



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102105477 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 01

(21) 申请号 200980128938. 9

(22) 申请日 2009. 07. 10

(30) 优先权数据

08013426. 5 2008. 07. 25 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 01. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/005025 2009. 07. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/009818 DE 2010. 01. 28

(73) 专利权人 默克专利股份公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 B. 霍格 A. J. 巴德 B. 库尔舍德

N. (M.) 伊格纳特耶夫 E. F. 奥斯特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 万雪松 刘健

(51) Int. Cl.

C07F 9/46 (2006. 01)

(56) 对比文件

CH 565808 A5, 1975. 08. 29,

H. J. EMELEUS et al. The

Heptafluoropropylidophosphines and their

Derivatives.. 《JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY》. 1959, 375-381.

MAURICE CODELL. Hydrolysis of Heptafluoropropylphosphonous Diiodide and Bisheptafluoropropylphosphinous Iodide. Formation of Bisheptafluoropropylphospine. 《JOURNAL OF THE CHEMICAL AND ENGINEERING DATA》. 1963, 第 8 卷 (第 3 期), 460.

H. G. ANG, et al. CYCLIC PHOSPHIKES AND ARSIKES IV. PERFLEOROALKPL-SUBSTITUTED CYCLIC PHOSPHINES. 《AUSTRALIAN JOURNAL OF CHEMISTRY》. 1972, 第 25 卷 (第 3 期), 493-498.

审查员 宋增锋

权利要求书1页 说明书38页

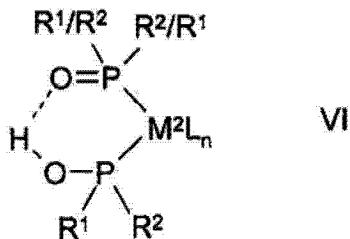
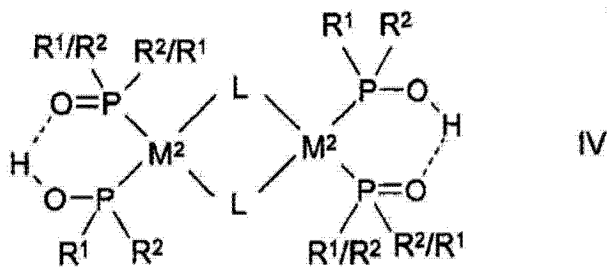
(54) 发明名称

双(全氟烷基)三价磷酸及其衍生物和用途

(57) 摘要

本发明涉及双(全氟烷基)三价磷酸、双(全氟烷基)硫代三价磷酸、其衍生物、其合成及其用途,特别是用于合成催化法用的空气稳定的金属络合物。

1. 过渡金属络合物,符合式 IV 或 VI



其中

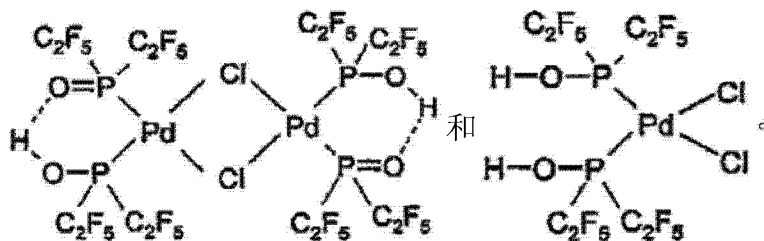
M^2 是选自 Pt、Pd、Rh 和 Ru 的过渡金属,

L 是阴离子、中性或阳离子带电配体,

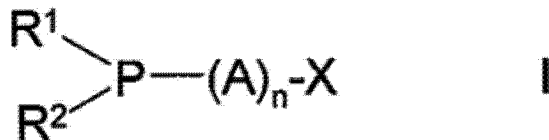
R^1 和 R^2 彼此独立地各自代表五氟乙基,且式 IV 和式 VI 中的 R^1/R^2 代表 R^1 或 R^2 , R^2/R^1 代表 R^2 或 R^1 ,且

n 是指饱和 M^2 的化合价所必须的配体数。

2. 根据权利要求 1 所述的过渡金属络合物,符合式



3. 根据权利要求 1-2 中任一项的过渡金属络合物的制备方法,其特征在于使至少一种下式 I 的化合物与含该金属的前体化合物反应



其中, R^1 和 R^2 彼此独立地各自代表五氟乙基,

A 代表 O,

n 代表整数 1, X 代表 H。

4. 根据权利要求 1-2 中任一项的过渡金属络合物作为用于表面处理或用于制造相应金属的纳米粒子的催化剂的用途。

5. 双(五氟乙基)三价磷酸。

双（全氟烷基）三价磷酸及其衍生物和用途

[0001] 本发明涉及双（全氟烷基）三价磷酸或双（全氟烷基）硫代三价磷酸、其衍生物、其合成及其用途，特别是用于合成催化法用的空气稳定的金属络合物。

[0002] 三价磷酸在均相催化用的空气稳定的金属络合物的合成中非常有意义。钯与双（叔丁基）三价磷酸的络合物是已知的，其具有用于交叉偶联反应的高活性，这导致形成新的 C-C、C-N 或 C-S 键。

[0003] 迄今已知的含有烷基或芳基的三价磷酸是非常不稳定的化合物且不能离析。通常通过与过渡金属络合来进行稳定化。例如，公司 COMBIPHOS CATALYSIS Inc., Princeton, New Jersey, USA 出售这样的过渡金属络合物。

[0004] 本发明的目的是制备适用于制备均相合成用的过渡金属络合物的稳定的三价磷酸。

[0005] 令人惊讶地，已经发现，可通过在磷原子上引入具有两个 C 原子的全氟烷基来以酸形式稳定三价磷酸。尽管可以离析已知的双（三氟甲基）三价磷酸 $(\text{CF}_3)_2\text{POH}$ ，但其具有低稳定性，在空气中自燃，而且其复杂的合成阻碍这种酸的实际应用。所述低稳定性可能是由可能除去二氟卡宾（在关于三氟甲基化磷化合物的文献中，例如 W. Mahler, Inorg. Chem. 2 (1963), 230 中已知的过程）引起的。

[0006] 相反，如 D.D. Magnelli, G. Tesi, J.U. Lowe, W.E. McQuiston, Inorg. Chem. 1966, 5, 457-461 中不恰当描述的，双（五氟苯基）三价磷酸以固态形式存在，还以氯仿、甲苯或二乙醚溶液形式存在（完全以氧化磷形式 $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ 而非以三价磷酸 $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{POH}$ 形式）。

[0007] 相比于已知的双（三氟甲基）三价磷酸，如下解释的式 I 的三价磷酸可以由工业可得的材料合成，此外，已经发现，令人惊讶地，本发明的三价磷酸的盐具有优异的性质并特别可用作离子液体。

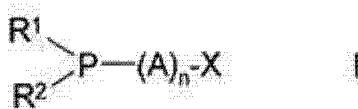
[0008] 如下解释的式 I 的硫代三价磷酸可以由三价磷酰氯制备。

[0009] 离子液体或液体盐是由有机阳离子和通常无机或有机阴离子构成的离子物类。它们不含任何中性分子并通常具有低于 373K 的熔点。

[0010] 阴离子的性质显著影响离子液体的性质，例如熔点、热和电化学稳定性、粘度。相反，通过适当选择阳离子 / 阴离子对，可以改变极性和亲水性或亲油性。

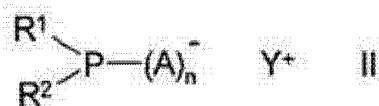
[0011] 本发明因此涉及式 I 的化合物

[0012]



[0013] 或式 II 的相应盐

[0014]



[0015] 其中

[0016] R^1 和 R^2 彼此独立地各自代表具有 2 至 12 个 C 原子的直链或支链全氟烷基,

[0017] A 代表 O 或 S,

[0018] 如果 n 代表整数 1, 则 X 代表 H、具有 1 至 18 个 C 原子的直链或支链烷基、具有 3 至 7 个 C 原子的环烷基、具有 2 至 12 个 C 原子的链烯基、具有 2 至 12 个 C 原子的炔基、芳基、烷基-芳基、 $Si(R^0)_3$ 或 $Sn(R^0)_3$,

[0019] 如果 n 代表整数 0, 则 X 代表 H、卤素、 $N(R^0)_2$,

[0020] 如果 n 代表整数 1, 则 Y^+ 代表铵、~~磷~~、三苯基甲基~~鎓~~(tritylium)、~~胍鎓~~、含有至少一个氮或磷原子的杂环阳离子、 Ag^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 或 Cs^+ , 且

[0021] R^0 代表具有 1 至 8 个 C 原子的直链或支链烷基。

[0022] R^1 和 R^2 可以不同或相同。 R^1 和 R^2 特别优选相同。

[0023] A 优选代表 O。

[0024] 具有 2 至 12 个 C 原子的直链或支链全氟烷基符合式 C_mF_{2m+1} , 其中 $m=2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$ 或 12。 R^1 和 R^2 优选彼此独立地各自代表五氟乙基、七氟丙基或直链或支链九氟丁基或全氟己基。 R^1 和 R^2 非常特别优选代表五氟乙基或直链九氟丁基。

[0025] 具有 1 至 4, 1 至 6, 1 至 8, 1 至 12, 1 至 18 或 1 至 20 个 C 原子的直链或支链烷基符合式 C_pH_{2p+1} , 其中 $p=1, 2, 3$ 或 4, 或 1, 2, 3, 4, 5 或 6, 或 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 或 8, 或 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 或 12, 或 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 或 18, 或 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 或 20, 例如甲基、乙基、异丙基、丙基、丁基、异丁基或叔丁基, 以及戊基、1-, 2- 或 3- 甲基丁基、1, 1-, 1, 2- 或 2, 2- 二甲基丙基、1- 乙基丙基或己基, 以及庚基、辛基, 以及壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基或十八烷基, 以及十九烷基或二十烷基。

[0026] 优选具有 2 至 10 个 C 原子的直链或支链链烯基是例如, 烯丙基、2- 或 3- 丁烯基、异丁烯基、仲丁烯基, 以及 4- 戊烯基、异戊烯基、己烯基、辛烯基或癸烯基。

[0027] 优选具有 3 至 10 个 C 原子的直链或支链炔基是例如炔丙基、2- 或 3- 丁炔基, 以及 4- 戊炔基、己炔基、辛炔基或癸炔基。

[0028] 具有 3 至 7 个 C 原子的环烷基是指具有 3-7 个 C 原子的未取代的饱和或部分不饱和的环烷基, 例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环戊烯基、环己烯基或环庚烯基, 它们各自可被 C_1 - 至 C_6 - 烷基取代。

[0029] 芳基代表, 例如, 取代或未取代的苯基、萘基或蒽基。芳基特别优选代表未取代或取代的苯基。

[0030] 取代的苯基是指被 C_1 - 至 C_6 - 烷基、 C_2 - 至 C_6 - 链烯基、 NO_2 、CN、F、Cl、Br、I、OH、未氟化或部分氟化或全氟化的 C_1 - C_6 - 烷氧基、 SCF_3 、 SO_2CF_3 、COOH、 $C(O)OR''$ 、 $C(O)X'$ 、 $C(O)NR''_2$ 、 $C(O)H$ 、 $C(O)R''$ 、 SO_2X' 、 $SO_2NR''_2$ 或 SO_3H 取代的苯基, 其中 X' 是指 F、Cl 或 Br, 且 R'' 是指未氟化、部分氟化或全氟化的如定义的 C_1 - 至 C_6 - 烷基或 C_3 - 至 C_7 - 环烷基, 例如邻-、间- 或对- 甲基苯基、邻-、间- 或对- 乙基苯基、邻-、间- 或对- 丙基苯基、邻-、间- 或对- 异丙基苯基、邻-、间- 或对- 叔丁基苯基、邻-、间- 或对- 硝基苯基、邻-、间- 或对- 羟基苯基、邻-、间- 或对- 甲氧基苯基、邻-、间- 或对- 乙氧基苯基、邻-、间-、对- (三氟甲基) 苯基、邻-、间-、对- (三氟甲氧基) 苯基、邻-、间-、对- (三氟甲基磺酰基) 苯基、邻-、间- 或

对-氟苯基、邻-、间-或对-氯苯基、邻-、间-或对-溴苯基、邻-、间-或对-碘苯基,进一步优选为 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 3,5-二羟基苯基、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。芳基是非常特别优选的未取代苯基。

[0031] 未氟化的 C_1-C_6 -烷氧基相当于式 OC_pH_{2p+1} 的烷氧基,其中 $p=1,2,3,4,5$ 或 6,例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基或己氧基,其中该烷氧基的烷基可以是直链或支链的。在全氟化烷氧基的情况下,上式的所有 H 原子都已相应地被 F 替代。在被 F 部分取代的烷氧基的情况下,只有一些 H 被 F 替代。

[0032] 烷基-芳基是指,例如,苄基、苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基、苯基戊基或苯基己基,特别优选为苄基。

[0033] R^0 代表具有 1 至 8 个 C 原子的直链或支链烷基,例如甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、己基或辛基,特别优选代表甲基或丁基。

[0034] 卤素是指 Cl、Br 或 I,优选 Cl 或 Br。

[0035] 在式 I 中,如果 $n=1$,则 X 优选代表 H,即如果 $A=O$,则为双(全氟烷基)三价磷酸或如果 $A=S$,则为双(全氟烷基)硫代三价磷酸。

[0036] 这种三价磷酸的衍生物优选是式 I 的化合物,其中如果 $n=1$,则 X 优选代表具有 1 至 4 个 C 原子的直链或支链烷基、苯基、苄基、三甲基甲硅烷基或三丁基甲锡烷基。

[0037] 在 $A=S$ 的情况下,优选的是 X 代表 H 且 $n=1$ 的式 I 的化合物。

[0038] 在式 I 中,如果 $n=0$,则 X 优选代表 H 或卤素。这适用于 $A=O$ 或 S 的式 I 的化合物,特别适用于 $A=O$ 的式 I 的化合物。

[0039] 在式 II 中, Y^+ 代表金属阳离子,例如 Ag^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 或 Cs^+ ,或如果 $n=1$,则代表选自选自铵、~~磷~~、三苯基甲基~~鎓~~、~~胍~~或含有至少一个氮或磷原子的杂环阳离子的有机阳离子。

[0040] 在金属阳离子的情况下, Y^+ 优选代表 Ag^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ ,特别优选 Li^+ 。锂盐是特别可用于电化学用途的盐,例如作为电化电池中的导电盐。

[0041] 如果 $n=1$,则具有选自铵、~~磷~~、三苯基甲基~~鎓~~、~~胍~~或含有至少一个氮或磷原子的杂环阳离子的有机阳离子的式 II 的化合物特别用作离子液体。

[0042] 对铵而言,优选的是式(1)的铵阳离子

[0043] $[NR_4]^+$ (1),

[0044] 其中

[0045] R 在每种情况下彼此独立地可为

[0046] H, OR' , NR'_2 , 条件是式(1)中最多一个取代基 R 是 OR' , NR'_2 ,

[0047] 具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基,

[0048] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链链烯基,

[0049] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基,

[0050] 具有 3-7 个 C 原子的饱和或部分不饱和环烷基,其可以被具有 1-6 个 C 原子的烷基取代,

[0051] 苯基,其可以被具有 1-6 个 C 原子的烷基取代,

[0052] 其中一个或多个 R 可以部分或完全被卤素,特别是 -F 和 / 或 -Cl 取代,或部分被 -OH、-OR'、-CN、-C(O)OH、-C(O)NR'₂、-SO₂NR'₂、-C(O)X'、-SO₂OH、-SO₂X'、-NO₂ 取代,且其中 R 中的不在 α-位置的一个或两个不相邻碳原子可以被选自 -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'- 的原子和 / 或原子团替代,其中 R' 可以 =H、未氟化或部分氟化或全氟化的 C₁-至 C₆-烷基、可以被具有 1-6 个 C 原子的烷基取代的 C₃-至 C₇-环烷基、未取代或取代的苯基且 X' 可以 = 卤素。

[0053] 对磷而言,优选的是式(2)的磷阳离子

[0054] $[PR_4^3]^+$ (2),

[0055] 其中

[0056] R³ 在每种情况下彼此独立地可为

[0057] H, OR', NR'₂,

[0058] 具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基,

[0059] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链链烯基,

[0060] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基,

[0061] 具有 3-7 个 C 原子的饱和或部分不饱和环烷基,其可以被具有 1-6 个 C 原子的烷基取代,

[0062] 苯基,其可以被具有 1-6 个 C 原子的烷基取代,

[0063] 其中一个或多个 R³ 可以部分或完全被卤素,特别是 -F 和 / 或 -Cl 取代,或部分被 -OH、-OR'、-CN、-C(O)OH、-C(O)NR'₂、-SO₂NR'₂、-C(O)X'、-SO₂OH、-SO₂X'、-NO₂ 取代,且其中 R³ 中的不在 α-位置的一个或两个不相邻碳原子可以被选自 -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'- 的原子和 / 或原子团替代,其中 R' 可以 =H、未氟化或部分氟化或全氟化的 C₁-至 C₆-烷基、可以被具有 1-6 个 C 原子的烷基取代的 C₃-至 C₇-环烷基、未取代或取代的苯基且 X' 可以 = 卤素。

[0064] 对胍而言,优选的是式(3)的胍阳离子

[0065] $[C(NR^8R^9)(NR^{10}R^{11})(NR^{12}R^{13})]^+$ (3),

[0066] 其中

[0067] R⁸ 至 R¹³ 彼此独立地各自表示

[0068] H, -CN, NR'₂, -OR',

[0069] 具有 1 至 20 个 C 原子的直链或支链烷基,

[0070] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链链烯基,

[0071] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基,

[0072] 具有 3-7 个 C 原子的饱和或部分不饱和环烷基,其可以被具有 1-6 个 C 原子的烷基取代,

[0073] 苯基,其可以被具有 1-6 个 C 原子的烷基取代,

[0074] 其中取代基 R⁸ 至 R¹³ 中的一个或多个可以部分或完全被卤素,特别是 -F 和 / 或 -Cl 取代,或部分被 -OH、-OR'、-CN、-C(O)OH、-C(O)NR'₂、-SO₂NR'₂、-C(O)

X' 、 $-SO_2OH$ 、 $-SO_2X'$ 、 $-NO_2$ 取代,且其中 R^8 至 R^{13} 中的不在 α -位置的一个或两个不相邻碳原子可以被选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-N^+R'_2-$ 、 $-P(O)R'_2O-$ 、 $-C(O)NR'_2-$ 、 $-SO_2NR'_2-$ 、 $-OP(O)R'_2O-$ 、 $-P(O)(NR'_2)NR'_2-$ 、 $-PR'_2=N-$ 或 $-P(O)R'_2-$ 的原子和/或原子团替代,其中 $R' = H$ 、未氟化或部分氟化或全氟化的 C_1 -至 C_6 -烷基、可以被具有1-6个C原子的烷基取代的 C_3 -至 C_7 -环烷基、未取代或取代的苯基且 $X' =$ 卤素。

