



(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 201636322 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：105110963

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 07 日

(51)Int. Cl.：

C07C209/68 (2006.01)

C07C211/63 (2006.01)

C07F5/02 (2006.01)

(30)優先權：2015/04/09

歐洲專利局

EP15162891.4

2015/04/09

美國

62/145,213

2015/11/17

歐洲專利局

EP15194840.3

(71)申請人：隆薩有限公司(瑞士) LONZA LTD (CH)

瑞士

(72)發明人：埃林蓋爾 斯蒂芬 ELLINGER, STEFAN (DE)；特施樂 克里斯托弗 TAESCHLER,

CHRISTOPH (CH)；特施樂 克娜麗 祖爾 TAESCHLER, CORNELIA ZUR

(DE)；希維爾特 卡特琳娜 SIEVERT, KATHARINA (DE)；施樂茲 艾利克斯

SCHULZ, AXEL (DE)；哈勒弗 約霍格 HARLOFF, JORG (DE)

(74)代理人：謝佩玲；王耀華

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

利用布朗斯台德酸製備硼氰基化合物的方法

METHOD FOR PREPARATION OF CYANO COMPOUNDS OF BORON WITH A BRONSTEDT ACID

(57)摘要

本發明公開了製備由式(I)所示的具有 1、2、3 或 4 個氰基殘基的硼氰基化合物的方法， $[\text{Cat}^n]^+[(\text{BF}_{4-m}(\text{CN})_m)^-]_n$ (I) 其通過在布朗斯台德酸的存在下使式(A1)的化合物與三甲基氰矽烷反應； $[\text{Cat}^{n+}][(\text{BF}_4)^-]_n$ (A1) Cat^{n+} 是陽離子，m 是 1、2、3 或 4，並且 n 是 1、2、3 或 4。

The invention discloses a method for preparation of cyano compounds of boron with 1, 2, 3 or 4 cyano residues, represented by formula (I), $[\text{Cat}^n]^+[(\text{BF}_{4-m}(\text{CN})_m)^-]_n$ (I) by a reaction of compound of formula (A1) with trimethylsilylcyanide in the presence of a Bronstedt acid; $[\text{Cat}^{n+}][(\text{BF}_4)^-]_n$ (A1) Cat^{n+} is a cation, m is 1, 2, 3 or 4 and n is 1, 2, 3 or 4.



申請日: 105.4.7

201636322

【發明摘要】

IPC分類:

C07C209/68(2006.01)

C07C211/63(2006.01)

C07F5/02(2006.01)

【中文發明名稱】利用布朗斯台德酸製備硼氰基化合物的方法

【英文發明名稱】METHOD FOR PREPARATION OF CYANO COMPOUNDS OF

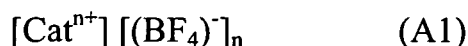
BORON WITH A BRONSTEDT ACID

【中文】

本發明公開了製備由式(I)所示的具有1、2、3或4個氰基殘基的硼氰基化合物的方法，



其通過在布朗斯台德酸的存在下使式(A1)的化合物與三甲基氰矽烷反應；

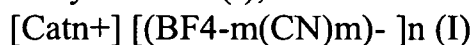


Catⁿ⁺是陽離子，m是1、2、3或4，並且n是1、2、3或4。

【英文】

The invention discloses a method for preparation of cyano compounds of boron with 1, 2, 3 or

4 cyano residues, represented by formula (I),



by a reaction of compound of formula (A1) with trimethylsilylcyanide in the presence of a

Bronstedt acid;



Catn⁺ is a cation, m is 1, 2, 3 or 4 and n is 1, 2, 3 or 4.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】利用布朗斯台德酸製備硼氰基化合物的方法

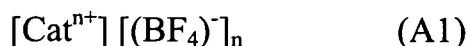
【英文發明名稱】METHOD FOR PREPARATION OF CYANO COMPOUNDS OF BORON WITH A BRONSTEDT ACID

【技術領域】

【0001】 本發明公開了製備由式(I)所示的具有1、2、3或4個氰基殘基的硼氰基化合物的方法，



其通過在布朗斯台德酸 (Bronstedt acid) 的存在下使式(A1)的化合物與三甲基氰矽烷反應；



Cat^{n+} 是陽離子， m 是1、2、3或4，並且 n 是1、2、3或4。

【先前技術】

【0002】 術語“離子液體”(IL)通常用於指在低於100°C的溫度下，特別是在室溫下，為液體的鹽。這樣的液體鹽通常包含有機陽離子和有機或無機陰離子，並且尤其在P. Wasserscheid 等人, *Angew. Chem.*, 2000, 112, 3926-3945 中進行了描述。

【0003】 離子液體具有一系列引起關注的性質：通常，它們是熱穩定的、相對不易燃的並且具有低的蒸氣壓。它們對許多有機物和無機物顯示出良好的溶解性。此外，離子液體具有引起關注的電化學性質，例如通常伴隨高電化學穩定性的導電性。

【0004】 這些屬性使離子液體具有許多應用：它們可例如在合成中用作溶劑、用作電解質、用作潤滑劑和用作液壓流體。此外，它們用作相轉移催化

劑，用作萃取介質，用作傳熱介質，用作表面活性物質，用作增塑劑，用作電化學電池中的導電鹽、有機鹽或添加劑，用作電解質，用作電解質配方中的組分，其中包含離子液體的這樣的電解質配方較佳用在電化學和/或光電裝置中，例如光電池、發光器件、電致變色或光電致變色器件、電化學感測器和/或生物感測器，特別較佳用在染料敏化太陽能電池中。

【0005】 因此，基本需要具有多種特性的離子液體，這些多種特性為離子液體的使用開闢額外機會。

【0006】 離子液體的引起關注的家族包含四價硼陰離子。含有離子液體的四氟硼酸鹽是這種新一代化合物中的第一種，並且如J. S. Wilkes 等人, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990, 965所公開的，通過在甲醇中使用 $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ 使 $[\text{EMIm}]\text{I}$ 複分解來製備1-乙基-3-甲基咪唑鎗四氟硼酸鹽 $[\text{EMIm}][\text{BF}_4]$ 。

【0007】 WO 2014/029833 A1公開了由四烷基鎂或四烷基鎂四氟硼酸鹽和三甲基氰矽烷起始製備四烷基鎂和四烷基鎂三氰基氟硼酸鹽的方法。示例特別是鎂離子形式的 $[(\text{nBU})_4\text{N}]$ 、 $[\text{Me}_4\text{N}]$ 和 $[(\text{nOct})_4\text{N}]$ 。沒有公開布朗斯台德酸。

【0008】 EP 2772495 A1公開了通過四烷基鎂和四烷基鎂三氰基氟硼酸鹽兩步製備三氰基氟硼酸鹽的方法，該方法在第一步中由四烷基鎂或四烷基鎂四氟硼酸鹽和三甲基氰矽烷起始並在第二步中交換陽離子。示例特別是鎂離子形式的 $[(\text{nBU})_4\text{N}]$ 、 $[\text{Me}_4\text{N}]$ 和 $[(\text{nOct})_4\text{N}]$ 。沒有公開布朗斯台德酸。

【0009】 WO 2014/029834 A1公開了由四烷基鎂四氟硼酸鹽和三甲基氰矽烷起始製備四烷基鎂四氰基硼酸鹽的方法。示例特別是鎂離子形式的 $[(\text{nBU})_4\text{N}]$ 和 $[(\text{nOct})_4\text{N}]$ 。沒有公開布朗斯台德酸。

- 【0010】 Jan A. P. Sprenger 等人, Inorg. Chem. 2015, 54, 3403-3412公開了使用 TMS-CL作為催化劑由 $\text{Na}[\text{BF}_4]$ 和TMS-CN生產 $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ 的方法, 參見方案 2。其在3406頁的右欄公開了TMS-CL起到能進行清潔反應的催化劑的作用。沒有公開布朗斯台德酸。
- 【0011】 E. Bernhardt, Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, 629, 677-685公開了 $\text{M}[\text{BF}_4]$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{K}$) 與 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (TMSCN) 的反應。公開了 $\text{Li}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ 的製備需要7天, $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ 的製備需要一個月。 $\text{K}[\text{BF}(\text{CN})_3]$ 的產率為60%, 產物含有5%的 $\text{K}[\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ 。 $[\text{BF}_4]^-:\text{TMSCN}$ 的摩爾比為1:7.8。沒有公開布朗斯台德酸。
- 【0012】 Darrick Williams 等人, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 7735-7741公開了由 $\text{Li}[\text{BF}_4]$ 和TMS-CN生產 $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_4]$ 的方法, 參見7740頁, 化合物1。沒有公開布朗斯台德酸。
- 【0013】 E. Bernhardt 等人, Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, 629, 1229-1234公開了在280至340°C的溫度下製備 $\text{LiB}(\text{CN})_4$ 和 $\text{KB}(\text{CN})_4$ 的燒結法; 其它陽離子可以通過複分解由例如 $\text{KB}(\text{CN})_4$ 起始引入。沒有公開布朗斯台德酸。
- 【0014】 T. Kueppers 等人, Inorg. Chem. 2005, 44, 1015-1022還公開了使用燒結法 (其在E. Bernhardt等人, Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, 629, 1229-1234中公開) 製備 $\text{KB}(\text{CN})_4$ 。沒有公開布朗斯台德酸。
- 【0015】 EP 2 327 707在請求項7中要求保護生產由通式(I)所示的離子化合物的方法, 該方法包括使含有氰化物和硼化合物的起始原料反應的步驟。通式(I)是陽離子 Kt^{m+} 與 $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ 的鹽。
- 【0016】 實施例公開了用於製備四丁基銨四氰基硼酸鹽的各種方法, 例如:

1) EP 2 327 707 A 的實施例 1-1 公開了四丁基溴化銨、氰化鋅(II)和三溴化硼在甲苯中於 130°C 下進行 2 天的反應，其中產率為 35%。硼化合物:TMSCN 的摩爾比為 1:5.5。

2) EP 2 327 707 A 的實施例 2-1 公開了四丁基溴化銨、四丁基氰化銨和三溴化硼在甲苯中於 130°C 下進行 2 天的反應，其中產率為 77%。硼化合物:四丁基氰化銨的摩爾比為 1:7.1。

3) EP 2 327 707 A 的實施例 3-3 公開了四丁基溴化銨、三甲基氰矽烷和三氯化硼在對二甲苯中於 150°C 進行 30 小時的反應，其中產率為 98%。硼化合物:TMSCN 的摩爾比為 1:5.5。

4) EP 2 327 707 A 的實施例 3-11 公開了三氯化硼二乙醚、四丁基溴化銨和三甲基氰矽烷在 170°C 下進行 30 小時的反應，其中產率為 75%。

【0017】 但是並不是落入請求項7中的所有實施方式實際上均起作用：本發明的實施例3示出了一個實施方式，其也是由三氯化硼二乙醚起始的，其落入請求項7中，但是僅以可忽略的量的副產物形式產生的所需的 $[B(CN)_4]$ 鹽，主要產物是 $[BF(CN)_3]$ 鹽。

【0018】 需要具有高產率和令人滿意的純度的製備硼氟氰化合物的簡單方法，該硼氟氰化合物含有具有通式 $[(BF_{4-m}(CN)_m)]$ 的陰離子，其中m為1、2、3或4。硼源應當是成本低的易得的化合物。氰化物源不應當是金屬氰化物，以避免其對環境的負面影響。反應物的數目應當小，並且該方法應當允許在不存在溶劑的情況下轉化。最終產物中Cl和Br的含量應當低。最終產物中Si和氰化物的含量也應當低。該方法應當需要盡可能少的步驟。該方法還應當允許製備m為1、2、3或4的化合物而不僅製備m為3的化合物或m為4的化合物。該方法應當避免使用 Cl_2 、AgCN或 $AgBF_4$ 。該方法應當提供可以用作離子液體或離子液體的前體且可以用在例如電解質配方和在電化學或光電器

件中的所述式的穩定化合物。這些化合物在使用後應當能夠以環境友好的方式處理掉。

【0019】 相對於現有技術中所公開的方法而言，該方法應當允許以高產率並在溫和條件下製備所需的化合物。

【0020】 該目的是通過使用三甲基氰矽烷作為CN源的方法並通過在布朗斯台德酸的存在下進行反應來實現的。不需要 Cl_2 、 AgCN 或 AgBF_4 。最終產物中的Cl、Br、Si和氰化物的含量低。另一個優點是，該反應並不強制性需要額外的溶劑。該方法與現有技術中已知的方法相比較而言步驟數減少。該方法不僅能夠製備m僅為3或僅為4的化合物，而且能夠製備其中n為1、2、3或4的化合物。這些化合物可具體地和單獨地製備，而不僅以混合物的形式製備。該反應可以在與現有技術的方法使用的條件相比較而言較溫和的條件下進行，該反應可以在較低溫度下或在更短的時間內完成。

【0021】 在本文中，如果沒有另外說明的話，則使用下列含義：

烷基 直鏈或支鏈烷基；

C_{1-q} 烷基 是指含有 1 至 q 個碳原子的任何烷基殘基；例如 C_{1-6} 烷基，尤其包括甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、異戊基（3-甲基丁基）、新戊基（2,2-二甲基丙基）、正己基和異己基（4-甲基戊基）；

C_{2-q} 烯基 是指含有 2 至 q 個碳原子並且含有至少一個雙鍵的烯基殘基，其碳鏈可以是直鏈的或支鏈的；例如 C_{2-4} 烯基，尤其包括乙烯基、1-甲基乙烯基、丙-1-烯基、丙-2-烯基、2-甲基丙-2-烯基和丁-1,3-二烯基；

C_{2-q} 炔基 是指含有 2 至 q 個碳原子並且含有至少一個三鍵的炔基殘基，其碳鏈可以是直鏈或支鏈的；例如 C_{2-4} 炔基，尤其包括乙炔基、丙-1-炔基和丙-2-炔基；

