

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4886967号  
(P4886967)

(45) 発行日 平成24年2月29日 (2012. 2. 29)

(24) 登録日 平成23年12月16日 (2011. 12. 16)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 233/60 (2006. 01)

C O 7 D 233/60 1 O 2

C O 7 D 233/61 (2006. 01)

C O 7 D 233/61 1 O 2

B O 1 J 31/02 (2006. 01)

B O 1 J 31/02 1 O 3 X

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 3 O O

請求項の数 15 (全 99 頁)

(21) 出願番号 特願2003-583608 (P2003-583608)  
 (86) (22) 出願日 平成15年4月4日 (2003. 4. 4)  
 (65) 公表番号 特表2005-521750 (P2005-521750A)  
 (43) 公表日 平成17年7月21日 (2005. 7. 21)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/010318  
 (87) 国際公開番号 W02003/086605  
 (87) 国際公開日 平成15年10月23日 (2003. 10. 23)  
 審査請求日 平成18年4月3日 (2006. 4. 3)  
 (31) 優先権主張番号 60/370, 130  
 (32) 優先日 平成14年4月5日 (2002. 4. 5)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 504373233  
 ユニバーシティ オブ サウス アラバマ  
 アメリカ合衆国 アラバマ州 3 6 6 8 8  
 、モービル、シーエスエービー 2 5 3  
 (74) 代理人 100102842  
 弁理士 葛和 清司  
 (72) 発明者 デービス, ジェイムズ, エイチ., ジュ  
 ニア  
 アメリカ合衆国 アラバマ州 3 6 6 0 8  
 、モービル、ヴァンダービルト ドライブ  
 3 2 4

審査官 小川 由美

最終頁に続く

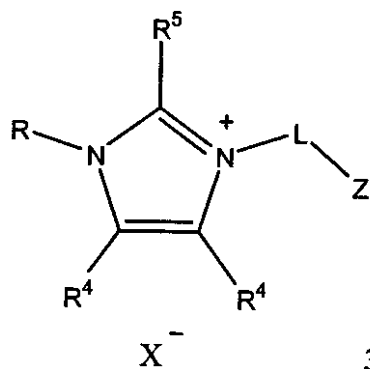
(54) 【発明の名称】 官能化されたイオン性液体およびこの使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3 :

【化 1】



10

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキルを表し；

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；R<sup>4</sup> は、各々の存在について独立して、Hまたはアルキルを表し；

20

$R^5$  は、各々の存在について独立して、Hまたはアルキルを表し；

L は、 $(C(R^3)_2)_n$  を表し；

Z は、 $-SO_3H$ 、 $-S$ -アルキル、 $-S(O)$ -アルキル、 $-S(O_2)$ -アルキルまたは $-NH_2$ を表し；

$X^-$  は、トリフルオロメタンスルホネートまたはビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドを表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、により表される塩。

【請求項2】

$R^5$  が、各々の存在について独立してアルキルを表す、請求項1に記載の塩。

10

【請求項3】

Z が、 $-SO_3H$ または $-NH_2$ を表す、請求項1に記載の塩。

【請求項4】

Z が、 $-SO_3H$ または $-NH_2$ を表し； $X^-$  が、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドを表す、請求項1に記載の塩。

【請求項5】

Z が、 $-SO_3H$ または $-NH_2$ を表し； $R^5$  が、各々の存在について独立してアルキルを表す、請求項1に記載の塩。

【請求項6】

Z が、 $-SO_3H$ または $-NH_2$ を表し； $X^-$  が、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドを表し； $R^5$  が、各々の存在について独立してアルキルを表す、請求項1に記載の塩。

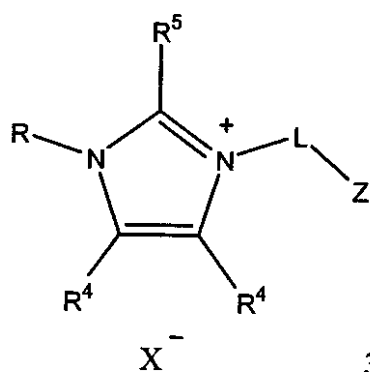
20

【請求項7】

二酸化炭素、硫化カルボニル、二酸化硫黄、三酸化硫黄、硫化水素または1つのカルボニル含有化合物を、1つの気体状または液体状混合物から除去する方法であって、1つの気体状または液体状混合物を、

3：

【化2】



30

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキルを表し；

$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

$R^4$  は、各々の存在について独立して、Hまたはアルキルを表し；

$R^5$  は、各々の存在について独立して、Hまたはアルキルを表し；

L は、 $(C(R^3)_2)_n$  を表し；

Z は、 $-SO_3H$ 、 $-S$ -アルキル、 $-S(O)$ -アルキル、 $-S(O_2)$ -アルキルまたは $-NH_2$ を表し；

$X^-$  は、トリフルオロメタンスルホネートまたはビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドを表し；

50

n は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表す、  
により表される塩

からなる群から選択された 1 つの塩に暴露する段階を含む、前記方法。

【請求項 8】

Z が、各々の存在について独立して -NH<sub>2</sub> を表す、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記気体状または液体状混合物が、天然ガスである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

Z が、各々の存在について独立して -NH<sub>2</sub> を表し；前記気体状または液体状混合物が、天然ガスである、請求項 7 に記載の方法。

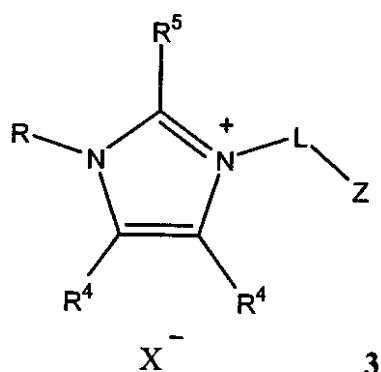
10

【請求項 11】

二酸化炭素、硫化カルボニル、二酸化硫黄、三酸化硫黄、硫化水素または 1 つのカルボニル含有化合物を、1 つの第 1 の気体状または液体状混合物から 1 つの第 2 の気体状または液体状混合物に輸送する方法であって、1 つの第 1 の気体状または液体状混合物を、

3 :

【化 3】



20

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキルを表し；

30

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、F またはアルキルを表し；

R<sup>4</sup> は、各々の存在について独立して、H またはアルキルを表し；

R<sup>5</sup> は、各々の存在について独立して、H またはアルキルを表し；

L は、(C(R<sup>3</sup>))<sub>2</sub>)<sub>n</sub> を表し；

Z は、-SO<sub>3</sub>H、-S-アルキル、-S(O)-アルキル、-S(O<sub>2</sub>)-アルキルまたは -NH<sub>2</sub> を表し；

X<sup>-</sup> は、トリフルオロメタンスルホネートまたはビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドを表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表す、  
により表される塩

40

からなる群から選択された 1 つの塩に暴露し、

その後前記塩を、1 つの第 2 の気体状または液体状混合物に暴露し、これにより、二酸化炭素、硫化カルボニル、二酸化硫黄、三酸化硫黄、硫化水素または 1 つのカルボニル含有化合物を、前記第 2 の気体状または液体状混合物に輸送する段階を含む、前記方法。

【請求項 12】

Z が、各々の存在について独立して -NH<sub>2</sub> を表す、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記塩が、1 つの半透膜内に含まれる、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

Z が、各々の存在について独立して -NH<sub>2</sub> を表し；前記塩が、1 つの半透膜内に含ま

50

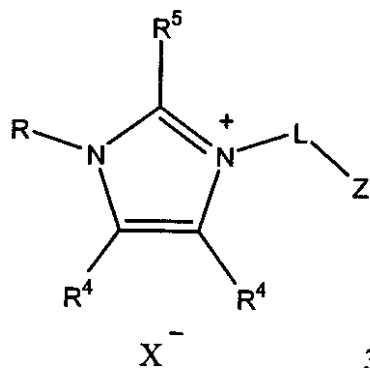
れる、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

1つの溶液の製造方法であって、1つの溶質と1つの溶媒とを混ぜ合わせて、1つの溶液を得る段階を含み、ここで、前記溶媒を：

3：

【化 4】



10

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキルを表し；

20

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

R<sup>4</sup> は、各々の存在について独立して、Hまたはアルキルを表し；

R<sup>5</sup> は、各々の存在について独立して、Hまたはアルキルを表し；

L は、(C(R<sup>3</sup>))<sub>2</sub>)<sub>n</sub>を表し；

Z は、-SO<sub>3</sub>H、-S-アルキル、-S(O)-アルキル、-S(O<sub>2</sub>)-アルキルまたは-NH<sub>2</sub>を表し；

X<sup>-</sup> は、トリフルオロメタンスルホネートまたはビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドを表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、

30

により表される塩

からなる群から選択する、前記方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

イオン性液体

室温のイオン性液体は、イオンからなる。しかし、慣用の熔融塩（例えば熔融塩化ナトリウム）とは異なり、これらの物質は、しばしば100より低温で熔融する。融点が高いため、イオン性液体は、反応を行うことができる溶媒として作用することができ、液体が、分子ではなくイオンから形成されているため、このような反応は、しばしば、慣用の有機溶媒と比較して、明確な選択性および反応性を提供する。

40

【0002】

室温のイオン性液体は、環境に優しい化学のための清浄な溶媒および触媒として、並びに電池、光化学および電気合成のための電解質として用いられている。これらは、顕著な蒸気圧を有せず、従って揮発性の有機汚染物を生じない。これらはまた、イオン性液体を損失せずに、直接的な蒸留による有機分子の容易な分離を可能にする。これらの液体範囲は、300程度と大きいことができ、これにより、大きい反応速度支配が可能であり、これにより、これらの良好な溶媒特性と組み合わせて、小さい反応容積を用いることが可能である。乏しい求核性陰イオン、例えば[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>および[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>に基づく塩は、水および空気に非感受性であり、顕著に高

50

い熱安定性を有する。これらの物質の多くは、イミダゾリウム陽イオン、1 - アルキル - 3 - メチルイミダゾリウムの周囲に基礎を形成する。陰イオンまたは陽イオン上のアルキル鎖を変化させることにより、特性、例えば疎水性、粘度、密度および溶媒和における広範囲の変化を、得ることができる。例えば、イオン性液体は、広範囲の有機分子に、相当の程度に溶解し、溶解度は、対陰イオンの性質により影響される。

#### 【0003】

イオン性液体の独特の物理的特性は、多くの用途においてある利点を提供することが見出された。例えば、Koch et al.による米国特許第5,827,602号には、電池、電気化学的キャパシタ、触媒、化学的分離および他の使用における用途のための、改善された特性を有するイオン性液体が開示されている。Koch et al.に記載されているイオン性液体は、性質が疎水性であり、水に乏しく可溶であり、非ルイス酸陰イオンのみを含む。フッ素化された際には、これらは、高度に反応性の化学物質のための圧媒液および不活性液体希釈剤として特に有用であることが見出された。さらに、イオン性液体は、

#### 【表1】

Freemantle, M. Chem. Eng. News 1998, 76 [3月30日], 32; Carmichael, H. Chem. Britain, 2000, [1月], 36; Seddon, K. R. J. Chem. Tech. Biotechnol. 1997, 68, 351; Welton, T. Chem. Rev. 1999, 99, 2071; Bruce, D. W., Bowlas, C. J., Seddon, K. R. Chem. Comm. 1996, 1625; Merrigan, T. L., Bates, E. D., Dorman, S. C., Davis, J. H. Chem. Comm. 2000, 2051; Freemantle, M. Chem. Eng. News, 2000, 78 [5月15日], 37 により討議されている。Holbrey, J. D.; Seddon, K. R. Clean Products and Processes 1999, 1, 223-236; 及び Dupont, J., Consorti, C. S. Spencer, J. J. Braz. Chem. Soc. 2000, 11, 337-344 をも参照。

#### 【0004】

広範囲の化学的方法のための溶媒として用いるためのイオン性液体が、開示された。いくつかの場合において、触媒および溶媒の両方として作用することができる、これらのイオン性液体は、これらが、顕著な環境的利点を約束するため工業から増大する関心を引きつけている。例えばこれらが不揮発性であるため、これらは、蒸気を揮散しない。従って、例えば、これらは、ブテン二量化方法において用いられた。WO 95/21871、WO 95/21872 およびWO 95/21806は、イオン性液体並びに、炭化水素変換反応、例えば重合およびアルキル化反応を触媒するためのこれらの使用に関する。この方法のために記載されたイオン性液体は、好ましくは、塩化1 - (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル) - 3 - (C<sub>6</sub> ~ C<sub>30</sub> アルキル) イミダゾリウムおよび特に塩化1 - メチル - 3 - C<sub>10</sub> アルキル - イミダゾリウムまたはハロゲン化1 - ヒドロカルビルピリジニウムであり、ここで、ヒドロカルビル基は、例えば、エチル、ブチルまたは他のアルキルである。Lamanna et al.によるPCT公報WO 01/25326には、非ポリマー系窒素オニウム陽イオンおよび弱く配位した有機フッ素陰イオンからなる、少なくとも1種のイオン性塩を含む、帯電防止組成物が、開示されており、陰イオンの共役酸は、熱可塑性ポリマーと組み合わせて、超酸である。この組成物は、広範囲の湿度レベルにわたり、良好な帯電防止性能を示すことが見出された。

#### 【0005】

##### ブレンステッド酸触媒

学部の実験室から化学的製造プラントまで、強いブレンステッド酸の使用は、遍在的である。Smith, M. B.; March, J. March's Advanced Organic Chemistry; Wiley-Interscience: New York, 2001; 第8章。これに関連して、固体酸は、不揮発性物質として、これらが伝統的な液体酸よりも毒性が低いと見なされるため、一層広く用いられている。Ritter, S. K. Chem. Eng. News, 2001, 79(40), 63-67。しかし、固体酸には、欠点がある。

これらの一層厄介なものの中に、マトリックス結合酸性部位の制限された接近可能性、高い  $m w$  / 活性部位比率およびコーキングからの急速な失活がある。

【表 2】

Ishihara, K.; Hasegama, A. and Yamamoto, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4077-4079; 及び Harmer, M. A. and Sun, Q. *Appl. Catal. A: General*, **2001**, *221*, 45-62.

【0006】

固体酸の利点および欠点の両方を念頭に置いて、固体様不揮発性を有するブレンステッド酸であるが、運動性、一層大きい有効表面積および液相の潜在的な活性を明らかにする系についての研究が、継続している。これらの特性を組み合わせただけで、イオン性液体 (IL) は、最も有望な新規な反応媒体の 1 つとして記載された。Seddon, K. R. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351-356。これらの特異な物質は、多くの有機および無機物質を溶解することができるのみならず、これらはまた、容易にリサイクルされ、特定の化学的課題に整調可能である。

【表 3】

Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Ntai, I. and Davis, J. H. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 926-927; Visser, A. E.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.*, **2001**, 2484-2485; Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Reichert, W. M.; Mayton, R.; Sheff, S.; Wierzbicki, A.; Davis, J. H. Jr.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.*, **2001**, 135-136; Merrigan, T. L.; Bates, E. D.; Dorman, S. C.; Davis, J. H. Jr. *Chem. Commun.* **2000**, 2051-2052; Forrester, K. J.; Davis, J. H. Jr. *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 1621-1622; 及び Morrison, D. W.; Forbes D. C.; Davis, J. H. Jr. *Tetrahedron Letters*, **2001**, *42*, 6053-6057.

【0007】

さらに、化学工業は、現在有機合成における溶媒として用いられている揮発性有機化合物を置き換えるために、顕著な苦難の下にある。これらの溶媒の多く、例えば塩素化炭化水素は、大気中へのこれらの揮散および水性流出液の汚染のために、有毒であり、環境に有害である。イオン性液体 (IL) は、この問題にも解決策を提供すると見られる。イオン性液体は、測定可能な蒸気圧を有しない。このことは、これらが蒸発せず、従ってこれらが、大気中に有害な蒸気を揮散せず、溶媒の補給が必要ではないことを意味する。また、この特性により、揮発性生成物の容易な分離が可能である。IL は、広範囲の有機、無機および有機金属化合物を溶解することができる。とりわけ、これらの特性を、IL の陽イオンまたは陰イオンを変化させることにより調整することができ、反応の精密な整調が可能である。

【0008】

さらに、多くの有機変換、例えばフィッシャーエステル化、アルコール脱水二量化およびピナコール / ベンゾピナコール転位には、酸性の触媒が必要である。現在、不揮発性化合物として、固体の酸が、伝統的な液体の酸よりも無害であるため、固体の酸が用いられている。上記したように、これらは、比較的無害であるが、固体酸は、いくつかの欠点、例えばマトリックス結合酸性部位の制限された接近可能性、高い分子量 / 活性部位比率、およびコーキングからの急速な失活を有する。

【表 4】

Cole, A. C.; Jensen, J. L.; Ntai, I.; Tran, K. L. T.; Weaver, K. J.; Forbes, D. C.; Davis, J. H., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5962-5963.

【0009】

10

20

30

40

50

## ガス混合物の精製

石油、石炭および天然ガスが、来るべき数年にわたり主要な地球的燃料および化学的供給原料源であり続けることには、疑義はほとんどない。Mills, Mark P. *Energy Policy in the Electron Age*, Mills-McCarthy & Associates, Inc. <http://www.fossilfuels.org/electric/electron.htm>。天然ガスは、これらの物質の中で最も清浄であると考えられ、従って加速するペースで消費されている。清浄な燃料としてのこの評判にもかかわらず、天然ガスは、通常、種々の不所望な物質、特に $\text{CO}_2$ および $\text{H}_2\text{S}$ で汚染されている。この汚染のレベルは、いくつかの給源からのガス（スイートガス）において極めて低い一方、他のものからのガス（サワーガス）においてははるかに高い。スイートガス埋蔵が枯渇すると、サワーガスの増大した使用について苦難が度を増す。

【表 5】

10

*Oil*

*and Gas R&D Programs: Securing the U.S. Energy, Environmental and Economic Future.*  
Office of Fossil Energy, U.S. Dept. of Energy, Office of Natural Gas and Petroleum  
Technology: Washington, DC, 1997.

混合された $\text{CO}_2$ により、天然ガスの燃料価値が低下するため、サワーガス中に存在する大量のこれにより、燃焼前のこの除去が余儀なくされる。 $\text{CO}_2$ と地球温暖化との間の関連と組み合わせて、サワーガスについての一層低い燃料価値により、 $\text{CO}_2$ 捕集が、商業的に重要であり、環境的に望ましいプロセスになる。

20

【0010】

ガス流中のガスの混合物からの目的化合物の分離のための、最も魅力的な方法の1つは、液体中への選択的吸収である。

【表 6】

Astarita, G.; Savage,  
D. W.; Bisio, A. *Gas Treating with Chemical Solvents*; Wiley-Interscience: New York,  
1983.

ガスと、純粋な液体または溶液との間のこのような相互作用は、 $\text{CO}_2$ を天然ガスから除去するための商業的な系を含む、多くのガス分離手法のための基礎である。これらのスクラビングプロセスは、目的ガスの液相中への簡単であり、示差的な溶解が、原理的に重要であるものを含む。一層一般的なものは、目的ガスの、液相中の溶質との化学反応が、金属イオン封鎖の主要な方式であるプロセスである。ガス除去のいずれの方式を伴っても、溶媒自体の蒸気圧は、通常これらに損害を与えて、ガス-液体プロセスにおいて顕著な作用を奏する。大規模 $\text{CO}_2$ 捕集の場合において、水性アミンを用いて、 $\text{CO}_2$ を、カルバミン酸アンモニウム生成により、化学的に捕集する。これらの系において、水のガス流中への取り込みは、特に問題である。水取り込みの困難の複合は、揮発性アミン金属イオン封鎖剤のガス流中への損失である。

30

【0011】

ガス流中への捕集剤または溶媒の同時の損失を伴わずに、ガスの金属イオン封鎖を容易にすることができる液体は、このような用途における優れた物質であることが明らかにならない。このために、イオン性液体（低温溶融塩）が、ガス分離のための溶媒-試薬として提案された。

40

【表 7】

Pez, G. P.; Carlin, R. T.; Laciak, D. V.; Sorensen, J. C. 米国特許第 4,761,164号。

これらの液体のイオン間のクーロン引力のために、これらは、一般的には $> 300$ のこれらの熱分解点まで、測定可能な蒸気圧を示さない。この蒸気圧の欠如により、これらの

50

物質が、ガス加工のために高度に魅力的になる。実際に、この目的のために、これらを、両方の最も有用な物理的特性のいくつかを含む「液体固体」として考えることができる。

【 0 0 1 2 】

従って、ガス処理におけるイオン性液体 ( I L ) の一般的な約束にもかかわらず、 $\text{CO}_2$  分離について遠い用いられる溶融塩は、一般的に、「すぐ入手できる」物質、例えば、しばしば他の揮発性試薬である水に依存して、この目的のために最適化されていない、 $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  四水和物である。

【表 8】

Pez, G. P.; Carlin, R. T.; Laciak, D. V.; Sorensen, J. C. 米国特許第 4,761,164号; Quinn, R.; Pez, G P. 米国特許第 4,973,456号; 及び Quinn, R.; Appleby, J. B.; Pez, G. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 329.

10

例えば、後者の塩は、極めて弱く塩基性である、酸性フッ化物イオンを用いて、 $\text{CO}_2$  および水からの重炭酸塩の正味の発生を推進する。

【 0 0 1 3 】

官能基を含むイオンを有する広範囲のイオン性液体を製造するための見込みは、良好である。Freemantle, M. *Chemical & Engineering News*, 2000年5月15日、37。さらに、あるこれらの新規な「課題特異性」イオン性液体は、合成および分離用途の両方において、有用であることが明らかになった。

20

【表 9】

Visser, A. E.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.*, **2001**, 2484; Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Reichert, W. M.; Mayton, R.; Sheff, S.; Wierzbicki, A.; Davis, J. H. Jr.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.*, **2001**, 135; Merrigan, T. L.; Bates, E. D.; Dorman, S.C.; Davis, J. H. Jr. *Chem. Commun.* **2000**, 2051; Fraga-Dubreuil, J.; Bazureau J. P. *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 6097; 及び Forrester, K. J.; Davis, J. H. Jr. *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 1621.