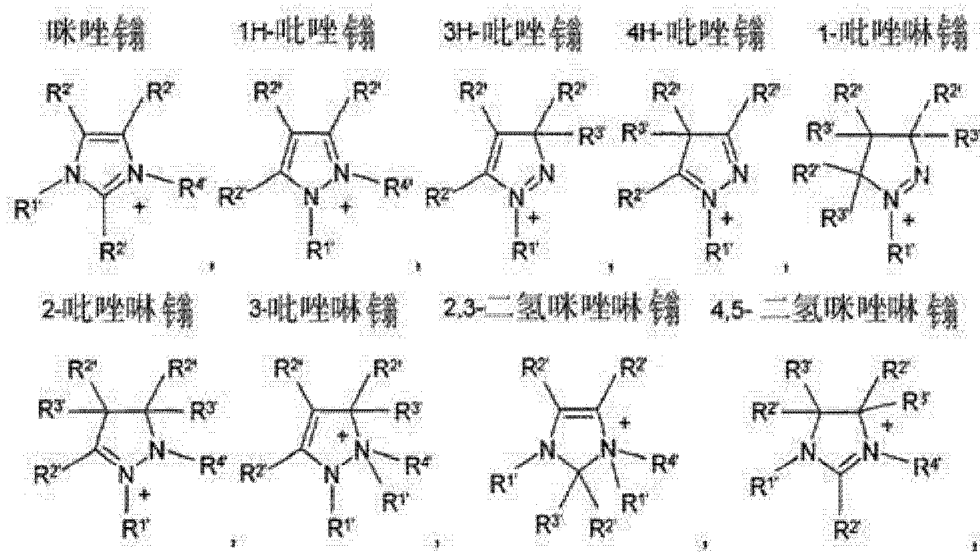
[0075] 对含有至少一个氮原子的杂环阳离子而言,优选的是式(4)的杂环阳离子

[0076] $[HetN]^+$ (4),

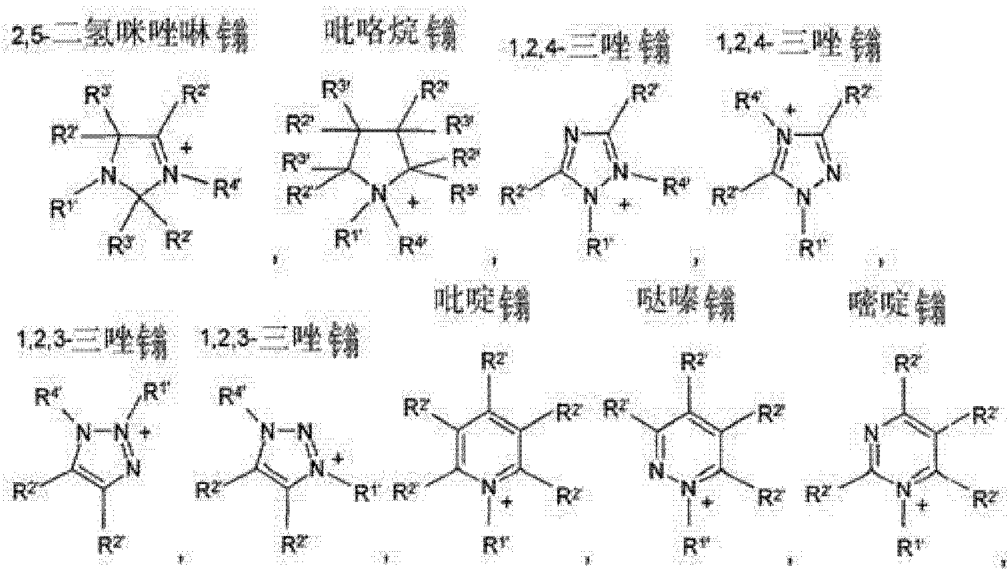
[0077] 其中

[0078] $HetN^+$ 是指选自下列的杂环阳离子

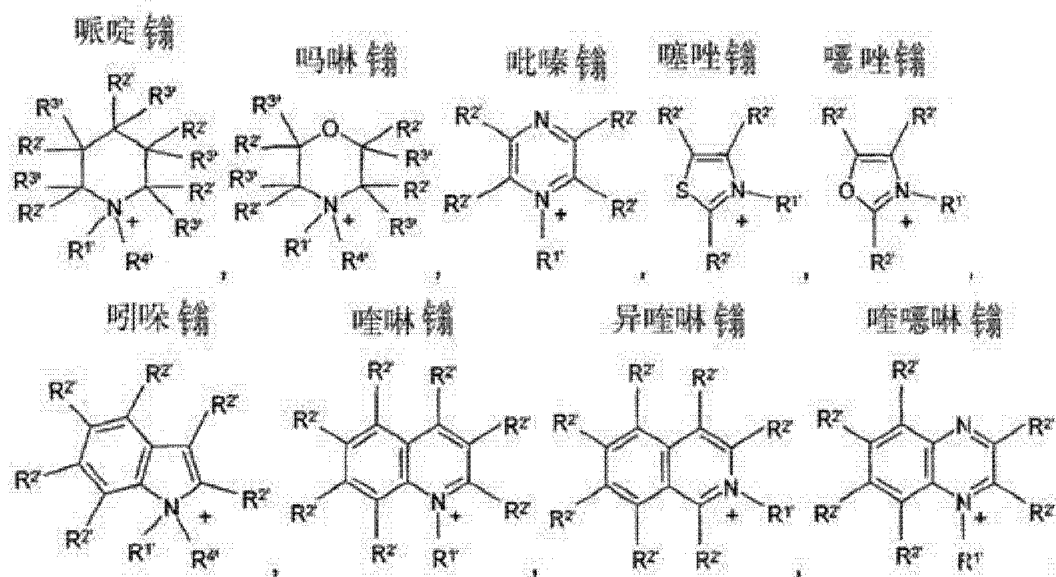
[0079]



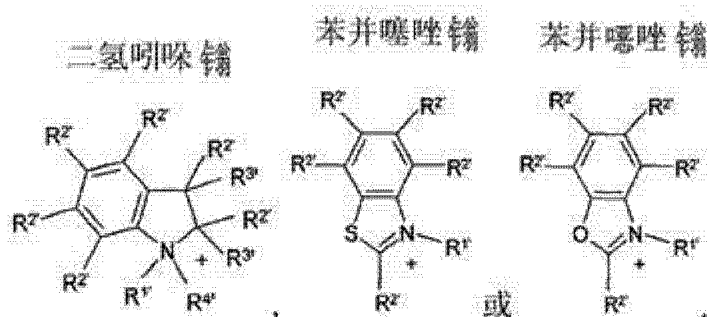
[0080]



[0081]



[0082]



[0083] 其中取代基

[0084] R^1 至 R^4 彼此独立地各自表示[0085] H , $-CN$, $-OR'$, $-NR'_2$, $-P(O)R'_2$, $-P(O)(OR')_2$, $-P(O)(NR'_2)_2$, $-C(O)R'$, $-C(O)OR'$,

[0086] 具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基,

[0087] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链链烯基,

[0088] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基,

[0089] 具有 3-7 个 C 原子的饱和或部分不饱和环烷基, 其可以被具有 1-6 个 C 原子的烷基取代,

[0090] 苯基, 其可以被具有 1-6 个 C 原子的烷基取代,

[0091] 饱和、部分或完全不饱和的杂芳基、杂芳基 $-C_1-C_6-$ 烷基或芳基 $-C_1-C_6-$ 烷基,[0092] 其中取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 / 或 R^4 也可以一起形成环体系,

[0093] 其中一个或多个取代基 R^1 至 R^4 可以部分或完全被卤素, 特别是 $-F$ 和 / 或 $-Cl$, 或 $-OH$ 、 $-OR'$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)NR'_2$ 、 $-SO_2NR'_2$ 、 $-C(O)X'$ 、 $-SO_2OH$ 、 $-SO_2X'$ 、 $-NO_2$ 取代, 但其中 R^1 和 R^4 不能同时完全被卤素取代, 且其中, 在取代基 R^1 至 R^4 中, 未键合到杂原子上的一个或两个不相邻碳原子可以被选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-N^+R'_2-$ 、 $-P(O)R'_2O-$ 、 $-C(O)NR'-$ 、 $-SO_2NR'-$ 、 $-OP(O)R'_2O-$ 、 $-P(O)(NR'_2)NR'-$ 、 $-PR'_2=N-$ 或 $-P(O)R'-$ 的原子和 / 或原子团替代, 其中 $R' = H$ 、未氟化或部分氟化或全氟化的 C_1- 至 C_6- 烷基、可以被具有 1-6 个 C 原子的烷基取代的 C_3- 至 C_7- 环烷基、未取代

或取代的苯基且 $X' = \text{卤素}$ 。

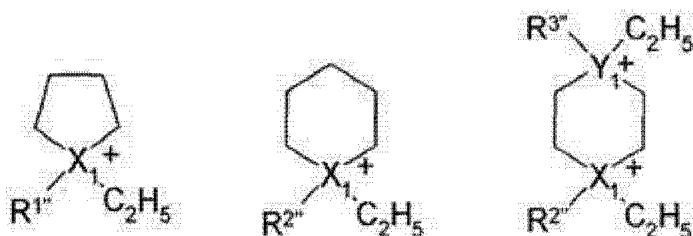
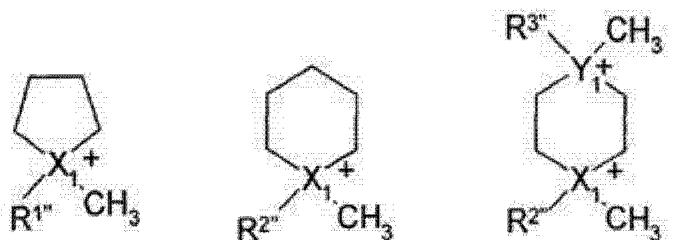
[0094] 对含有至少一个磷原子的杂环阳离子而言, 优选的是式(5)的杂环阳离子

[0095] $[\text{HetP}]^+$ (5),

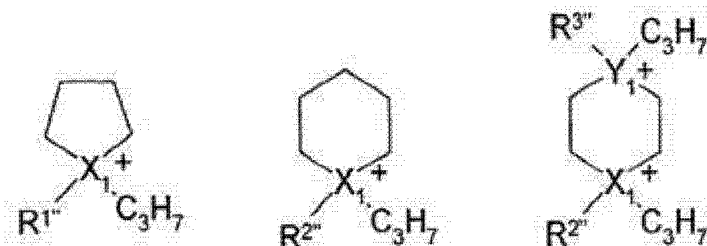
[0096] 其中

[0097] HetP^+ 是指选自下列的杂环阳离子

[0098]



[0099]



[0100] 其中

[0101] X_1 代表 P,

[0102] Y_1 代表 N 或 P,

[0103] $R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ 和 $R^{3''}$ 彼此独立地各自具有含义 H,

[0104] 具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基,

[0105] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链链烯基,

[0106] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基,

[0107] 具有 3-7 个 C 原子的饱和或部分不饱和环烷基, 其可以被具有 1-6 个 C 原子的烷基取代,

[0108] 苯基, 其可以被具有 1-6 个 C 原子的烷基取代,

[0109] 饱和、部分或完全不饱和的杂芳基、杂芳基 $-C_1-C_6-$ 烷基或芳基 $-C_1-C_6-$ 烷基, 且

[0110] 其中一个或多个取代基 $R^{1''}$ 至 $R^{3''}$ 可以部分或完全被卤素, 特别是 -F 和 / 或 -Cl 取代。

[0111] 在本发明的意义中, 完全不饱和的取代基也是指芳族取代基。

[0112] 式(1)的化合物的取代基 R 优选是 H、具有 1 至 20 个 C 原子的直链或支链烷基, 特

别是 C_1 -至 C_8 -烷基, 可以被 C_1 -至 C_6 -烷基取代的饱和或部分不饱和 C_3 -至 C_7 -环烷基, 或可以被 C_1 -至 C_6 -烷基取代的苯基, 特别是未取代的苯基。R 非常特别优选代表具有 1 至 4 个 C 原子的直链或支链烷基。

[0113] 式(1)中的取代基 R 可以相同或不同。特别优选的是其中三个取代基 R 相同且一个取代基 R 不同的化合物, 或其中所有四个取代基都相同的化合物。非常特别优选地, 三个取代基 R 相同且一个取代基 R 不同。

[0114] 式(2)的化合物的取代基 R^3 优选是 H, 具有 1 至 20 个 C 原子的直链或支链烷基, 特别是 C_1 -至 C_8 -烷基, 可以被 C_1 -至 C_6 -烷基取代的饱和或部分不饱和 C_3 -至 C_7 -环烷基, 特别是环己基, 或可以被 C_1 -至 C_6 -烷基取代的苯基, 特别是未取代的苯基。 R^3 非常特别优选代表具有 1 至 4 个 C 原子的直链或支链烷基。式(1)中的取代基 R^3 可以相同或不同。特别优选的是其中三个取代基 R^3 相同且一个取代基 R^3 不同的化合物, 或其中所有四个取代基都相同的化合物。非常特别优选地, 三个取代基 R^3 相同且一个取代基 R^3 不同。

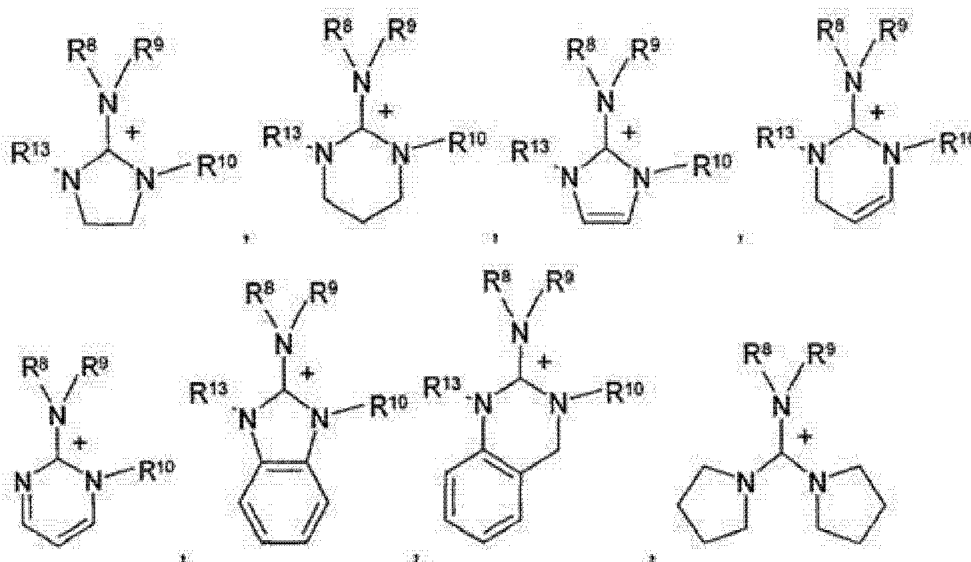
[0115] 取代基 R 和 R^3 特别优选彼此独立地各自是甲基、乙基、异丙基、丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、癸基或十四烷基。

[0116] 式(3)的化合物的取代基 R^8 至 R^{13} 优选彼此独立地各自是 H, 具有 1 至 20 个 C 原子的直链或支链烷基, 特别是 C_1 -至 C_4 -烷基, 和可以被 C_1 -至 C_6 -烷基取代的饱和或不饱和的, 即亦芳族的, C_3 -至 C_7 -环烷基, 特别是苯基。

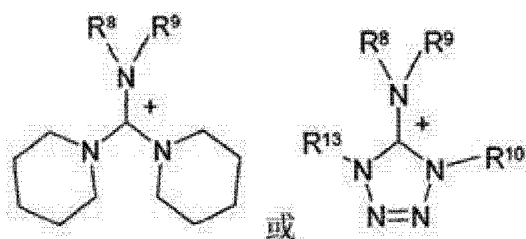
[0117] 式(3)的胍鎓阳离子的最多四个取代基也可以成对键合以形成单环、双环或多环阳离子。

[0118] 不限制一般性, 此类胍鎓阳离子的实例是:

[0119]



[0120]



[0121] 其中取代基 R^8 至 R^{10} 和 R^{13} 可具有上文指出的含义或特别优选的含义。

[0122] 如果需要, 上示胍鎓阳离子的碳环或杂环也可以被 C_1 -至 C_6 -烷基、 C_1 -至 C_6 -链烯基、 NO_2 、 CN 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 OH 、 C_1 - C_6 -烷氧基、 SCF_3 、 SO_2CF_3 、 $C(O)OH$ 、 $C(O)OR'$ 、 $SO_2NR'_2$ 、 SO_2X' 或 SO_3H 取代, 其中 X 和 R' 具有上示含义、是取代或未取代的苯基或未取代或取代的杂环。

[0123] 在上述胍鎓阳离子的化学式的化合物中, 取代基 R^8 和 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 和 R^{12} 和 R^{13} 可以相同或不同。 R^8 至 R^{13} 特别优选彼此独立地各自是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、异丁基、苯基或环己基, 非常特别优选甲基、乙基、正丙基、异丙基或正丁基。

[0124] 根据本发明, 除 H 外, 式 (4) 的化合物的合适的取代基 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 还优选是: C_1 -至 C_{20} -, 特别是 C_1 -至 C_{12} -烷基, 和可以被 C_1 -至 C_6 -烷基取代的饱和或部分不饱和 C_3 -至 C_7 -环烷基, 优选环己基, 或可以被 C_1 -至 C_6 -烷基取代的苯基。

[0125] 取代基 $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 彼此独立地各自特别优选是甲基、乙基、异丙基、丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、癸基、环己基、苯基或苄基。它们非常特别优选是甲基、乙基、正丁基或正己基。在吡咯烷鎓、哌啶鎓或咪唑鎓化合物中, 两个取代基 $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 优选不同。

[0126] 取代基 $R^{2'}$ 或 $R^{3'}$ 在每种情况下彼此独立地特别是 H 、甲基、乙基、异丙基、丙基、丁基、异丁基、叔丁基、环己基、苯基或苄基。 $R^{2'}$ 特别优选是 H 、甲基、乙基、异丙基、丙基、丁基或异丁基。 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 非常特别优选是 H 。

[0127] 根据本发明, 除 H 外, 式 (5) 的化合物的合适的取代基 $R^{1''}$ 至 $R^{3''}$ 还优选是: C_1 -至 C_{20} -, 特别是 C_1 -至 C_{12} -烷基, 和可以被 C_1 -至 C_6 -烷基取代的饱和或部分不饱和 C_3 -至 C_7 -环烷基, 或可以被 C_1 -至 C_6 -烷基取代的苯基。

[0128] $R^{1''}$ 特别优选是甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基或异丁基。

[0129] $R^{2''}$ 特别优选是甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基或异丁基。

[0130] $R^{3''}$ 特别优选是甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基或异丁基。

[0131] 其中也可存在多个双键的具有 2 至 20 个 C 原子的直链或支链链烯基是例如乙烯基、烯丙基、2-或 3-丁烯基、异丁烯基、仲丁烯基, 以及 4-戊烯基、异戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、 $-C_9H_{17}$ 、 $-C_{10}H_{19}$ 至 $-C_{20}H_{39}$, 优选烯丙基、2-或 3-丁烯基、异丁烯基、仲丁烯基, 以及优选 4-戊烯基、异戊烯基或己烯基。

