

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95119027

※申請日期：95年05月29日

※IPC分類：C07F9/54,

一、發明名稱：

(中) 低黏度離子性液體

(英) Ionic liquids of low viscosity

C07D333/00, 21/02, 249/02

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 麥克專利有限公司

(英) MERCK PATENT GMBH

代表人：(中) 1. 瑞赫德 史卡特勒 2. 安娜特 華格納

(英) 1. SCHUTTLE, REINHARD 2. WAGNER, ANNETTE

地址：(中) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號

(英) Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓名：(中) 尼可來 依納席維

(英) IGNATYEV, NIKOLAI

國籍：(中) 烏克蘭

(英) UKRAINE

2. 姓名：(中) 俄斯 威爾思 波曼

(英) WELZ-BIERMANN, URS

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓名：(中) 麥可 漢克米爾

(英) HECKMEIER, MICHAEL

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓名：(中) 傑爾門 彼司吉

(英) BISSKY, GERMAN

國籍：(中) 烏克蘭

(英) UKRAINE

5. 姓名：(中) 赫爾吉 偉納
(英) WILLNER, HELGE
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2005/06/02 ; 102005025315.6 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：低黏度離子性液體

本發明是有關低黏度與高電化學安定性的離子性液體，尤其是用於電化學領域、及作為進行化學反應時的溶劑。

六、英文發明摘要

發明之名稱：**Ionic liquids of low viscosity**

The present invention relates to ionic liquids of low viscosity and high electrochemical stability, in particular for use in the area of electrochemistry and as solvents for carrying out chemical reactions.

- 七、 (一)、本案指定之代表圖為：無
(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關低黏度與高電化學安定性的離子性液體。

【先前技術】

離子性液體或液態鹽是由有機陽離子與通常為無機之陰離子所組成的離子性物質，其不含中性分子，而且熔點通常低於 373°K。

目前在離子性液體領域裡已有密集的研究進行中，原因在於離子性液體具有多樣的潛在用途。有關離子性液體的文章如 R. Sheldon 之「Catalytic reactions in ionic liquids」（離子性液體裡的催化反應）Chem. Commun., 2001, 2399-2407；M.J. Earle 與 K.R. Seddon 之「Ionic liquids. Green solvent for the future」（離子性液體，未來的綠色溶劑）Pure Appl. Chem., 72(2000), 1391-1398；P. Wasserscheid 與 W. Keim 之「Ionic Flüssigkeiten - neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse」（離子性液體－過渡金屬催化用的新穎溶液）Angew. Chem., 112(2000), 3926-3945；T. Welton 之「Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis」（室溫離子性液體，合成與催化用的溶劑）Chem. Rev., 92(1999), 2071-2083；或 R. Hagiwara 與 Ya. Ito 之「Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium

(2)

cations and fluoroanions」(烷基咪唑鎓陽離子與氟陰離子的室溫離子性液體) J. Fluorine Chem., 105(2000), 221-227。

陰離子的本質對於離子性液體的性質如熔點、熱安定性、電化學安定性、以及黏度等會有很大的影響。相對之下，極性及親水性或親脂性則可透過陽離子／陰離子對的適當選擇而加以改變。

在電化學領域的應用上、以及進行化學反應所用適當溶劑的選擇上，黏度扮演了很重要的角色。如果離子性液體過於黏稠，則在電化學應用上離子的擴散太慢，以致於電化學程序進行過慢。若為化學反應，則反應物在黏稠液體中與質量相關的低流動率(mobility)會使反應速率變慢。為了解決此問題，有許多例如含有 $[N(CN)_2]$ 、 $[N(CF_3)_2]$ 、或硫氰酸根陰離子的低黏度離子性液體被提出來，此等系統的離子性液體儘管有解決該問題的優點，但因其水解安定性、熱安定性、與對於氧化反應及／或還原反應的安定性不足，以致於實用性低。

【發明內容】

因此，本發明的目的在於開發出適用於電化學用途、可作為進行化學反應之溶劑的離子性液體。

本發明是有關離子性液體，其包含陽離子與陰離子，且其黏度為 10 至 100 mm^2/s ，而對於還原反應與氧化反應的電化學安定性(電位窗 (the electrochemical window))

(3)

大於 4.5V。電化學安定性的 4.5V 值是根據整個電位窗，即跨越還原反應到氧化反應的整個範圍。符合此複雜要求的離子性液體特別適合用在電化學用途與有機合成，因此得以取得作為化學程序之新穎的反應介質。

在本發明中，該黏度為運動黏度（kinematic viscosity），是動態黏度（dynamic viscosity）與液體密度的比率。本發明之離子性液體中，此黏度為 10 至 100 mm^2/s ，以 20 至 60 mm^2/s 為較佳。該運動黏度的極限範圍相當於動態黏度值為 10 至 170 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (cp)。本發明中，運動黏度是利用 Anton Paar SVM 3000 旋轉黏度計並依據 ASTM International 的 ASTM D7042 標準「以 Stabinger 黏度計測試液體之動態黏度與密度的標準方法（及運動黏度之計算）（Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)）」所測得的。

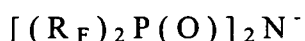
電化學安定性是以循環伏安法（cyclic voltammetry）來測定。基於本發明的目的，此測量是利用 Autolab PGSTAT 30 儀器（Eco Chemie）進行。本發明中所指電位窗的值是以玻璃狀－碳電極作為工作電極、鉑電極以及 Ag/AgNO_3 (CH_3CN) 參考電極，在一於 CH_3CN 中所形成的 0.5 莫耳濃度溶液中測得的。電位值是根據二茂鐵（ferrocene）的 E^0 。

此外，離子性液體的純度也扮演重要角色，尤其是在上述應用中，純度（亦即無雜質）是可利用性的重要準則

(4)

。本發明離子性液體的氟離子含量宜低於 100 ppm。符合黏度、電化學安定性、及純度等要求的離子性液體特別適合用在上述應用中。的確，只有這些參數的組合才能在電化學應用或作為化學反應用溶劑等用途方面達到想要的改良。

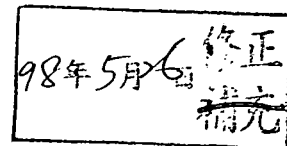
詳言之，如果陰離子符合下式所示，則離子性液體能夠滿足上述準則



其中 R_F 為 $(C_nF_{2n-x+1}H_x)$ ， $n = 1-6$ ，而 $x = 0-4$ ，其中當 $n = 1$ 時， x 須為 0 至 2。 R_F 較佳為 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、或 C_4F_9 。該陰離子特佳為 $[(C_2F_5)_2P(O)]_2N^-$ 。

US 6,682,855 提到含有化學上類似陰離子的化合物，是在製備離子傳導性材料用的非質子性溶劑中作為額外成分。US 6,682,855 的化合物不同於本發明化合物之處在於，當有全氟化烷基時，則有至少一個氟原子必須鍵結在磷上。由於這些化合物與對應溶劑的組合，該等化合物的黏度並不佔重要地位，這是因為該離子傳導性材料的黏度是由溶劑所決定。相對之下，本發明中離子性液體的黏度則扮演重要角色，在作為有機合成用的新反應介質時尤然。

本發明離子性液體中陽離子的選擇並沒有限制，不過，較佳者為有機陽離子，特佳者為銨離子、磷離子 (phosphonium)、銻離子 (uronium)、硫銻離子 (



(5)

thiouronium) 、 胍離子 (guanidinium) 、 或雜環陽離子

銨陽離子可為例如式(1)所示者：



其中各個 R 彼此獨立為

H, 但式(1)中至少兩個取代基 R 為 H,

OR', NR'₂, 但式(1)中至多一個取代基 R 為 OR' 或 NR'₂,

具有 1-20 個 C 原子的直鏈或分支烷基,

具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵的直鏈或分支烯基,

具有 2-20 個 C 原子及一或多個參鍵的直鏈或分支炔基,

具有 3-7 個 C 原子之飽和的、或部分或完全不飽和的環烷基, 此環烷基可被具有 1-6 個 C 原子的烷基所取代,

其中一或多個 R 可被鹵素, 尤其是 -F 及 / 或 -Cl, 所部分取代或完全取代, 或是被 -OH、-OR'、-CN、-C(O)OH、-C(O)NR'₂、-SO₂NR'₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、或 -NO₂ 所部分取代, 且 R 中不在 α-位置的一或二個不相鄰的碳原子可被選自 -O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺R'₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(NR'₂)NR'-、-PR'₂=N-、及 -

