

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6228862号
(P6228862)

(45) 発行日 平成29年11月8日(2017.11.8)

(24) 登録日 平成29年10月20日(2017.10.20)

(51) Int.Cl.		F I
C O 7 D 213/20	(2006.01)	C O 7 D 213/20
C O 7 C 311/48	(2006.01)	C O 7 C 311/48
C O 7 D 233/58	(2006.01)	C O 7 D 233/58
C O 7 D 207/06	(2006.01)	C O 7 D 207/06

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2014-28529 (P2014-28529)	(73) 特許権者	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22) 出願日	平成26年2月18日(2014.2.18)	(73) 特許権者	304021417 国立大学法人東京工業大学 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
(65) 公開番号	特開2015-151384 (P2015-151384A)	(74) 代理人	110000729 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
(43) 公開日	平成27年8月24日(2015.8.24)	(72) 発明者	鷹尾 康一朗 東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大 学法人東京工業大学内
審査請求日	平成28年10月20日(2016.10.20)	審査官	伊藤 幸司

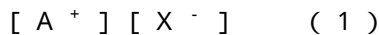
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン性化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)；



(式(1)中、[A⁺]はアンモニウムカチオンおよびホスホニウムカチオンからなる群より選択される少なくとも1種のカチオン種であり、[X⁻]はハロゲン化物イオンからなるアニオン種である)

で表されるイオン性化合物前駆体と共役酸とのアニオン交換反応を含み、

前記アニオン交換反応が、オルトエステルの存在下で実施されることを特徴とするイオン性化合物の製造方法。

【請求項2】

前記アニオン交換反応が、副生成物として生成するハロゲン化水素ガスを除去しつつ実施される請求項1に記載のイオン性化合物の製造方法。

【請求項3】

前記アニオン交換反応が、水分率1100ppm以下で実施される請求項1または2に記載のイオン性化合物の製造方法。

【請求項4】

前記オルトエステルが、オルトギ酸トリアルキル、オルト酢酸トリアルキルおよびオルトプロピオン酸トリアルキルからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1~3のいずれかに記載のイオン性化合物の製造方法。

【請求項 5】

前記アニオン交換反応が、副生成物として生成するハロゲン化アルキルを除去しつつ実施される請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のイオン性化合物の製造方法。

【請求項 6】

前記カチオン種が、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオンおよびピロリジニウムカチオンからなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のイオン性化合物の製造方法。

【請求項 7】

前記共役酸が、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドおよびトリフルオロメタンスルホン酸からなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のイオン性化合物の製造方法。

10

【請求項 8】

前記アニオン交換反応が、前記イオン性化合物前駆体に対し、前記共役酸を mol 比で過剰に反応させることにより実施される請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のイオン性化合物の製造方法。

【請求項 9】

自由塩基型弱塩基性陰イオン交換樹脂を使用し、未反応の前記共役酸を除去する工程を含む請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のイオン性化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオン性化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

イオン性化合物は、その組成から、不揮発性、不燃性、高イオン伝導性、広い電位窓といった、従来の水や有機溶媒には無い特徴を有するユニークな媒体である。特に、空気中で取り扱い可能なイオン性化合物が報告されて以来、多岐にわたる分野への展開が大いに期待されている。イオン性化合物の特に注目すべき性質は、不揮発性と低い融点である。これらは環境負荷低減や作業員への暴露防止といったグリーンケミストリーの観点から望ましいものであるが、同時に高純度イオン性化合物の調製を極めて困難にする原因でもある。実際、同じ化合物名のイオン性化合物であっても文献によって異なる物性値が報告されていることが多い。このような差異が各報告で使用されたイオン性化合物の純度に起因することはかねてから指摘されており、汎用性の高いイオン性化合物合成法および精製法の確立が長年の懸案事項であった。また、イオン性化合物の工学的応用のためには、それ自体のコストも重要なファクターの一つであるが、この点でもこれまでに用いられてきた合成法では非常に不利である。この現状を打ち破り、イオン性化合物の新規機能性材料としての応用の幅を広げるためには、革新的な合成経路の確立が急務であった。

30

【0003】

従来、イオン性化合物の多くは以下の 2 段階合成方法(以後、「従来法」ともいう)により合成されていた。

40

【0004】

(第 1 段階(イオン性化合物前駆体合成段階))

各種の 3 級アミンとハロゲン化アルキルとの求核置換反応により、イオン性化合物を構成し得るカチオン種のハロゲン化物塩(イオン性化合物前駆体)を合成する。

【0005】

(第 2 段階(アニオン交換反応))

イオン性化合物前駆体のハロゲン化物イオンと、イオン性化合物を構成し得るアニオン種とのアニオン交換反応により、イオン性化合物を合成する。

【0006】

50

従来法によるイオン性化合物の合成例としては、例えば非特許文献 1 ~ 3 および特許文献 1 などの報告例がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2007 - 518772 号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献 1】Organic Synthesis, vol. 82, p. 166 - 169 (2005).

