

明 細 書

発明の名称： フッ素含有スルホニルイミド塩の製造方法

技術分野

[0001] 本発明はフッ素含有スルホニルイミド塩の製造方法に関する。より詳細に、本発明は、フッ素含有スルホニルイミドアンモニウム塩から、フッ素含有スルホニルイミドアルカリ金属塩またはフッ素含有スルホニルイミドオニウム塩（アンモニウム塩を除く）を効率良く製造する方法に関する。

本願は、2011年3月3日に、日本に出願された特願2011-046739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] フッ素含有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、選択的吸電子材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）。

フッ素含有スルホニルイミド塩の合成法が種々提案されている。例えば、特許文献2には、フッ素含有スルホニルイミドオニウム塩とアルカリ金属化合物とを反応させることによって、フッ素含有スルホニルイミド塩を製造する方法が提案されている。具体的に、特許文献2では、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と水酸化リチウム-水和物を溶解した水溶液とを常圧下において混合し、溶媒を蒸留乾固することによって、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）イミドリチウム塩を得ている。

[0003] また、特許文献3には、アンモニウムシクロパーフルオロアルカン-1，n-ビス〔スルホニル〕イミドのテトラヒドロフラン溶液に、水酸化リチウム-水塩のテトラヒドロフラン溶液を添加し、120分間煮沸することによってリチウムシクロパーフルオロアルカン-1，n-ビス〔スルホニル〕イミドを得たことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表平08-511274号公報

特許文献2：特開2010-168249号公報

特許文献3：特表2000-506132号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献2や3に記載の方法では、フッ素含有スルホニルイミドアンモニウム塩とアルカリ金属塩とのカチオン交換反応が効率よく進行しない場合があった。

そこで、本発明の課題は、フッ素含有スルホニルイミドアンモニウム塩から、フッ素含有スルホニルイミドアルカリ金属塩またはフッ素含有スルホニルイミドオニウム塩（アンモニウム塩を除く）を効率良く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

[0006] 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、フッ素含有スルホニルイミドアンモニウム塩に、金属水酸化物およびオニウム水酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を用いて、低温減圧下において、カチオン交換反応させることによって、フッ素含有スルホニルイミド金属塩またはフッ素含有スルホニルイミドオニウム塩（アンモニウム塩を除く）を効率よく製造できることを見出した。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。

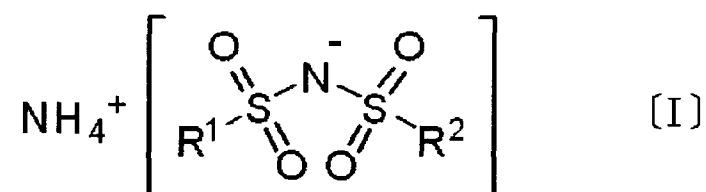
[0007] すなわち、本発明は、

（1）式〔I〕で表されるフッ素含有スルホニルイミドアンモニウム塩（以下、化合物〔I〕と表記することがある。）に、金属水酸化物およびオニウム水酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を用いて、減圧下において、カチオン交換反応させることを含む式〔II〕で表されるフッ素含有スルホニルイミド塩（以下、化合物〔II〕と表記することがある。）の製造

方法や、

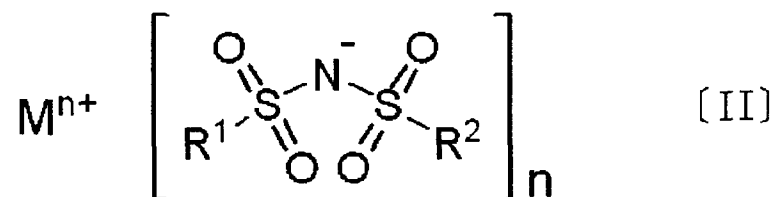
(2) 前記少なくとも 1 種の化合物がアルカリ金属水酸化物およびオニウム水酸化物からなる群から選ばれる (1) に記載のフッ素含有スルホニルイミド塩の製造方法である。