(6)

98年5月26日修正替換頁

P(O)R'-的原子及 / 或原子團所替代；其中 R' 可為 H，非氟化、部分氟化、或全氟化之 C₁ 至 C₆ 烷基，C₃ 至 C₇ 環烷基，或未經取代或經取代的苯基；而 X 可為鹵素。

磷陽離子可為例如式 (2) 所示者：



其中各個 R² 彼此獨立為

H、OR'、NR'₂，

具有 1-20 個 C 原子的直鏈或分支烷基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵的直鏈或分支烯基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個參鍵的直鏈或分支炔基，

具有 3-7 個 C 原子之飽和的、或部分或完全不飽和的環烷基，此環烷基可被具有 1-6 個 C 原子的烷基所取代，

其中一或多個 R² 可被鹵素，尤其是 -F 及 / 或 -Cl，所部分取代或完全取代，或是被 -OH、-OR'、-CN、-C(O)OH、-C(O)NR'₂、-SO₂NR'₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、或 -NO₂ 所部分取代，且 R² 中不在 α-位置的一或二個不相鄰的碳原子可被選自 -O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺R'₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(NR'₂)NR'-、-PR'₂=N-、及 P(O)R'-的原子及 / 或原子團所替代；其中 R' = H，非氟

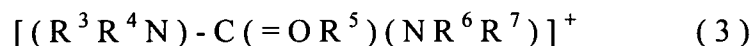
(7)

98年5月26日修正替換頁

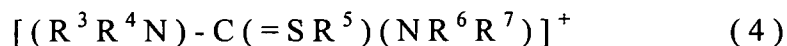
化、部分氟化、或全氟化之 C₁ 至 C₆ 烷基，C₃ 至 C₇ 環烷基，或未經取代或經取代的苯基；而 X = 鹵素。

不過，式 (1) 與式 (2) 陽離子中全部四個或有三個取代基 R 與 R² 完全被鹵素取代者則被排除在外。例如參 (三氟甲基) 甲基銨陽離子、肆 (三氟甲基) 銨陽離子、或肆 (九氟丁基) 銨陽離子。

鎵陽離子可為例如式 (3) 所示者：



而硫鎵陽離子可為式 (4) 所示者：



其中 R³ 至 R⁷ 各彼此獨立為

H，但 H 被排除在 R⁵ 的定義之外，

具有 1-20 個 C 原子的直鏈或分支烷基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵的直鏈或分支烯基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個參鍵的直鏈或分支炔基，

具有 3-7 個 C 原子之飽和的、或部分或完全不飽和的環烷基，此環烷基可被具有 1-6 個 C 原子的烷基所取代，

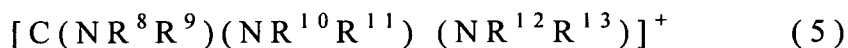
取代基 R³ 至 R⁷ 中的一或多個可被鹵素，尤其是 -F 及

(8)

98年5月26日修正替換頁

／或 -Cl，所部分取代或完全取代，或是被 -OH、-OR'、-CN、-C(O)OH、-C(O)NR'₂、-SO₂NR'₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、或 -NO₂ 所部分取代，且 R³ 至 R⁷ 中不在 α-位置的一或二個不相鄰的碳原子可被選自 -O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺R'₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'、-OP(O)R'O-、-P(O)(NR'₂)NR'-、-PR'₂=N-、及 -P(O)R'- 的原子及／或原子團所替代；其中 R' = H，非氟化、部分氟化、或全氟化之 C₁ 至 C₆ 烷基，C₃ 至 C₇ 環烷基，或未經取代或經取代的苯基；而 X = 鹵素。

鈷陽離子可為式 (5) 所示者：



其中 R⁸ 至 R¹³ 各彼此獨立為

氫、-CN、-NR'₂、-OR'，

具有 1-20 個 C 原子的直鏈或分支烷基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵的直鏈或分支烯基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個參鍵的直鏈或分支炔基，

具有 3-7 個 C 原子之飽和的、或部分或完全不飽和的環烷基，此環烷基可被具有 1-6 個 C 原子的烷基所取代，

取代基 R⁸ 至 R¹³ 中的一或多個可被鹵素，尤其是 -F

(9)

98年5月26日修正替換頁

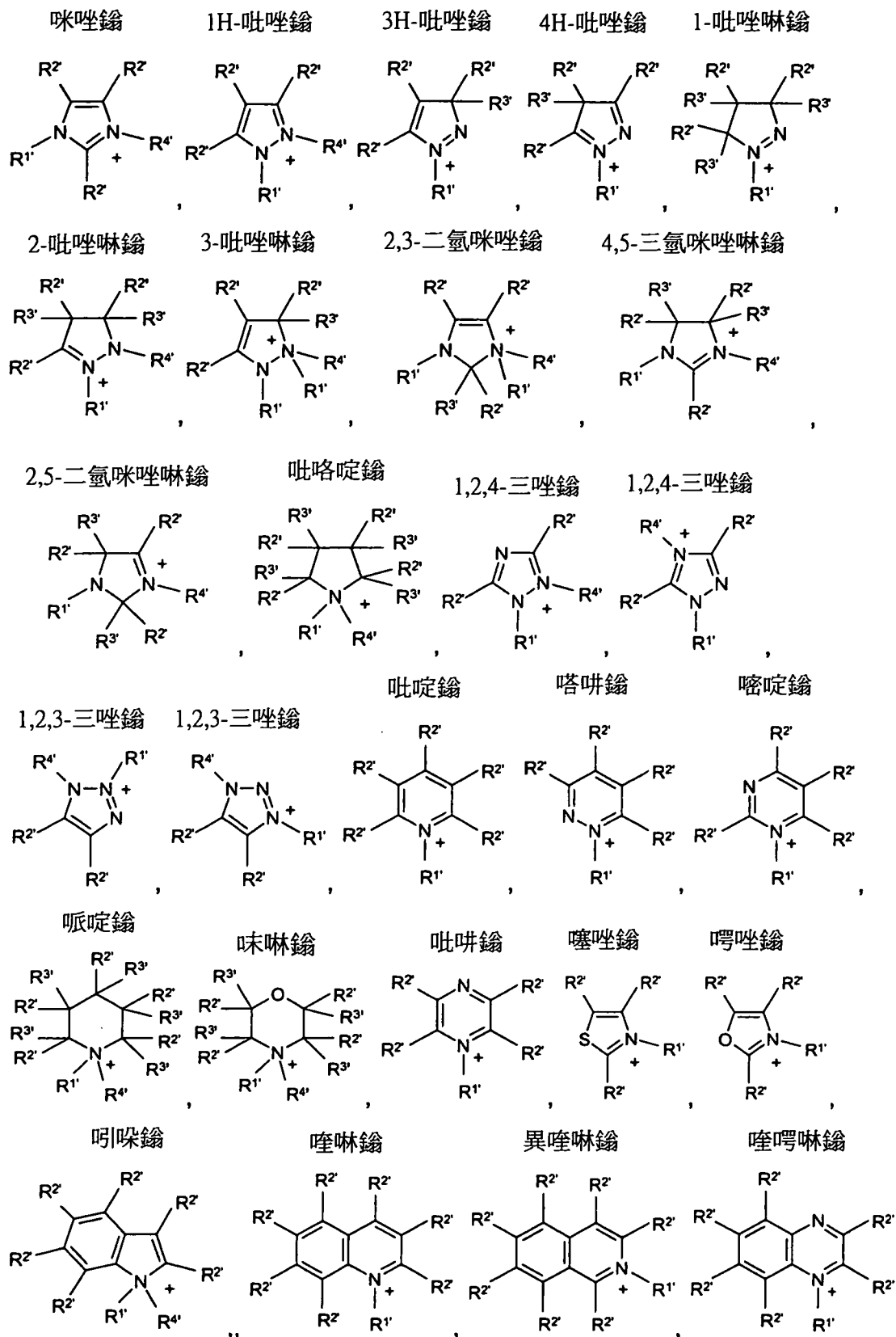
及 / 或 -Cl，所部分取代或完全取代，或是被 -OH、-OR'、-CN、-C(O)OH、-C(O)NR'₂、-SO₂NR'₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、或 -NO₂ 所部分取代，且 R⁸ 至 R¹³ 中不在 α-位置的一或二個不相鄰的碳原子可被選自 -O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺R'₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(NR'₂)NR'-、-PR'₂=N-、及 -P(O)R'- 的原子及 / 或原子團所替代；其中 R' = H，非氟化、部分氟化、或全氟化之 C₁ 至 C₆ 烷基，C₃ 至 C₇ 環烷基，或未經取代或經取代的苯基；而 X = 鹵素。

