合される又は架橋されるべき生成物を希釈するために(特にプレポリマーを扱う場合に、それらを低粘度にするために)簡単に用いられる。不揮発性溶媒も挙げることができる。不揮発性溶剤は、重合する又は架橋することが望ましい生成物を希釈するため、及び光開始剤として用いる本発明のイオン性化合物を溶解するために役立つが、形成される物質中に残留するので、可塑剤として作用することになる。例としては、プロピレンカーボネート、 $\gamma$  - ブチロラクトン、モノ - , ジ - 、トリ - エチレン若しくはプロピレングリコールのエーテル - エステル、モノ - , ジ - 、トリ - エチレン若しくはプロピレングリコールのエーテル - アルコール、例えばフタル酸若しくはクエン酸のエステルのような可塑剤がある。

40

本発明の他の実施態様によると、重合に対して反応性である化合物であって、重合モノマーとして及び組合せて用いられた、より大きく粘稠なポリマー及びプレポリマーの溶媒又は希釈剤として同時に作用する、低分子量かつ低粘度の化合物である上記化合物を溶媒又は希釈剤として用いることができる。反応後に、溶媒として用いられた、これらのモノマーは最終的に得られた高分子ネットワークの一部になり、二官能性モノマーを扱う場合には、それらの組込みが広範囲になる。照射後に得られた物質は今や低分子量と実質的な蒸気圧とを有する生成物を含まない、又はポリマーが接触する物体を汚染する可能性がある生成物を含まない。例として、反応性溶媒はモノ - , ジ - 、トリ - 、テトラ - エチレン若しくはプロピレングリコールのモノビニル及びジビニルエーテル、N - メチルピロリドン、例えば商品名PEPCでISP(合衆国、ニュージャージー州)から商業的に入手可能

50

な、プロピレンカーボネートの2-プロペニルエーテルから選択することができる。

反応混合物に照射するために、輻射線は紫外線、可視光線、X線、線及び輻射線から選択することができる。紫外線を化学輻射線として用いる場合には、本発明の光開始剤に、例えば工業用デバイスによって製造されるような光開始剤の最大吸収に相当するよりも低エネルギーの波長（特に、水銀蒸気ランプでは1~300nm）によって効果的な光分解を生じるように意図された感光剤を加えることが有利であると考えられる。このような添加剤は公知であり、非限定的な例として、アントラセン、ジフェニル-9,10-アントラセン、ペリレン、フェノチアジン、テトラセン、キサントン、チオキサントン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、1,3,5-トリアリール-2-ピラゾリン及びこれらの誘導体、特に、なかでも吸収波長を変えることを可能にする、アルキル、オキサ-若しくはアザ-アルキルラジカルによって芳香核で置換された誘導体を挙げることができる。本発明によるヨードニウム塩を光開始剤として用いる場合に、イソプロピルチオキサントンが好ましい感光剤の例である。

10

上記種々な種類の輻射線のなかでは、紫外線が特に好ましい。他方では、光開始剤は一般にUV線に対して直接感受性であり、感光剤はエネルギー差（ ）が小さいときに、より効果的である。

本発明のイオン性化合物は、熱的に又は化学輻射線の作用によって発生されるフリーラジカル開始剤と共に用いることもできる。重合形式が異なる官能基を含むモノマー又はポリマーの混合物（例えば、フリーラジカルによって重合するモノマー若しくはプレポリマーと、カチオン重合によって重合するモノマー若しくはプレポリマー）を重合させる又は架橋させることも可能である。この可能性は、対応するモノマーから出発したポリマーの単純な混合物によって得られる物理的性質とは異なる物理的性質を有する浸透型（interpenetrated）ネットワークを製造するために特に有利である。ビニルエーテルはフリーラジカル開始剤によっては活性ではない又は殆ど活性ではない。それ故、本発明による光開始剤と、フリーラジカル開始剤と、ビニルエーテル型の少なくとも1種類のモノマーと、例えばアリル基の二重結合のような不活性化二重結合を含む少なくとも1種類のモノマーとを含む反応混合物において、各種類のモノマーの別々の重合をおこなうことが可能になる。他方では、フマル酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸のエステル及びイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイミド及びこれらの誘導体のような、電子が欠損しているモノマーが、電子が富化しているビニルエーテルの存在下で、フリーラジカル開始剤によって交互ポリマー1:1を生じる電荷移動の錯体（complex of transfer of charge）を形成することが知られている。この化学量論に関して初期の過剰なビニルモノマーは純粋なカチオン開始剤による重合可能な官能基を保護することを可能にする。本発明の光開始剤と選択されたラジカル開始剤とが活性である、例えば250nmのような波長の化学輻射線によって、例えば単離の場合に、フリーラジカル開始剤と本発明によるカチオン開始剤との混合物の作用開始を同時におこなわせることができる。例として、下記商業的製品：Irgacure 184（登録商標）、Irgacure 651（登録商標）、Irgacure 261（登録商標）、Quantacure DMB（登録商標）、Quantacure ITX（登録商標）を開始剤として挙げることができる。

20

30

40

2種類のタイプの重合を連続的に用いて、最初に、成形が容易であり、硬化、付着性、溶解性並びに架橋度が修飾されることができるプレポリマーをカチオン開始剤の作用の開始によって形成することも有利であると考えられる。例えば、熱解離可能なラジカル開始剤と本発明によるカチオン開始剤との混合物は最初に熱の作用下で、次に化学輻射線の作用下で連続的な重合又は架橋を可能にする。同様に、フリーラジカル開始剤と本発明による光開始剤とを、最初の開始剤が本発明による光開始剤を始動させる波長よりも長い波長で光感受性であるように選択する場合には、2つの制御可能な工程での架橋が達成される。フリーラジカル開始剤は例えば、365nmの波長においてフリーラジカル重合を開始させることができるIrgacure（登録商標）651であることができる。

本発明はまた、目的として、ミクロリトグラフィーの分野におけるフォトレジストの化学

50



的増幅反応のための本発明のイオン性化合物の使用を有する。このような使用中に、ポリマーと本発明のイオン性化合物とを含む物質のフィルムが照射を受ける。この照射はカチオンMのプロトンによる置換によって酸の形成を生じ、ポリマーの分解又はトランスフォーメーションを触媒する。照射を受けたフィルムの一部におけるポリマーの分解又はトランスフォーメーション後に、形成されたモノマー又は転化されたポリマーを除去すると、残留するものは非暴露部分の像 (image) である。この特定の用途では、五員環アニオン基又はテトラアザペンタレンに由来する基を有するスチレニル反復単位から本質的に成るポリマーの形状である本発明の化合物を用いることが有利である。これらの化合物は光分解後に、スルフィドを扱う場合に揮発性でない、放臭性でない生成物を与えることができる。本発明の化合物の存在下でこのように修飾されることができるポリマーのなかで、例えば、エステル単位又は第三アルキルアリアルエーテル単位を含有するポリマー、例えばポリ(フタルアルデヒド)、ビスフェノールAと二酸とのポリマー、ポリ第三ブトキシカルボニルオキシスチレン、ポリ第三ブトキシ- -メチルスチレン、ポリジ第三ブチルフマレート-コ-アリルトリメチルシラン、及び第三級アルコールのポリアクリレート、特に第三ブチルアクリレートを挙げることができる。他のポリマーはJ. V. Crivello等、Chemistry of Materials, 8, 376~381 (1996) に述べられている。

10

高温安定性を有する本発明のイオン性化合物は先行技術の公知の塩に比べて非常に多くの利益を与える。これらは $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 及び特に $\text{SbF}_6^-$ の配位アニオンによって得られるものに匹敵するかそれよりも高い、開始及び生長速度を有する。

20

本発明の化合物では、イオン対は非常に高度な解離を有し、これは、活性な軌道が特に種々な媒質において反応基質 (substrates of the reaction) に容易に暴露されるカチオン $\text{M}^{m+}$ の固有の触媒特性の発現を可能にする。したがって、有機化学の重要な反応の大部分を比較的容易な条件下で、優れた収量を挙げて、反応混合物からの触媒の分離を可能にしておこなうことができる。キラル基を有する、本発明のイオン性化合物の使用による不斉誘導の実証は、その一般性とその操作の容易さを考慮すると特に重要である。したがって、本発明は他の目的として、フリーデル-クラフツ反応、ディールス-アルダー反応、アルドール化反応、マイケル付加、アリル化反応、ピナコールカップリング反応、グリコシル化反応、オキセタンの開環反応、ケテンのメタセシス反応、チーグラ-ナッタ型重合、開環によるメタセシス型重合及び非環式ジエンのメタセシス型重合における触媒としての本発明の化合物の使用を含む。上記反応の触媒として利用するための本発明の好ましいイオン性化合物は、カチオンがリチウム、マグネシウム、銅、亜鉛、スズ、稀土類を含めた三価金属、プラチノイド (platinoid)、及びこれらの有機金属カップル、特にメタロセンから選択される化合物である。

30

本発明の化合物は化学反応、光化学反応、電気化学反応、光電気化学をおこなうための溶媒として用いることもできる。この特定の用途のためには、カチオンがイミダゾリウム、トリアゾリウム、ピリジニウム又は4-ジメチルアミノ-ピリジニウムであり、場合によっては前記カチオンが環の炭素上に置換基を有するイオン性化合物が好ましい。液体形で用いられる化合物のなかでは、150 未満、特に100 未満の融点を有する化合物が特に好ましい。

40

発明者はまた、五員環基又はテトラアザペンタレンに由来する基によって有されるアニオン電荷は共役ポリマー型の電子伝導体に安定化効果を及ぼすことと、置換基Y、Yc又はQsの1つが長いアルキル鎖を含む化合物の使用がこれらのポリマーをドーブト状態においても通常の有機溶媒に可溶にすることができることも発見している。ポリマー自体上のこれらの電荷のグラフティング (grafting) は、主要な電荷がカチオンであるポリマーであって、有機溶媒に可溶であり、これらの安定性の他に、金属、アルミニウム及び第1鉄金属に対する耐食性の性質を有するポリマーを生じる。カチオン部分がドーブされた“p”接合 (conjugated) ポリマーから成るポリカチオンである本発明のイオン性化合物を含む電子伝導性物質を提供することも、本発明の目的である。この用途のために好ましいイオン性化合物は、置換基Q又はQsの一方が炭素数6~20の少なくとも1つのアルキル