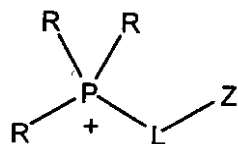
30

【 0 0 1 4 】

#### 発明の概要

ある態様において、本発明は、 1 :

【化 1】



$\text{X}^-$       1

40

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；

R' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；

50



$R''$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

【0015】

【化2】

L は、 $(C(R^3)_2)_m$ ,  $(C(R^3)_2)_n J(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_n Ar(C(R^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-SO_3H$ ,  $-CO_2H$ ,  $-CO_2R$ ,  $-C(O)N(R'')_2$ ,  $-C(O)N(R'')N(R'')_2$ ,  $-N(R')_2$ , -

$OR'$ ,  $-SR'$ ,  $-S(O)R''$ ,  $-S(O)_2R''$ ,  $-CN$ ,  $-N(R'')P(O)(R)_2$ ,  $-C(OR')(R'')_2$ ,

アルケニルまたはアルキニルを表し；

10

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、 $NR'$ 、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

$X^-$  は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

20

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

m は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

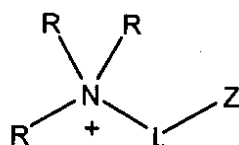
n は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、により表される塩に関する。

【0016】

ある態様において、本発明は、2：

【化3】

30



$X^-$  2

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルもしくは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；または  $^+NR_3$  は、一緒に、ピリジニウム、イミダゾリウム、ベンズイミダゾリウム、ピラゾリウム、ベンズピラゾリウム、インダゾリウム、チアゾリウム、ベンズチアゾリウム、オキサゾリウム、ベンゾオキサゾリウム、イソオキサゾリウム、イソチアゾリウム、イミダゾリジニウム、グアニジニウム、キヌクリジニウム、トリアゾリウム、テトラゾリウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ペリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピリダジニウム、ピラジニウム、ピペラジニウム、トリアジニウム、アゼピニウムもしくはジアゼピニウムを表し；

40

$R'$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカル

50

ボニル、アリーールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリーールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R''$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

【 0 0 1 7 】

【 化 4 】

$L$  は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$  を表し；

$Z$  は、 $-SO_3H$ ,  $-CO_2H$ ,  $-CO_2R$ ,  $-C(O)N(R'')_2$ ,  $-C(O)N(R'')N(R'')_2$ ,  $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ ,  $-S(O)R''$ ,  $-S(O)_2R''$ ,  $-CN$ ,  $-N(R'')P(O)(R)_2$ ,  $-C(OR')(R'')_2$ , アルケニルまたは アルキニルを表し；

10

$Ar$  は、各々の存在について独立して、アリーールまたはヘテロアリーールを表し；

$J$  は、各々の存在について独立して、O、S、 $NR'$ 、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

$X^-$  は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリーールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリーールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリーール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

20

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリーールまたはヘテロアリーールを表し；

$m$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

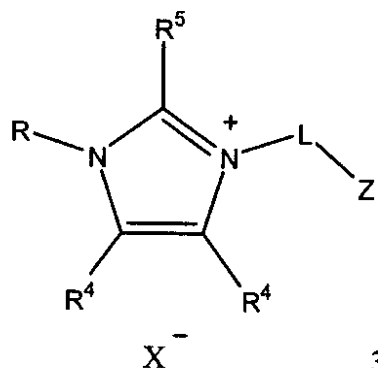
$n$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、により表される塩に関する。

【 0 0 1 8 】

ある態様において、本発明は、3：

【 化 5 】

30



40

式中、

$R$  は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R'$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリーールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリーールアミノカルボ

50

ニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R''$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【0019】

$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

$R^4$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R^5$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【化6】

$L$  は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_n J(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_n Ar(C(R^3)_2)_m$  を表し；

$Z$  は、 $-SO_3H$ ,  $-CO_2H$ ,  $-CO_2R$ ,  $-C(O)N(R'')_2$ ,  $-C(O)N(R'')N(R'')_2$ ,  $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ ,  $-S(O)R''$ ,  $-S(O)_2R''$ ,  $-CN$ ,  $-N(R'')P(O)(R)_2$ ,  $-C(OR')(R'')_2$ , アルケニルまたはアルキニルを表し；

$Ar$  は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$J$  は、各々の存在について独立して、O、S、 $NR'$ 、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

【0020】

$X^-$  は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$m$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

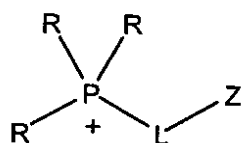
$n$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、により表される塩に関する。

【0021】

ある態様において、本発明は、二酸化炭素、硫化カルボニル、二酸化硫黄、三酸化硫黄、硫化水素または1つのカルボニル含有化合物を、1つの気体状または液体状混合物から除去する方法であって、1つの気体状または液体状混合物を、

1：

【化7】



$X^-$

1

、

10

20

30

40

50

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R'' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、F またはアルキルを表し；

【0022】

【化8】

L は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ , または  $-C(OR')(R'')_2$  を表し；

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

R<sub>8</sub> は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

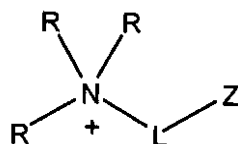
m は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、により表される塩；

【0023】

2：

【化9】



X<sup>-</sup>

2

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルもしくは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；または<sup>+</sup>NR<sub>3</sub> は、一緒に、ピリジニウム、イミダゾリウム、ベンズイミダゾリウム、ピラゾリウム、ベンズピラゾリウム、インダゾリウム、チアゾリウム、ベンズチアゾリウム、オキサゾリウム、ベンゾオキサゾリウム、イソオキサゾリウム、イソチアゾリウム、イミダゾリジニウム、グアニジニウム、キヌクリジニウム、トリアゾリウム、テト

10

20

30

40

50

ラゾリウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ピペリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピリダジニウム、ピラジニウム、ピペラジニウム、トリアジニウム、アゼピニウムもしくはジアゼピニウムを表し；

$R'$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R''$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

10

【0024】

【化10】

$L$  は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_n J(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_n Ar(C(R^3)_2)_m$  を表し；

$Z$  は、 $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ , または  $-C(OR')(R'')_2$  を表し；

$Ar$  は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$J$  は、各々の存在について独立して、O、S、 $NR'$ 、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

$X^-$  は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

20

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$m$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

$n$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、

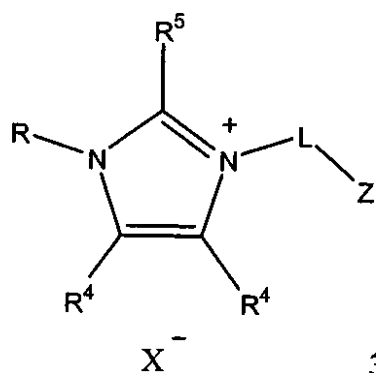
30

により表される塩；および

【0025】

3：

【化11】



40

式中、

$R$  は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R'$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘ

50

テロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R''$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【0026】

$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

$R^4$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R^5$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【化12】

L は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_n J(C(R^3)_2)_m$  または  $(C(R^3)_2)_n Ar(C(R^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ , または  $-C(OR')(R'')_2$  を表し；

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

【0027】

$X^-$  は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

m は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、により表される塩

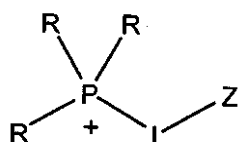
からなる群から選択された1つの塩に暴露する段階を含む、前記方法に関する。

【0028】

ある態様において、本発明は、二酸化炭素、硫化カルボニル、二酸化硫黄、三酸化硫黄、硫化水素または1つのカルボニル含有化合物を、1つの第1の気体状または液体状混合物から1つの第2の気体状または液体状混合物に輸送する方法であって、1つの第1の気体状または液体状混合物を、

1：

【化13】



$X^-$  1

10

20

30

40

50

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R'' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、F またはアルキルを表し；

【0029】

【化14】

L は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_n J(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_n Ar(C(R^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ , または  $-C(OR')(R'')_2$  を表し；

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

R<sub>8</sub> は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

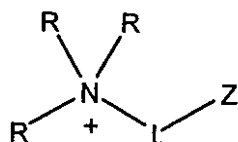
m は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、により表される塩；

【0030】

2：

【化15】



X<sup>-</sup> 2

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルもしくは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；または<sup>+</sup>NR<sub>3</sub> は、一緒に、ピリジニウム、イミダゾリウム、ベンズイミダゾリウム、ピラゾリウム、ベンズピラゾリウム、インダゾリウム、チアゾリウム、ベンズチアゾリウム、オキサゾリウム、ベンゾオキサゾリウム、イソオキサゾリウム、イソチアゾリウム、イミダゾリジニウム、グアニジニウム、キヌクリジニウム、トリアゾリウム、テト

ラゾリウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ピペリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピリダジニウム、ピラジニウム、ピペラジニウム、トリアジニウム、アゼピニウムもしくはジアゼピニウムを表し；

$R'$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R''$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

10

【0031】

【化16】

$L$  は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_n J (C(R^3)_2)_m$  または  $(C(R^3)_2)_n Ar (C(R^3)_2)_m$  を表し；

$Z$  は、 $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ , または  $-C(OR')(R'')_2$  を表し；

$Ar$  は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$J$  は、各々の存在について独立して、O、S、 $NR'$ 、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

$X^-$  は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

20

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$m$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

$n$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、

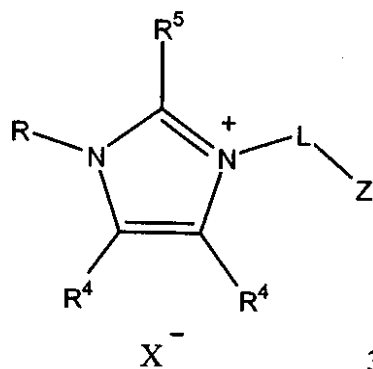
30

により表される塩；および

【0032】

3：

【化17】



40

式中、

$R$  は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R'$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘ

50



テロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R''$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【0033】

$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

$R^4$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R^5$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【化18】

$L$  は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_n J (C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_n Ar (C(R^3)_2)_m$  を表し；

$Z$  は、 $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ , または  $-C(OR')(R'')_2$  を表し；

$Ar$  は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$J$  は、各々の存在について独立して、O、S、 $NR'$ 、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

【0034】

$X^-$  は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$m$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

$n$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、により表される塩

からなる群から選択された1つの塩に暴露し、

その後前記塩を、1つの第2の気体状または液体状混合物に暴露し、これにより、二酸化炭素、硫化カルボニル、二酸化硫黄、三酸化硫黄、硫化水素または1つのカルボニル含有化合物を、前記第2の気体状または液体状混合物に輸送する段階を含む、前記方法に関する。

【0035】

ある態様において、本発明は、1つのアルケン、アルキンまたは一酸化炭素を1つの混合物から除去する方法であって、1つの混合物を、1つの遷移金属と；

1；

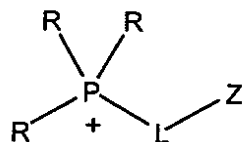
10

20

30

40

## 【化 19】



式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R'' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、F またはアルキルを表し；

## 【0036】

## 【化 20】

L は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-SO_3H$ ,  $-CO_2H$ ,  $-CO_2R$ ,  $-C(O)N(R'')_2$ ,  $-C(O)N(R'')N(R'')_2$ ,  $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ ,  $-S(O)R''$ ,  $-S(O)_2R''$ ,  $-CN$ ,  $-N(R'')P(O)(R)_2$ ,  $-C(OR')(R'')_2$ , アルケニルまたはアルキニルを表し；

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または 1 つの陽イオン交換樹脂の 1 つの陰イオン性部位を表し；

R<sub>8</sub> は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

m は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表す、により表される塩；

## 【0037】

2：

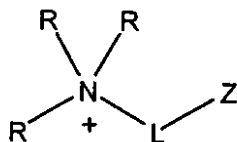
10

20

30

40

【化 2 1】



式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルもしくは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；または  $^+\text{NR}_3$  は、一緒に、ピリジニウム、イミダゾリウム、ベンズイミダゾリウム、ピラゾリウム、ベンズピラゾリウム、インダゾリウム、チアゾリウム、ベンズチアゾリウム、オキサゾリウム、ベンゾオキサゾリウム、イソオキサゾリウム、イソチアゾリウム、イミダゾリジニウム、グアニジニウム、キヌクリジニウム、トリアゾリウム、テトラゾリウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ペペリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピリダジニウム、ピラジニウム、ピペラジニウム、トリアジニウム、アゼピニウムもしくはジアゼピニウムを表し；

R' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；

R'' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、F またはアルキルを表し；

【0038】

【化 2 2】

L は、 $(\text{C}(\text{R}^3)_2)_n$ ,  $(\text{C}(\text{R}^3)_2)_n\text{J}(\text{C}(\text{R}^3)_2)_m$ , または  $(\text{C}(\text{R}^3)_2)_n\text{Ar}(\text{C}(\text{R}^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}'')_2$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}'')\text{N}(\text{R}'')_2$ ,  $-\text{N}(\text{R}')_2$ ,  $-\text{OR}'$ ,  $-\text{SR}'$ ,  $-\text{S}(\text{O})\text{R}''$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}''$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{N}(\text{R}'')\text{P}(\text{O})(\text{R})_2$ ,  $-\text{C}(\text{OR}')(\text{R}'')_2$ , アルケニルまたはアルキニルを表し；

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または 1 つの陽イオン交換樹脂の 1 つの陰イオン性部位を表し；

R<sub>8</sub> は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

m は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表す、により表される塩；および

10

20

30

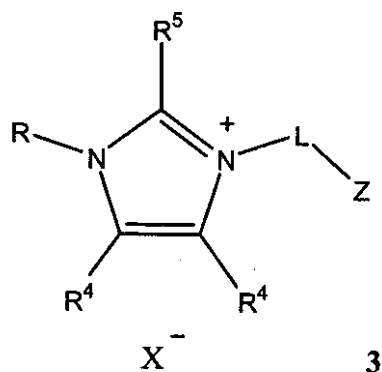
40

50

【 0 0 3 9 】

3 :

【 化 2 3 】



10

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

20

R'' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【 0 0 4 0 】

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、F またはアルキルを表し；

R<sup>4</sup> は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

30

R<sup>5</sup> は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【 化 2 4 】

L は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-SO_3H$ ,  $-CO_2H$ ,  $-CO_2R$ ,  $-C(O)N(R'')_2$ ,  $-C(O)N(R'')N(R'')_2$ ,  $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ ,  $-S(O)R''$ ,  $-S(O)_2R''$ ,  $-CN$ ,  $-N(R'')P(O)(R)_2$ ,  $-C(OR')(R'')_2$ , アルケニルまたはアルキニルを表し；

40

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

【 0 0 4 1 】

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または

50

1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$m$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

$n$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、  
により表される塩

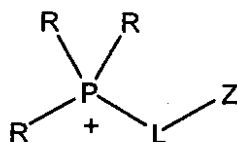
からなる群から選択された1つの塩とから形成された1つの錯体に暴露する段階を含む、  
前記方法に関する。

【0042】

ある態様において、本発明は、1つの生成物を得るための1つの酸で触媒された化学反  
応を触媒する方法であって、1つの反応体混合物を：

1：

【化25】



$X^-$       1

式中、

$R$  は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、ア  
リール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を  
表し；

$R'$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘ  
テロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカル  
ボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボ  
ニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R''$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘ  
テロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

【0043】

【化26】

$L$  は、 $(C(R^3)_2)_n$ 、 $(C(R^3)_2)_n J (C(R^3)_2)_m$  または  $(C(R^3)_2)_n Ar (C(R^3)_2)_m$  を表し；

$Z$  は、 $-SO_3H$  または  $-CO_2H$  を表し；

$Ar$  は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$J$  は、各々の存在について独立して、O、S、 $NR'$ 、シクロアルキルまたはヘテロシク  
リルを表し；

$X^-$  は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオ  
ロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、  
ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フ  
ロロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝  
酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭  
酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または  
1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリール  
を表し；

10

20

30

40

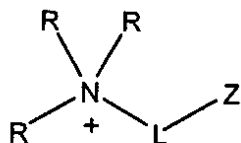
50

mは、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；  
nは、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、  
により表される塩；

【0044】

2：

【化27】



10

式中、

Rは、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルもしくは $-(CH_2)_n-R_8$ を表し；または $+NR_3$ は、一緒に、ピリジニウム、イミダゾリウム、ベンズイミダゾリウム、ピラゾリウム、ベンズピラゾリウム、インダゾリウム、チアゾリウム、ベンズチアゾリウム、オキサゾリウム、ベンゾオキサゾリウム、イソオキサゾリウム、イソチアゾリウム、イミダゾリジニウム、グアニジニウム、キヌクリジニウム、トリアゾリウム、テトラゾリウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ピペリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピリダジニウム、ピラジニウム、ピペラジニウム、トリアジニウム、アゼピニウムもしくはジアゼピニウムを表し；

20

R'は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは $-(CH_2)_n-R_8$ を表し；

R''は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは $-(CH_2)_n-R_8$ を表し；

30

R<sup>3</sup>は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

【0045】

【化28】

Lは、 $(C(R^3)_2)_n$ 、 $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$ または $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$ を表し；

Zは、 $-SO_3H$ または $-CO_2H$ を表し；

Arは、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

Jは、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

40

X<sup>-</sup>は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

R<sub>8</sub>は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

mは、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

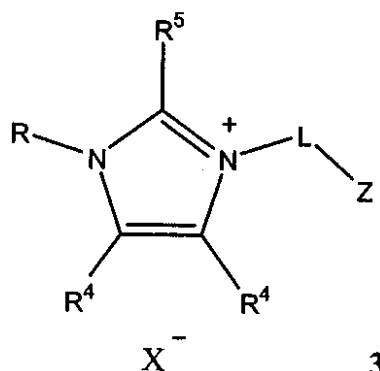
50

$n$  は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表す、  
により表される塩；および

【 0 0 4 6 】

3 :

【 化 2 9 】



10

式中、

$R$  は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

20

$R'$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリーールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリーールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R''$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【 0 0 4 7 】

$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

$R^4$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリーールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリーールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

30

$R^5$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【 化 3 0 】

$L$  は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$  または  $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$  を表し；

$Z$  は、 $-SO_3H$  または  $-CO_2H$  を表し；

$Ar$  は、各々の存在について独立して、アリーールまたはヘテロアリーールを表し；

40

$J$  は、各々の存在について独立して、O、S、 $NR'$ 、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

【 0 0 4 8 】

$X^-$  は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリーールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリーールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリーール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

50

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$m$  は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表し；

$n$  は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表す、  
により表される塩

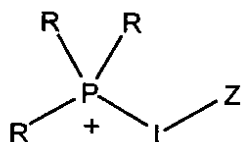
からなる群から選択された 1 つの塩に暴露する段階を含む、前記方法に関する。

【0049】

ある態様において、本発明は、1 つの生成物を得るための 1 つの塩基で触媒された化学反応を触媒する方法であって、1 つの反応体混合物を：

1：

【化31】



$X^-$  1

式中、

$R$  は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R'$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R''$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、F またはアルキルを表し；

【0050】

【化32】

$L$  は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$  を表し；

$Z$  は、 $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ , または  $-C(OR')(R'')_2$  を表し；

$Ar$  は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$J$  は、各々の存在について独立して、O、S、 $NR'$ 、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

$X^-$  は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または 1 つの陽イオン交換樹脂の 1 つの陰イオン性部位を表し；

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$m$  は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表し；

$n$  は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表す、

10

20

30

40

50

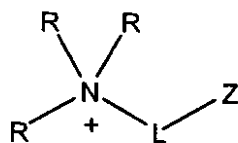


により表される塩；

【 0 0 5 1 】

2：

【 化 3 3 】



10

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルもしくは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；または  $^+\text{NR}_3$  は、一緒に、ピリジニウム、イミダゾリウム、ベンズイミダゾリウム、ピラゾリウム、ベンズピラゾリウム、インダゾリウム、チアゾリウム、ベンズチアゾリウム、オキサゾリウム、ベンゾオキサゾリウム、イソオキサゾリウム、イソチアゾリウム、イミダゾリジニウム、グアニジニウム、キヌクリジニウム、トリアゾリウム、テトラゾリウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ピペリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピリダジニウム、ピラジニウム、ピペラジニウム、トリアジニウム、アゼピニウムもしくはジアゼピニウムを表し；

R' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；

R'' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、F またはアルキルを表し；

【 0 0 5 2 】

【 化 3 4 】

L は、 $(\text{C}(\text{R}^3)_2)_n$ 、 $(\text{C}(\text{R}^3)_2)_n\text{J}(\text{C}(\text{R}^3)_2)_m$  または  $(\text{C}(\text{R}^3)_2)_n\text{Ar}(\text{C}(\text{R}^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-\text{N}(\text{R}')_2$ 、 $-\text{OR}'$ 、 $-\text{SR}'$ 、または  $-\text{C}(\text{OR}')(\text{R}'')_2$  を表し；

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、 $\text{NR}'$ 、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

R<sub>8</sub> は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

m は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、

により表される塩；および

20

30

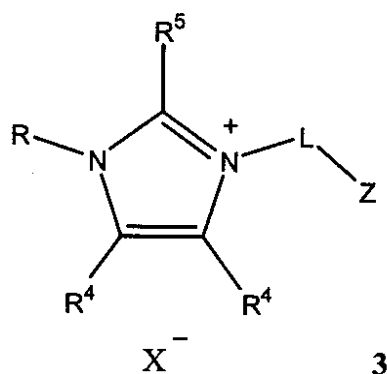
40

50

【 0 0 5 3 】

3 :

【 化 3 5 】



10

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリーールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリーールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

20

R'' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【 0 0 5 4 】

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

R<sup>4</sup> は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリーールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリーールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

30

R<sup>5</sup> は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【 化 3 6 】

L は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ , または  $-C(OR')(R'')_2$  を表し；

Ar は、各々の存在について独立して、アリーールまたはヘテロアリーールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

40

【 0 0 5 5 】

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリーールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリーールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリーール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

R<sub>8</sub> は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリーールまたはヘテロアリーールを表し；

50

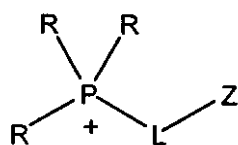
mは、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；  
 nは、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、  
 により表される塩  
 からなる群から選択された1つの塩に暴露する段階を含む、前記方法に関する。

【0056】

ある態様において、本発明は、1つの溶液の製造方法であって、1つの溶質と1つの溶媒とを混ぜ合わせて、1つの溶液を得る段階を含み、ここで、前記溶媒を：

1：

【化37】



$X^{-}$  1

式中、

Rは、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは $-(CH_2)_n-R_8$ を表し；

R'は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは $-(CH_2)_n-R_8$ を表し；

R''は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは $-(CH_2)_n-R_8$ を表し；

R<sup>3</sup>は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

【0057】

【化38】

Lは、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$  を表し；

Zは、 $-SO_3H$ ,  $-CO_2H$ ,  $-CO_2R$ ,  $-C(O)N(R'')_2$ ,  $-C(O)N(R'')N(R'')_2$ ,  $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ ,  $-S(O)R''$ ,  $-S(O)_2R''$ ,  $-CN$ ,  $-N(R'')P(O)(R)_2$ ,  $-C(OR')(R'')_2$ , アルケニルまたはアルキニルを表し；

Arは、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

Jは、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

X<sup>-</sup>は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

R<sub>8</sub>は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

mは、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

10

20

30

40

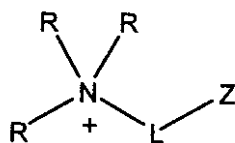
50

$n$  は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表す、  
により表される塩；

【 0 0 5 8 】

2 :

【 化 3 9 】



10

式中、

$R$  は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルもしくは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；または  $^+NR_3$  は、一緒に、ピリジニウム、イミダゾリウム、ベンズイミダゾリウム、ピラゾリウム、ベンズピラゾリウム、インダゾリウム、チアゾリウム、ベンズチアゾリウム、オキサゾリウム、ベンゾオキサゾリウム、イソオキサゾリウム、イソチアゾリウム、イミダゾリジニウム、グアニジニウム、キヌクリジニウム、トリアゾリウム、テトラゾリウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ピペリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピリダジニウム、ピラジニウム、ピペラジニウム、トリアジニウム、アゼピニウムもしくはジアゼピニウムを表し；