C₆₋₁₀ 芳基 是指具有 6 至 10 個碳原子並且是未取代的或由 1、2、3 或 4 個彼此獨立地選自 C₁₋₄ 烷基和 C₁₋₄ 烷氧基所組成的組的相同或不同的取代基取代的芳基殘基；例如 C₆₋₁₀ 芳基，尤其包括苯基、甲基苯基、甲氧基苯基、二甲基苯基、乙基甲基苯基、二乙基苯基和萘基；

環狀烷基或環烷基 包括環脂族殘基和多環（例如二環或三環）脂族殘基；

C_{3-q} 環烷基 是指具有 3 至 q 個碳原子的環烷基；例如 C₃₋₁₀ 環烷基，尤其包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基和環癸基；

C_{1-q} 烷氧基 是指具有 1 至 q 個碳原子的直鏈或支鏈烷氧基；例如 C₁₋₂₀ 烷氧基，尤其包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、1,4-二甲基戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、1,5-二甲基己氧基、壬氧基、癸氧基、4-乙基-1,5-二甲基己氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基、十四烷氧基和二十烷基氧基；

亞烷基 是指直鏈或支鏈亞烷基基團；例如亞丙基，且例如亞丙基可以通過其 C1 和 C2 碳原子連接（支鏈亞烷基）或通過其 C1 和 C3 碳原子連接（直鏈亞烷基）；

DCM 二氯甲烷；

EMI_m 1-乙基-3-甲基咪唑鎓 

eq. 摩爾當量；

鹵化物 F⁻、Cl⁻、Br⁻ 或 I⁻，較佳 F⁻、Cl⁻ 或 Br⁻，更佳 Cl⁻；

鹵素 F、Cl、Br 或 I；較佳 F、Cl 或 Br；

IL 離子液體；

“直鏈”和“正”相對於烷烴的各自的異構體而言同義使用；

RT 室溫，其與表述環境溫度同義使用；

T_{dec} 分解溫度；

THF 四氫呋喃；

TMSCN (CH₃)₃SiCN，即三甲基氰矽烷；

三氟甲磺酸 三氟甲烷磺酸，CF₃SO₃H；

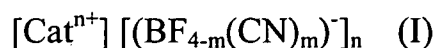
三苯甲基 意指三苯甲基陽離子，即[Ph₃C]⁺；

第 6 頁，共 32 頁(發明說明書)

“wt%”、“重量%”和“重量-%”同義使用，並且意指重量百分比。
表述染料敏化太陽能電池和光敏太陽能電池同義使用。

【發明內容】

【0022】 本發明的主題是製備式(I)化合物的方法；



所述方法包括步驟 STEP1；

STEP1 包括反應 REAC1，其中使式(A1)化合物在化合物 CATAACID 的存在下與三甲基氰矽烷反應；



CATAACID 選自由 HF、HCl、HBr、HI、HNO₃、H₂SO₃、H₂SO₄、NaHSO₄、發煙硫酸、KHSO₄、NaHCO₃、KHCO₃、H₃PO₄、H₃PO₃、HSO₃F、HSO₃Cl、CH₃COOH、CF₃COOH、C(Cl₃)COOH、甲磺酸、HCOOH、AR-COOH、AR-SO₃H、C(OH)(COOH)₃、CF₃SO₃H、HCN、HOCN、HSCN、HSeCN、HNCO、HNCS、HN₃、HQ20(X1)₄、多鉬酸鹽、多鎢酸鹽、HQ21(X1)₆及其混合物所組成的組；

AR 是 Phe 或經 1、2 或 3 個選自由鹵素和 CH₃所組成的組的相同或不同的殘基取代的 Phe；

Q20 是 B、Al、Ga、In 或 Th；

Q21 是 P、As、Sb 或 Bi；

X1 是鹵素；

M 是 1、2、3 或 4；

N 是 1、2、3 或 4；

Catⁿ⁺ 選自由無機陽離子 CatINORGⁿ⁺和有機陽離子 CatORGⁿ⁺所組成的組；

CatINORGⁿ⁺ 是選自元素週期表中的第 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15 或 16 族的陽離子，或者是鑰系元素陽離子或鈳系元素陽離子或是 NH₄⁺；

CatORGⁿ⁺選自由 CatORG-A⁺、CatORG-B⁺、CatORG-C⁺、[(CH₃)₃SiFSi(CH₃)₃]⁺、Ph₃C⁺、胍鎧和(H₂(R18)N-R16-N(R19)H₂)²⁺所組成的組；

CatORG-A⁺是(WR2R3R4R5)⁺，

其中

W 是氮或磷；和

(i) R2、R3、R4 和 R5 相同或不同，並且彼此獨立地選自由 H、C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 全氟烷基、C₃₋₁₀ 環烷基和 C₆₋₁₀ 芳基，條件是殘基 R2、R3、R4 和 R5 中至少一個不為 H；或者

(ii) R2 和 R3 一起為烴鏈並與 W 一起形成 5 至 7 元飽和或不飽和雜環，R4 和 R5 相同或不同，並且彼此獨立地選自 H、C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 全氟烷基、C₃₋₁₀ 環烷基和 C₆₋₁₀ 芳基；或者

(iii) R2 和 R3 一起為烴鏈且與 W 一起，以及 R4 和 R5 一起為烴鏈且與 W 一起，彼此獨立地形成 5 至 7 元飽和或不飽和雜環；

CatORG-B⁺是(XR6R7R8)⁺，

其中

X 是氮，

R6 和 R7 一起為烴鏈並與 X 一起形成 5 至 7 元不飽和雜環，其中 X 通過單鍵和雙鍵分別與 R6 和 R7 連接，

R8 選自 H、C₁₋₂₀ 烷基、C₂₋₈ 烯基、C₁₋₂₀ 全氟烷基、C₃₋₁₀ 環烷基或 C₆₋₁₀ 芳基；

CatORG-C⁺是(YR9R10R11)⁺，

其中

Y 是硫；

(i) R9、R10 和 R11 相同或不同，並且彼此獨立地選自由 H、C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 全氟烷基、C₃₋₁₀ 環烷基和 C₆₋₁₀ 芳基所組成的組；或者

(ii) R9 和 R10 一起為烴鏈，並與 Y 一起形成 5 至 7 元飽和或不飽和環，R11 選自由 H、C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 全氟烷基、C₃₋₁₀ 環烷基和 C₆₋₁₀ 芳基所組成的組；

殘基 R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9、R10 和 R11 彼此獨立地是未經取代的或適當時經 1、2、3、4、5 或 6 個選自由 C₁₋₄ 烷基、C₃₋₁₀ 環烷基、C₂₋₈ 烯基、苯基、苄基、鹵素、氰基和 C₁₋₄ 烷氧基所組成的組的取代基取代；

在由 R2 和 R3、由 R4 和 R5、由 R6 和 R7 以及由 R9 和 R10 所形成的所述烴鏈中的任一種中，所述烴鏈的 1 或 2 個碳原子可分別替代為 1 或 2 個雜原子，

所述一個或兩個雜原子選自由 O、N 和 S 所組成的組；在替代為 N 的情況下，這種 N 是未經取代的或經選自由 C₁₋₈ 烷基、C₃₋₁₀ 環烷基、C₂₋₈ 烯基和 C₁₋₈ 全氟烷基所組成的組中的殘基取代；

R16 選自由 C₂₋₈ 亞烷基、C₃₋₈ 環亞烷基、亞苯基、C(H)(苯基)、R17(O-R17)_{n1} 所組成的組；

R17 選自由 CH₂-CH₂、CH₂-CH₂CH₂、CH₂C(H)(CH₃)-CH₂、CH-CH₂-C(H)(CH₃) 和 CH₂-CH₂-CH₂-CH₂ 所組成的組；

R18 和 R19 相同或不同，並且彼此獨立地選自由 H、C₁₋₈ 烷基、C₃₋₈ 環烷基、苯基和苄基所組成的組；

n1 是 1 至 20 的整數。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0023】 較佳地，m 是 2、3 或 4；

更佳地，m 是 3 或 4；

也與本說明書中公開的任何實施方式相關聯。

【0024】 較佳地，n 是 1 或 2，也與本說明書中公開的任何實施方式相關聯。

【0025】 較佳地，CATACID 選自由 HF、HCl、HBr、H₂SO₄、NaHSO₄、發煙硫酸、KHSO₄、H₃PO₄、HSO₃F、HSO₃Cl、CH₃COOH、CF₃COOH、C(Cl₃)COOH、甲磺酸、HCOOH、AR-SO₃H、C(OH)(COOH)₃、CF₃SO₃H、HCN、HQ20(X1)₄、多鉬酸鹽、多鎢酸鹽、HQ21(X1)₆ 及其混合物所組成的組；

AR 是 Phe 或經 1、2 或 3 個選自由鹵素和 CH₃ 所組成的組中的相同或不同的殘基取代的 Phe；

Q20 是 B、Al 或 Ga；

Q21 是 P、Sb 或 Bi；

X1 是 F、Cl 或 Br。

【0026】 更佳地，CATACID 選自由 HF、HCl、HBr、H₂SO₄、發煙硫酸、H₃PO₄、HSO₃F、HSO₃Cl、CH₃COOH、CF₃COOH、甲磺酸、AR-SO₃H、CF₃SO₃H、HCN、

HQ20(X1)₄、多鉬酸鹽、多鎢酸鹽及其混合物所組成的組；

AR 是經 1 個選自 F、Cl 和 CH₃ 所組成的組中的殘基取代的 Phe；

Q20 是 B、Al 或 Ga；

X1 是 F、Cl 或 Br。

【0027】 甚至更佳地，CATACID 選自由 HF、HCl、H₂SO₄、發煙硫酸、H₃PO₄、HSO₃F、HSO₃Cl、CH₃COOH、CF₃COOH、甲磺酸、AR-SO₃H、CF₃SO₃H、HCN、HQ20(X1)₄ 及其混合物所組成的組；

AR 是經 1 個選自 F、Cl 和 CH₃ 所組成的組中的殘基取代的 Phe；

Q20 是 B、Al 或 Ga；

X1 為 F 或 Cl。

【0028】 特別是，CATACID 選自由 HF、HCl、H₂SO₄、發煙硫酸、HSO₃F、HSO₃Cl、CF₃COOH、甲磺酸、AR-SO₃H、CF₃SO₃H 及其混合物所組成的組；

AR 是經 CH₃ 取代的 Phe。

【0029】 更特別是，CATACID 是 CF₃SO₃H。

【0030】 較佳地，CatINORGⁿ⁺ 是選自元素週期表的第 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14 或 15 族的陽離子，或者是鑰系元素的陽離子或 NH₄⁺；

更佳地，CatINORGⁿ⁺ 是選自元素週期表的第 1、2、4、5、6、7、8、9、10、

11、12、13、14 或 15 族的陽離子，或者是鑰系元素的陽離子或 NH₄⁺；

甚至更佳地，CatINORGⁿ⁺ 選自由 Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺、Be²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Ti⁴⁺、Ti³⁺、Zr⁴⁺、Zr³⁺、Hf⁴⁺、Hf³⁺、V⁴⁺、V³⁺、V²⁺、Nb⁴⁺、Ta⁴⁺、Cr³⁺、Mo⁴⁺、Mo³⁺、Mo²⁺、W⁴⁺、W³⁺、W²⁺、Mn⁴⁺、Mn³⁺、Mn²⁺、Fe⁴⁺、Fe³⁺、Fe²⁺、Ru⁴⁺、Ru³⁺、Ru²⁺、Os⁴⁺、Os³⁺、Os²⁺、Co⁴⁺、Co³⁺、Co²⁺、Rh⁴⁺、Rh³⁺、Ir⁴⁺、Ir³⁺、Ni⁴⁺、Ni³⁺、Ni²⁺、Pd⁴⁺、Pd³⁺、Pd²⁺、Pt⁴⁺、Pt³⁺、Pt²⁺、Cu⁴⁺、Cu³⁺、Cu²⁺、Cu⁺、Ag⁴⁺、Ag³⁺、Ag²⁺、Ag⁺、Au³⁺、Au²⁺、Au⁺、Zn²⁺、Zn⁺、Cd²⁺、Cd⁺、Hg²⁺、Hg⁺、B³⁺、Al³⁺、Ga³⁺、Ga⁺、In³⁺、In⁺、Tl³⁺、Tl⁺、Ge⁴⁺、Ge²⁺、Sn⁴⁺、Sn²⁺、Pb⁴⁺、Pb²⁺、As³⁺、Sb³⁺、Bi³⁺、Bi¹⁺、La³⁺、Nb³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Gd³⁺ 和 NH₄⁺ 所組成的組；

特別是，CatINORGⁿ⁺ 選自由 Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Ti⁴⁺、Ti³⁺、Zr⁴⁺、Zr³⁺、V⁴⁺、V³⁺、V²⁺、Cr³⁺、Mo⁴⁺、Mo³⁺、Mo²⁺、W⁴⁺、W³⁺、W²⁺、Mn⁴⁺、Mn³⁺、Mn²⁺、Fe⁴⁺、Fe³⁺、Fe²⁺、Ru⁴⁺、Ru³⁺、Ru²⁺、Co⁴⁺、Co³⁺、Co²⁺、Rh⁴⁺、Rh³⁺、Ir⁴⁺、

Ir^{3+} 、 Ni^{4+} 、 Ni^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Pd^{4+} 、 Pd^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 、 Pt^{3+} 、 Pt^{2+} 、 Cu^{4+} 、 Cu^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^{+} 、 Ag^{4+} 、 Ag^{3+} 、 Ag^{2+} 、 Ag^{+} 、 Zn^{2+} 、 Zn^{+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Ga^{+} 、 In^{3+} 、 In^{+} 、 Sn^{4+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{4+} 、 Pb^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Nb^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 和 NH_4^{+} 所組成的組；

更特別是，CatINORGⁿ⁺選自由 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ti^{4+} 、 V^{4+} 、 V^{3+} 、 V^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{4+} 、 Co^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{4+} 、 Cu^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^{+} 、 Ag^{2+} 、 Ag^{+} 、 Zn^{2+} 、 Zn^{+} 、 Al^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{4+} 、 Pb^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 和 NH_4^{+} 所組成的組；