[0008] [化1]



[0009] (式 [I] 中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、1～6個の炭素原子を有するフッ化アルキル基、またはフッ素原子を示す。 R^1 と R^2 とが結合して環を形成してもよい。)

[0010] [化2]



[0011] (式 [II] 中、 M^{n+} は、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 1～4 のいずれかの整数を示し、 R^1 および R^2 は式 [I] におけるものと同じものを示す。 R^1 と R^2 とが結合して環を形成してもよい。)

発明の効果

[0012] 本発明によれば、フッ素含有スルホニルイミドアンモニウム塩から、フッ素含有スルホニルイミド金属塩またはフッ素含有スルホニルイミドオニウム塩 (アンモニウム塩を除く) を工業的に効率よく製造することができる。

発明を実施するための形態

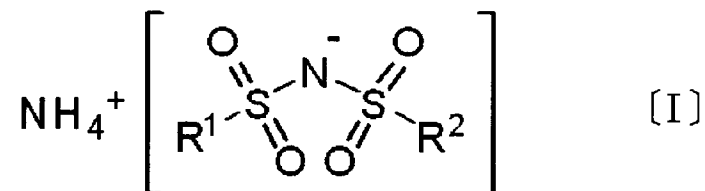
[0013] (化合物 [II] の製造方法)

本発明に係る化合物 [II] の製造方法は、化合物 [I] に、金属水酸化物お

よびオニウム水酸化物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を用いて、減圧下において、カチオン交換反応させることを含むものである。前記少なくとも 1 種の化合物は、アルカリ金属水酸化物およびオニウム水酸化物からなる群から選ばれることが好ましく、アルカリ金属水酸化物であることがより好ましい。

[0014] 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。

[0015] [化3]



[0016] 式 [I] 中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、1～6個の炭素原子を有するフッ化アルキル基、またはフッ素原子を示す。 R^1 と R^2 とが結合して環を形成してもよい。これらのうち、 R^1 および R^2 は、フッ素原子が好ましい。

[0017] R^1 および R^2 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。

[0018] 化合物〔I〕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や； シクロジフルオロメタンビス（スルホニル）イミドアンモニウム塩、シクロテトラフルオロエタンビス（スルホニル）イミドアンモニウム塩（別名：4，4，5，5－テトラフルオロ－1，3，2－ジチアゾリジン－1，1，3，3－テトラオキシドアンモニウム塩）、シクロヘキサフルオロプロパンビス（スルホニル）イミドアンモニウム塩（別名：4，4，5，5，6，6－ヘキサフルオロ－1，3，2－ジチアジナン－1，1，3，3－テトラオキシドアンモニウム塩）などの環状フルオロアルカンビス（スルホニル）イミドアンモニウム塩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。

[0019] 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〕は、市販品であってもよいし、特開2010-168249号公報に記載の方法によって製造されたものであってもよい。

[0020] カチオン交換反応に用いられる金属水酸化物としては、化合物〔I〕と反応してカチオン交換するものであれば特に制限されないが、アルカリ金属水酸化物であるのが好ましい。アルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどを挙げることができる。これらのうち、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。これらの化合物は、水和物であってもよい。

[0021] カチオン交換反応に用いられるオニウム水酸化物（オニウムヒドロキシド）は、オニウムカチオンと水酸化物アニオンとからなる物質である。オニウム水酸化物として、1，3－ジメチルイミダゾリウムヒドロキシド、1－エ

チルー 3-メチルイミダゾリウムヒドロキシド、1-ブチルー 3-メチルイミダゾリウムヒドロキシド、1-ヘキシルー 3-メチルイミダゾリウムヒドロキシド、1-オクチルー 3-メチルイミダゾリウムヒドロキシド、1-アリルー 3-エチルイミダゾリウムヒドロキシド、1-アリルー 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-エチルー 2, 3-ジメチルイミダゾリウムヒドロキシド、1-ブチルー 2, 3-ジメチルイミダゾリウムヒドロキシド、1-ヘキシルー 2, 3-ジメチルイミダゾリウムヒドロキシドなどのイミダゾリウムの水酸化物；