此外，也可以使用式 (6) 陽離子



其中 HetN⁺ 為選自以下所示之雜環陽離子

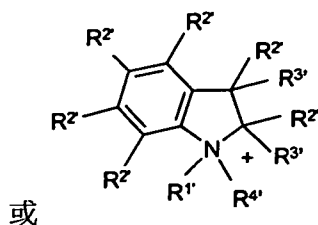
(10)



(11)

98年5月26日修正替換頁

吡啶鎓



其中取代基 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 各彼此獨立為

氫、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OR}'$ 、 $-\text{NR}'_2$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}'_2$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}')_2$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{NR}'_2)_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}'$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ ，

具有 1-20 個 C 原子的直鏈或分支烷基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵的直鏈或分支烯基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個參鍵的直鏈或分支炔基，

具有 3-7 個 C 原子之飽和的、或部分或完全不飽和的環烷基，此環烷基可被具有 1-6 個 C 原子的烷基所取代，

飽和的、或部分或完全不飽和的雜芳基、雜芳基- C_1 - C_6 烷基、或芳基- C_1 - C_6 烷基，

其中取代基 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、及 / 或 $R^{4'}$ 也可一起形成環系統，

取代基 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 中的一或多個可被鹵素，尤其是 $-\text{F}$ 及 / 或 $-\text{Cl}$ ，或是被 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}'$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}'_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}'_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{X}$ 、 $-\text{SO}_2\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_2\text{X}$ 、或 $-\text{NO}_2$ 所部分取代或完全取代，但 $R^{1'}$ 與 $R^{4'}$ 不可同時被鹵素完全取代，且取代基 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 中不與雜原子鍵結的一或二個不

(12)

相鄰的碳原子可被選自 -O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺R'₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(NR'₂)NR'-、-PR'₂=N-、及 -P(O)R'- 的原子及 / 或原子團所替代；其中 R' = H，非氟化、部分氟化、或全氟化之 C₁ 至 C₆ 烷基，C₃ 至 C₇ 環烷基，或未經取代或經取代的苯基；而 X = 鹵素。

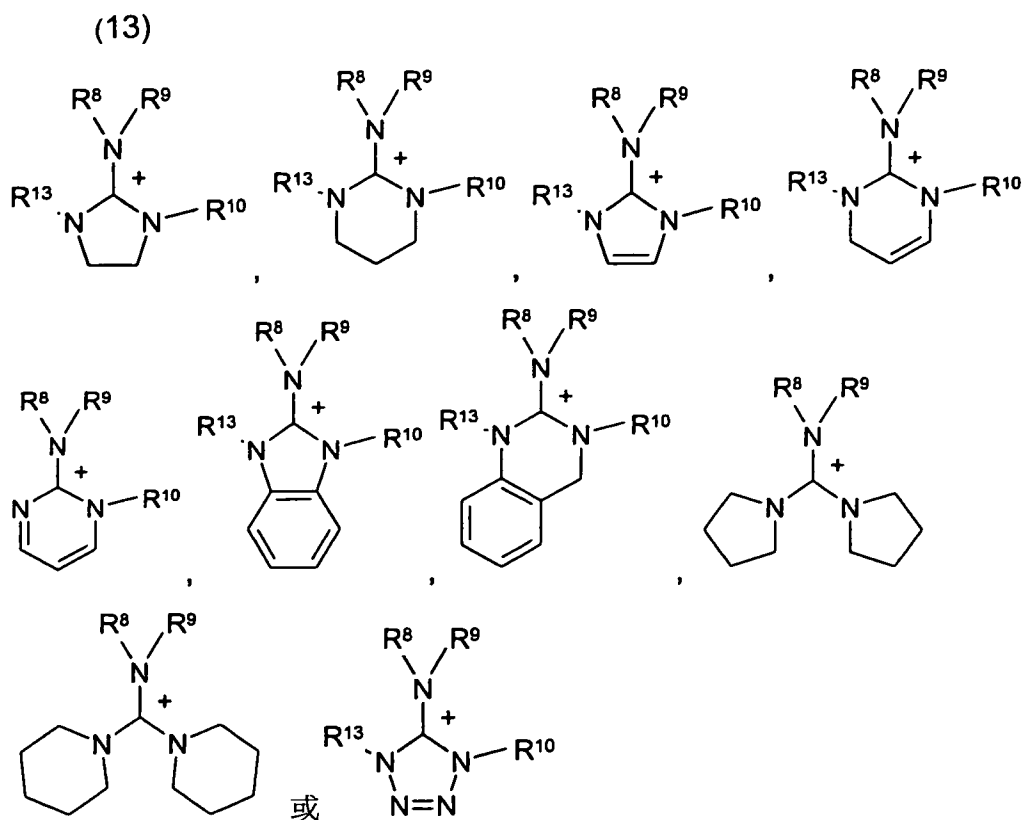
基於本發明的目的，完全不飽和的取代基也意指芳族取代基。

根據本發明，式(1)至(5)陽離子中的適當取代基 R 及 R² 至 R¹³ 除了可為氫之外，較佳者為 C₁ 至 C₂₀ (特別是 C₁ 至 C₁₄) 烷基，以及可被 C₁ 至 C₆ 烷基所取代的飽和或不飽和 (即亦可為芳族) 之 C₃ 至 C₇ 環烷基，尤其是苯基。

式(1)或式(2)陽離子中的取代基 R 與 R² 可相同或相異，取代基 R 與 R² 以相異為較佳。

取代基 R 與 R² 特佳者為甲基、乙基、異丙基、丙基、丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、己基、辛基、癸基、或十四烷基。

鈷陽離子 $[C(NR^8R^9)(NR^{10}R^{11})(NR^{12}R^{13})]^+$ 的至多四個取代基也可成對鍵結而形成單環、雙環、或多環的陽離子。這種鈷陽離子的例子可為 (但不限於)：

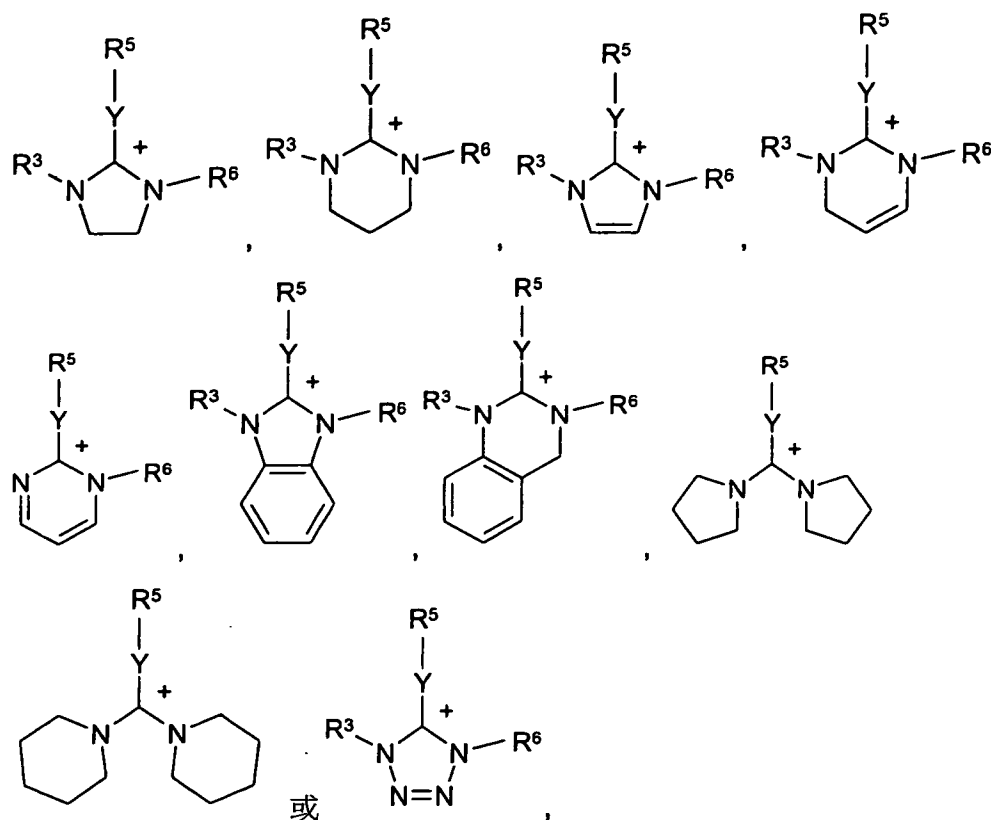


其中取代基 R^8 至 R^{10} 及 R^{13} 可具有以上所述之定義或特佳定義。如有需要，上述鈷陽離子的碳環或雜環也可被 C_1 至 C_6 烷基、 C_2 至 C_6 烯基、 NO_2 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 OH 、 C_1 - C_6 烷氧基、 SCF_3 、 SO_2CF_3 、 $COOH$ 、 $SO_2NR'_2$ 、 SO_2X 、或 SO_3H 所取代，其中 X 與 R' 具有上述定義、經取代或未經取代之苯基、或未經取代或經取代之雜環。