【非特許文献 2】Asian Journal of Chemistry, vol. 22, p. 911 - 920 (2010).

【非特許文献 3】Journal of Chemical Society, Chemical Communications, p. 965 - 967 (1992).

【発明の概要】

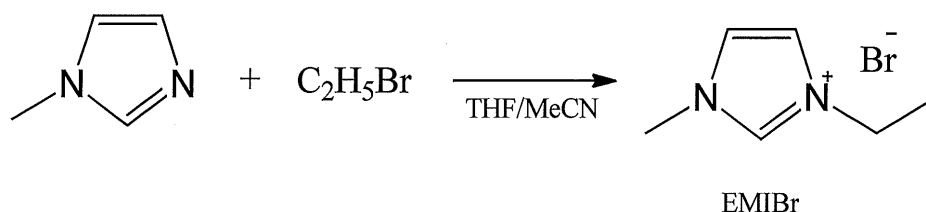
【発明が解決しようとする課題】

【0009】

例えば従来法では、イオン性化合物であるテトラフルオロホウ酸 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム (以後、「EMIBF₄」ともいう) は以下のように合成されていた。

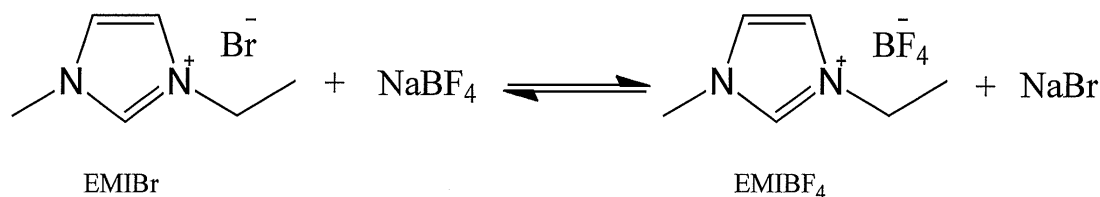
【0010】

【化 1】



【0011】

【化 2】



【0012】

従来法では、まず第 1 段階においてイオン性化合物前駆体である臭化 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム (以後、「EMIBr」ともいう) を合成し ([化 1])、次に第 2 段階において EMIBr と NaBF₄ とを原料とし、アニオン交換反応を実施することで、目的とするイオン性化合物 (EMIBF₄) を合成していた ([化 2])。

【0013】

前記 EMIBF₄ の合成方法も含めて、イオン性化合物を合成するための従来法は既に確立した技術であったが、本発明者が鋭意検討した結果、以下の課題を有することが新たに判明した。

【0014】

例えば、前記 EMIBF₄ の合成方法では、第 2 段階で実施されるアニオン交換反応が可逆平衡であるため、Br⁻ を完全に BF₄⁻ に交換することが非常に困難であることが判明した。さらに、従来法では EMIBF₄ と共に NaBr のような無機塩が不純物とし

10

20

30

40

50

て副生するが、 EMIBF_4 を含むイオン性化合物の多くは水溶性であるため、水洗浄により無機塩のみを除去することが困難であることが判明した。さらに、前記のとおりイオン性化合物が不揮発性であるため、蒸留による精製が困難であることが判明した。

【0015】

前記非特許文献1では、従来法によりテトラフルオロホウ酸1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム(以後、「 BMIBF_4 」ともいう)の合成例を報告している。しかしながら、合成された BMIBF_4 は、不純物として、無機塩に由来する塩化物イオンを多く含有し(636ppm(=0.405mol%))、純度の点でさらなる改良の余地があることが判明した。

【0016】

また、前記非特許文献2では、従来法により EMIBF_4 の合成例を報告している。かかる合成例では、副生成物であるハロゲン化物ナトリウムがアセトンに不溶である点に着目し、アセトンを反応溶媒として使用することで、アニオン交換反応の進行を促している。しかしながら、アニオン交換反応の進行は極めて遅く、合成完了までに7日も要している。このため、生産効率の点でもさらなる改良の余地があることが判明した。

【0017】

また、前記非特許文献3では、上記と同じく従来法により EMIBF_4 の合成例を報告している。かかる合成例では、テトラフルオロホウ酸銀(I)を用いることにより、副生成物として難溶性のハロゲン化銀(I)を生成させることによりアニオン交換反応の進行を促している。しかしながら、出発物質であるテトラフルオロホウ酸銀(I)は高価であるにも関わらず、大きな式量を持つために大量に使用する必要がある。このため、生産コストの点でもさらなる改良の余地があることが判明した。