[0022] 2-エチルー 1, 3, 5-トリメチルピラゾリウムヒドロキシド、2-プロピルー 1, 3, 5-トリメチルピラゾリウムヒドロキシド、2-ブチルー 1, 3, 5-トリメチルピラゾリウムヒドロキシド、2-ヘキシルー 1, 3, 5-トリメチルピラゾリウムヒドロキシドなどのピラゾリウムの水酸化物；

[0023] 1-エチルピリジニウムヒドロキシド、1-ブチルピリジニウムヒドロキシド、1-ヘキシルピリジニウムヒドロキシド、1-オクチルピリジニウムヒドロキシド、1-エチルー 3-メチルピリジニウムヒドロキシド、1-エチルー 3-ヒドロキシメチルピリジニウムヒドロキシド、1-ブチルー 3-メチルピリジニウムヒドロキシド、1-ブチルー 4-メチルピリジニウムヒドロキシド、1-オクチルー 4-メチルピリジニウムヒドロキシド、1-ブチルー 3, 4-ジメチルピリジニウムヒドロキシド、1-ブチルー 3, 5-ジメチルピリジニウムヒドロキシドなどのピリジニウムの水酸化物；

[0024] 1-プロピルー 1-メチルピロリジニウムヒドロキシド、1-ブチルー 1-メチルピロリジニウムヒドロキシド、1-ヘキシルー 1-メチルピロリジニウムヒドロキシド、1-オクチルー 1-メチルピロリジニウムヒドロキシド、1-ブチルー 1-プロピルピロリジニウムヒドロキシドなどのピロリジニウムの水酸化物；

1-プロピルー 1-メチルペリジニウムヒドロキシド、1-ブチルー 1-メチルペリジニウムヒドロキシド、1-(2-メトキシエチル)-1-

メチルピペリジニウムヒドロキシドなどのピペリジニウムの水酸化物；

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のモルホリニウムの水酸化物；

[0025] テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘプチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、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、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルジステアリルアンモニウムヒドロキシド、ジアリルジメチルアンモニウムヒドロキシド、2-メトキシエトキシメチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラキス(ペンタフルオロエチル)アンモニウムヒドロキシド、N-メトキシトリメチルアンモニウムヒドロキシド、N-エトキシトリメチルアンモニウムヒドロキシド、N-プロポキシトリメチルアンモニウムヒドロキシドなど4級アンモニウムの水酸化物；

[0026] トリヘキシルテトラデシルホスホニウムヒドロキシドなどのホスホニウムの水酸化物；

トリメチルスルホニウムヒドロキシドなどのスルホニウムの水酸化物；

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のグアニジニウムの水酸化物；

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のイソウロニウムの水酸化物； および

2-エチルー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のイソチオウロニウムの水酸化物を挙げることができる。

[0027] これらのアルカリ金属水酸化物またはオニウム水酸化物を用いると、カチオン交換反応においてアンモニアが副生する。このアンモニアを減圧下において除去しながら反応させることによって平衡をカチオン交換反応が促進する状態に偏らせることができる。

[0028] 金属水酸化物およびオニウム水酸化物の使用量は、該水酸化物に由来するカチオンの平均価数に応じて適宜調整することができる。具体的には、金属水酸化物およびオニウム水酸化物の量は、化合物[I] 1 g 当量に対して、好ましくは1 g 当量～10 g 当量、より好ましくは1 g 当量～5 g 当量である。アルカリ金属水酸化物だけを使用する場合には該アルカリ金属水酸化物の量は、化合物[I] 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。オニウム水酸化物だけを使用する場合には該オニウム水酸化物の量は、オニウムカチオンの価数に応じて異なるが、化合物[I] 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。