鎳陽離子 $[(R^3R^4N)-C(=OR^5)(NR^6R^7)]^+$ 或硫鎳陽離子 $[(R^3R^4N)-C(=SR^5)(NR^6R^7)]^+$ 的至多四個取代基也可成對鍵結而形成單環、雙環、或多環的陽離子。

這類陽離子的例子可為（但不限於）以下者，其中 $Y = O$ 或 S ：

(14)



其中取代基 R^3 、 R^5 及 R^6 可具有以上所述之定義或特佳定義。如有需要，上述陽離子的碳環或雜環也可被 C_1 至 C_6 烷基、 C_2 至 C_6 烯基、 NO_2 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 OH 、 C_1 - C_6 烷氧基、 SCF_3 、 SO_2CF_3 、 $COOH$ 、 $SO_2NR'_2$ 、 SO_2X 或 SO_3H 、或經取代或未經取代之苯基、或未經取代或經取代之雜環所取代，其中 X 與 R' 具有上述定義。

取代基 R^3 至 R^{13} 各彼此獨立地較佳為具有 1 至 10 個 C 原子的直鏈或分支烷基。式 (3) 至式 (5) 陽離子中的取代基 R^3 與 R^4 ， R^6 與 R^7 ， R^8 與 R^9 ， R^{10} 與 R^{11} ，以及 R^{12} 與 R^{13} 在此可相同或相異。 R^3 至 R^{13} 特佳為彼此獨立為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、三級丁基、二級丁基、苯基、或環己基，其中又更佳者為甲基、乙基、正丙基、異丙基、或正丁基。

(15)

根據本發明，式(6)陽離子的適當取代基 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 除了可為氫之外，較佳者為 C_1 至 C_{20} (特別是 C_1 至 C_{12}) 烷基，以及可被 C_1 至 C_6 烷基所取代的飽和或不飽和 (即亦可為芳族) 之 C_3 至 C_7 環烷基，尤其是苯基。

取代基 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 彼此獨立地特佳為甲基、乙基、異丙基、丙基、丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、己基、辛基、癸基、環己基、苯基、或苄基，其中又更佳者為甲基、乙基、正丁基、或己基。在吡咯啶鎊、哌啶鎊、或吡啶鎊陽離子中， $R^{1'}$ 與 $R^{4'}$ 此兩取代基宜相異。

取代基 $R^{2'}$ 或 $R^{3'}$ 在各情況下係彼此獨立可特別為氫、甲基、乙基、異丙基、丙基、丁基、二級丁基、三級丁基、環己基、苯基、或苄基， $R^{2'}$ 以氫、甲基、乙基、異丙基、丙基、丁基或二級丁基為特佳。 $R^{2'}$ 與 $R^{3'}$ 更佳者為氫。

C_1 - C_{12} 烷基為例如甲基，乙基，異丙基，丙基，丁基，二級丁基，或三級丁基，還有戊基，1-、2-、或 3-甲基丁基，1,1-、1,2-、或 2,2-二甲基丙基，1-乙基丙基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基，或十二烷基，可選擇性為二氟甲基、三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、或九氟丁基。

具有 2 至 20 個 C 原子的直鏈或分支烯基 (其中也可含有複數個雙鍵) 為例如烯丙基、2-丁烯基或 3-丁烯基、異丁烯基、二級丁烯基，還有 4-戊烯基、異戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、 $-C_9H_{17}$ 、 $-C_{10}H_{19}$ 至 $-C_{20}H_{39}$ ，較佳

(16)

為烯丙基、2-丁烯基或3-丁烯基、異丁烯基、二級丁烯基，還有較佳的4-戊烯基、異戊烯基、或己烯基。

具有2至20個C原子的直鏈或分支炔基（其中也可含有複數個參鍵）為例如乙炔基、1-丙炔基或2-丙炔基、2-丁炔基或3-丁炔基、還有4-戊炔基、3-戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、 $-C_9H_{15}$ 、 $-C_{10}H_{17}$ 至 $-C_{20}H_{37}$ ，較佳為乙炔基、1-丙炔基或2-丙炔基、2-丁炔基或3-丁炔基、4-戊炔基、3-戊炔基、或己炔基。

芳基-C₁-C₆烷基為例如苄基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、苯戊基、或苯己基，其中苯基環與伸烷基鏈可如上述被鹵素，尤其是-F及/或-Cl所部分取代或完全取代，或是被-OH、-OR'、-CN、-C(O)OH、-C(O)NR'₂、-SO₂NR'₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、或-NO₂所部分取代。

因此具有3-7個C原子之未經取代的飽和的或部分或完全不飽和的環烷基為環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環戊烯基、環戊-1,3-二烯基、環己烯基、環己-1,3-二烯基、環己-1,4-二烯基、苯基、環庚烯基、環庚-1,3-二烯基、環庚-1,4-二烯基、或環庚-1,5-二烯基，其各可被C₁-C₆烷基所取代，其中該環烷基或被C₁-C₆烷基取代的環烷基也可被鹵素原子如F、Cl、Br、或I（尤其是F或Cl）所取代，或被-OH、-OR'、-CN、-C(O)OH、-C(O)NR'₂、-SO₂NR'₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、或-NO₂所取代。

在取代基R、R²至R¹³、或R^{1'}至R^{4'}中，不在α-位置

(17)

鍵結雜原子的一或二個不相鄰的碳原子可被選自 -O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺R'₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(NR'₂)NR'-、-PR'₂=N-、或 -P(O)R'- 的原子及 / 或原子團所替代；其中 R' = 非氟化、部分氟化、或全氟化之 C₁ 至 C₆ 烷基，C₃ 至 C₇ 環烷基，或未經取代或經取代的苯基。

以此方式修飾的取代基 R、R² 至 R¹³、及 R^{1'} 至 R^{4'} 的例子為（但不限於）-OCH₃、-OCH(CH₃)₂、-CH₂OCH₃、-CH₂-CH₂-O-CH₃、-C₂H₄OCH(CH₃)₂、-C₂H₄SC₂H₅、-C₂H₄SCH(CH₃)₂、-S(O)CH₃、-SO₂CH₃、-SO₂C₆H₅、-SO₂C₃H₇、-SO₂CH(CH₃)₂、-SO₂CH₂CF₃、-CH₂SO₂CH₃、-O-C₄H₈-O-C₄H₉、-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇、-C₄F₉、-C(CF₃)₃、-CF₂SO₂CF₃、-C₂F₄N(C₂F₅)C₂F₅、-CHF₂、-CH₂CF₃、-C₂F₂H₃、-C₃FH₆、-CH₂C₃F₇、-C(CFH₂)₃、-CH₂C(O)OH、-CH₂C₆H₅、-C(O)C₆H₅、或 P(O)(C₂H₅)₂。

R' 中 C₃ 至 C₇ 環烷基的例子為環丙基、環丁基、環戊基、環己基、或環庚基。

R' 中經取代之苯基係被 C₁ 至 C₆ 烷基、C₁ 至 C₆ 烯基、NO₂、F、Cl、Br、I、OH、C₁-C₆ 烷氧基、SCF₃、SO₂CF₃、COOH、SO₂X'、SO₂NR''₂、或 SO₃H 所取代之苯基，其中 X' 為 F、Cl、或 Br，而 R'' 係如有關 R' 定義之非氟化、部分氟化、或全氟化之 C₁ 至 C₆ 烷基或 C₃ 至 C₇ 環烷基，例如：鄰-、間-、或對-甲基苯基，鄰-、間-、或

(18)