【0018】

さらに、前記特許文献1では、イオン性液体をアルコラートや炭酸水素塩などと反応させることで強塩基性のイオン性液体を得、これを酸により中和することを特徴とするイオン性液体の製造方法を報告している。しかしながら、かかる製造方法では、製造するイオン性液体の純度の点、さらには生産コストの点でさらなる改良の余地があることが判明した。

【0019】

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高純度のイオン性化合物を生産性良く、効率的に提供し得る製造方法を提供することにある。

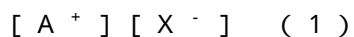
【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明者らは上記課題を解決するために、アニオン交換反応における、イオン性化合物を構成し得るアニオン種の供給源に着目し鋭意検討を行った。その結果、イオン性化合物を構成し得るアニオン種の供給源として共役酸を使用し、副生成物としては除去が困難な無機塩の発生を無くすとともに、無機塩に代わって副生成物として生成するハロゲン化水素ガスを除去しつつアニオン交換反応を実施することにより、目的とするイオン性化合物を高純度で生産性良く製造できることを見出した。本発明は、上記の検討の結果なされたものであり、下記の如き構成により上述の目的を達成するものである。

【0021】

即ち本発明は、下記一般式(1)；



(式(1)中、 $[A^+]$ はアンモニウムカチオンまたはホスホニウムカチオンからなる群より選択される少なくとも1種のカチオン種であり、 $[X^-]$ はハロゲン化物イオンからなるアニオン種である)で表されるイオン性化合物前駆体と共役酸とのアニオン交換反応を含むことを特徴とするイオン性化合物の製造方法、に関する。

【0022】

従来法では、イオン性化合物前駆体のアニオン交換反応を実施するため、 NaBF_4 などの金属含有試薬を使用し([化2]参照)、副生成物である無機塩を除去する

10

20

30

40

50

ことで、平衡反応であるアニオン交換反応を進行させていた。ただし、イオン性化合物からの無機塩の除去は困難であり、イオン性化合物の収率を高めることや、その純度を高めることには限界があったことは前記のとおりである。

【0023】

一方、本発明に係る製造方法では、アニオン交換反応において共役酸を使用する。その結果、アニオン交換反応において、イオン性化合物と共に複製するのは無機塩ではなくハロゲン化水素ガスとなる。ハロゲン化水素ガスは反応系中から揮散し易く、さらには反応系中にアルコールが存在する場合はこれと反応し、高揮発性のハロゲン化アルキルを与えるため、反応系中からのハロゲン化水素ガスの除去がより効率的なものとなる。これにより、平衡反応であるアニオン交換反応が、イオン性化合物が生成する方向に進行し易い。また、ハロゲン化水素ガスおよびハロゲン化アルキルは共に高揮発性であるため、イオン性化合物と分離除去し易い。その結果、本発明に係る製造方法では、簡便に高収率で、かつ高純度でイオン性化合物を製造することができる。

10

【0024】

上記製造方法において、前記アニオン交換反応が、副生成物として生成するハロゲン化水素ガスを除去しつつ実施されることが好ましい。前記のとおり、アニオン交換反応は平衡反応であるため、目的とするイオン性化合物を効率良く製造するためには、反応系から副生成物を効率良く除去する工夫が必要となる。本発明においては、副生成物であるハロゲン化水素ガスが気体であるため、反応系中から効率良く除去できる。さらには反応系中にアルコールが存在する場合、ハロゲン化水素ガスはアルコールと反応し、高揮発性のハロゲン化アルキルを与えるため、反応系中からのハロゲン化水素ガスの除去がより効率的なものとなる。したがってかかる合成によれば、より簡便に高収率で、かつより高純度でイオン性化合物を製造することができる。ハロゲン化水素ガスおよびハロゲン化アルキルの除去方法としては、例えば減圧留去など当業者に公知の手法を採用し得る。

20

【0025】

上記製造方法において、前記アニオン交換反応が、水分率1100ppm以下で実施されることが好ましい。アニオン交換反応において副生するハロゲン化水素ガスは、反応系中に水分が存在すると、ハロゲン化水素-水共沸混合物を形成し、高沸点化するため、反応系中からのハロゲン化水素ガスの除去が困難になる傾向がある。しかしながら、アニオン交換反応を低水分率下で実施すると、具体的には例えば、水分率1100ppm以下を維持した状態でアニオン交換反応を実施すると、水との共沸によるハロゲン化水素ガスの高沸点化をより確実に防止し、反応系中からのハロゲン化水素ガスの除去がより容易なものとなる。また、ハロゲン化水素ガスとアルコールとの反応によるハロゲン化アルキルの生成における副生成物は水であるため、反応系中の水分率の低減によりこの反応が促進され、結果として反応系中からのハロゲン化水素ガスの除去がより容易なものとなる。その結果、より簡便に高収率で、かつより高純度でイオン性化合物を製造することができる。

