



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201536719 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：104105393

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 16 日

(51)Int. Cl.：

C07C211/62 (2006.01)

C07F9/54 (2006.01)

C07D233/56 (2006.01)

C07D207/46 (2006.01)

C07D213/89 (2006.01)

(30)優先權：2014/02/18

日本

2014-028529

(71)申請人：日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)

日本

國立大學法人東京工業大學 (日本) TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY (JP)

日本

(72)發明人：鷹尾康一郎 TAKAO, KOICHIRO (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

離子性化合物之製造方法

(57)摘要

一種離子性化合物之製造方法，其特徵在於包含離子性化合物前驅物與共軛酸之陰離子交換反應，且該離子性化合物前驅物係以下述通式(1)表示： $[A^+][X^-]$ (1)

(式(1)中， $[A^+]$ 係選自於由銨陽離子及鎘陽離子所構成群組中之至少 1 種陽離子種， $[X^-]$ 係由鹵化物離子構成之陰離子種)。

發明摘要

※ 申請案號：104105392

※ 申請日：104.2.16

【發明名稱】(中文/英文)

C07C 211/62 (2006.01)

C07F 9/54 (2006.01)

C07D 233/56 (2006.01)

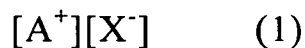
C07D 207/46 (2006.01)

C07D 213/89 (2006.01)

離子性化合物之製造方法

【中文】

一種離子性化合物之製造方法，其特徵在於包含離子性化合物前驅物與共軛酸之陰離子交換反應，且該離子性化合物前驅物係以下述通式(1)表示：



(式(1)中， $[A^+]$ 係選自於由銨陽離子及鎘陽離子所構成群組中之至少1種陽離子種， $[X^-]$ 係由鹵化物離子構成之陰離子種)。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

離子性化合物之製造方法

【技術領域】

技術領域

[0001]本發明係有關於離子性化合物之製造方法。

【先前技術】

背景技術

[0002]離子性化合物係，由其組成來看，獨特之媒體，該媒體具有不揮發性、不燃性、高離子傳導性、寬電位窗等，習知水或有機溶劑沒有的特徵。特別地，有人報告可在空氣中處理之離子性化合物以來，極期待對涉及多方面之領域的開展。離子性化合物應特別注目的性質係不揮發性及低熔點。雖然由減少環境負荷及防止對作業員之暴露等之綠色化學之觀點來看該等性質符合期望，但是同時亦是使調製高純度離子性化合物極為困難之原因。實際上，即使是相同化合物名之離子性化合物亦有許多物性值隨文獻而不同的報告。早已有人指出如此之差異起因於在各報告中所使用之離子性化合物純度，且通用性高之離子性化合物合成法及精製法的確立是長年懸而未決事項。此外，為離子性化合物之工學的應用，雖然其本身之成本亦是重要因素之一，但是該點亦在迄今使用之合成法中非常不

利。為打破現狀而擴大離子性化合物作為新穎機能性材料之應用的範圍，確立革新之合成路徑是當務之急。

[0003]以往，大多藉由以下2階段合成法(以下，稱為「習知法」)合成離子性化合物。

[0004](第1階段(離子性化合物前驅物合成階段))

藉各種3級胺與鹵烷之親核取代反應，合成可構成離子性化合物之陽離子種的鹵化物鹽(離子性化合物前驅物)。

[0005](第2階段(陰離子交換反應))

藉離子性化合物前驅物之鹵化物離子與可構成離子性化合物之陰離子種的陰離子交換反應，合成離子性化合物。

[0006]習知法之離子性化合物的合成例包括，例如，非專利文獻1至3及專利文獻1等之報告例。

先前技術文獻

專利文獻

[0007]專利文獻1：日本特開2007-518772號公報

非專利文獻

[0008]非專利文獻1：Organic Synthesis, vol.82, p.166-169 (2005)

非專利文獻2：Asian Journal of Chemistry, vol.22, p.911-920 (2010)

非專利文獻3：Journal of Chemical Society, Chemical Communications, p.965-967 (1992)

【發明內容】

發明概要

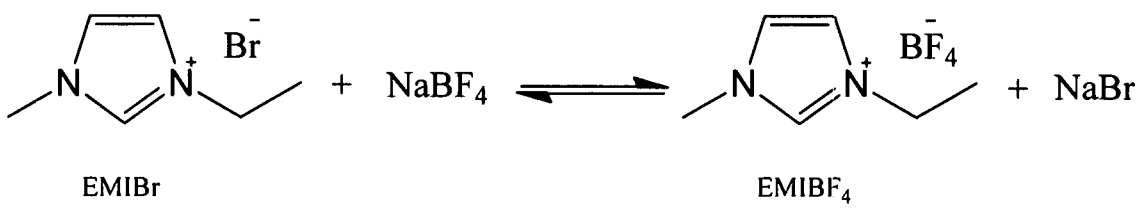
發明欲解決之課題

[0009] 例如，習知法係如下地合成離子性化合物之四氟硼酸1-乙基-3-甲基咪唑鎗(以下，稱為「EMIBF₄」)。

[0010][化1]