甚至更特別是，CatINORGⁿ⁺選自由 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ti^{4+} 、 V^{4+} 、 V^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{4+} 、 Co^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{4+} 、 Cu^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^{+} 、 Ag^{+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{4+} 、 Pb^{2+} 、 Gd^{3+} 和 NH_4^{+} 所組成的組；

特別是，CatINORGⁿ⁺選自由 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 NH_4^{+} 、 Ag^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 所組成的組；

更特別是，CatINORGⁿ⁺選自由 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 NH_4^{+} 、 Ag^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Zn^{2+} 所組成的組；

甚至更特別是，CatINORGⁿ⁺是 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Ag^{+} 、 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} ；

尤其特別是，CatINORGⁿ⁺是 Li^{+} 、 K^{+} 、 Ag^{+} 、 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} ；

更尤其特別是，CatINORGⁿ⁺是 Li^{+} 、 K^{+} 或 Ag^{+} 。

【0031】 較佳地，CatINORGⁿ⁺中的n是1或2。

【0032】 在CatORGⁿ⁺的定義中術語“適當時”意指殘基R2至R11的任選取代基中的任一種需要相應位點，例如，在R2是全氟側鏈的情況下，對於取代基而言再沒有可利用的相應位點。

【0033】 較佳地，CatORGⁿ⁺包含選自由氮、磷、硫和氧所組成的組中的雜原子；

更佳地，CatORGⁿ⁺包含選自由氮和磷所組成的組中的雜原子。

【0034】 較佳地，

R16 選自由 C_{2-6} 亞烷基、 C_{5-6} 環亞烷基、亞苯基、 $\text{C}(\text{H})(\text{苯基})$ 、 $\text{R17}(\text{O-R17})_{n1}$ 所組成的組；

R17 選自由 $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ 和 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ 所組成的組；

R18和R19 相同或不同，並且彼此獨立地選自由H、 C_{1-4} 烷基、 C_{5-6} 環烷基、苯基和苄基所組成的組；

n_1 為 1 至 10 的整數；

更佳地，

R16 選自由 C_{2-4} 亞烷基、 C_6 環亞烷基、亞苯基、 $C(H)(\text{苯基})$ 、 $R17(-O-R17)_{n_1}$ 所組成的組；

R17 選自由 CH_2-CH_2 和 $CH_2-CH_2-CH_2$ 所組成的組；

R18 和 R19 相同，並且選自由 H、 C_{1-4} 烷基、 C_{5-6} 環烷基、苯基和苄基所組成的組；

n_1 是 1 至 6 的整數；

甚至更佳地，就 n 為 2 而言， $CatORG^{n+}$ 是 $(H_2(R18)N-R16-N(R19)H_2)^{2+}$ ；

R16 選自由 C_{2-4} 亞烷基、亞苯基和 $C(H)(\text{苯基})$ 所組成的組；

R18 和 R19 相同，並且選自由 H、 C_{1-4} 烷基、 C_{5-6} 環烷基、苯基和苄基所組成的組；

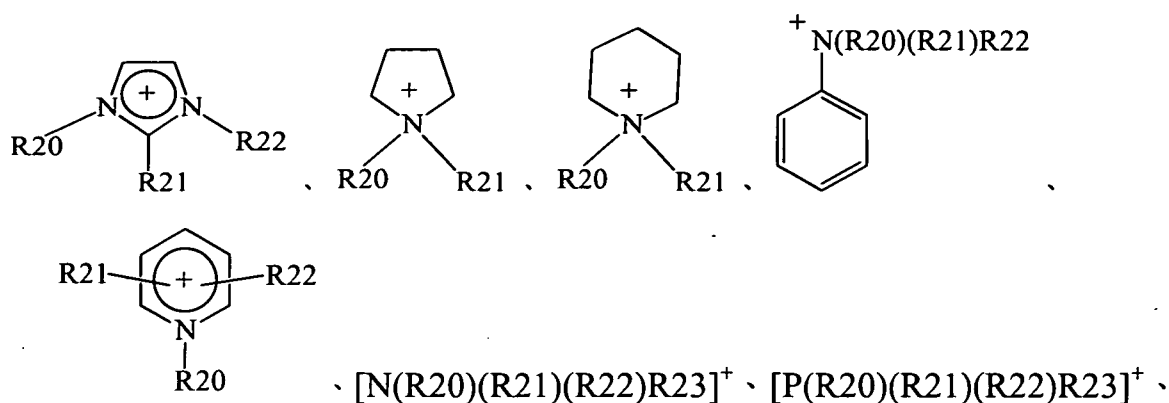
尤其是，當 n 是 2 時，則 $CatORG^{n+}$ 是 $(H_3N-CH_2-CH_2-NH_3)^{2+}$ 。

【0035】 較佳地， $CatORG^{n+}$ 中的 n 是 1。

【0036】 較佳地， $CatORG^{n+}$ 選自由銨、鎘、銻、吡咯烷鎘、吡咯啉鎘、吡咯鎘、吡啶鎘、吡啶啉鎘、咪啶鎘、咪啶啉鎘、三啶鎘、噁啶鎘、噻啶鎘、呋啶鎘、呋啶鎘、嗎啶鎘、吡啶鎘、噻啶鎘、噻啶鎘、1,3-二氧雜環戊烯鎘、吡喃鎘、噻喃鎘、喹啉鎘、吡啶鎘、吡啶鎘、 $[(CH_3)_3SiFSi(CH_3)_3]^+$ 、 Ph_3C^+ 及其混合物所組成的組；

【0037】 更佳地，選自由銨、鎘、銻、吡咯烷鎘、吡咯啉鎘、吡咯鎘、吡啶鎘、咪啶鎘、三啶鎘、噁啶鎘、噻啶鎘、呋啶鎘、呋啶鎘、嗎啶鎘、吡啶鎘、噻啶鎘、噻啶鎘、1,3-二氧雜環戊烯鎘、吡喃鎘、噻喃鎘、 $[(CH_3)_3SiFSi(CH_3)_3]^+$ 、 Ph_3C^+ 及其混合物所組成的組。