對-乙基苯基，鄰-、間-、或對-丙基苯基，鄰-、間-、或對-異丙基苯基，鄰-、間-、或對-三級丁基苯基，鄰-、間-、或對-硝基苯基，鄰-、間-、或對-羥基苯基，鄰-、間-、或對-甲氧基苯基，鄰-、間-、或對-乙氧基苯基，鄰-、間-、或對-(三氟甲基)苯基，鄰-、間-、或對-(三氟甲氧基)苯基，鄰-、間-、或對-(三氟甲基磺醯基)苯基，鄰-、間-、或對-氟苯基，鄰-、間-、或對-氯苯基，鄰-、間-、或對-溴苯基，鄰-、間-、或對-碘苯基，還有較佳者為 2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、或 3,5-二甲基苯基，2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、或 3,5-二羥基苯基，2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、或 3,5-二氟苯基，2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、或 3,5-二氯苯基，2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、或 3,5-二溴苯基，2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、或 3,5-二甲氧基苯基，5-氟-2-甲基苯基，3,4,5-三甲氧基苯基，或 2,4,5-三甲基苯基。

$R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 中，雜芳基意指具有 5 至 13 員的飽和或不飽和之單環或雙環雜環基，而其中可有 1、2、或 3 個 N 原子及 / 或 1 或 2 個 S 或 O 原子，且該雜環基可被 C_1 至 C_6 烷基、 C_2 至 C_6 烯基、 NO_2 、F、Cl、Br、I、OH、 C_1 - C_6 烷氧基、 SCF_3 、 SO_2CF_3 、COOH、 SO_2X' 、 $SO_2NR''_2$ 、或 SO_3H 所單取代或多取代，其中 X' 與 R'' 具有以上所述之定義。雜環基較佳者為經取代或未取代之 2-或 3-咪喃基，2-或 3-噻吩基，1-、2-、或 3-吡咯基，1-、2-、4-、或 5-咪唑基，3-、4-、或 5-吡唑基，2-、4-、或 5-噁唑基，3-、4-

(19)

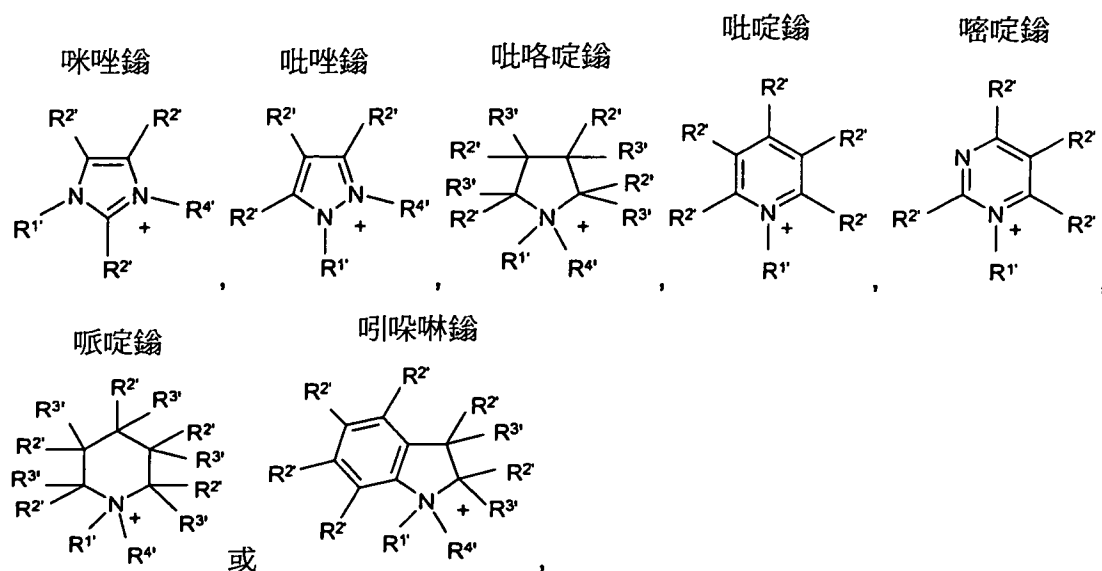
、或 5-異噁唑基，2-、4-、或 5-噻唑基，3-、4-、或 5-異噻唑基，2-、3-、或 4-吡啶基，2-、4-、5-、或 6-嘧啶基，還有較佳者為 1,2,3-三唑-1-基、1,2,3-三唑-4-基、或 1,2,3-三唑-5-基，1,2,4-三唑-1-基、1,2,4-三唑-4-基、或 1,2,4-三唑-5-基，1-四唑基或 5-四唑基，1,2,3-噁二唑-4-基或 1,2,3-噁二唑-5-基，1,2,4-噁二唑-3-基或 1,2,4-噁二唑-5-基，1,3,4-噻二唑-2-基或 1,3,4-噻二唑-5-基，1,2,4-噻二唑-3-基或 1,2,4-噻二唑-5-基，1,2,3-噻二唑-4-基或 1,2,3-噻二唑-5-基，2-2H-硫脈喃基、3-2H-硫脈喃基、4-2H-硫脈喃基、5-2H-硫脈喃基、或 6-2H-硫脈喃基，2-4H-硫脈喃基、3-4H-硫脈喃基、或 4-4H-硫脈喃基，3-或 4-嗒吡基，吡吡基，2-、3-、4-、5-、6-、或 7-苯並呋喃基，2-、3-、4-、5-、6-、或 7-苯並噻吩基，1-1H-吡啶基、2-1H-吡啶基、3-1H-吡啶基、4-1H-吡啶基、5-1H-吡啶基、6-1H-吡啶基、或 7-1H-吡啶基，1-、2-、4-、或 5-苯並咪唑基，1-、3-、4-、5-、6-、或 7-苯並吡唑基，2-、4-、5-、6-、或 7-苯並噁唑基，3-、4-、5-、6-、或 7-苯並異噁唑基，2-、4-、5-、6-、或 7-苯並異噻唑基，4-苯並-2,1,3-噁二唑基、5-苯並-2,1,3-噁二唑基、6-苯並-2,1,3-噁二唑基、或 7-苯並-2,1,3-噁二唑基，1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、或 8-喹啉基，1-、3-、4-、5-、6-、7-、或 8-異喹啉基，1-、2-、3-、4-、或 9-呋唑基，1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、或 9-吡啶基，3-、4-、5-、6-、7-、或 8-嘧啶基，2-、4-、5-

(20)

、 6-、 7-、 或 8-噁唑啉基， 或 1-、 2-、 或 3-吡咯啉基。

雜芳基 -C₁-C₆ 烷基類似於芳基 -C₁-C₆ 烷基係意指例如吡啶基甲基、吡啶基乙基、吡啶基丙基、吡啶基丁基、吡啶基戊基、或吡啶基己基，其中上述之雜環還可以此方式連結到伸烷基鏈。

HetN⁺較佳為

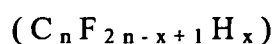


其中取代基 R^{1'}至 R^{4'}各彼此獨立的具有上述定義。

本發明離子性液體的陽離子較佳為銨離子、鎘離子、鈾離子、或雜環陽離子，特佳者為雜環陽離子 (HetN⁺)。HetN⁺以以上所定義之咪唑鎓、吡咯啉鎓、或吡啶鎓為特佳，其中取代基 R^{1'}至 R^{4'}各彼此獨立的具有上述定義。HetN⁺極為特佳者為咪唑鎓，其中取代基 R^{1'}至 R^{4'}各彼此獨立的具有上述定義。

本發明亦有關含有陽離子與陰離子之離子性液體的製備方法，其中該陰離子符合式 [(R_F)₂P(O)]₂N⁻，而 R_F 為

(21)



其中 $n = 1-6$ ，而 $x = 0-4$ ，其中當 $n = 1$ 時， x 須為 0 至 2，在此方法中，令通式 (7) 之化合物



(其中 $Y = H$ 、鹼金屬、鹼土金屬、及週期表第 11、12 族之金屬) 與 $K^+ A^-$ 類型之化合物 (其中 K^+ 係選自上述陽離子，而 $A^- = Cl^-$ 、 Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 $R'OSO_3^-$ 、 $R'SO_3^-$ 、或 $(R')_2 P(O)O^-$ ，其中取代基 R' 具有以上所述之定義) 在溶劑或溶劑混合物中反應。 A^- 特佳者為 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 HSO_4^- 、 $CH_3OSO_3^-$ 、 $C_2H_5OSO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(C_2F_5)_2 P(O)O^-$ ，而極為特佳者為 Cl^- 、 Br^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $C_2H_5OSO_3^-$ 、或 $(C_2F_5)_2 P(O)O^-$ 。