[0011][化2]



[0012] 習知法係先在第1階段中合成離子性化合物之溴化1-乙基-3-甲基咪唑鎗(以下，稱為「EMIBr」)([化1])，接著在第2階段中以EMIBr及NaBF₄為原料，實施陰離子交換反應，藉此合成目標之離子性化合物(EMIBF₄)([化2])。

[0013] 包含前述EMIBF₄之合成方法在內，用以合成離子性化合物之習知法係已確立之技術，但經本發明人鑽研的結果討，又再確知有以下課題。

[0014] 例如已確知前述EMIBF₄之合成方法在第2階段實施之陰離子交換反應是可逆平衡，故非常難以將Br⁻完全交換成BF₄⁻。此外已確知習知法在合成EMIBF₄的同時以不純物副產出如NaBr之無機鹽，但是包含EMIBF₄在內之離子性化合物大多為水溶性，故藉由水洗淨難以僅將無機鹽去除。進而如前述，已確知離子性化合物為不揮發性，故難

以藉蒸餾進行精製。

[0015]前述非專利文獻1報告藉習知法合成四氟硼酸1-丁基-3-甲基咪唑鎓(以下，稱為「BMIBF₄」)之例。但是，合成之BMIBF₄在不純物方面含有許多來自無機鹽之氯化物離子(636ppm(=0.405mol%))，因此已確知在純度方面仍有進一步改良之餘地。

[0016]另外，前述非專利文獻2報告藉習知法合成EMIBF₄之例。該合成例著眼於在副產物之鹵化鈉不溶於丙酮之點，藉由使用丙酮作為反應溶劑，可促進陰離子交換反應之進行。但是，陰離子交換反應之進行極慢，到合成完畢需要7天。因此，已確知在生產效率方面亦有進一步改良之餘地。

[0017]此外，前述非專利文獻3報告與上述同樣地藉習知法合成EMIBF₄之例。該合成例藉由使用四氟硼酸銀(I)，生成難溶性鹵化銀(I)作為副產物而促進陰離子交換反應之進行。但是，雖然起始物質之四氟硼酸銀(I)價格高昂，但是由於具有大式量，必須大量地使用。因此，已確知在生產成本方面亦有進一步改良之餘地。

[0018]另外，前述專利文獻1中報告特徵於藉使離子性液體與醇化物或碳酸氫鹽等反應得到強鹼性之離子性液體，且藉酸中和該離子性液體之離子性液體的製造方法。但是，已確知該製造方法在製成之離子性液體純度方面、進而在生產成本方面仍有進一步改良之餘地。

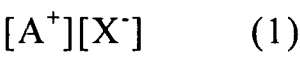
[0019]本發明係鑑於上述實情作成，且其目的在於提供

生產性良好且可有效率地提供高純度離子性化合物之製造方法。

用以解決課題之手段

[0020]本發明人等為解決上述課題，乃著眼於陰離子交換反應中可構成離子性化合物之陰離子種供給源，進行鑽研。結果發現，使用共軛酸作為可構成離子性化合物之陰離子種供給源，則副產物不會產生去除困難之無機鹽，並且藉由在去除取代無機鹽成為副產物而生成之鹵化氫氣體的同時實施陰離子交換反應，可以高純度且生產性良好地製造目標之離子性化合物。本發明係進行上述研討之結果，且藉如下述構成達成上述目的。

[0021]即，本發明係有關於一種離子性化合物之製造方法，其特徵在於包含離子性化合物前驅物與共軛酸之陰離子交換反應，且該離子性化合物前驅物係以下述通式(1)表示：



(式(1)中， $[A^+]$ 係選自於由銨陽離子或鎘陽離子所構成群組中之至少1種陽離子種， $[X^-]$ 係由鹵化物離子構成之陰離子種)。

[0022]習知法係實施離子性化合物前驅物之陰離子交換反應，所以使用了 $NaBF_4$ 等含金屬試劑(參照[化2])去除副產物之無機鹽，藉以使平衡反應之陰離子交換反應進行。但是，要從離子性化合物去除無機鹽甚是困難，故如前所述，離子性化合物產率之提高或其純度之提高仍為有限。

[0023]另一方面，本發明之製造方法在陰離子交換反應中使用共軛酸。結果，在陰離子交換反應中，與離子性化合物同時副產出者並非無機鹽而是鹵化氫氣體。由於鹵化氫氣體容易由反應系統中揮發，進一步在反應系統中存在醇之情形下會與其反應，產生高揮發性之鹵烷，故由反應系統中去除鹵化氫氣體會更有效率。因此，平衡反應之陰離子交換反應容易向生成離子性化合物之方向進行。此外，由於鹵化氫氣體及鹵烷都具有高揮發性，故容易與離子性化合物分離去除。結果本發明之製造方法可簡便又高產率且高純度地製造離子性化合物。