30

【0026】

上記製造方法において、前記アニオン交換反応が、オルトエステルおよびアセタールからなる群より選択される少なくとも1種の存在下で実施されることが好ましい。アニオン交換反応においてオルトエステルおよび/またはアセタールは溶媒として機能すると共に、酸性条件下では反応系中に存在する水を速やかに分解し、アルコールとカルボン酸エステル、あるいはケトンまたはアルデヒドを生成する。これにより、反応系中の水分率を著しく低減できるため、水との共沸によるハロゲン化水素ガスの高沸点化を防止することができ、ハロゲン化水素ガスの除去がより容易なものとなる。また、反応系中にアルコールが存在する場合、ハロゲン化水素ガスはこれと反応し、ハロゲン化アルキルを生成するが、かかる反応で生成する副生成物は水であるため、反応系中の水分率の低減によりこの反応が促進され、結果として反応系中からのハロゲン化水素ガスの除去がより容易なものとなる。その結果、より簡便に高収率で、かつより高純度でイオン性化合物を製造することができる。本発明においては、コスト面からオルトエステルおよびアセタールの中でもオルトエステルを使用することが好ましく、オルトエステルの中でも、オルトギ酸トリアル

40

50

キル、オルト酢酸トリアルキルおよびオルトプロピオン酸トリアルキルからなる群より選択される少なくとも1種を使用することがより好ましい。

【0027】

上記製造方法において、前記アニオン交換反応が、副生成物として生成するハロゲン化アルキルを除去しつつ実施されることが好ましい。前記のとおり、オルトエステルは反応系中の水と反応するが、その分解反応においてアルコールが生成し、アルコールは反応系中に副生物として存在するハロゲン化水素ガスと反応し、ハロゲン化アルキルが副生する。したがって、副生成物として生成するハロゲン化アルキルを除去しつつアニオン交換反応を実施することによって、より簡便に高収率で、かつより高純度でイオン性化合物を製造することができる。

10

【0028】

上記製造方法において、前記カチオン種が、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオンおよびピロリジニウムカチオンからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、前記共役酸が、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドおよびトリフルオロメタンスルホン酸からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0029】

上記製造方法において、前記アニオン交換反応が、前記イオン性化合物前駆体に対し、前記共役酸をm o l比で過剰に反応させることにより実施されることが好ましい。前記のとおり、アニオン交換反応は平衡反応であるため、イオン性化合物前駆体と共役酸との混合比は厳密に同じm o l比とすることが好ましいが、実験操作上、混合比を全く同じとすることは困難である。しかしながら本発明においては、イオン性化合物前駆体に対し、敢えて共役酸をm o l比で過剰に反応させ、ハロゲン化水素ガスを発生させつつこれを除去し、最後に余剰の共役酸を除去することによっても、効率良くアニオン交換反応を実施することができる。

20

【0030】

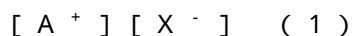
上記製造方法において、自由塩基型弱塩基性陰イオン交換樹脂を使用し、未反応の前記共役酸を除去する工程を含むことが好ましい。自由塩基型弱塩基性陰イオン交換樹脂はイオン性化合物とは反応しない一方で、固定化された3級アミン部位により、選択的に共役酸と反応する。したがって、反応系中に存在する余剰の共役酸の選択的除去が可能となるため、イオン性化合物をより簡便に高収率で、かつより高純度でイオン性化合物を製造することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0031】

本発明に係るイオン性化合物の製造方法は、イオン性化合物前駆体と共役酸とのアニオン交換反応を含むことを特徴とする。イオン性化合物前駆体は、下記一般式(1)；



(式(1)中、 $[A^+]$ はアンモニウムカチオンまたはホスホニウムカチオンからなる群より選択される少なくとも1種のカチオン種であり、 $[X^-]$ はハロゲン化物イオンからなるアニオン種である)で表される。

40

【0032】

式(1)中、 $[A^+]$ はアンモニウムカチオンまたはホスホニウムカチオンからなる群より選択される少なくとも1種のカチオン種であり、特に限定されるわけでは無いが、例えば第4級アンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、トリアゾールカチオン、キノリウムカチオン、チアゾリウムカチオン、トリアジニウムカチオンおよびホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0033】

式(1)中、 $[X^-]$ はハロゲン化物イオンからなるアニオン種であり、例えばフッ素アニオン、塩素アニオン、臭素アニオン、ヨウ素アニオンなどが挙げられる。

50

r との反応により高揮発性の臭化アルキルを生成するため、反応系中から揮散しやすく、これにより平衡反応であるアニオン交換反応は、 EMIBF_4 が生成する方向によりシフトし易い。その結果、上記例では簡便に高収率で、かつ高純度でイオン性化合物である EMIBF_4 を製造することができる。本発明においては、 HBr を含むハロゲン化水素ガス、および反応系中にアルコールが存在する場合に発生し得るハロゲン化アルキルの除去のために、エボレータなどを使用してハロゲン化水素ガスおよびハロゲン化アルキルを減圧留去することが好ましい。