[0029] 本発明におけるカチオン交換反応は、溶媒の存在下で行うことができる。

該溶媒は、特に限定されない。例えば、水；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール等のアルコール系溶媒；ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒；トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒；*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセタミド、*N*-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、およびこれらの二種以上からなる混合溶媒；などを挙げることができる。

。これらのうち、精製時の作業性からは、水と2層状態を形成し得る溶媒が好ましい。具体的には、酢酸エチル、酢酸イソプロピル及び酢酸ブチルが特に好ましい。

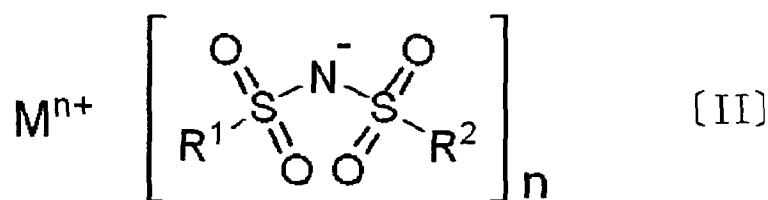
[0030] カチオン交換反応時の温度は、溶媒の常圧における沸点よりも低いことが好ましい。具体的に、カチオン交換反応時の温度は、好ましくは 0°C ～ 200°C 、より好ましくは 0°C ～ 100°C 、さらに好ましくは $10\sim100^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $10\sim60^{\circ}\text{C}$ である。反応に要する時間は、反応規模によって異なるが、好ましくは0.1時間～48時間、より好ましくは0.5時間～24時間である。

[0031] カチオン交換反応は、減圧下で実施する。減圧下で実施するとカチオン交換反応で副生するアンモニアが除去され、平衡が偏り、効率よく目的物を合成することができる。真空度は、上記の温度において溶媒が還流する程度にすることが好ましい。

反応時の圧力は、大気圧より低い圧力であれば特に限定されないが、好ましくは大気圧より10 torr低い圧力以下、より好ましくは大気圧より100 torr低い圧力以下、さらに好ましくは大気圧より300 torr低い圧力以下である。圧力の下限は、溶媒の蒸気圧に依存するが、好ましくは0.01 torr、より好ましくは10 torrである。

[0032] 上記のカチオン交換反応によって化合物〔II〕を得ることができる。化合物〔II〕は、式〔II〕で表されるフッ素含有スルホニルイミド塩である。

[0033] [化4]



[0034] 式〔II〕中、 M^{n+} は、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1～4のいずれかの整数（好ましくは1～3のいずれかの

整数)を示し、 R^1 および R^2 は式 [I] におけるものと同じものを示す。 R^1 と R^2 とが結合して環を形成してもよい。

- [0035] 金属カチオンとしては、特に制限されないが、アルカリ金属カチオンであるのが好ましい。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、セシウムカチオンなど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。
- [0036] オニウムカチオン (NH_4^+ を除く。)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-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ヒドロキシド、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；
- [0037] 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；
- [0038] 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；

[0039] 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、1-ブチル-1-プロピ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；

1-プロピル-1-メチルピペリジニウムカチオン、1-ブチル-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；

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；

[0040] 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、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カチオンなど4級アンモニウムカチオン；

[0041] 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；

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；

グアニジニウムカチオン、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；

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； および

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。

[0042] 化合物〔II〕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、4, 4, 5, 5-テトラフルオロ-1, 3, 2-ジチアゾリジン-1, 1, 3, 3-テトラオキシドリチウム塩、4, 4, 5, 5, 6, 6-ヘキサフルオロ-1, 3, 2-ジチアジナン-1, 1, 3, 3-テトラオキシドリチウム塩などのリチウム塩化合物や、

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）イミドカリウム塩などのカリウム塩化合物や、

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などのナトリウム塩化合物；

[0043] 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などのイミダゾリウム塩化合物；

[0044] ジ(フルオロスルホニル)イミドピラゾリウム塩、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)イミドピラゾリウム塩などのピラゾリウム塩化合物；