50

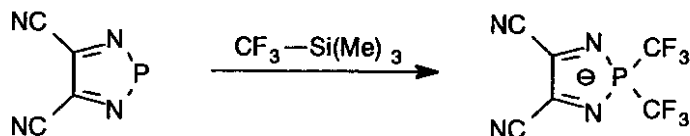
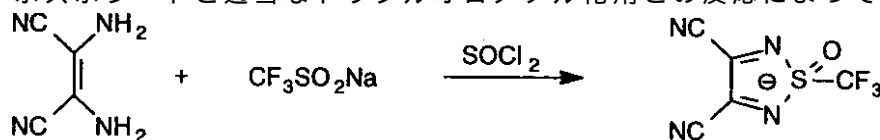
基を含有する化合物である。さらに、Y又はY<sup>c</sup>が、アルキルラジカルを有する芳香核を表す化合物を挙げることができる。

カチオン型の着色剤（シアニン）は写真フィルムの増感剤として光学情報の記憶のために（ライティングでアクセス可能な光学ディスク）、レーザーのためにますます頻繁に用いられている。これらの共役分子が固相状態であるときに相互に堆積する傾向は、単離分子に比べて光学的性質の変化のためにそれらの利用を制限する。場合によってはこの同じ分子に結合した、本発明の官能価に対応する、対イオンを包含するカチオン着色剤を製造するための本発明のイオン性化合物の使用は、固体ポリマーマトリックス中を含めた、凝集現象を減じて、これらの着色剤を安定化することを可能にする。カチオン着色剤の組成物であって、本発明によるイオン性化合物を含有することを特徴とするカチオン着色剤組成物を提供することが、本発明の他の目的である。この用途のために特に好ましい本発明のイオン性化合物は、五員環アニオン基又はテトラアザペンタレンに由来する基の負電荷（単数又は複数）が着色剤の分子に固定されているか、又は着色剤の正電荷の対イオンを構成しているイオン性化合物である。

本発明の化合物は、当業者に周知の合成方法によって得ることができる。これらの方法のなかでは、幾つかの方法は環を構成することにあり、他の方法は既存の環を修飾することにある。

例として、2つの基X<sub>i</sub>が-C(CN)=基であり、1つの基X<sub>i</sub>が-S(=O)(CF<sub>3</sub>)-基である五員環化合物は、下記反応スキームの最初スキームに従って、脱水剤の存在下でのジアミノマレオニトリル(diaminomaleonitrile)とナトリウムトリフリンエート(sodium triflinate)との反応によって得ることができる。

2つの基X<sub>i</sub>が-C(CN)=基であり、1つの基X<sub>i</sub>が-P(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-基である五員環化合物は、下記の第2反応スキームに従って、4,5-ジシアノ-1,3,2-ジアザホスホラートと適当なトリフルオロメチル化剤との反応によって得ることができる。



他の製造方法は、本発明の化合物とそれらの使用とを説明する下記実施例にさらに詳細に説明する。しかし、本発明はこれらの特定の実施例に限定されない。

#### 実施例 1

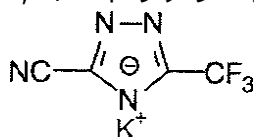
攪拌下にある500mlのトルエン中の136.11g(1モル)のアミノグアニジンピカルボネートH<sub>2</sub>NNHC(=NH)NH<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に、119.73g(1.05モル)のトリフルオロ酢酸CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Hを加える。酸を添加した後に、CO<sub>2</sub>の発生が停止したときに、Dean-Starkを用いて共沸蒸留をおこなった。24時間後に、54.5ml(化学量論量55ml)の水がDean-Stark容器に回収された。トルエン中の溶液を冷却した後に、白色結晶が出現し、これを多孔度N°3のガラス濾過器上での濾過によって回収した。乾燥後に、139.9g(92%収率)の2-アミノ-5-トリフルオロメチル-1,3,4-トリアゾールはプロトン及びフッ素RMN(NMR)によって測定して99%を越える純度を有した。

水中での2-アミノ-5-トリフルオロメチル-1,3,4-トリアゾールと炭酸カリウム(20%過剰)との反応によって、対応カリウム塩を製造した。水分を蒸発させ、乾燥させた後に、得られた生成物をアセトニトリル中で再生し(reclaimed)、過剰な炭酸塩を濾過によって除去した。アセトニトリルを蒸発させ、乾燥させた後に、2-アミノ-5-トリフルオロメチル-1,3,4-トリアゾールのカリウム塩が定量的収量で得られた。

30.42 g (200ミリモル)の2-アミノ-5-トリフルオロメチル-1,3,4-トリアゾールのカリウム塩(実施例1に述べた方法に従って得たもの)を0において20 mlの1 M塩酸溶液中に溶解した。攪拌下にある溶液に、13.8 g (200ミリモル)のカリウムニトリル $\text{NaNO}_2$ を数回に分けて加えた。ジアゾ-トリフルオロメチルトリアゾールの沈殿が直ちに形成された。15分間後に、9.8 g (200ミリモル)のシアニ化ナトリウム $\text{NaCN}$ と、35.8 g (400ミリモル)のシアニ化銅(I) $\text{CuCN}$ と、2 mlのジオキサンとを加えた。次に、窒素の放出が認められた。一晩経過した後に、13.82 g (100ミリモル)の炭酸カリウムを加えて、炭酸銅を沈殿させた。濾過後に、溶液を蒸発させ、残渣を乾燥させ、100 mlのメチルホルメート中で再生した。濾過、蒸発及び乾燥後に、残渣を200 mlの1 M塩酸溶液中に再生し、50 mlのエーテルの2フラクションによって抽出した。有機相を硫酸マグネシウムによって乾燥させ、エーテルを蒸発させた後に、得られた生成物を40における二次真空(secondary vacuum)下で昇華させた。48時間後に、プロトン及びフッ素RMNによって測定して99%を超える純度を有する、9.89 g (61%収率)の2-シアノ-5-トリフルオロメチル-1,3,4-トリアゾールがコールドフィンガーで回収された。

10

2-アミノ-5-トリフルオロメチル-1,3,4-トリアゾールのカリウム塩を得るための上述した方法と同様な方法によって、2-シアノ-5-トリフルオロメチル-1,3,4-トリアゾールを処理することによって、対応カリウム塩を製造した。



20

炭酸カリウムの代わりにそれぞれ炭酸ナトリウムと炭酸リチウムとを用いることによって、同様な方法によって、ナトリウム塩とリチウム塩とを得た。

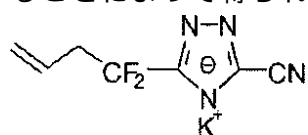
これらの塩は大抵の通常の有機溶媒(テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、グライム、...)と、例えばポリ(エチレンオキシド)のような非プロトン性溶媒和ポリマー中に可溶性である。この後者の溶媒中では、14/1のO/Liの濃度において、リチウム塩は60の温度において $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を超えるイオン伝導度を有する。

#### 実施例 2

30

実施例1に述べた方法と同様な方法によって、但し、トリフルオロ酢酸の代わりに5-エン-2,2-ジフルオロヘプタン酸を用いることによって、プロトン及びフッ素RMNによって測定して99%を超える純度を有する、化合物2-(4-エン-1,1-ジフルオロブチル)-5-シアノ-1,3,4-トリアゾールを製造した。

カリウム塩、ナトリウム塩及びリチウム塩が、トリアゾールを対応炭酸塩によって処理することによって得られた。



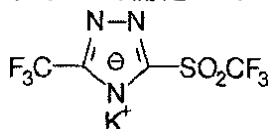
40

#### 実施例 3

実施例1の方法に従って製造された2-アミノ-5-トリフルオロメチル-1,3,4-トリアゾールのカリウム塩19.02 g (100ミリモル)を-20において25 mlのアセトニトリル中に溶解した。次に、11.68 g (100ミリモル)のニトロソニウムテトラフルオロボレート $\text{NOBF}_4$ を数回に分けて加えた。攪拌下での1時間後に、反応混合物を濾過して、カリウムテトラボレート $\text{KBF}_4$ の沈殿を除去した。次に、25 mlのDMF中の溶液として17.22 g (100ミリモル)の $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{K}$ (Paris hから商業的に入手可能)と触媒としての微量の銅とを加えた。溶液中の窒素の気泡の形成が認められた。攪拌下での48時間後に、溶液を蒸発させ、7.46 g (100ミリモル)の無水塩化カリウムを加えた50 mlの水中で残渣を再結晶させた。濾過し、乾燥さ

50

せた後に、20.83 g (72%収率)の2-トリフルオロメタンスルホニル-5-トリフルオロメチル-1,3,4-トリアゾールのカリウム塩が、プロトン及びフッ素RMNによって測定して99%を超える純度で得られた。

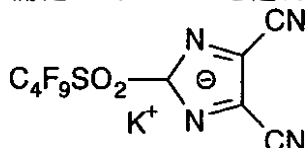


塩化リチウムによるTHF中でのイオン交換によって、リチウム塩が得られた。塩酸によって酸性化したカリウム塩の水溶液のエーテルによる抽出によって、酸を得た。

10 mlの水中の溶液としての10ミリモルの前記酸を1.67ミリモルの酢酸スカンジウムによって処理することによって、スカンジウム塩が得られた。一晚撹拌した後に、水分を蒸発させ、乾燥後に、この化合物のランタン塩を定量的収量で回収した。

#### 実施例 4

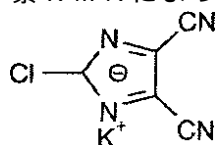
11.81 g (100ミリモル)の4,5-ジシアノイミダゾールと10.12 g (100ミリモル)のトリエチルアミンとを100 mlのテトラヒドロフラン (THF) の溶液に加えた。溶液を0 にした後に、14.06 gの塩化ベンゾイルをアルゴン下で徐々に加える。撹拌下での6時間後に、反応混合物を濾過して、塩化トリエチルアンモニウムの沈殿を除去した。次に、30.21 g (100ミリモル)のペルフルオロブタンスルホニルフルオリド  $C_4F_9SO_2F$  と、11.22 g (100ミリモル)の1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン (DABCO) とをこの溶液に加えた。撹拌下での72時間後に、反応混合物を濾過して、DABCO塩酸塩の沈殿を除去し、溶媒を蒸発させた。次に、残渣を100 mlの2 M水酸化カリウム溶液中で回収し、この溶液を4時間にわたって還流加熱した。この溶液を冷却した後に、沈殿が出現し、これを濾過によって回収した。このようにして、31.56 g (72%収率)の2-ペルフルオロブタンスルホニル-4,5-ジシアノイミダゾールのカリウム塩が、プロトン及びフッ素RMNによって測定して99%を超える純度で得られた。