[0024]在上述製造方法中，前述陰離子交換反應宜在去除以副產物生成之鹵化氫氣體的同時實施。如前所述，由於陰離子交換反應係平衡反應，故為有效率地製造目標之離子性化合物，必須設法由反應系統有效率地去除副產物。在本發明中，由於副產物之鹵化氫氣體為氣體，故可由反應系統中有有效率地去除。再者，於反應系統中存在醇之情形下，鹵化氫氣體會與醇反應，產生高揮發性之鹵烷，故可更有效率地由反應系統中去除鹵化氫氣體。因此依據該合成，可更簡便又高產率且更高純度地製造離子性化合物。鹵化氫氣體及鹵烷之去除方法可採用例如減壓餾除等所屬技術領域中具有通常知識者習知之方法。

[0025]在上述製造方法中，前述陰離子交換反應宜在含水率1100ppm以下實施。當反應系統中存在水分時，陰離子交換反應中副產出之鹵化氫氣體會形成鹵化氫-水共

沸混合物而高沸點化，故有難以由反應系統中去除鹵化氫氣體之傾向。但是，在低含水率下實施陰離子交換反應時，具體而言，在維持含水率1100ppm以下之狀態下實施陰離子交換反應時，會更確實防止因與水共沸而使鹵化氫氣體高沸點化，且更容易由反應系統中去除鹵化氫氣體。此外，由於鹵化氫氣體及醇反應而生成鹵烷時之副產物為水，故藉由減少反應系統中之含水率可促進該反應，結果可更容易由反應系統中去除鹵化氫氣體。結果，可更簡便又高產率且更高純度地製造離子性化合物。

[0026]在上述製造方法中，前述陰離子交換反應宜在選自於由原酯及縮醛所構成群組中之至少1種存在下實施。陰離子交換反應中原酯及/或縮醛具有溶劑之機能，並且在酸性條件下會將存在反應系統中之水快速地分解，且生成醇與羧酸酯，或者酮或醛。藉此，可顯著降低反應系統中之含水率，因此可防止因與水共沸而使鹵化氫氣體高沸點化，且更容易去除鹵化氫氣體。此外，雖然在反應系統中存在醇的情形下，鹵化氫氣體會與其反應而生成鹵烷，但是在該反應中生成之副產物為水，故可藉由減少反應系統中之含水率促進該反應，結果更容易由反應系統中去除鹵化氫氣體。結果，可更簡便又高產率且更高純度地製造離子性化合物。本發明中，由成本面來看，在原酯及縮醛中宜使用原酯，且在原酯中，又以使用選自於由原甲酸三烷酯、原乙酸三烷酯及原丙酸三烷酯所構成群組中之至少1種較佳。

[0027]在上述製造方法中，前述陰離子交換反應宜在去除以副產物生成之鹵烷的同時實施。如前述，原酯會與反應系統中之水進行反應，但是在其分解反應中會生成醇，且醇會與在反應系統中以副產物存在之鹵化氫氣體進行反應而副產出鹵烷。因此，藉由在去除以副產物生成之鹵烷的同時實施陰離子交換反應，可更簡便又高產率且更高純度地製造離子性化合物。

[0028]在上述製造方法中，前述陽離子種宜為選自於由咪唑鎧陽離子、吡啶鎧陽離子及吡咯啉鎧陽離子所構成群組中之至少1種，且前述共軛酸宜為選自於由四氟硼酸、六氟磷酸、雙(三氟甲磺醯)亞胺及三氟甲磺酸所構成群組中之至少1種。

[0029]在上述製造方法中，前述陰離子交換反應宜藉由使前述共軛酸以過量mol比對前述離子性化合物前驅物進行反應來實施。如前述，由於陰離子交換反應為平衡反應，故離子性化合物前驅物與共軛酸之混合比宜嚴密地設為相同mol比，但是實驗操作上，難以使混合比完全相同。但是在本發明中，特意使前述共軛酸以過量mol比對離子性化合物前驅物進行反應，並在產生鹵化氫氣體的同時將之去除，最後去除剩餘之共軛酸，藉此可有效率地實施陰離子交換反應。

[0030]在上述製造方法中，宜包含一使用自由鹼型弱鹼性陰離子交換樹脂去除未反應之前述共軛酸的步驟。自由鹼型弱鹼性陰離子交換樹脂不與離子性化合物反應，另

一方面，會視經定域之3級胺部位而與共軛酸選擇性進行反應。因此，可選擇性去除存在反應系統中之剩餘共軛酸，故可更簡便又高產率地製造離子性化合物，且可以更高純度製造離子性化合物。

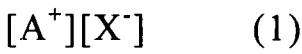
【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