[0132] 其中也可存在多个三键的具有 2 至 20 个 C 原子的直链或支链炔基是例如乙炔基、1-或 2-丙炔基、2-或 3-丁炔基, 以及 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 $-C_{20}H_{37}$, 优选乙炔基、1-或 2-丙炔基、2-或 3-丁炔基、4-戊炔基、3-戊炔基或己炔基。

[0133] 芳基 $-C_1$ - C_6 -烷基是指, 例如, 苄基、苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基、苯基戊基或苯基己基, 其中苯基环和亚烷基链都可以部分或完全如上所述被卤素, 特别是 $-F$ 和 / 或 $-Cl$ 取代或部分被 $-OH$ 、 $-OR'$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)NR'_2$ 、 $-SO_2NR'_2$ 、 $-C(O)X$ 、 $-SO_2OH$ 、 $-SO_2X$ 、 $-NO_2$ 取代。 R' 和 X 具有上述含义。

[0134] 具有 3-7 个 C 原子的未取代的饱和或部分不饱和环烷基因此是环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环戊烯基、环戊-1, 3-二烯基、环己烯基、环己-1, 3-二烯基、环己-1, 4-二烯基、苯基、环庚烯基、环庚-1, 3-二烯基、环庚-1, 4-二烯基或环庚-1, 5-二烯基, 它们各自可以被 C_1 -至 C_6 -烷基取代。

[0135] 在取代基 R 、 R^3 、 R^8 至 R^{13} 或 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 中, 在 α -位置未键合到杂原子上的

一个或两个不相邻碳原子也可以被选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-N^+R'_2-$ 、 $-P(O)R'_2O-$ 、 $-C(O)NR'_2-$ 、 $-SO_2NR'_2-$ 、 $-OP(O)R'_2O-$ 、 $-P(O)(NR'_2)NR'_2-$ 、 $-PR'_2=N-$ 或 $-P(O)R'_2-$ 的原子和 / 或原子团替代, 其中 R' = 未氟化或部分氟化或全氟化的 C_1- 至 C_6- 烷基、可以被 C_1- 至 C_6- 烷基取代的 C_3- 至 C_7- 环烷基、未取代或取代的苯基。

[0136] 不限制一般性, 由此改性的取代基 R 、 R^3 、 R^8 至 R^{13} 和 R^1 至 R^4 的实例是:

[0137] $-OCH_3$ 、 $-OCH(CH_3)_2$ 、 $-CH_2OCH_3$ 、 $-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 、 $-C_2H_4OCH(CH_3)_2$ 、 $-C_2H_4SC_2H_5$ 、 $-C_2H_4SCH(CH_3)_2$ 、 $-S(O)CH_3$ 、 $-SO_2CH_3$ 、 $-SO_2C_6H_5$ 、 $-SO_2C_3H_7$ 、 $-SO_2CH(CH_3)_2$ 、 $-SO_2CH_2CF_3$ 、 $-CH_2SO_2CH_3$ 、 $-O-C_4H_8-O-C_4H_9$ 、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_4F_9$ 、 $-C(CF_3)_3$ 、 $-CF_2SO_2CF_3$ 、 $-C_2F_4N(C_2F_5)C_2F_5$ 、 $-CHF_2$ 、 $-CH_2CF_3$ 、 $-C_2F_2H_3$ 、 $-C_3FH_6$ 、 $-CH_2C_3F_7$ 、 $-C(CF_2H)_3$ 、 $-CH_2C(O)OH$ 、 $-CH_2C_6H_5$ 、 $-C(O)C_6H_5$ 或 $P(O)(C_2H_5)_2$ 。

[0138] 在 R' 中, C_3- 至 C_7- 环烷基例如优选是环丙基、环丁基、环戊基、环己基或环庚基。

[0139] 在 R' 中, 取代的苯基是指被未氟化或部分氟化或全氟化的 C_1- 至 C_6- 烷基、 C_2- 至 C_6- 链烯基、 NO_2 、 CN 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 OH 、未氟化或部分氟化或全氟化的 C_1-C_6- 烷氧基、 SCF_3 、 SO_2CF_3 、 $COOH$ 、 SO_2X' 、 $SO_2NR''_2$ 或 SO_3H 取代的苯基, 其中 X' 是指 F 、 Cl 或 Br 且 R'' 是指如对 R' 所定义的未氟化或部分氟化或全氟化的 C_1- 至 C_6- 烷基或 C_3- 至 C_7- 环烷基, 例如邻-、间-或对-甲基苯基、邻-、间-或对-乙基苯基、邻-、间-或对-丙基苯基、邻-、间-或对-异丙基苯基、邻-、间-或对-叔丁基苯基、邻-、间-或对-硝基苯基、邻-、间-或对-羟基苯基、邻-、间-或对-甲氧基苯基、邻-、间-或对-乙氧基苯基、邻-、间-、对-(三氟甲基)苯基、邻-、间-、对-(三氟甲氧基)苯基、邻-、间-、对-(三氟甲基磺酰基)苯基、邻-、间-或对-氟苯基、邻-、间-或对-氯苯基、邻-、间-或对-溴苯基、邻-、间-或对-碘苯基, 进一步优选为 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- 二羟基苯基、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。

[0140] 在 R^1 至 R^4 或 $R^{1'}$ 至 $R^{3'}$ 中, 杂芳基是指具有 5 至 13 个环成员的饱和或不饱和的单环或双环杂环基团, 其中可存在 1、2 或 3 个 N 和 / 或 1 或 2 个 S 或 O 原子, 且该杂环基团可以被 C_1- 至 C_6- 烷基、 C_1- 至 C_6- 链烯基、 NO_2 、 CN 、 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 单取代或多取代, 其中 X' 和 R'' 具有上示含义。

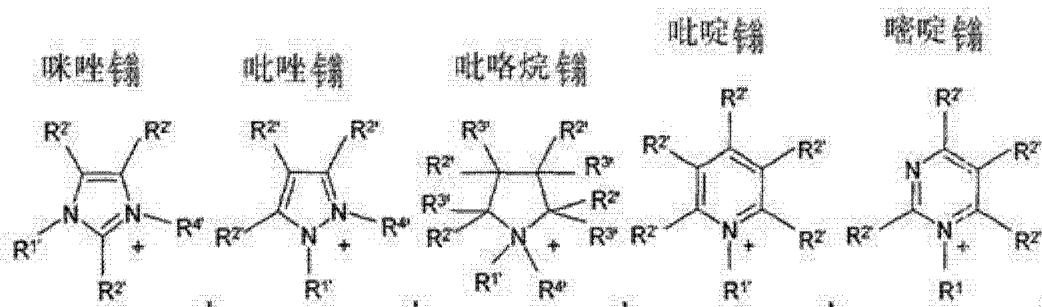
[0141] 杂环基团优选是取代或未取代的 2- 或 3- 咪唑基、2- 或 3- 噻吩基、1-、2- 或 3- 吡咯基、1-、2-、4- 或 5- 咪唑基、3-、4- 或 5- 吡唑基、2-、4- 或 5- 噁唑基、3-、4- 或 5- 异噁唑基、2-、4- 或 5- 噻唑基、3-、4- 或 5- 异噻唑基、2-、3- 或 4- 吡啶基、2-、4-、5- 或 6- 嘧啶基, 以及优选为 1,2,3- 三唑-1-、-4- 或 -5- 基、1,2,4- 三唑-1-、-4- 或 -5- 基、1- 或 5- 四唑基、1,2,3- 噁二唑-4- 或 -5- 基、1,2,4- 噁二唑-3- 或 -5- 基、1,3,4- 噻二唑-2- 或 -5- 基、1,2,4- 噻二唑-3- 或 -5- 基、1,2,3- 噻二唑-4- 或 -5- 基、2-、3-、4-、5- 或 6- 2H- 硫代吡喃基、2-、3- 或 4- 4H- 硫代吡喃基、3- 或 4- 哒嗪基、吡嗪基、2-、3-、4-、5-、6- 或 7- 苯并咪唑基、2-、3-、4-、5-、6- 或 7- 苯并噻吩基、1-、2-、3-、4-、5-、6- 或 7- 1H- 吡啶基、1-、2-、4- 或 5- 苯并咪唑基、1-、3-、4-、5-、6- 或 7- 苯并吡唑基、2-、4-、5-、6- 或 7- 苯并噁唑基、3-、4-、5-、6- 或 7- 苯并异噁唑基、2-、4-、5-、6- 或 7- 苯并噻唑基、2-、4-、5-、6- 或 7- 苯并异噻唑基。

基、4-、5-、6-或7-苯并-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-异喹啉基、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-噻吩基、2-、4-、5-、6-、7-或8-噻唑基或1-、2-或3-吡咯烷基。

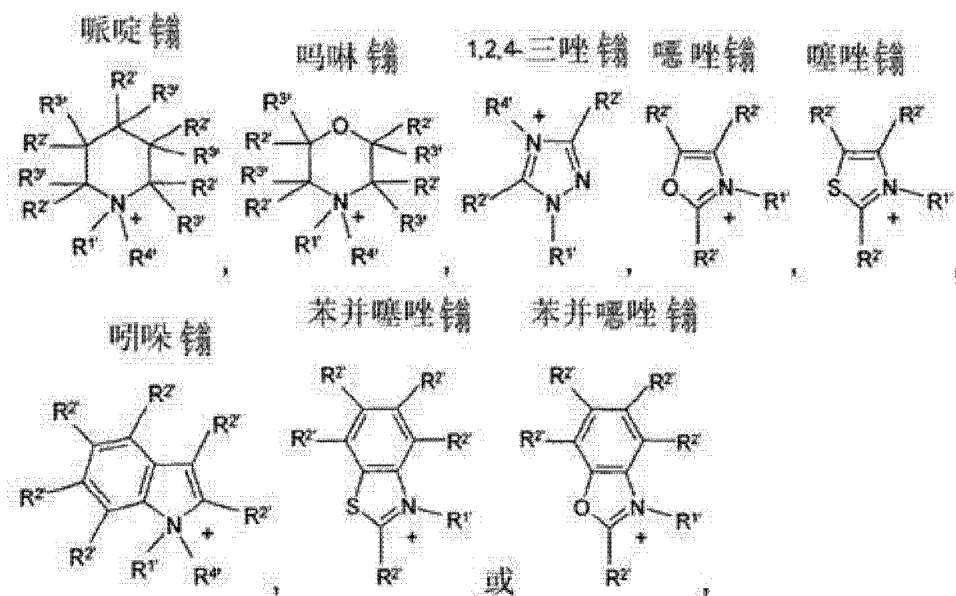
[0142] 类似于芳基-C₁-C₆-烷基,杂芳基-C₁-C₆-烷基是指例如,吡啶基甲基、吡啶基乙基、吡啶基丙基、吡啶基丁基、吡啶基戊基、吡啶基己基,其中上述杂环还可由此连接到亚烷基链上。

[0143] HetN⁺ 优选是

[0144]



[0145]

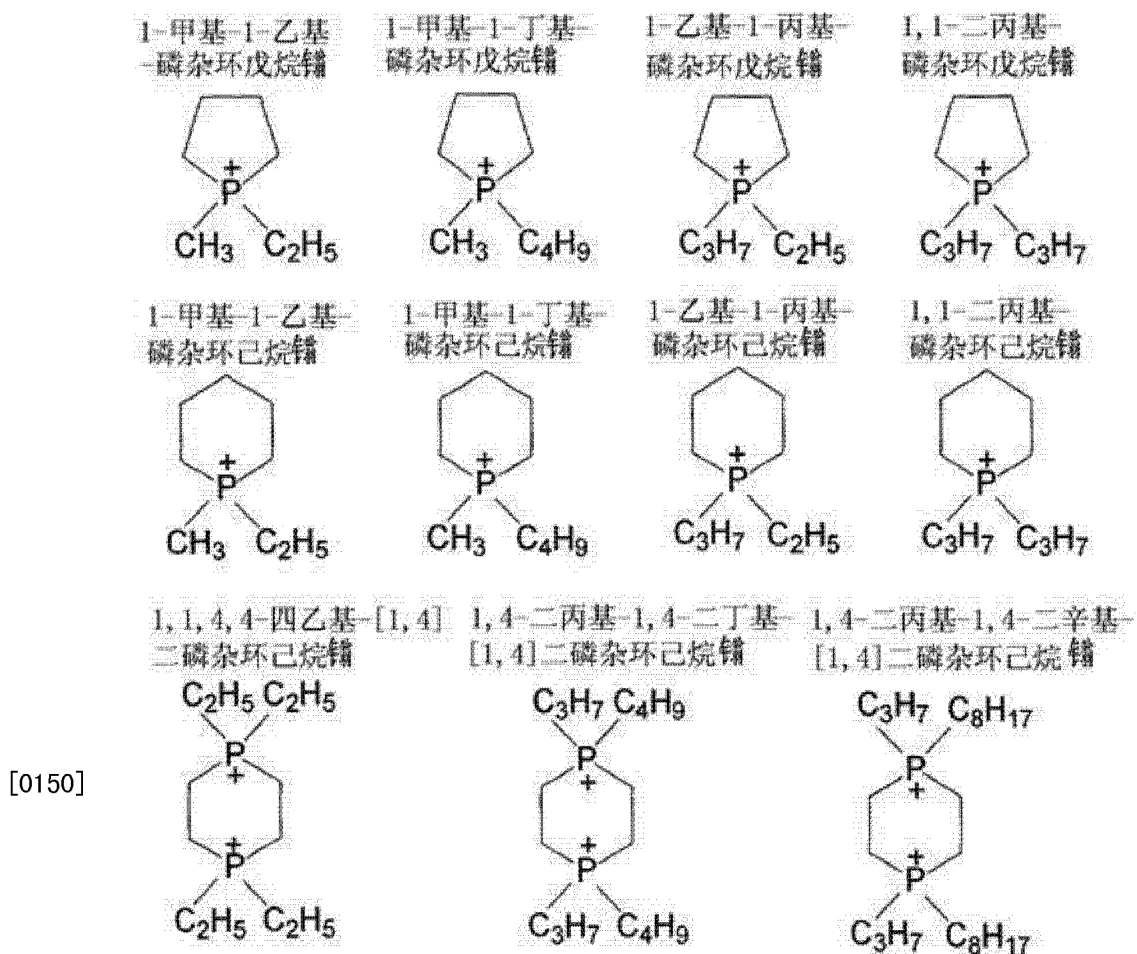


[0146] 其中取代基 R¹ 至 R⁴ 彼此独立地各自具有上述含义。

[0147] HetN⁺ 特别优选是如上定义的咪唑鎓、吡咯烷鎓、吗啉鎓或吡啶鎓,其中取代基 R¹ 至 R⁴ 彼此独立地各自具有上述含义。HetN⁺ 非常特别优选是咪唑鎓或吡咯烷鎓,其中取代基 R¹ 至 R⁴ 彼此独立地各自具有上述含义。

[0148] HetP⁺ 特别优选是

[0149]



[0151] 优选的化合物是

[0152] 1-甲基-3-甲基咪唑鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,

[0153] 1-乙基-3-甲基咪唑鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,

[0154] 1-丙基-3-甲基咪唑鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,

[0155] 1-丁基-3-甲基咪唑鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,

[0156] 1-己基-3-甲基咪唑鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,

[0157] 1-辛基-3-甲基咪唑鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,

[0158] 1-(2-羟基乙基)-3-甲基咪唑鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,

[0159] 1-甲基-2,3-二甲基咪唑鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,

[0160] 1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,

[0161] 1-丙基-2,3-二甲基咪唑鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,

[0162] 1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,

[0163] N-丁基吡啶鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,

[0164] N-乙基-3-甲基吡啶鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,

[0165] N-丁基-3-甲基吡啶鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,

[0166] N-(3-羟基丙基)吡啶鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,

- [0167] N-己基-4-(二甲基氨基)吡啶鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,
[0168] N-乙基-3-羟基甲基吡啶鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,
[0169] N,N-二甲基吡咯烷鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,
[0170] N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,
[0171] N-(2-甲氧基乙基)-N-甲基吡咯烷鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,
[0172] 四甲基铵 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,
[0173] 四丁基铵 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,
[0174] 乙基二甲基丙基铵 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,
[0175] 三己基(十四烷基)磷 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,
[0176] N-(甲氧基乙基)-N-甲基吗啉鎓 $[(C_2F_5)_2PO]^-$,
[0177] 1-甲基-3-甲基咪唑鎓 $[(C_2F_5)_2PS]^-$,
[0178] 1-乙基-3-甲基咪唑鎓 $[(C_2F_5)_2PS]^-$,
[0179] 1-丙基-3-甲基咪唑鎓 $[(C_2F_5)_2PS]^-$,
[0180] 1-丁基-3-甲基咪唑鎓 $[(C_2F_5)_2PS]^-$,
[0181] 1-己基-3-甲基咪唑鎓 $[(C_2F_5)_2PS]^-$,
[0182] 1-辛基-3-甲基咪唑鎓 $[(C_2F_5)_2PS]^-$,
[0183] 1-甲基-3-甲基咪唑鎓 $[(C_4F_9)_2PO]^-$,
[0184] 1-乙基-3-甲基咪唑鎓 $[(C_4F_9)_2PO]^-$,
[0185] 1-丙基-3-甲基咪唑鎓 $[(C_4F_9)_2PO]^-$,
[0186] 1-丁基-3-甲基咪唑鎓 $[(C_4F_9)_2PO]^-$,
[0187] 1-己基-3-甲基咪唑鎓 $[(C_4F_9)_2PO]^-$,
[0188] 1-辛基-3-甲基咪唑鎓 $[(C_4F_9)_2PO]^-$,
[0189] 1-(2-羟基乙基)-3-甲基咪唑鎓 $[(C_4F_9)_2PO]^-$,
[0190] 1-甲基-2,3-二甲基咪唑鎓 $[(C_4F_9)_2PO]^-$,
[0191] 1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓 $[(C_4F_9)_2PO]^-$,
[0192] 1-丙基-2,3-二甲基咪唑鎓 $[(C_4F_9)_2PO]^-$,
[0193] 1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓 $[(C_4F_9)_2PO]^-$,
[0194] N-丁基吡啶鎓 $[(C_4F_9)_2PO]^-$,
[0195] N-乙基-3-甲基吡啶鎓 $[(C_4F_9)_2PO]^-$,
[0196] N-丁基-3-甲基吡啶鎓 $[(C_4F_9)_2PO]^-$,
[0197] N-(3-羟基丙基)吡啶鎓 $[(C_4F_9)_2PO]^-$,
[0198] N-己基-4-(二甲基氨基)吡啶鎓 $[(C_4F_9)_2PO]^-$,
[0199] N-乙基-3-羟基甲基吡啶鎓 $[(C_4F_9)_2PO]^-$,
[0200] N,N-二甲基吡咯烷鎓 $[(C_4F_9)_2PO]^-$,
[0201] N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓 $[(C_4F_9)_2PO]^-$,

[0202] N-(2-甲氧基乙基)-N-甲基吡咯烷~~鎓~~ [(C₄F₉)₂PO]⁻。

[0203] 在本专利权利要求书中也公开了各特征的特定组合。

[0204] 本发明同样涉及式 I 的化合物和式 II 的盐的制备方法,其中取代基具有如权利要求 1 中所示的含义或被描述为优选的含义。

[0205] 本发明因此还涉及 A=O、X=H 且 n=1 的式 I 的化合物和 Y⁺=Ag⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺ 或 [NR₄]⁺ 且 n=1 的式 II 的盐的制备方法,其特征在于使式 R¹R²R^FP 的三(全氟烷基)膦与无机或有机碱反应并使所得的式 II 的盐与布朗斯台德酸反应产生式 I 的双(全氟烷基)三价膦酸,其中 R¹、R² 具有权利要求 1 中所示的含义或上述含义之一且 R^F 代表具有 1 至 12 个 C 原子的直链或支链全氟烷基或具有如同 R¹ 或 R² 的优选含义。