カリウム塩を含む酸性化した水溶液のエーテル抽出によって、対応する酸が得られた。この酸を炭酸リチウム  $Li_2CO_3$  によって処理することによって、リチウム塩が得られた。

#### 実施例 5

50 mlの水中で、11.81 g (100ミリモル)の4,5-ジシアノイミダゾールを5.3 g (50ミリモル)の無水炭酸ナトリウム  $Na_2CO_3$  と反応させた。撹拌下での15分間後に、溶液を0 に冷却し、11 g (100ミリモル)のジクロロイソシアヌル酸ナトリウム塩を加えた。一晚後に、反応中に形成されたイソシアヌル酸ナトリウム塩を除去するために溶液を遠心分離した。14.91 g (200ミリモル)の無水塩化カリウムを加えた後に、得られた沈殿を再結晶した。濾過し、乾燥した後に、11.88 g (62%収率)の2-クロロ-4,5-ジシアノイミダゾールのカリウム塩をプロトン及びフッ素RMNによって測定して98%を超える純度で回収した。

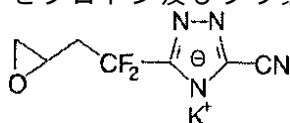


塩化リチウムによるTHF中でのイオン交換によってリチウム塩が得られた。

#### 実施例 6

100 mlの水中の実施例 2 に述べた方法によって得られた2-(4-エン-1,1-ジフルオロプロパン)-5-シアノ-1,3,4-トリアゾールのカリウム塩89 g (40ミリモル)に、SchwartzとBlumbergsが述べている方法 (J. Org. C

hem., (1964), 1976) に従って得られた 3 - クロロペルオキシ安息香酸 6.9 g (40 ミリモル) を加える。強度な攪拌下での 1 時間後に、溶媒を除去し、残渣を 10 ml のエタノール中で再結晶した。濾過し、乾燥させた後に、2 - (3, 4 - エポキシ - 1, 1 - ジフルオロブタン) - 5 - シアノ - 1, 3, 4 - トリアゾールのカリウム塩をプロトン及びフッ素 RMN によって特徴付けられた 98 % を越える純度で回収した。

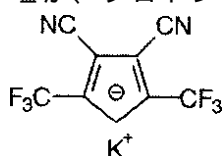


このカリウム塩を無水テトラヒドロフラン中で化学量論量の無水塩化リチウムによって処理し、反応混合物を濾過し、溶媒を蒸発させ、真空中で乾燥させることによって、リチウム塩が得られた。

2 - (3, 4 - エポキシ - 1, 1 - ジフルオロブタン) - 5 - シアノ - 1, 3, 4 - トリアゾールのカリウム塩のホモポリマーは、カリウム *tert* - ブトキシドでアニオン開始させたテトラヒドロフラン中での重合によって製造され、THF 中での無水塩化リチウムとのイオン交換によってリチウムのポリ塩が得られた。リチウムのポリ塩はゲル化媒質 (21 重量 % のポリアクリロニトリル、38 % のエチレンカーボネート、33 % のプロピレンカーボネート、8 % のホモポリマー) 中で 30 °C において  $1.2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  の伝導度を有する。この電解質におけるカチオン輸率は 0.92 である。さらに、このポリ塩は大抵の通常の有機溶媒 (テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、グライム、...) と非プロトン性溶媒とポリマー中に可溶性である。

#### 実施例 7

アルゴン下でのグローブボックス中で、200 ml の無水 THF 中の 16.02 g (200 ミリモル) のスクシノニトリル  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  と 41.6 g (200 ミリモル) のヘキサフルオロアセチルケトン  $\text{CF}_3\text{COCCH}_2\text{COCF}_3$  との溶液に、2.38 の水素化リチウム (300 ミリモル) を数回に分けて加える。48 時間後に、反応混合物を濾過し、溶媒を蒸発させた。14.91 g (200 ミリモル) の無水塩化カリウムを加えた 100 ml の水中で残渣を再結晶させた。濾過し、乾燥させた後に、44.26 g (76 % 収率) の 2, 5 - トリフルオロメチル - 3, 4 - ジシアノ - シクロペンタジエンのカリウム塩が、プロトン及びフッ素 RMN によって測定して 98 % を越える純度で得られた。



同様な方法によって、下記化合物のカリウム塩を製造した：

- ・ 2 - *t* - ブチル - 5 - ヘプタフルオロプロピル - 3, 4 - ジシアノ - シクロペンタジエン (I)、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 7, 7 - ジメチル - 4, 6 - オクタンジオンから；
- ・ 2 - トリフルオロメチル - 5 - ヘプタフルオロプロピル - 3, 4 - ジシアノ - シクロペンタジエン (II)、1, 1, 1, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7 - デカフルオロ - 2, 4 - ヘプタンジオンから；
- ・ 2 - (2 - フリル) - 5 - トリフルオロメチル - 3, 4 - ジシアノ - シクロペンタジエン (III)、4, 4, 4 - トリフルオロ - 1 - (2 - フリル) - 1, 3 - ブタンジオンから；
- ・ 2 - (2 - チエニル) - 5 - トリフルオロメチル - 3, 4 - ジシアノ - シクロペンタジエン (IV)、1 - (2 - テノイル) - 3, 3, 3 - トリフルオロアセトンから。

これらの塩は、置換基を有さない炭素上での求核置換の反応によって容易に修飾されることができる。

塩酸によって酸性化したカリウム塩水溶液のエーテル抽出によって、酸が得られた。



3.03 g (10ミリモル)のステアリン酸塩化物 $C_{17}H_{35}COCl$ と2.9 gの2,5-トリフルオロメチル-3,4-ジシアノ-シクロペンタジエン(実施例7の方法に従って製造)とを20 mlのTHF中、5 mlのピリジンの存在下で反応させた。攪拌下での24時間後に、溶液を濾過して、塩化カリウムの沈殿を除去し、500 mgの炭酸リチウム $Li_2CO_3$ と接触させた。混合物を24時間攪拌して、過剰な炭酸塩を遠心分離によって除去し、溶媒を蒸発させた。5.12 gの1-ステアリル-2,5-トリフルオロメチル-3,4-ジシアノ-シクロペンタジエンのリチウム塩が、プロトン及び炭素RMNによって特徴付けられた97%を越える純度で得られた。



### 实施例 9

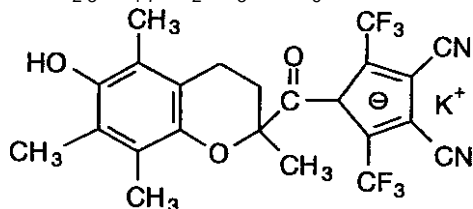
30



## 实施例 10

50

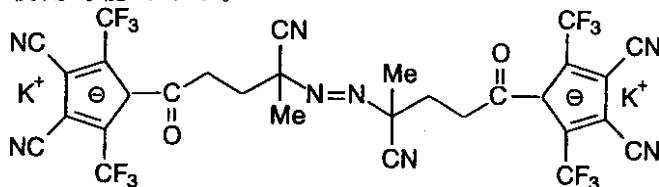
は  $C_{23}H_{17}N_2O_3KF_6$  に相当する。これは特にポリマーに対して酸化防止性を有する。



例えばテトラアルキルアンモニウムのような有機カチオンを含めた、他のカチオンに関しても同じことが該当する。

#### 実施例 1 1

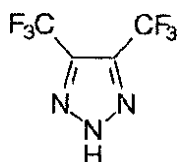
2.8 (10 ミリモル) の 4, 4' - アゾビス (4 - シアノバレリック (cyanovaleric) ) を 20 ml のギ酸メチルと 5 ml のピリジン中に懸濁させた。5.16 g (20 モル) のリチウム 2, 5 - トリフルオロメチル - 3, 4 - ジシアノ - シクロペンタジエンと 4.16 g (20 ミリモル) のジシクロヘキシルカルボジイミドとを加えた。この混合物を 0 において磁気攪拌に 48 時間維持した。ジシクロヘキシル尿素の沈殿を遠心分離によって除去し、この溶液を室温において蒸発させた。特にアセトン、アセトニトリル、酢酸エチル、テトラヒドロフラン中に可溶性である結晶質固体が得られる。この化合物は、60 程度の低温においても重合反応又は架橋反応を開始させるフリーラジカル開始剤として使用可能である。



#### 実施例 1 2

Parrr 化学反応器に、200 ml の無水アセトニトリルと、13 g (200 ミリモル) の窒化ナトリウム  $NaN_3$  とを導入する。反応器を閉じた後に、反応器を窒素でフラッシュして、25 g (154 ミリモル、Aldrich から商業的に入手可能) のヘキサフルオロプロピン  $CF_3C \equiv CCF_3$  を導入した。攪拌下での 24 時間後に、反応混合物を濾過して、溶媒を蒸発させた。残渣を 154 ml (154 ミリモル) の 1 M 塩酸溶液中に再生し、50 ml のエーテルの 2 フラクションによって抽出した。有機相を硫酸マグネシウムによって乾燥させ、エーテルを蒸発させた後に、生成物が得られ、これを真空下で 40 において昇華させた。コールドフィンガー上での 24 時間後に、27.16 g (86 % 収率) の 4, 5 - トリフルオロメチル - 1 H - 1, 2, 3 - トリアゾールが、プロトン及びフッ素 RMN によって測定して 99 % を越える純度で回収された。