$R'$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R''$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、F またはアルキルを表し；

【 0 0 5 9 】

【 化 4 0 】

$L$  は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$  を表し；

$Z$  は、 $-SO_3H$ ,  $-CO_2H$ ,  $-CO_2R$ ,  $-C(O)N(R'')_2$ ,  $-C(O)N(R'')N(R'')_2$ ,  $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ ,  $-S(O)R''$ ,  $-S(O)_2R''$ ,  $-CN$ ,  $-N(R'')P(O)(R)_2$ ,  $-C(OR')(R'')_2$ , アルケニルまたはアルキニルを表し；

$Ar$  は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$J$  は、各々の存在について独立して、O、S、 $NR'$ 、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

$X^-$  は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または 1 つの陽イオン交換樹脂の 1 つの陰イオン性部位を表し；

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリール

40

50

を表し；

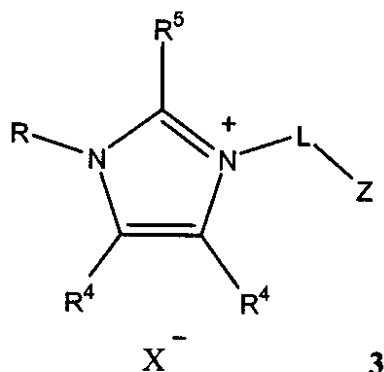
mは、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

nは、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、  
により表される塩；および

【0060】

3：

【化41】



10

式中、

Rは、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは $-(CH_2)_n-R_8$ を表し；

20

R'は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは $-(CH_2)_n-R_8$ を表し；

R''は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは $-(CH_2)_n-R_8$ を表し；

【0061】

R<sup>3</sup>は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

30

R<sup>4</sup>は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは $-(CH_2)_n-R_8$ を表し；

R<sup>5</sup>は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは $-(CH_2)_n-R_8$ を表し；

【化42】

Lは、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$ を表し；

Zは、 $-SO_3H$ ,  $-CO_2H$ ,  $-CO_2R$ ,  $-C(O)N(R'')_2$ ,  $-C(O)N(R'')N(R'')_2$ ,  $-N(R')_2$ , -

40

$OR'$ ,  $-SR'$ ,  $-S(O)R''$ ,  $-S(O)_2R''$ ,  $-CN$ ,  $-N(R'')P(O)(R)_2$ ,  $-C(OR')(R'')_2$ ,

アルケニルまたはアルキニルを表し；

Arは、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

Jは、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

【0062】

X<sup>-</sup>は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、

50

ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

R<sub>8</sub>は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

mは、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

nは、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、

により表される塩

からなる群から選択する、前記方法に関する。

#### 【0063】

##### 発明の詳細

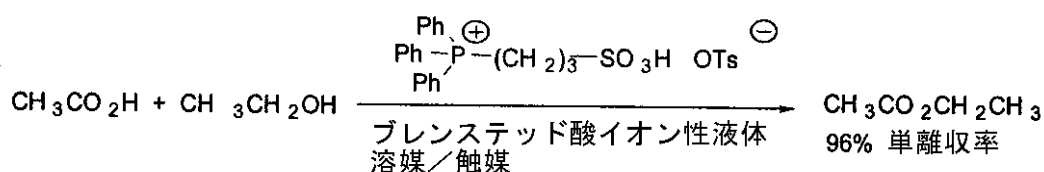
ここで、本発明を、添付した例を参照して、一層十分に記載し、ここで、本発明のある好ましい態様を示す。しかし、本発明を、多くの種々の形態で具体化することができ、本明細書中に述べた態様に限定されるものと考えるべきではない；むしろ、これらの態様を提供して、この開示が、十分かつ完全であり、当業者に本発明の範囲を完全に伝達するようにする。

#### 【0064】

2つの好ましい態様の概観

トリフェニルホスフィンまたはN-ブチルイミダゾールの、環式スルホンとの反応により、双性イオンが生成し、これをその後、トリフルオロメタンスルホン酸またはp-トルエンスルホン酸との反応により、イオン性液体に変換する。得られたイオン性液体は、アルカンスルホン酸基が結合する陽イオンを有する。これらのブレンステッド酸性イオン性液体は、フィッシャーエステル化、アルコール脱水二量化およびピナコール転位を含む、数種の有機反応のための有用な溶媒/触媒である。イオン性液体は、低い揮発性および、通常固体酸触媒と関連する生成物からの分離の容易さを併せ持ち、一層高い活性および収率は、通常慣用の液体酸を用いて見出された。

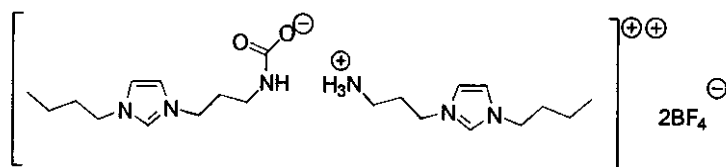
#### 【化43】



#### 【0065】

1-ブチルイミダゾールの3-プロモプロピルアミン臭化水素酸塩との反応、続いて精製操作(work-up)および陰イオン交換により、付加されたアミン基を有する陽イオンを含む、室温のイオン性液体が得られる。このイオン性液体は、CO<sub>2</sub>と可逆的に反応し、ガスをカルバミン酸塩として可逆的に金属イオン封鎖する。この役割において繰り返してリサイクルすることができるイオン性液体は、CO<sub>2</sub>捕集についての効率において、商業的なアミン金属イオン封鎖剤と匹敵し、尚不揮発性であり、機能するために水を必要としない。

#### 【化44】



10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 6 】

ブレンステッド酸性イオン性液体および二元的溶媒 - 触媒としてのこれらの使用

特に、本発明者らは、強力なブレンステッド酸である第 1 のイオン性液体を開発した。

## 【 表 1 0 】

Olivier-Bourbigou, H. and Magna, L. *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2002**, *3484*, 1-19;  
Cole, A. C.; Jensen, J. L.; Ntai, I.; Tran, K. L. T.; Weaver, K. J.; Forbes, D. C.; Davis, J. H.,  
Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5962-5963; および Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-  
2084.

10

各々の I L について、アルカンスルホン酸基は、I L 陽イオンに共有結合している。

## 【 0 0 6 7 】

双性イオン性前駆体を酸性 I L に組み立てるために用いる合成方法は、十分に慣例化されている。中性求核試薬である N - ブチルイミダゾールまたはトリフェニルホスフィンの、それぞれ 1 , 4 - ブタンスルトンまたは 1 , 3 - プロパンスルトンとの反応により、所要の双性イオンが、優れた収率で得られる。Yoshizawa, M.; Hirao, M.; Ito-Akita, K. and Ohno, H. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1057-1062を参照。第 2 の段階において、双性イオンの潜在的な酸性と、イオン性液体へのこれらの変換との同時の実現が、達成される。双性イオン精製と酸性化段階との両方についての化学的収率は、本質的に定量的である。さらに、いずれの反応においても副生成物が生成しないため、I L 合成は、1 0 0 % 原子効率的である。

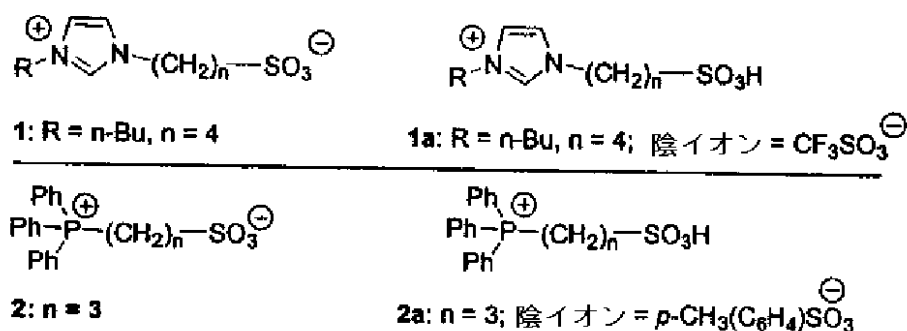
20

## 【 0 0 6 8 】

双性イオンの酸性化を、双性イオンを、ペンダントスルホン酸基をアルカンスルホン酸に変換するために十分低い  $pK_a$  を有する酸と 1 : 1 モル量で混ぜ合わせるにより達成し、後者の  $pK_a$  は、 $\sim -2$  である。結果は、双性イオンの、付加されたスルホン酸基を有する I L 陽イオンへの変換であり、外来性の酸の共役塩基は、I L 陰イオンになる。これらの系が、酸性プロトンあたり 2 つの正式な負の電荷を含むため、これらを、内部で自己緩衝されていると考えることができる。ここで報告した I L 系について、ドナー酸は、トリフルオロメタンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸水和物 ( p T S A  $\cdot$  H<sub>2</sub>O )、硫酸、H P F<sub>4</sub>、H P F<sub>6</sub> および ( C F<sub>3</sub> S ( O )<sub>2</sub> )<sub>2</sub> N H を含んでいた。次に、2 種の酸を用いて、双性イオン 1 および 2 を、それぞれ I L 1 a および 2 a に変換した。酸性化を、純粋な試薬と一緒に攪拌し、温和に 2 ~ 2 4 時間加温することにより、達成した。

30

## 【 化 4 5 】



40

## 【 0 0 6 9 】

ブレンステッド酸性 I L および前駆体双性イオン

I L 1 a は、室温でいくらか粘性の液体である一方、2 a は、8 0 °C の周辺で液化する硬性ガラスである。他の I L の挙動と共に保持するにあたり、1 a も 2 a も、しばしば有毒な蒸気を揮散し続ける、慣用の I L に溶解した強酸とは異なり、発煙せず、観察可能な

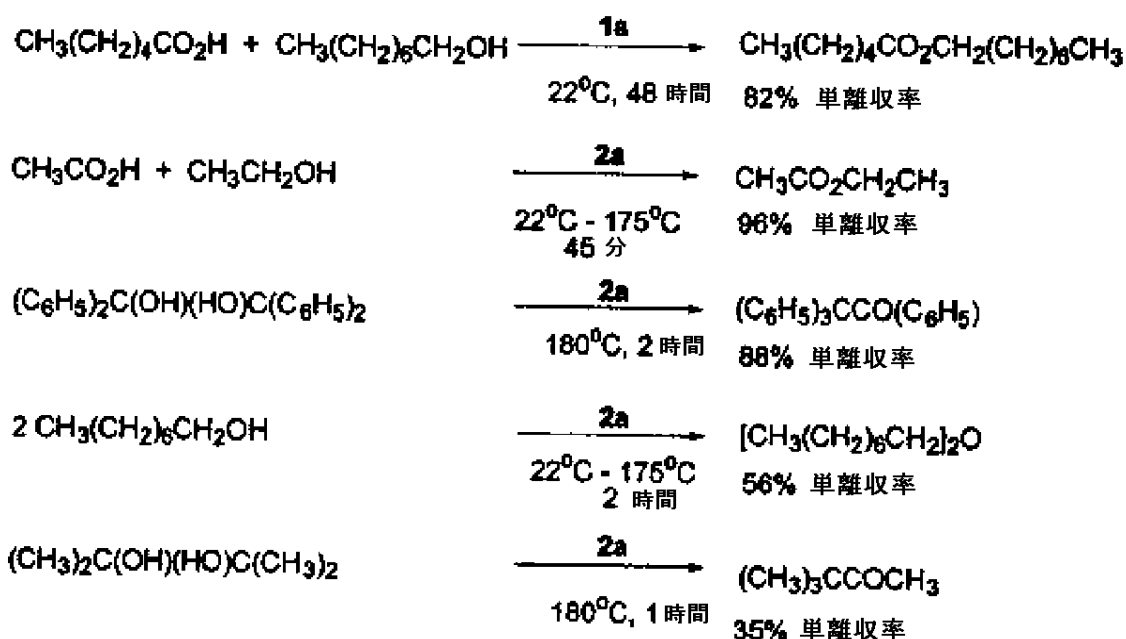
50

程度の蒸気圧を明らかにしない。さらに、1aの減圧(10 torr)の下での150での処理の結果、トリフリック(triflic)酸( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、760 torrにおいて沸点 = 162 )の観察された損失はない。さらに、2aのトルエンまたはジエチルエーテルでの洗浄の結果、遊離のpTSA(いずれの液体にも可溶)の抽出はもたらされない。これらの挙動の両方は、溶解した双性イオンを有する、加えられた強酸の残留する単純な混合物よりむしろ、これらのそれぞれのIL構造中に完全に導入されたドナー酸と整合しており、この場合において、予備混合特性(例えばトリフリック酸揮発性)のいくらかの保存が、予想される。

#### 【0070】

両方の新規なILを、数種の古典的な酸促進有機反応のための溶媒/触媒としてスクリーニングしたが、本発明者らは、2aの化学を探索することに重点を置いた(以下参照)。スクリーニングした反応タイプは、フィッシャーエステル化、アルコール脱水二量化およびピナコール/ベンゾピナコール転位であった。反応および結果を、スキーム1に以下に概説する。

#### 【化46】



スキーム1. IL 1aおよび2aを用いた代表的な反応

#### 【0071】

両方の新規なイオン性液体は、これらの反応において触媒的に活性であることが明らかになった。しかし、本発明者らは、本発明者らの研究のこの初期の段階において、2aの化学を完全に探索することに重点を置いた。このようにすることについての本発明者らの動機付けは、最近の報告において、Karodiaおよび共同研究者により発し、ここで、テトラオルガノホスホニウムトシレート塩(融点 > 70 )を、いくつかの有機反応のための溶媒として用いた。

#### 【表11】

Karodia, N.; Ludley, P. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 2011-2014;  
Karodia, N.; Guise, S.; Newlands, C.; Andersen, J. *Chem. Commun.* **1998**, 2341-2342; 及び  
Comyns, C.; Karodia, N.; Zeler, S.; Andersen, J. *Catal. Lett.* **2000**, 67, 113-115.

これらの報告において、反応の完了による溶媒の冷却により、固体としてのILの分離がもたらされた。本発明者らは、2aが、同様に挙動し得、固体酸が反応媒体から除去され

10

20

30

40

50



る方式と類似する、分離、デカンテーションの慣用のモードへの直接のアクセスを提供すると理由付けした。予測されたように、これは、2 a を用いる反応のほとんどにおける場合であることが明らかになった。

【0072】

アルコールの強酸との反応は、アルケンおよびエーテル合成の両方に用いられ、好ましい生成物は、酸および反応条件の賢明な選択により選択される。基質 / 2 a の化学量論に依存して、1 - オクタノールは、オクチルエーテルに、16% ~ 56% の単離された収率で、最小の副生成物の生成を伴って、選択的に変換される。対照実験において、p T S A · H<sub>2</sub>O は、一層良好な収率のオクチルエーテルを生じたが、一層多量の副生成物が生成し、反応環境からの p T S A の分離は、顕著に一層困難であった。ナフィオン - 117 を対照として用いて、本発明者らは、触媒 / 生成物の分離は、容易であり、副生成物の生成は、最小であるが、オクチルエーテルの収率は、極めて乏しい (3%) ことを見出した。

10

【0073】

ピナコールのピナロンへの転位は、顕著な工業的重要性を有する方法である。後者は、合成的アントレーをトリメチルピルピン酸塩、および次に t e r t - ロイシン、数種のペプチドミメトリック (peptidomimetic) 薬およびキラルな触媒の成分に提供する。Stinson, S. E. Chem. Eng. News、<http://www.pubs.acs.org/hotartcl/cenear/960715/page.html> におけるオンライン。在来の手順が、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> または H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を用いて、反応を触媒するが、興味は、これらの種の固体酸による代用において示された。種々の固体酸触媒を用いて、ピナコロンの報告された収率は、2% ~ 71% の範囲内であるが、長い反応期間が典型的であり、揮発性有機溶媒の使用が必要であり、単離が複雑になる。

20

【表12】

Hsien,

M.; Sheu, H.-T.; Lee, T.; Cheng, S. and Lee, J.-F. *J. Mol. Cat. A: Chemical* **2002**, *181*, 189-200.

2 a を触媒 / 溶媒として用いて、本発明者らは、35% のピナコロンの最適化されていない収率を、1時間の反応時間の間に得、ベンゾピナコロンの88%の収率を、2時間の時間にわたり得た。さらに、ピナロンは、反応環境から連続した純粋な化合物として容易に蒸留され、未反応ピナコールは、溶媒 / 触媒相により保持される。

30

【0074】

最終的に、これらのILがリサイクルされる容易さは、これらの使用に重要である。従って、本発明者らは、重要な商品エステルである酢酸エチルの、エタノールおよび酢酸からの、2 a を溶媒 / 触媒としてバッチタイプの方法での、即ち2 a をリサイクルさせて用いた生成を、試験した。Otera, J. Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 2044-2045。リサイクル実験の代表的なラウンドの結果を、以下の表1にまとめる。

【0075】

40

【表 1 3】

サイクル	酢酸エチル % <sup>a</sup>
1	82
2	91
3	96
4	81
5 <sup>b</sup>	87

<sup>a</sup> 単離収率      <sup>b</sup> 再生された2a及び水を用いた

表 1. 酢酸エチルの合成における2aの再循環

## 【0076】

示されているように、エステル収率は、サイクル1から3まで増大し、サイクル4において再び低下するに過ぎない。これらのサイクルの間、溶媒/触媒媒体の質量もまた増大し、冷却された触媒相による物質の捕集に匹敵する。I LのGCおよびNMRによるサイクル後分析は、水および酢酸の認識可能な量の保存に匹敵した。真空下で加熱して、これらの揮発性の物質を除去した際に、2aの触媒活性は、水が系から除去される程度と一致して、増大したことが見出された。

## 【0077】

水が生成物である平衡反応について、サイクル1～3における水の保存を伴うエステル収率の最初の増大は、予測されなかった。尚決定されるべき理由により、イオン性液体中の水のしきい値量の存在は、一層高い反応収率に寄与すると考えられる。この理論の妥当性を試験するために、本発明者らは、2aの乾燥試料を、サイクル1および2の後に保存された累積量に等しいと評価される、大量の(a bolus of)水と共に装入し；本発明者らは、酢酸エチルの収率(項目5)が、乾燥2a(項目1)を用いて得られた収率よりも大きいことを見出した。

## 【0078】

概して、I Lは、試験した反応のための多能の溶媒/触媒であり、イオン性液体が特定の化学的用途のために構築される可能性のさらなる例を提供する。これらは、良好な生成物選択性および、均一な酸触媒を用いて達成可能な収率と、不均一な触媒により提供される触媒/基質分離の容易さとの間のバランスを提供する。

## 【0079】

課題特異性イオン性液体による二酸化炭素捕集

特に、本発明者らは、CO<sub>2</sub>を捕集するI Lを見出した。この新規な課題特異性イオン性液体の陽イオンは、第一アミン部分が共有結合するイミダゾリウムイオンからなる。この塩は、CO<sub>2</sub>を、容易かつ可逆的に金属イオン封鎖する。イオン性液体は、商業的に入手できる出発物質から製造される。陽イオン核は、1-ブチルイミダゾールの、2-プロモプロピルアミン臭化水素酸塩のエタノール中での反応により、組み立てられる。還流下で24時間後、エタノールを、真空において除去し、固体残留物を、最小量の水に溶解し、これを、固体KOHを少量に分割して加えることにより、~pH8とする。次に、生成物臭化イミダゾリウムを、KBr副生成物から、水の蒸発により分離し、続いて残留物をエタノール-THFで抽出し、ここで、イミダゾリウム塩は、可溶である。NaBF<sub>4</sub>をエタノール/水中で用いた、その後のイオン交換により、生成物塩1が、58%の全体的収率で得られた。NMRおよびFAB-MSにより、I Lの構造および組成が明らかであ

10

20

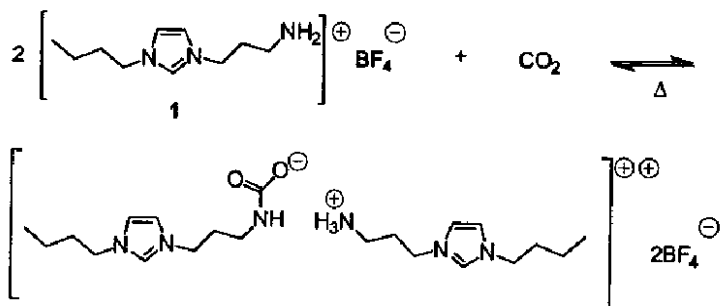
30

40

50

る。80 で真空の下で乾燥した後に、生成物は、CO<sub>2</sub> 金属イオン封鎖のために直接用いることができる、比較的粘性の、水を含まない液体である。スキーム2を参照。

【化47】



10

スキーム2. TSIL 1とCO<sub>2</sub> との間の提案された反応

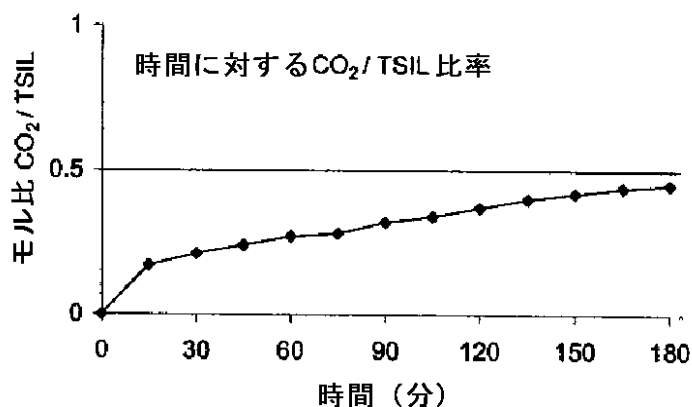
【0080】

Brenneckeおよび共同研究者による観察と整合して、1 atmにおけるCO<sub>2</sub> は、「慣用の」イオン性液相である1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート[6-mim]PF<sub>6</sub>への固有の可溶性を示す。Blanchard, L.A. et al. Nature 1999, 399, 28-31; およびBlanchard, L.A. et al. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 2437. このことは、CO<sub>2</sub> への暴露によるILの質量の0.0881%の増大並びにまた、2380および2400 cm<sup>-1</sup>において、溶解したCO<sub>2</sub> に特有のピークを有する、ガスで処理したILのFT-IRスペクトルにより明らかにされる。同様の方式において、1は、CO<sub>2</sub> に暴露された際に、質量の増大を示すが、[6-mim]PF<sub>6</sub>を用いて観察されたものを顕著に超えるものを示す。1.2896 gの純粋な1を、乾燥CO<sub>2</sub> の流れに1 atmで室温で(〜295 K) 3時間暴露した際には、0.0948 g (7.4%)の合計の質量獲得が観察され、これは、[6-mim]PF<sub>6</sub>について観察されたものよりも非常に大きい増大である。

20

【0081】

【表14】



30

時間の関数としてのCO<sub>2</sub> / TSILモル比

40

【0082】

3時間の暴露時間の間の、TSIL 1 molあたりのCO<sub>2</sub> のモル吸収は、カルバミン酸アンモニウム塩としてのCO<sub>2</sub> 金属イオン封鎖についての理論的な最大値である0.5に接近する。アミンを付加されたTSILによる、CO<sub>2</sub> のこの1 molあたりの吸収は、標準的な金属イオン封鎖アミン、例えばモノエタノールアミン(MEA)、2-ヒドロキシアミノエチルエーテル(DGA)およびジイソプロパノールアミン(DIPA)の吸収と匹敵する。CO<sub>2</sub> 吸収のプロセスは、可逆的である; CO<sub>2</sub> は、ILから、真空下で数時間加熱する(80 ~ 100 ) ことにより、押し出された。回収されたイオ