【0038】 更佳地， $CatORG^{n+}$ 選自由



$[(CH_3)_3SiFSi(CH_3)_3]^+$ 、 Ph_3C^+ 及其混合物所組成的組；

其中

R20、R21、R23 相同或不同，並且彼此獨立地選自由 H、C₁₋₂₀ 烷基、C₃₋₁₀ 環烷基和烯丙基所組成的組；

R22 是 C₁₋₂₀ 烷基、C₃₋₁₀ 環烷基或烯丙基；

較佳地，

R20、R21、R23 相同或不同，並且彼此獨立地選自由 H、C₁₋₁₄ 烷基、C₅₋₈ 環烷基和烯丙基所組成的組；

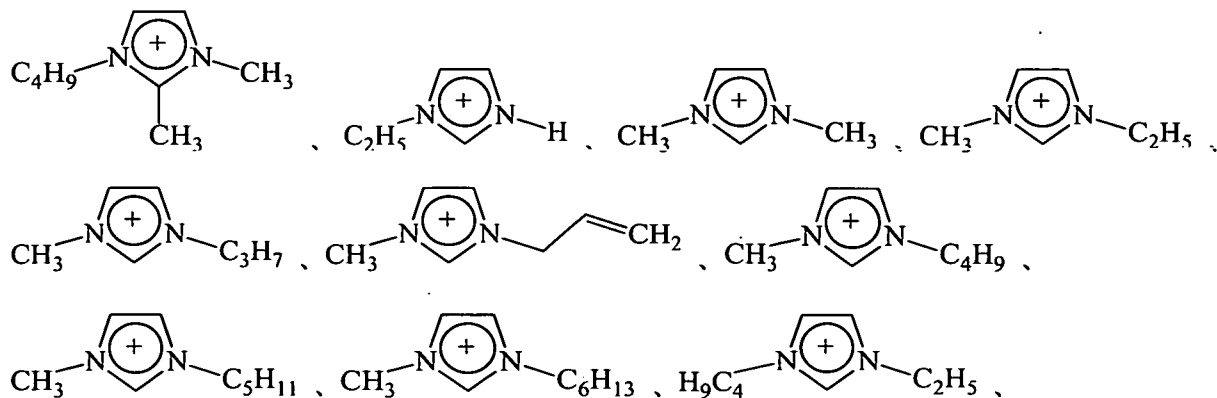
R22 是 C₁₋₁₄ 烷基、C₅₋₈ 環烷基或烯丙基；

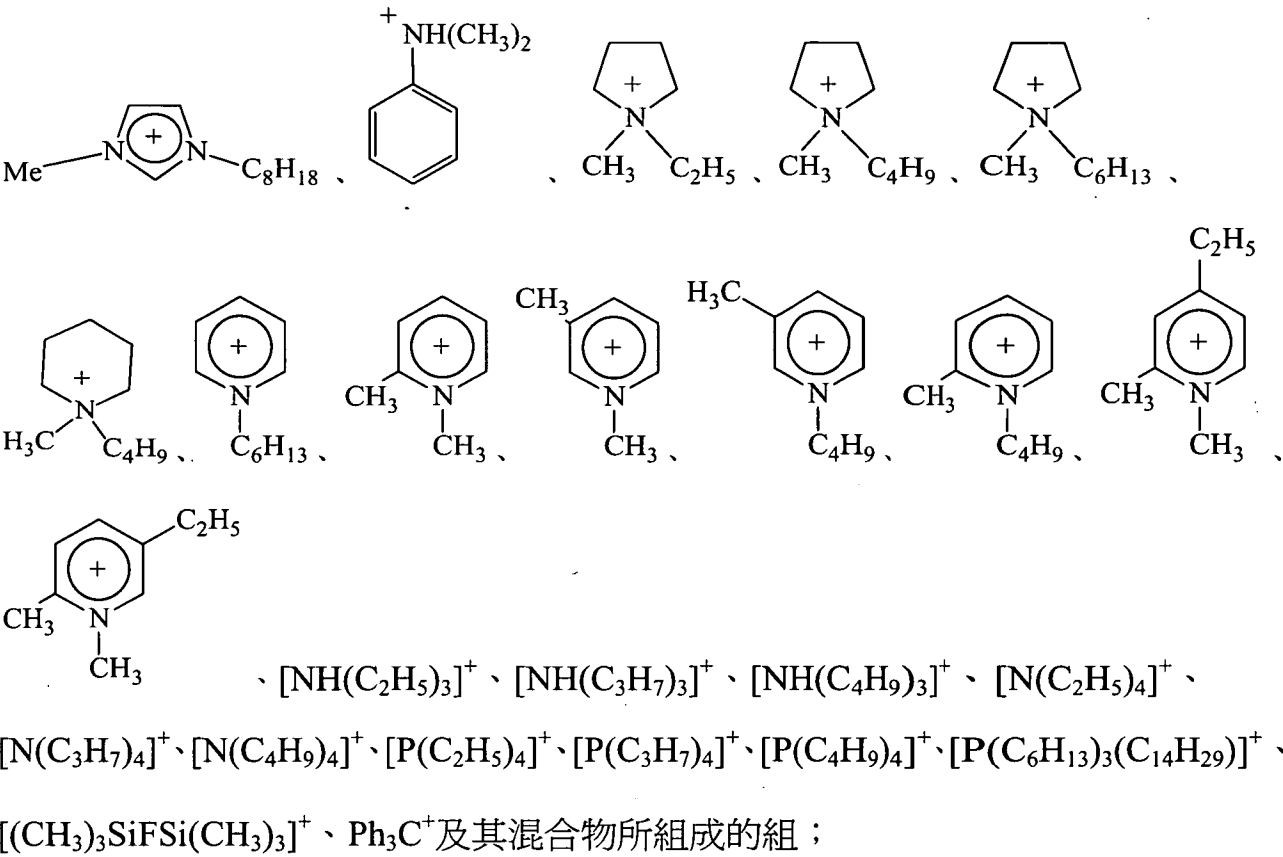
更佳地，

R20、R21、R23 相同或不同，並且彼此獨立地選自由 H、C₁₋₈ 烷基、C₅₋₇ 環烷基和烯丙基所組成的組；

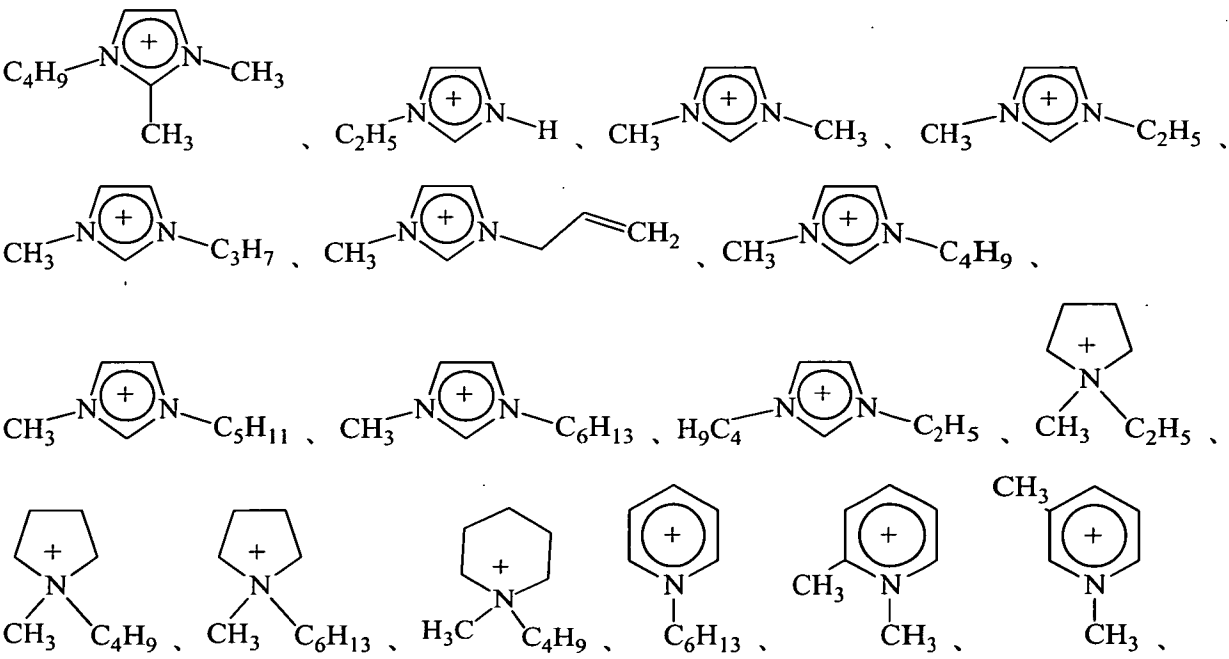
R22 是 C₁₋₈ 烷基、C₅₋₇ 環烷基或烯丙基；

甚至更佳地，CatORGⁿ⁺選自由





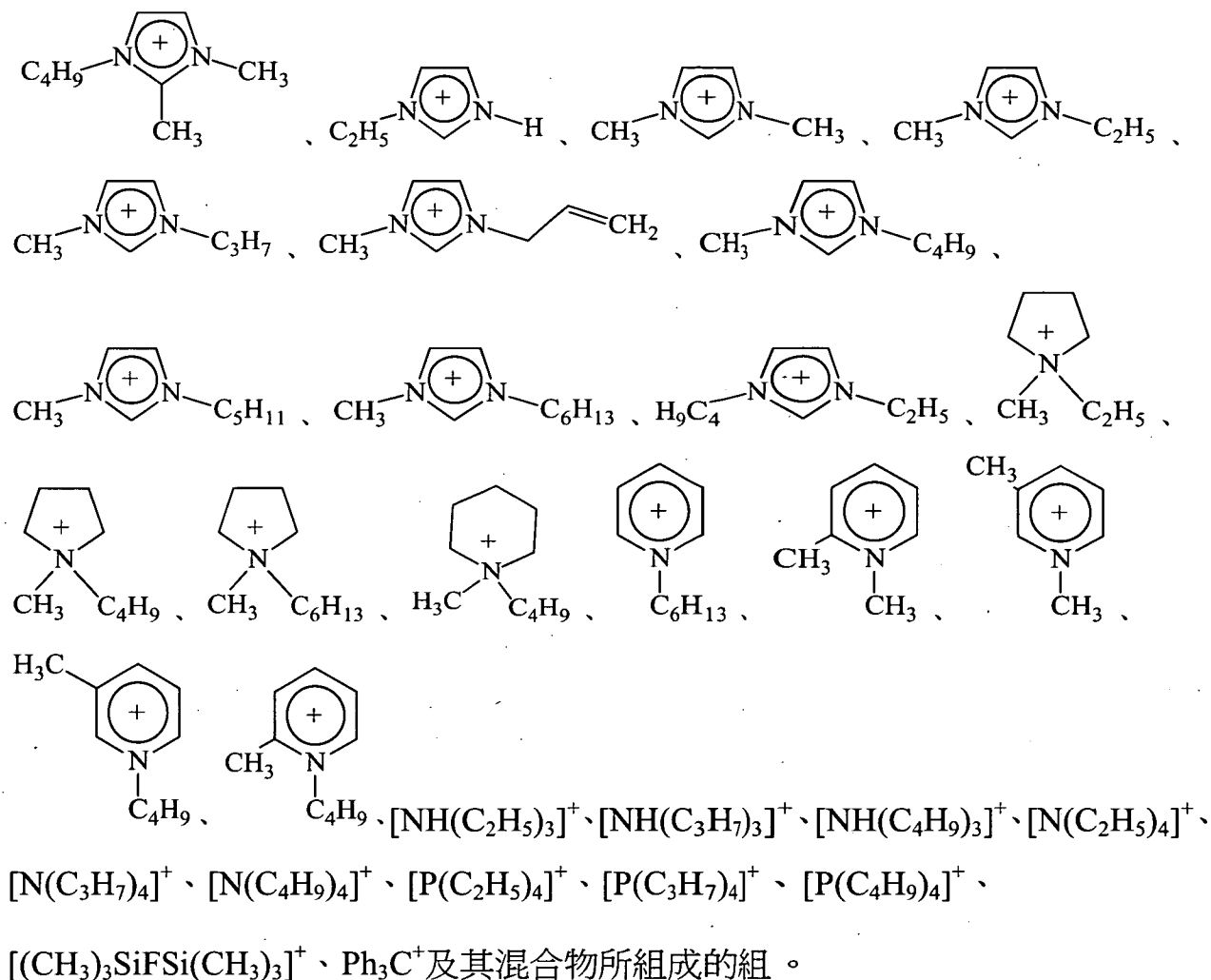
尤其是，CatORGⁿ⁺選自由



其中 CatINORGⁿ⁺選自由 Li⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Ag⁺、Mg²⁺、Ca²⁺和 Zn²⁺的組成的組；

以及

其中 CatORGⁿ⁺選自由



【0041】 甚至更佳地，式(I)化合物是化合物（Group-I），化合物（Group-I）選自由式（Ia）化合物和式（Ib）化合物所組成的組；

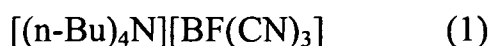


Cat^{n+} 和 n 如上述定義，也與它們的所有實施方式一樣，

較佳 Catⁿ⁺是陽離子 (Cat- Part1) 。

【0042】 特別是，式(I)的化合物選自由式(1)的化合物、式(2)的化合物、

式(3)的化合物及其混合物所組成的組。



【0043】 較佳地，在 REAC1 中使用 1 至 40 摩爾當量，更佳 4 至 35 摩爾當量，甚至更佳 5 至 25 摩爾當量，尤其是 5 至 15 摩爾當量的三甲基氰矽烷，摩爾當量是基於式(A1)化合物的陰離子 $[\text{BF}_4]^-$ 的摩爾量計算。

【0044】 REAC1 的反應溫度較佳為-75 至 150°C，更佳為-50 至 120°C，更佳為-50 至 100°C，甚至更佳為-50°C 至 80°C。

【0045】 REAC1 的反應溫度的另一種可能的範圍較佳為-10 至 150°C，更佳為-10 至 120°C，更佳為 0 至 100°C，甚至更佳為 10 至 80°C。

【0046】 REAC1 可以在封閉的系統中並在由所選溫度產生的壓力下來完成。

【0047】 REAC1 的反應時間較佳為 15 分鐘至 96 小時，更佳為 20 分鐘至 84 小時，甚至更佳為 20 分鐘至 48 小時，特別是 20 分鐘至 24 小時，更特別是 20 分鐘至 12 小時，甚至更特別是 20 分鐘至 6 小時。

【0048】 較佳地，REAC1 在惰性氣氛下進行。較佳地，所述惰性氣氛是通過使用較佳選自由氬氣、另一種惰性氣體、低沸點烷烴、氮氣及其混合物所組成的組的惰性氣體來實現的。

【0049】 低沸點烷烴較佳是 C_{1-3} 烷烴，即甲烷、乙烷或丙烷。

【0050】 反應後，可以通過本領域技術人員本身已知的標準方法，例如揮發性組分的蒸發、萃取、清洗、乾燥、濃縮、結晶、色譜法及其任意組合，分離式(I)的化合物。

【0051】 較佳地，反應後，利用過氧化氫，較佳過氧化氫水溶液，處理反應產物。

【0052】 更佳地，為了分離，將反應產物與含水過氧化氫混合以提供混合物 MIXT。

【0053】 較佳地，過氧化氫水溶液的濃度為 10 至 40wt%的過氧化氫，wt%是基於過氧化氫水溶液的總重量計算。

【0054】 較佳地，使用 1 至 30 摩爾當量，更佳 1 至 20 摩爾當量的過氧化氫，摩爾當量是基於式(A1)的化合物的摩爾量計算。

【0055】 較佳地，將 MIXT 攪拌 5 分鐘至 24 小時，更佳 10 分鐘至 20 小時。

【0056】 較佳地，將 MIXT 在溫度 TEMPMIXT 下攪拌，TEMPMIXT 較佳為環境溫度至 100°C。

【0057】 利用過氧化氫處理後，較佳過濾 MIXT。過濾的殘留物較佳使用溶劑 WASHMIXT 清洗，WASHMIXT 較佳為水或醚（例如二乙醚）或二氯甲烷。

【0058】 REAC1 可以在化合物 CAT 的存在下進行；

CAT 是選自由衍生的（即基於週期表的第 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15 和 16 族的）路易士酸的路易士酸、沸石、胍鎘[ANIO]及其混合物所組成的組；

更佳地，CAT 選自由[(CH₃)₃SiFSi(CH₃)₃][ANIO]、Q1(R27)₃、胍鎘[ANIO]、(R26)₃C[ANIO]、金剛烷基[ANIO]、[(R24)₃O][ANIO]、[(R25)₃Si][ANIO]、Q2(R36)(R28)₃、Q3(R29)₃、Q4(R30)₅、Q5(R32)₃、Q6(R33)₂、Q7(R31)、Q8(R34)₂、Q9(R35)₃、Q10(R37)₂、Q11(R38)、沸石及其混合物所組成的組；

甚至更佳地，CAT 選自由[(CH₃)₃SiFSi(CH₃)₃][ANIO]、Si(Cl)(C₆H₅)₃、B(R27)₃、Al(R27)₃、GaF₃、GaCl₃、胍鎘[ANIO]、(R26)₃C[ANIO]、[(R24)₃O][ANIO]、[(R25)₃Si][ANIO]、Si(R28)₄、TiF₄、TiCl₄、Q3(鹵素)₃、Q3(CN)₃、Q3(C₁₋₄烷基)₃、Q4(鹵素)₅、Q4(C₁₋₁₀烷基)₅、Cr(Cl)₃、Fe(鹵素)₃、Mn(Cl)₂、Fe(鹵素)₂、Pd(鹵素)₂、Pt(鹵素)₂、Pd(CN)₂、Pt(CN)₂、Pd(SCN)₂、Pt(SCN)₂、AgCl、AgCN、CuCl、CuCl₂、CuF、CuBr、CuCN、CuF₂、CuBr₂、Cu(CN)₂、ZnF₂、ZnCl₂、ZnBr₂、Zn(CN)₂、ScF₃、ScCl₃、ScBr₃、LnF₃、LnCl₃、LnBr₃、CaCl₂、KF、沸石及其混合物所組成的組；

特別是，CAT 選自由[(CH₃)₃SiFSi(CH₃)₃][ANIO]、Si(Cl)(C₆H₅)₃、B(R27)₃、Al(R27)₃、GaF₃、GaCl₃、(R26)₃C[ANIO]、[(R24)₃O][ANIO]、[(R25)₃Si][ANIO]、Si(鹵素)₄、Si(C₁₋₁₀烷基)₄、TiF₄、TiCl₄、P(鹵素)₃、P(CN)₃、Sb(鹵素)₃、Bi(鹵素)₃、Bi(CN)₃、P(鹵素)₅、P(C₁₋₁₀烷基)₅、Sb(鹵素)₅、Nb(鹵素)₅、Cr(Cl)₃、FeF₃、FeCl₃、FeBr₃、MnCl₂、FeF₂、FeCl₂、FeBr₂、PdF₂、PdCl₂、PdBr₂、PtF₂、PtCl₂、PtBr₂、AgCN、CuCl、CuCl₂、CuF、CuBr、CuCN、CuF₂、ZnF₂、ZnCl₂、ZnBr₂、Zn(CN)₂、ScF₃、ScCl₃、LnF₃、LnCl₃、CaCl₂、KF、沸石及其混合物所組成的組；

更特別是，CAT選自由 $[(CH_3)_3SiFSi(CH_3)_3][ANIO]$ 、 $Si(Cl)(C_6H_5)_3$ 、 BF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 、 $B(C_{1-4} \text{ 烷基})_3$ 、 $B(C_6F_5)_3$ 、 AlF_3 、 $AlCl_3$ 、 $Al(C_{1-4} \text{ 烷基})_3$ 、 $Al(C_6F_5)_3$ 、 GaF_3 、 $GaCl_3$ 、 $(Ph)_3C[ANIO]$ 、 $(CH_3)_3C[ANIO]$ 、 $[(C_{1-3} \text{ 烷基})_3O][ANIO]$ 、 $[(C_{1-4} \text{ 烷基})_3Si][ANIO]$ 、 $Si(\text{鹵素})_4$ 、 $Si(C_{1-10} \text{ 烷基})_4$ 、 TiF_4 、 $TiCl_4$ 、 $P(\text{鹵素})_3$ 、 $P(CN)_3$ 、 SbF_3 、 SbI_3 、 BiF_3 、 BiI_3 、 $Bi(CN)_3$ 、 $P(\text{鹵素})_5$ 、 SbF_5 、 NbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $CrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeBr_3$ 、 $MnCl_2$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeBr_2$ 、 $PdCl_2$ 、 $PdBr_2$ 、 $PtCl_2$ 、 $PtBr_2$ 、 $AgCN$ 、 $CuCl$ 、 $CuCl_2$ 、 CuF 、 CuF_2 、 ZnF_2 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 $Zn(CN)_2$ 、 ScF_3 、 $ScCl_3$ 、 LnF_3 、 $LnCl_3$ 、 $CaCl_2$ 、 KF 、沸石及其混合物所組成的組；

甚至更特別是，CAT選自由 $[(CH_3)_3SiFSi(CH_3)_3][ANIO]$ 、 $Si(Cl)(C_6H_5)_3$ 、 BF_3 、 BCl_3 、 $B(C_{1-4} \text{ 烷基})_3$ 、 $B(C_6F_5)_3$ 、 $AlCl_3$ 、 GaF_3 、 $GaCl_3$ 、 $(Ph)_3C[ANIO]$ 、 $(CH_3)_3C[ANIO]$ 、 $[(C_{1-4} \text{ 烷基})_3Si][ANIO]$ 、 SiF_4 、 $SiCl_4$ 、 $Si(C_{1-8} \text{ 烷基})_4$ 、 TiF_4 、 $TiCl_4$ 、 PCl_3 、 PBr_3 、 PI_3 、 $P(CN)_3$ 、 SbF_3 、 SbI_3 、 $Bi(CN)_3$ 、 PF_5 、 PCl_5 、 PBr_5 、 PI_5 、 SbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $CrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeBr_3$ 、 $MnCl_2$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeBr_2$ 、 $PdCl_2$ 、 $PdBr_2$ 、 $PtCl_2$ 、 $PtBr_2$ 、 $AgCN$ 、 $CuCl$ 、 $CuCl_2$ 、 CuF 、 CuF_2 、 ZnF_2 、 $Zn(CN)_2$ 、 ScF_3 、 $ScCl_3$ 、 LnF_3 、 $LnCl_3$ 、 $CaCl_2$ 、 KF 、沸石及其混合物所組成的組；