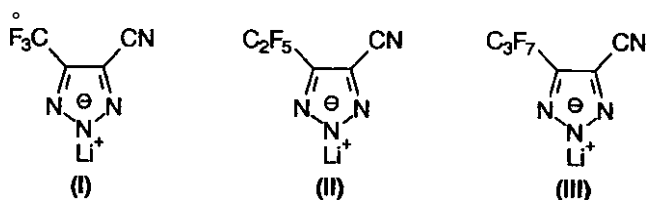
この酸を水中で炭酸リチウムによって処理することによって、リチウム塩が得られた。



同様な方法によって、下記リチウム塩が製造された：

- ・ 4 - トリフルオロメチル - 5 - シアノ - 1 H - 1, 2, 3 - トリアゾール (I)、1 - シアノ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロピン  $CF_3C \equiv C \text{CN}$  から；
- ・ 4 - ペンタフルオロエチル - 5 - シアノ - 1 H - 1, 2, 3 - トリアゾール (II)、1 - シアノ - 4, 4, 4, 3, 3 - ヘプタフルオロプロピン  $C_2F_5C \equiv C \text{CN}$  から；
- ・ 4 - ヘプタフルオロプロピル - 5 - シアノ - 1 H - 1, 2, 3 - トリアゾール (III)、1 - シアノ - 5, 5, 5, 4, 4, 3, 3 - ヘプタフルオロヘプチン  $C_3F_7C \equiv C \text{CN}$  から。

用いた 3 種類のアルキンは Huang、Shen、Ding、Zheng が述べている方法 (Tetrahedron Lett. (1981), 22, 5283) に従って得た



これらの塩は大抵の通常の有機溶媒（テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、グライム、・・・）と例えばポリ（エチレンオキシド）のような非プロトン性溶媒和ポリマー中に可溶性である。アセトン中のこれらの塩の濃縮溶液はディールス・アルダー反応に触媒として用いられる。

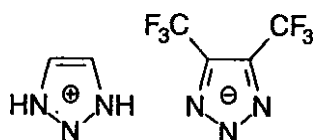
10

#### 実施例 1 3

50 ml の DMF 中で 13 g（200 ミリモル）の窒化ナトリウム  $\text{NaN}_3$  と 23.29 g（100 ミリモル）の 2,3-ジクロロ-ヘキサフルオロ-2-ブテン  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClCF}_3$  とを 13.08 g（200 ミリモル）の亜鉛の存在下で反応させた。攪拌下での 72 時間後に、反応混合物を濾過して、溶媒を蒸発させた。残渣を 154 ml（154 ミリモル）の 1 M 塩酸溶液中で再生し、これを 50 ml のエーテルの 2 フラクションによって抽出した。有機相を硫酸マグネシウムによって乾燥させ、エーテルを蒸発させた後に、生成物が得られ、これを 40 において真空下で昇華させた。24 時間後に、14.76 g（72 % 収率）の 4,5-トリフルオロメチル-1H-1,2,3-トリアゾールがコールドフィンガー上でプロトン及びフッ素 RMN によって測定して 99 % を越える純度で回収された。

20

20 ml のエーテル中に、4.1 g のこの化合物（20 ミリモル）と 1.38 g の 1,2,3-トリアゾール（20 ミリモル）とを溶解した。直ちに沈殿が形成され、これを濾過によって回収し、乾燥させた。下記塩が得られた：



1 種類のトリアゾリウム塩に関する 3 種類の 1,2,3-トリアゾールの極性混合物をグローブボックス中に入れられた乳鉢中で破砕した。乳鉢中に液体が得られる。この溶融塩は 30 において  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  より大きい高プロトン伝導度を有する。これを用いて、好ましくは高分子量の、又は後で溶融塩にその伝導度を損なうことなく架橋させることができる、ポリ（エチレンオキシド）を加えることによって、無水プロトン伝導体であるポリマー電解質を製造することができる。これらのポリマー電解質は例えば、着色剤を有するエレクトロクロム系を含めたエレクトロクロムグレーズング（electrochrome glazing）のような光調節系を提供するために特に興味深い。

30

80 重量 % の前記溶融塩と、20 重量 % の分子量  $5 \times 10^6$  のポリ（エチレンオキシド）とから成るポリマー電解質を用いて、可視領域において光学的に透明であり、良好な機械的挙動を有する膜を製造した。次に、ガラスプレート上に水素化酸化イリジウム（ $\text{H}_x\text{IrO}_2$ ）層と、酸化スズの伝導性下層との付着層から成る第 1 電極と、三酸化タングステン  $\text{WO}_3$  層と酸化スズの伝導性下層とから成る第 2 電極との間に密閉されたこの膜を用いることによって、グローブボックス中にエレクトロクロム系を形成した。このエレクトロクロムは 80 %（変色状態）と 30 %（着色状態）の間の光吸収の変化を可能にし、サイクリングの良好な実施（20,000 サイクルを越える）を可能にした。

40

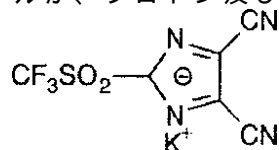
#### 実施例 1 4

11.81 g（100 ミリモル）の 4,5-ジシアノイミダゾールと 10.12 g（100 ミリモル）のトリエチルアミンとを 100 ml の THF 中に溶解した。この溶液を 0 にした後に、アルゴン下で 14.06 g の塩化ベンゾイルを徐々に加える。攪拌下での 6 時間後に、反応混合物を濾過して、トリエチルアンモニウムクロリド沈殿を除去した。次に、この溶液に、16.85 g（100 ミリモル）のトリフルオロメタンスルホンクロ

50

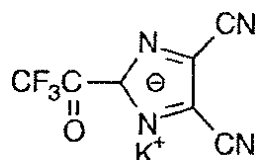


リドと、11.22 g (100ミリモル)のDABCOとを加える。攪拌下での72時間後に、反応混合物を濾過して、DABCO塩酸塩の沈殿を除去し、溶媒を蒸発させた。次に、残渣を10 mlの2 M水酸化カリウム溶液中で再生し、溶液を4時間還流加熱した。この溶液を冷却した後に、沈殿が出現し、これを濾過によって回収した。このようにして、21 gのカリウム 2 - トリフルオロメタンスルホニル - 4, 5 - ジシアノイミダゾールが、プロトン及びフッ素RMNによって測定して99%を越える純度で得られた。



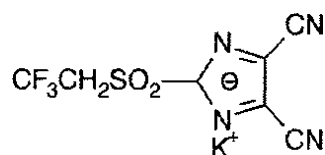
10

同様な方法によって、但し、トリフルオロメタンスルホニルクロリドの代わりに2, 2, 2 - トリフルオロエチルトリフルオロアセート  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$  を用いることによって、カリウム 2 - トリフルオロアセチル - 4, 5 - ジシアノイミダゾール (収率69%) が、プロトン及びフッ素RMNによって測定して99%を越える純度で得られる。



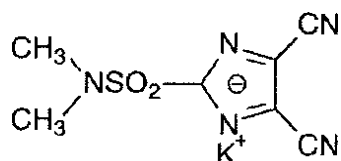
同様な方法によって、但し、トリフルオロメタンスルホニルクロリドの代わりにトリフルオロエタンスルホニルクロリド  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$  を用いることによって、カリウム 2 - トリフルオロエタンスルホニル - 4, 5 - ジシアノイミダゾール (収率73%) が、プロトン及びフッ素RMNによって測定して99%を越える純度で得られる。

20



同様な方法によって、但し、トリフルオロメタンスルホニルクロリドの代わりにスルファモイルクロリド  $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$  を用いることによって、カリウム 2 - ジメチルアミノスルホニル - 4, 5 - ジシアノイミダゾール (収率73%) が、プロトン及びフッ素RMNによって測定して99%を越える純度で得られる。

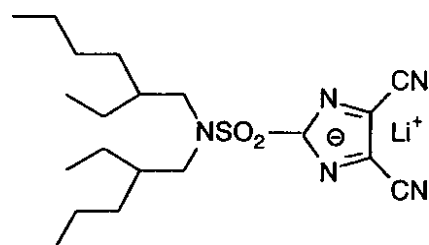
30



#### 実施例 15

アルゴン下のグローブボックス中で操作して - 20 の 100 ml の THF 中の 24.15 g (100ミリモル) のジ - 2 - エチルヘキシルアミン中に、シクロヘキサン (100ミリモル) 中のブチルリチウム 2 M 32 ml を数回に分けて加える。1時間後に、11.85 g (100ミリモル) のクロロスルホニルフルオリド  $\text{FSO}_2\text{Cl}$  を加えた。反応を - 20 において4時間、室温において24時間継続した。次に、実施例 14 のプロセスを繰り返し、ただしトリフルオロメタンスルホニルクロリドの代わりに THF 中の溶液としてジ - 2 - エチルヘキシルアミノスルホニルクロリドを用いて続ける。下記化合物が得られる：

40



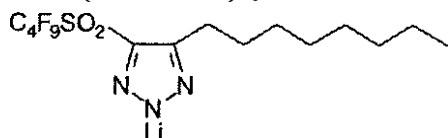
50

最少量の水中のリチウム塩をフッ化カリウム  $\text{KF}$  によって処理することによって、カリウム塩が得られた。濾過、蒸発及び乾燥後に、カリウム塩を定量的収量で回収された。これらの塩は大抵の通常の有機溶媒（テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、グライム、・・・）と非プロトン性溶媒和ポリマー中に可溶性である。

#### 実施例 16

- 20 の 100 ml の無水テトラヒドロフラン中の 13.83 g (100 ミリモル) の 1-デシン  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}=\text{CH}$  (Aldrich から商業的に入手可能) に、アルゴン下で 30 分間にわたって 33.4 ml の 3 M 塩化メチルマグネシウム溶液 (100 ミリモル) を加える。- 20 における 1 時間後に、30.21 g (100 ミリモル) のペルフルオロブタンスルホニルフルオリドを徐々に加え、- 20 における 2 時間後に、6.5 g (100 ミリモル) の窒化ナトリウム  $\text{NaN}_3$  を 1 時間にわたって少量ずつ加える。反応を - 20 において 3 時間にわたって、室温において 24 時間にわたって続けた。次に、反応混合物を 4.24 g (100 ミリモル) の無水塩化リチウム  $\text{LiCl}$  と共に 24 時間にわたって攪拌した。反応混合物を遠心分離し、多孔度  $N^\circ 5$  のガラス濾過器上で濾過した後に、45.52 g (97% 収率) の 3-デシン-4-トリフルオロメタンスルホニル-1,2,3-トリアゾールのリチウム塩が真空乾燥後に、プロトン及びフッ素 RMN によって特徴付けられた > 96% の純度で回収される。