【0041】

本発明に係る製造方法においては、アニオン交換反応に共役酸を使用する結果、ハロゲン化水素ガスが発生するが、反応系中に水分が存在すると、ハロゲン化水素 - 水共沸混合物を形成し、高沸点化するため、反応系中からのハロゲン化水素ガスの除去が困難となる傾向がある。したがって、水との共沸によるハロゲン化水素ガスの高沸点化を防止し、反応系中からのハロゲン化水素ガスの除去を容易なものとするために、アニオン交換反応をできる限り低い水分率で実施することが好ましい。特に、後述する実験結果が示す通り、水分率 1100 ppm 以下で実施することが好ましい。さらには、水分率 500 ppm 以下で実施することがより好ましく、水分率 100 ppm 以下で実施することがさらに好ましい。

10

【0042】

本発明に係る製造方法において、アニオン交換反応は当業者に公知の溶媒を使用して実施可能である。しかしながら、低水分率条件、具体的には例えば水分率 1100 ppm 以下でアニオン交換反応を実施するために、溶媒兼水分除去剤として、オルトエステルおよびアセタールからなる群より選択される少なくとも 1 種の存在下でアニオン交換反応を実施することが好ましく、オルトエステル存在下でアニオン交換反応を実施することがより好ましい。オルトエステルは特に限定無く使用可能であり、例えばオルトギ酸トリアルキル、オルト酢酸トリアルキルおよびオルトプロピオン酸トリアルキルなどのオルトアルキルエステルなどが挙げられる。

20

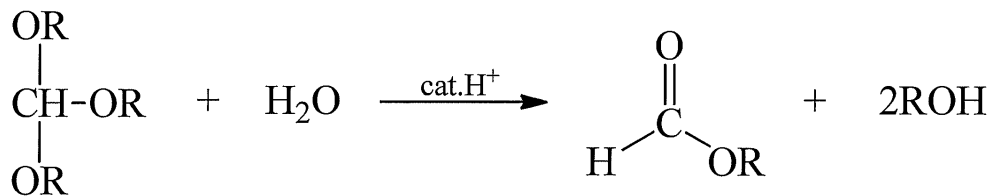
【0043】

オルトエステルは、酸性条件下で反応系中に水分が存在すると、水分を速やかに分解する。例えば一例としてオルトギ酸エステルを挙げて説明すると、オルトギ酸エステルは水分を速やかに分解して、ギ酸エステルとアルコールとを生成する（[化5]）。ギ酸エステルおよびアルコールは共に揮発成分であり、留去可能であるため、イオン性化合物との分離が容易である。

30

【0044】

【化5】



40

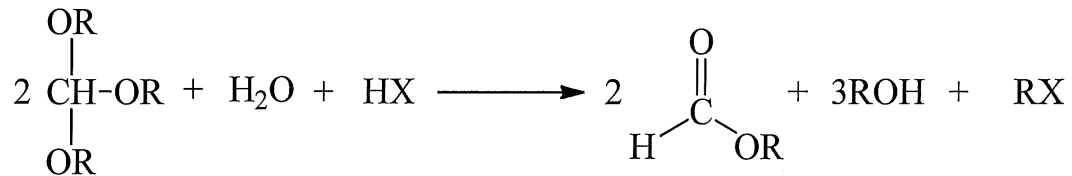
(上記において、R は炭素数 1 ~ 10 の直鎖、あるいは分岐鎖を有しても良いアルキル基である)

【0045】

さらに、反応系中にハロゲン化水素が存在すると、水の分解により副生するアルコールがハロゲン化水素と反応して、ハロゲン化アルキルが生成する場合がある。下記に一例として、ハロゲン化水素ガス存在下におけるオルトギ酸エステルの水の分解反応を示す（[化6]）。

【0046】

【化6】



(上記において、Rは炭素数1～10の直鎖、あるいは分岐鎖を有しても良いアルキル基である)

【0047】

上記分解反応では、アニオン交換反応およびオルトギ酸エステルによる水の分解反応により、副生成物としてハロゲン化水素ガスに加えてハロゲン化アルキルが生成する。ただし、ハロゲン化アルキルも揮散するため、反応系中から容易に除去可能である。

【0048】

オルトエステルおよびアセタールからなる群より選択される少なくとも1種の存在下でアニオン交換反応を実施する際、その温度条件などは特に限定が無い。しかしながら、イオン性化合物前駆体と例えばオルトエステルとを混合した状態で、反応系を例えば氷浴上で冷却し、これに共役酸を滴下しつつアニオン交換反応を実施すると、イオン性化合物の着色などを防止できることから好ましい。