用以實施發明之形態

[0031]本發明之離子性化合物之製造方法的特徵在於包含離子性化合物前驅物與共軛酸之陰離子交換反應。離子性化合物前驅物係以下述通式(1)表示：



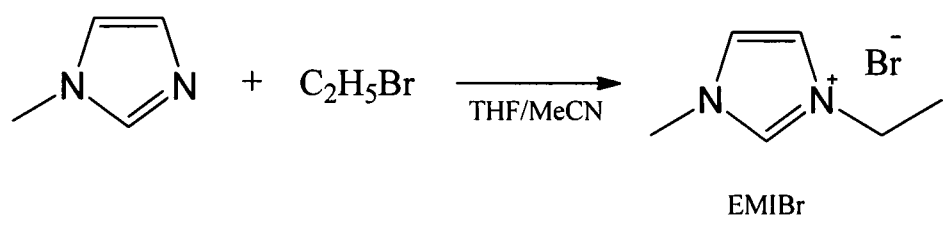
(式(1)中， $[A^+]$ 係選自於由銨陽離子或鎘陽離子所構成群組中之至少1種陽離子種， $[X^-]$ 係由鹵化物離子構成之陰離子種)。

[0032]式(1)中， $[A^+]$ 係選自於由銨陽離子或鎘陽離子所構成群組中之至少1種陽離子種，雖然沒有特別限制，但可舉例如：第4級銨陽離子、咪唑鎘陽離子、吡唑鎘陽離子、吡啶鎘陽離子、吡咯啉鎘陽離子、三唑鎘陽離子、噻啉鎘陽離子、噻唑啉鎘陽離子、三吡鎘陽離子及鎘陽離子等。

[0033]式(1)中， $[X^-]$ 係由鹵化物離子構成之陰離子種，可舉例如：氟陰離子，氯陰離子，溴陰離子，碘陰離子等。

[0034]雖然離子性化合物前驅物之製造步驟沒有特別限制，但是，例如，可藉由各種3級胺與鹵烷之親核取代反應合成。作為一例，下述顯示離子性化合物前驅物之1種的溴化1-乙基-3-甲基咪唑鎗(EMIBr)之合成例。此外，1-乙基-3-甲基咪唑鎗陽離子相當於式(1)中之[A⁺]。

[0035][化3]



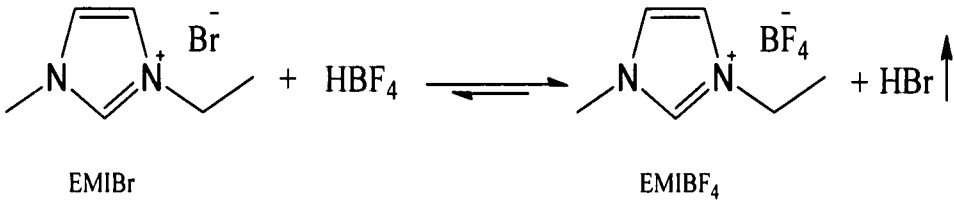
[0036]離子性化合物前驅物之製造步驟可在熱壓器中或加熱迴流條件下，藉數小時之反應而產率良好地實施例是習知的，且有許多報告例。

[0037]本發明之離子性化合物之製造方法在離子性化合物前驅物之陰離子交換反應中，使用共軛酸。在陰離子交換反應中，共軛酸釋放氫離子(H⁺)而與離子性化合物前驅物中之鹵化物離子反應，生成鹵化氫氣體(HX)，並且陰離子種與離子性化合物前驅物中之鹵化物離子交換。共軛酸只要是可與離子性化合物前驅物產生陰離子交換反應者即可，可沒有特別限制地使用，且可舉例如：四氟硼酸，六氟磷酸，雙(全氟烷基磺醯)醯亞胺，雙(氟磺醯)醯亞胺，全氟烷基磺酸，氟磺酸及全氟羧酸等。此外，雖然共軛酸一般大多以濃厚水溶液之形態在市面上販售，但是陰離子交換反應系統中存在水分時，會難以去除副產物之鹵化氫氣體。因此，宜儘可能減少共軛酸中之含水率，或如後述，

在選自於由原酯及縮醛所構成群組中之至少1種存在下實施陰離子交換反應。

[0038]舉一例於下，顯示使用EMIBr作為離子性化合物前驅物並使用四氟硼酸作為共軛酸來實施陰離子交換反應，藉此製成離子性化合物之四氟硼酸1-乙基-3-甲基咪唑鎓(EMIBF₄)。

[0039][化4]



[0040]在上述例中，藉由EMIBr與HBF₄之陰離子交換反應，可生成目標離子性化合物之EMIBF₄及副產物之HBr。但是，由於HBr係氣體，且容易由反應系統中揮發，故平衡反應之陰離子交換反應容易向EMIBF₄生成之方向移動。此外，在反應系統中同時存在醇之情形下，會與HBr反應而生成高揮發性溴化烷，故容易由反應系統中揮發，藉此，平衡反應之陰離子交換反應更容易向EMIBF₄生成之方向移動。結果，上述例可簡便又高產率且高純度地製造離子性化合物之EMIBF₄。在本發明中，為去除含有HBr之鹵化氫氣體、及在反應系統中存在醇之情形下可產生之鹵烷，宜使用蒸發器等減壓餾除去鹵化氫氣體及鹵烷。