[0206] 优选对式 R¹R²R^FP 的三(全氟烷基)膦施以碱性水解。

[0207] 在碱,特别是 NaOH、KOH 或 NH₄OH 的水溶液存在下,在有机溶剂中,优选在二乙醚中进行碱性水解,接着与布朗斯台德酸,优选与 HBr 反应。该反应优选在室温下进行。

[0208] 式 R¹R²R^FP 的三(全氟烷基)膦可以例如通过如 WO 03/087113, Merck Patent GmbH 中所述还原三(全氟烷基)二氟正膦 [(R¹R²R^F)PF₂] 来合成。

[0209] 本发明还涉及 A=O、X=H 且 n=1 的式 I 的化合物和如上所述的式 II 的盐的制备方法,其特征在于使式 R¹R²P(=O)Cl 的双(全氟烷基)氧膦基氯与三烷基氢化锡和随后与布朗斯台德酸反应,并使所得的双(全氟烷基)三价膦酸 R¹R²POH 与选自 Me₂O、MeCN、MeOC(O)R^{'''} 或 Me₂CO₃ 的碱或盐 KtZ 反应以产生式 II 的盐,其中 Me 选自 Ag、Li、Na、K、Rb 或 Cs, Kt 选自如上所述铵、~~磷~~、三苯基甲基~~鎓~~、胍~~鎓~~或含有至少一个氮或磷原子的杂环阳离子, R^{'''} 相当于具有 1 至 6 个 C 原子的烷基或芳基,其中芳基如上定义,且 Z 相当于阴离子。

[0210] 可以例如通过如 L. M. Yagupolskii, N. V. Pavlenko, N. V. Ignatiev, G. I. Matuschecheva, V. Ya. Semenii, Zh. Obsh. Khim. (Russ.), 54 (1984), 2, 334-339 中所述的相应的次膦酸与 PCl₅ 的反应合成具有如上所述的取代基的双(全氟烷基)氧膦基氯 R¹R²P(=O)Cl。

[0211] 优选使用选自 HCl、HBr 或 R^{'''}SO₃H 的布朗斯台德酸,其中 R^{'''} 相当于具有 1 至 6 个 C 原子的烷基或芳基;特别优选使用 HBr。

[0212] 优选使用三烷基氢化锡 (R^{'''})₃SnH, 其中 R^{'''} 相当于具有 1 至 6 个 C 原子的烷基或芳基,其中芳基如上定义,例如三甲基氢化锡、三乙基氢化锡、三丙基氢化锡、三丁基氢化锡、三己基氢化锡、三苯基氢化锡。特别优选使用三丁基氢化锡。

[0213] 但是,该反应中的三烷基氢化锡也可以被式 (R^{'''})₂SnH₂ 的锡氢化物替代,其中 R^{'''} 在每种情况下彼此独立地相当于具有 1 至 6 个 C 原子的烷基或芳基,其中芳基如上定义。

[0214] 为了产生具有无机阳离子的盐,式 I* R¹R²POH 的化合物向如上所述的式 II 的盐的转化现可优选在碱 Me₂O、MeCN、MeOC(O)R^{'''} 或 Me₂CO₃ 存在下进行,其中 Me 选自 Ag、Li、Na、K、Rb 或 Cs,且 R^{'''} 相当于具有 1 至 6 个 C 原子的烷基或芳基,其中芳基如上定义。Me 优选选自 Ag、Li、Na 或 K。

[0215] 例如在有机溶剂中用过量的碱或酸 R¹R²POH,优选使用 1 当量碱进行该反应。

[0216] 合适的溶剂是 1,2-二甲氧基乙烷、二乙醚、二氯甲烷、氯仿、乙腈、四氢呋喃、甲苯或所述溶剂的混合物。优选使用二乙醚。

[0217] 优选在室温下进行该反应。

[0218] 可以与上文所述类似地进行式 I** R^1R^2PSH 的化合物向如上所述的式 II 的盐的转化。

[0219] 为了产生具有有机阳离子的盐,式 I* R^1R^2POH 的化合物向如上所述的式 II 的盐的转化现可优选在盐 KtZ 存在下进行,其中 Kt 选自如上所述的铵、~~磷~~、三苯基甲基~~磷~~、胍~~磷~~或含有至少一个氮或磷原子的杂环阳离子,且 Z 相当于阴离子。

[0220] 例如在有机溶剂中用过量的盐或酸 R^1R^2POH ,优选使用 1 当量试剂进行该反应。

[0221] 合适的溶剂是 1,2-二甲氧基乙烷、二乙醚、二氯甲烷、氯仿、乙腈、四氢呋喃或所述溶剂的混合物。优选使用二乙醚或乙腈。

[0222] 优选在室温下进行该反应。

[0223] 但是,也可以如上所述由具有无机阳离子的式 II 的盐制备具有有机阳离子的式 II 的盐。

[0224] 相应地,本发明还涉及 $n=1$ 且 Y^+ 代表铵、~~磷~~、三苯基甲基~~磷~~、胍~~磷~~或含有至少一个氮或磷原子的杂环阳离子的如上所述的式 II 的化合物的制备方法,其特征在于使 $n=1$ 且 Y^+ 代表 Ag^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 或 Cs^+ 的式 II 的盐与盐 KtZ 反应,其中 Kt 选自铵、~~磷~~、三苯基甲基~~磷~~、胍~~磷~~或含有至少一个氮或磷原子的杂环阳离子,且 Z 相当于阴离子。

[0225] 例如在有机溶剂中进行该反应。合适的溶剂是 1,2-二甲氧基乙烷、二乙醚、乙腈、二氯甲烷或所述溶剂的混合物。优选使用二乙醚、乙腈或二氯甲烷。

[0226] 优选在 $-30^\circ C$ 至室温下,特别优选在室温下进行该反应。

[0227] 阴离子 Z 优选选自 Cl^- 、 Br^- 、 R^0COO^- 、 CF_3COO^- 、 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 或 $R'^{'}SO_3^-$,其中 R^0 具有权利要求 1 中所示的含义, $R'^{}$ 是指具有 1 至 6 个 C 原子的直链或支链烷基或未氟化或部分氟化或全氟化的具有 3 至 7 个 C 原子的环烷基,或是指未取代或取代的苯基。

[0228] 适用如上所述的烷基、环烷基和取代的苯基的定义。

[0229] 非常特别优选使用阴离子 Cl^- 、 $CH_3C(O)O^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $[BF_4]^-$ 和 $[PF_6]^-$ 。

[0230] 本发明还涉及 $A=O$ 、 $X=Cl$ 且 $n=0$ 的式 I 的化合物的制备方法,其特征在于使式 $R^1R^2P(=O)Cl$ 的双(全氟烷基)氧磷基氯与三烷基氢化锡和随后与芳基四氯正磷反应,且其中 R^1 和 R^2 具有上述含义。

[0231] 上文已经描述了具有如上所述的取代基的双(全氟烷基)氧磷基氯 $R^1R^2P(=O)Cl$ 的合成。

[0232] 优选使用三烷基氢化锡 $(R''')_3SnH$,其中 R''' 相当于具有 1 至 6 个 C 原子的烷基或芳基,其中芳基如上定义,例如三甲基氢化锡、三乙基氢化锡、三丙基氢化锡、三丁基氢化锡、三己基氢化锡、三苯基氢化锡。特别优选使用三丁基氢化锡。

[0233] 但是,该反应中的三烷基氢化锡也可以被式 $(R''')_2SnH_2$ 的氢化锡替代,其中 R''' 在每种情况下彼此独立地相当于具有 1 至 6 个 C 原子的烷基或芳基,其中芳基如上定义。

[0234] 芳基四氯正磷例如选自苯基四氯正磷、甲苯基四氯正磷、1,2-亚苯基三氯化磷。特别使用苯基四氯正磷。

[0235] 例如在 1,6-二溴己烷中用过量芳基四氯正磷进行该反应。

[0236] 优选在室温下进行该反应。

[0237] 本发明还涉及 $A=O$ 、 $X=Cl$ 且 $n=0$ 的式 I 的化合物的制备方法,其特征在于使式

$R^1R^2R^F$ 的三（全氟烷基）膦与无机或有机碱和随后与氯化剂反应，其中 R^1 、 R^2 具有权利要求 1 中所示的含义，且 R^F 是指具有 1 至 12 个 C 原子的直链或支链全氟烷基。

[0238] 式 $R^1R^2R^F$ 的三（全氟烷基）膦可以例如通过如 WO 03/087113, Merck Patent GmbH 中所述还原三（全氟烷基）二氟正膦 $[(R^1R^2R^F)PF_2]$ 来合成。

[0239] 该无机碱是例如， $MeOH$ 、 Me_2O 或 Me_2CO_3 ，其中 Me 选自 Ag、Li、Na、K、Rb 或 Cs。Me 优选选自 Li、Na 或 K。

[0240] 该有机碱是例如 $[NR_4]OH$ ，其中 R 具有上文对式 (1) 指出的含义之一。

[0241] 氯化剂是例如， $SOCl_2$ 、 SO_2Cl_2 、 $C(O)ClC(O)Cl$ 、 PCl_3 、 PCl_5 或 $PhPCl_4$ 。特别优选使用 $PhPCl_4$ 。Ph 是指苯基。

[0242] 例如在有机溶剂中用过量碱进行与碱的反应。适用于该氯化反应的溶剂是 1, 2-二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、1, 2-二溴己烷或所述溶剂的混合物。优选使用二甘醇二甲醚或 1, 2-二溴己烷。

[0243] 优选在 $-20^\circ C$ 至室温下，特别优选在 $0^\circ C$ 下进行该反应。

[0244] 本发明还涉及 $A=S$ 、 $X=H$ 且 $n=1$ 的式 I 的化合物的制备方法，其特征在于使式 R^1R^2PCl 的双（全氟烷基）三价磷酰氯与式 K'_2S 的硫化物反应，其中 K' 是指 Li、Na、K、Rb、Cs 或 $[NH_4]$ 且其中 R^1 、 R^2 具有权利要求 1 中所示的含义。

[0245] 根据本发明如上所述进行双（全氟烷基）三价磷酰氯的合成。

[0246] 式 K'_2S 的硫化物可购得或可通过已知方法制备，其中 K' 具有所提到的含义。特别优选使用 Na_2S 或 K_2S ，非常特别优选使用 Na_2S 。

[0247] 例如在有机溶剂中进行该反应。合适的溶剂是 1, 2-二甲氧基乙烷、二乙醚、乙腈、二氯甲烷或所述溶剂的混合物。优选使用二乙醚、乙腈或二氯甲烷，非常特别优选使用二氯甲烷。

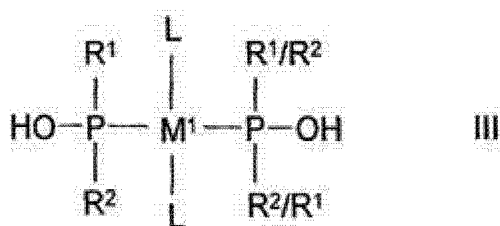
[0248] 优选在 $-30^\circ C$ 至室温，特别优选在室温下进行该反应。

[0249] 本发明还涉及如上所述的含有至少一种式 I 的化合物的过渡金属络合物。优选使用 $A=O$ 的式 I 的化合物，即优选形成金属 -P 和金属 -O 键或金属 -P 或金属 -O 键。式 I 的化合物的位置可以一方面在末端，另一方面可形成螯合物。其中 $n=1$ 且 $X=H$ 或具有 1 至 18 个 C 原子的烷基或其中 $n=0$ 且 $X=H$ 的式 I 的化合物优选用于形成金属络合物。其中 $A=O$ 、 $n=1$ 且 $X=H$ 或具有 1 至 18 个 C 原子的烷基或其中 $A=O$ 、 $n=0$ 且 $X=H$ 的式 I 的化合物特别优选用于形成金属络合物。

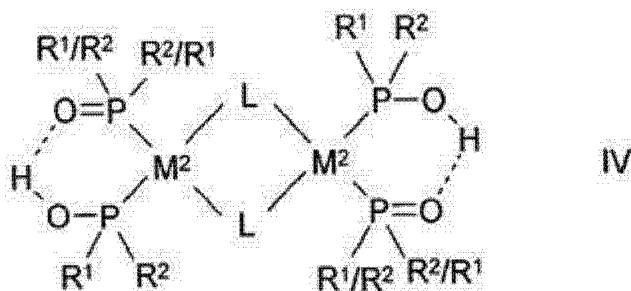
[0250] 优选的过渡金属络合物符合式 III 至 VII，其中优选使用 $A=O$ 、 $n=1$ 且 $X=H$ 的式 I 的化合物。本领域技术人员也已知这些式 III 至 VII 适用于如上所述的式 I 的其它化合物。

[0251] 优选的过渡金属络合物因此是式 III 至 VII 的化合物

[0252]



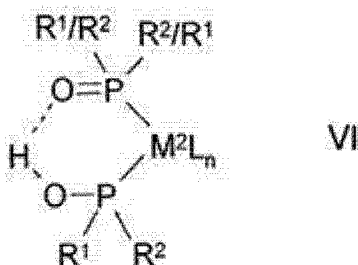
[0253]



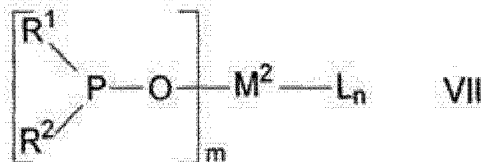
[0254]



[0255]



[0256]



[0257] 其中

[0258] M^1 和 M^2 是选自 Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Ni、Co、Fe、Au、Os、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Mo、W、Re、Y、Nd、Yb、Sm、Tb 或 La 的过渡金属，

[0259] L 是阴离子、中性或阳离子带电配体，

[0260] R^1 和 R^2 彼此独立地各自代表具有 2 至 12 个 C 原子的直链或支链全氟烷基，且式 IV 中的 R^1/R^2 代表 R^1 或 R^2 ，或式 IV 中的 R^2/R^1 代表 R^2 或 R^1 ，且 R^0 代表具有 1 至 8 个 C 原子的直链或支链烷基，且

[0261] n 是指饱和 M^1 或 M^2 的化合价所必须的配体数，

[0262] 且

[0263] 其中

[0264] 在式 VII 中，总和 $n+m$ 相当于金属 M^2 的配位数。

[0265] 在式 VII 中，n 也可等于 0。

[0266] M^1 和 M^2 优选选自 Pt、Pd、Rh、Ru 和 Ni，非常特别优选为 Pd 和 Pt 或 Pd 或 Pt。

[0267] 本发明的金属络合物的配体可以是金属络合物领域的技术人员已知的阴离子、中性或阳离子带电配体。配体 L 的实例优选选自 H、OH、Cl、=O、CO、 CH_3CN 、 R^0COO 、 PR_3^0 、三价膦

酸、次膦酸盐 / 酯(phosphinites)、 NR_3^0 、二烷基醚、环醚,包括四氢呋喃和二氧杂环己烷、双键、三键、芳基、环戊二烯基或杂环配体,例如杂环卡宾,或“钳形配体”;L 非常特别优选为 Cl。

[0268] 钳形配体例如从 C. J. Moulton 等人, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 1020 - 1024, M. E. van der Boom 等人, Chem. Rev. 2003, 103, 1759-1792 中获知,并且是催化领域的技术人员已知的。钳形络合物由金属中心和经由至少一个金属-碳 σ 键连接到金属中心上的三齿配体构成。实例是平面芳基化合物。

[0269] 取代基 R^1 、 R^2 、 R^0 具有上示含义或上文指出的优选含义。

[0270] 络合物的类型——无论是式 III、V、VI 或 VII 的单核络合物还是式 IV 的多核络合物——取决于所选反应条件、金属阳离子以及配体。也可以形成和使用所述过渡金属络合物的混合物。

[0271] 式 III 至 VII 的过渡金属络合物及其混合物也非常适用于均相催化。混合物因此是式 III 与式 IV、V、VI 或 VII 的络合物的混合物、络合物 IV 与式 V、VI 或 VII 的混合物、式 V 与式 VI 或 VII 的络合物的混合物、式 VI 和 VII 的混合物、式 III 至 VII 的络合物的三组分组合或式 III 至 VII 的络合物的四组分组合。

[0272] 如上所述的式 III 至 VII 的取代基相同或不同的混合物也是有利的。

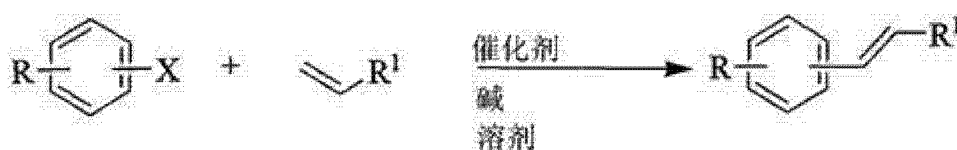
[0273] 如上所述的本发明的式 III、IV、V、VI 或 VII 的金属络合物及其混合物优选有利于下列反应：

[0274] Heck 反应、Suzuki 反应、与硅氧烷的 Hiyama 反应、Kumada-Torriu 反应、Negishi 反应、Negishi-Stille 反应、Sonogashira 反应、C-S 偶联反应、C-N 偶联反应、C-O 偶联反应、C-B 偶联反应、C-P 偶联反应、脱羧联芳基偶联、加氢甲酰化或 C-H 活化、聚合或氧化和氢化反应。

[0275] 下面显示每种反应类型的细节：

[0276] Heck 反应：

[0277]



[0278] 机制¹

[0279] - 原材料: 2-氯喹啉, $\text{R}^1=\text{CO}_2t\text{-Bu}$ $\rightarrow$ 催化剂: POPd, POPd1, POPd2¹

[0280] - $\text{R}^1=\text{CO}_2t\text{-Bu}$ $\rightarrow$ 催化剂: POPd²

[0281] - $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$, CO_2Bu $\rightarrow$ 催化剂: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /卡宾³

[0282] - $\text{R}^1=\text{Ph}$, $\text{CO}_2n\text{-Bu}$ $\rightarrow$ 催化剂: PdHAP-1⁴

[0283] - $\text{R}^1=\text{CO}_2n\text{-Bu}$ $\rightarrow$ 催化剂: $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}]_2/\text{tedicyp}$ ^{5,6}

[0284] - $\text{R}^1=\text{CO}_2n\text{-Bu}$, $\text{CO}_2t\text{-Bu}$ $\rightarrow$ 催化剂: $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ⁷

[0285] - $\text{R}^1=\text{CO}_2n\text{-Bu}$, $\rightarrow$ 催化剂: Pd/卡宾络合物⁸

[0286] - 离子液体中的 Pd 催化⁹

[0287] 碱: K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 NaOAc 、 Cy_2NMe 、 Et_3N 、 $t\text{-BuOK}$ 、 $t\text{-BuONa}$ 、DABCO。