特別是，CAT選自由 $[(CH_3)_3SiFSi(CH_3)_3][ANIO]$ 、 $Si(Cl)(C_6H_5)_3$ 、 BF_3 、 BCl_3 、 $B(C_6F_5)_3$ 、 $AlCl_3$ 、 GaF_3 、 $GaCl_3$ 、 $(Ph)_3C[ANIO]$ 、 $[(C_{1-4} \text{ 烷基})_3Si][ANIO]$ 、 SiF_4 、 $SiCl_4$ 、 $Si(C_{1-4} \text{ 烷基})_4$ 、 TiF_4 、 $TiCl_4$ 、 PCl_3 、 PBr_3 、 PI_3 、 $P(CN)_3$ 、 SbF_3 、 SbI_3 、 $Bi(CN)_3$ 、 PF_5 、 PCl_5 、 PBr_5 、 PI_5 、 SbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $CrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeBr_3$ 、 $MnCl_2$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeBr_2$ 、 $PdCl_2$ 、 $PdBr_2$ 、 $PtCl_2$ 、 $PtBr_2$ 、 $AgCN$ 、 $CuCl$ 、 $CuCl_2$ 、 CuF 、 CuF_2 、 ZnF_2 、 ScF_3 、 $ScCl_3$ 、 LnF_3 、 $LnCl_3$ 、 $CaCl_2$ 、 KF 、沸石及其混合物所組成的組；

更特別是，CAT選自由 $[(CH_3)_3SiFSi(CH_3)_3][ANIO]$ 、 $Si(Cl)(C_6H_5)_3$ 、 BF_3 、 BCl_3 、 $B(C_6F_5)_3$ 、 $AlCl_3$ 、 GaF_3 、 $GaCl_3$ 、 $Ph_3C[ANIO]$ 、 $SiCl_4$ 、 TiF_4 、 $TiCl_4$ 、 $P(CN)_3$ 、 SbF_3 、 $Bi(CN)_3$ 、 PF_5 、 PCl_5 、 SbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $CrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $MnCl_2$ 、 $AgCN$ 、 $CuCl$ 、 $CuCl_2$ 、 ZnF_2 、 $CaCl_2$ 、 KF 、沸石及其混合物所組成的組；

甚至更特別是，CAT選自由 $[(CH_3)_3SiFSi(CH_3)_3][ANIO]$ 、 $Si(Cl)(C_6H_5)_3$ 、 BF_3 、 $B(C_6F_5)_3$ 、 GaF_3 、 $GaCl_3$ 、 $Ph_3C[ANIO]$ 、 $SiCl_4$ 、 TiF_4 、 $TiCl_4$ 、 $P(CN)_3$ 、 PF_5 、 PCl_5 、 SbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $CrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $MnCl_2$ 、 $AgCN$ 、 $CaCl_2$ 、 KF 、 $SiCl_4$ 沸石及其混合物所組成的組；

非常甚至更特別是，CAT 選自由 $[(CH_3)_3SiFSi(CH_3)_3][ANIO]$ 、 $Si(Cl)(C_6H_5)_3$ 、 BF_3 、 $B(C_6F_5)_3$ 、 GaF_3 、 $GaCl_3$ 、 $Ph_3C[ANIO]$ 、 $SiCl_4$ 、 TiF_4 、 $TiCl_4$ 、 $P(CN)_3$ 、 PF_5 、 PCl_5 、 SbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $CrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $MnCl_2$ 、 $SiCl_4$ 、沸石及其混合物所組成的組；

在非常佳的實施方式中，CAT 選自由 BF_3 、 $B(C_6F_5)_3$ 、 GaF_3 、 $GaCl_3$ 、 TiF_4 、 $TiCl_4$ 、 PF_5 、 PCl_5 、 SbF_5 、 $[(CH_3)_3SiFSi(CH_3)_3][ANIO]$ 、 $Ph_3C[ANIO]$ 、 SiF_5 、沸石及其混合物所組成的組；

在更非常佳的實施方式中，CAT 是 $[(CH_3)_3SiFSi(CH_3)_3][ANIO]$ 、 $B(C_6F_5)_3$ 、 GaF_3 、 $GaCl_3$ 、 TiF_4 、 $TiCl_4$ 、 PF_5 、 PCl_5 、 SbF_5 、 $Ph_3C[ANIO]$ 、沸石及其混合物；

在甚至更非常佳的實施方式中，CAT 是 $[(CH_3)_3SiFSi(CH_3)_3][ANIO]$ 、 $B(C_6F_5)_3$ 、 GaF_3 、 $GaCl_3$ 、 TiF_4 、 $TiCl_4$ 、 PF_5 、 PCl_5 、 SbF_5 、 $Ph_3C[ANIO]$ 、沸石及其混合物；

在特別非常佳的實施方式中，CAT 是 $B(C_6F_5)_3$ 、 GaF_3 、 $GaCl_3$ 、 TiF_4 、 $TiCl_4$ 、 PF_5 、 PCl_5 、 SbF_5 、 $Ph_3C[ANIO]$ 、沸石及其混合物；

Q1 選自由 B、Al 和 Ga 所組成的組；

R27 選自由 C_{1-10} 烷氧基、鹵素、 C_{1-10} 烷基、CN、SCN 和 C_6F_5 所組成的組；

R24 是 C_{1-10} 烷基；

R25 是 C_{1-10} 烷基；

R26 選自由 CN、SCN、Ph 和 C_{1-10} 烷基所組成的組；

Q2 選自由 Si 和 Ti 所組成的組；

R28 和 R36 相同或不同，並且彼此獨立地選自由 C_{1-10} 烷氧基、鹵素、 C_{1-10} 烷基、CN、SCN 和 C_6F_5 所組成的組；

Q3 選自由 P、Sb 和 Bi 所組成的組；

R29 選自由 C_{1-10} 烷氧基、鹵素、CN、SCN、 C_{1-10} 烷基和 C_6F_5 所組成的組；

Q4 選自由 P、Sb 和 Nb 所組成的組；

R30 選自由 C_{1-10} 烷氧基、鹵素、CN、SCN、 C_{1-10} 烷基和 C_6F_5 所組成的組；

Q5 選自由 Cr 和 Fe 所組成的組；

R32 選自由鹵素、CN 和 SCN 所組成的組；

Q6 選自由 Mn、Fe、Pd 和 Pt 所組成的組；

R33 選自由鹵素、CN 和 SCN 所組成的組；

Q7 是 Cu 或 Ag；

R31 選自由鹵素、CN 和 SCN 所組成的組；

Q8 選自由 Cu、Zn、Cd 和 Hg 所組成的組；

R34 選自由鹵素、CN 和 SCN 所組成的組；

Q9 是 Sc 或 Ln；

R35 選自由鹵素、CN 和 SCN 所組成的組；

Q10 是 Ca；

R37 是鹵素；

Q11 是 K；

R38 是鹵素；

ANIO 選自由 $[P(R40)_{6-m1}(R41)_{m1}]^-$ 、 $[B(R42)_{4-m2}(R43)_{m2}]^-$ 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、CN $^-$ 和 SCN $^-$ 所組成的組；

R40 和 R41 相同或不同，彼此獨立地選自由 CN、SCN、F、Cl、Br 和 I 所組成的組；

m1 是 0、1、2、3、4 或 5；

R42 和 R43 相同或不同，彼此獨立地選自由 C_6F_5 、CN、SCN、F、Cl、Br 和 I 所組成的組；

m2 是 0、1、2 或 3；

較佳地，ANIO 選自由 $P(R40)_6^-$ 、 $B(R42)_4^-$ 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、CN $^-$ 和 SCN $^-$ 所組成的組；

R40 選自由 CN、SCN、F、Cl、Br 和 I 所組成的組；

R42 選自由 C_6F_5 、CN、SCN、F、Cl、Br 和 I 所組成的組；

更佳地，ANIO 選自由 $P(R40)_6^-$ 、 $B(R42)_4^-$ 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、CN $^-$ 和 SCN $^-$ 所組成的組；

R40 選自由 CN、SCN、F、Cl 和 Br 所組成的組；

R42 選自由 C_6F_5 、CN、SCN、F、Cl 和 Br 所組成的組。

【0059】 較佳地，

Q1 是 B。

【0060】 較佳地，

R24 是 C_{1-4} 烷基；

R25 是 C_{1-7} 烷基；

R26 選自由 Ph 和 C_{1-4} 烷基所組成的組；

第 21 頁，共 32 頁(發明說明書)

R27 選自由 C_{1-7} 烷氧基、Cl、F、Br、 C_{1-7} 烷基和 C_6F_5 所組成的組；
更佳地，

R24 是 C_{1-3} 烷基；

R25 是 C_{1-5} 烷基；

R26 選自由 Ph 和 C_{1-2} 烷基所組成的組；

R27 選自由 C_{1-4} 烷氧基、Cl、F、 C_{1-4} 烷基和 C_6F_5 所組成的組；
甚至更佳地，

R24 是甲基或乙基；

R25 是 C_{1-4} 烷基；

R26 為 Ph 或甲基；

R27 選自由 C_{1-3} 烷氧基、Cl、F、 C_{1-3} 烷基和 C_6F_5 所組成的組。

【0061】 較佳地，[ANIO]是 $[B(C_6F_5)_4]$ 或 $[BF_4]$ 。

【0062】 在特別的實施方式中，CAT 選自由 $[(CH_3)_3SiFSi(CH_3)_3][B(C_6H_5)_4]$ 、 $Si(Cl)(C_6H_5)_3$ 、 BF_3 、 BCl_3 、 $B(C_6H_5)_3$ 、 $AlCl_3$ 、 GaF_3 、 $GaCl_3$ 、 $Ph_3C[BF_4]$ 、 $SiCl_4$ 、 TiF_4 、 $TiCl_4$ 、 $P(CN)_3$ 、 SbF_3 、 $Bi(CN)_3$ 、 PF_5 、 PCl_5 、 SbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $CrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $MnCl_2$ 、 $AgCN$ 、 $CuCl$ 、 $CuCl_2$ 、 ZnF_2 、 $CaCl_2$ 、 KF 、沸石及其混合物所組成的組；

較佳地，CAT 選自由 $[(CH_3)_3SiFSi(CH_3)_3][B(C_6H_5)_4]$ 、 $Si(Cl)(C_6H_5)_3$ 、 BF_3 、 $B(C_6H_5)_3$ 、 GaF_3 、 $GaCl_3$ 、 $Ph_3C[BF_4]$ 、 $SiCl_4$ 、 TiF_4 、 $TiCl_4$ 、 $P(CN)_3$ 、 PF_5 、 PCl_5 、 SbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $CrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $MnCl_2$ 、 $SiCl_4$ 、沸石及其混合物所組成的組；

更佳地，CAT 選自由 $[(CH_3)_3SiFSi(CH_3)_3][B(C_6H_5)_4]$ 、 BF_3 、 $B(C_6H_5)_3$ 、 GaF_3 、 $GaCl_3$ 、 $Ph_3C[BF_4]$ 、 TiF_4 、 $TiCl_4$ 、 PF_5 、 PCl_5 、 SbF_5 、沸石及其混合物所組成的組；

甚至更佳地，CAT 是 $[(CH_3)_3SiFSi(CH_3)_3][B(C_6H_5)_4]$ 、 $B(C_6H_5)_3$ 、 GaF_3 、 $GaCl_3$ 、 TiF_4 、 $TiCl_4$ 、 PF_5 、 PCl_5 、 SbF_5 、 $Ph_3C[BF_4]$ 、沸石及其混合物；

特別是，CAT 是 $B(C_6F_5)_3$ 、 GaF_3 、 $GaCl_3$ 、 TiF_4 、 $TiCl_4$ 、 PF_5 、 PCl_5 、 SbF_5 、 $Ph_3C[BF_4]$ 、沸石及其混合物。

【0063】 在另一個較佳的實施方式中，CAT 選自由 $[(CH_3)_3SiFSi(CH_3)_3][B(C_6H_5)_4]$ 、 $Ph_3C[BF_4]$ 、 $B(C_6H_5)_3$ 及其混合物所組成的組；

更佳地，CAT 是 $[Ph_3C][BF_4]$ 。

【0064】 CAT 可以固定化形式用在載體 CARR 上；

第 22 頁，共 32 頁(發明說明書)

CARR 是常規用於在非均相催化反應中固定催化劑的載體；

較佳地，CARR 選自由環氧化物、聚苯乙烯、沸石、活性碳和金屬氧化物所組成的組；

所述金屬氧化物較佳選自由 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 NiO 、 CuO 、 CuMnO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 及其混合氧化物所組成的組。

【0065】 沸石可以是任意沸石，較佳蒙脫石或膨潤土，更佳德國巴斯夫的蒙脫石 K10[®]（也可從 Sigma Aldrich 公司獲得，CAS 號 1318-93-0）。

【0066】 式(A1)的化合物和 CAT 可以是同一個化合物，因此

在一個較佳的實施方式中，式(A1)的化合物與 CAT 不同；

在另一個較佳的實施方式中，式(A1)的化合物與 CAT 相同。

【0067】 較佳地，在 REAC1 中使用 0.0001 至 40 摩爾當量，更佳 0.001 至 35 摩爾當量，甚至更佳 0.005 至 25 摩爾當量，特別是 0.005 至 25 摩爾當量，更特別是 0.005 至 15 摩爾當量，甚至更特別是 0.005 至 5 摩爾當量的 CAT，摩爾當量基於式(A1)化合物的陰離子 $[(\text{BF}_4)]^-$ 、CATACID 和 CAT 的組合摩爾量計算。