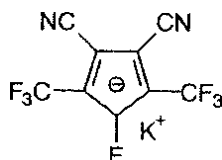
微量分析は下記を示した:  $\text{H } 3.77 (3.65)$ ;  $\text{Li } 1.46 (1.48)$ ;  $\text{C } 36.45 (35.83)$ ;  $\text{N } 8.85 (8.95)$ ;  $\text{F } 35.99 (36.43)$ ;  $\text{S } 6.75 (6.83)$ 。



この塩は界面活性剤として有用である。例えば、水中 0.1 g/l 程度の低濃度で、界面張力は 25 mN/m より低い値にまで低下する。

#### 実施例 17

アルゴン下のグローブボックスにおいて、20 ml の無水 THF 中の 1.6 g (20 ミリモル) のスクシノニトリル  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  と 4.52 g (20 ミリモル) の 1,1,1,3,5,5,5-ヘプタフルオロペンタン-2,4-ジオン  $\text{CF}_3\text{COC}(\text{F})\text{COCF}_3$  との溶液に、238 mg (30 ミリモル) の水素化リチウムを数回に分けて加える。48 時間後に、反応混合物を濾過し、溶媒を蒸発させた。1.49 g (200 ミリモル) の無水塩化カリウムを加えた 10 ml の水中で残渣を再結晶させた。濾過し、乾燥させた後に、4.38 g (71% 収率) の 1-フルオロ-2,5-トリフルオロメチル-3,4-ジシアノ-シクロペンタジエンのカリウム塩が、プロトン及びフッ素 RMN によって測定して 98% を越える純度で得られた。



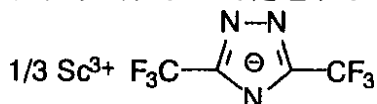
#### 実施例 18

500 ml のエタノール中の 74.08 g (1 モル) のアセチルヒドラジド  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$  と 87.12 g (1 モル) のエチルアセタミデート  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NH})\text{OC}_2\text{H}_5$  との溶液を 4 時間にわたって還流させた。溶媒の蒸発後に、得られたアシルアミドラゾン  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NHCOCH}_3)\text{NH}_2$  を 110 において真空下で熔融させた。24 時間後に、得られた生成物をベンゼン中で再結晶した。濾過し、乾燥させた後に、59.24 g (61% 収率) の 3,5-ジメチル-1H-1,2,4-トリアゾールが、プロトン及び炭素 RMN によって測定して 99% を越える純度で回収された。

次に、400 ml の四塩化炭素  $\text{CCl}_4$  中の溶液としての 48.56 g (500 ミリモル

この化合物を、溶液中に  $\text{Cl}_2$  流を通すことによって塩素化した。24 時間後に、溶媒を蒸発させた後に、生成物を乾燥させ、無水フッ化水素  $\text{HF}$  中で化学反応を実施するように設計された化学反応器中にこれを閉じ込めた。反応器をアルゴンによってフラッシュした後に、500 g の無水フッ化水素 (Spolchemie, Czech Republic から商業的に入手可能) を導入した。攪拌下での 72 時間後に、フッ化水素を蒸発させ、反応器に回収された生成物を 40 において真空中で昇華させた。この場合に、84 g (82% 収率) の 3, 5 - トリフルオロメチル - 1H - 1, 2, 4 - トリアゾールが、プロトン及びフッ素 RMN によって特徴付けられた 99% を越える純度で得られる。10 ml の水中の溶液としての 10 ミリモルのこの化合物を 1.67 ミリモルの酢酸スカンジウムによって処理することによって、スカンジウム塩を製造した。

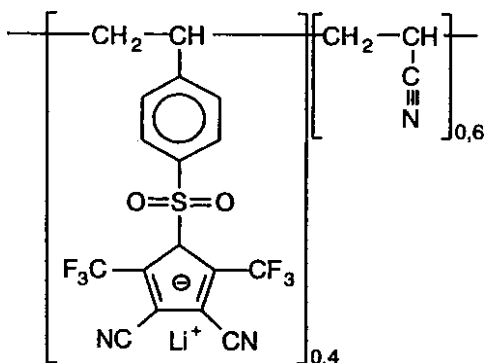
10



#### 実施例 19

ステアリン酸塩化物の代わりに 4 - スチレン - スルホニルクロリド (Monomers & Polymers Dajac Laboratories から商業的に入手可能) を用いることによって実施例 8 におけるように製造した 16.96 g (40 ミリモル) のリチウム 1 - (4 - スチレンスルホニル) - 2, 5 - トリフルオロメチル - 3, 4 - ジシアノイミダゾール - シクロペンタジエンと、3.18 g のアクリロニトリル (60 ミリモル) と、100 mg の 1, 1' - アゾビス (シクロヘキサンカルボニトリル) とを 100 ml の無水 THF 中に含有する溶液を乾燥アルゴン流によって脱気した。次に、反応混合物をアルゴン下で 60 において 48 時間加熱して、アクリロニトリルをスチレン誘導体と共重合させた。冷却後に、溶液を濃縮し、ポリマーをエーテル中での再沈殿によって回収した。濾過し、乾燥した後に、下記ポリマーが得られた：

20



30

このポリマーは固定したアニオンを有するゲル化ポリマー電解質として有用である。これはゲル形状のマトリックスを構成し、ポリ電解質として挙動する。

下記層を重ね合わせることによって、電気化学的発電機をマウントした (mounted) :

- ・厚さ 2 mm のステンレス鋼の電流コレクター；
- ・結合剤として前記コポリマー (20 容量%) を混合したカーボンコークス (80 容量%) から成る複合体アノード；
- ・電解質としての前記ゲル化コポリマー；
- ・カーボンブラック (6 容量%) と、 $\text{LiCoO}_2$  (75 容量%) と、前記ゲル化コポリマー (20 容量%) とから成る複合体カソード；
- ・上記電流コレクターと同様な電流コレクター。

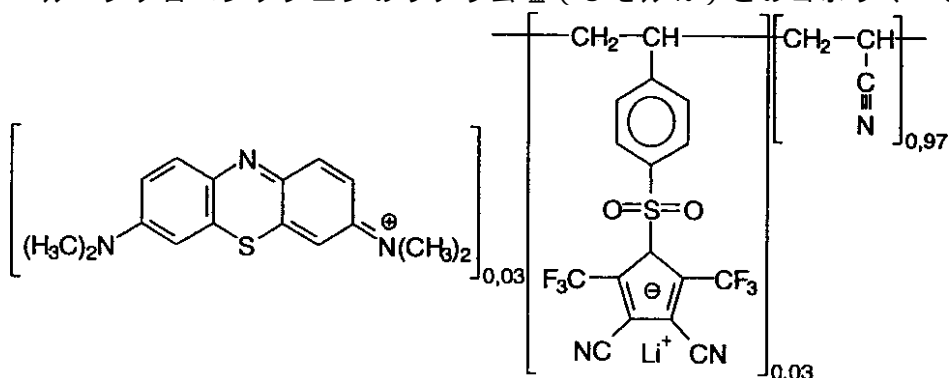
40

この発電機は 25 においてサイクリングする場合に、第 1 サイクル中の容量の 80% より大きい容量を維持することによって 3 ~ 4.2 V 間の 1,000 サイクルの充電 / 放電を実施することができた。これは、固定アニオンを用いるという事実のために、電力の要求 (calls for power) 中の非常に良好な性能を有する。固定アニオンの利用は界面における抵抗 (resistance) の発生を改良することもできる。

#### 実施例 20

50

実施例 19 で用いた方法と同様な方法によって、アクリロニトリル (97 モル%) と 1 - (4 - スチレンスルホニル) - 2, 5 - トリフルオロメチル - 3, 4 - ジシアノイミダゾール - シクロペンタジエンのリチウム塩 (3 モル%) とのコポリマーを合成した。



10

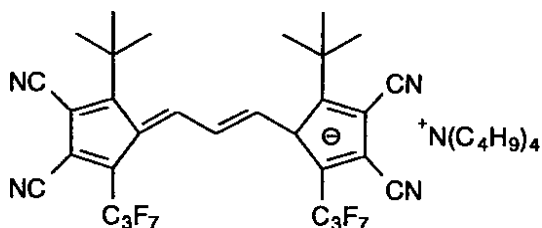
アルカリ金属塩又はアンモニウム塩としてのこのコポリマーは帯電防止性を有するので、現在まで織物のための繊維として広範囲に用いられているが帯電防止性を有さないアクリロニトリルコポリマーに有利に取って代わることができる。さらに、このコポリマーの紡糸は非修飾 PAN の紡糸よりも容易である。

このコポリマーは例えばメチレンブルーのようなカチオン着色剤と非常に良好な相互作用を有し、このことはこのコポリマーを着色紡織繊維のために重要な物質にする。アクリロニトリルとメタアリルスルホネートとの既知コポリマーに比べて、色の安定性が明らかに改良される。

20

#### 実施例 2 1

10 ml の水中の、実施例 7 において得られた 2 - t - ブチル - 5 - ヘプタフルオロプロピル - 3, 4 - ジシアノ - シクロペンタジエン 3.4 g (10 ミリモル) と 831 mg (5 ミリモル) の 1, 1, 3, 3 - テトラメトキシプロパンに、攪拌しながら、2 滴の濃硫酸を加える。攪拌下での 4 時間後に、600 mg の無水炭酸リチウム  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を加え、15 分間後に、3.22 g (10 ミリモル) のテトラアンモニウムブロミド  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$  を加える。ジクロロメタンによる抽出によって、下記化合物が回収された：



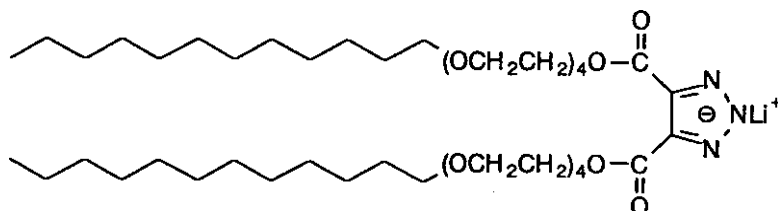
30

可視領域での吸収剤である、シアニン類のこのアニオン着色剤は例えばジクロロメタン若しくは塩化メチレンのような低極性溶媒中並びに例えばメチルポリメタクリレートのような低極性ポリマーマトリックス中に可溶性である。このアニオン着色剤の分子の相互との凝集レベルが小さいことは、この着色剤の吸光帯が拡大する現象を防止する。