50

ン性液体は、効率の損失が観察されずに、 $\text{CO}_2$  吸収についてリサイクルされた（5 サイクル）。

#### 【0083】

顕著に、T S I L による  $\text{CO}_2$  の金属イオン封鎖は、ガスで処理していない、およびガスで処理した物質の F T - I R および N M R スペクトルを比較することにより、証明される。F T - I R において、 $\text{CO}_2$  で処理された物質のスペクトルにより、カルバミン酸塩  $\text{C}=\text{O}$  伸長に相当する、 $1666\text{ cm}^{-1}$  における新たな吸収が明らかである。他の顕著な I R 変化の中には、N - H 共鳴に関連するものがある。 $3238\text{ cm}^{-1}$  に集中して、顕著な微細構造を有する広いアミド N - H 帯域が、ここでは存在する。他の広い新たな帯域は、 $3623\text{ cm}^{-1}$  付近に集中し、アンモニウム N - H 伸長と指定される。等しく注目すべきなのは、溶解した  $\text{CO}_2$  に関連する帯域の事実上の不存在である。真空下での加熱を施した際に、試料の F T - I R スペクトルは、 $\text{CO}_2$  暴露前の外見に戻る。

10

#### 【0084】

$\text{CO}_2$  で処理された生成物の  $^{13}\text{C}$  - N M R スペクトルはまた、T S I L - カルバミン酸アンモニウムの生成を支持する。最も注目すべきことに、新たな共鳴は、 $158.11$  において観察され、カルバミン酸塩カルボニル炭素に起因する。また新たなものは、 $56.52\text{ ppm}$  におけるピークであり、これは、カルバミン酸塩窒素原子に結合したメチレン炭素と一致する。スペクトルの他の特徴は、一般的に、出発遊離アミン T S I L のものに近いピークからなる。しかし、新たな共鳴は、各々カルバミン酸塩およびアンモニウムが付加した種となるアミン T S I L の半分のために、「2 倍化」されている。

20

#### 【0085】

イオン性液体の種々の用途

数種のガス性種を優先的に溶解するイオン性液体を、慣用のガス吸収用途において用いることができる。イオン性液体の不揮発性性質は、2つの重要な役割を奏する。まず、操作の間の溶媒によるガス流の交差汚染がない。このことは、溶媒損失がなく、空気汚染がないことを意味する。第2に、溶媒の再生が容易である；単純なフラッシュまたは温和な蒸留段階は、再び交差汚染を伴わずに、溶媒からのガスを除去するのに必要であるすべてである。

#### 【0086】

慣用の吸収剤としてのこれらの使用に加えて、イオン性液体を、支持体上に固定し、支持された液体膜（S L M）において用いることができる。膜は、ガスが液体に優先的に溶解する場合に、作動する。S L M を、再生段階を伴わずに、連続的分離プロセスにおいて用いることができる。慣用の S L M 手法は、ガスが溶解した液体が、最終的に蒸発し、従って膜を無用にするという事実により、損なわれる。イオン性液体が、完全に不揮発性であるため、この問題は、解消される。

30

#### 【0087】

イオン性液体はまた、褐炭および油頁岩の、価値が付加された生成物、例えば代替の合成燃料および/または高品質の化学的供給原料への変換において、用途が見出されている。例えば、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムは、エストニア油頁岩油母から有機化合物を、種々の温度において抽出するために用いられていた。 $175^\circ\text{C}$  における結果により、慣用の有機溶媒を用いて得られたよりも10倍増大した可溶性生成物が得られた。

40

#### 【0088】

ブレンステッド酸性 I L はまた、プロトンシャトルとして作用し、プロトンを、酸性樹脂表面（例えばナフィオン）から周囲の媒体に機能的に移動させ、ここで、これらは、プロトンが、ポリマー表面に保持される場合よりも、自由に反応する。さらに、ブレンステッド酸性 I L は、水に溶解した際に、蒸気圧を絶対的に有しない。例えば、H C l の比較的濃厚な溶液により、H C l ガスが発生し；対照的に、ブレンステッド酸性 I L により、ガス性酸は発生しない - - 表面の上方に吊された p H 紙は、色が変化しない。

#### 【0089】

特に石油化学の分野における、多くの生成物流は、オレフィンおよび非オレフィンを含

50

む。例えば、エタンクラッカーは、エタンとエチレンとの混合物を生成する傾向がある。エチレンは、典型的には、エタンから、蒸留により分離される。エチレンおよびエタンの沸点が、互いに比較的近いので、蒸留は、典型的には、極めて低い温度および/または高い圧力において行われ；分離は、比較的高価である。同一の問題が、プロパンをプロピレンから、脱水素設備において分離する際に、観察される。イオン性液体は、このような混合物を分離するにあたり、有用である。例えば、オレフィンのパイ結合に配位するペンダント官能基を有するイオン性液体を用いて、このような混合物のオレフィン系成分を選択的に溶解することができる。同様に、オレフィンのパイ結合に配位することができる遷移金属を配位するペンダント官能基を有するイオン性液体を用いて、このような混合物のオレフィン系成分を選択的に溶解することができる。いずれの場合においても、溶解したオレフィンを、その後脱着により単離することができる。

10

【0090】

#### 定義

好都合のために、明細書、例および添付した特許請求の範囲において用いるいくつかの用語を、ここに集める。

冠詞「1つの(a)」および「1つの(an)」は、ここでは、1つまたは1つより多い（即ち、少なくとも1つの）冠詞の文法的な対象を表すために用いられる。例えば、「1つの要素」は、1つの要素または1つより多い要素を意味する。

本明細書中で用いる用語「イオン性液体」は、約150より低い融点を有する有機塩またはこの水和物を意味する。

20

本明細書中で用いる用語「ヘテロ原子」は、炭素または水素以外のすべての元素の原子を意味する。好ましいヘテロ原子は、ホウ素、窒素、酸素、リン、硫黄およびセレンである。

【0091】

用語「電子求引基」は、業界において認識されており、隣接する原子から価電子を引きつける置換基の傾向を示し、即ち、置換基は、隣接する原子に関して電気陰性である。電子求引能力のレベルの定量化は、ハメットシグマ（ $\sigma$ ）定数により定められる。この十分知られている定数は、多くの参考文献、例えばJ. March, Advanced Organic Chemistry, McGraw Hill Book Company, New York, (1977年版) pp.251-259に記載されている。ハメット定数値は、一般的に、電子供与基については負であり（ $\text{NH}_2$ について  $[\text{P}] = -0.66$ ）、電子求引基については正であり（ニトロ基について  $[\text{P}] = 0.78$ ）、 $[\text{P}]$ は、パラ置換を示す。例示的な電子求引基には、ニトロ、アシル、ホルミル、スルホニル、トリフルオロメチル、シアノ、塩化物などが含まれる。例示的な電子供与基には、アミノ、メトキシなどが含まれる。

30

【0092】

用語「アルキル」は、直鎖状アルキル基、分枝状アルキル基、シクロアルキル（脂環式）基、アルキル置換シクロアルキル基およびシクロアルキル置換アルキル基を含む、飽和脂肪族基の基を意味する。好ましい態様において、直鎖状または分枝状アルキルは、この主鎖中に30個またはこれより少ない炭素原子（例えば、直鎖について  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 、分枝状鎖について  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{30}$ ）、一層好ましくは20個またはこれより少ない炭素原子を有する。同様に、好ましいシクロアルキルは、これらの環構造中に、3～10個の炭素原子、一層好ましくは5、6または7個の炭素を、環構造中に有する。

40

【0093】

炭素の数を他に特定しない限り、本明細書中で用いる「低級アルキル」は、前に定義した通りであるが、1～10個の炭素、一層好ましくは1～6個の炭素原子をこの主鎖構造中に有する、アルキル基を意味する。同様に、「低級アルケニル」および「低級アルキニル」は、同様の鎖の長さを有する。好ましいアルキル基は、低級アルキルである。好ましい態様において、本明細書中でアルキルと表す置換基は、低級アルキルである。

【0094】

本明細書中で用いる用語「アラルキル」は、アリール基（例えば芳香族または複素芳香

50

族基)で置換されたアルキル基を意味する。

用語「アルケニル」および「アルキニル」は、上記に記載したアルキルと長さおよび可能な置換が同様であるが、それぞれ少なくとも1つの二重または三重結合を含む、不飽和脂肪族基を意味する。

【0095】

本明細書中で用いる用語「アリール」は、0～4個のヘテロ原子を含むことができる、5、6または7員環単環式芳香族基、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、トリアゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジンおよびピリミジンなどを含む。環構造中にヘテロ原子を有するこれらのアリール基はまた、「アリール複素環」または「ヘテロ芳香族」と呼ばれ得る。芳香環は、1つまたは2つ以上の環の位置において、上記に記載した置換基、例えばハロゲン、アジド、アルキル、アラルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヒドロキシル、アルコキシル、アミノ、ニトロ、スルフヒドリル、イミノ、アミド、ホスホネート、ホスフィネート、カルボニル、カルボキシル、シリル、エーテル、アルキルチオ、スルホニル、スルホンアミド、ケトン、アルデヒド、エステル、ヘテロシクリル、芳香族またはヘテロ芳香族部分、 $-CF_3$ 、 $-CN$ などで置換されていることができる。用語「アリール」はまた、2個または3個以上の環式環を有し、ここで2個または3個以上の炭素は、2個の接合環に共通であり(この環は、「縮合環」である)、ここで、環の少なくとも1つは、芳香族であり、例えば、他の環式環は、シクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、アリールおよび/またはヘテロシクリルである、多環式環系を含む。

【0096】

用語オルト、メタおよびパラは、それぞれ、1,2-、1,3-および1,4-二置換ベンゼンに該当する。例えば、名称1,2-ジメチルベンゼンおよびオルト-ジメチルベンゼンは、同義である。

【0097】

用語「ヘテロシクリル」または「複素環式基」は、環構造が1～4個のヘテロ原子を含む、3～10員環構造、さらに好ましくは3～7員環構造を意味する。複素環はまた、多環であることができる。ヘテロシクリル基には、例えば、チオフェン、チアントレン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサントゲン、フェノキサチン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、イソチアゾール、イソキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドール、インドール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナントリジン、アクリジン、ピリミジン、フェナントロリン、フェナジン、フェナルサジン、フェノチアジン、フラザン、フェノキサジン、ピロリジン、オキサラン、チオラン、オキサゾール、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ラクトン、ラクタム、例えばアゼチジノンおよびピロリジノン、スルタム、スルトンなどが含まれる。複素環式環は、1つまたは2つ以上の位置において、上記に記載した置換基、例えばハロゲン、アルキル、アラルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヒドロキシル、アミノ、ニトロ、スルフヒドリル、イミノ、アミド、ホスホネート、ホスフィネート、カルボニル、カルボキシル、シリル、エーテル、アルキルチオ、スルホニル、ケトン、アルデヒド、エステル、ヘテロシクリル、芳香族または複素芳香族部分、 $-CF_3$ 、 $-CN$ などで置換されていることができる。

【0098】

用語「ポリシクリル」または「多環式基」は、2個または3個以上の炭素が2個の接合されている環に共通であり、例えば環が「縮合環」である、2つまたは3つ以上の環(例えばシクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、アリールおよび/またはヘテロシクリル)を意味する。隣接していない原子により接合された環は、「架橋された」環と名付けられる。多環の各々の環は、上記に記載した置換基、例えばハロゲン、アルキ

ル、アラルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヒドロキシル、アミノ、ニトロ、スルフヒドリル、イミノ、アミド、ホスホネート、ホスフィネート、カルボニル、カルボキシル、シリル、エーテル、アルキルチオ、スルホニル、ケトン、アルデヒド、エステル、ヘテロシクリル、芳香族または複素芳香族部分、 $-CF_3$ 、 $-CN$ などで置換されていることができる。

【0099】

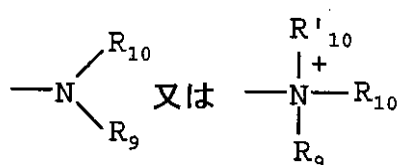
本明細書中で用いる、用語「ニトロ」は、 $-NO_2$ を意味し；用語「ハロゲン」は、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ または $-I$ を示し；用語「スルフヒドリル」は、 $-SH$ を意味し；用語「ヒドロキシル」は、 $-OH$ を意味し；用語「スルホニル」は、 $-SO_2-$ を意味する。

10

【0100】

用語「アミン」および「アミノ」は、業界で認識されており、非置換および置換アミンの両方、例えば一般式：

【化48】



20

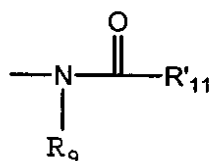
式中、 $R_9$ 、 $R_{10}$ および $R'_{10}$ は、各々独立して、原子価の規則により許可された基を表す、

により表すことができる部分を意味する。

【0101】

用語「アシルアミノ」は、業界において認識されており、一般式：

【化49】



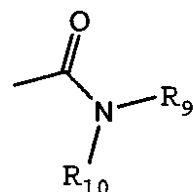
30

式中、 $R_9$ は、上記で定義した通りであり、 $R'_{11}$ は、水素、アルキル、アルケニルまたは $-(CH_2)_m-R_8$ を表し、式中 $m$ および $R_8$ は、上記で定義した通りである、により表すことができる部分を意味する。

【0102】

用語「アミド」は、アミノ置換カルボニルとして業界で認識されており、一般式：

【化50】



40

式中、 $R_9$ 、 $R_{10}$ は、上記で定義した通りである、

により表すことができる部分を含む。アミドの好ましい態様は、不安定であり得るイミドを含まない。

【0103】

用語「アルキルチオ」は、硫黄基が結合した、上記で定義したアルキル基を意味する。好ましい態様において、「アルキルチオ」部分は、 $-S-$ アルキル、 $-S-$ アルケニル、

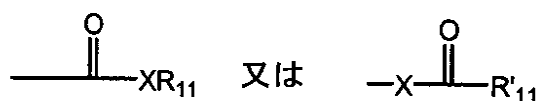
50

- S - アルキニルおよび - S - (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> - R<sub>8</sub> の 1 つにより表され、式中、m および R<sub>8</sub> は、上記で定義されている。代表的なアルキルチオ基は、メチルチオ、エチルチオなどを含む。

【0104】

用語「カルボニル」は、業界で認識されており、一般式：

【化51】



10

式中、X は、結合であるか、または酸素もしくは硫黄を表し、R<sub>11</sub> は、水素、アルキル、アルケニル、- (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> - R<sub>8</sub> または薬学的に許容し得る塩を表し、R'<sub>11</sub> は、水素、アルキル、アルケニルまたは - (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> - R<sub>8</sub> を表し、式中、m および R<sub>8</sub> は、上記で定義した通りである、

により表すことができる部分を含む。X が酸素であり、R<sub>11</sub> または R'<sub>11</sub> が水素ではない場合には、この式は、「エステル」を表す。X が酸素であり、R<sub>11</sub> が、上記で定義した通りである場合には、この部分を、本明細書中で、カルボキシル基と表し、特に R<sub>11</sub> が水素である場合には、この式は、「カルボン酸」を表す。

【0105】

20

X が酸素であり、R'<sub>11</sub> が水素である場合には、この式は、「ギ酸塩」を表す。一般的に、前述の式の酸素原子が、硫黄により置換されている場合には、この式は、「チオカルボニル」基を表す。X が硫黄であり、R<sub>11</sub> または R'<sub>11</sub> が水素ではない場合には、この式は、「チオールエステル」を表す。X が硫黄であり、R<sub>11</sub> が水素である場合には、この式は、「チオカルボン酸」を表す。X が硫黄であり、R'<sub>11</sub> が水素である場合には、この式は、「チオールギ酸塩」を表す。他方、X が結合であり、R<sub>11</sub> が水素ではない場合には、前述の式は、「ケトン」基を表す。X が結合であり、R<sub>11</sub> が水素である場合には、前述の式は、「アルデヒド」基を表す。

【0106】

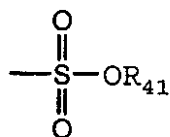
本明細書中で用いる用語「アルコキシル」または「アルコキシ」は、上記に定義したように、酸素基がこれに結合したアルキル基を意味する。代表的なアルコキシル基には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、tert-ブトキシなどが含まれる。「エーテル」は、酸素により共有結合した2個の炭化水素である。従って、当該アルキルをエーテルにするアルキルの置換基は、アルコキシルであるか、またはこれに類似しており、例えば、- O - アルキル、- O - アルケニル、- O - アルキニル、- O - (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> - R<sub>8</sub> の 1 つにより表すことができ、ここで m および R<sub>8</sub> は、上記に記載されている。

30

【0107】

用語「スルホネート」は、業界において認識されており、一般式：

【化52】



40

式中、R<sub>41</sub> は、電子対、水素、アルキル、シクロアルキルまたはアリールである、により表すことができる部分を含む。

【0108】

トリフリル、トシル、メシルおよびノナフリルの用語は、業界において認識されており、それぞれトリフルオロメタンスルホニル、p-トルエンシルホニル、メタンスルホニルおよびノナフルオロブタンスルホニル基を意味する。トリフレート、トシレート、メシレ

50



ートおよびノナフレート用語は、業界において認識されており、それぞれトリフルオロメタンスルホン酸エステル、p-トルエンスルホン酸エステル、メタンスルホン酸エステルおよびノナフルオロブタンスルホン酸エステル官能基並びに前述の基を含む分子を意味する。

【0109】

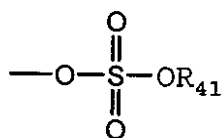
Me、Et、Ph、Tf、Nf、Ts、Msの略語は、それぞれメチル、エチル、フェニル、トリフルオロメタンスルホニル、ノナフルオロブタンスルホニル、p-トルエンスルホニルおよびメタンスルホニルを表す。業界における通常の技術を有する有機化学者により用いられる略語の一層包括的なリストは、Journal of Organic Chemistryの各々の巻の第1版中に見出され；このリストは、典型的には、題名Standard List of Abbreviationsの表中に示されている。前述のリスト中に含まれている略語および、業界における通常の技術を有する有機化学者により用いられるすべての略語を、参照により本明細書中に組み込む。

10

【0110】

用語「サルフェート」は、業界において認識されており、一般式：

【化53】



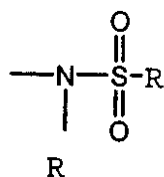
20

式中、R<sub>41</sub>は、上記で定義した通りである、により表すことができる部分を含む。

【0111】

用語「スルホニルアミノ」は、業界において認識されており、一般式：

【化54】



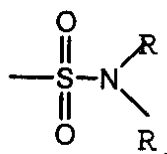
30

により表すことができる部分を含む。

【0112】

用語「スルファモイル」は、業界において認識されており、一般式：

【化55】



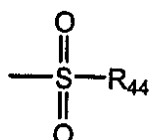
40

により表すことができる部分を含む。

【0113】

本明細書中で用いる用語「スルホニル」は、一般式：

【化56】



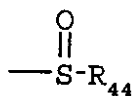
50

式中、 $R_{44}$  は、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヘテロシクリル、アリアルまたはヘテロアリアルからなる群から選択されている、  
により表すことができる部分を表す。

【0114】

本明細書中で用いる用語「スルホキシド」は、一般式：

【化57】



10

式中、 $R_{44}$  は、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヘテロシクリル、アラルキルまたはアリアルからなる群から選択されている、  
により表すことができる部分を意味する。

【0115】

「セレンアルキル」は、置換されたセレン基が結合したアルキル基を意味する。アルキル上で置換されていることができる、例示的な「セレンエーテル」は、 $\text{—Se—}$ アルキル、 $\text{—Se—}$ アルケニル、 $\text{—Se—}$ アルキニルおよび  $\text{—Se—(CH}_2\text{)}_m\text{—R}_7$  の1つから選択されており、 $m$  および  $R_7$  は、上記で定義されている。

【0116】

同様の置換を、アルケニルおよびアルキニル基に対して行って、例えばアミノアルケニル、アミノアルキニル、アミドアルケニル、アミドアルキニル、イミノアルケニル、イミノアルキニル、チオアルケニル、チオアルキニル、カルボニル置換アルケニルまたはアルキニルを得ることができる。

20

【0117】

本明細書中で用いる、各々の表現、例えばアルキル、 $m$ 、 $n$  などの定義は、これが、すべての構造において1回よりも多く存在する際には、同一の構造における他の箇所のこの定義とは独立であることを意図する。

【0118】

「置換」または「で置換されている」は、このような置換が、置換された原子および置換基の許可された原子価に従い、置換の結果、例えば転位、環化、除去などにより自発的に変換を受けない安定な化合物が得られるという、間接的な条件を含むことが理解されるべきである。

30

【0119】

本明細書中で用いる用語「置換された」は、有機化合物のすべての許容される置換基を含むことを意図する。広い観点において、許容される置換基には、有機化合物の非環式および環式、分枝状および非分枝状、炭素環式および複素環式、芳香族および非芳香族置換基が含まれる。例示的な置換基には、例えば、本明細書中に上記で記載したものが含まれる。許容される置換基は、適切な有機化合物について1つまたは2つ以上、および同一であるかまたは異なることができる。本発明の目的のために、窒素などのヘテロ原子は、水素置換基および/または、ヘテロ原子の原子価を満たす、本明細書中に記載した有機化合物のすべての許容される置換基を有することができる。本発明は、有機化合物の許容される置換基により、いかなる方法によっても限定されることを意図しない。

40

【0120】

本明細書中で用いる表現「保護基」は、潜在的に反応性の官能基を、不所望な化学的変換から保護する、一時的な置換基を意味する。このような保護基の例には、カルボン酸のエステル、アルコールのシリルエーテル、並びにそれぞれアルデヒドおよびケトンのアセタールおよびケタールが含まれる。保護基化学の分野は、論評された (Greene, T.W.; Wuts, P.G.M. *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2<sup>nd</sup> ed.; Wiley: New York, 1991)。

【0121】

50

本発明の数種の化合物は、特に、幾何学的または立体異性体形態で存在することができる。本発明は、シスおよびトランス異性体、RおよびS鏡像体、ジアステレオマー、(D)-異性体、(L)-異性体、これらのラセミ混合物および本発明の範囲内にあるこれらの他の混合物を含む、すべてのこのような化合物を意図する。追加の不斉炭素原子は、アルキル基などの置換基中に存在することができる。すべてのこのような異性体、およびこれらの混合物を、本発明中に包含させることを意図する。

#### 【0122】

例えば、本発明の化合物の特定の鏡像体が望ましい場合には、これを、不斉合成により、またはキラル補助での誘導により製造することができ、ここで得られたジアステレオマー混合物を分離し、補助基を切断して、純粋な所望の鏡像体を得る。あるいはまた、分子が、塩基性官能基、例えばアミノまたは酸性官能基、例えばカルボキシルを含む場合には、ジアステレオマー塩が、適切な光学的に活性な酸または塩基と共に生成し、続いて、このようにして生成したジアステレオマーを、分別結晶または業界において十分知られているクロマトグラフィー手段により分割し、その後純粋な鏡像体を回収する。さらに、ラセミ体混合物の鏡像体を、キラルクロマトグラフィー、例えばキラルHPLCを用いて分離することができる。