[0288] 溶剂:DMF、二氧杂环己烷、DMA、NMP、甲苯。

[0289] 温度:回流。

[0290] 1 J. P. Knowles, A. Whiting, *Org. & Biomol. Chem.*, 2007, 5, 31-44。

[0291] 2 C. Wolf, R. Lerebours, *J. Org. Chem.*, 2003, 68, 7077-7084。

[0292] 3 G. Y. Li, G. Zheng, A. F. Noonan, *J. Org. Chem.*, 2001, 66, 8677-8681。

[0293] 4 V. Caló, R. Del Sole, A. Nacci, E. Schingaro, F. Scordari, *Eur. J. Org. Chem.*, 2000, 2000, 869-871。

[0294] 5 K. Mori, K. Yamaguchi, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 11572-11573。

[0295] 6 M. Feuerstein, H. Doucet, M. Santelli, *J. Org. Chem.*, 2001, 66, 5923-5925。

[0296] 7 M. Feuerstein, H. Doucet, M. Santelli, *Synlett.*, 2001, 12, 1980-1982。

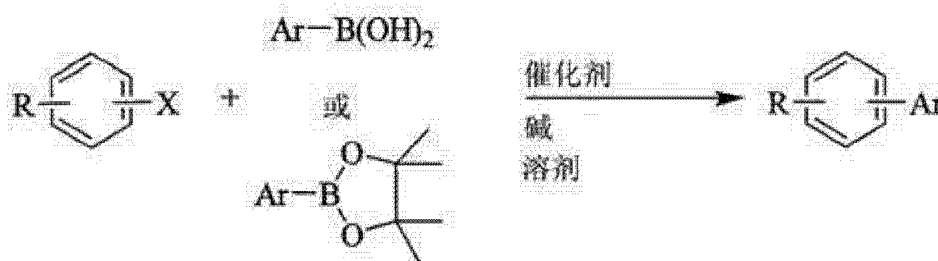
[0297] 8 A. H. M. de Vries, J. M. C. A. Mulders, J. H. M. Mommers, H. J. W. Henderickx, J. G. de Vries, *Org. Lett.*, 2003, 5, 3285-3288。

[0298] 9 Ai-E Wang, Jian-Hua Xie, Li-Xin Wang, Qi-Lin Zhou, *Tetrahedron*, 2005, 61, 259-266。

[0299] 10 R. Singh, M. Sharma, R. Mangain, D. S. Rawat, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2008, 19, 357-379。

[0300] Suzuki 反应:

[0301]



[0302] - 在室温下反应 -> 催化剂: $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(t\text{-Bu})_3$ ¹¹

[0303] - 在室温下反应 -> 催化剂: $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{COD})]/$ 哌嗪¹²

[0304] - R=2-氟苯 -> 催化剂: $\text{Pd}(\text{OAc})_2/$ 膦配体¹³

[0305] - $\text{Ar}=\text{C}_6\text{F}_5$ -> 催化剂: $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(t\text{-Bu})_3$ ¹⁴

[0306] - $\text{Ar}=\text{C}_6\text{F}_5$ + 二溴噻吩 -> $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ¹⁵

[0307] - $\text{Ar}=\text{Ph}$ -> 催化剂: POPd ¹⁶

[0308] - 镍催化剂 $[\text{Ni}(\text{cod})_2]/\text{PCy}_3$ (环己烷)¹⁷

[0309] - 镍催化剂 $[\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$ ¹⁸

[0310] - R=苄基磷酸酯 -> 催化剂: $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ ¹⁹

[0311] - 综述文章,与 Stille 和 $\text{Si}(\text{OMe})_3$ 比较²⁰

[0312] 11 A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 4020-4028。

[0313] 12 S. Mohanty, D. Suresh, M. S. Balakrishna, J. T. Mague, *Tetrahedron*, 2008, 64, 240-247。

[0314] 13 J. Kingston, J. Verkade, *J. Org. Chem.*, 2007, 72, 2816-2822。

[0315] 14 T. Korenaga, T. Kosaki, R. Fukumura, T. Ema, T. Sakai, *Org. Lett.*, 2005, 7, 4915-4917。

[0316] 15 K. Takimiya, N. Niihara, T. Otsubo, *Synthesis*, 2005, 10, 1589-1592。

[0317] 16 G. Y. Li, *J. Angew. Chem.*, 2001, 113, 1561-1564。

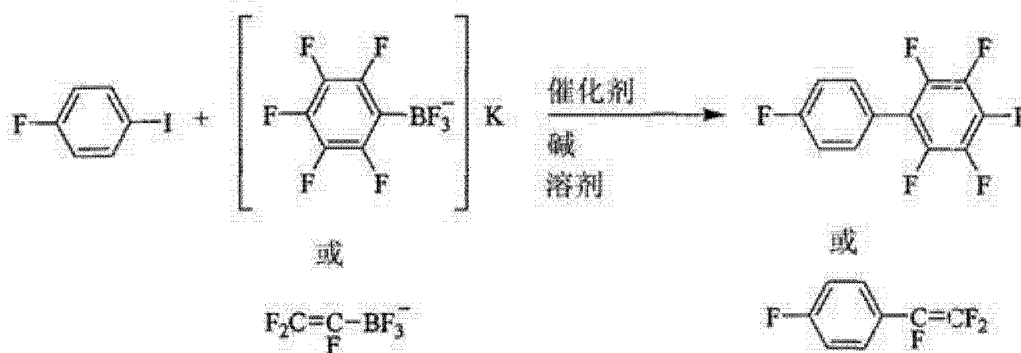
[0318] 17 M. Tobisu, T. Shimasaki, N. Chatani, *Angew. Chem.*, 2008, 120, 4944-4947。

[0319] 18 A. F. Indolese, *Tetrahedron Lett.*, 1997, 38, 3513-3516。

[0320] 19 M. McLaughlin, *Org. Lett.*, 2005, 7, 4875-4878。

[0321] 20 C. J. Handy, A. S. Manoso, W. T. McElroy, W. M. Seganish, P. DeShong, *Tetrahedron*, 2005, 61, 12201-12225。

[0322]



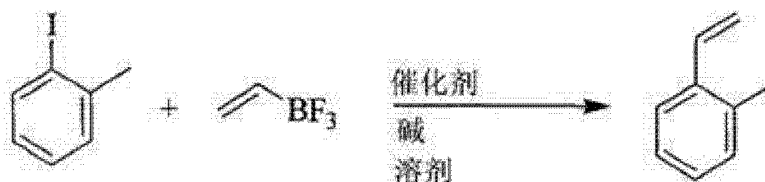
[0323] -> 使用全氟烷基三氟硼酸盐的变体 ; 催化剂 : Pd(OAc)₂/PPh₃²¹

[0324] 其它论文 ->

[0325] - 催化剂 : [Pd(dppf)Cl₂]²²

[0326] - 三氟硼酸乙烯酯和 3,5-双(苄氧基)-4-溴苯甲酸苄酯 -> 催化剂 : [Pd(dppf)Cl₂]²³

[0327]



[0328] - 催化剂 : Pd(OAc)₂²⁴

[0329] -> 综述²⁵

[0330] 碱 : K₂CO₃、Na₂CO₃、Cs₂CO₃、CsF、KF、*t*-BuOK、*t*-BuONa、NaOH、KOH、K₃PO₄

[0331] 溶剂 : 二氧杂环己烷、THF、MeOH、Me₂CHOH、DME、甲苯、DMF、DMA、NMP。

[0332] 温度 : RT 至回流。

[0333] 21 H.-J. Frohn, N. Yu. Adonin, V. V. Bardin, V. F. Starichenko, *Tetrahedron Lett.*, 2002, 43, 8111-8114。

[0334] 22 G. W. Kabalka, G. Dong, B. Venkataiah, *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 5139-5141。

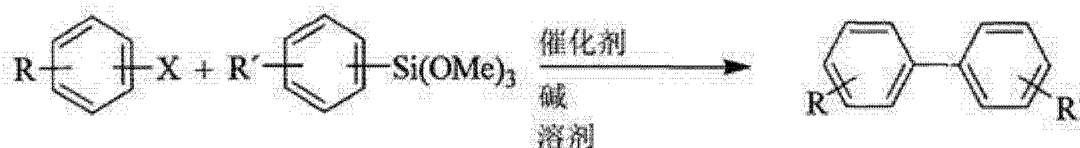
[0335] 23 R. R. Carter, J. K. Wyatt, *Tetrahedron Lett.*, 2006, 47, 6091-6094。

[0336] 24 L. Joucla, G. Cusati, C. Pinel, L. Djakovitch, *Tetrahedron Lett.*, 2008, 49, 4738-4741。

[0337] 25 S. Darses, J.-P. Genet, *Chem. Rev.*, 2008, 108, 288-325。

[0338] 与硅氧烷的 Hyama 反应：

[0339]



[0340] - 在水中与芳基卤反应 → 催化剂 :POPd1²⁶

[0341] - 原材料 :4- 卤代喹啉 → 催化剂 POPd, POPd1, POPd2²⁷

[0342] - 综述文章,与 Stille 和 Suzuki 比较²⁰

[0343] 碱 :TBAF、K₂CO₃、Na₂CO₃、Cs₂CO₃、NaOH、KOH、K₃PO₄。

[0344] 溶剂 :DMF、MeCN、*i*-PrOH、EtOAc、DMA、THF。

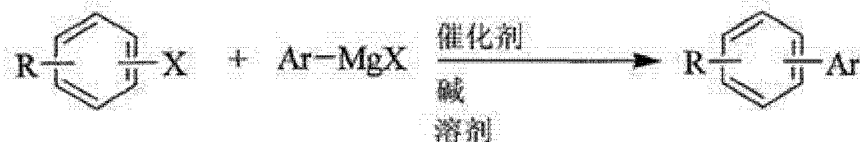
[0345] 温度 :回流。

[0346] 26 C. Wolf, R. Lerebours, *Org. Lett.*, 2004, 6, 1147-1150。

[0347] 27 C. Wolf, R. Lerebours, E. H. Tanzini, *Synthesis*, 2003, 13, 2069-2073。

[0348] Kumada-Torui 反应

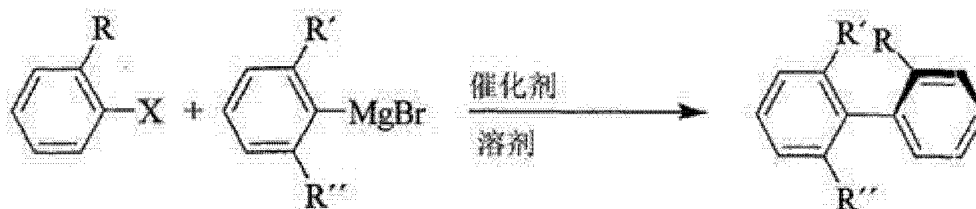
[0349]



[0350] 催化剂 :POPd, POPd1²⁸

[0351] 28 G. Y. Li, *J. Organomet. Chem.*, 2002, 653, 63-68。

[0352]



[0353] - R=Me、异丙基、OMe ;R' = Me、环己烷、OMe, R'' =Me、H、OMe ;或 2-MgBr- 三联苯 →
催化剂 :POPd, Ni(COD)₂/(*t*-Bu)₂P(O)H²⁹

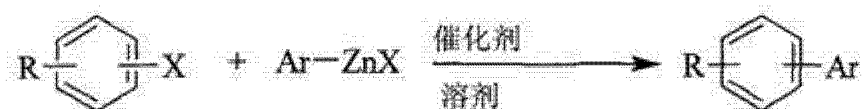
[0354] 溶剂 :THF、二氧杂环己烷、Et₂O、DME。

[0355] 温度 :RT 或回流

[0356] 29 C. Wolf, H. Xu, *J. Org. Chem.*, 2008, 73, 162-167。

[0357] Negishi 反应

[0358]



[0359] - Ar=Ph、X=Cl -> 催化剂:POPd、POPd2³⁷

[0360] - Ar= 烷基、芳基、链烯基 -> 催化剂: Pd₂(dba)₃/PCyp₃ (注: Cyp= 环戊基)³⁰

[0361] - R=2, 4, 6- 异丙基, Ar=OMe -> 催化剂 Pd₂(dba)₃/ S-phos. 或 Ru-phos. 等³¹

[0362] 溶剂: NMP、THF、甲苯、DME。

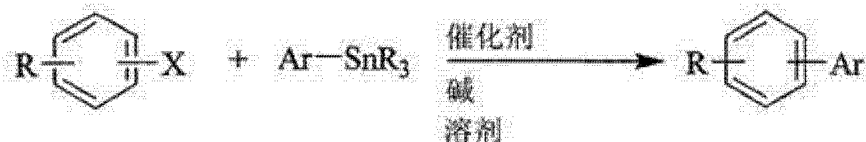
[0363] 温度: 室温至回流

[0364] 30 J. Zhou, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 12527-12530.

[0365] 31 J. E. Milne, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 13028-13032.

[0366] Negishi-Stille 反应

[0367]



[0368] - 原材料: 4- 卤代喹啉 -> 催化剂: POPd, POPd1, POPd2^{2, 32}

[0369] - 由 Stille 和 Heck 反应的一罐式合成³³

[0370] 碱: R₃N。

[0371] 溶剂: 二氧杂环己烷、DMF、THF。

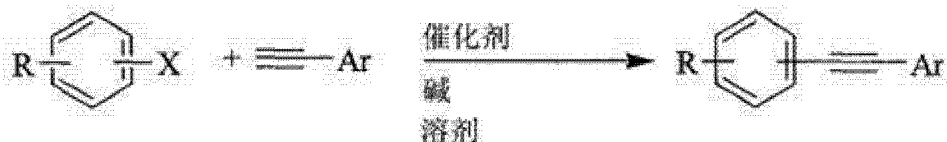
[0372] 温度: 回流。

[0373] 32 C. Wolf, R. Lerebours, *J. Org. Chem.*, 2003, 68, 7551-7554.

[0374] 33 P. von Zezschwitz, F. Petry, A. de Meijere, *Chem. Eur. J.*, 2001, 7, 4035-4046.

[0375] Sonogashira 反应

[0376]



[0377] - 使用各种位阻膦配体并计算动力学³⁴

[0378] - 在水中的 Sonogashira 反应³⁵

[0379] - 在离子液体中的 Sonogashira 反应³⁶

[0380] 碱: 胺、吡咯烷、NaOH、KOH、K₂CO₃、Cs₂CO₃、Na₂CO₃。

[0381] 溶剂: 二氧杂环己烷、DMF、四氟硼酸 1- 正丁基 -3- 甲基咪唑鎓。

[0382] 温度: 回流。

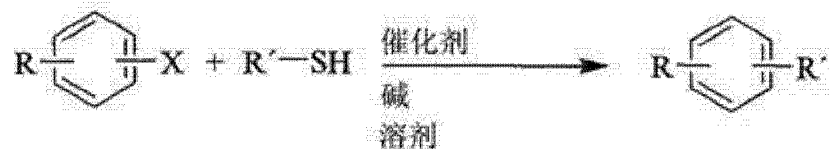
[0383] 34 M. R. an der Heiden, H. Plenio, S. Immel, E. Burello, G. Rothenberg, H. C. J. Hoefsloot, *Chem. Eur. J.*, 2008, 14, 2857-2866.

[0384] 35 C. Wolf, R. Lerebours, *Org. Biomol. Chem.*, 2004, 2, 2161。

[0385] 36 J.-C. Hierso, J. Boudon, M. Picquet, P. Meunier, *Chem. Eur. J.*, 2007, 13, 583-587。

[0386] C-S 偶联反应：

[0387]



[0388] - R' = *t*-Bu ; -> 催化剂 : POPd¹⁶

[0389] - R' = 烷基, Ph -> 催化剂 : POPd, POPd1^{3, 2, 37}

[0390] 碱 : *t*-BuOK、*t*-BuONa、Cy₂NMe、Et₃N、K₂CO₃、Cs₂CO₃、Na₂CO₃。

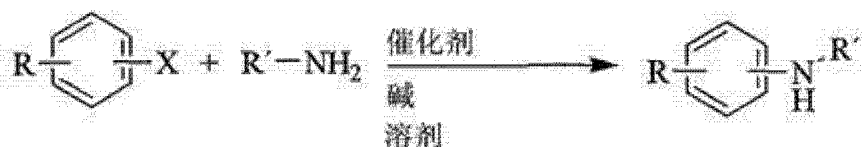
[0391] 溶剂 : DMSO、二氧杂环己烷、甲苯、DME。

[0392] 温度 : RT 至回流。

[0393] 37 G. Y. Li, *J. Org. Chem.*, 2002, 67, 3643-3650。

[0394] C-N 偶联反应：

[0395]

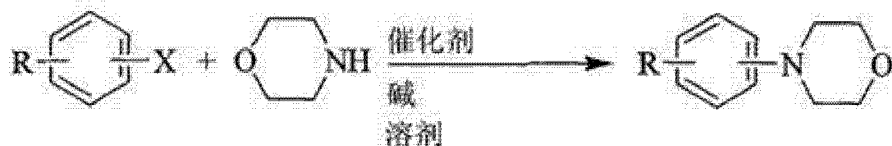


[0396] - 原材料 : 4- 卤代喹啉 ; R' = Ph -> 催化剂 : POPd, POPd1, POPd2^{2, 3, 16}

[0397] - 在室温下的铜催化剂 [CuI/*N,N*-二乙基水杨酰胺]³⁸

[0398] 38 A. Shafir, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 8742-8473。

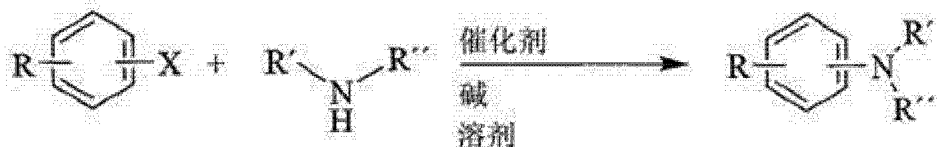
[0399]



[0400] - 在室温下反应 -> 催化剂 : Pd(OAc)₂/ 膦配体³⁹

[0401] 39 Ch. V. Reddy, J. V. Kingston, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.*, 2008, 73, 3047-3062。

[0402]



[0403] - 在室温下反应 ; R' = Me, R'' = Ph -> 催化剂 : Pd(OAc)₂/ 膦配体³⁹

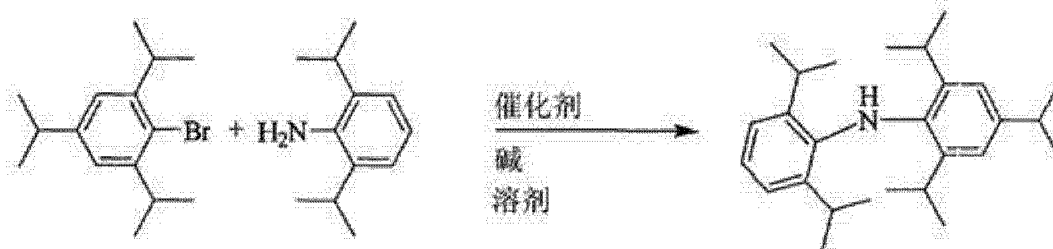
[0404] - 在 80℃ 下反应, Ph -> 催化剂 : Pd(OAc)₂/ 膦配体³⁹