【0068】 在另一個較佳的實施方式中，在 REAC1 中使用 0.01 至 40 mol %，更佳 0.1 至 35 mol %，甚至更佳 0.1 至 25 mol %，特別是 0.5 至 15 mol %，更特別是 0.5 至 10 mol %，甚至更特別是 0.5 至 5 mol % 的 CAT，mol % 基於式(A1)化合物的陰離子 $[(\text{BF}_4)]^-$ 、CATACID 和 CAT 的組合摩爾量計算。

【0069】 較佳地，在 REAC1 中使用 0.01 至 40 mol %，更佳 0.1 至 35 mol %，甚至更佳 0.1 至 25 mol %，特別是 0.5 至 17.5 mol %，更特別是 0.5 至 12.5 mol %，甚至更特別是 0.5 至 10 mol % 的 CATACID，mol % 基於式(A1)化合物的陰離子 $[(\text{BF}_4)]^-$ 、CATACID 和 CAT（如果存在的話）的組合摩爾量計算。

【0070】 較佳地，除了 STEP1 之外，該方法還包括 STEP2，STEP2 在 STEP1 之後進行；

STEP2 包括反應 REAC2，REAC2 是複分解反應，其中式(I)化合物中的陽離子 Cat^{n+} 被替代為與 Cat^{n+} 不同的陽離子；

已在 STEP1 中製備式(I)化合物；

Cat^{n+} 、n、式(I)化合物和 STEP1 如上文所述，也與它們的所有實施方式一樣。

【0071】 REAC2 是複分解反應，也稱為鹽替代反應。在例如 REAC2 的複分

解反應中，第一鹽中的第一陽離子被替代為第二陽離子，所述第二陽離子來自第二鹽。

【0072】 較佳地，REAC2 提供式 (I-Cat-r) 化合物的製備；



Cat-r^{r+} 選自由 CatINORGⁿ⁺和 CatORGⁿ⁺所組成的組，並且與 Catⁿ⁺不同；

R 是 1、2、3 或 4；

其中 STEP1、m、CatINORGⁿ⁺和 CatORGⁿ⁺如上文所述，與它們的所有實施方式一樣。

【0073】 較佳地，在 REAC2 中，Catⁿ⁺被替代為來自式 (I-Cat-n) 的 Cat-r^{r+}；



Q 是 1 或 2；

t1 是 1 或 2；

t2 是 1、2、3 或 4；

當 r 是 1 並且 q 是 1 時，那麼 t1 是 1 並且 t2 是 1；

當 r 是 2 並且 q 是 1 時，那麼 t1 是 1 並且 t2 是 2；

當 r 是 3 並且 q 是 1 時，那麼 t1 是 1 並且 t2 是 3；

當 r 是 4 並且 q 是 1 時，那麼 t1 是 1 並且 t2 是 4；

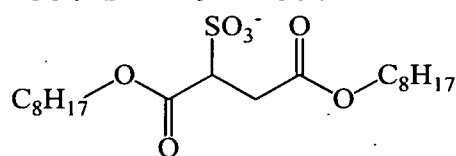
當 r 是 1 並且 q 是 2 時，那麼 t1 是 2 並且 t2 是 1；

當 r 是 2 並且 q 是 2 時，那麼 t1 是 1 並且 t2 是 1；

當 r 是 3 並且 q 是 2 時，那麼 t1 是 2 並且 t2 是 3；

當 r 是 4 並且 q 是 2 時，那麼 t1 是 1 並且 t2 是 2；

AnINORG^{q-}是選自由鹵化物、OH⁻、CN⁻、OCN⁻、SCN⁻、N₃⁻、硫酸根、硫酸氫根、硝酸根、CO₃²⁻、HCO₃⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、CF₃SO₃⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(FSO₂)₂N⁻、C₁₋₆烷基-SO₃⁻、C₁₋₆烷基-O-SO₃⁻、



、C₁₋₂₀單羧酸脂肪酸的陰離子、C₂₋₆二羧酸脂肪酸的單價陰離子和二價陰離子、苯甲酸的陰離子、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸和

對苯二甲酸的單價陰離子和二價陰離子、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 、 $\text{B}(\text{CN})_4^-$ 、 $\text{P}(\text{CN})_6^-$ 、 $\text{Sb}(\text{CN})_6^-$ 及其混合物所組成的組的陰離子；

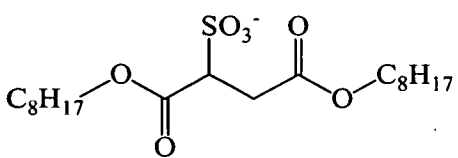
Cat-r^{r+} 、 r 、 CatINORG^{n+} 和 CatORG^{n+} 如上所述，也與它們的所有實施方式一樣。

【0074】 較佳地， AnINORG^q 是選自由鹵化物、 OH^- 、 CN^- 、硫酸根、硫酸氫根、硝酸根、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{H}_3\text{C-SO}_3^-$ 、 $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-SO}_3^-$ 、 $\text{H}_3\text{C-O-SO}_3^-$ 、 $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-O-SO}_3^-$ 、乙酸根、油酸根、富馬酸根、馬來酸根、草酸根、苯甲酸根、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 及其混合物所組成的組的陰離子；

更佳地， AnINORG^q 是選自由 Br^- 、 Cl^- 、 OH^- 、 CN^- 、硫酸根、硫酸氫根、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、乙酸根及其混合物所組成的組的陰離子；

甚至更佳地， AnINORG^q 是選自由 Cl^- 、 OH^- 、 CN^- 、硫酸根、硫酸氫根、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、乙酸根及其混合物所組成的組的陰離子。

【0075】 在另一個較佳的實施方式中， AnINORG^q 是選自由鹵化物、 OH^- 、 CN^- 、 OCN^- 、 SCN^- 、 N_3^- 、硫酸根、硫酸氫根、硝酸根、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 C_{1-6} 烷基- SO_3^- 、 C_{1-6} 烷基-O- SO_3^- 、



、 C_{1-20} 單羧酸脂肪酸的陰離子、 C_{2-6} 二羧酸脂肪酸的陰離子、苯甲酸根、鄰苯二甲酸根、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 、 $\text{B}(\text{CN})_4^-$ 、 $\text{P}(\text{CN})_6^-$ 、 $\text{Sb}(\text{CN})_6^-$ 及其混合物所組成的組的陰離子。

【0076】 較佳地， r 是 1 或 2。

【0077】 在 REAC2 的情況下，較佳地，其中 Cat-r^{r+} 是 CatORG^{n+} 的式(I- Cat-r)的化合物通過將式(I)的化合物中為 CatINORG^{n+} 的 Cat^{n+} 替代為 CatORG^{n+} 來製備。

【0078】 所述 CatORG^{n+} 較佳以式(I- CatORG)化合物的形式提供在 REAC2 中，



其中

Cat^{n+} 、 n 、 CatORG^{n+} 、 CatINORG^{n+} 、 q 和 AnINORG^q 如上所述，也與它們的所有實施方式一樣。

【0079】 較佳地，在 REAC2 中，陽離子不同於 Cat^{n+} ，即較佳 Cat-r^{r+} ，至少以相對於 Cat^{n+} 的摩爾量而言為所述兩種陽離子的化學計量替代所需的這樣的摩爾量存在；

更佳地，式(I)的化合物和式(I-Cat-n)的化合物至少以相對於彼此而言 Cat^{n+} 與 Cat-r^{r+} 化學計量替代的這樣的摩爾量存在；

【0080】 甚至更佳地，式(I-Cat-n)的化合物的摩爾量為如此，以致相對於 Cat^{n+} 的當量而言存在 1 至 1.5，甚至更佳 1 至 1.2 所需當量的 Cat-r^{r+} 。

【0081】 REAC2 的反應溫度較佳為 0 至 250°C，更佳為 10 至 200°C，甚至更佳 10 至 150°C，特別是 10 至 100°C，更特別是 10 至 50°C。

【0082】 所述 REAC2 較佳在溶劑 SOLV2 中進行，SOLV2 較佳選自由水、DCM、乙酸乙酯、 C_{5-10} 烷烴及其混合物所組成組。 C_{5-10} 烷烴較佳是戊烷、己烷或庚烷。

【0083】 在一個更佳的實施方式中，REAC2 在 DCM 或在水和 DCM 的雙相溶劑系統中來完成。

【0084】 作為替代，REAC2 也可以在沒有溶劑或在其中作為副產物形成的無機鹽是微溶的或不溶的溶劑中進行。作為另一種替代方案，也可能使用載入有所需的陽離子 Cat^{n+} 的離子替代劑在水溶液中進行反應。

【0085】 溶劑的量較佳是式(I)化合物重量的 2 至 40 倍，更佳 3 至 20 倍。

【0086】 REAC2 可以在封閉的系統中並在所選溫度產生的壓力下完成。

【0087】 REAC2 的反應時間較佳是 15 分鐘至 96 小時，更佳 15 分鐘至 48 小時，甚至更較佳 15 分鐘至 24 小時。

【0088】 較佳地，REAC2 在惰性氣氛下進行。較佳地，所述惰性氣氛通過使用較佳選自由氬氣、另一種惰性氣體、低沸點烷烴、氮氣及其混合物所組成的組的惰性氣氛來實現。

【0089】 低沸點烷烴較佳是 C_{1-3} 烷烴，即甲烷、乙烷或丙烷。

【0090】 REAC2 之後，可以進行一個進一步的複分解反應或更多個進一步的複分解反應。

【0091】 REAC2 之後，可以通過本領域技術人員本身已知的標準方法，例如過濾、揮發性組分的蒸發、萃取、清洗、乾燥、濃縮、結晶、色譜法及其任意組合，從反應混合物中分離式(I)的化合物。

【0092】 例如，當 REAC2 在水和 DCM 的雙相溶劑系統中完成時，分離水相和有機相，較佳清洗(較佳用水)有機相，然後較佳將其乾燥(較佳用 Na_2SO_4 、 K_2CO_3 、 CaCl_2 或 MgSO_4)，最後將其蒸發。

【0093】 或作為另一個示例，當 REAC2 在 DCM 中完成並形成混懸液時，過濾並蒸發溶劑將分離出產物。

【0094】 在與三甲基氰矽烷類似的反應中，可使用通過本發明的方法得到的式(I)的化合物作為底物。

【0095】 因此，除了 STEP1 之外，本發明的方法可包括 STEP1-1，STEP1-1 在 STEP1 之後進行；

STEP1-1 包括反應 REAC1-1，其中使在 STEP1 中獲得的式(I)的化合物與三甲基氰矽烷反應；

較佳地，REAC1-1 在 CATACID 的存在下、在 CAT 的存在下或在 CATACID 和 CAT 二者的存在下完成；

其中 CAT 和 CATACID 如上所述，也與它們的所有實施方式一樣。

【0096】 CATACID 是可商購的化合物或可以根據已知的方法製備。視陽離子而定，式(A1)的化合物是可商購的，例如 $[(n\text{-Bu}_4)\text{N}][\text{BF}_4]$ 和 $\text{K}[\text{BF}_4]$ ，以及 CAT 是可商購的。其中陽離子 Cat^{n+} 與 K^+ 和 $(n\text{-Bu}_4)\text{N}^+$ 不同並且不可商購的其它式(A1)的化合物可以通過常規的複分解反應(即將相應的陽離子 K^+ 或 $(n\text{-Bu}_4)\text{N}^+$ 取代為另一種陽離子)製備，或通過使四氟硼酸與相應的化合物(例如本文所例舉的)反應製備。

實施例

方法

【0097】 在 Bruker AVANCE 300 和 Bruker AVANCE 250 儀器上於 CD_3CN 、 CDCl_3 、 $\text{D}_6\text{-DMSO}$ 、 D_2O 或 CD_2Cl_2 中記錄 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F 和 ^{31}P NMR 光譜。以百萬分率表示化學位移，在 ^1H 和 ^{13}C 的情況下其參考 TMS，在 ^{19}F 的情況下參考 $\text{C}^{19}\text{FCl}_3$ ，以及在 ^{31}P 的情況下參考 $\text{H}_3^{31}\text{PO}_4$ ，以及以赫茲表示耦合

常數 (J)。當基於 NMR 測定表述化合物的量的數值%時，該數值%表示面積%，該面積%基於光譜峰的總面積計算。在混合物中的組分的各個量的情況下，混合物中的組分的量的表述數值%表示面積%，如果未另外說明的話，則該面積%基於混合物的所有組分的峰的組合面積計算。

【0098】 在 Nicolet 380 FT-IR 光譜儀上記錄紅外光譜。在室溫下完成測量。

【0099】 在 LabRam HR 800 Horiba Jobin YVON 上記錄拉曼光譜。在室溫下完成測量。

【0100】 在 C/H/N/S 分析儀(Thermoquest Flash EA 1112)上測定 C/H/N 分析。

【0101】 在來自 Mettler-Toledo 的 DSC 823e 上測定熔點和分解溫度 T_{dec} 。利用 In ($156.6 \pm 0.3^\circ\text{C}$) 和 Zn ($419.6 \pm 0.7^\circ\text{C}$) 的熔點以每分鐘 5K 的加熱速度進行校準。

【0102】 在 Setaram Labsys TGA/DSC 1600 上進行 TGA/DSC 測量。以每分鐘 5K 的加熱速率在氬氣氣氛下進行測量，通過空白測量校準。

製備描述 A：[(n-Bu)₄N][BF₄]的合成

【0103】 將[(n-Bu)₄N]Br (8.05g, 24.98mmol) 於 50ml CH₂Cl₂ 中的溶液加入到 K[BF₄] (3.12g, 24.78mmol) 於 30ml H₂O 中的溶液中。在環境溫度下攪拌 24 小時後分離各相。將有機相用 10ml 水清洗 3 次，用無水 Mg₂SO₄ 乾燥並過濾。將濾液在旋轉蒸發儀上濃縮以獲得白色固體。將所得到的固體在 90°C 真空乾燥 15 小時。[(n-Bu₄)N][BF₄]的產量為 7.83g (96%, 23.8mmol)。