【0049】

本発明に係る製造方法において実施されるアニオン交換反応は平衡反応であるため、イオン性化合物前駆体と共役酸との混合比を厳密に同じmol比とすることが好ましいが、実験操作上、混合比を全く同じとすることは困難である。しかしながら本発明においては、イオン性化合物前駆体に対し、敢えて共役酸をmol比で過剰に反応させ、ハロゲン化水素ガスを発生させつつこれを除去し、最後に余剰の共役酸を除去することによっても、効率良くアニオン交換反応を実施することができる。イオン性化合物を効率良く製造するためには、イオン性化合物前駆体に対し、共役酸をmol比で1.003以上とすることが好ましく、1.005以上とすることがより好ましい。一方、共役酸を徒に過剰量使用しても、原料コストが上がるだけでなく、除去負担も高まる。したがって、共役酸のmol比の上限としては、例えば1.05以下程度が好ましい。

【0050】

前記のとおり、本発明においてはイオン性化合物前駆体に対し、敢えて共役酸をmol比で過剰に反応させることが可能であるが、最終的にはイオン性化合物から共役酸を除去する必要がある。かかる除去手段として、本発明に係る製造方法においては自由塩基型弱塩基性陰イオン交換樹脂を使用し、未反応の共役酸を除去する工程を含むことが好ましい。自由塩基型弱塩基性陰イオン交換樹脂はイオン性化合物とは反応しない一方で、固定化された3級アミン部位により、選択的に共役酸と反応する。したがって、反応系中に存在する余剰の共役酸の選択的除去が可能となるため、イオン性化合物をより簡便に高収率で、かつより高純度でイオン性化合物を製造することができる。なお、自由塩基型弱塩基性陰イオン交換樹脂については、例えばJ. Chem. Eng. Data, 2012, 57, 3497-2502.に記載のものを好適に使用可能である。

【0051】

本発明に係る製造方法により、製造可能なイオン性化合物は、例えば下記一般式(2)により表すことができる。



(式(2)中、[A⁺]はアンモニウムカチオンおよびホスホニウムカチオンからなる群より選択される少なくとも1種のカチオン種であり、[Y⁻]としては例えば、BF₄⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃CF₂SO₃⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、CF₃COO⁻、さらには、下記一般式(3)～(6)に記載のアニオン種が挙げられる。

【0052】

10

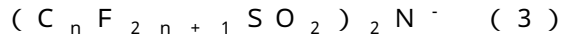
20

30

40

50

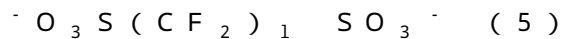
一般式(3)：



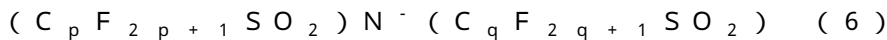
(一般式(3)中、nは0～10の整数)、一般式(4)：



(一般式(4)中、mは0～10の整数)、一般式(5)：



(一般式(5)中、1は1～10の整数)、一般式(6)：



(一般式(6)中、p、qは0～10の整数)。

【0053】

上記一般式(3)で表されるアニオン種としては、具体的には、ビス(ヘプタフルオロプロパンスルホニル)イミドアニオン、ビス(ノナフルオロプロパンスルホニル)イミドアニオン、ビス(ウンデカフルオロペンタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(トリデカフルオロヘキサンスルホニル)イミドアニオン、ビス(ペンタデカフルオロヘプタンスルホニル)イミドアニオンなどが挙げられる。これらの中でも、ビス(ヘプタフルオロプロパンスルホニル)イミドアニオンまたはビス(ノナフルオロプロパンスルホニル)イミドアニオンが特に好ましい。

【0054】

上記一般式(4)で表されるアニオン種としては、具体的には、シクロ-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ビス(スルホニル)イミドアニオンが挙げられ、好適に使用可能である。

【0055】

上記一般式(5)で表されるアニオン種としては、具体的には、ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホン酸アニオンが挙げられ、好適に使用可能である。

【0056】

上記一般式(6)で表されるアニオン種としては、具体的には、トリフルオロメタンスルホニルノナフルオロプロパンスルホニルイミドアニオン、ヘプタフルオロプロパンスルホニルトリフルオロメタンスルホニルイミドアニオン、ペンタフルオロエタンスルホニルノナフルオロプロパンスルホニルイミドアニオンなどが挙げられ、好適に使用可能である。

【0057】

本発明に係るイオン性化合物の製造方法では、高純度のイオン性化合物を生産性良く、効率的に提供し得る。したがって、例えば高純度のイオン性化合物を必要とする電池分野、有機合成分野、宇宙材料分野および原子力分野などにおいて有用である。さらに、本発明に係るイオン性化合物の製造方法では、従来法に比して低コストで高純度のイオン性化合物を提供し得る。したがって、イオン性化合物を大量に使用する技術用途、例えば偏光フィルムを液晶セルに貼着する際に使用する粘着剤、あるいはプラスチックなどに添加する帯電防止用途でも非常に有用である。特に本発明に係るイオン性化合物の製造方法により製造されたイオン性化合物を前記粘着剤の帯電防止のために添加する場合、かかるイオン性化合物は不純物が少なく、高純度であるため、不純物による粘着特性の低下を防ぐことができる。