[0405] - 镍催化剂 [反式-卤芳基双(三苯膦)镍(II)]⁴⁰

[0406] - 在室温下反应 -> 催化剂: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ / 膦配体³⁹

[0407] 40 C. Chen, L.-M. Yang, *J. Org. Chem.*, 2007, 72, 6324-6327。

[0408]



[0409] - 在室温下反应 -> 催化剂: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ / 膦配体³⁹

[0410]



[0411] - 在室温下反应 -> 催化剂: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ / 膦配体³⁹

[0412] 碱: $t\text{-BuOK}$ 、 $t\text{-BuONa}$ 、 R_3N 、 NaOH 、 KOH 、 K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 Na_2CO_3 。

[0413] 溶剂: DMSO 、二氧杂环己烷、甲苯、 DMF 。

[0414] 温度: RT 至回流。

[0415] C-O 偶联反应:

[0416]



[0417] - C-O 偶联, 随后 Claisen 重排 -> 催化剂: Cu / 胺配体 [1, 10-菲咯啉]⁴¹

[0418] - 在伯和仲醇情况下的 C-O 偶联 -> 催化剂: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ / 膦配体 [注: Strem 公司]

42

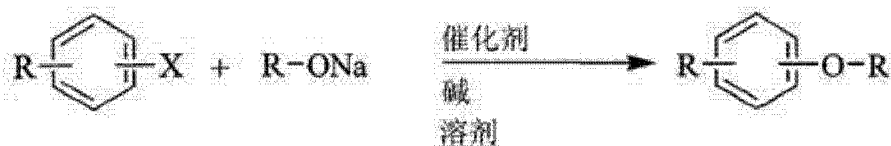
[0419] - 在氨基醇情况下的 C-N vs. C-O 偶联 -> 在铜催化的合成中的选择性 [CuI/二酮]⁴³

[0420] 41 G. Nordmann, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 4978-4979。

[0421] 42 A. V. Vorogushin, X. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 8146-8149。

[0422] 43 A. Shafir, P. A. Lichtor, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 3490-3491。

[0423]



[0424] - X=Br, Cl; R=*t*-Bu → 催化剂: Pd₂(dba)₃/P(*t*-Bu)₃ 或膦配体, 其不是空气稳定的⁴⁴

[0425] 碱: *t*-BuOK、*t*-BuONa、NaOH、KOH、K₂CO₃、Cs₂CO₃、Na₂CO₃。

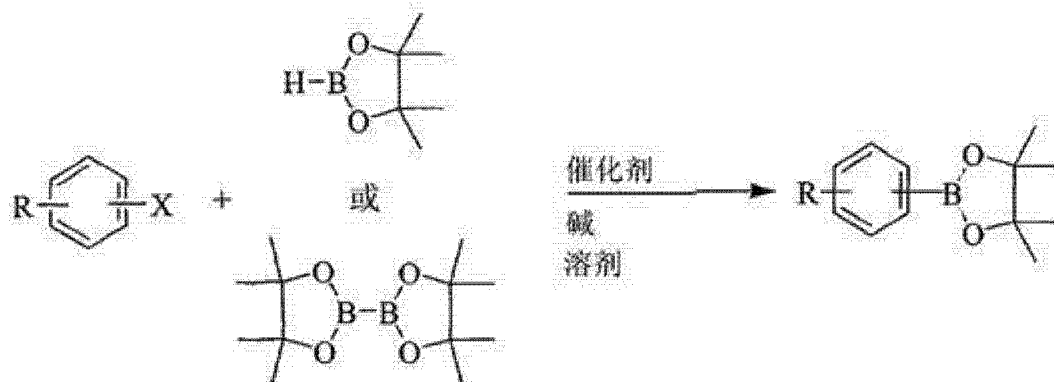
[0426] 溶剂: DMSO、二氧杂环己烷、甲苯、DMF、DME、*o*-二甲苯

[0427] 温度: 回流。

[0428] 44 G. Mann, C. Incarvito, A. L. Rheingold, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 3224-3225。

[0429] C-B 偶联反应:

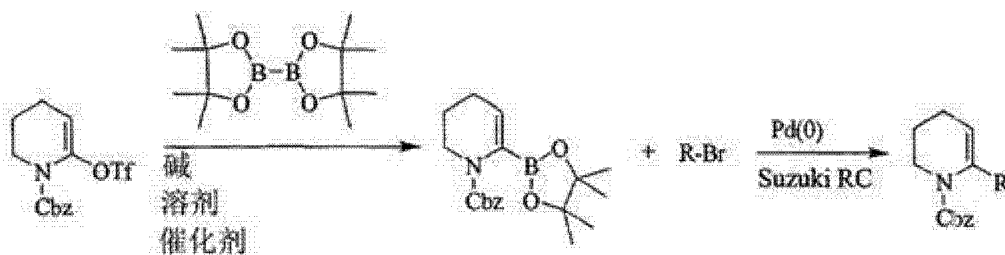
[0430]



[0431] - 原材料: R¹R²N-BH₂ R¹=R²=*i*Pr → 催化剂: (PPh₃)₂PdCl₂⁴⁵

[0432] 45 L. Euzenat, D. Horhant, Y. Ribourdouille, C. Duriez, G. Alcaraz, M. Vaultier, *Chem. Commun.*, 2003, 2280-2281。

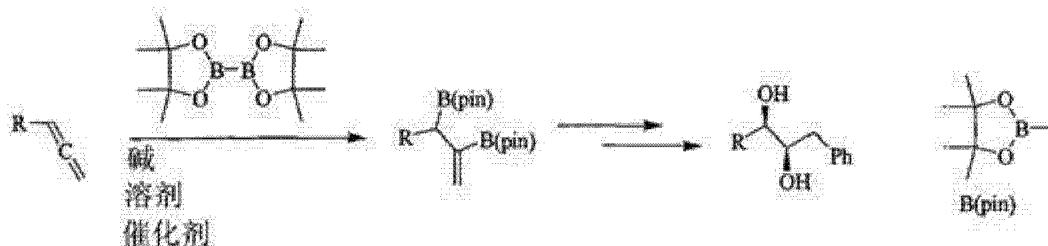
[0433]



[0434] - 原材料: 内酰胺衍生物; 随后在 Suzuki 反应中反应⁴⁶

[0435] 46 A. Ferrali, A. Guarna, F. Lo Galbo, E. G. Occhiato, *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 5271-5274。

[0436]



[0437] - 原材料:二烯 $\rightarrow$ 催化剂: $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ / 膦配体⁴⁷

[0438] 碱: NaOH 、 KOH 、 K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_3PO_4 、 R_3N 。

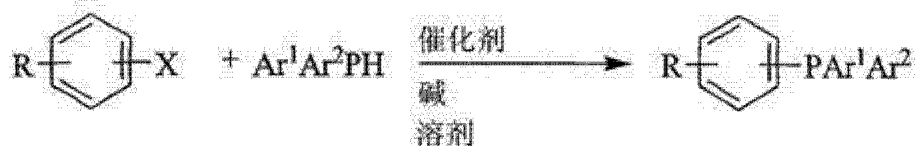
[0439] 溶剂: 二氧杂环己烷、甲苯、DMF、DME。

[0440] 温度: 回流

[0441] 47 N. F. Pelz, J. P. Morken, *Org. Lett.*, 2006, 8, 4557-4559。

[0442] C-P 偶联反应:

[0443]



[0444] - 原材料: 2, 6- 二溴吡啶 $\rightarrow$ 催化剂: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ⁴⁸

[0445] - $\text{Ar}^1=\text{Ar}^2=\text{Ph}$ $\rightarrow$ 催化剂: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$; 微波⁴⁹

[0446] - $\text{Ar}^1=2-(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{H}_4$ $\rightarrow$ 催化剂: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ / 膦配体⁵⁰

[0447] 碱: R_3N 、 N-Me- 哌啶、 KOAc 、 NaOAc 、 DABCO 、 K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 Na_2CO_3 。

[0448] 溶剂: 甲苯、DMF、DMA、乙腈、甲醇、NMP。

[0449] 温度: 回流。

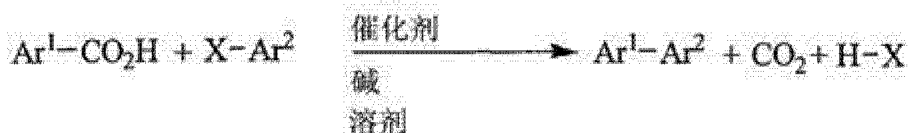
[0450] 48 O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.*, 1996, 522, 69-76。

[0451] 49 A. Stadler, C. O. Kappe, *Org. Lett.*, 2002, 4, 3541-3543。

[0452] 50 C. Korff, G. Helmchen, *Chem. Commun.*, 2004, 530-531。

[0453] 脱羧联芳基偶联:

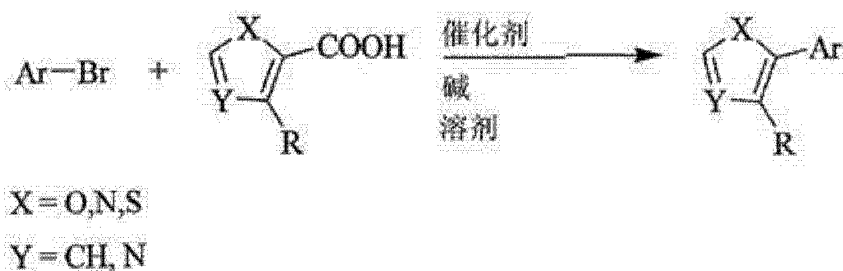
[0454]



[0455] - 使用各种杂芳族羧酸 $\rightarrow$ 催化剂: $\text{Pd}/\text{P}(t\text{-Bu})_3$ ⁵¹

[0456] 51 P. Forgione, M.-C. Brochu, M. St-Onge, K. H. Thesen, M. D. Bailey, F. Bilodeau, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 11350-11351。

[0457]



[0458] -> 催化剂: $\text{Pd}/\text{P}(t\text{-Bu})_3$ ⁵²

[0459] 与 C-H 活化相比的优点是由羰基官能确保的区域选择性。

[0460] 碱: K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_3PO_4 、 R_3N 。

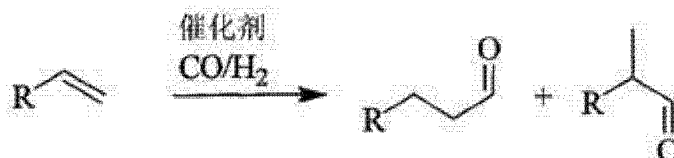
[0461] 溶剂: NMP、甲苯、DMF、DME。

[0462] 温度: 回流

[0463] 52 O. Baudoin, *Angew. Chem.*, 2007, 119, 1395-1397。

[0464] 加氢甲酰化:

[0465]



[0466] - 催化剂 $\text{Rh}(\text{I})/\text{BISBI}$, BIPHEPHOS , XANTPHOS ⁵³

[0467] - 中间体的表征 -> $\text{Pt}/\text{Ph}_2\text{POH}$ ⁵⁴

[0468] - 长链 α -烯烃 > C_7 ; H_2O /有机溶剂两相体系 -> 催化剂: 膦酸盐/膦络合物⁵⁵

[0469] - 烯酰胺的立体选择性加氢甲酰化 -> 催化剂: $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ /亚膦酸盐配体⁵⁶

[0470] - 研究具有各种空间和电子性质的亚膦酸盐(Ex.: $4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$); 使用超临界 CO_2 -> 催化剂: Rh /亚膦酸盐⁵⁷

[0471] - 在离子液体中的加氢甲酰化⁵⁸

[0472] 溶剂: 甲苯, H_2O 。

[0473] 温度: $60\text{--}120^\circ\text{C}$ 。

[0474] 其它条件(cond.): 20 - 60 巴 CO_2/H_2

[0475] 53 B. Breit, *Acc. Chem. Res.*, 2003, 36, 264-275。

[0476] 54 P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, J. H. G. Frijns, G. Orpen, *Organometallics*, 1990, 9, 1211-1222。

[0477] 55 S. Bischoff, M. Kant, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39, 4908-4913。

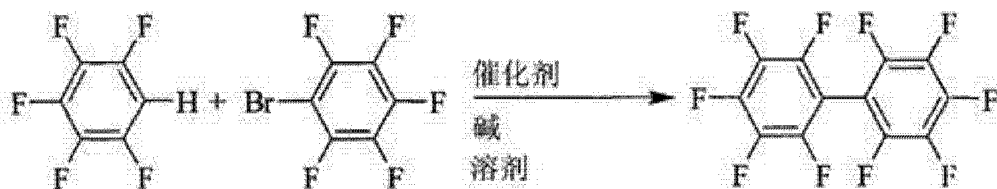
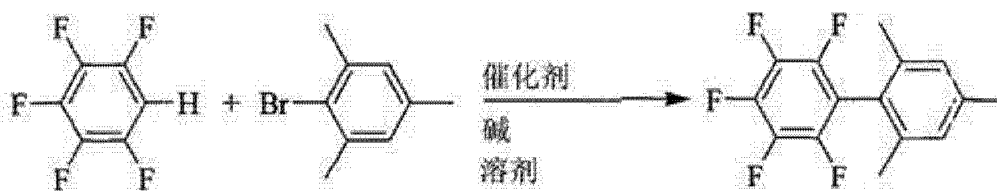
[0478] 56 O. Saidi, J. Ruan, D. Vinci, X. Wu, J. Xiao, *Tetrahedron Lett.*, 2008, 49, 3516-3519。

[0479] 57 C. T. Estorach, A. Orej' on, A. M. Masdeu-Bult'o, *Green Chemistry*, 2008, 10, 545-552。

[0480] 58 M. Haumann, A. Riisager, *Chem. Rev.*, 2008, 108, 1474-1497。

[0481] C-H 活化:

[0482]



[0483] - 原材料:五氟苯、2,3,5,6-四氟吡啶、1,3,5-三氟苯等 $\rightarrow$ 催化剂: $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{S-phos}$.⁵⁹ [其它论文]^{60, 61}

[0484] - 从C-H活化开始的钯催化的反应⁶²

[0485] 碱: K_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 R_3N 、 KOt-Bu 、 NaOt-Bu 。

[0486] 溶剂:甲苯、DMF、DME、DMA、*i*-PrOAc、EtOAc。

[0487] 温度:回流。

[0488] 59 M. Lafrance, D. Shore, K. Fagnou, *Org. Lett.*, 2006, 8, 5097-5100。

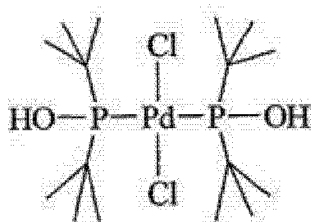
[0489] 60 M. Lafrance, C. N. Rowley, T. K. Woo, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 8754-8756。

[0490] 61 L.-C. Campeau, M. Parisien, A. Jean, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 581-590。

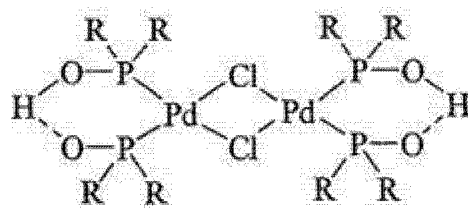
[0491] 62 R. Skouta, C.-J. Li, *Tetrahedron*, 2008, 64, 4917-4938。

[0492] 文献中所用的催化剂的结构:

[0493]

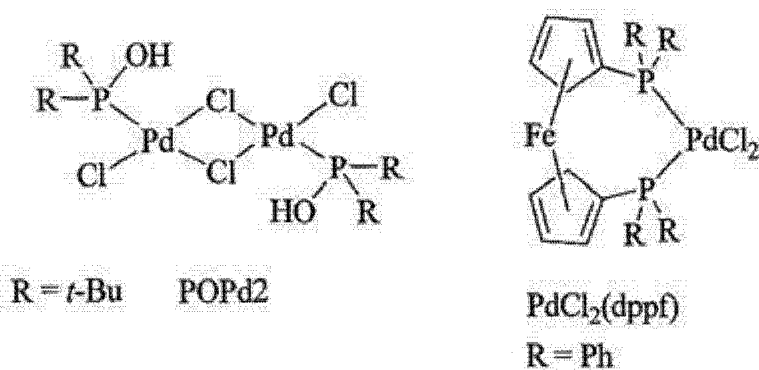


POPd

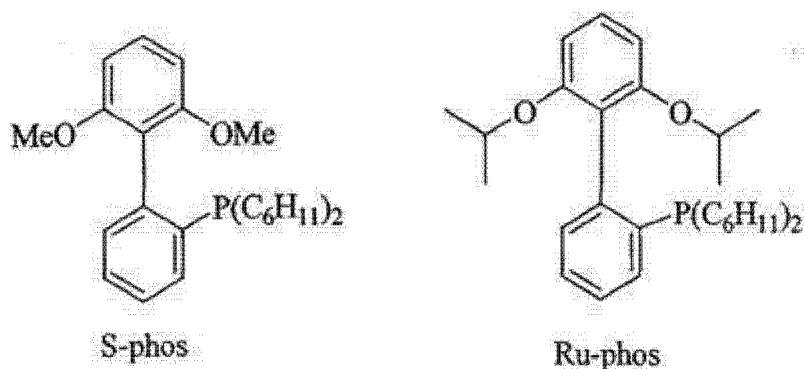


R = *t*-Bu POPd1

[0494]



[0495]



[0496] 本发明还涉及如上所述的式 III、IV、V、VI 和 VII 的过渡金属络合物的制备方法，其特征在于使如上所述或如优选描述的式 I 的化合物(特别优选其中 X=H 且 n=1)与含有过渡金属的前体化合物，特别是化合物 M¹L₂ 或 M²L₂ (其中 M¹、M² 和 L 具有上示含义或优选含义之一)反应。

[0497] 例如在有机溶剂中进行反应。但是，也可以无溶剂地进行反应。合适的溶剂是二乙醚、1, 2-二甲氧基乙烷、乙腈或四氢呋喃。优选使用二乙醚。

[0498] 在 -30℃ 至溶剂沸点下，优选在 0℃ 至室温下，特别优选在室温下进行该反应。

[0499] 优选使用干燥溶剂和在惰性气体条件下，即在惰性气体，如氩气或氮气下进行该反应。

[0500] 本发明还涉及式 III、IV、V、VI 或 VII 的络合物及其混合物作为用于表面处理或用于制造相应金属 M¹ 或 M² 的纳米粒子的催化剂的用途。

[0501] 通过式 III、IV、V、VI 或 VII 的络合物或式 II 的盐在溶剂中，例如在有机溶剂或离子液体中，或在惰性液体或气相中，或在无溶剂的情况下的还原、热解、光分解或电解合成纳米粒子(J. Krämer 等人，Ionische Flüssigkeiten als Templat für Nanosynthesen [Ionic Liquids as Template for Nanosyntheses], GIT Laboratory Journal, No. 4, 2008, 第 400-403 页; E. Redel 等人，First Correlation of Nanoparticles Size-Dependent Formation with Ionic Liquid Anion Molecular Volume, Inorganic Chemistry, 47, 2008, 第 14-16 页)。

[0502] 此外，如上所述的式 II 的盐(其中 Y⁺ 不包括 Ag⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺ 或 Cs⁺) 优选形成离子液体。