#### 【0123】

上記の化合物の意図された等価物には、他の方法でこれに相当し、この同一の一般的な特性を有する化合物（例えば鎮痛剤として機能する）が含まれ、ここで、シグマレセプターに結合するにあたり化合物の効能に悪影響を与えない置換基の1種または2種以上の単純な変化を、行う。一般的に、本発明の化合物を、例えば以下に記載する一般的な反応スキーム中に例示する方法により、またはこれらの変法により、容易に入手可能な出発物質、試薬および慣用の合成手順を用いて、製造することができる。これらの反応において、これら自体知られているが、本明細書中では述べない変法を用いることも可能である。

#### 【0124】

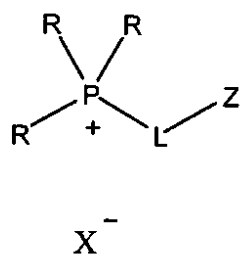
本発明の目的のために、化学的元素を、元素の周期表、CASバージョン、Handbook of Chemistry and Physics, 67th Ed., 1986-87, 内表紙に従って識別する。

#### 【0125】

#### 本発明の化合物

ある態様において、本発明は、1：

#### 【化58】



式中、

Rは、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは $-(CH_2)_n-R_8$ を表し；

R'は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは $-(CH_2)_n-R_8$ を表し；

R''は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは $-(CH_2)_n-R_8$ を表し；

R<sup>3</sup>は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

【 0 1 2 6 】

【 化 5 9 】

L は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_n J(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_n Ar(C(R^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-SO_3H$ ,  $-CO_2H$ ,  $-CO_2R$ ,  $-C(O)N(R'')_2$ ,  $-C(O)N(R'')N(R'')_2$ ,  $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ ,  $-S(O)R''$ ,  $-S(O)_2R''$ ,  $-CN$ ,  $-N(R'')P(O)(R)_2$ ,  $-C(OR')(R'')_2$ , アルケニルまたはアルキニルを表し；

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

10

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

R<sub>8</sub> は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

20

m は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、により表される塩に関する。

【 0 1 2 7 】

ある態様において、本発明は、R が、各々の存在について独立してアリールを表す、1および付随する定義により表される塩に関する。

ある態様において、本発明は、Z が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表す、1および付随する定義により表される塩に関する。

ある態様において、本発明は、L が、 $(C(R^3)_2)_n$  を表す、1および付随する定義により表される塩に関する。

30

【 0 1 2 8 】

ある態様において、本発明は、X<sup>-</sup> が、四フッ化ホウ素、六フッ化リン、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、p-トルエンスルホネート、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス(p-トルエンスルホニル)アミドを表す、1および付随する定義により表される塩に関する。

【 0 1 2 9 】

ある態様において、本発明は、X<sup>-</sup> が、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、p-トルエンスルホネート、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス(p-トルエンスルホニル)アミドを表す、1および付随する定義により表される塩に関する。

40

【 0 1 3 0 】

ある態様において、本発明は、X<sup>-</sup> が、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス(p-トルエンスルホニル)アミドを表す、1および付随する定義により表される塩に関する。

ある態様において、本発明は、X<sup>-</sup> が、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドまたは(トリフルオロメタンスルホニル)(トリフルオロアセチル)アミドを表す、1お

50

よび付随する定義により表される塩に関する。

【 0 1 3 1 】

ある態様において、本発明は、R が、各々の存在について独立してアリールを表し；Z が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表す、1 および付随する定義により表される塩に関する。

ある態様において、本発明は、R が、各々の存在について独立してアリールを表し；Z が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表し；L が、 $(C(R^3)_2)_n$  を表す、1 および付随する定義により表される塩に関する。

【 0 1 3 2 】

ある態様において、本発明は、R が、各々の存在について独立してアリールを表し；Z が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表し；L が、 $(C(R^3)_2)_n$  を表し；X<sup>-</sup> が、四フッ化ホウ素、六フッ化リン、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、p - トルエンスルホネート、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス(p - トルエンスルホニル)アミドを表す、1 および付随する定義により表される塩に関する。

【 0 1 3 3 】

ある態様において、本発明は、R が、各々の存在について独立してアリールを表し；Z が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表し；L が、 $(C(R^3)_2)_n$  を表し；X<sup>-</sup> が、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、p - トルエンスルホネート、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス(p - トルエンスルホニル)アミドを表す、1 および付随する定義により表される塩に関する。

【 0 1 3 4 】

ある態様において、本発明は、R が、各々の存在について独立してアリールを表し；Z が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表し；L が、 $(C(R^3)_2)_n$  を表し；X<sup>-</sup> が、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス(p - トルエンスルホニル)アミドを表す、1 および付随する定義により表される塩に関する。

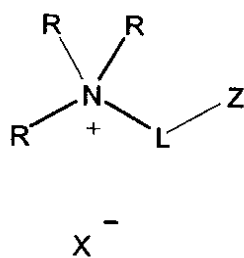
【 0 1 3 5 】

ある態様において、本発明は、R が、各々の存在について独立してアリールを表し；Z が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表し；L が、 $(C(R^3)_2)_n$  を表し；X<sup>-</sup> が、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドまたは(トリフルオロメタンスルホニル)(トリフルオロアセチル)アミドを表す、1 および付随する定義により表される塩に関する。

【 0 1 3 6 】

ある態様において、本発明は、2：

【 化 6 0 】



式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルもしくは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；または<sup>+</sup>N R<sub>3</sub> は、一緒に、ピリジニウム、イミダゾリウム、ベンズイミダゾリ

ウム、ピラゾリウム、ベンズピラゾリウム、インダゾリウム、チアゾリウム、ベンズチアゾリウム、オキサゾリウム、ベンゾオキサゾリウム、イソオキサゾリウム、イソチアゾリウム、イミダゾリジニウム、グアニジニウム、キヌクリジニウム、トリアゾリウム、テトラゾリウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ペリリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピリダジニウム、ピラジニウム、ピペラジニウム、トリアジニウム、アゼピニウムもしくはジアゼピニウムを表し；

$R'$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R''$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

【0137】

【化61】

$L$  は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_n J (C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_n Ar (C(R^3)_2)_m$  を表し；

$Z$  は、 $-SO_3H$ ,  $-CO_2H$ ,  $-CO_2R$ ,  $-C(O)N(R'')_2$ ,  $-C(O)N(R'')N(R'')_2$ ,  $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ ,  $-S(O)R''$ ,  $-S(O)_2R''$ ,  $-CN$ ,  $-N(R'')P(O)(R)_2$ ,  $-C(OR')(R'')_2$ , アルケニルまたはアルキニルを表し；

$Ar$  は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$J$  は、各々の存在について独立して、O、S、 $NR'$ 、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

$X^-$  は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$m$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

$n$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、により表される塩に関する。

【0138】

ある態様において、本発明は、 $R$  が、各々の存在について独立してアルキルまたはアリールを表す、2および付随する定義により表される塩に関する。

ある態様において、本発明は、 $Z$  が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表す、2および付随する定義により表される塩に関する。

ある態様において、本発明は、 $L$  が、 $(C(R^3)_2)_n$  を表す、2および付随する定義により表される塩に関する。

【0139】

ある態様において、本発明は、 $X^-$  が、四フッ化ホウ素、六フッ化リン、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、 $p$ -トルエンスルホネート、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス( $p$ -トルエンスルホニル)アミドを表す、2および付随する定義により表される塩に関する。

## 【 0 1 4 0 】

ある態様において、本発明は、 $X^-$  が、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、 $p$ -トルエンスルホネート、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス( $p$ -トルエンスルホニル)アミドを表す、2 および付随する定義により表される塩に関する。

## 【 0 1 4 1 】

ある態様において、本発明は、 $X^-$  が、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス( $p$ -トルエンスルホニル)アミドを表す、2 および付随する定義により表される塩に関する。

10

ある態様において、本発明は、 $X^-$  が、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドまたは(トリフルオロメタンスルホニル)(トリフルオロアセチル)アミドを表す、2 および付随する定義により表される塩に関する。

## 【 0 1 4 2 】

ある態様において、本発明は、 $R$  が、各々の存在について独立してアルキルまたはアリールを表し； $Z$  が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表す、2 および付随する定義により表される塩に関する。

ある態様において、本発明は、 $R$  が、各々の存在について独立してアルキルまたはアリールを表し； $Z$  が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表し； $L$  が、 $(C(R^3)_2)_n$  を表す、2 および付随する定義により表される塩に関する。

20

## 【 0 1 4 3 】

ある態様において、本発明は、 $R$  が、各々の存在について独立してアルキルまたはアリールを表し； $Z$  が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表し； $L$  が、 $(C(R^3)_2)_n$  を表し； $X^-$  が、四フッ化ホウ素、六フッ化リン、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、 $p$ -トルエンスルホネート、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス( $p$ -トルエンスルホニル)アミドを表す、2 および付随する定義により表される塩に関する。

## 【 0 1 4 4 】

30

ある態様において、本発明は、 $R$  が、各々の存在について独立してアルキルまたはアリールを表し； $Z$  が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表し； $L$  が、 $(C(R^3)_2)_n$  を表し； $X^-$  が、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、 $p$ -トルエンスルホネート、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス( $p$ -トルエンスルホニル)アミドを表す、2 および付随する定義により表される塩に関する。

## 【 0 1 4 5 】

ある態様において、本発明は、 $R$  が、各々の存在について独立してアルキルまたはアリールを表し； $Z$  が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表し； $L$  が、 $(C(R^3)_2)_n$  を表し； $X^-$  が、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス( $p$ -トルエンスルホニル)アミドを表す、2 および付随する定義により表される塩に関する。

40

## 【 0 1 4 6 】

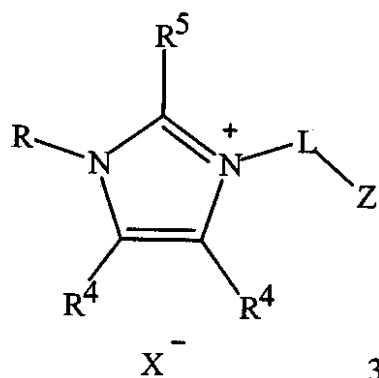
ある態様において、本発明は、 $R$  が、各々の存在について独立してアルキルまたはアリールを表し； $Z$  が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表し； $L$  が、 $(C(R^3)_2)_n$  を表し； $X^-$  が、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドまたは(トリフルオロメタンスルホニル)(トリフルオロアセチル)アミドを表す、2 および付随する定義により表される塩に関する。

## 【 0 1 4 7 】

ある態様において、本発明は、3：

50

## 【化 6 2】



10

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

20

R'' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

## 【0148】

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、F またはアルキルを表し；

R<sup>4</sup> は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R<sup>5</sup> は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

30

## 【化 6 3】

L は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-SO_3H$ ,  $-CO_2H$ ,  $-CO_2R$ ,  $-C(O)N(R'')_2$ ,  $-C(O)N(R'')N(R'')_2$ ,  $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ ,  $-S(O)R''$ ,  $-S(O)_2R''$ ,  $-CN$ ,  $-N(R'')P(O)(R)_2$ ,  $-C(OR')(R'')_2$ , アルケニルまたは アルキニルを表し；

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

40

## 【0149】

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または 1 つの陽イオン交換樹脂の 1 つの陰イオン性部位を表し；

R<sub>8</sub> は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリール

50



を表し；

mは、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

nは、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、  
により表される塩に関する。

【0150】

ある態様において、本発明は、Rが、各々の存在について独立してアルキルを表す、3  
および付随する定義により表される塩に関する。

ある態様において、本発明は、R<sup>4</sup>が、各々の存在について独立してHまたはアルキル  
を表す、3および付随する定義により表される塩に関する。

ある態様において、本発明は、R<sup>5</sup>が、各々の存在について独立してHまたはアルキル  
を表す、3および付随する定義により表される塩に関する。

10

【0151】

ある態様において、本発明は、R<sup>5</sup>が、各々の存在について独立してアルキルを表す、  
3および付随する定義により表される塩に関する。

ある態様において、本発明は、Zが、-SO<sub>3</sub>Hまたは-N(R')<sub>2</sub>を表す、3およ  
び付随する定義により表される塩に関する。

ある態様において、本発明は、Lが、(C(R<sup>3</sup>))<sub>2</sub>)<sub>n</sub>を表す、3および付随する定  
義により表される塩に関する。

【0152】

ある態様において、本発明は、X<sup>-</sup>が、四フッ化ホウ素、六フッ化リン、メタンスルホ  
ネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、p-トルエンスルホ  
ネート、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミ  
ド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス(p-トルエンスルホニル)アミドを  
表す、3および付随する定義により表される塩に関する。

20

【0153】

ある態様において、本発明は、X<sup>-</sup>が、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスル  
ホネート、ベンゼンスルホネート、p-トルエンスルホネート、ビス(メタンスルホニル  
)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)  
アミドまたはビス(p-トルエンスルホニル)アミドを表す、3および付随する定義によ  
り表される塩に関する。

30

【0154】

ある態様において、本発明は、X<sup>-</sup>が、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリ  
フルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス(p  
-トルエンスルホニル)アミドを表す、3および付随する定義により表される塩に関する  
。

ある態様において、本発明は、X<sup>-</sup>が、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド  
または(トリフルオロメタンスルホニル)(トリフルオロアセチル)アミドを表す、3お  
よび付随する定義により表される塩に関する。

【0155】

ある態様において、本発明は、Rが、各々の存在について独立してアルキルを表し；Z  
が、-SO<sub>3</sub>Hまたは-N(R')<sub>2</sub>を表す、3および付随する定義により表される塩に  
関する。

40

ある態様において、本発明は、Rが、各々の存在について独立してアルキルを表し；Z  
が、-SO<sub>3</sub>Hまたは-N(R')<sub>2</sub>を表し；Lが、(C(R<sup>3</sup>))<sub>2</sub>)<sub>n</sub>を表す、3およ  
び付随する定義により表される塩に関する。

【0156】

ある態様において、本発明は、Rが、各々の存在について独立してアルキルを表し；Z  
が、-SO<sub>3</sub>Hまたは-N(R')<sub>2</sub>を表し；Lが、(C(R<sup>3</sup>))<sub>2</sub>)<sub>n</sub>を表し；X<sup>-</sup>が  
、四フッ化ホウ素、六フッ化リン、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネ  
ート、ベンゼンスルホネート、p-トルエンスルホネート、ビス(メタンスルホニル)アミ  
ド

50

ド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス(p-トルエンスルホニル)アミドを表す、3および付随する定義により表される塩に関する。

【0157】

ある態様において、本発明は、Rが、各々の存在について独立してアルキルを表し；Zが、 $-SO_3H$ または $-N(R')_2$ を表し；Lが、 $(C(R^3)_2)_n$ を表し；X<sup>-</sup>が、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、p-トルエンスルホネート、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス(p-トルエンスルホニル)アミドを表す、3および付随する定義により表される塩に関する。

10

【0158】

ある態様において、本発明は、Rが、各々の存在について独立してアルキルを表し；Zが、 $-SO_3H$ または $-N(R')_2$ を表し；Lが、 $(C(R^3)_2)_n$ を表し；X<sup>-</sup>が、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス(p-トルエンスルホニル)アミドを表す、3および付随する定義により表される塩に関する。

【0159】

ある態様において、本発明は、Rが、各々の存在について独立してアルキルを表し；Zが、 $-SO_3H$ または $-N(R')_2$ を表し；Lが、 $(C(R^3)_2)_n$ を表し；X<sup>-</sup>が、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドまたは(トリフルオロメタンスルホニル)(トリフルオロアセチル)アミドを表す、3および付随する定義により表される塩に関する。

20

【0160】

ある態様において、本発明は、Rが、各々の存在について独立してアルキルを表し；Zが、 $-SO_3H$ または $-N(R')_2$ を表し；Lが、 $(C(R^3)_2)_n$ を表し；X<sup>-</sup>が、四フッ化ホウ素、六フッ化リン、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、p-トルエンスルホネート、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス(p-トルエンスルホニル)アミドを表し；R<sup>4</sup>が、各々の存在について独立してHまたはアルキルを表す、3および付随する定義により表される塩に関する。

30

【0161】

ある態様において、本発明は、Rが、各々の存在について独立してアルキルを表し；Zが、 $-SO_3H$ または $-N(R')_2$ を表し；Lが、 $(C(R^3)_2)_n$ を表し；X<sup>-</sup>が、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、p-トルエンスルホネート、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス(p-トルエンスルホニル)アミドを表し；R<sup>4</sup>が、各々の存在について独立してHまたはアルキルを表す、3および付随する定義により表される塩に関する。

【0162】

ある態様において、本発明は、Rが、各々の存在について独立してアルキルを表し；Zが、 $-SO_3H$ または $-N(R')_2$ を表し；Lが、 $(C(R^3)_2)_n$ を表し；X<sup>-</sup>が、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス(p-トルエンスルホニル)アミドを表し；R<sup>4</sup>が、各々の存在について独立してHまたはアルキルを表す、3および付随する定義により表される塩に関する。

40

【0163】

ある態様において、本発明は、Rが、各々の存在について独立してアルキルを表し；Zが、 $-SO_3H$ または $-N(R')_2$ を表し；Lが、 $(C(R^3)_2)_n$ を表し；X<sup>-</sup>が、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドを表し；R<sup>4</sup>が、各々の存在について独立してHまたはアルキルを表す、3および付随する定義により表される塩に関する。

50

## 【 0 1 6 4 】

ある態様において、本発明は、R が、各々の存在について独立してアルキルを表し；Z が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表し；L が、 $(C(R^3)_2)_n$  を表し；X<sup>-</sup> が、四フッ化ホウ素、六フッ化リン、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、p - トルエンスルホネート、ビス（メタンスルホニル）アミド、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド、ビス（ベンゼンスルホニル）アミドまたはビス（p - トルエンスルホニル）アミドを表し；R<sup>4</sup> が、各々の存在について独立してHまたはアルキルを表し；R<sup>5</sup> が、各々の存在について独立してHまたはアルキルを表す、3 および付随する定義により表される塩に関する。

## 【 0 1 6 5 】

10

ある態様において、本発明は、R が、各々の存在について独立してアルキルを表し；Z が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表し；L が、 $(C(R^3)_2)_n$  を表し；X<sup>-</sup> が、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、p - トルエンスルホネート、ビス（メタンスルホニル）アミド、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド、ビス（ベンゼンスルホニル）アミドまたはビス（p - トルエンスルホニル）アミドを表し；R<sup>4</sup> が、各々の存在について独立してHまたはアルキルを表し；R<sup>5</sup> が、各々の存在について独立してHまたはアルキルを表す、3 および付随する定義により表される塩に関する。

## 【 0 1 6 6 】

20

ある態様において、本発明は、R が、各々の存在について独立してアルキルを表し；Z が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表し；L が、 $(C(R^3)_2)_n$  を表し；X<sup>-</sup> が、ビス（メタンスルホニル）アミド、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド、ビス（ベンゼンスルホニル）アミドまたはビス（p - トルエンスルホニル）アミドを表し；R<sup>4</sup> が、各々の存在について独立してHまたはアルキルを表し；R<sup>5</sup> が、各々の存在について独立してHまたはアルキルを表す、3 および付随する定義により表される塩に関する。

## 【 0 1 6 7 】

30

ある態様において、本発明は、R が、各々の存在について独立してアルキルを表し；Z が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表し；L が、 $(C(R^3)_2)_n$  を表し；X<sup>-</sup> が、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミドを表し；R<sup>4</sup> が、各々の存在について独立してHまたはアルキルを表し；R<sup>5</sup> が、各々の存在について独立してHまたはアルキルを表す、3 および付随する定義により表される塩に関する。

## 【 0 1 6 8 】

40

ある態様において、本発明は、R が、各々の存在について独立してアルキルを表し；Z が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表し；L が、 $(C(R^3)_2)_n$  を表し；X<sup>-</sup> が、四フッ化ホウ素、六フッ化リン、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、p - トルエンスルホネート、ビス（メタンスルホニル）アミド、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド、ビス（ベンゼンスルホニル）アミドまたはビス（p - トルエンスルホニル）アミドを表し；R<sup>4</sup> が、各々の存在について独立してHまたはアルキルを表し；R<sup>5</sup> が、各々の存在について独立してアルキルを表す、3 および付随する定義により表される塩に関する。

## 【 0 1 6 9 】

ある態様において、本発明は、R が、各々の存在について独立してアルキルを表し；Z が、 $-SO_3H$  または  $-N(R')_2$  を表し；L が、 $(C(R^3)_2)_n$  を表し；X<sup>-</sup> が、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、p - トルエンスルホネート、ビス（メタンスルホニル）アミド、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド、ビス（ベンゼンスルホニル）アミドまたはビス（p - トルエンスルホニル）アミドを表し；R<sup>4</sup> が、各々の存在について独立してHまたはアルキルを表し；R<sup>5</sup> が、各々の存在について独立してアルキルを表す、3 および付随する定義により表される塩に関する。

50

## 【 0 1 7 0 】

ある態様において、本発明は、Rが、各々の存在について独立してアルキルを表し；Zが、 $-SO_3H$ または $-N(R')_2$ を表し；Lが、 $(C(R^3)_2)_n$ を表し； $X^-$ が、ビス(メタンスルホニル)アミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、ビス(ベンゼンスルホニル)アミドまたはビス(p-トルエンスルホニル)アミドを表し； $R^4$ が、各々の存在について独立してHまたはアルキルを表し； $R^5$ が、各々の存在について独立してアルキルを表す、3および付随する定義により表される塩に関する。

## 【 0 1 7 1 】

ある態様において、本発明は、Rが、各々の存在について独立してアルキルを表し；Zが、 $-SO_3H$ または $-N(R')_2$ を表し；Lが、 $(C(R^3)_2)_n$ を表し； $X^-$ が、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドを表し； $R^4$ が、各々の存在について独立してHまたはアルキルを表し； $R^5$ が、各々の存在について独立してアルキルを表す、3および付随する定義により表される塩に関する。

10

## 【 0 1 7 2 】

## 本発明の方法

ある態様において、本発明は、付加されたアミン(例えば第一、第二、第三または複素環式)を有するILの、 $H_2S$ 、 $CO_2$ 、 $COS$ 、 $SO_2$ および $SO_3$ を含むがこれらには限定されない酸性ガスのガス相からの捕集のための使用に関する。

ある態様において、本発明は、付加されたアミン(例えば第一、第二、第三または複素環式)を有するILの、水と併せての、酸性ガスのガス相からの捕集のための使用に関する。

20

ある態様において、本発明は、分子状溶媒または他のイオン性液体に溶解した、付加されたアミン(例えば第一、第二、第三または複素環式)を有するILの、酸性ガスのガス相からの捕集のための使用に関する。

## 【 0 1 7 3 】

ある態様において、本発明は、水または他の溶媒に溶解した、付加されたアミンを有するILの、一般的な塩基で触媒された反応のための、無臭の、不揮発性の塩基としての使用に関する。