#### 実施例 2 2

30 ml のピリジンと 10 ml のピリジンとの混合物中の 18.13 g (50 ミリモル) のポリオキシエチレン - 23 ラウリルエーテル (Br i j (登録商標) 30)  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{OH}$  と 3.93 g (25 ミリモル、A l d r i c h から商業的に入手可能) の 1, 2, 3 - トリアゾール - 4, 5 - ジカルボン酸とを 1.03 g (50 ミリモル) の 1, 3 - ジシクロヘキシルカルボジイミドの存在下で反応させた。48 時間後に、反応混合物を濾過して、ジシクロヘキシル尿素の沈殿を除去し、これを 5 g の炭酸リチウム  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の存在下で攪拌した。48 時間後に、反応混合物を濾過して、過剰な炭酸リチウムを除去し、溶媒を蒸発させた。20.5 g の下記化合物が回収された：

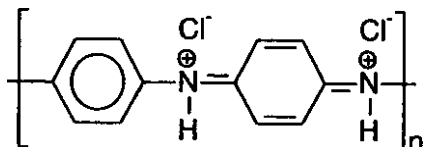
40



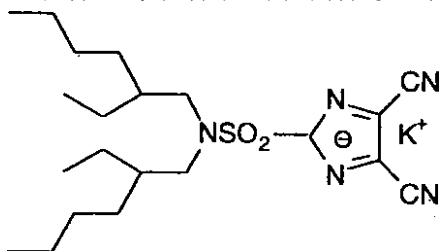
この塩は良好な界面活性剤である。水中 0.1 g / l 程度の低濃度で、界面張力は 20 mN / m より低い値にまで低下する。

#### 実施例 23

2.54 g のポリアニリンクロリド (AC & T, St. Egreve, France) を 100 ml の水中に懸濁させた：



次に、実施例 15 において得られたカリウム トリフルオロメタンスルホニル (ジ - 2 - エチルヘキシルアミノスルホニル) イミド 9.51 g を加える：

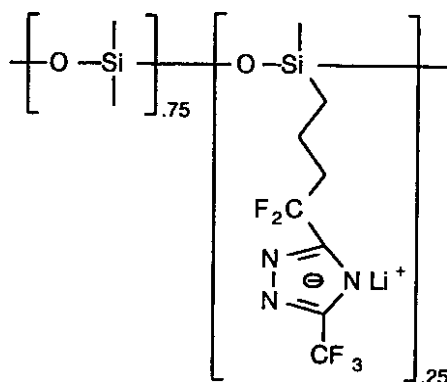


攪拌下での 48 時間後に、ジ - 2 - エチルヘキシルアミノスルホニル - 4,5 - ジシアノイミダゾールをドープされたポリアニリンを回収した。この形態で、これはトルエンに可溶性であり、この溶液からフィルムを製造することが可能であった。このようにドープされたポリアニリンは電子伝導性ポリマーであり、四点法で測定して、5 S / cm の伝導度を有し、湿潤媒質 (humid medium) 中で安定である。

この溶液から、コロナ効果によって処理したポリプロピレン (PP) サポート上にフィルムを形成することも可能である。48 時間にわたって 60 °C において真空乾燥させた後に、ポリアニリンに付着し、1 ミクロン未満の厚さを有する伝導性付着層が得られた。プラスチック物質に対するこの種の処理は、可撓性電気接点 (electrical contactor) 又は電磁気保護系を製造するために特に興味深い。さらに、電子伝導性ポリマーは酸又は塩化物媒質中の第 1 鉄金属及びアルミニウムの良好な腐食抑制剤である。

#### 実施例 24

冷却器、メカニカルスターラー及び中性ガス (アルゴン) 入口を備えた三つ口フラスコに、ジメチルシロキサンと (ヒドロゲノ) (メチル) シロキサンとのコポリマー (HMS 301 25% SiH,  $M_w$  1900 Gel est 社、Tullytown, PA, USA) 9.5 g をテトラヒドロフラン中に懸濁させた。次に、7.04 g のリチウム 2 - (4 - エン - 1, 1 - ジフルオロブチル) - 5 - シアノ - 1, 3, 4 - トリアゾール (実施例 2 で製造) と 70 mg のクロロ白金酸  $H_2PtCl_6$  とを加えた。この混合物を 4 時間にわたって還流加熱した。次に、ポリマーをエタノール中で再沈殿させた。

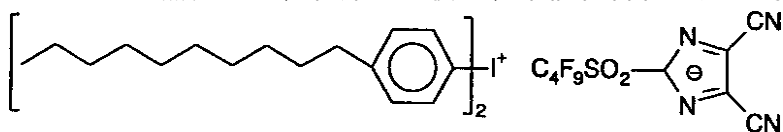


10

このポリマーは、油又はシリコン物質中での > 2 % 量を含めて、大抵の有機溶媒に可溶性であり、これらに帯電防止性を与える。

#### 実施例 2 5

10 ミリモルのカリウム 2 - ペルフルオロブタンスルホニル - 4 , 5 - ジシアノイミダゾール ( 実施例 4 で製造 ) と、10 ミリモルのジ - 4 , 4 ' - ドデシルフェニルヨードニウム ( General Electric から商業的に入手可能 ) とを水中で一緒に 24 時間にわたって攪拌した。水相をジクロロメタンによって抽出することによって、ジクロロメタンを蒸発させ、乾燥した後に、下記化合物が定量的収量で回収された：



20

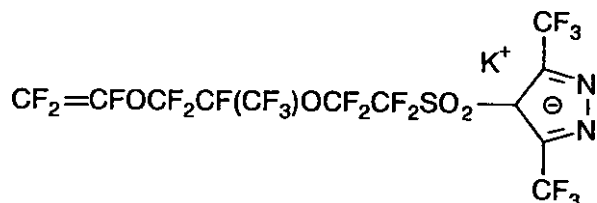
この塩は化学放射線 ( 光、線、電子ビーム ) の作用下で電子富化モノマー ( ビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、・・・ ) のカチオン架橋を開始させることができる。これは大抵の通常の有機溶媒 ( テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、グライム、・・・ ) 中と、例えばポリ ( エチレンオキシド ) のような非プロトン性溶媒とポリマー中に可溶性である。これは例えばトリエチレングリコールジビニルエーテルのような反応性溶媒中に 10 重量 % を越える比率で可溶性でもある。

1 重量 % のこの塩を含有するトリエチレングリコールジビニルエーテルに、254 nm 及び 1,900 mW / cm<sup>2</sup> の出力で U . V . 線を照射することによって、この塩の光開始性を試験した。照射下での数秒後に、反応性溶媒は固化し、反応は非常に発熱性である。

30

#### 実施例 2 6

50 ml の無水 THF 中の 4 . 08 ( 20 ミリモル ) のカリウム 3 , 5 - ビス ( トリフルオロメチル ) ピラゾール ( Aldrich から商業的に入手可能 ) を 2 . 17 g ( 20 ミリモル ) の 1 - クロロ - 1 - エトキシエタン ( Grummitt 等 , Organic Synthesis , Wiley , New York , 1963 , Collect . IV 巻 , 748 頁に述べられた方法に従って製造 ) と反応させた。攪拌下での 48 時間後に、反応混合物を遠心分離して、塩化カリウム KCl の沈殿を除去した。次に、8 . 92 g のペルフルオロ ( 4 - メチル - 3 , 6 - ジオキサオクト - 7 - エン ) スルホニルフルオリド ( Apollo Scientific Limited Stockport , Eng 40 land から市販 ) と、4 . 05 g ( 40 ミリモル ) の新たに蒸留したトリエチルアミンとを加えた。反応混合物を次に 72 時間中に 60 にして、溶媒を蒸発させた。残渣を塩化カリウム飽和水 30 ml 中で再結晶させた。乾燥後、下記化合物が得られた：



塩酸によって酸性化した、このカリウム塩の水溶液をエーテルによって抽出することによ

50

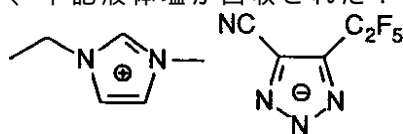
って、対応する酸が得られた。

Goreから商業的に入手可能な、厚さ100 $\mu$ mの多孔質GORE-TEX（登録商標）織物に、重合開始剤としてシアノ吉草酸を含有する前記酸の濃縮ジクロロメタン溶液を含浸させた。溶媒を蒸発させた後に、混合物の温度をアルゴン下で60℃に24時間維持することによって、酸が織物マトリックス内でホモ重合した。このようにして得られた膜を、水素/メタノールポリマー電解質可燃性バッテリーの試験セルに電解質として用いた。この膜の寿命は1,000時間よりも長く、同じ厚さのNafion（登録商標）117（DuPont de Nemoursから商業的に入手可能）の膜を用いることによって得られる透過性よりもメタノールに対して低い透過性を有する。このような膜はトルエンと塩化ベンゾイルとのアシル化反応のフリーデル-クラフツ不均質触媒にも使用可能である。

10

#### 実施例 27

10mlの水中の溶液としての10ミリモルのリチウム 4 - ペンタフルオロエチル - 5 - シアノ - 1, 2, 3 - トリアゾール（実施例 12 で製造）に、12ミリモルの1 - エチル - 3 - メチル - 1H - イミダゾリウムクロリド（Aldrichから商業的に入手可能）を加える。水よりも大きい密度の液体相が得られる。この相をジクロロメタンによる抽出によって回収した。得られた液体のジクロロメタン蒸発と40℃における真空乾燥後に、下記液体塩が回収された：



20

この熔融塩は  $4.3 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  の伝導度と -10℃未満の凝固点を有する。これの広範囲なレドックス安定性はこれを、例えばリチウムバッテリー、スーパーキャパシタンス、光調節系、光電池のような電気化学的発電機のために特に興味深い電解質にする。

原則的にヨーロッパ特許EP613466に述べられている光電池に類似した電気化学的光電池を製造した。このために、厚さ30 $\mu$ mの真空スペースによって分離された2電極から成る系を集成した。第1電極は0.25 $\mu$ m厚さの二酸化チタンの特有微小層（nanoparticular layer）で被覆され、その上にシス - ジチオシアナト - ビス - (2, 2' - ビピリジル - 4, 4' - ジカルボキシレート)ルテニウム（II）が増感剤として吸着された。電極間のスペースには10重量%のメチルヘキシルイミダゾリウムヨージドと10ミリモルのヨウ素とが可溶化された熔融塩から成る電解質が充填された。この光電池によると、興味深い性能、特に69 $\mu$ A $\text{cm}^{-2}$ の短絡電流と512mVの開回路の電圧が得られる。