DSC (10 Kmin⁻¹): m.p.=153°C

C/H/N 分析計算值% (實測值): C 58.36 (58.48), H 11.02 (10.84), N 4.25 (4.13)

¹H NMR (25°C, CD₃CN, 300.13 MHz, δ (ppm)): 0.96 (t, 12H, CH₃), 1.35 (m, 8H, CH₃-CH₂), 1.61 (m, 8H, CH₂-CH₂N), 3.11 (m, 8H, NCH₂)

¹³C NMR (25°C, CD₃CN, 75.47 MHz, δ (ppm)): 14.4 (s, 4C, CH₃), 20.9 (m, 4C, CH₃-CH₂), 25.0 (m, 4C, CH₂-CH₂N), 59.9 (m, 4C, NCH₂)

¹¹B NMR (25°C, CD₃CN, 96.29 MHz, δ (ppm)): -1.2 (s, 1B, BF₄)

¹⁹F NMR (25°C, CD₃CN, 282.40 MHz, δ (ppm)): -151.6 (s, 4F, BF₄)

IR (ATR, 32 次掃描, ν (cm⁻¹)): 2960 (m), 2935 (w), 2875 (w), 1486 (m), 1468 (w), 1382 (w), 1285 (w), 1152 (w), 1093 (m), 1047 (s), 1034 (s), 881 (w), 800 (w), 739 (w)

第 28 頁，共 32 頁(發明說明書)

RAMAN (460 mW, 150 次掃描, ν (cm⁻¹)): 2964 (7), 2933 (10), 2876 (10), 2746 (1), 1453 (4), 1327(2), 1153(1), 1137 (2), 911 (2), 880 (1), 766 (1), 256 (2), 79 (1)

製備描述 B : [(n-Pr)₃NH][BF₄]的合成

【0104】 將四氟硼酸(18mL, 35wt%水溶液, 88mmol)冷卻至約 0°C。將 n-Pr₃N (17mL, 89mmol) 滴加到該水溶液中。攪拌 30 分鐘後, 將產物用 CH₂Cl₂ 萃取(3 次, 每次 50mL)。將合併的有機相用無水 Na₂SO₄ 乾燥並過濾。蒸發溶劑並真空乾燥白色固體後得到 18.9g (93%, 82mmol) [(n-Pr)₃NH][BF₄]。

C/H/N 分析計算值% (實測值) : C 46.78 (47.05) H 9.60 (10.01) N 6.06 (6.36)

¹H NMR (300 K, CD₂Cl₂, 300.13 MHz, δ (ppm)): 1.00 (t, 9H, CH₃), 1.77 (m, 6H., CH₂-CH₃), 3.05 (m, 6H, NCH₂), 7.25 (br, 1H, NH)

¹¹B NMR (25°C, CD₂Cl₂, 96.29 MHz, δ (ppm)):-1.2 (s, 1B, BF₄)

IR (25°C, ATR, 32 次掃描, cm⁻¹): 756 (m), 764 (m), 993 (s), 1036 (s), 1051 (s), 1246 (w), 1284 (w), 1387 (w), 1425 (m), 1462 (m), 1477 (m), 2885 (w), 2945 (w), 2978 (w), 3161 (w)

實施例 1 : 式 1 的化合物的合成

【0105】 在環境溫度下在氬氣氣氛下攪拌根據製備描述 A 製備的 [(n-Bu)₄N][BF₄] (764mg, 2.32mmol)、三氟甲磺酸 (34mol%, mol%是基於[(n-Bu)₄N][BF₄]和三氟甲磺酸的組合摩爾量計算, 177mg, 1.18mmol) 和 (CH₃)₃SiCN (2.30g, 23mmol)。攪拌 2 小時後測量 ¹¹B NMR 譜。根據 ¹¹B NMR 譜, 反應混合物僅含有式(1)化合物。

¹¹B NMR (300K, CD₃CN, 96.29 MHz, δ (ppm)): -17.9 (d, 1B, BF(CN)₃), ¹J(¹¹B-¹⁹F) =44 Hz, ¹J(¹¹B-¹³C) =75 Hz)

實施例 2 : 式 2 的化合物的合成

【0106】 在環境溫度下在氬氣氣氛下攪拌根據製備描述 B 製備的 [(n-Pr)₃NH][BF₄] (681mg, 2.95mmol)、三氟甲磺酸 (21mol%, mol%是基於[(n-Pr)₃NH][BF₄]和三氟甲磺酸的組合摩爾量計算, 122mg, 0.81mmol) 和 (CH₃)₃SiCN (2.9g, 29mmol)。攪拌 2 小時後測量 ¹¹B NMR 譜。根據 ¹¹B NMR

第 29 頁, 共 32 頁(發明說明書)

譜，反應混合物僅含有式(2)化合物。

^{11}B NMR (300K, CD_3CN , 96.29 MHz, δ (ppm)): -17.9 (d, 1B, $\text{BF}(\text{CN})_3$, $^1\text{J}(^{11}\text{B}-^{19}\text{F})$ =44 Hz, $^1\text{J}(^{11}\text{B}-^{13}\text{C})$ =75 Hz)

實施例 3：

【0107】 在氬氣氣氛下，回流根據製備描述 B 製備的 $[(n\text{-Pr})_3\text{NH}][\text{BF}_4]$ (922mg, 3.99mmol)、三氟甲磺酸 (15mol%，mol%是基於 $[(n\text{-Pr})_3\text{NH}][\text{BF}_4]$ 和三氟甲磺酸的組合摩爾量計算，108mg, 0.72mmol) 和 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (4.0g, 40mmol)。回流 3 小時後測量 ^{11}B NMR 譜。根據 ^{11}B NMR 譜，反應混合物含有 76% 的式(2)化合物和 24% 的式(3)化合物。再次回流總共 31.5 小時後，測量 ^{11}B NMR 譜。根據 ^{11}B NMR 譜，反應混合物含有 29% 的式(2)化合物和 71% 的式(3)化合物。

^{11}B NMR (300K, CD_3CN , 96.29 MHz, δ (ppm)): -17.9 (d, 1B, $\text{BF}(\text{CN})_3$, $^1\text{J}(^{11}\text{B}-^{19}\text{F})$ =44 Hz, $^1\text{J}(^{11}\text{B}-^{13}\text{C})$ =75 Hz), -38.6 (s, 1B, $\text{B}(\text{CN})_4$, $^1\text{J}(^{11}\text{B}-^{13}\text{C})$ =70 Hz)

實施例 4：

【0108】 在環境溫度下，在氬氣氣氛下攪拌根據製備描述 A 製備的 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{BF}_4]$ (618mg, 1.88mmol)、三氟甲磺酸、 TiCl_4 (7mol%，25mg, 0.17mol 三氟甲磺酸和 9 mol%，40mg, 0.21mol TiCl_4 , mol%是基於 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 、三氟甲磺酸和 TiCl_4 的組合摩爾量計算) 和 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (1.9g, 19mmol)。攪拌 3 小時後測量 ^{11}B NMR 譜。根據 ^{11}B NMR 譜，反應混合物僅含有式(1)化合物。

【0109】 NMR 資料與實施例 1 中的相同。

實施例 5：

【0110】 重複實施例 4，不同的是：

使用 GaCl_3 代替 TiCl_4 (7mol% GaCl_3 , mol%是基於 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 、 GaCl_3 和三氟甲磺酸 (15mol%，而不是 9mol%) 的組合摩爾量計算)。攪拌 3 小時後測量 ^{11}B NMR 譜。根據 ^{11}B NMR，產物含有 100% 的式(1)的化合物。

【0111】 NMR 資料與實施例 1 中的相同。

實施例 6：

【0112】 重複實施例 4，不同的是：

使用 SbF_5 代替 TiCl_4 (7mol% SbF_5 ，mol%是基於 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 、 SbF_5 和三氟甲磺酸 (10mol%，而不是 9mol%) 的組合摩爾量計算)。攪拌 3 小時後測量 ^{11}B NMR 譜。根據 ^{11}B NMR，產物含有 100%的式(1)的化合物。

【0113】 NMR 資料與實施例 1 中的相同。

對比實施例 1：不含 CATACID

【0114】 在環境溫度下在氬氣氣氛下攪拌根據製備描述 A 製備的 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{BF}_4]$ (0.491g，1.49mmol) 和 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (1.58g，1.59mmol) 100 小時。

【0115】 在環境溫度下攪拌 100 小時後測量 ^{11}B 和 ^{19}F NMR 譜。根據 ^{19}F 和 ^{11}B NMR 譜，產物含有約 82%的式(4)的化合物和 18%的式(5)的化合物。



^1H NMR (25°C, CDCl_3 , 300.13 MHz, δ (ppm)): 0.98 (t, 12H, CH_3), 1.41 (m, 8H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 1.61 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{N}$), 3.16 (m, 8H, NCH_2)

^{11}B NMR (25°C, CDCl_3 , 300.13 MHz, δ (ppm)): -3.6 (q, 1B, $\text{BF}_3(\text{CN})$, $^1\text{J}(^{11}\text{B}\text{-}^{19}\text{F})=28$ Hz), -7.2 (q, 1B, $\text{BF}_2(\text{CN})_2$, $^1\text{J}(^{11}\text{B}\text{-}^{19}\text{F})=42$ Hz)

^{13}C NMR (25°C, CDCl_3 , 300.13 MHz, δ (ppm)): 13.4 (s, 4C, CH_3), 19.5 (t, 4C, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 23.7 (s, 4C, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 58.5 (t, 4C, NCH_2)

^{19}F NMR (25°C, CDCl_3 , 300.13 MHz, δ (ppm)): -137.0 (q, 3F, $\text{BF}_3(\text{CN})$, $^1\text{J}(^{11}\text{B}\text{-}^{19}\text{F})=28$ Hz), -153.1 (q, 2F, $\text{BF}_2(\text{CN})_2$, $^1\text{J}(^{11}\text{B}\text{-}^{19}\text{F})=42$ Hz)

IR (ATR, 32 次掃描, ν (cm^{-1})): 2964 (m), 2937 (m), 2877 (m), 2206 (w), 1474 (m), 1383 (m), 1261 (w), 1106 (s), 1058 (s), 990 (m), 952 (s), 881 (m), 799 (m), 738 (m), 681 (m), 532 (w)

對比實施例 2：

【0116】 在環境溫度下，在氬氣氣氛下攪拌根據製備描述 A 製備的

第 31 頁，共 32 頁(發明說明書)

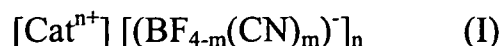
$[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{BF}_4]$ (0.498g, 1.41mmol) 和 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (1.58g, 1.59mmol) 3 小時。然後測量 ^{11}B NMR 並顯示 1% 的 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 、79% 的式(4)的化合物 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{BF}_3(\text{CN})]$ 和 20% 的式(5)的化合物 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{BF}_2(\text{CN})_2]$ 。

【符號說明】

無

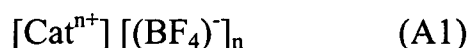
【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種用於製備式(I)化合物的方法，



所述方法包括步驟 STEP 1；

STEP 1 包括反應 REAC 1，其中使式(A1)化合物在 CATACID 化合物的存在下與三甲基氰矽烷反應；



CATACID 選自由 HF、HCl、HBr、HI、HNO₃、H₂SO₃、H₂SO₄、NaHSO₄、發煙硫酸、KHSO₄、NaHCO₃、KHCO₃、H₃PO₄、H₃PO₃、HSO₃F、HSO₃Cl、CH₃COOH、CF₃COOH、C(Cl₃)COOH、甲磺酸、HCOOH、AR-COOH、AR-SO₃H、C(OH)(COOH)₃、CF₃SO₃H、HCN、HOCN、HSCN、HSeCN、HNCO、HNCS、HN₃、HQ20(X1)₄、多鉬酸鹽、多鎢酸鹽、HQ21(X1)₆及其混合物所組成的組；

AR 是 Phe 或經 1、2 或 3 個選自由鹵素和 CH₃所組成的組的相同或不同的殘基取代的 Phe；

Q20 是 B、Al、Ga、In 或 Th；

Q21 是 P、As、Sb 或 Bi；

X1 是鹵素；

m 是 1、2、3 或 4；

n 是 1、2、3 或 4；

Catⁿ⁺選自由無機陽離子 CatINORGⁿ⁺和有機陽離子 CatORGⁿ⁺所組成的組；

CatINORGⁿ⁺是選自元素週期表中的第 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15 或 16 族的陽離子，或者是鑰系元素陽離子或鈳系元素陽離子或是 NH₄⁺；

CatORGⁿ⁺選自由 CatORG-A⁺、CatORG-B⁺、CatORG-C⁺、 $[(CH_3)_3SiFSi(CH_3)_3]^+$ 、 Ph_3C^+ 、胍鎨和 $(H_2(R18)N-R16-N(R19)H_2)^{2+}$ 所組成的組；

CatORG-A⁺是 $(WR_2R_3R_4R_5)^+$ ，

其中

W 是氮或磷；和

(i) R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 相同或不同，並且彼此獨立地選自由 H、C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 全氟烷基、C₃₋₁₀ 環烷基和 C₆₋₁₀ 芳基，條件是殘基 R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 中至少一個不為 H；或者

(ii) R₂ 和 R₃ 一起為烴鏈，並與 W 一起形成 5 至 7 元飽和或不飽和雜環，R₄ 和 R₅ 相同或不同，並且彼此獨立地選自由 H、C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 全氟烷基、C₃₋₁₀ 環烷基和 C₆₋₁₀ 芳基；或者