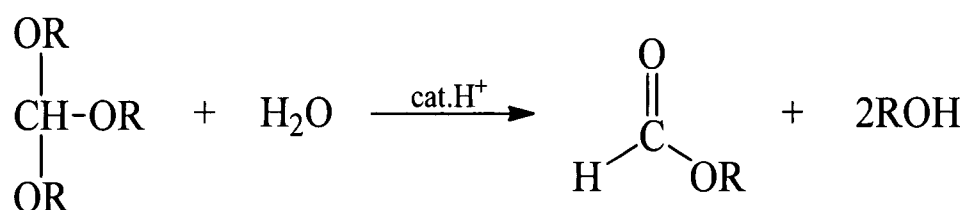
[0041]本發明之製造方法中，在陰離子交換反應中使用共軛酸，結果雖然產生鹵化氫氣體，但是若水分存在反應系統中，則形成鹵化氫-水共沸混合物而高沸點化，故

有難以由反應系統中去除鹵化氫氣體之傾向。因此，為防止因與水共沸而使鹵化氫氣體高沸點化，且容易由反應系統中去除鹵化氫氣體，宜在儘可能低含水率下實施陰離子交換反應。特別是如後述實驗結果所示，在含水率1100ppm以下實施為佳。進而在含水率500ppm以下實施較佳，在含水率100ppm以下實施更佳。

[0042]在本發明之製造方法中，陰離子交換反應可使用所屬技術領域中具有通常知識者習知之溶劑實施。但是，為在低含水率條件下，具體而言例如在含水率1100ppm以下實施例陰離子交換反應，宜在作為溶劑兼水分去除劑的選自於由原酯及縮醛所構成群組中之至少1種存在下，實施陰離子交換反應，且在原酯存在下實施陰離子交換反應較佳。原酯的使用上可無特別限制，可舉例如：原甲酸三烷酯、原乙酸三烷酯及原丙酸三烷酯等原烷酯等。

[0043]在酸性條件下反應系統中存在水分時，原酯會快速地分解水分。若舉原甲酸烷酯為例來說明，原甲酸烷酯會快速地分解水分而生成甲酸酯及醇([化5])。由於甲酸酯及醇都是揮發成分，且可蒸餾去除，故容易與離子性化合物分離。

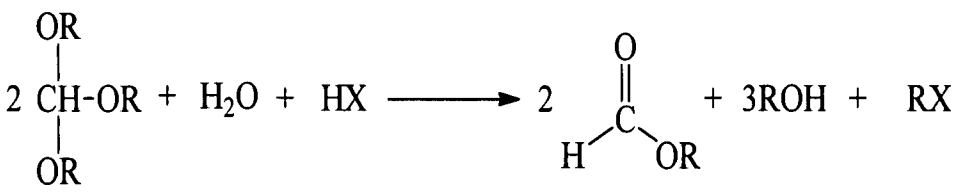
[0044][化5]



(上式中，R係可具有碳數1至10之直鏈或支鏈之烷基)

[0045]此外，反應系統中存在鹵化氫時，有時因水分解而副產出之醇會與鹵化氫反應，而生成鹵烷。下述以一例顯示在鹵化氫氣體存在下之原甲酸酯的水分解反應([化6])。

[0046][化6]



(上式中，R係具有碳數1至10之直鏈，或支鏈之烷基)

[0047]在上述分解反應中，藉由陰離子交換反應及原甲酸酯之水分解反應，副產物除了鹵化氫氣體以外，亦生成鹵烷。但是，由於鹵烷亦會揮發，故可由反應系統中輕易地去除。

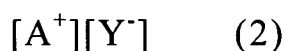
[0048]在選自於由原酯及縮醛所構成群組中之至少1種存在下實施陰離子交換反應時，其溫度條件等沒有特別限制。但是，如果在已將離子性化合物與例如原酯混合之狀態下，於例如冰浴上冷卻反應系統，並在其中滴下共軛酸同時實施陰離子交換反應，則可防止離子性化合物之著色等，故是理想的。

[0049]由於在本發明之製造方法中實施之陰離子交換反應為平衡反應，故宜將離子性化合物前驅物與共軛酸之混合比嚴密地設為相同mol比，但是實驗操作上，難以使混合比完全相同。但是在本發明中，特意使前述共軛酸以過量mol比對離子性化合物前驅物進行反應，並於產生鹵化

氫氣體的同時將之去除，最後去除剩餘之共軛酸，藉此可有效率地實施陰離子交換反應。為有效率地製造離子性化合物，宜相對離子性化合物前驅物，設定共軛酸以mol比計為1.003以上，而以1.005以上更佳。另一方面，無謂地過量使用共軛酸，不僅會提高原料成本，亦會增加去除負擔。因此，共軛酸之mol比上限宜為例如1.05以下左右。