[0503] 离子液体的应用领域是例如用作溶剂或溶剂添加剂、用作相转移催化剂、用作萃

取剂、用作传热介质、用作表面活性物质、用作增塑剂、用作抗静电剂、用作阻燃剂或用作导电盐或用作电化电池和光电化学电池的添加剂。

[0504] 本发明因此还涉及如上所述的式 II 的盐(其中 Y^+ 不包括 Ag^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 或 Cs^+) 作为溶剂或溶剂添加剂、作为相转移催化剂、作为萃取剂、作为传热介质、作为表面活性物质、作为增塑剂、作为抗静电剂、作为阻燃剂或作为导电盐或作为电化电池和光电化学电池的添加剂的用途。

[0505] 在用作溶剂的情况下,这适用于本领域技术人员已知的任何类型的反应,例如适用于过渡金属或酶催化的反应,例如加氢甲酰化反应、低聚反应、酯化或异构化反应,其中所述名单不是限定性的。

[0506] 在用作萃取剂时,该离子液体可用于分离出反应产物以及用于分离出杂质,这取决于各组分在该离子液体中的溶解度。此外,该离子液体也可在多种组分的分离中,例如在一混合物的多种组分的蒸馏分离中充当分离剂。

[0507] 另一些可能的用途是用作聚合物材料中的增塑剂、用作许多材料或用途的阻燃剂和用作各种电化电池和用途中,例如原电池、电容器或燃料电池中的导电盐或添加剂。

[0508] 离子液体,即在此,如上定义的式 II 的盐的另一些应用领域是用作含碳水化合物化合物的固体,特别是生物聚合物及其衍生物或分解产物的溶剂。此外,一些优选的式 II 的盐可能适合作为油脂、机器例如压缩机、泵或液压装置用的工作液体。此外,一些优选的式 II 的盐也可能适用于光电电池,例如在传感器中。

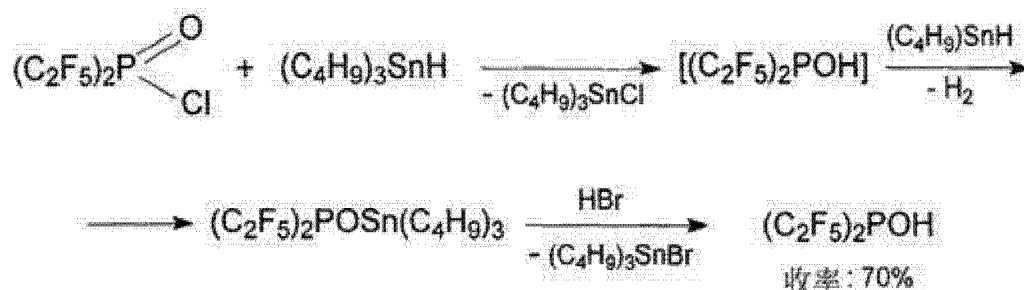
[0509] 甚至无需进一步的注释,估计本领域技术人员能够在最宽范围内利用上文的描述。优选实施方案和实施例因此仅被视为描述性的公开内容,其无论如何绝对不是限制性的。

[0510] 实施例:

[0511] 除非实施例中另行指明,在带有具有氙锁定的 5 mm 1H /BB 宽带探针的 Bruker Avance 300 光谱仪中在 20°C 下在氙化溶剂中的溶液上测量 NMR 谱。各种核的测量频率为: 1H :300.13 MHz, ^{19}F :282.41 MHz, ^{31}P :121.49 MHz 和 ^{13}C :75.47 MHz。分别指出各试样或数据组的参照方法。

[0512] 实施例 1:双(五氟乙基)三价磷酸

[0513]



[0514] 将 4.79 克(16.5 毫摩尔) $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$ 溶解在 1,6-二溴己烷中,并将该溶液脱气(真空)15 分钟。加入 2.20 克(6.9 毫摩尔)双(五氟乙基)氧膦基氯 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ 。将该溶液在室温下搅拌 30 分钟,随后在真空中除去挥发性产物。将该残留物在室温下在 HBr 气氛(7.3 毫摩尔)下搅拌 20 分钟,随后在动态真空条件下除去挥发性化合物。使用具有不同温度的三个冷阱,在 -30°C、-78°C 和 -196°C。在 -78°C 下,获得无色液体并确定为是双(五氟

乙基)三价膦酸。该化合物在惰性气体条件下在室温下稳定。

[0515] ^1H NMR (C_6D_6 ; 标样:TMS), δ , ppm:2.2 s。

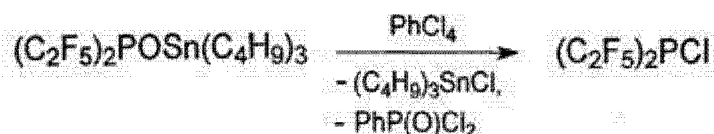
[0516] ^{19}F NMR (CDCl_3 ; 标样: CCl_3F), δ , ppm:-81.9 d, m (2CF_3), -123.4 d, d, m (CF_2 , F_A), -124.5 d, d, m (CF_2 , F_B), $^2J_{\text{P},\text{F}(\text{A})}=71$ Hz, $^2J_{\text{P},\text{F}(\text{B})}=57$ Hz, $^2J_{\text{F}(\text{A}),\text{F}(\text{B})}=320$ Hz, $^3J_{\text{P},\text{F}}=15$ Hz。

[0517] ^{31}P NMR (CDCl_3 ; 标样:85% H_3PO_4), δ , ppm:84.4 m。

[0518] 实施例 2:双(五氟乙基)三价膦酰氯或同义地,双(五氟乙基)氯膦

[0519] 方法 A:

[0520]



[0521] 将 2.5 克(7.8 毫摩尔)双(五氟乙基)氧膦基氯 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ 添加到 4.9 克(16.8 毫摩尔) $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$ 在 1,6-二溴己烷中的溶液中。将该反应混合物在室温下搅拌 1 小时,随后在真空中除去挥发性化合物。加入 1.24 克(5.0 毫摩尔) $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4$,并将该混合物在室温下搅拌 20 分钟。在动态真空条件下除去挥发性化合物。使用三个冷阱:-30°C、-78°C 和 -196°C。在 -196°C 下的冷阱含有无色液体,被确定为是双(五氟乙基)三价膦酰氯 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PCl}$ 。该化合物在惰性气体条件下在室温下稳定。

[0522] ^{19}F NMR (二乙醚;标样: CCl_3F), δ , ppm:-80.8 d, m (2CF_3), -116.5 m (2CF_2 , A, B 体系), $^3J_{\text{P},\text{F}}=14$ Hz。

[0523] ^{31}P NMR (二乙醚;标样:85% H_3PO_4), δ , ppm:60.4 m。

[0524] 方法 B:

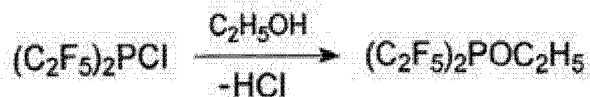
[0525]



[0526] 用过量(6 毫摩尔)的 1.5M KOH 水溶液处理 1.16 克(3.0 毫摩尔)三(五氟乙基)膦 $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}$ 在 1,2-二甲氧基乙烷中的溶液。将该混合物在室温下搅拌 30 分钟,并在真空中除去溶剂。将该残留物溶于 1,2-二甲氧基乙烷并加入过量 PCl_3 (6 毫摩尔),从而产生如上所述确定的双(五氟乙基)三价膦酰氯 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PCl}$ 。

[0527] 实施例 3:双(五氟乙基)次膦酸乙酯

[0528]



[0529] 将可根据实施例 2 获得的双(五氟乙基)三价膦酰氯 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PCl}$ 在室温下添加到乙醇和 4-二甲基氨基吡啶在二乙醚中的混合物中。分离出沉淀产物 4-二甲基氨基氯化吡啶,该溶液包含双(五氟乙基)次膦酸乙酯 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{POC}_2\text{H}_5$ 。

[0530] 通过常规方法分离该化合物。

[0531] ^{19}F NMR (二乙醚;标样: CCl_3F), δ , ppm:-81.6 d, m (2CF_3), -122.6 m (2CF_2 ,

A, B 体系), $^3J_{P,F}=15$ Hz。

[0532] $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ NMR (二乙醚;标样:85% H_3PO_4), δ , ppm:105.7 m, $^3J_{P,H}=9$ Hz。

[0533] 实施例 4:双(五氟乙基)次膦酸三丁基甲锡烷基酯

[0534]



[0535] 将可根据实施例 1 获得的 0.29 克(1.0 毫摩尔)双(五氟乙基)三价膦酸 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{POH}$ 在 -196°C 下冷凝到 0.22 克(0.8 毫摩尔)三丁基氢化锡 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$ 在 10 毫升干燥二乙醚中的混合物中。将该反应混合物在室温下搅拌 15 分钟,随后在真空中除去溶剂。该残留物是无色液体,双(五氟乙基)次膦酸三丁基甲锡烷基酯。该化合物在惰性气体条件下在室温下稳定。

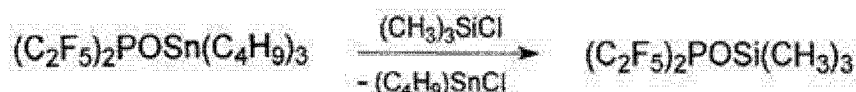
[0536] ^{19}F NMR (C_6D_6 ;标样: CCl_3F), δ , ppm:-81.0 d, m (2CF_3), -124.3 d, d, m (CF_2 , F_A), -124.9 d, d, m (CF_2 , F_B), $^2J_{P,F(A)}=74$ Hz, $^2J_{P,F(B)}=66$ Hz, $^2J_{F(A),F(B)}=319$ Hz, $^3J_{P,F}=14$ Hz。

[0537] $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ NMR (C_6D_6 ;标样:85% H_3PO_4), δ , ppm:107.4, $^2J_{P,\text{Sn}}=48$ Hz。

[0538] ^{119}Sn NMR (C_6D_6 ;标样: $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$), δ , ppm:180.7 d, $^2J_{\text{Sn},P}=48$ Hz。

[0539] 实施例 5:双(五氟乙基)次膦酸三甲基甲硅烷基酯

[0540]



[0541] 将过量三甲基甲硅烷基氯 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 添加到可根据实施例 1 或 4 的描述获得的双(五氟乙基)次膦酸三丁基甲锡烷基酯和三丁基氯化锡的混合物中,从而产生双(五氟乙基)次膦酸三甲基甲硅烷基酯 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{POSi}(\text{CH}_3)_3$ 。

[0542] 通过常规方法分离该化合物。

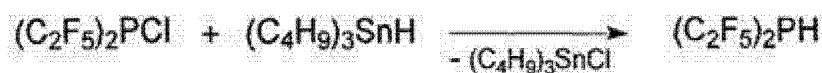
[0543] ^{19}F NMR (二乙醚;标样: CCl_3F), δ , ppm:-82.8 d (2CF_3), -124.1 d (2CF_2), $^2J_{P,F}=73$ Hz, $^3J_{P,F}=15$ Hz。

[0544] ^{31}P NMR (二乙醚;标样:85% H_3PO_4), δ , ppm:94.6 sept, quin; $^2J_{P,F}=73$ Hz, $^3J_{P,F}=14$ Hz。

[0545] $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (二乙醚;标样:四甲基硅烷), δ , ppm:31.1 d, $^2J_{\text{Si},P}=8$ Hz。

[0546] 实施例 6:双(五氟乙基)膦

[0547]



[0548] 将可根据实施例 2 获得的 0.3 克(1.0 毫摩尔)双(五氟乙基)三价膦酰氯 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PCl}$ 冷凝到 0.61 克(2.0 毫摩尔)三丁基氢化锡 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$ 在 1,6-二溴己烷中的脱气溶液中。将该混合物在室温下搅拌 1 小时,随后在动态真空条件下除去挥发性化合物。使用三个冷阱: -30°C 、 -78°C 和 -196°C 。在 -196°C 下的冷阱含有无色液体,双(五氟乙基)膦 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PH}$ 。该化合物在惰性气体条件下在室温下稳定。

[0549] ^1H NMR (C_6D_6 ;标样:TMS), δ , ppm:3.7 d, m, $^1J_{P,H}=232$ Hz。

[0550] ^{19}F NMR (C_6D_6 ; 标样: CCl_3F), δ , ppm: -83.5 d, m (2CF_3), -102.3 d, m (CF_2 , F_A), -108.9 d, m (CF_2 , F_B), $^3J_{\text{P},\text{F}}=15$ Hz。

[0551] ^{31}P NMR (C_6D_6 ; 标样: 85% H_3PO_4), δ , ppm: -51.6 d, m, $^1J_{\text{P},\text{H}}=230$ Hz。

[0552] 实施例 7: 双(五氟乙基)次膦酸钠

[0553]



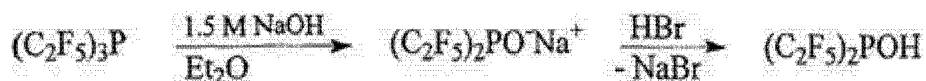
[0554] 用过量(6 毫摩尔)的 1.5 M NaOH 水溶液处理 1.16 克(3.0 毫摩尔)三(五氟乙基)膦 $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PH}$ 在 1,2-二甲氧基乙烷中的溶液。将该混合物在室温下搅拌 30 分钟,随后在真空中除去溶剂,产生无色残留物,双(五氟乙基)次膦酸钠 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PONa}$ 。

[0555] ^{19}F NMR (二甲氧基乙烷; 标样: CCl_3F), δ , ppm: -81.1 d (2CF_3), -126.3 d, d, m (CF_2 , F_A), -127.4 d, d, m (CF_2 , F_B), $^2J_{\text{P},\text{F}(\text{A})}=67$ Hz, $^2J_{\text{P},\text{F}(\text{B})}=54$ Hz, $^2J_{\text{F}(\text{A}),\text{F}(\text{B})}=314$ Hz, $^3J_{\text{P},\text{F}}=12$ Hz。

[0556] ^{31}P NMR (二甲氧基乙烷; 标样: 85% H_3PO_4), δ , ppm: 109.2 m。

[0557] 实施例 8: 双(五氟乙基)三价膦酸

[0558]

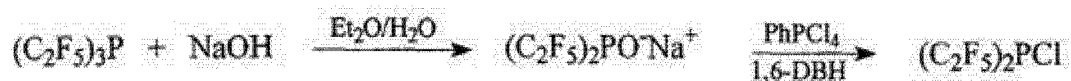


[0559] 将 29 毫摩尔的 1.5 摩尔浓度氢氧化钠水溶液添加到 5.2 克(13.3 毫摩尔)三(五氟乙基)膦在 50 毫升二乙醚中的溶液中,并将该混合物在室温下搅拌 15 分钟。在除去水相后,加入 50 毫升 1,6-二溴己烷,并在真空中除去所有挥发性成分整夜。使该反应混合物与 13 毫摩尔 HBr 反应,并通过分凝(在 -30°C 、 -78°C 和 -196°C 下的 3 个冷阱)从该反应混合物中分离出产物。该化合物在惰性气体条件下在室温下稳定。

[0560] 通过 NMR 光谱学表征产物。光谱符合实施例 2 中所示的值。

[0561] 实施例 9: 氯双(五氟乙基)膦

[0562]



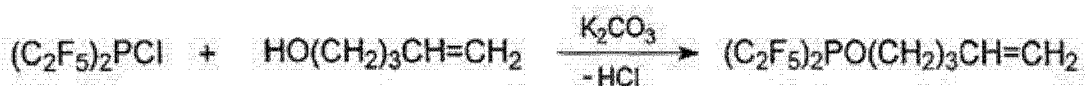
[0563] 将 4.8 克(12.4 毫摩尔)三(五氟乙基)膦冷凝到 50 毫升醚上,并在搅拌下加入 25 毫摩尔 1.5 摩尔浓度氢氧化钠溶液。在 30 分钟后,将 50 毫升 1,6-二溴己烷添加到分离出的有机相中,并在真空中除去所有挥发性成分整夜。

[0564] 将 3.5 克(12.6 毫摩尔) PhPCl_4 溶解在 1,6-二溴己烷中,在真空中脱气,并在 0°C 下逐滴添加到次膦酸盐溶液中。在已将该混合物搅拌 10 分钟后,通过分凝(在 -196°C 下的冷阱)从该反应混合物中分离出产物氯双(五氟乙基)膦。该化合物在惰性气体条件下在室温下稳定。

[0565] 通过 NMR 光谱学表征产物。光谱符合实施例 1 中所示的值。

[0566] 实施例 10: 双(五氟乙基)次膦酸 4-戊烯酯

[0567]



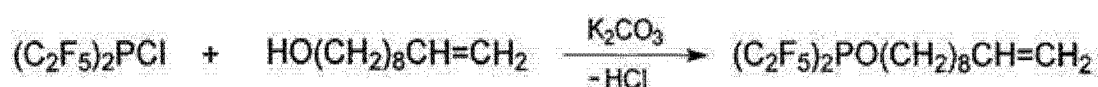
[0568] 首先在含 0.21 克 (1.5 毫摩尔) K_2CO_3 的 CH_2Cl_2 中引入 0.13 克 (1.5 毫摩尔) 4-戊烯-1-醇, 并冷凝加入 0.46 克 (1.5 毫摩尔) 双(五氟乙基)三价磷酰氯 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PCl}$ 。在将该混合物在室温下搅拌 20 分钟后, 滤出沉淀物。通过分凝分离出产物双(五氟乙基)次磷酸 5-戊烯-1-酯, 无色液体, 并通过光谱学表征。

[0569] ^{19}F NMR (CDCl_3 ; 标样: CCl_3F), δ , ppm: -81.8 d (2CF_3), -122.4 d (2CF_2), $^2J_{\text{P,F}}=74$ Hz, $^3J_{\text{P,F}}=13$ Hz。

[0570] $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ NMR (CDCl_3 ; 标样: 85% H_3PO_4), δ , ppm: 105.6 t, $^3J_{\text{P,H}}=8$ Hz。

[0571] 实施例 11: 双(五氟乙基)次磷酸 9-癸烯酯

[0572]



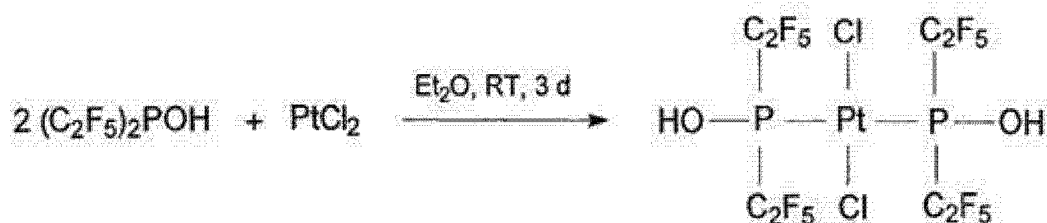
[0573] 首先在含过量 K_2CO_3 的 CH_2Cl_2 中引入 0.31 克 (1.9 毫摩尔) 9-癸烯-1-醇, 并冷凝加入 0.64 克 (2.1 毫摩尔) 双(五氟乙基)三价磷酰氯 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PCl}$ 。在将该混合物在室温下搅拌 30 分钟后, 滤出沉淀物, 并在真空中除去挥发物。留下无色油状液体形式的产物双(五氟乙基)次磷酸 9-癸烯酯, 其通过色谱学表征。