【実施例】

【0058】

以下に、本発明の実施例を記載するが、本発明の実施形態はこれらに限定されない。なお、本実施例を実施するに際し、利用した各種測定方法を以下に示す。

【0059】

<プロトン核磁気共鳴法>

JNM-ECX-400P FT NMR装置(日本電子株式会社製)を使用し、ジメチルスルホキシド-d₆を溶媒とし、テトラメチルシランを基準物質として、室温下において当業者に公知の手法により測定を行った。

【0060】

10

20

30

40

50

<フッ素 - 19 核磁気共鳴法 >

JNM-ECX-400P FT NMR装置（日本電子株式会社製）を使用し、ジメチルスルホキシド-d₆を溶媒とし、重水に溶解したテトラフルオロホウ酸ナトリウムを基準物質として、室温下において当業者に公知の手法により測定を行った。

【0061】

<蛍光X線分析 >

ZSX Primus II 波長分散型蛍光X線分析装置（株式会社Rigaku社製）を使用し、ロジウムをX線源として、室温下において当業者に公知の手法により測定を行った。

【0062】

参考例

アニオン交換反応における、オルトエステルによる水分率低減効果を確認するため、以下の予備検討を行った。

【0063】

オルトギ酸トリエチル40ml中、EMIBr 65mmolとテトラフルオロホウ酸（HBF₄）水溶液（48重量%）66mmol（EMIBrに対してmol比で1%過剰）を氷浴上で冷却した状態で混合した。カールフィッシャー法による反応溶液中で水分量の時間変化を測定したところ、初期水分率は10⁵ppmであったのに対し、混合直後に水分率は1,100ppmまで低減されていた。

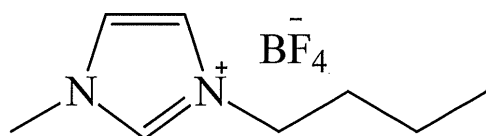
【0064】

実施例1

200mLナス型フラスコ中、臭化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム30.76gにオルトギ酸トリエチル100mLを加え、氷浴中でこの混合物を激しく磁気攪拌しながらテトラフルオロホウ酸（HBF₄）水溶液（48重量%）25.78gを滴下した。なお、反応中の水分率を前記参考例と同じ方法で測定したところ、水分は検出されなかった（略0ppm）。得られた混合物中の揮発成分をロータリーエバポレータにて留去した。残渣にオルトギ酸トリエチル100mLを加えて攪拌後、再度ロータリーエバポレータにて揮発成分を留去した。得られた液体は2層を形成しており、そのうち下層を別の100mLナス型フラスコへ移した。これを減圧下で加熱することにより、残存する揮発成分を更に留去した。得られた粗生成物を水30mLと混ぜてよく攪拌した後、自由塩基型弱塩基性陰イオン交換樹脂の一種であるDowex Marathon WBA 2.26gを加えた。溶液のpHが中性近傍であることをpH試験紙にて確認後、活性炭を加えて脱色処理を行った。自由塩基型弱塩基性陰イオン交換樹脂および活性炭をろ過により取り除き、得られた液体中の水分を減圧下で加熱することにより取り除いた。その結果、目的のイオン性化合物であるテトラフルオロホウ酸1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム（[化7]）がほぼ無色透明のオイル状物質として得られ、収量は28.69g（収率：90%）であった。プロトンおよびフッ素-19核磁気共鳴法により、分子骨格を確認した。また残留する臭化物イオン濃度を蛍光X線分析により測定したところ、62±36ppmであった。

【0065】

【化7】



【0066】

実施例2

臭化1-エチル-3-メチルイミダゾリウムおよびテトラフルオロホウ酸溶液（48重

10

20

30

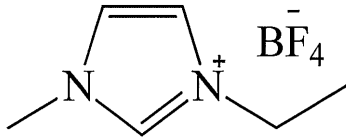
40

50

量%)を出発物質として実施例1と同様の手順に従うことによりテトラフルオロホウ酸1-エチル-3-メチルイミダゾリウム([化8])がほぼ無色透明のオイル状物質として得られ、収量は11.77g(収率:91%)であった。プロトンおよびフッ素-19核磁気共鳴法により、分子骨格を確認した。また残留する臭化物イオン濃度を蛍光X線分析により測定したところ、 268 ± 55 ppmであった。