ある態様において、本発明は、付加されたアミンを有するILの、溶液相におけるアミン反応性物質のための掃去剤としての使用に関する。

30

ある態様において、本発明は、付加されたアミンを有するILの、溶媒としての使用に関する。

## 【 0 1 7 4 】

ある態様において、本発明は、付加されたアミン(例えば第一、第二、第三または複素環式)を有するILの、単独での、または有機分子、例えばサリチルアルデヒドと併せての、金属イオンの水溶液からの抽出のための使用に関する。

ある態様において、本発明は、付加されたアミンを有するILの、イオン交換樹脂、粘土またはゼオライトと併せての、前述の用途のすべてのための使用に関する。

## 【 0 1 7 5 】

ある態様において、本発明は、付加された酸性基を有するILの、純粋な物質としての、または他のイオン性液体もしくは分子溶媒に溶解した溶液としての、一般的な、または特別の酸触媒のための使用に関する。このような反応には、フィッシャーエステル化、ピナコール転位、アルコール脱水、転位、異性体化、フリーデル-クラフツアルキル化およびアシル化、または芳香族ニトロ化が含まれるが、これらには限定されない。

40

## 【 0 1 7 6 】

ある態様において、本発明は、付加された酸性基を有するILの、ガス相または溶液相における酸反応性物質のための掃去剤としての使用に関する。

ある態様において、本発明は、付加された酸性基を有するILの、脱水剤または乾燥剤としての使用に関する。

ある態様において、本発明は、付加された酸を有するILの、イオン交換樹脂、粘土ま

50

たはゼオライトと併せての、前述の用途のすべてのための使用に関する。

ある態様において、本発明は、付加された酸性基を有する I L の、溶媒としての使用に関する。

【 0 1 7 7 】

ある態様において、本発明は、付加されたフルオロケトンまたはフルオロアルコール基を有する I L の、溶媒として；酸として；または酸化反応において用いるための過酸化物の活性剤としての使用に関する。

ある態様において、本発明は、付加されたスルホン、スルホキシドまたはスルホンアミド基を有する I L の、石油または石油化学製品の精製における分離を含む液体 - 液体または液体 - 気体分離における使用に関する。

10

ある態様において、本発明は、付加されたスルホン、スルホキシドまたはスルホンアミド基を有する I L の、生体分子、例えば糖類、アミノ酸、核酸、タンパク質、酵素、DNA および RNA を含むがこれらには限定されない極性分子のための溶媒としての使用に関する。

【 0 1 7 8 】

ある態様において、本発明は、付加されたスルホン、スルホキシドまたはスルホンアミド基を有する I L の、溶媒としての使用に関する。

ある態様において、本発明は、付加されたスルホン、スルホキシドまたはスルホンアミド基を有する I L の、過臨界溶媒、例えば過臨界 CO<sub>2</sub> と併せて用いるための相転移補助剤としての使用に関する。

20

ある態様において、本発明は、付加されたハロゲン化スルホニル基を有する I L の、反応性種と併せて用いるための掃去剤としての使用に関する。

【 0 1 7 9 】

ある態様において、本発明は、付加されたスルホンまたはスルホキシド基を有する I L の、イオン交換可能な材料、例えばイオン交換樹脂、粘土およびゼオライトと併せての、前述の用途のすべてのための使用に関する。

ある態様において、本発明は、付加されたアミド、尿素またはチオ尿素基を有する I L の、石油または石油化学製品の精製における分離を含む液体 - 液体または液体 - 気体分離における使用に関する。

ある態様において、本発明は、付加されたアミド、尿素またはチオ尿素基を有する I L の、生体分子、例えば糖類、アミノ酸、核酸、タンパク質、酵素、DNA および RNA を含むがこれらには限定されない極性分子のための溶媒としての使用に関する。

30

【 0 1 8 0 】

ある態様において、本発明は、付加されたアミド、尿素またはチオ尿素基を有する I L の、溶媒としての使用に関する。

ある態様において、本発明は、付加されたアミド、尿素またはチオ尿素基を有する I L の、イオン交換可能な材料、例えばイオン交換樹脂、粘土およびゼオライトと併せての、前述の用途のすべてのための使用に関する。

ある態様において、本発明は、付加されたアミド、尿素またはチオ尿素基を有する I L の、過臨界溶媒、例えば過臨界 CO<sub>2</sub> と併せて用いるための相転移補助剤としての使用に関する。

40

【 0 1 8 1 】

ある態様において、本発明は、ホスホラミド(phosphoramidate)が付加された I L の、単独での、または他のイオン性液体もしくは分子状溶媒と併せての、溶媒としての、または鉱石もしくは不混和性溶液相からの金属の抽出のための使用に関する。

ある態様において、本発明は、官能化された I L の、溶媒、試薬 - 溶媒または触媒 - 溶媒としての、重合またはポリマー加工操作のための使用に関する。

ある態様において、本発明は、官能化された I L の、例えば溶液、石油または石油化学製品における帯電防止剤としての使用に関する。

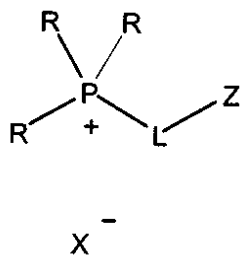
【 0 1 8 2 】

50

ある態様において、本発明は、二酸化炭素、硫化カルボニル、二酸化硫黄、三酸化硫黄、硫化水素または１つのカルボニル含有化合物を、１つの気体状または液体状混合物から除去する方法であって、１つの気体状または液体状混合物を、

１：

【化６４】



10

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；

R' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；

20

R'' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

【０１８３】

【化６５】

L は、 $(\text{C}(\text{R}^3)_2)_n$ ,  $(\text{C}(\text{R}^3)_2)_n\text{J}(\text{C}(\text{R}^3)_2)_m$ , または  $(\text{C}(\text{R}^3)_2)_n\text{Ar}(\text{C}(\text{R}^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-\text{N}(\text{R}')_2$ ,  $-\text{OR}'$ ,  $-\text{SR}'$ , または  $-\text{C}(\text{OR}')(\text{R}'')_2$  を表し；

30

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または１つの陽イオン交換樹脂の１つの陰イオン性部位を表し；

40

R<sub>8</sub> は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

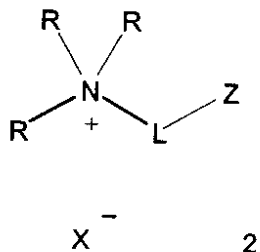
m は、各々の存在について独立して、両端を含む１～１０の範囲内の整数を表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む１～１０の範囲内の整数を表す、により表される塩；

【０１８４】

２：

## 【化 6 6】



式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルもしくは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；または  $^+\text{NR}_3$  は、一緒に、ピリジニウム、イミダゾリウム、ベンズイミダゾリウム、ピラゾリウム、ベンズピラゾリウム、インダゾリウム、チアゾリウム、ベンズチアゾリウム、オキサゾリウム、ベンゾオキサゾリウム、イソオキサゾリウム、イソチアゾリウム、イミダゾリジニウム、グアニジニウム、キヌクリジニウム、トリアゾリウム、テトラゾリウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ピペリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピリダジニウム、ピラジニウム、ピペラジニウム、トリアジニウム、アゼピニウムもしくはジアゼピニウムを表し；

R' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；

R'' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、F またはアルキルを表し；

## 【0185】

## 【化 6 7】

L は、 $(\text{C}(\text{R}^3)_2)_n$ ,  $(\text{C}(\text{R}^3)_2)_n\text{J}(\text{C}(\text{R}^3)_2)_m$ , または  $(\text{C}(\text{R}^3)_2)_n\text{Ar}(\text{C}(\text{R}^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-\text{N}(\text{R}')_2$ ,  $-\text{OR}'$ ,  $-\text{SR}'$ , または  $-\text{C}(\text{OR}')(\text{R}'')_2$  を表し；

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

R<sub>8</sub> は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

m は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、

により表される塩；および

## 【0186】

3：

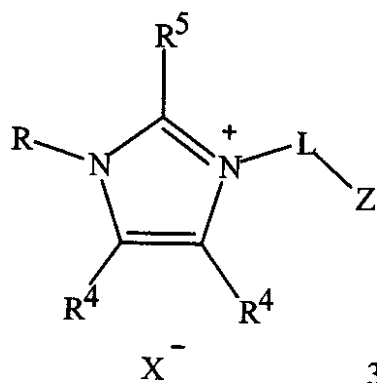
10

20

30

40

## 【化 6 8】



10

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

20

R'' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

## 【0187】

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、F またはアルキルを表し；

R<sup>4</sup> は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R<sup>5</sup> は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

30

## 【化 6 9】

L は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ , または  $-C(OR')(R'')_2$  を表し；

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

## 【0188】

40

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または 1 つの陽イオン交換樹脂の 1 つの陰イオン性部位を表し；

R<sub>8</sub> は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

m は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表し；

50



$n$  は、各々の存在について独立して、両端を含む  $1 \sim 10$  の範囲内の整数を表す、  
により表される塩

からなる群から選択された 1 つの塩に暴露する段階を含む、前記方法に関する。

【0189】

ある態様において、本発明は、 $Z$  が、各々の存在について独立して  $-N(R')_2$  を表す、前述の方法および付随する定義に関する。

ある態様において、本発明は、前記気体状または液体状混合物が、天然ガスである、前述の方法および付随する定義に関する。

【0190】

ある態様において、本発明は、二酸化炭素を除去する、前述の方法および付随する定義に関する。

10

ある態様において、本発明は、塩を水に溶解する、前述の方法および付随する定義に関する。

ある態様において、本発明は、 $Z$  が、各々の存在について独立して  $-N(R')_2$  を表し；前記気体状または液体状混合物が、天然ガスである、前述の方法および付随する定義に関する。

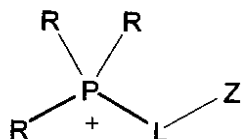
【0191】

ある態様において、本発明は、二酸化炭素、硫化カルボニル、二酸化硫黄、三酸化硫黄、硫化水素または 1 つのカルボニル含有化合物を、1 つの第 1 の気体状または液体状混合物から 1 つの第 2 の気体状または液体状混合物に輸送する方法であって、1 つの第 1 の気体状または液体状混合物を、

20

1 :

【化 70】



30

式中、

$R$  は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R'$  は、各々の存在について独立して、 $H$ 、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R''$  は、各々の存在について独立して、 $H$ 、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

40

$R^3$  は、各々の存在について独立して、 $H$ 、 $F$  またはアルキルを表し；

【0192】

【化 71】

$L$  は、 $(C(R^3)_2)_n$ 、 $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$ 、または  $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$  を表し；

$Z$  は、 $-N(R')_2$ 、 $-OR'$ 、 $-SR'$ 、または  $-C(OR')(R'')_2$  を表し；

$Ar$  は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$J$  は、各々の存在について独立して、 $O$ 、 $S$ 、 $NR'$ 、シクロアルキルまたはヘテロシク

50

リルを表し；

$X^-$  は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス（アルキルスルホニル）アミド、ビス（フルオロアルキルスルホニル）アミド、ビス（アリールスルホニル）アミド、（フルオロアルキルスルホニル）（フルオロアルキルカルボニル）アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

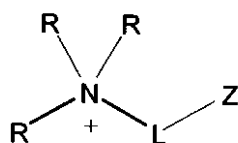
$m$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

$n$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、により表される塩；

【0193】

2：

【化72】



式中、

$R$  は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルもしくは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；または  $^+NR_3$  は、一緒に、ピリジニウム、イミダゾリウム、ベンズイミダゾリウム、ピラゾリウム、ベンズピラゾリウム、インダゾリウム、チアゾリウム、ベンズチアゾリウム、オキサゾリウム、ベンゾオキサゾリウム、イソオキサゾリウム、イソチアゾリウム、イミダゾリジニウム、グアニジニウム、キヌクリジニウム、トリアゾリウム、テトラゾリウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ピペリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピリダジニウム、ピラジニウム、ピペラジニウム、トリアジニウム、アゼピニウムもしくはジアゼピニウムを表し；

$R'$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R''$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

【0194】

【化73】

$L$  は、 $(C(R^3)_2)_m$ ,  $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$  を表し；

$Z$  は、 $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ , または  $-C(OR')(R'')_2$  を表し；

$Ar$  は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$J$  は、各々の存在について独立して、O、S、 $NR'$ 、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

10

20

30

40

50

$X^-$  は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

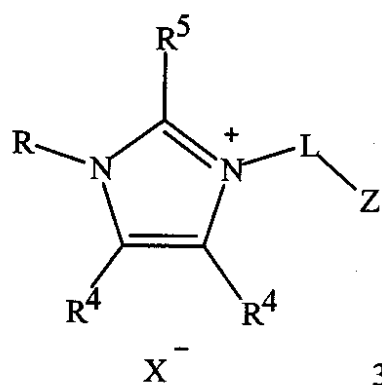
$m$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

$n$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、により表される塩；および

【0195】

3：

【化74】



式中、

$R$  は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R'$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R''$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【0196】

$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

$R^4$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R^5$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【化75】

$L$  は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$  を表し；

$Z$  は、 $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ , または  $-C(OR')(R'')_2$  を表し；

$Ar$  は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

Jは、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

【0197】

X<sup>-</sup>は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

R<sub>8</sub>は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

mは、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

nは、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、により表される塩

からなる群から選択された1つの塩に暴露し、

その後前記塩を、1つの第2の気体状または液体状混合物に暴露し、これにより、二酸化炭素、硫化カルボニル、二酸化硫黄、三酸化硫黄、硫化水素または1つのカルボニル含有化合物を、前記第2の気体状または液体状混合物に輸送する段階を含む、前記方法に関する。

【0198】

ある態様において、本発明は、Zが、各々の存在について独立して-N(R')<sub>2</sub>を表す、前述の方法および付随する定義に関する。

ある態様において、本発明は、前記塩が、1つの半透膜内に含まれる、前述の方法および付随する定義に関する。

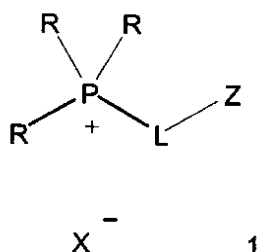
ある態様において、本発明は、Zが、各々の存在について独立して-N(R')<sub>2</sub>を表し；前記塩が、1つの半透膜内に含まれる、前述の方法および付随する定義に関する。

【0199】

ある態様において、本発明は、1つのアルケン、アルキンまたは一酸化炭素を1つの混合物から除去する方法であって、1つの混合物を、1つの遷移金属と；

1：

【化76】



式中、

Rは、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-R<sub>8</sub>を表し；

R'は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-R<sub>8</sub>を表し；

R''は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-R<sub>8</sub>を表し；

$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

【0200】

【化77】

L は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_n J (C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_n Ar (C(R^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-SO_3H$ ,  $-CO_2H$ ,  $-CO_2R$ ,  $-C(O)N(R'')_2$ ,  $-C(O)N(R'')N(R'')_2$ ,  $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ ,  $-S(O)R''$ ,  $-S(O)_2R''$ ,  $-CN$ ,  $-N(R'')P(O)(R)_2$ ,  $-C(OR')(R'')_2$ , アルケニルまたはアルキニルを表し；

10

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

$X^-$  は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

20

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

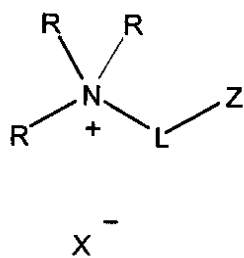
m は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、により表される塩；

【0201】

2：

【化78】



30

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルもしくは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；または  $^+NR_3$  は、一緒に、ピリジニウム、イミダゾリウム、ベンズイミダゾリウム、ピラゾリウム、ベンズピラゾリウム、インダゾリウム、チアゾリウム、ベンズチアゾリウム、オキサゾリウム、ベンゾオキサゾリウム、イソオキサゾリウム、イソチアゾリウム、イミダゾリジニウム、グアニジニウム、キヌクリジニウム、トリアゾリウム、テトラゾリウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ペリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピリダジニウム、ピラジニウム、ピペラジニウム、トリアジニウム、アゼピニウムもしくはジアゼピニウムを表し；

40

$R'$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

50

$R''$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

【0202】

【化79】

$L$  は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_n J(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_n Ar(C(R^3)_2)_m$  を表し；

$Z$  は、 $-SO_3H$ ,  $-CO_2H$ ,  $-CO_2R$ ,  $-C(O)N(R'')_2$ ,  $-C(O)N(R'')N(R'')_2$ ,  $-N(R')_2$ , -

$OR'$ ,  $-SR'$ ,  $-S(O)R''$ ,  $-S(O)_2R''$ ,  $-CN$ ,  $-N(R'')P(O)(R)_2$ ,  $-C(OR')(R'')_2$ ,

アルケニルまたはアルキニルを表し；

10

$Ar$  は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$J$  は、各々の存在について独立して、O、S、 $NR'$ 、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

$X^-$  は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

20

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

$m$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

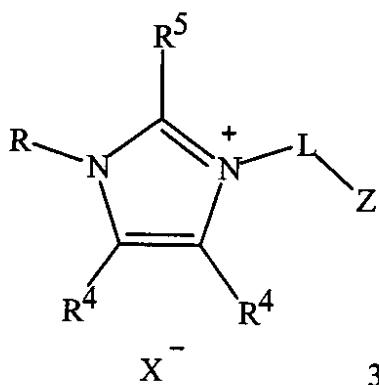
$n$  は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、により表される塩；および

【0203】

3：

【化80】

30



40

式中、

$R$  は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R'$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

50

R<sup>2</sup> は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【0204】

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

R<sup>4</sup> は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R<sup>5</sup> は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【化81】

L は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-SO_3H$ ,  $-CO_2H$ ,  $-CO_2R$ ,  $-C(O)N(R'')_2$ ,  $-C(O)N(R'')N(R'')_2$ ,  $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ ,  $-S(O)R''$ ,  $-S(O)_2R''$ ,  $-CN$ ,  $-N(R'')P(O)(R)_2$ ,  $-C(OR')(R'')_2$ , アルケニルまたはアルキニルを表し；

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

【0205】

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

R<sub>8</sub> は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

m は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、により表される塩

からなる群から選択された1つの塩とから形成された1つの錯体に暴露する段階を含む、前記方法に関する。

【0206】

ある態様において、本発明は、Zが、各々の存在について独立してアルケニルまたはアルキニルを表し；遷移金属が、周期表の8～11族から選択されている、前述の方法および付随する定義に関する。

ある態様において、本発明は、Zが、各々の存在について独立してアルケニルまたはアルキニルを表し；遷移金属が、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、イリジウムまたは白金である、前述の方法および付随する定義に関する。

ある態様において、本発明は、Zが、各々の存在について独立してアルケニルまたはアルキニルを表し；遷移金属が、銀である、前述の方法および付随する定義に関する。

【0207】

ある態様において、本発明は、1つの生成物を得るための1つの酸で触媒された化学反応を触媒する方法であって、1つの反応体混合物を；

1；

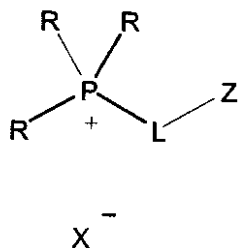
10

20

30

40

## 【化 8 2】



式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；

R' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリーールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリーールアミノカルボニルまたは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；

R'' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、F またはアルキルを表し；

## 【0 2 0 8】

## 【化 8 3】

L は、 $(\text{C}(\text{R}^3)_2)_n$ ,  $(\text{C}(\text{R}^3)_2)_n\text{J}(\text{C}(\text{R}^3)_2)_m$ , または  $(\text{C}(\text{R}^3)_2)_n\text{Ar}(\text{C}(\text{R}^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-\text{N}(\text{R}')_2$ ,  $-\text{OR}'$ ,  $-\text{SR}'$ , または  $-\text{C}(\text{OR}''')(\text{R}'')_2$  を表し；

Ar は、各々の存在について独立して、アリーールまたはヘテロアリーールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリーールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリーールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリーール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または 1 つの陽イオン交換樹脂の 1 つの陰イオン性部位を表し；

R<sub>8</sub> は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリーールまたはヘテロアリーールを表し；

m は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表す、

## 【0 2 0 9】

2：

10

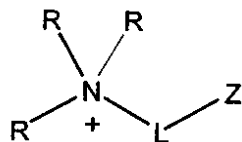
20

30

40



## 【化 8 4】



式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルもしくは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；または  $^+\text{NR}_3$  は、一緒に、ピリジニウム、イミダゾリウム、ベンズイミダゾリウム、ピラゾリウム、ベンズピラゾリウム、インダゾリウム、チアゾリウム、ベンズチアゾリウム、オキサゾリウム、ベンゾオキサゾリウム、イソオキサゾリウム、イソチアゾリウム、イミダゾリジニウム、グアニジニウム、キヌクリジニウム、トリアゾリウム、テトラゾリウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ペペリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピリダジニウム、ピラジニウム、ピペラジニウム、トリアジニウム、アゼピニウムもしくはジアゼピニウムを表し；

R' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；

R'' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}_8$  を表し；

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、F またはアルキルを表し；

## 【0 2 1 0】

## 【化 8 5】

L は、 $(\text{C}(\text{R}^3)_2)_n$ ,  $(\text{C}(\text{R}^3)_2)_n\text{J}(\text{C}(\text{R}^3)_2)_m$ , または  $(\text{C}(\text{R}^3)_2)_n\text{Ar}(\text{C}(\text{R}^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-\text{N}(\text{R}')_2$ ,  $-\text{OR}'$ ,  $-\text{SR}'$ , または  $-\text{C}(\text{OR}')(\text{R}'')_2$  を表し；

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

R<sub>8</sub> は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

m は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、

により表される塩；および

## 【0 2 1 1】

3：

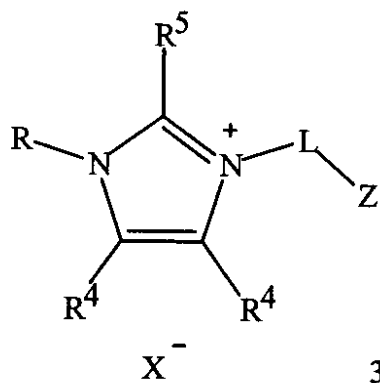
10

20

30

40

## 【化 8 6】



10

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリーールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリーールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

20

R'' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

## 【 0 2 1 2】

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、F またはアルキルを表し；

R<sup>4</sup> は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリーールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリーールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R<sup>5</sup> は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリーール、ヘテロアリーール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

30

## 【化 8 7】

L は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ , または  $-C(OR')(R'')_2$  を表し；

Ar は、各々の存在について独立して、アリーールまたはヘテロアリーールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

## 【 0 2 1 3】

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリーールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリーールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリーール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または 1 つの陽イオン交換樹脂の 1 つの陰イオン性部位を表し；

40

R<sub>8</sub> は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリーールまたはヘテロアリーールを表し；

m は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表す、

50

により表される塩

からなる群から選択された 1 つの塩に暴露する段階を含む、前記方法に関する。

【 0 2 1 4 】

ある態様において、本発明は、Z が、各々の存在について独立して - S O<sub>3</sub> H を表す、前述の方法および付随する定義に関する。

ある態様において、本発明は、前記反応体混合物が、1 つのアルコールを含み；前記生成物が、1 つのエーテルである、前述の方法および付随する定義に関する。

ある態様において、本発明は、前記反応体混合物が、1 つのアルコールおよび 1 つのカルボン酸を含み；前記生成物が、1 つのエステルである、前述の方法および付随する定義に関する。