[0045] ジ(フルオロスルホニル)イミド1-エ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-エチルピリジニウム塩などのピリジニウム塩化合物；

[0046] ジ(フルオロスルホニル)イミドピロリジニウム塩、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)イミドピロリジニウム塩などのピロリジニウム塩化合物；

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

ルオロー 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などのピペリジニウム塩化合物;

[0047] 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-(ペルフルオロー 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などのモルホリニウム塩化合物;

[0048] ジ(フルオロスルホニル) イミドテトラ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) イミドテトラ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) イミドテトラメチルアンモニウム塩、N-(フルオロスルホニル)-N-(ペルフルオロー n-プロピルスルホニル) イミドテトラメチルアンモニウム塩などの 4 級アンモニウム塩化合物;

[0049] 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-(ペルフルオロー 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などのホスホニウム塩化合物;

[0050] 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-(ペルフルオロー 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などのスルホニウム塩化合物;

- [0051] ジ（フルオロスルホニル）イミドグアニジニウム塩、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－（ペルフルオローn－プロピルスルホニル）イミドグアニジニウム塩などのグアニジウム塩化合物；
- [0052] ジ（フルオロスルホニル）イミド2－エチルー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－エチルー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－エチルー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－（ペルフルオローn－プロピルスルホニル）イミド2－エチルー1，1，3，3－テトラメチルイソウロニウム塩などのイソウロニウム塩化合物； および
- [0053] ジ（フルオロスルホニル）イミド2－エチルー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－エチルー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－エチルー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－（ペルフルオローn－プロピルスルホニル）イミド2－エチルー1，1，3，3－テトラメチルイソチオウロニウム塩などのイソチオウロニウム塩化合物を挙げることができる。
- [0054] 本発明の製造方法に従って得られる化合物〔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好適に用いることができる。

実施例

[0055] 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。

[0056] 実施例 1

(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、絶対圧力 65 torr (約 8.669 kPa)、温度 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、20℃ 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、20℃ 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。

[0057] 実施例 2

(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、絶対圧力 65 torr (約 8.669 kPa)、温度 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、水相を酢酸ブチル 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、20℃ 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、20℃ 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。

[0058] 実施例 3

(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、絶対圧力 65 torr (約 8.669 kPa)、温度 37°C で 1 時間加熱還流した。反応液を 25°C に冷却した。その後、分液し、水相を酢酸ブチル 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、20°C 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、20°C 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。

[0059] 実施例 4

(ジ(フルオロスルホニル)イミドアンモニウム塩の合成)

フッ素樹脂製反応容器に、ジ(クロロスルホニル)イミド 2.14 g (10.0 mmol) を仕込んだ。これに酢酸エチル 20 ml、 NH_4F 1.78 g (48.0 mmol) を添加し、75°C で 4 時間還流して反応させた。反応終了後、室温に冷却し、水 2.5 ml で洗浄し、ジ(フルオロスルホニル)イミドアンモニウム塩を得た。

[0060] (ジ(フルオロスルホニル)イミドカリウム塩の合成)

上記で得られたジ(フルオロスルホニル)イミドアンモニウム塩の酢酸エチル溶液に、水酸化カリウム 0.84 g (15.0 mmol) の 10% 水溶液を添加し、絶対圧力 225 torr (約 29.997 kPa)、温度 40°C で 1 時間加熱還流した。反応液を 25°C に冷却した。その後、分液し、水

相を酢酸エチル 20 ml で 2 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。ジ（フルオロスルホニル）イミドカリウム塩 1.55 g が得られた。陽イオンクロマトで定量分析した結果、ジ（フルオロスルホニル）イミドカリウム塩とアンモニウム塩が 97 : 3 のモル比であった。