【0067】

【化8】



10

【0068】

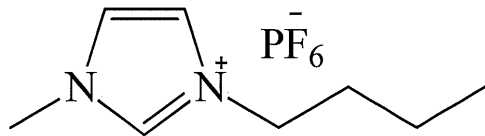
実施例3

臭化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムおよびヘキサフルオロリン酸溶液(65重量%)を出発物質として実施例1と同様の手順に従うことによりヘキサフルオロリン酸1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム([化9])がわずかに褐色のオイル状物質として得られ、収量は5.71g(収率:83%)であった。プロトンおよびフッ素-19核磁気共鳴法により、分子骨格を確認した。また残留する臭化物イオン濃度を蛍光X線分析により測定したところ、 172 ± 41 ppmであった。

20

【0069】

【化9】



【0070】

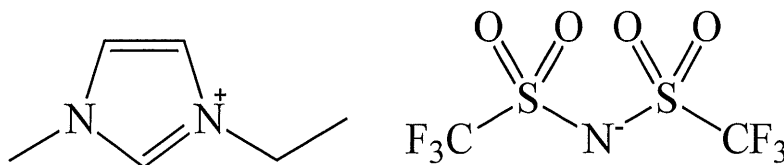
実施例4

臭化1-エチル-3-メチルイミダゾリウムおよびビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを出発物質として実施例1と同様の手順に従うことにより1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド([化10])が褐色のオイル状物質として得られ、収量は14.4g(収率:63%)であった。プロトンおよびフッ素-19核磁気共鳴法により、分子骨格を確認した。また残留する臭化物イオン濃度を蛍光X線分析により測定したところ、 88 ± 40 ppmであった。

30

【0071】

【化10】



40

【0072】

実施例5

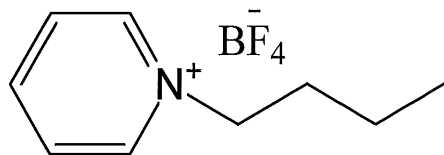
臭化N-ブチルピリジニウムおよびテトラフルオロホウ酸溶液(48重量%)を出発物質として実施例1と同様の手順に従うことによりテトラフルオロホウ酸N-ブチルピリジ

50

ニウム ([化 1 1]) がわずかに褐色のオイル状物質として得られ、収量は 25.05 g (収率: 80%) であった。プロトンおよびフッ素 - 19 核磁気共鳴法により、分子骨格を確認した。また残留する臭化物イオン濃度を蛍光 X 線分析により測定したところ、 217 ± 35 ppm であった。

【0073】

【化 1 1】



10

【0074】

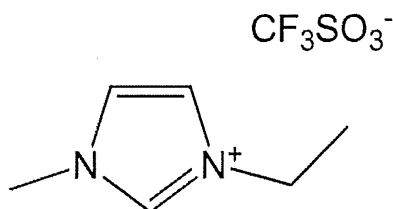
実施例 6

臭化 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムおよびトリフルオロメタンスルホン酸を出発物質として実施例 1 と同様の手順に従うことによりトリフルオロメタンスルホン酸 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム ([化 1 2]) が無色のオイル状物質として得られ、収量は 10.83 g (収率: 61%) であった。プロトンおよびフッ素 - 19 核磁気共鳴法により、分子骨格を確認した。また残留する臭化物イオン濃度を蛍光 X 線分析により測定したところ、 146 ± 56 ppm であった。

20

【0075】

【化 1 2】



30

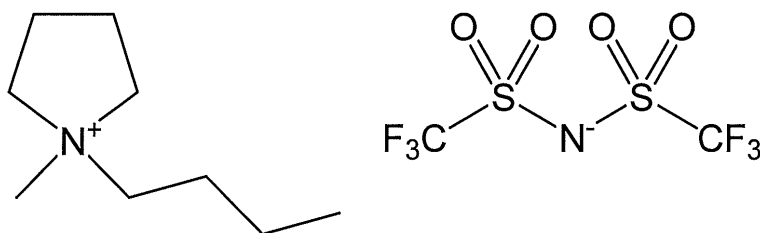
【0076】

実施例 7

臭化 1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウムおよびビス(トリフルオロメタンスルホンル)イミドを出発物質として実施例 1 と同様の手順に従うことにより 1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホンル)イミド ([化 1 3]) が無色のオイル状物質として得られ、収量は 12.83 g (収率: 70%) であった。プロトンおよびフッ素 - 19 核磁気共鳴法により、分子骨格を確認した。また残留する臭化物イオン濃度を蛍光 X 線分析により測定したところ、 93 ± 38 ppm であった。

【0077】

【化 1 3】



50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-161733(JP,A)

WASSERSCHEID, P. et al., Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis
, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000年, 39, pp.3772-3789

WELTON, T., Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chem
. Rev.*, 1999年, 99(8), pp.2071-2083

CREARY, X. et al., *Organic Syntheses*, 2005年, 82, pp.166-169

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C

C07D

C07F

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

CPlus/REGISTRY(STN)