10

【 0 2 1 5 】

ある態様において、本発明は、前記反応体混合物が、1 つのエステルおよび水を含み；前記生成物が、1 つのカルボン酸である、前述の方法および付随する定義に関する。

ある態様において、本発明は、前記反応体混合物が、1 つのアルコールおよび 1 つの第 1 のエステルを含み；前記生成物が、1 つの第 2 のエステルである、前述の方法および付随する定義に関する。

ある態様において、本発明は、前記反応体混合物が、1 つの 1, 2 - ジオールを含み；前記生成物が、1 つのケトンである、前述の方法および付随する定義に関する。

【 0 2 1 6 】

ある態様において、本発明は、前記反応体混合物が、1 つのアルコールを含み；前記生成物が、1 つのアルケンである、前述の方法および付随する定義に関する。

20

ある態様において、本発明は、前記反応体混合物が、1 つの第 1 のアルケンを含み；前記生成物が、1 つの第 2 のアルケンである、前述の方法および付随する定義に関する。

ある態様において、本発明は、前記反応混合物が、1 つの第 1 の芳香族化合物および 1 つのニトロ化剤を含み；前記生成物が、1 つのニトロ基を含む 1 つの第 2 の芳香族化合物である、前述の方法および付随する定義に関する。

【 0 2 1 7 】

ある態様において、本発明は、前記反応混合物が、1 つの第 1 の芳香族化合物および 1 つのアルコールを含み；前記生成物が、1 つのアルキル基を含む 1 つの第 2 の芳香族化合物である、前述の方法および付随する定義に関する。

30

ある態様において、本発明は、前記反応混合物が、1 つの第 1 の芳香族化合物および 1 つのカルボン酸を含み；前記生成物が、1 つのアシル基を含む 1 つの第 2 の芳香族化合物である、前述の方法および付随する定義に関する。

ある態様において、本発明は、Z が、各々の存在について独立して - S O<sub>3</sub> H を表し；前記反応体混合物が、1 つのアルコールを含み；前記生成物が、1 つのエーテルである、前述の方法および付随する定義に関する。

【 0 2 1 8 】

ある態様において、本発明は、Z が、各々の存在について独立して - S O<sub>3</sub> H を表し；前記反応体混合物が、1 つのアルコールおよび 1 つのカルボン酸を含み；前記生成物が、1 つのエステルである、前述の方法および付随する定義に関する。

40

ある態様において、本発明は、Z が、各々の存在について独立して - S O<sub>3</sub> H を表し；前記反応体混合物が、1 つのエステルおよび水を含み；前記生成物が、1 つのカルボン酸である、前述の方法および付随する定義に関する。

ある態様において、本発明は、Z が、各々の存在について独立して - S O<sub>3</sub> H を表し；前記反応体混合物が、1 つのアルコールおよび 1 つの第 1 のエステルを含み；前記生成物が、1 つの第 2 のエステルである、前述の方法および付随する定義に関する。

【 0 2 1 9 】

ある態様において、本発明は、Z が、各々の存在について独立して - S O<sub>3</sub> H を表し；前記反応体混合物が、1 つの 1, 2 - ジオールを含み；前記生成物が、1 つのケトンである、前述の方法および付随する定義に関する。

50

ある態様において、本発明は、Zが、各々の存在について独立して  $-SO_3H$  を表し；前記反応体混合物が、1つのアルコールを含み；前記生成物が、1つのアルケンである、前述の方法および付随する定義に関する。

ある態様において、本発明は、Zが、各々の存在について独立して  $-SO_3H$  を表し；前記反応体混合物が、1つの第1のアルケンを含み；前記生成物が、1つの第2のアルケンである、前述の方法および付随する定義に関する。

#### 【0220】

ある態様において、本発明は、Zが、各々の存在について独立して  $-SO_3H$  を表し；前記反応体混合物が、1つの第1の芳香族化合物および1つのニトロ化剤を含み；前記生成物が、1つのニトロ基を含む1つの第2の芳香族化合物である、前述の方法および付随する定義に関する。

10

ある態様において、本発明は、Zが、各々の存在について独立して  $-SO_3H$  を表し；前記反応体混合物が、1つの第1の芳香族化合物および1つのアルコールを含み；前記生成物が、1つのアルキル基を含む1つの第2の芳香族化合物である、前述の方法および付随する定義に関する。

ある態様において、本発明は、Zが、各々の存在について独立して  $-SO_3H$  を表し；前記反応体混合物が、1つの第1の芳香族化合物および1つのカルボン酸を含み；前記生成物が、1つのアシル基を含む1つの第2の芳香族化合物である、前述の方法および付随する定義に関する。

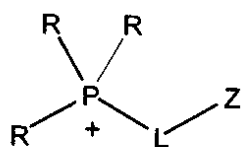
#### 【0221】

20

ある態様において、本発明は、1つの生成物を得るための1つの塩基で触媒された化学反応を触媒する方法であって、1つの反応体混合物を：

1：

#### 【化88】



30

式中、

Rは、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R'は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

40

R''は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R<sup>3</sup>は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

#### 【0222】

#### 【化89】

Lは、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$  を表し；

Zは、 $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ , または  $-C(OR')(R'')_2$  を表し；

Arは、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

50

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス（アルキルスルホニル）アミド、ビス（フルオロアルキルスルホニル）アミド、ビス（アリールスルホニル）アミド、（フルオロアルキルスルホニル）（フルオロアルキルカルボニル）アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または 1 つの陽イオン交換樹脂の 1 つの陰イオン性部位を表し；

R<sub>8</sub> は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

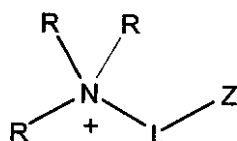
m は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表す、により表される塩；

【0223】

2：

【化90】



X<sup>-</sup> 2

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルもしくは - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - R<sub>8</sub> を表し；または<sup>+</sup>NR<sub>3</sub> は、一緒に、ピリジニウム、イミダゾリウム、ベンズイミダゾリウム、ピラゾリウム、ベンズピラゾリウム、インダゾリウム、チアゾリウム、ベンズチアゾリウム、オキサゾリウム、ベンゾオキサゾリウム、イソオキサゾリウム、イソチアゾリウム、イミダゾリジニウム、グアニジニウム、キヌクリジニウム、トリアゾリウム、テトラゾリウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ペペリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピリダジニウム、ピラジニウム、ピペラジニウム、トリアジニウム、アゼピニウムもしくはジアゼピニウムを表し；

R' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - R<sub>8</sub> を表し；

R'' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - R<sub>8</sub> を表し；

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、F またはアルキルを表し；

【0224】

【化91】

L は、(C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, (C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>J(C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>)<sub>m</sub>, または (C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Ar(C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>)<sub>m</sub> を表し；

Z は、-N(R')<sub>2</sub>, -OR', -SR', または -C(OR')(R'')<sub>2</sub> を表し；

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

リルを表し；

$X^-$  は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス（アルキルスルホニル）アミド、ビス（フルオロアルキルスルホニル）アミド、ビス（アリールスルホニル）アミド、（フルオロアルキルスルホニル）（フルオロアルキルカルボニル）アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または 1 つの陽イオン交換樹脂の 1 つの陰イオン性部位を表し；

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

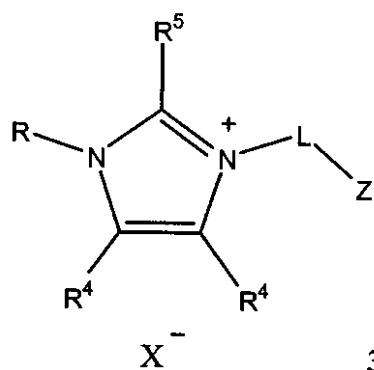
$m$  は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ～ 10 の範囲内の整数を表し；

$n$  は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ～ 10 の範囲内の整数を表す、により表される塩；および

【 0 2 2 5 】

3：

【 化 9 2 】



式中、

$R$  は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R'$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R''$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【 0 2 2 6 】

$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

$R^4$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R^5$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【 化 9 3 】

$L$  は、 $(C(R^3)_2)_m$ ,  $(C(R^3)_2)_n J (C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_n Ar (C(R^3)_2)_m$  を表し；

$Z$  は、 $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ , または  $-C(OR')(R'')_2$  を表し；

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

【0227】

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または 1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

10

R<sub>8</sub> は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

m は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、により表される塩

からなる群から選択された1つの塩に暴露する段階を含む、前記方法に関する。

【0228】

ある態様において、本発明は、Zが、各々の存在について独立して -N(R')<sub>2</sub>を表す、前述の方法および付随する定義に関する。

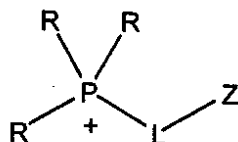
20

【0229】

ある態様において、本発明は、1つの溶液の製造方法であって、1つの溶質と1つの溶媒とを混ぜ合わせて、1つの溶液を得る段階を含み、ここで、前記溶媒を：

1：

【化94】



30

X<sup>-</sup> 1

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-R<sub>8</sub>を表し；

R' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-R<sub>8</sub>を表し；

40

R'' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-R<sub>8</sub>を表し；

R<sup>3</sup> は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

【0230】

## 【化 9 5】

L は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_n J (C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_n Ar (C(R^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-SO_3H$ ,  $-CO_2H$ ,  $-CO_2R$ ,  $-C(O)N(R'')_2$ ,  $-C(O)N(R'')N(R'')_2$ ,  $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ ,  $-S(O)R''$ ,  $-S(O)_2R''$ ,  $-CN$ ,  $-N(R'')P(O)(R)_2$ ,  $-C(OR')(R'')_2$ , アルケニルまたはアルキニルを表し；

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または 1 つの陽イオン交換樹脂の 1 つの陰イオン性部位を表し；

R<sub>8</sub> は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

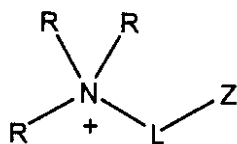
m は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む 1 ~ 10 の範囲内の整数を表す、により表される塩；

## 【0 2 3 1】

2 :

## 【化 9 6】



X<sup>-</sup> 2

式中、

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルもしくは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；または  $+NR_3$  は、一緒に、ピリジニウム、イミダゾリウム、ベンズイミダゾリウム、ピラゾリウム、ベンズピラゾリウム、インダゾリウム、チアゾリウム、ベンズチアゾリウム、オキサゾリウム、ベンゾオキサゾリウム、イソオキサゾリウム、イソチアゾリウム、イミダゾリジニウム、グアニジニウム、キヌクリジニウム、トリアゾリウム、テトラゾリウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ペリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピリダジニウム、ピラジニウム、ピペラジニウム、トリアジニウム、アゼピニウムもしくはジアゼピニウムを表し；

R' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R'' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；



$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

【0232】

【化97】

L は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_n J (C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_n Ar (C(R^3)_2)_m$  を表し；

Z は、 $-SO_3H$ ,  $-CO_2H$ ,  $-CO_2R$ ,  $-C(O)N(R'')_2$ ,  $-C(O)N(R'')N(R'')_2$ ,  $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ ,  $-S(O)R''$ ,  $-S(O)_2R''$ ,  $-CN$ ,  $-N(R'')P(O)(R)_2$ ,  $-C(OR')(R'')_2$ , アルケニルまたはアルキニルを表し；

10

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

20

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

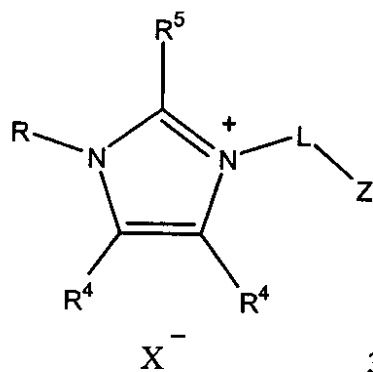
m は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、により表される塩；および

【0233】

3：

【化98】



30

式中、

40

R は、各々の存在について独立して、アルキル、フルオロアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

R'' は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【0234】

50

$R^3$  は、各々の存在について独立して、H、Fまたはアルキルを表し；

$R^4$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキル、ホルミル、アシル、アルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

$R^5$  は、各々の存在について独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アラルキル、ヘテロアラルキルまたは  $-(CH_2)_n-R_8$  を表し；

【化99】

L は、 $(C(R^3)_2)_n$ ,  $(C(R^3)_2)_nJ(C(R^3)_2)_m$ , または  $(C(R^3)_2)_nAr(C(R^3)_2)_m$  を表し；

10

Z は、 $-SO_3H$ ,  $-CO_2H$ ,  $-CO_2R$ ,  $-C(O)N(R'')_2$ ,  $-C(O)N(R'')N(R'')_2$ ,  $-N(R')_2$ ,  $-OR'$ ,  $-SR'$ ,  $-S(O)R''$ ,  $-S(O)_2R''$ ,  $-CN$ ,  $-N(R'')P(O)(R)_2$ ,  $-C(OR')(R'')_2$ , アルケニルまたはアルキニルを表し；

Ar は、各々の存在について独立して、アリールまたはヘテロアリールを表し；

J は、各々の存在について独立して、O、S、NR'、シクロアルキルまたはヘテロシクリルを表し；

【0235】

X<sup>-</sup> は、四フッ化ホウ素、四フッ化リン、六フッ化リン、アルキルスルホネート、フルオロアルキルスルホネート、アリールスルホネート、ビス(アルキルスルホニル)アミド、ビス(フルオロアルキルスルホニル)アミド、ビス(アリールスルホニル)アミド、(フルオロアルキルスルホニル)(フルオロアルキルカルボニル)アミド、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、次亜塩素酸塩、または1つの陽イオン交換樹脂の1つの陰イオン性部位を表し；

20

$R_8$  は、各々の存在について独立して、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールを表し；

m は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表し；

n は、各々の存在について独立して、両端を含む1～10の範囲内の整数を表す、

30

により表される塩からなる群から選択する、前記方法に関する。

【0236】

例示

本発明を、ここで、一般的に記載し、これは、以下の例を参照することにより、一層容易に理解され、これは、単に本発明のある観点および態様の例示の目的のために含まれ、本発明を限定することを意図しない。

【0237】

例1

ブレンステッド酸性イオン性液体および触媒 - 溶媒としてのこれらの使用

40

一般的考慮

$^1H$  NMR (300 MHz) および  $^{13}C$  NMR (75 MHz) スペクトルを、 $CDCl_3$  または  $D_2O$  のいずれかに溶解した溶液として得た。化学シフトを、百万あたりの部 (ppm、) において報告し、 $CHCl_3$  (7.27) または  $D_2O$  (4.88) を参照した。赤外線スペクトルを、塩化ナトリウム上での薄膜として記録し、吸収を、波数 ( $cm^{-1}$ ) において報告した。融点は、補正されていない。蒸留を、クゲルロア (Kugelrohr) ボール管蒸留装置を用いて実施した。ガスクロマトグラフィー分析を、アジレント (Agilent) 6850 システム (FID) を用いて実施した。TLC 分析を、ホワットマン (Whatman) 可撓性ポリエステル裏打ち TLC プレート上で、蛍光指示器を用いて実施した。検出を、UV 吸収 (254 nm) および水に溶解した 10% の  $KMnO_4$  で

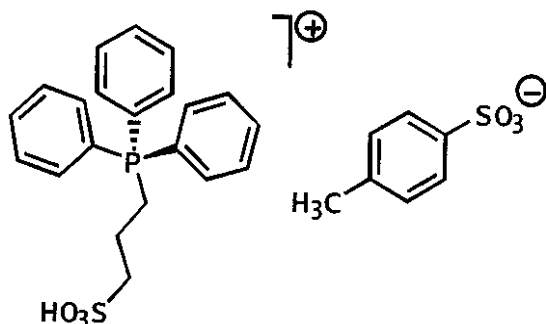
50

炭化させることにより実施した。ベーカー(Baker)シリカゲル(47~61ミクロン)を、すべてのクロマトグラフィー分離のために用いた。無水有機溶媒を乾燥し、次に用いる前に蒸留した。酢酸、無水酢酸、ベンゾピナコール、エタノール、ヘキサン酸、1-オクタノール、ピナコールおよびp-トルエンスルホン酸は、用いる前に精製しなかった。合成手順のために用いるすべての他の化学物質は、試薬階級またはこれよりも良好であった。溶液を、真空において回転蒸発器を用いて濃縮し、残留物を、他に特定しない限り、シリカゲルカラムを用いて精製した。

【0238】

トルエンスルホン酸トリフェニル(プロピル-3-スルホニル)ホスホニウムの合成

【化100】



トリフェニルホスフィンおよび1,3-プロパンスルホンと、トルエン中で等モル量で混ぜ合わせ、還流とした。一晩、白色沈殿が生成し、これを、濾過により単離し、乾燥した。固体の分析により、これが所望の双性イオンであることが明らかになり、定量的収率で生成した。所望の双性イオンは、いかなるさらなる精製をもせず用いるのに十分な純度であった。イオン性液体への変換を、等モル量のpTSA水和物と双性イオンとを混ぜ合わせ、70℃に24時間加熱することにより達成し、この間固体が液化し、この結果トルエンスルホン酸トリフェニル(プロピル-3-スルホニル)ホスホニウムが生成する。次に、IL相を、トルエンおよびエーテルで繰り返し洗浄して、非イオン性残留物を除去し、真空において乾燥した。生成物が、物質収支およびNMR分光法により評価して、定量的に、および高い純度で生成した。

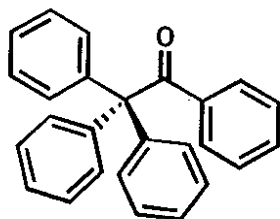
【表15】

スペクトルデータ:  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ );  $\delta$  7.66 - 7.60 (m, 3H), 7.53 - 7.44 (m, 14H), 7.06 (d,  $J = 8.0$ , 2H), 3.31 - 3.21 (m, 2H), 2.89 (t,  $J = 6.9$ , 2H), 2.11 (s, 3H), 1.97 - 1.80 (m, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ );  $\delta$  142.21, 139.75, 135.29, 135.25, 133.47, 133.34, 130.40, 130.23, 129.42, 125.44, 118.13, 116.98, 50.55, 50.33, 20.58, 20.04, 17.9.

【0239】

ベンゾピナクロン(2,2,2-トリフェニルアセトフェノン)の合成

【化101】



攪拌棒および還流凝縮器を備えた5 mLの反応円錐バイアルに、882 mgのトルエンスルホン酸トリフェニル(プロピル-3-スルホニル)ホスホニウムを加えた。次に、一

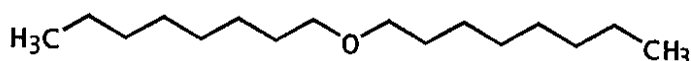
部で、58.8 mg のベンゾピナコールを加えた。反応を、2 時間にわたり 140 ° に加温した。次に得られた単相を、放冷して室温とし、この時点において、二相を、1.0 mL の水および 2.0 mL の EtOAc を加えた後に、EtOAc (3 × 2.0 mL) で洗浄した。混ぜ合わせた有機相を、無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥し、濾過し、真空において濃縮した。粗製の生成物 (71.1 mg) は、GC ( (HP-1 メチルシロキサン) 100 ° (2 分)、10 ° / 分、275 ° (10 分)) 11.32 分 (ベンゾピナコール) ; 21.38 分 (ベンゾピナコロン) により、ベンゾピナコールからベンゾピナコロンへの 99 % を超える変換が明らかになった。シリカゲルクロマトグラフィー (EtOAc / Hex 1 : 8) による精製により、所望の物質が、49.5 mg (単離された収率 88 %) で、白色結晶固体として得られた。この物質のスペクトルデータは、商業的に入手できる物質のスペクトルデータと一致した。

10

【0240】

n - オクチルエーテルの合成

【化102】



攪拌棒および還流凝縮器を備えた 5 mL の反応円錐バイアルに、1.0 g (1.91 mmol) のトルエンスルホン酸トリフェニル (プロピル - 3 - スルホニル) ホスホニウムを加えた。次に、1.0 mL (6.35 mmol) の 1 - オクタノールを一部で加えた。反応を、2 時間にわたり 175 ° に加温した。次に得られた単層を、放冷して室温とし、この時点において、二相を、1.0 mL の水および 2.0 mL の EtOAc を加えた後に、EtOAc (3 × 2.0 mL) で洗浄した。混ぜ合わせた有機相を、無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥し、濾過し、真空において濃縮した。バルブからバルブへの (bulb-to-bulb) 蒸留 (沸点 130 ° / 3 mmHg (空気浴温度)) による精製により、所望の物質が、432 mg (単離された収率 56 %) で、透明な無色の油状物として得られた。

20

【0241】

アルコール対 IL の比率は、オクチルエーテル生成の全体的な収率に影響した。約 300 mg (0.57 mmol) のトルエンスルホン酸トリフェニル (プロピル - 3 - スルホニル) ホスホニウムと 0.45 mL の 1 - オクタノールとの組み合わせから、55 mg (単離された収率 16 %) が得られた一方、771 mg (1.47 mmol) のトルエンスルホン酸トリフェニル (プロピル - 3 - スルホニル) ホスホニウムと 0.5 mL (3.18 mmol) の 1 - オクタノールとの組み合わせから、96.8 mg (単離された収率 25 %) が得られた。各々の試行における生成物を、GC ( (HP-1 メチルシロキサン) 100 ° (2 分)、10 ° / 分、275 ° (10 分)) 4.83 分 (1 - オクタノール) ; 12.03 分 (オクチルエーテル) により分析し、NMR により確認した。この物質のスペクトルデータは、商業的に入手できる物質のスペクトルデータと一致した。

30

【0242】

PTSA を用いた対照反応 : 1 - オクタノール (0.5 mL、3.17 mmol) と p - トルエンスルホン酸 (280 mg、1.47 mmol (一水和物を用いて)) との組み合わせから、バルブからバルブへの蒸留 (沸点 130 ° / 3 mmHg (空気浴温度)) による粗製の生成物の精製に基づいて、187 mg の n - オクチルエーテル (単離された収率 49 %) が得られた。

40

【0243】

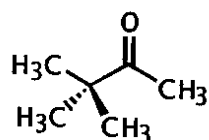
NAFION 117 を用いた対照反応 : 0.5 mL の 1 - オクタノール (3.17 mmol) と 0.314 g の NAFION 117 (0.28 meq (0.89 meq / g)) との組み合わせから、溶媒として 3.0 mL のトルエン (1.1 M) 中で、バルブからバルブへの蒸留 (沸点 130 ° / 3 mmHg (空気浴温度)) による粗製の生成物 (90 : 10 (オクタノール : オクチルエーテル) の GC 比) の精製により、12.4 mg の n - オクチルエーテル (単離された収率 3 %) が得られた。

50

【 0 2 4 4 】

ピナコロン ( 3 , 3 - ジメチル - 2 - ブタノン ) の合成

【 化 1 0 3 】

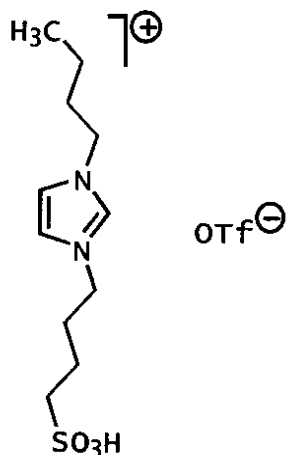


5 mL の反応円錐バイアルに、攪拌棒およびヒンクマン - ヒンクル (Hinkman-Hinkle) 静止ヘッドを備え付けた。静止ヘッドの上に、乾燥管を有する還流凝縮器を取り付けた。反応円錐バイアルに、約 1.0 g のトルエンスルホン酸トリフェニル (プロピル - 3 - スルホニル) ホスホニウムを加えた。次に、1 部で、反応バイアルに、290 mg のピナコールを加えた。反応を、合計で 1 時間にわたり、180 の最大温度に加温した。次に、得られた単相を、放冷して室温とし、この時点において、蒸留物を、他のフラスコに移送し、GC ( (HP - 1 メチルシロキサン) 50 (2 分)、10 / 分、275 (10 分)) 4.07 分 (ピナコロン) ; 6.17 分 (ピナコール) および NMR により分析した。バルブからバルブへの蒸留 (沸点 125 / 3 mmHg (空気浴温度)) による粗製の生成物の精製により、所望の物質が、86 mg (単離された収率 35%) で、透明な無色の油状物として得られた。この物質のスペクトルデータは、商業的に入手できる物質のスペクトルデータと一致した。

【 0 2 4 5 】

トリフルオロメタンスルホン酸 3 - ブチル - 1 - (ブチル - 4 - スルホニル) イミダゾリウムの合成

【 化 1 0 4 】



1 - ブチルイミダゾールと 1,4 - ブタンスルトンとの組み合わせから、優れた収率で生成した。塩をジエチルエーテルおよびトルエンで洗浄して、すべての未反応出発物質を除去した後に、固体を、真空において乾燥した。次に、化学量論量のトリフルオロメタンスルホン酸を加え、混合物を、2 時間にわたり 40 で攪拌し、この間、固体の双性イオンは、溶解 / 液化し、この結果、トリフルオロメタンスルホン酸 3 - ブチル - 1 - (ブチル - 4 - スルホニル) イミダゾリウムが生成した。次に、I/L 相を、トルエンおよびエーテルで繰り返し洗浄して、非イオン性残留物を除去し、真空において乾燥した。生成物が、物質収支および NMR 分光法により評価して、定量的に、および高い純度で生成した。

## 【表 16】

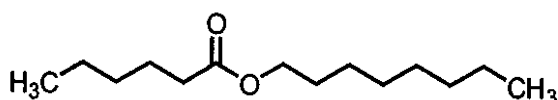
スペクトルデータ： $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ );  $\delta$  8.68 (s, 1H), 7.40 (d,  $J=1.6$ , 1H), 7.39 (d,  $J=1.6$ , 1H), 4.13 (t,  $J=6.9$ , 2H), 4.08 (t,  $J=7.1$ , 2H), 2.82 (t,  $J=7.4$ , 2H), 1.91 (5 つ組,  $J=8.0$ , 2H), 1.73 (q,  $J=7.7$ , 2H), 1.68 - 1.57 (m, 2H), 1.19 (dt,  $J=7.7$ , 7.7, 2H), 0.79 (t,  $J=7.4$ , 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  135.26, 122.64, 122.42, 119.80 (q,  $J_{\text{C-F}}=317.0$ ,  $\text{CF}_3$ ), 50.22, 49.49, 49.10, 31.31, 28.26, 21.11, 18.88, 12.75.