Y 特佳者為 H 或鹼金屬，尤其是鉀或鈉。

有些式 (7) 化合物對熟習此項技術者而言為已知，且可藉例如 N.V. Pavlenko, G.I. Matuschecheva, V.Ya. Semenii, L.M. Yagupolskii, Zh. Obsh. Khim, 1985, 55, 1586-1590 中所述之方法製得。

該反應可在 0 至 $150^\circ C$ 範圍內的溫度下進行，以在 0 至 $50^\circ C$ 範圍內的溫度下進行為較佳，在室溫下進行更佳。

適當的溶劑或溶劑混合物為水、醇類、二烷基醚類、

(22)

酯類、腈類、碳酸二烷酯類、二氯甲烷、或其混合物。該溶劑較佳者為水、甲醇、乙醇、異丙醇、乙腈、丙腈、乙醚、1,2-二甲氧基乙烷、碳酸二甲酯、或碳酸二乙酯。

本發明還有關該等離子性液體作為溶劑或溶劑添加劑、相轉移觸媒、萃取劑、熱轉移介質、表面活性物質、增塑劑、阻燃劑、或導電鹽類等的用途。

該等離子性液體用作溶劑時，可適用在熟習此項技術者已知之任何類型的反應，例如以過渡金屬催化之反應或以酶催化之反應，諸如氫甲醯化反應、寡聚合反應、酯化反應、或異構化反應，其所適用的反應並不限於以上所列者。

該等離子性液體用作萃取劑時，可用來分離出反應產物，也可用來分離出雜質，視個別成分在離子性液體中的溶解度而定。此外，該等離子性液體也可在多種成分的分離（例如混合物多種成分的蒸餾分離）過程中作為分離介質。

其他可能的用途是作為聚合物材料的增塑劑、多種材料或應用的阻燃劑、以及各種電化學電池與應用（例如賈凡尼電池（galvanic cells）、電容器、或燃料電池）的導電性鹽類。

即使沒有進一步說明，相信熟習此項技術者也能夠將上述說明以最大範圍加以利用。因此文中所提供的較佳實施體系與實施例應僅視為說明之用，無論如何絕對不能以其限制本發明。

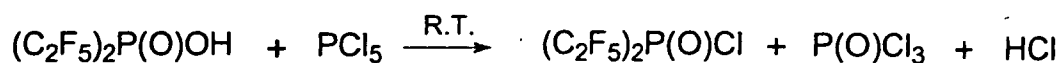
(23)

NMR 光譜除非實施例中有特別指明，否則是以 Bruker Avance 300 光譜儀，利用 5 mm $^1\text{H}/\text{BB}$ 寬帶測試頭於氬鎖定下對 20 °C 之氬化溶劑溶液進行測量記錄而得。各種核的測量頻率分別為 ^1H : 300.13 MHz ; ^{19}F : 282.41 MHz ; ^{31}P : 121.49 MHz。對各光譜或各組數據分別指明參考方法。

【實施方式】

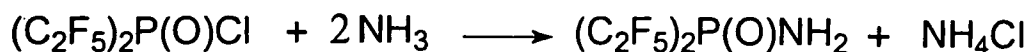
實施例

實施例 1：雙(五氟乙基)氯化磷醯之合成



將 30.0 g (99.3 mmol) 雙(五氟乙基)次膦酸與 20.7 g (99.4 mmol) 五氯化磷彼此混合，並在室溫下攪拌 30 分鐘，以分餾方式從反應混合物中單離出雙(五氟乙基)氯化磷醯，其沸點為 118-119 °C，得到 23.1 g 無色液體。雙(五氟乙基)氯化磷醯的產率為計算產率的 72.6%。

實施例 2：雙(五氟乙基)次膦醯胺之合成



在 5 分鐘的過程中，在攪拌下且於 -78 °C (乾冰 / 乙醇浴) 溫度下，把濃度為 12.4 重量%之 NH_3 (62.6 mmol

(24)

於乾燥乙醚中所形成的溶液 8.6 g 加入由 10 g (31.2 mmol) 雙(五氟乙基)氯化磷醯於 50 ml 乾燥乙醚中所形成的溶液裡。令反應混合物升溫至室溫，並攪拌約 30 分鐘。把沈澱物濾掉後，去除濾液中的溶劑。殘餘物以苯與己烷 (1:2) 的混合物進行再結晶，得到熔點為 28-32°C 的固體 5.45 g。雙(五氟乙基)次磷醯胺的產率為 58%。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN ; 參考物: TMS) : δ (ppm):

2.28 s (NH_2)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN ; 參考物: CCl_3F , 內部): δ (ppm):

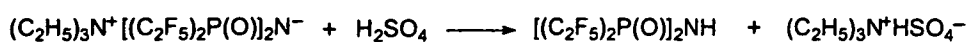
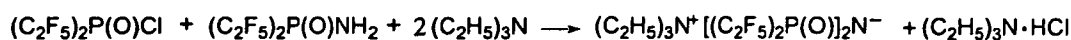
-80.46 s (2CF_3) ; -124.95 d (2CF_2) ; $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}}=87\text{Hz}$ 。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN ; 參考物: 85% H_3PO_4 , 外部): δ (ppm)

: 0.87 quin.; $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}}=87\text{Hz}$ 。

實施例 3: 雙(五氟乙基)次磷醯亞胺

$[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})]_2\text{NH}$ 之合成



於 0°C 下，把由 5.54 g (17.3 mmol) 雙(五氟乙基)氯化磷醯在 20 ml 乾燥乙醚中所形成的溶液以及由 3.5 g (34.6 mmol) 三乙基胺在 10 ml 乾燥乙醚中所形成的溶液加

(25)

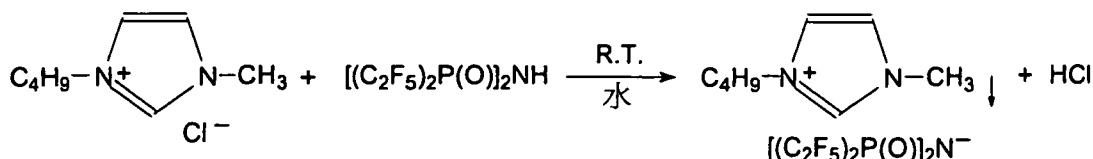
入由 5.21 g (17.3 mmol) 雙(五氟乙基)次磷醯胺在 20 ml 乾燥乙醚中所形成的攪拌溶液裡。令反應混合物升溫至室溫，並再攪拌 1 小時。把沈澱物濾出後，溶劑以迴轉蒸發器去除。將 2 ml 濃硫酸加入殘餘物中，在溫度 115-125°C 及減壓 (7 Pa) 下蒸餾出雙(五氟乙基)次磷醯亞胺，得到 7.3 g 固體 (熔點 38-41°C)。雙(五氟乙基)次磷醯亞胺的產率為 72.1%。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN ; 參考物: TMS) : δ (ppm) : 12.17 s (NH)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN ; 參考物: CCl_3F , 內部) : δ (ppm) :
-80.57 s (2CF_3) ; -125.35 d (2CF_2) ; $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}}=79\text{Hz}$ 。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN ; 參考物: 85% H_3PO_4 , 外部) : δ (ppm)
: 1.82 quin ; $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}}=78\text{Hz}$ 。

實施例 4 : 雙[雙(五氟乙基)次磷醯]亞胺化 1-丁基-3-甲基咪唑鎊之合成



在攪拌且室溫下，把由 1.7 g (9.73 mmol) 氯化 1-丁

(26)

基-3-甲基咪唑鎊在 10 ml 水中所形成的溶液加入由 5.6 g (9.57 mmol) 雙(五氟乙基)次膦醯亞胺於 30 ml 水中所形成的溶液裡。將混合物攪拌 5 分鐘，把產生的下層液相分離出來，並用 30 ml 水洗三次。在減壓 (7 Pa) 且 90°C 之溫度下乾燥而得到 6.2 g 液體。雙[雙(五氟乙基)次膦醯]亞胺化 1-丁基-3-甲基咪唑鎊的產率為 98.6%。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN ; 參考物: TMS) : δ (ppm) :

0.95 t (CH_3) ; 1.33 m (CH_2) ; 1.81 m (CH_2) ; 3.82 s (CH_3)