[0050]如前述，雖然在本發明中可特意使前述共軛酸以過量mol比對離子性化合物前驅物進行反應，但是最後仍必須由離子性化合物去除共軛酸。該去除手段在本發明之製造方法中宜包含一使用自由鹼型弱鹼性陰離子交換樹脂去除未反應之前述共軛酸的步驟。自由鹼型弱鹼性陰離子交換樹脂不與離子性化合物反應，另一方面，會視經定域化之3級胺部位而與共軛酸選擇性進行反應。因此，可選擇性去除存在反應系統中之剩餘共軛酸，故可更簡便又高產率地製造離子性化合物，且可以更高純度製造離子性化合物。此外，關於自由鹼型弱鹼性陰離子交換樹脂，例如，可適於使用記載於J. Chem. Eng. Data, 2012, 57, 3497-2502中者。

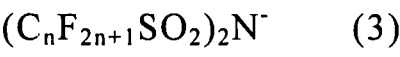
[0051]可藉由本發明之製造方法製造之離子性化合物可藉由例如下述通式(2)表示。



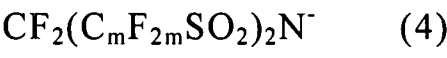
(式(2)中， $[A^+]$ 係選自於由銨陽離子及鎘陽離子所構成群組中之至少1種陽離子種， $[Y^-]$ 可舉例如： BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 CF_3COO^- 、及下述通

式(3)至(6)所記載之陰離子種。

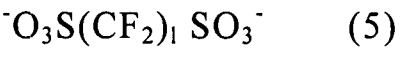
[0052] 通式(3)：



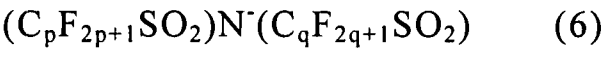
(通式(3)中，n係0至10之整數)，通式(4)：



(通式(4)中，m係0至10之整數)，通式(5)：



(通式(5)中，l係1至10之整數)，通式(6)：



(通式(6)中，p、q係0至10之整數)。

[0053] 以上述通式(3)表示之陰離子種，具體而言，可舉例如：雙(七氟丙磺醯)亞胺陰離子、雙(九氟丁磺醯)亞胺陰離子、雙(十一氟戊磺醯)亞胺陰離子、雙(十三氟己磺醯)亞胺陰離子、雙(十五氟庚磺醯)亞胺陰離子等。其中，以雙(七氟丙磺醯)亞胺陰離子或雙(九氟丁磺醯)亞胺陰離子為特佳。

[0054] 以上述通式(4)表示之陰離子種，具體而言，可適合地使用例如環己基氟丙烷-1,3-雙(磺醯)醯亞胺陰離子。

[0055] 以上述通式(5)表示之陰離子種，具體而言，可適合地使用例如己基氟丙烷-1,3-二磺酸陰離子。

[0056] 以上述通式(6)表示之陰離子種，具體而言，可適合使用例如：三氟甲磺醯九氟丁磺醯亞胺陰離子、七氟丙磺醯三氟甲磺醯亞胺陰離子、七氟乙磺醯九氟丁磺醯亞

胺陰離子等。

[0057]本發明之離子性化合物之製造方法可生產性良好且有效率地提供高純度離子性化合物。因此，在例如需高純度之離子性化合物之電池領域，有機合成領域，宇宙材料領域及原子力領域等中是有用的。此外，本發明之離子性化合物之製造方法可以比習知法低成本提供高純度之離子性化合物。因此，在大量使用離子性化合物之技術用途，例如將偏光膜黏貼在液晶單位上時使用之黏著劑、或添加於塑膠等之抗靜電用途亦非常有用。特別地，為前述黏著劑之抗靜電而添加藉由本發明之離子性化合物之製造方法所製造的離子性化合物時，該離子性化合物由於不純物少，且高純度，故可防止因不純物而使黏著特性降低。

實施例

[0058]以下，雖然記載本發明之實施例，但是本發明之電子模組不限於該等實施例。此外，以下顯示實施本實施例時使用之各種測量方法。

[0059]<質子核磁共振法>

使用JNM-ECX-400P FT NMR裝置(日本電子公司(股)製)，以二甲基亞砷-d₆為溶劑，且以四甲基矽烷為基準物質，在室溫下藉由所屬技術領域中具有通常知識者習知之方法進行測量。

[0060]<氟-19核磁共振法>

使用JNM-ECX-400P FT NMR裝置(日本電子公司(股)