[0061] 比較例 1

（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 0.90 g（4.6 mmol）、酢酸ブチル 10 ml、および水酸化カリウム 0.40 g（7.2 mmol）の 10% 水溶液を仕込み、大気圧（約 101.325 kPa）、温度 20℃ で 1 時間攪拌した。その後、分液し、水相を酢酸ブチル 10 ml で 2 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。ジ（フルオロスルホニル）イミド塩 0.66 g が得られた。陽イオンクロマトで定量分析した結果、ジ（フルオロスルホニル）イミドカリウム塩とアンモニウム塩とのモル比は 91 : 9 であった。

[0062] 比較例 2

（ジ（フルオロスルホニル）イミドアンモニウム塩の合成）

フッ素樹脂製反応容器に、ジ（クロロスルホニル）イミド 2.14 g（10.0 mmol）を仕込んだ。これに酢酸エチル 20 ml、NH₄F 1.78 g（48.0 mmol）を添加し、75℃ で 4 時間還流して反応させた。反応終了後、室温に冷却し、水 2.5 ml で洗浄し、ジ（フルオロスルホニル）イミドアンモニウム塩を得た。

[0063] （ジ（フルオロスルホニル）イミドカリウム塩の合成）

上記で得られたジ（フルオロスルホニル）イミドアンモニウム塩の酢酸エチル溶液に、水酸化カリウム 0.84 g（15.0 mmol）の 10% 水溶液を添加し、大気圧（約 101.325 kPa）、温度 40℃ 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、水相を酢酸エチル 20 ml で 2 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。ジ（フルオロスルホニル）イミドカリウム塩 1 . 3 8 g が得られた。陽イオンクロマトで定量分析した結果、ジ（フルオロスルホニル）イミドカリウム塩とアンモニウム塩とのモル比は 8 4 : 1 6 であった。

産業上の利用可能性

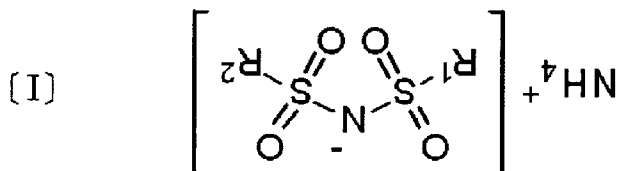
[0064] 本発明によれば、フッ素含有スルホニルイミドアンモニウム塩から、フッ素含有スルホニルイミドアルカリ金属塩またはフッ素含有スルホニルイミドオニウム塩（アンモニウム塩を除く）を工業的に効率よく製造することができる。

請求の範囲

[請求項1]

式 [I] :

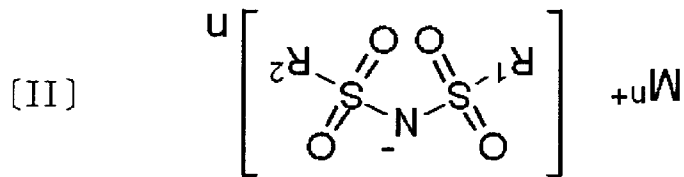
[化1]



(式 [I] 中、R¹およびR²は、それぞれ独立して、1～6個の炭素原子を有するワッアルキル基、またはワッ素原子を示す。R¹とR²とが結合して環を形成してもよい)

で表されるワッ素含有アルホニルミッドアソモニウム塩に、金属水酸化物およびオニウム水酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を用いて、減圧下において、カチオン交換反応させることを含む、式 [II] :

[化2]



(式 [II] 中、Mⁿ⁺は、金属カチオンまたはオニウムカチオン (NH₄⁺を除く。) を示し、nは金属カチオンまたはオニウムカチオン (NH₄⁺を除く。) の価数に相当し且つ1～4のいずれかの整数を示し、R¹およびR²は式 [I] におけるものと同じものを示し、R¹とR²とが結合して環を形成してもよい)

で表されるワッ素含有アルホニルミッド塩の製造方法。

[請求項2]

前記少なくとも1種の化合物がアルカリ金属水酸化物およびオニウム水酸化物からなる群から選ばれる請求項1に記載のワッ素含有アルホニルミッド塩の製造方法。