30

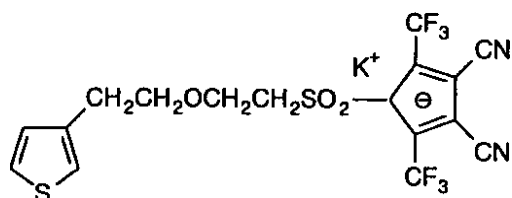
この液体塩は、活性炭電極又は還元性雰囲気中で処理された金属繊維と炭素繊維とから得られる複合体電極を用いる電気化学的スーパーキャパシタンスの電解質としても使用可能である。

#### 実施例 28

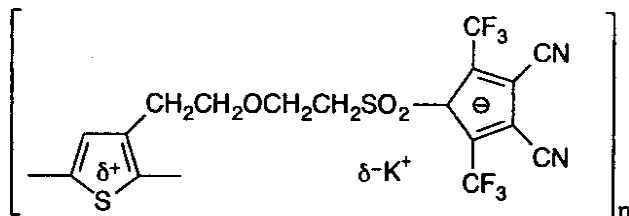
60mlの無水ジメチルホルムアミド中の3.2g（25ミリモル）の2 - (3 - チエニル)エタノールに、実施例 19 に述べた方法と同様な方法によって、4 - スチレンスルホンクロリドの代わりにエチレンスルホンフルオリド（ACROSから商業的に入手可能）を用いて得られたカリウム 1 - ビニル - スルホン - 2, 5 - トリフルオロメチル - 3, 4 - ジシアノ - シクロペンタジエン7.26g（25ミリモル）と、3.46gの無水炭酸カリウム $\text{K}_2\text{CO}_3$ （25ミリモル）と、18 - Crown - 6（カリウムカチオンの錯体形成剤として作用）であるクラウンエーテル330mg（1.25ミリモル）とを加える。この反応混合物を次にアルゴン下、85℃において攪拌した。48時間後に、反応混合物を多孔度N°3のガラス濾過器上で濾過し、溶媒を減圧下で蒸発させた。乾燥後に、化合物を1.86g（25ミリモル）の無水塩化カリウム $\text{KCl}$ を含有する水20ml中で再結晶させた。濾過及び乾燥後に、下記化合物が回収された：

40

50



10 ml のアセトニトリル中  $5 \times 10^{-2}$  M の前記化合物の溶液を調製し、白金電極上の電気化学セルのアノード区画においてエレクトロ重合 (electropolymerization) をおこなった。下記構造の可撓性の導体フィルムが得られる：



10

この導体において、カチオン及び電子の外部との交換によってドーピング（酸化）が保証される。周囲雰囲気及び湿潤媒質において安定な、この物質の伝導度は  $10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  のオーダーである。非置換ピロール、又は N 若しくは 3 位置にオキシエチレン鎖を有するピロールの存在下でおこなったエレクトロ重合は、等しく安定であり、その色の変化を利用してエレクトロクロム系を構成することができるコポリマーを生成する。

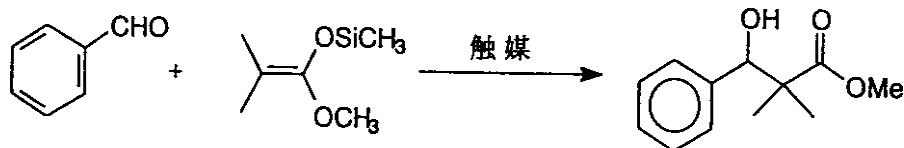
#### 実施例 29

20

##### アルドール縮合の触媒作用

実施例 3 において得られた 3 - トリフルオロメチル - 5 - トリフルオロメタンスルホニル - 1, 2, 4 - トリアゾールのスカンジウム塩のアルドール縮合に対する触媒効果を次の方法で評価した：15 ml のジクロロメタン中に 339 mg (0.4 mmol) の 3 - トリフルオロメチル - 5 - トリフルオロメタンスルホニル - 1, 2, 4 - トリアゾールのスカンジウム塩 (10 mol%) を含有する溶液に、10 ml のジクロロメタン中の 1.05 mg (6 mmol) の 1 - エン - 2 - メチル - 1 - シリルアセタール - 1 - メトキシプロペン ( $\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{OMe}$  と 420 mg (4 mmol) のベンズアルデヒドとの混合物を加える。室温における攪拌下での 16 時間後に、水を加え、生成物をジクロロメタンによって抽出した。有機相を 3 フラクションの 100 ml の水によって洗浄し、ジクロロメタンを蒸発させた。次に、残渣をテトラヒドロフラン / HCl (1 M) (20 : 1) 混合物によって 0.5 時間処理した。ヘキサンによる希釈後に、炭酸水素ナトリウム飽和溶液を加え、生成物をジクロロメタンによって抽出した。有機相を塩化ナトリウム飽和溶液によって洗浄し、硫酸ナトリウムによって乾燥させた。溶媒の蒸発後に、粗生成物をシリカゲル上でクロマトグラフィーした。メチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 2 - ジメチル - フェニル - プロピオネートが 90 % の収率で得られた。

30



40

#### 実施例 30

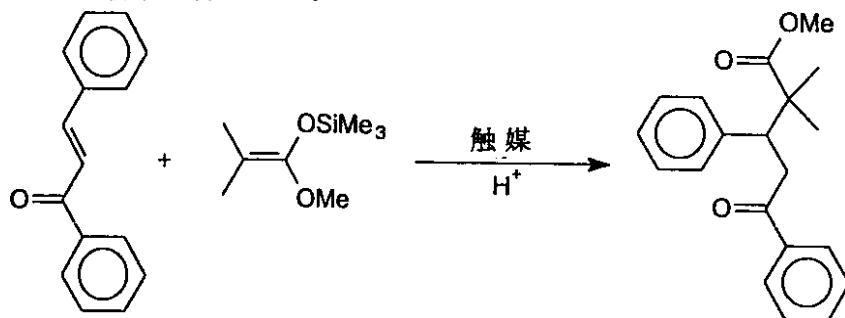
##### マイケル付加の触媒作用

実施例 3 において得られた 3 - トリフルオロメチル - 5 - トリフルオロメタンスルホニル - 1, 2, 4 - トリアゾールのスカンジウム塩のマイケル付加に対する触媒効果を次の方法で評価した：15 ml のジクロロメタン中に 339 mg (0.4 mmol) のスカンジウム 3 - トリフルオロメチル - 5 - トリフルオロメタンスルホニル - 1, 2, 4 - トリアゾール (10 mol%) の溶液に、10 ml のジクロロメタン中の 1.05 mg (6 mmol) の 1 - エン - 2 - メチル - 1 - シリルアセタール - 1 - メトキシプロペン ( $\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{OMe}$  と 840 mg (4 mmol) のカルコンとの混合物を加える。室温における攪拌下での 12 時間後に、水を加え、生成物をジクロロメタンによ

50



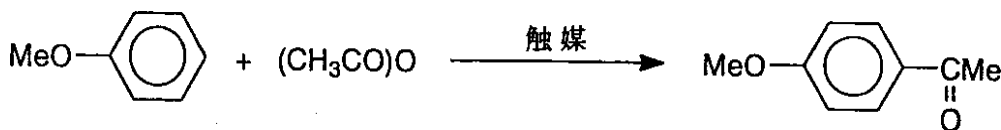
て抽出した。有機相を3フラクションの100mlの水によって洗浄し、ジクロロメタンを蒸発させた。次に、残渣をテトラヒドロフラン/HCl(1M)(20:1)混合物によって0.5時間処理した。ヘキサンによる希釈後に、炭酸水素ナトリウム飽和溶液を加え、生成物をジクロロメタンによって抽出した。有機相を塩化ナトリウム飽和溶液によって洗浄し、硫酸ナトリウムによって乾燥させた。これらの溶媒の蒸発後に、粗生成物をシリカゲル上でクロマトグラフィーした。1,5-ジカルボニル化合物が89%の収率で得られる。



### 実施例 3 1

#### アシル化のフリーデル-クラフツ反応の触媒作用

実施例 3 において得られた 3 - トリフルオロメチル - 5 - トリフルオロメタンスルホニル - 1, 2, 4 - トリアゾールのスカンジウム塩の反応に対する触媒効果を次の方法で評価した: 40 ml の無水ニトロメタンに、592 mg (700 マイクロモル) の 3 - トリフルオロメチル - 5 - トリフルオロメタンスルホニル - 1, 2, 4 - トリアゾールのスカンジウム塩と、1.08 g (10 ミリモル) のアニソールと、2.04 g の無水酢酸とを加える。21 における 10 分間の攪拌後に、反応混合物を 50 ml のエーテルによって希釈し、100 ml の炭酸水素ナトリウム  $\text{NaHCO}_3$  の飽和溶液によって反応を抑制した。Celite 上での濾過後に、溶液を 3 フラクションの 50 ml エーテルによって抽出し、一緒にしたエーテル相を塩化カリウムの飽和溶液によって洗浄した。エーテル相を硫酸マグネシウムによって乾燥させ、蒸発させた後に、1.46 g の p - メトキシアセトフェノン (97% 収率) が、プロトン RMN によって特徴付けられた 99% を越える純度で回収された。



### 実施例 3 2

実施例 4 に述べた方法と同様な方法に従って、ペルフルオロブタンスルホニルフルオリドの代わりに (1R) - ( - ) - 10 - ショウノウスルホニル (Aldrich から商業的に入手可能) を用いることによって、2 - (1R) - ( - ) - 10 - ショウノウスルホニル - 4, 5 - ジシアノイミダゾールのカリウム塩が得られた。

対応リチウム塩はテトラヒドロフラン中での塩化リチウムとのイオン交換 (メタセシス) によって得られた。

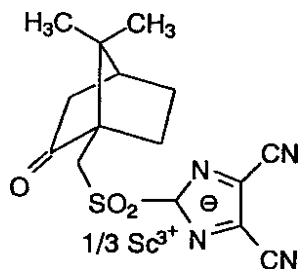
カリウム塩をアセトニトリル中で化学量論量のテトラフルオロホウ酸スカンジウム  $\text{Sc}(\text{BF}_4)_3$  によって処理することによって、スカンジウム塩が得られた。濾過して、テトラフルオロホウ酸カリウム  $\text{KBF}_4$  の沈殿を除去し、溶媒を蒸発させた後に、下記化合物が定量的収量で回収された:

10

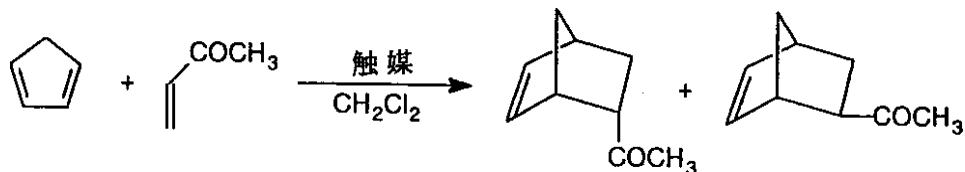
20

30

40



この塩をディールス - アルダー反応、即ち、メチルビニルケトンとシクロペンタジエンとの反応に触媒として用いた。



10

10 ml のジクロロメタン中の 651 mg (10 ミリモル) の新たに蒸留したシクロペンタジエンと 701 mg (10 ミリモル) のメチルビニルケトンとの溶液に、200 マイクロモルのキラルスカンジウム塩を加える。室温における 24 時間後に、反応混合物を濾過して懸濁状態の触媒を除去する。気相クロマトグラフィーによって測定された反応の収率は 85 % より高い。キラルカラム上で反応の種々な生成物を分離した後に、エナンチオマー過剰率を RMN によって測定し、73 % のエナンチオマー過剰率が明らかにされた。

20

### 実施例 33

実施例 12 において得られた 4, 5 - トリフルオロメチル - 1, 2, 3 - トリアゾールのリチウム塩をリチウム - ポリマーテクノロジーの電気化学的発電機において試験した。

下記層を重ね合わせることによって、バッテリーを形成した：

- ・厚さ 2 mm を有するステンレス鋼の電流コレクター；
- ・厚さ 72  $\mu$ m を有し、二酸化バナジウム (45 容量%) と、Shawinigan ブラック (5 容量%) と、分子量  $M_w = 3 \times 10^5$  のポリエチレンオキシド (50 容量%) とを含む複合材料のペースト (paste) から成るカソード；
- ・濃度  $O/Li = 15/1$  において前記リチウム塩を含有する分子量  $M_w = 5 \times 10^6$  のポリ (エチレンオキシド) のペーストから成る電解質；
- ・厚さ 50  $\mu$ m を有する金属リチウムのシートから成るアノード；
- ・上記電流コレクターと同様な電流コレクター。

30

電極を構成するペーストと、電解質とをグローブボックス中でカットし、上記順序で堆積した。次に、電流コレクターを得られた堆積の両側に配置した。この集成体をボタン型バッテリーのハウジング内に封入した、このハウジングは発電機を雰囲気から保護すると同時に、フィルム機械的応力を及ぼすことができる。次に、バッテリーを 60 °C の温度の乾燥オープン中に取り付けた、アルゴン下の囲いに入れた。その後、バッテリーを C/10 (10 時間内の公称容量充電又は放電) の充電/放電の速度で 1.8 ~ 3.3 V 間でサイクルさせた。得られたサイクリング曲線は図 1 に示す、この図では % で表した利用率 (utilization)  $u$  を縦座標に、サイクル数  $C$  を横座標に示す。

40

下記化合物を用いることによって、同様な性能が得られた：

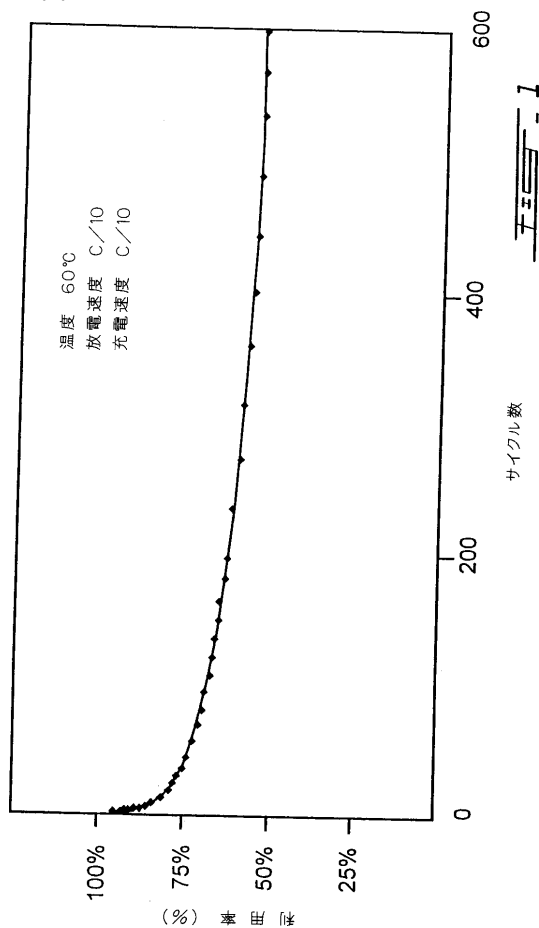
- ・実施例 12 で得られた、4 - トリフルオロメチル - 5 - シアノ - 1H - 1, 2, 3 - トリアゾールのリチウム塩；
- ・実施例 1 で得られた、2 - シアノ - 5 - トリフルオロメチル - 1, 3, 4 - トリアゾールのリチウム塩；
- ・実施例 3 で得られた、2 - トリフルオロメタンスルホニル - 5 - トリフルオロメチル - 1, 3, 4 - トリアゾールのリチウム塩；
- ・実施例 14 で得られた、2 - ジメチルアミノスルホニル - 4, 5 - ジシアノイミダゾールのリチウム塩；

実施例 17 で得られた、1 - フルオロ - 2, 5 - トリフルオロメチル - 3, 4 - ジシアノ

50

- シクロペンタジエンのリチウム塩；  
 ・ 実施例 6 で得られた、ポリ（ 2（ 3， 4 - エポキシ - 1， 1 - ジフルオロブタン） - 5 - シアノ - 1， 3， 4 - トリアゾール）のリチウムのポリ塩。後者の場合には、ポリ塩を濃度  $O / Li = 25 / 1$  において電解質中とカソード中に導入する。固定アニオンの利用の事実のために電力の要求中に良好な性能を認めることができた。固定アニオンの利用は界面抵抗の発生を改良することもできた。

【 図 1 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

<i>C 0 7 D 233/90</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 D 233/90</i>	<i>B</i>
<i>C 0 7 D 249/04</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 D 249/04</i>	
<i>C 0 7 D 249/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 D 249/10</i>	
<i>C 0 7 D 307/54</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 D 307/54</i>	
<i>C 0 7 D 311/58</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 D 311/58</i>	
<i>C 0 7 D 333/16</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 D 333/16</i>	
<i>C 0 7 D 333/24</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 D 333/24</i>	
<i>C 0 7 D 405/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 D 405/06</i>	
<i>C 0 7 F 9/6584</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 F 9/6584</i>	
<i>C 0 8 F 2/48</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F 2/48</i>	
<i>C 0 8 F 4/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F 4/00</i>	
<i>C 0 8 F 4/60</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F 4/60</i>	
<i>C 0 8 F 216/14</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F 216/14</i>	
<i>C 0 8 F 228/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 F 228/02</i>	
<i>C 0 8 G 73/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 G 73/00</i>	
<i>C 0 8 G 77/04</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 G 77/04</i>	
<i>C 0 8 J 3/28</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 J 3/28</i>	
<i>C 0 7 B 61/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 B 61/00</i>	<i>3 0 0</i>

(74)代理人

弁理士 増井 忠式

(74)代理人

弁理士 栗田 忠彦

(74)代理人

弁理士 小林 泰

(74)代理人

弁理士 江尻 ひろ子

(72)発明者 ミショト, クリストフ

フランス共和国エフ 3 8 0 0 0 グルノーブル, リュー・ニコラス・コリアー 8

(72)発明者 アルマン, ミシュル

カナダ国アッシュ 3 テ 1 エヌゼッド ケベック, モントリオール, リュー・ファンダル 2 9 6 5

(72)発明者 ゴーシエール, ミシュル

カナダ国ジ 5 エール 1 エ 6 ケベック, ラ・プレーリー, リュー・サン イニャース 2 3 7

(72)発明者 ショケット, イヴ

カナダ国ジ 3 エ 1 ペ 4 ケベック, サント・ジュリエ, リュー・アルベール ロゾー 9 4 0

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 米国特許第 0 3 1 4 5 2 1 4 ( U S , A )

米国特許第 0 5 5 3 8 8 1 2 ( U S , A )

米国特許第 0 3 0 5 4 8 0 0 ( U S , A )

スイス国特許出願公開第 0 0 4 8 4 9 2 0 ( C H , A 3 )

特表平 0 8 - 5 0 6 3 3 2 ( J P , A )

LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE, 1 9 9 2 年, 4, p.413-414

LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE, 1 9 9 1 年, 3, p.243-251

JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, 1 9 9 0 年, 16, p.1128-1129

JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1966年, 88(17), p.4055-4060  
JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, 1995年, 8, p.841-842  
Tetrahedron Letters, 1995年, 36(51), p.9293-9296  
Journal of Heterocyclic Chemistry, 1985年, 22(6), p.1689-1691  
Zhurnal Obshchej Khimii, 1980年, 50(10), p.2318-2322  
JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, 1995年, 72(1), p.135-145  
JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, 1995年, 72(1), p.95-106  
Journal of Organic Chemistry, 1978年, 43(17), p.3389-8391  
Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii, 1984年, 11, p.1556-1564  
Synthesis, 1992年, 4, p.398-402  
Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 1987年, 10, p.2390-2391  
Chem.Ber., 1978年, 111(6), p.2099-2107

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C255/46  
B01J 31/02  
C07B 37/02  
C07B 41/06  
C07C317/44  
C07D233/90  
C07D249/04  
C07D249/10  
C07D307/54  
C07D311/58  
C07D333/16  
C07D333/24  
C07D405/06  
C07F 9/6584  
C08F 2/48  
C08F 4/00  
C08F 4/60  
C08F216/14  
C08F228/02  
C08G 73/00  
C08G 77/04  
C08J 3/28  
C07B 61/00  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)