, 4.13 t (CH_2) ; 7.33 d,d (CH) ; 7.37 d,d (CH) ;

8.39 br.s. (CH) ; $^3\text{J}_{\text{H,H}}=7.4\text{ Hz}$; $^3\text{J}_{\text{H,H}}=7.3\text{ Hz}$; $\text{J}_{\text{H,H}}=1.8\text{ Hz}$ 。

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN ; 參考物: CCl_3F , 內部) : δ (ppm) :

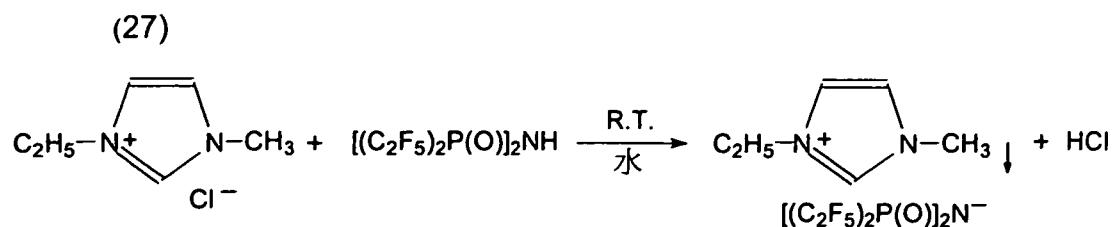
-79.89 s (2CF_3) ; -124.77 d (2CF_2) ; $^2\text{J}_{\text{P,F}}=72\text{ Hz}$ 。

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN ; 參考物: 85% H_3PO_4 , 外部) : δ (ppm)

: -0.80 quin ; $^2\text{J}_{\text{P,F}}=73\text{ Hz}$ 。

黏度為 $46\text{ mm}^2/\text{s}$ (20°C) 。

實施例 5 : 雙[雙(五氟乙基)次膦醯]亞胺化 1-乙基-3-甲基咪唑鎊之合成



在攪拌且室溫下，把由 2.52 g (17.2 mmol) 氯化 1-乙基-3-甲基咪唑鎊在 15 ml 水中所形成的溶液加入由 10.07 g (17.2 mmol) 雙(五氟乙基)次磷醯亞胺於 40 ml 水中所形成的溶液裡。將混合物攪拌 5 分鐘，把產生的下層液相分離出來，並用 40 ml 水洗三次。在減壓 (7 Pa) 且 100°C 之溫度下乾燥而得到 9.93 g 液體。雙[雙(五氟乙基)次磷醯]亞胺化 1-乙基-3-甲基咪唑鎊的產率為 83%。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN ; 參考物: TMS) : δ (ppm) :

1.47 t (CH_3) ; 3.84 s (CH_3) ; 4.18 t (CH_2) ;

7.34 m (CH) ; 7.39 m (CH) ; 8.43 br.s. (CH) ;

$^3\text{J}_{\text{H,H}}=7.3\text{ Hz}$ 。

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN ; 參考物: CCl_3F , 內部) : δ (ppm) :

-80.09 s (2CF_3) ; -124.82 d (2CF_2) ; $^2\text{J}_{\text{P,F}}=71\text{ Hz}$ 。

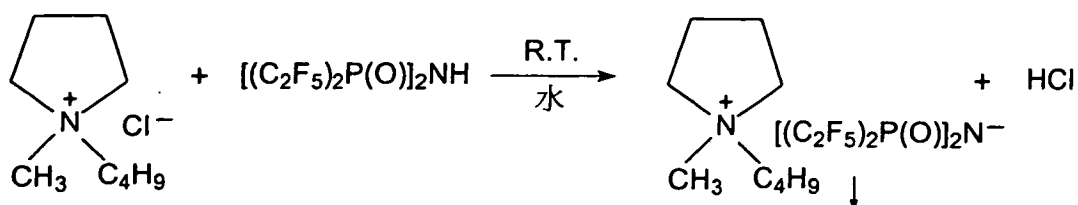
$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN ; 參考物: 85% H_3PO_4 , 外部) : δ (ppm)

: -1.87 quin. ; $^2\text{J}_{\text{P,F}}=70\text{ Hz}$ 。

黏度為 $26\text{ mm}^2/\text{s}$ (20°C)。

(28)

實施例 6：雙[雙(五氟乙基)次磷醯]亞胺化 1-丁基-1-甲基吡咯啶鎊之合成



在攪拌且室溫下，把由 3.03 g (17.1 mmol) 氯化 1-丁基-1-甲基吡咯啶鎊在 15 ml 水中所形成的溶液加入由 10.0 g (17.1 mmol) 雙(五氟乙基)次磷醯亞胺於 40 ml 水中所形成的溶液裡。將混合物攪拌 5 分鐘，把產生的下層液相分離出來，並用 40 ml 水洗三次。在減壓 (7 Pa) 且 100°C 之溫度下乾燥而得到 11.03 g 液體。雙[雙(五氟乙基)次磷醯]亞胺化 1-丁基-1-甲基吡咯啶鎊的產率為 89%。

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN ; 參考物: TMS) : δ (ppm) :

0.97 t (CH_3) ; 1.38 m (CH_2) ; 1.73 m (CH_2) ;

2.16 m (2CH_2) ; 2.95 s (CH_3) ; 3.24 m (CH_2) ;

3.41 m (2CH_2) ; $^3\text{J}_{\text{H,H}}=7.4\text{Hz}$ 。

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN ; 參考物: CCl_3F , 內部) : δ (ppm) :

-80.12 s (2CF_3) ; -124.80 d (2CF_2) ; $^2\text{J}_{\text{P,F}}=70\text{Hz}$ 。

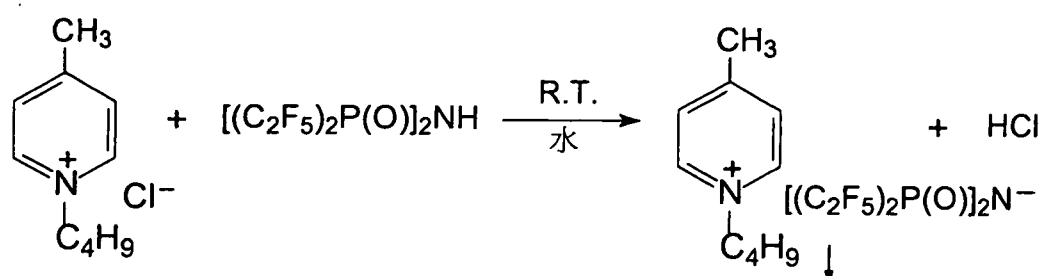
$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN ; 參考物: 85% H_3PO_4 外部) : δ (ppm) :

(29)

-1.98 quin. ; ${}^2J_{P,F}=70\text{ Hz}$ 。

黏度為 $69\text{ mm}^2/\text{s}$ (20°C) 。

實施例 7：雙[雙(五氟乙基)次磷醯]亞胺化 1-丁基-4-甲基吡啶鎊之合成



在攪拌且室溫下，把由 3.02 g (16.3 mmol) 氯化 1-丁基-4-甲基吡啶鎊在 15 ml 水中所形成的溶液加入由 9.53 g (16.3 mmol) 雙(五氟乙基)次磷醯亞胺於 40 ml 水中所形成的溶液裡。將混合物攪拌 5 分鐘，把產生的下層液相分離出來，並用 40 ml 水洗三次。在減壓 (7 Pa) 且 100°C 之溫度下乾燥而得到 11.0 g 液體。雙[雙(五氟乙基)次磷醯]亞胺化 1-丁基-4-甲基吡啶鎊的產率為 92%。

${}^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN ; 參考物: TMS) : δ (ppm) :

0.96 t (CH_3); 1.37 m (CH_2); 1.93 m (CH_2); 2.63 s (CH_3)

, 4.46 t (2CH_2); 7.83 d ($2\text{CH},\text{A}$); 8.51 d . ($2\text{CH},\text{B}$);

${}^3J_{\text{H,H}}=7.3\text{ Hz}$; ${}^3J_{\text{H,H}}=7.5\text{ Hz}$; ${}^3J_{\text{A,B}}=6.5\text{ Hz}$ 。

${}^{19}\text{F-NMR}$ (CD_3CN ; 參考物: CCl_3F , 外部) : δ (ppm) :