製)，以二甲基亞砷-d6爲溶劑，且以溶解於重水中之四氟硼酸鈉爲基準物質，在室溫下藉由所屬技術領域中具有通常知識者習知之方法進行測量。

[0061]<螢光X光分析>

使用ZSX Primus II波長分散型螢光X光分析裝置(Rigaku公司(股)製)，以銦爲X光源，在室溫下藉由所屬技術領域中具有通常知識者習知之方法進行測量。

[0062]參考例

爲確認在陰離子交換反應中原酯之含水率減少效果，進行以下預備檢討。

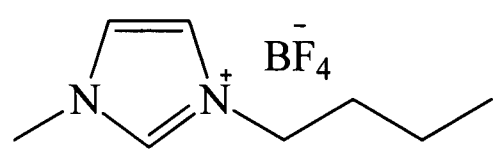
[0063]於原甲酸三乙酯40ml中，令65mmol之EMIBr及66mmol(相對EMIBr以mol比計過量1%)之四氟硼酸(HBF_4)水溶液(48重量%)以在冰浴上冷卻之狀態進行混合。在卡耳費雪(Kar Fischer)法之反應溶液中測量含水量之時間變化後，結果相對初期含水率爲 10^5ppm ，混合後之含水率減少至 $1,100\text{ppm}$ 。

[0064]實施例1

200mL茄型燒瓶中，將100mL之原甲酸三乙酯加入30.76克之溴化1-丁基-3-甲基咪唑鎓中，並在冰浴中一面激烈地磁攪拌該混合物一面滴下25.78克之四氟硼酸(HBF_4)水溶液(48重量%)。又，藉由與前述參考例相同之方法測量反應中之含水率後，結果未檢出水分(大略 0ppm)。藉旋轉蒸發器餾去所得混合物中之揮發成分。在殘渣中加入100mL之原甲酸三乙酯並攪拌後，再次藉旋轉蒸發器餾去揮發成

分。製得之液體形成2層，將其中下層移入另一100mL茄型燒瓶中。藉由在減壓下加熱，進一步餾去揮發成分。將所得粗生成物與30mL之水充分混合攪拌後，加入2.26克之自由鹼型弱鹼性陰離子交換樹脂之一種的Dowex Marathon WBA。藉pH試紙確認溶液之pH在中性附近後，加入活性碳進行脫色處理。藉由過濾去除自由鹼型弱鹼性陰離子交換樹脂及活性碳，並在減壓下加熱而去除所得液體中之水分。結果，製得大致無色透明油狀物質之目標離子性化合物的四氟硼酸1-丁基-3-甲基咪唑鎰([化7])，且產量為28.69克(產率：90%)。藉由質子及氟-19核磁共振法，確認分子骨架。此外，藉由螢光X光分析測定殘留之溴化物離子濃度後，結果是62±36ppm。

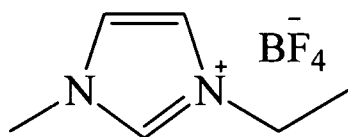
[0065][化7]



[0066]實施例2

溴化1-乙基-3-甲基咪唑鎰及四氟硼酸溶液(48重量%)作為起始物質且依照與實施例1同樣之程序，藉此製得大致無色透明油狀物質之四氟硼酸1-乙基-3-甲基咪唑鎰([化8])，且產量為11.77克(產率：91%)。藉由質子及氟-19核磁共振法，確認分子骨架。此外，藉由螢光X光分析殘留溴化物離子濃度後，結果是268±55ppm。

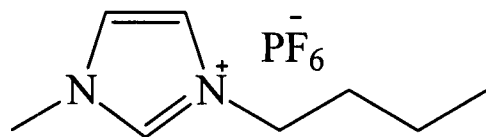
[0067][化8]



[0068] 實施例3

溴化1-丁基-3-甲基咪唑鎧及六氟磷酸溶液(65重量%)作為起始物質且依照與實施例1同樣之程序，藉此製得稍微褐色油狀物質之六氟磷酸1-丁基-3-甲基咪唑鎧([化9])，且產量為5.71克(產率：83%)。藉由質子及氟-19核磁共振法，確認分子骨架。此外，藉由螢光X光分析殘留溴化物離子濃度後，結果是172±41ppm。

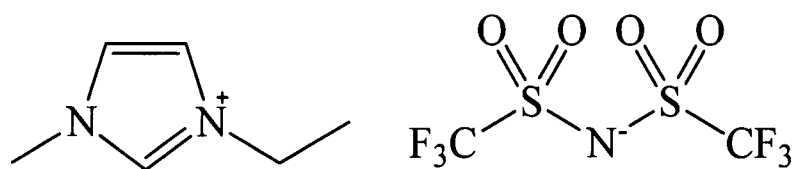
[0069][化9]



[0070] 實施例4

溴化1-乙基-3-甲基咪唑鎧及雙(三氟甲磺醯)亞胺作為起始物質且依照與實施例1同樣之程序，藉此製得褐色油狀物質之1-乙基-3-甲基咪唑鎧雙(三氟甲磺醯)亞胺([化10])，且產量為14.4克(產率：63%)。藉由質子及氟-19核磁共振法，確認分子骨架。此外，藉由螢光X光分析殘留溴化物離子濃度後，結果是88±40ppm。

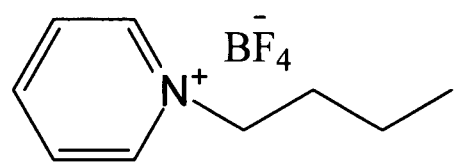
[0071][化10]