(iii) R₂ 和 R₃ 一起為烴鏈，且與 W 一起，以及 R₄ 和 R₅ 一起為烴鏈且與 W 一起，彼此獨立地形成 5 至 7 元飽和或不飽和雜環；

CatORG-B⁺是 $(XR_6R_7R_8)^+$ ，

其中

X 是氮，

R₆ 和 R₇ 一起為烴鏈，並與 X 一起形成 5 至 7 元不飽和雜環，其中 X 通過單鍵和雙鍵分別與 R₆ 和 R₇ 連接，

R₈ 選自 H、C₁₋₂₀ 烷基、C₂₋₈ 烯基、C₁₋₂₀ 全氟烷基、C₃₋₁₀ 環烷基或 C₆₋₁₀ 芳基；

CatORG-C⁺是 $(YR_9R_{10}R_{11})^+$ ，

其中

Y 是硫；

(i) R₉、R₁₀ 和 R₁₁ 相同或不同，並且彼此獨立地選自由 H、C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 全氟烷基、C₃₋₁₀ 環烷基和 C₆₋₁₀ 芳基所組成的組；或者

(ii) R9 和 R10 一起為烴鏈，並與 Y 一起形成 5 至 7 元飽和或不飽和環，R11 選自由 H、C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 全氟烷基、C₃₋₁₀ 環烷基和 C₆₋₁₀ 芳基所組成的組；

殘基 R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9、R10 和 R11 彼此獨立地是未經取代的或適當時經 1、2、3、4、5 或 6 個選自由 C₁₋₄ 烷基、C₃₋₁₀ 環烷基、C₂₋₈ 烯基、苯基、苄基、鹵素、氰基和 C₁₋₄ 烷氧基所組成的組的取代基取代；

在由 R2 和 R3、由 R4 和 R5、由 R6 和 R7 以及由 R9 和 R10 所形成的所述烴鏈中的任一種中，所述烴鏈的 1 或 2 個碳原子可分別替代為 1 或 2 個雜原子，所述一個或兩個雜原子選自由 O、N 和 S 所組成的組；在替代為 N 的情況下，這種 N 是未經取代的或經選自由 C₁₋₈ 烷基、C₃₋₁₀ 環烷基、C₂₋₈ 烯基和 C₁₋₈ 全氟烷基所組成的組中的殘基取代；

R16 選自由 C₂₋₈ 亞烷基、C₃₋₈ 環亞烷基、亞苯基、C(H)(苯基)、R17(O-R17)_{n1} 所組成的組；

R17 選自由 CH₂-CH₂、CH₂-CH₂CH₂、CH₂-C(H)(CH₃)-CH₂、CH-CH₂-C(H)(CH₃) 和 CH₂-CH₂-CH₂-CH₂ 所組成的組；

R18 和 R19 相同或不同，並且彼此獨立地選自由 H、C₁₋₈ 烷基、C₃₋₈ 環烷基、苯基和苄基所組成的組；

n1 是 1 至 20 的整數。

【第2項】 根據請求項1所述的方法，其中m是2、3或4。

【第3項】 根據請求項1或2所述的方法，其中n是1或2。

【第4項】 根據請求項1-3中一項或更多項所述的方法，其中

CATACID選自由HF、HCl、HBr、H₂SO₄、NaHSO₄、發煙硫酸、KHSO₄、

H₃PO₄、HSO₃F、HSO₃Cl、CH₃COOH、CF₃COOH、C(Cl₃)COOH、甲磺酸、

HCOOH、AR-SO₃H、C(OH)(COOH)₃、CF₃SO₃H、HCN、HQ20(X1)₄、多鉬酸鹽、多鎢酸鹽、HQ21(X1)₆及其混合物所組成的組；

AR 是 Phe 或經 1、2 或 3 個選自由鹵素和 CH₃ 所組成的組中的相同或不同的殘基取代的 Phe；

Q20 是 B、Al 或 Ga；

Q21 是 P、Sb 或 Bi；

X1 是 F、Cl 或 Br。

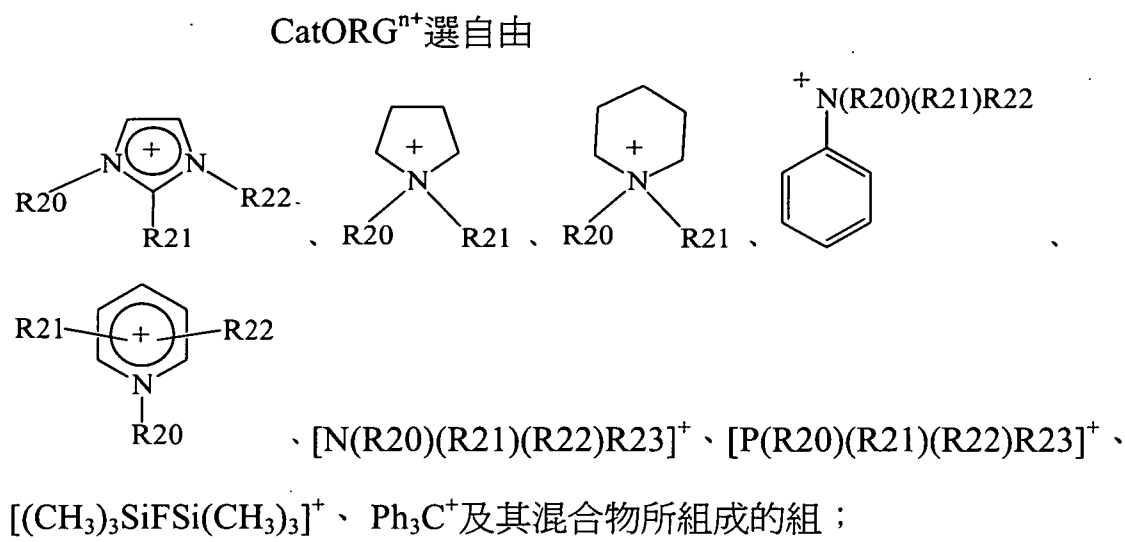
【第5項】 根據請求項1-4中一項或更多項所述的方法，其中 CatINORGⁿ⁺ 是選自元素週期表的第1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14或15族的陽離子，或者是鑷系元素的陽離子或NH₄⁺。

【第6項】 根據請求項1-5中一項或更多項所述的方法，其中 CatINORGⁿ⁺ 選自由 Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺、Be²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Ti⁴⁺、Ti³⁺、Zr⁴⁺、Zr³⁺、Hf⁴⁺、Hf³⁺、V⁴⁺、V³⁺、V²⁺、Nb⁴⁺、Ta⁴⁺、Cr³⁺、Mo⁴⁺、Mo³⁺、Mo²⁺、W⁴⁺、W³⁺、W²⁺、Mn⁴⁺、Mn³⁺、Mn²⁺、Fe⁴⁺、Fe³⁺、Fe²⁺、Ru⁴⁺、Ru³⁺、Ru²⁺、Os⁴⁺、Os³⁺、Os²⁺、Co⁴⁺、Co³⁺、Co²⁺、Rh⁴⁺、Rh³⁺、Ir⁴⁺、Ir³⁺、Ni⁴⁺、Ni³⁺、Ni²⁺、Pd⁴⁺、Pd³⁺、Pd²⁺、Pt⁴⁺、Pt³⁺、Pt²⁺、Cu⁴⁺、Cu³⁺、Cu²⁺、Cu⁺、Ag⁴⁺、Ag³⁺、Ag²⁺、Ag⁺、Au³⁺、Au²⁺、Au⁺、Zn²⁺、Zn⁺、Cd²⁺、Cd⁺、Hg²⁺、Hg⁺、B³⁺、Al³⁺、Ga³⁺、Ga⁺、In³⁺、In⁺、Tl³⁺、Tl⁺、Ge⁴⁺、Ge²⁺、Sn⁴⁺、Sn²⁺、Pb⁴⁺、Pb²⁺、As³⁺、Sb³⁺、Bi³⁺、Bi¹⁺、La³⁺、Nb³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Gd³⁺ 和NH₄⁺所組成的組。

【第7項】 根據請求項1-6中一項或更多項所述的方法，其中

CatORGⁿ⁺選自由銨、鎘、銻、吡咯烷鎘、吡咯啉鎘、吡咯鎘、吡唑鎘、吡唑啉鎘、咪唑鎘、咪唑啉鎘、三唑鎘、噁唑鎘、噻唑鎘、𪔐啉鎘、𪔐嗪鎘、嗎啉鎘、吡啉鎘、噻嗪鎘、嘧啉鎘、吡嗪鎘、1,3-二氧雜環戊烯鎘、吡喃鎘、噻喃鎘、喹啉鎘、𪔐啉鎘、𪔐啉鎘、[(CH₃)₃SiFSi(CH₃)₃]⁺、Ph₃C⁺及其混合物所組成的組。

【第8項】 根據請求項1-7中一項或更多項所述的方法，其中



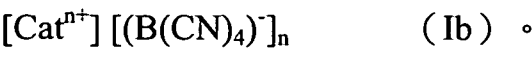
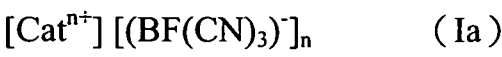
其中

R20、R21、R23 相同或不同，並且彼此獨立地選自由 H、C₁₋₂₀ 烷基、C₃₋₁₀ 環烷基和烯丙基所組成的組；

R22 是 C₁₋₂₀ 烷基、C₃₋₁₀ 環烷基或烯丙基。

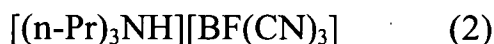
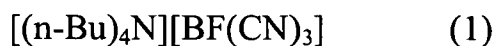
【第9項】 根據請求項 1-8 中一項或更多項所述的方法，其中

式(I)化合物是化合物 (Group-I)，化合物 (Group-I) 選自由式 (Ia) 化合物和式 (Ib) 化合物所組成的組，



【第10項】 根據請求項 1-9 中一項或更多項所述的方法，其中

式(I)化合物選自由式(1)的化合物、式(2)的化合物、式(3)的化合物及其混合物所組成的組，



【第11項】 根據請求項 1-10 中一項或更多項所述的方法，其中

REAC1 在化合物 CAT 的存在下進行；

CAT 是選自由衍生的路易士酸，即基於週期表的第 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15 和 16 族的路易士酸、沸石、胍鎘[ANIO]及其混合物所組成的組。

【第12項】 根據請求項 11 所述的方法，其中

CAT 選自由 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiFSi}(\text{CH}_3)_3][\text{ANIO}]$ 、 $\text{Q1}(\text{R27})_3$ 、胍鎘[ANIO]、 $(\text{R26})_3\text{C}[\text{ANIO}]$ 、金剛烷基[ANIO]、 $[(\text{R24})_3\text{O}][\text{ANIO}]$ 、 $[(\text{R25})_3\text{Si}][\text{ANIO}]$ 、 $\text{Q2}(\text{R36})(\text{R28})_3$ 、 $\text{Q3}(\text{R29})_3$ 、 $\text{Q4}(\text{R30})_5$ 、 $\text{Q5}(\text{R32})_3$ 、 $\text{Q6}(\text{R33})_2$ 、 $\text{Q7}(\text{R31})$ 、 $\text{Q8}(\text{R34})_2$ 、 $\text{Q9}(\text{R35})_3$ 、 $\text{Q10}(\text{R37})_2$ 、 $\text{Q11}(\text{R38})$ 、沸石及其混合物所組成的組；

Q1 選自由 B、Al 和 Ga 所組成的組；

R27 選自由 C_{1-10} 烷氧基、鹵素、 C_{1-10} 烷基、CN、SCN 和 C_6F_5 所組成的組；

R24 是 C_{1-10} 烷基；

R25 是 C_{1-10} 烷基；

R26 選自由 CN、SCN、Ph 和 C_{1-10} 烷基所組成的組；

Q2 選自由 Si 和 Ti 所組成的組；

R28 和 R36 相同或不同，並且彼此獨立地選自由 C_{1-10} 烷氧基、鹵素、 C_{1-10}

烷基、CN、SCN 和 C_6F_5 所組成的組；

Q3 選自由 P、Sb 和 Bi 所組成的組；

R29 選自由 C_{1-10} 烷氧基、鹵素、CN、SCN、 C_{1-10} 烷基和 C_6F_5 所組成的組；

Q4 選自由 P、Sb 和 Nb 所組成的組；

R30 選自由 C_{1-10} 烷氧基、鹵素、CN、SCN、 C_{1-10} 烷基和 C_6F_5 所組成的組；

Q5 選自由 Cr 和 Fe 所組成的組；

R32 選自由鹵素、CN 和 SCN 所組成的組；

Q6 選自由 Mn、Fe、Pd 和 Pt 所組成的組；

R33 選自由鹵素、CN 和 SCN 所組成的組；

Q7 是 Cu 或 Ag；

R31 選自由鹵素、CN 和 SCN 所組成的組；

Q8 選自由 Cu、Zn、Cd 和 Hg 所組成的組；

R34 選自由鹵素、CN 和 SCN 所組成的組；

Q9 是 Sc 或 Ln；

R35 選自由鹵素、CN 和 SCN 所組成的組；

Q10 是 Ca；

R37 是鹵素；

Q11 是 K；

R38 是鹵素；

ANIO 選自由 $[P(R40)_{6-m1}(R41)_{m1}]^-$ 、 $[B(R42)_{4-m2}(R43)_{m2}]^-$ 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、
CN $^-$ 和 SCN $^-$ 所組成的組；

R40 和 R41 相同或不同，彼此獨立地選自由 CN、SCN、F、Cl、Br 和 I 所組成的組；

m1 是 0、1、2、3、4 或 5；

R42 和 R43 相同或不同，彼此獨立地選自由 C_6F_5 、CN、SCN、F、Cl、Br 和 I 所組成的組；

m2 是 0、1、2 或 3。

【第13項】 根據請求項 1-12 中一項或更多項所述的方法，其中

除了 STEP1 之外，所述方法還包括步驟 STEP2，STEP2 在 STEP1 之後進行；

STEP2 包括反應 REAC2，REAC2 是複分解反應，其中式(I)化合物中的陽離子 Cat^{n+} 被替代為與 Cat^{n+} 不同的陽離子；

已在 STEP1 中製備式(I)化合物。