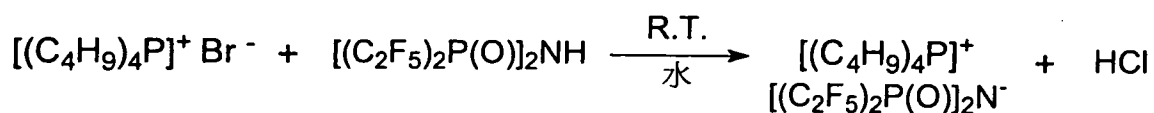
(30)

-80.10 s (2CF₃) ; -124.85 d (2CF₂) ; ²J_{P,F}=71 Hz。

³¹P-NMR (CD₃CN ; 參考物 : 85% H₃PO₄ , 外部) : δ (ppm)
: -1.64 quin. ; ²J_{P,F}=71 Hz。

黏度為 50 mm²/s (20°C)。

實施例 8 : 雙[雙(五氟乙基)次磷醯]亞胺化四正丁基鎂之合成



在攪拌且室溫下，把由 5.97 g (17.6 mmol) 溴化四正丁基鎂在 15 ml 水中所形成的溶液加入由 10.30 g (17.6 mmol) 雙(五氟乙基)次磷醯亞胺於 40 ml 水中所形成的溶液裡。將無色沈澱物過濾出來之後，用 40 ml 水洗三次。在減壓 (7 Pa) 且 50°C 之溫度下乾燥而得到 13.97 g 固體。雙[雙(五氟乙基)次磷醯]亞胺化四正丁基鎂的產率為 94%，熔點為 67-68°C。

¹H-NMR (CD₃CN ; 參考物 : TMS) : δ (ppm) :
0.96 m (4CH₃) ; 1.38-1.62 m (8CH₂) , 2.00-2.16m (4CH₂)

(31)

^{19}F -NMR (CD_3CN ; 参考物: CCl_3F , 外部): δ (ppm):
-80.10 s (2CF_3) ; -124.83 d (2CF_2) ; $^2J_{\text{P},\text{F}}=69\text{Hz}$ 。

^{31}P -NMR (CD_3CN ; 参考物: $85\%\text{H}_3\text{PO}_4$, 外部): δ (ppm)
: -1.97 quin.; $^2J_{\text{P},\text{F}}=69\text{Hz}$ 。

101年9月12日修正本

公告本

附件 3A：第 095119027 號申請專利範圍修正本

民國 101 年 9 月 12 日修正

十、申請專利範圍

1. 一種包含陽離子與陰離子之離子性液體，其特徵在於：

該陰離子符合式 $[(R_F)_2P(O)]_2N^-$ ，其中 R_F 為 $(C_nF_{2n-x+1}H_x)$ ， $n = 1-6$ ，而 $x = 0-4$ ，當 $n = 1$ 時， x 須為 0 至 2，且

該陽離子為符合以下式 (1) 之銨陽離子



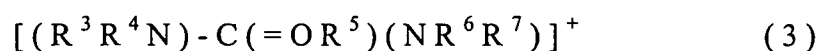
其中各個 R 彼此獨立為甲基、乙基、異丙基、丙基、丁基、二級丁基、三級丁基、戊基或己基，

或該陽離子為符合以下式 (2) 之磷 (phosphonium) 陽離子



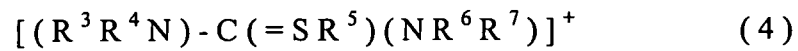
其中各個 R^2 彼此獨立為甲基、乙基、異丙基、丙基、丁基、二級丁基、三級丁基、戊基或己基，

或該陽離子為符合以下式 (3) 之鏷 (uronium) 陽離子



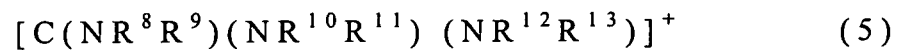
其中 R^3 至 R^7 各彼此獨立為甲基、乙基、正丙基、異丙基、或正丁基，

或該陽離子為符合以下式(4)之硫鎳(thiouronium)陽離子



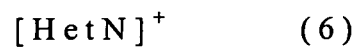
其中 R^3 至 R^7 各彼此獨立為甲基、乙基、正丙基、異丙基、或正丁基，

或該陽離子是符合以下式(5)之鈷(guanidinium)陽離子

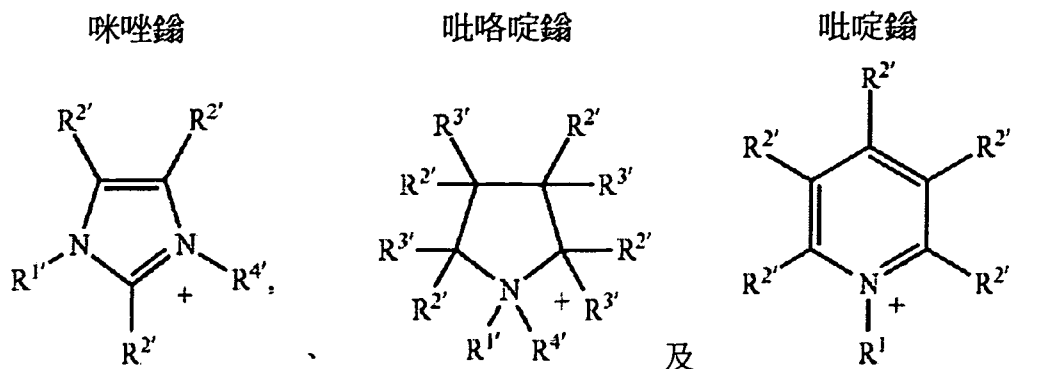


其中 R^8 至 R^{13} 各彼此獨立為甲基、乙基、正丙基、異丙基、或正丁基，

或該陽離子符合以下式(6)



其中 $HetN^+$ 為選自以下所示之雜環陽離子



其中 $R^{1'}$ 及 $R^{4'}$ 各彼此獨立為具有 1-20 個 C 原子之直鏈或分支烷基，且 $R^{2'}$ 及 $R^{3'}$ 各彼此獨立為氫或具有 1-20 個 C 原子之直鏈或分支烷基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之離子性液體，其氮離子含量低於 100 ppm。

3. 如申請專利範圍第 1 項之離子性液體，其中 R_F 為 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 或 C_4F_9 。

4. 如申請專利範圍第 1 項之離子性液體，其中該陽離子為 $[(C_2F_5)_2P(O)]_2N^+$ 。

5. 如申請專利範圍第 1 項之離子性液體，其中該陽離子為 $HetN^+$ 。

6. 如申請專利範圍第 5 項之離子性液體，其中該 $HetN^+$ 為咪唑鎗。

7. 如申請專利範圍第 5 項之離子性液體，其中該 $HetN^+$ 為吡啶鎗。

8. 如申請專利範圍第 5 項之離子性液體，其中該 $HetN^+$ 為吡咯啶鎗。

9. 如申請專利範圍第 6-8 項中任一項之離子性液體，其中該陰離子為 $[(C_2F_5)_2P(O)]_2N^-$ 。

10. 一種製備申請專利範圍第 1 項之離子性液體的方法，其特徵在於令通式 (7) 之化合物



(其中 Y 係選自 H、鹼金屬、鹼土金屬、及週期表第 11、12 族之金屬)

與 K^+A^- 類型之化合物

(其中 K^+ 係選自申請專利範圍第 1 項中所述之陽離子，而 A^- 為 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 $R'OSO_3^-$ 、 $R'SO_3^-$ 、或 $(R')_2P(O)O^-$ ，其中 R' 為 H、非氟化、部分氟化、或全氟化之 C_1 至 C_6 烷基、 C_3 至 C_7 環烷基或未經取代或經取代之苯基)

在溶劑或溶劑混合物中反應。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該反應是在 0 至 $150^\circ C$ 範圍內的溫度下進行。

12. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之方法，其中該溶劑係選自水、醇類、二烷基醚類、酯類、腈類、碳酸二烷酯類、二氯甲烷、及其混合物。

13. 一種如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之離子性液體的用途，係作為溶劑或溶劑添加劑、相轉移觸媒、萃取劑、熱轉移介質、表面活性物質、增塑劑、阻燃劑、或導電鹽類。

14. 一種化合物，係選自雙(五氟乙基)次磷醯胺及雙(五氟乙基)次磷醯亞胺。

15. 一種雙(五氟乙基)次磷醯亞胺之用途，係用於製備化合物雙[雙(五氟乙基)次磷醯]亞胺化 1-丁基-3-甲基咪唑鎓。

16. 一種化合物，其為雙[雙(五氟乙基)次磷醯]亞胺化

1-丁基-3-甲基咪唑鎓。