[0072] 實施例5

溴化N-丁基吡啶鎊及四氟硼酸溶液(48重量%)作為起始物質且依照與實施例1同樣之程序，藉此製得稍微褐色油狀物質之四氟硼酸N-丁基吡啶鎊([化11])，且產量為25.05克(產率：80%)。藉由質子及氟-19核磁共振法，確認分子骨架。此外，藉由螢光X光分析殘留溴化物離子濃度後，結果是 $217\pm35\text{ppm}$ 。

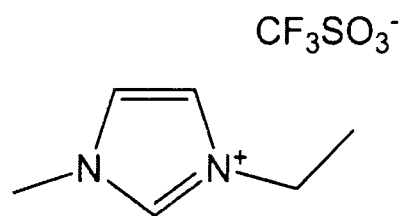
[0073][化11]



[0074] 實施例6

溴化1-乙基-3-甲基咪唑鎊及三氟甲烷磺酸作為起始物質且依照與實施例1同樣之程序，藉此製得無色油狀物質之三氟甲烷磺酸1-乙基-3-甲基咪唑鎊([化12])，且產量為10.83克(產率：61%)。藉由質子及氟-19核磁共振法，確認分子骨架。此外，藉由螢光X光分析殘留溴化物離子濃度後，結果是 $146\pm56\text{ppm}$ 。

[0075][化12]

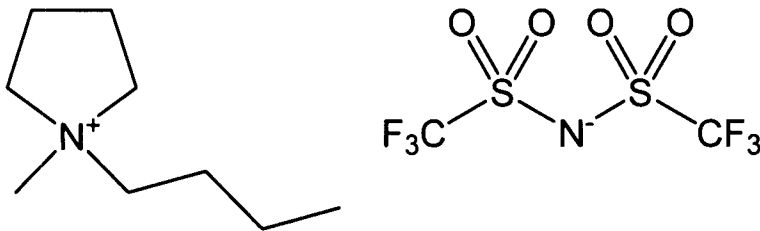


[0076] 實施例7

溴化1-丁基-1-甲基吡咯啶鎊及雙(三氟甲磺醯)亞胺作為起始物質且依照與實施例1同樣之程序，藉此製得無色油

狀物質之1-丁基-1-甲基吡咯啶鎵雙(三氟甲磺醯)亞胺([化13])，且產量為12.83克(產率：70%)。藉由質子及氟-19核磁共振法，確認分子骨架。此外，藉由螢光X光分析殘留溴化物離子濃度後，結果是 $93\pm38\text{ppm}$ 。

[0077][化13]

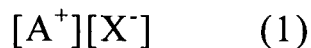


【符號說明】

(無)

申請專利範圍

1. 一種離子性化合物之製造方法，其特徵在於包含離子性化合物前驅物與共軛酸之陰離子交換反應，且該離子性化合物前驅物係以下述通式(1)表示：



- (式(1)中， $[A^+]$ 係選自於由銨陽離子及鎘陽離子所構成群組中之至少1種陽離子種， $[X^-]$ 係由鹵化物離子構成之陰離子種)。
2. 如請求項1之離子性化合物之製造方法，其中前述陰離子交換反應係在去除以副產物生成之鹵化氫氣體的同時實施。
 3. 如請求項1或2之離子性化合物之製造方法，其中前述陰離子交換反應係在含水率1100ppm以下實施。
 4. 如請求項1至3中任一項之離子性化合物之製造方法，其中前述陰離子交換反應係在選自於由原酯及縮醛所構成群組中之至少1種存在下實施。
 5. 如請求項1至4中任一項之離子性化合物之製造方法，其中前述陰離子交換反應係在原酯存在下實施。
 6. 如請求項4或5之離子性化合物之製造方法，其中前述原酯係選自於由原甲酸三烷酯、原乙酸三烷酯及原丙酸三烷酯所構成群組中之至少1種。
 7. 如請求項4至6中任一項之離子性化合物之製造方法，其中前述陰離子交換反應係在去除以副產物生成之鹵烷

的同時實施。

8. 如請求項1至7中任一項之離子性化合物之製造方法，其中前述陽離子種係選自於由咪唑鎗陽離子、吡啶鎗陽離子及吡咯啉鎗陽離子所構成群組中之至少1種。
9. 如請求項1至8中任一項之離子性化合物之製造方法，其中前述共軛酸係選自於由四氟硼酸、六氟磷酸、雙(三氟甲磺醯)亞胺及三氟甲磺酸所構成群組中之至少1種。
10. 如請求項1至9中任一項之離子性化合物之製造方法，其中前述陰離子交換反應係藉由使前述共軛酸以過量mol比對前述離子性化合物前驅物進行反應來實施。
11. 如請求項1至10中任一項之離子性化合物之製造方法，其包含一使用自由鹼型弱鹼性陰離子交換樹脂去除未反應之前述共軛酸的步驟。