[0574] ^{19}F NMR (CDCl_3 ; 标样: CCl_3F), δ , ppm: -81.9 d (2CF_3), -122.4 d (2CF_2), $^2J_{\text{P,F}}=74$ Hz, $^3J_{\text{P,F}}=13$ Hz。

[0575] $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ NMR (CDCl_3 ; 标样: 85% H_3PO_4), δ , ppm: 105.5 m。

[0576] 实施例 12: 铂与双(五氟乙基)三价磷酸的络合物

[0577]



[0578] 将 0.286 克 (1 毫摩尔) 可根据实施例 1 获得的双(五氟乙基)三价磷酸和 0.113 克 (0.4 毫摩尔) 二氯化铂的混合物在室温下在 5 毫升干燥二乙醚中搅拌 3 天。该混合物变黄色。在除去二乙醚后, 以固体形式分离出铂络合物。该化合物在惰性气体条件下在室温下稳定。

[0579] ^{19}F NMR (二乙醚; 标样: CCl_3F), δ , ppm: -79.2 s (4CF_3), -113.9 d, d, m (CF_2 , F_A), -117.1 d, d, m (CF_2 , F_B)。

[0580] ^{31}P NMR (二乙醚; 标样: 85% H_3PO_4), δ , ppm: 81.4 m。

[0581] ^{195}Pt NMR (二乙醚; 标样: Na_2PtCl_6), δ , ppm: -3941 t, $^1J_{\text{Pt,P}}=3313$ Hz。

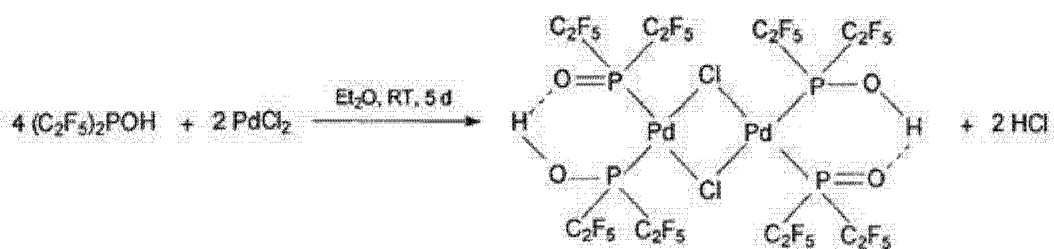
[0582] ^1H NMR (C_6D_6 ; 标样: TMS), δ , ppm: 5.8 br. t。

[0583] 元素分析:

[0584] 实测值 11.65% C, 0.23% H, 计算值 11.46% C, 0.24% H。

[0585] 实施例 13 : 钯与双(五氟乙基)三价磷酸的络合物

[0586]



[0587] 将 0.858 克(3 毫摩尔)可根据实施例 1 获得的双(五氟乙基)三价磷酸和 0.241 克(1.36 毫摩尔)氯化钯的混合物在室温下在 25 毫升干燥二乙醚中搅拌 5 天。该混合物变黄色。在除去二乙醚后,以固体形式分离出钯络合物。

[0588] ^{19}F NMR (二乙醚;标样: CCl_3F), δ , ppm: -79.5 s (4CF_3), -110.5 d, d, m (CF_2 , F_A), -116.2 d, d, m (CF_2 , F_B)。

[0589] ^{31}P NMR (二乙醚;标样:85% H_3PO_4), δ , ppm: 86.3 m。

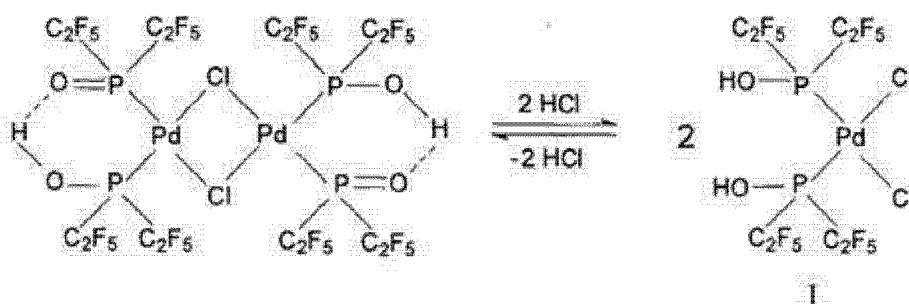
[0590] 元素分析:

[0591] 实测值 13.82% C, 0.20% H, 计算值 13.48% C, 0.20% H。

[0592] 这种钯络合物在 HCl 存在下与相应的单-Pd 络合物 I 平衡地存在于溶液中。但是,除去 HCl 和溶剂始终产生二-Pd 络合物。

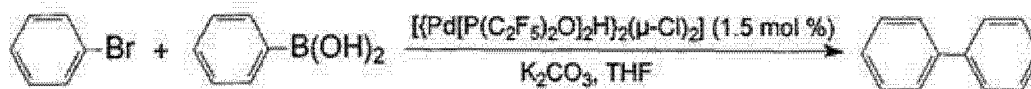
[0593] 平衡反应:

[0594]



[0595] 实施例 14 : 经由 Suzuki 偶联合成联苯

[0596]



[0597] 14a) 将 1.57 克(10 毫摩尔)溴苯和 4.15 克(30 毫摩尔) K_2CO_3 添加到 1.83 克(15 毫摩尔)苯基硼酸在 20 毫升四氢呋喃中的溶液中。将该混合物在室温下搅拌 15 分钟后,加入 0.21 克(0.15 毫摩尔)根据实施例 13 制成的 $[\text{Pd[P(C}_2\text{F}_5)_2\text{O]}_2\text{H]}_2(\mu\text{-Cl)}_2]$, 并将该反应混合物在回流下加热 3 小时。在冷却和添加 100 毫升水后,用 200 毫升己烷萃取该反应混合物。用水洗涤有机相并用 MgSO_4 干燥。在过滤和除去溶剂(在真空中)后,以白色固体形式分离出 0.99 克联苯。基于所用的溴苯,收率为 64%。

[0598] 通过光谱学表征产物,联苯。

[0599] ^1H NMR (CDCl_3 ;标样:TMS), δ , ppm: 7.35 - 7.65 m (10 H)。

[0600] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 ; 标样:TMS), δ , ppm:127.2;127.3;128.7;141.3。

[0601] MS (20 eV):m/e (%):154 (100), $[\text{M}^+]$ 。

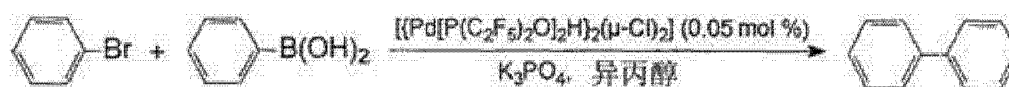
[0602] 14b) 将 1.57 克(10 毫摩尔)溴苯和 4.15 克(30 毫摩尔) K_2CO_3 添加到 1.83 克(15 毫摩尔)苯基硼酸在 20 毫升四氢呋喃中的溶液中。将该混合物在室温下搅拌 15 分钟后,加入 0.21 克(0.15 毫摩尔)根据实施例 13 制成的 $[\{\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{O}]_2\text{H}\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$, 并将该反应混合物在回流下加热 18 小时。在冷却和添加 100 毫升水后,用 200 毫升己烷萃取该反应混合物。用水洗涤有机相并用 MgSO_4 干燥。在过滤和除去溶剂(在真空中)后,以白色固体形式分离出 1.29 克联苯。基于所用的溴苯,收率为 84%。

[0603] 通过光谱学表征产物,联苯。

[0604] NMR 光谱符合实施例 14a) 中所示的值。

[0605] 14c)

[0606]

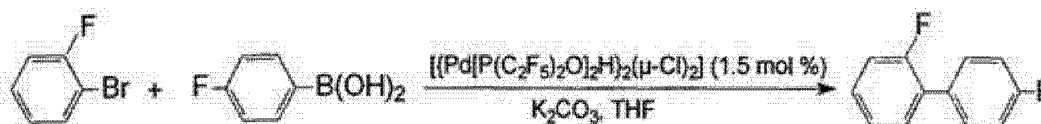


[0607] 将(28 毫摩尔,1 当量) 溴苯和 9 克(42 毫摩尔,1.5 当量) K_3PO_4 添加到 5.13 克(42 毫摩尔,1.5 当量) 苯基硼酸在 60 毫升异丙醇中的溶液中。将该混合物在室温下搅拌 45 分钟,随后加入 0.02 克(14.03 微摩尔,0.05 摩尔%) 根据实施例 13 制成的 $[\{\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{O}]_2\text{H}\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$, 并将该反应混合物在室温下搅拌 3 小时。在添加 100 毫升水后,用 200 毫升己烷萃取该反应混合物。用饱和氯化钠溶液洗涤有机相并用 MgSO_4 干燥。在过滤和除去溶剂(在真空中)后,以白色固体形式分离出 3.16 克联苯。基于所用的溴苯的量,收率为 73%。

[0608] NMR 光谱符合实施例 14a) 中所示的值。

[0609] 实施例 15:经由 Suzuki 偶联合成 2,4'-二氟联苯

[0610]



[0611] 将 1.75 克(10 毫摩尔)1- 溴 -4- 氟苯和 4.15 克(30 毫摩尔) K_2CO_3 添加到 2.09 克(15 毫摩尔)4- 氟苯基硼酸在 20 毫升四氢呋喃中的溶液中。将该混合物在室温下搅拌 15 分钟后,加入 0.21 克(0.15 毫摩尔)根据实施例 13 制成的 $[\{\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{O}]_2\text{H}\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ 并将该反应混合物煮沸 18 小时。在冷却和添加 100 毫升水后,用 200 毫升己烷萃取该反应混合物。用水洗涤有机相并用 MgSO_4 干燥。在过滤和除去溶剂(在真空中)后,以白色固体形式分离出 1.35 克 2,4'-二氟联苯。基于所用的 1- 溴 -4- 氟苯,收率为 70%。

[0612] 通过光谱学表征产物 2,4'-二氟联苯。

[0613] ^1H NMR (MHz, CDCl_3 ; 标样:TMS), δ , ppm:7.20 m (1H), 7.37 m (1 H), 7.25 m (1H), 7.45 m (1H), 7.57 m (2H), 7.18 m (2H)。

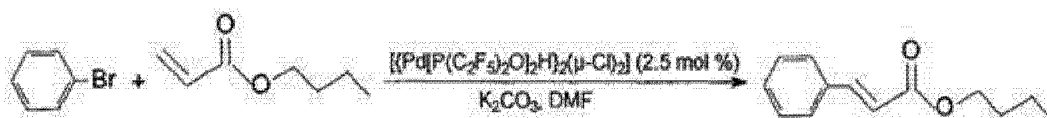
[0614] ^{19}F NMR (282.4 MHz, CDCl_3 ; 标样: CCl_3F), δ , ppm:-114.6 m (1F), -118.1 m (1F)。

[0615] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz, CDCl_3 ; 标样:TMS), δ , ppm:162.5 d (1C), $^1J_{\text{C,F}}=247$ Hz;159.7 d (1C), $^1J_{\text{C,F}}=248$ Hz;131.8 d (1C), $^3J_{\text{C,F}}=3.9$ Hz;130.8 d (1C), $^3J_{\text{C,F}}=3.0$ Hz;130.6 d (2C), $^3J_{\text{C,F}}=2.9$ Hz;129.1 d (1C), $^3J_{\text{C,F}}=8.2$ Hz;128.1 d (1C), $^2J_{\text{C,F}}=13.4$ Hz;124.4 d (1C), $^4J_{\text{C,F}}=3.7$ Hz;116.2 d (1C), $^2J_{\text{C,F}}=22.6$ Hz;115.4 d (2C), $^2J_{\text{C,F}}=21.5$ Hz。

[0616] MS (20 eV):m/e (%):190 (100), $[\text{M}^+]$ 。

[0617] 实施例 16:经由 Heck 偶联合成 (E)-3-(苯基)丙烯酸丁酯;[(E)-肉桂酸丁酯

[0618]



[0619] 将 0.38 克 (2.9 毫摩尔) 丙烯酸丁酯和 0.30 克 (2.2 毫摩尔) K_2CO_3 添加到 0.32 克 (2.0 毫摩尔) 溴苯在 20 毫升二甲基甲酰胺中的溶液中。将该混合物在室温下搅拌 5 分钟后,加入 0.08 克 (0.05 毫摩尔) 根据实施例 13 制成的 $[\{\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{O}]_2\text{H}_2(\mu\text{-Cl})_2\}]$, 并将该反应混合物在回流下加热 20 小时。在冷却和添加 100 毫升水后,用 100 毫升二乙醚萃取该反应混合物。用水洗涤有机相并用 MgSO_4 干燥。在过滤和除去溶剂(在真空中)后,以无色油形式分离出 0.26 克 (E)-3-(苯基)丙烯酸丁酯。基于所用的溴苯,收率为 64%。

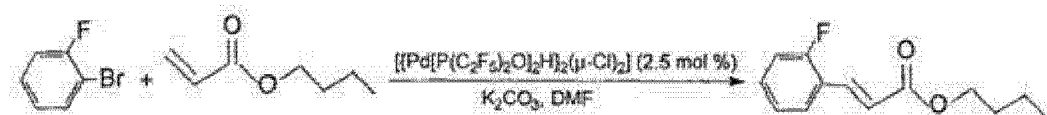
[0620] 通过光谱学表征产物 (E)-3-(苯基)丙烯酸丁酯。

[0621] ^1H NMR (CDCl_3 ; 标样:TMS), δ , ppm:7.70 d (1H, CH=), $^3J_{\text{H,H}}=16$ Hz; 7.55 m (2H, ArH); 7.40 m (3H, ArH); 6.46 d (1H, =CHCO₂Bu), $^3J_{\text{H,H}}=16$ Hz; 4.23 t (2H, CH₂), $^3J_{\text{H,H}}=6.5$ Hz; 1.71 m (2 H, CH₂); 1.45 m (2H, CH₂); 0.98 t (3H, CH₃); $^3J_{\text{H,H}}=7.5$ Hz。

[0622] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 ; 标样:TMS), δ , ppm:167.0;144.5;134.4;130.2;128.8;128.0;118.2;64.3;30.7;19.1;13.7。

[0623] 实施例 17:经由 Heck 偶联合成 2-氟-3-(苯基)丙烯酸丁酯

[0624]



[0625] 将 0.38 克 (2.9 毫摩尔, 1.5 当量) 丙烯酸丁酯和 0.3 克 (2.2 毫摩尔, 1.1 当量) K_2CO_3 添加到 0.36 克 (2.0 毫摩尔, 1.0 当量) 1-溴-2-氟苯在 20 毫升二甲基甲酰胺中的溶液中。将该混合物在室温下搅拌 5 分钟。随后加入 0.08 克 (0.05 毫摩尔) 根据实施例 13 制成的 $[\{\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{O}]_2\text{H}_2(\mu\text{-Cl})_2\}]$, 并将该反应混合物在回流下加热 20 小时, 产生 2-氟-3-(苯基)丙烯酸丁酯。

[0626] ^{19}F NMR (282.4 MHz, CDCl_3 ; 标样: CCl_3F), δ , ppm:-116.3 m。

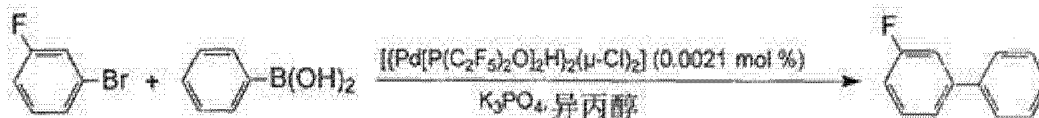
[0627] ^1H NMR (300.13 MHz, CDCl_3 ; 标样:TMS), δ , ppm:7.77 d (1H, CH=), $^3J_{\text{H,H}}=16$ Hz; 7.48 t, d (1H, ArH), $^3J_{\text{H,H}}=7.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}}=1.8$ Hz; 7.29 m (1H, ArH); 7.06 m (2H); 6.49 d (1H, =CHCO₂Bu), $^3J_{\text{H,H}}=16$ Hz; 4.18 t (2H, CH₂), $^3J_{\text{H,H}}=6.7$ Hz; 1.65 m (2 H, CH₂); 1.40 m (2H, CH₂); 0.92 t (3H, CH₃); $^3J_{\text{H,H}}=7.2$ Hz。

[0628] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz, CDCl_3 ; 标样:TMS), δ , ppm:166.7 s;161.3 d

($^1J_{C,F}=254$ Hz); 137.0 s; 131.8 d ($^xJ_{C,F}=8.7$ Hz); 128.9 d ($^xJ_{C,F}=2.9$ Hz); 124.3 d ($^xJ_{C,F}=3.6$ Hz); 122.5 d ($^2J_{C,F}=11.6$ Hz); 120.8 ($^4J_{C,F}=6.5$ Hz); 116.0 d ($^xJ_{C,F}=21.9$ Hz); 64.5 s; 30.8 s; 19.1 s; 13.6 s。

[0629] 实施例 18 : 经由 Suzuki 偶联合成 3- 氟联苯

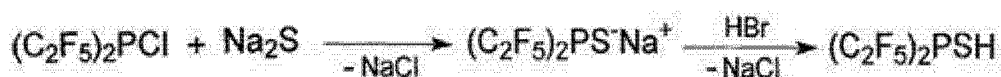
[0630]



[0631] 将 12.27 克 (70.2 毫摩尔, 1 当量) 1- 溴 -3- 氟苯和 44.7 克 (210.5 毫摩尔, 3 当量) K_3PO_4 添加到 12.83 克 (105.3 毫摩尔, 1.5 当量) 苯基硼酸在 200 毫升异丙醇中的溶液中。将该混合物在室温下搅拌 4 小时。随后加入 0.0021 克 (14.8 微摩尔, 0.0021 摩尔 %) 根据实施例 13 制成的 $[\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{O}]_2\text{H}_2(\mu\text{-Cl})_2]$, 并将该反应混合物在室温下搅拌 20 小时, 以定量产生 3- 氟联苯。

[0632] 实施例 19 : 双 (五氟乙基) 硫代三价磷酸的合成

[0633]



[0634] 首先在二氯甲烷中引入 0.04 克 (0.5 毫摩尔) Na_2S , 并冷凝加入可根据实施例 2 获得的 0.5 毫摩尔双 (五氟乙基) 三价磷酰氯 $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{PCl}$ 。将该混合物搅拌 20 小时后, 在真空中除去挥发物。留下无色沉淀物, 将其溶解在二乙醚中, 并加入 1,6- 二溴己烷。在真空中除去挥发性成分。向反应混合物中加入过量气态 HBr , 通过分凝分离该产物并通过光谱学表征。

[0635] ^{19}F NMR (溶剂: C_6D_6 ; 标样: CCl_3F), δ , ppm: -77.2 d (2CF_3), -112.4 d (2CF_2), $^2J_{P,F}=61$ Hz, $^3J_{P,F}=15$ Hz。

[0636] $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ NMR (溶剂: C_6D_6 ; 标样: 85% H_3PO_4), δ , ppm: 17.4 d, $^2J_{P,H}=25$ Hz。