## 【0246】

10

ヘキサン酸 *n* - オクチルの合成

## 【化 105】



攪拌棒を備えた 5 mL の反応バイアルに、約 200  $\mu\text{L}$  のトリフルオロメタンスルホン酸 3 - ブチル - 1 - (ブチル - 4 - スルホニル) イミダゾリウム (1.9 M) を加えた。次に、シリンジにより、1 - オクタノール (60  $\mu\text{L}$ 、0.38 mmol)、続いてヘキサン酸 (48  $\mu\text{L}$ 、0.38 mmol) を加えた。得られた単相を、7 日間にわたり室温で攪拌し、この時点において、油状物を、トルエン (5  $\times$  2 mL) で洗浄した。また、一層高い反応温度を用いた、一層短い反応時間により、酸からエステルへの優れた変換が得られた。1 - オクタノールと酢酸との反応の結果、40 で 72 時間にわたり、酢酸 *n* - オクチルへの 89 % の変換が得られ、一方 83 % の変換が、40 で 48 時間にわたり観察された。採集された有機洗浄物を、真空において濃縮して、76 mg のヘキサン酸 *n* - オクチルが得られた。粗製の生成物の GC 分析により、有機洗浄物の微量のみの出発物質が明らかになった。粗製の無色の油状物の、バルブからバルブへの蒸留による精製により、所望の化合物が、72 mg (0.31 mmol、収率 82 %) で、透明な無色の油状物 (沸点 130 / 3 mmHg (空気浴温度)) として得られた。

20

## 【表 17】

30

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ );  $\delta$  4.04,  $J=6.6$ , 2H), 2.27 (t,  $J=7.4$ , 2H), 1.63 - 1.58 (m, 4H), 1.30 - 1.25 (m, 14H), 0.87 - 0.80 (m, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ );  $\delta$  174.10, 64.47, 34.42, 31.84, 31.39, 29.26, 28.72, 26.00, 24.78, 22.70, 22.38, 14.13, 13.96. IR (薄膜) 2956, 2929, 2858, 1739, 1466, 1173  $\text{cm}^{-1}$ . GC ((HP-1 メチルシロキサン;  $f=1.0\text{ mL/分}$ ) 100°C (2 分), 10°C/分, 275°C (10 分)) 11.05 分.

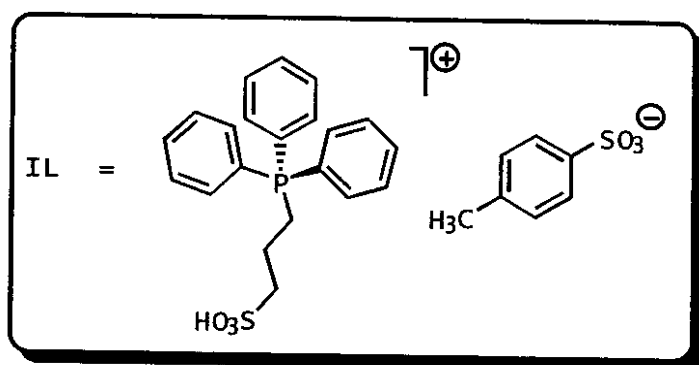
## 【0247】

40

## 例 2 (参考例)

ブレンステッド酸イオン性液体の酢酸エチルの生成における再使用

## 【化 1 0 6】



10

合成的変換におけるILの再使用を例示するために用いられる反応装置は、磁気的回転羽根を備えた5 mLの反応円錐バイアルからなっていた。円錐バイアルに、自体クライゼンアダプターおよび還流凝縮器を備えた、ヒンクマン - ヒンクル静止ヘッドを取り付けた。クライゼンアダプターの2つの入口の1つの適切な配列は、シリジポンプによる試薬の添加に必須であった。この装置は、CaCl<sub>2</sub>を封入した乾燥管を備えており、砂浴により外部から加熱した。

20

## 【0 2 4 8】

代表的な手順

2.1 gのIL (4.0 mmol)を装入した5 mLの反応円錐バイアルに、シリジにより、酢酸 (1.0 mL、17.5 mmol) およびエタノール (1.0 mL、17.5 mmol) を加えた。反応混合物を、175 (外部温度)の最大温度に、45分にわたり加温した。反応の完了が、最大温度に達する前に観察されたが、反応装置/ILの再使用により、すべての揮発性成分を、蒸留により、次のサイクルの前に除去することが必要になった。各々のサイクルについて、反応の完了を、GC分析 [GC (HP-1メチルシロキサン; f = 1.0 mL/分) 50 (2分)、10 /分、275 (10分) ) 3.21分 (EtOH)、3.37分 (EtOAc)、3.42分 (AcOH)] により確認し、得られた蒸留物の質量により立証した。各々のサイクルにより、純粋な酢酸エチルが、認識可能な量の出発物質を伴わずに (EtOH / EtOAc 共沸によるEtOHの<7%の推定の損失 (31重量%および78の沸点)) 得られた。二相混合物を分離し、生成物の生成に考慮したのは、3.3%の最大の水含量であった。

30

## 【0 2 4 9】

対照反応

5 mLの反応円錐バイアルに、酢酸 (1.0 mL、17.5 mmol) およびエタノール (1.0 mL、17.5 mmol) を装入した。反応混合物を、175 (外部温度)の最大温度に、45分にわたり加温した。45分の時間枠の後の30分の連続的な加熱の後にも、認識可能な量の蒸留物は、観察されなかった。採集された蒸留物は、EtOH (97%) およびEtOAc (7%) からなっていた。反応円錐バイアル中の残りは、AcOHであった。

40

## 【0 2 5 0】

イオン性液体の再生およびその後の再使用

複数のサイクルの後の系は、顕著な量の物質、主に水を保持しており、これは、151%を超える質量百分率の上昇に関連した。反応サイクルの物質収支および生成物収率に基づいて、質量の増大は、水および酢酸からなっていた。大気圧での熱 (<175) を用いたVOCの除去は、不成功であった。しかし、装置を排気し (10 Torr)、65

50

に5時間にわたり加温した際に、観察されたのは、反応バイアル中に含まれる容積の損失であった。得られたイオン性液体は、尚<sup>1</sup>H NMR分析に基づいて、AcOH(42%)を含んでいた。サイクル2からの結果を用いて、0.441mLの水を、水:IL比率を模擬する目的で、エタノールおよび酢酸の添加の前に加えた。この対照実験により、1.3gの酢酸エチル(単離された収率87%)が得られた。

【0251】

プレnstेटド酸性イオン性液体のリサイクルからの結果の表での例示

【化107】



10

エチル	酢酸エチル, % <sup>a</sup>
1	82
2	91
3	96
4	81
5 <sup>b</sup>	87

20

<sup>a</sup> 単離された収率。 <sup>b</sup> 再生されたイオン性液体(試行の前に0.441mLの水を加える)を用いた、単離された収率。

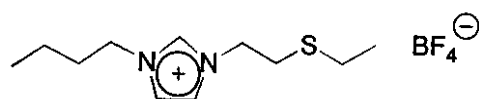
【0252】

例3(参考例)

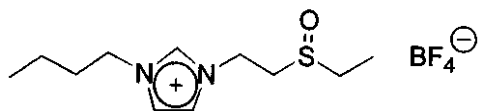
チオエーテルIL1およびスルホキシドIL1の合成および特徴づけ

【化108】

30



チオエーテル IL1



スルホキシド IL1

1部

40

7

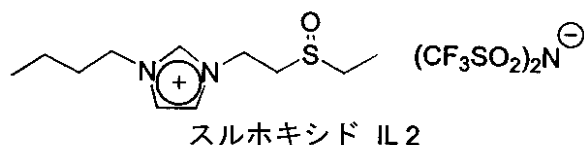
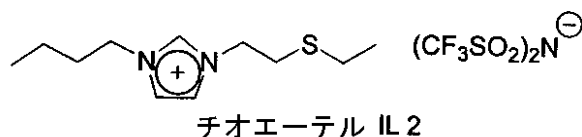
【0253】

例5

チオエーテルIL2およびスルホキシドIL2の合成および特徴づけ



## 【化 109】



10

## 1 部

100 mL の丸底フラスコに、磁石攪拌棒、50 mL のトルエンおよび 3.29 g (40 mmol) の 1-メチルイミダゾールを装入した。次に、この溶液に、5.0 g (40 mmol) の 2-(クロロエチル)エチルスルフィドを加えた。凝縮器を取り付け、溶液を、12 時間にわたり還流に加熱し、維持した。この間、濃密な黄茶色の液相が、トルエンから分離した。冷却後、トルエン層を分離し、廃棄し、下方のイオン性液体層を、2 × 50 mL のジエチルエーテルで洗浄した。粘性の液体を、真空において一晚乾燥した (7.41 g、89%)。

## 【0254】

20

## 2 部

1 部からの塩化イミダゾリウム生成物 (7.41 g、35.8 mmol) を、25 mL のアセトニトリルに溶解し、8.01 g (35.8 mmol) のリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニルイミド)で処理した。後者の溶解に、LiCl の沈殿が迅速に続いた。一晚攪拌した後に、懸濁液を濾過し、溶媒を真空において除去して、イミダゾリウム陽イオンのビス(トリフルリル)イミド塩 (12.02 g、86%) が残留した。

## 【0255】

## 3 部

100 mL のフラスコに、攪拌棒および 2 部において単離された生成物塩 1.51 g (3.9 mmol) を装入した。次に、これを、50 mL のジクロロメタンに溶解し、溶液を、0℃ に冷却した。冷却した攪拌した溶液に、10 mL のジクロロメタンに溶解した 1.00 g の m-クロロペルオキシ安息香酸 (アッセイにより 66.9% の過酸化物活性、3.9 mmol の活性過酸化物) の溶液を滴加した。この溶液を、室温に加熱し、この間白色沈殿が生成した。12 時間攪拌した後に、溶媒を、真空において除去し、白色固体残留物を、5 × 50 mL の部分のエーテルで抽出した。副生成物の m-クロロ安息香酸を、エーテル洗浄物中に完全に抽出し、黄白色の液体生成物が残留した。

30

## 【0256】

スルホキシド IL 2 についての特徴づけデータ

## 【表 18】

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS)  $\delta$  1.25 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.79 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.0-3.6 (複合 m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.86 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.63 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.35 (m, 1H, 環 CH), 7.52 (m, 1H, 環 CH), 8.76 (s, 1H, 環 CH).

40

## 【0257】

チオエーテル IL 2 (前述の 2 部の生成物) についての特徴づけデータ

## 【表 19】

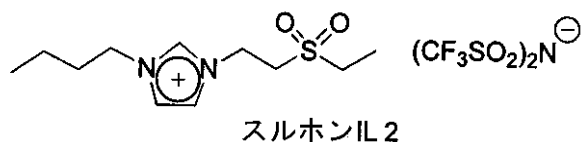
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS)  $\delta$  1.21 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.51 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.91 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.90 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.34 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.32 (m, 1H, 環 CH), 7.41 (m, 1H, 環 CH), 8.65 (s, 1H, 環 CH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.56 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ デカップリング)  $\delta$  14.49, 25.80, 31.55, 36.43, 49.21, 120.00 (q,  $\text{CF}_3$ ), 122.81, 123.72, 136.23.

## 【0258】

## 例 6

スルホン IL 2 の合成および特徴づけ

## 【化 110】



チオエーテル IL 2 から。例 5 を参照。

磁石攪拌棒を装入した 100 mL のフラスコ中で、1.50 g (3.9 mmol) の 1-メチル-3-(2-エチルスルフィド)エチルイミダゾリウムビフ(トリフリル)イミド [前述の 2 部の生成物] を、50 mL のジクロロメタンに溶解し、溶液を、氷浴中で冷却した。冷却した、攪拌した溶液に、20 mL のジクロロメタンに溶解した 1.99 g の m-クロロペルオキシ安息香酸 (アッセイにより 66.9% の過酸化物質活性、7.8 mmol の活性過酸化物質) の溶液を滴加した。この溶液を、室温に加温し、この間白色沈殿が生成した。14 時間攪拌した後に、溶媒を、真空において除去し、白色固体残留物を、5 × 50 mL の部分のエーテルで抽出した。副生成物の m-クロロ安息香酸を、エーテル洗浄物中に完全に抽出し、黄白色の液体生成物が残留した。

## 【表 20】

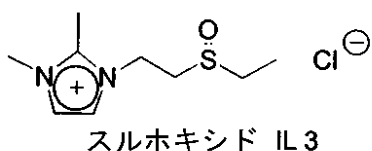
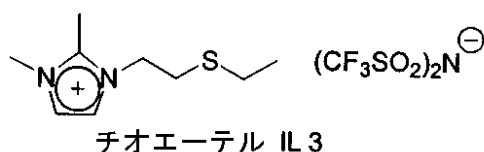
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS)  $\delta$  1.26 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.06 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.58 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.82 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.61 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 8.58 (br s, 2H, 環 CH), 8.98 (s, 1H, 環 CH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.56 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ デカップリング)  $\delta$  6.54, 36.11, 42.80, 47.00, 49.20, 50.05, 120.00 (q,  $\text{CF}_3$ ), 123.18, 124.15, 137.82.

## 【0259】

## 例 7

チオエーテル IL 3 およびスルホキシド IL 3 の合成および特徴づけ

## 【化 111】



10

20

30

40

50

## 1 部

250 mL の丸底フラスコに、磁石攪拌棒、75 mL のトルエンおよび 11.55 g (120 mmol) の 1,2-ジメチルイミダゾールを装入した。次に、この溶液に、14.97 g (120 mmol) の 2-(クロロエチル)エチルスルフィドを加えた。凝縮器を取り付け、溶液を、12 時間にわたり還流に加熱し、維持した。この間、濃密な黄茶色の液相が、トルエンから分離した。冷却後、トルエン層を分離し、廃棄し、下方のイオン性液体層を、2 × 50 mL のジエチルエーテルで洗浄した。粘性の液体を、真空において一晩乾燥し、この間低融点の黄褐色結晶固体に固化した (18.06 g、68%)。

【0260】

## 2 部

1 部からの塩化イミダゾリウム生成物 (7.70 g、35.0 mmol) を、25 mL のアセトニトリルに溶解し、10.04 g (35.0 mmol) のリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニルイミド)で処理した。後者の溶解に、LiCl の沈殿が迅速に続いた。一晩攪拌した後に、懸濁液を濾過し、溶媒を真空において除去して、イミダゾリウム陽イオンのビス(トリフルル)イミド塩 (12.20 g、75%) が残留した。

【0261】

## 3 部

100 mL のフラスコに、攪拌棒および 1 部において単離された塩化物塩 4.35 g (19.8 mmol) を装入した。次に、これを、50 mL のジクロロメタンに溶解し、溶液を、0 °C に冷却した。冷却した攪拌した溶液に、10 mL のジクロロメタンに溶解した 5.10 g の m-クロロペルオキシ安息香酸 (アッセイにより 66.9% の過酸化物活性、19.8 mmol の活性過酸化物) の溶液を滴加した。この溶液を、室温に加熱し、12 時間攪拌し、この時点の後に、溶媒を、真空において除去し、白色固体残留物を、5 × 50 mL の部分のエーテルで抽出した。副生成物の m-クロロ安息香酸を、エーテル洗浄物中に完全に抽出し、黄白色のガラスが残留し、これは、NMR により、尚 m-クロロ安息香酸を含むと示された。次に、このガラスを、50/50 (v/v) アセトニトリル/メタノールに溶解し、シリカゲル上でクロマトグラフィー分離した。黄白色バンドの分離により、生成物 IL スルホキシド塩化物塩が、黄色のガラスとして得られ、これは、適度の加熱により液化する (2.4 g、50%)。

【0262】

スルホキシド IL 3 についての特徴づけデータ

【表 2 1】

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS)  $\delta$  1.32 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.72-3.06 (複合 m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.86 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.20 (m, 1H, CH), 3.86 (m, 1H, CH); 3.93 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.68-4.92 (複合 m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.62 (d, 1H, CH), 8.60 (d, 1H, CH).

式中、

【0263】

チオエーテル IL 3 (前述の 2 部の生成物) についての特徴づけデータ

【表 2 2】

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS)  $\delta$  1.28 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.54 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.26 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.90 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.81 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.22 (d, 1H, ring CH), 7.27 (d, 1H, 環 CH).

【0264】

例 8 (参考例)

スルホキシド IL 4 の調製および特徴づけ

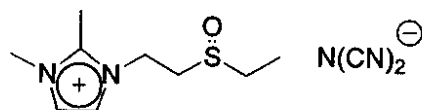
10

20

30

40

## 【化 1 1 2】



スルホキシド IL 4

50 mL のフラスコに、磁石攪拌棒、1.0 g (4.2 mmol) のスルホキシド IL 3 (例 8) および 10 mL の脱イオン水を装入した。光から遮蔽した別のフラスコ中で、0.40 g (4.5 mmol) のナトリウムジシアナミドを、10 mL の脱イオン水に溶解した。この溶液に、0.77 g (4.5 mmol) の硝酸銀を加え、溶液を、4 時間攪拌した。この時間の終了時に、懸濁した固体 (AgC<sub>2</sub>N<sub>3</sub>) を、濾過により迅速に回収し、小さい部分の水で洗浄し、スルホキシド IL 3 を含むフラスコ中に加えた。このフラスコを、暗中で 2 時間攪拌し、この時間の後に、沈殿した塩化銀を、濾過により除去した。真空における水の黄橙色の溶液からの除去により、粘性の黄茶色液体生成物 (0.95 g、3.6 mmol、85%) が得られた。

10

## 【表 2 3】

<sup>1</sup>H NMR

(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C, TMS) δ 1.30 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.68-3.01 (複合 m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.22 (m, 1H, CH), 3.90 (m, 1H, CH); 3.91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.61-4.90 (複合 m, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.58 (d, 1H, CH), 8.47 (d, 1H, CH).

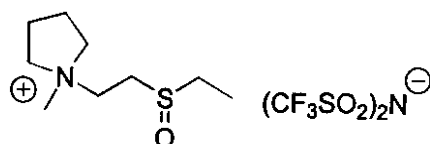
20

## 【0 2 6 5】

## 例 9 (参考例)

## スルホキシド IL 5 の調製および特徴づけ

## 【化 1 1 3】



スルホキシド IL 5

30

## 1 部

100 mL のフラスコに、磁石攪拌棒および 8.0 g (94 mmol) の N - メチルピロリドン装入した。アミンに、40 mL のアセトニトリルおよび 14.0 g (96 mmol) の 2 - クロロエチルエチルスルフィドを加えた。次に、溶液を、24 時間にわたり還流において加熱し、この時点の後に、揮発性物質を、真空において除去した。粘着性の茶褐色 (tan-brown) 残留物を、小さい部分のトルエンおよび次にエーテルで繰り返し洗浄した。不純な生成物を、50 / 50 v / v のアセトニトリル / メタノール中に吸収させ、短いシリカカラムを通して濾過した。溶媒を、真空において除去し、黄褐色の固体 (5.9 g、27%、最適化されていない) が残留した。

40

## 【0 2 6 6】

## 2 部

100 mL のフラスコに、攪拌棒および 2.0 g (8.6 mmol) の 1 部から単離された塩化ピロリジニウム塩を装入した。この固体に、25 mL のアセトニトリルおよび 2.5 g (8.6 mmol) のリチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを加えた。後者の溶解に、塩化リチウムの沈殿が続き、これを、濾過により除去した。アセトニトリルの蒸発により、粘性の、黄白色液体 (3.3 g、80%) が得られた。

## 【0 2 6 7】

50

## 3 部

2 部から単離された生成物 ( 6 . 9 m m o l ) を、磁石攪拌棒をも装入した 1 0 0 m L のフラスコ中で、5 0 m L のジクロロメタンに溶解した。この攪拌した溶液に、1 0 m L のジクロロメタンに溶解した 1 . 7 8 g の m - クロロペルオキシ安息香酸 ( アッセイにより 6 6 . 9 % の過酸化物活性、6 . 9 m m o l の活性過酸化物 ) を加えた。この溶液を、一晚攪拌し、この時間の間、白色固体が生成した。溶媒を、真空において除去し、白色固体残留物を、4 × 5 0 m L 部分のエーテルで抽出した。副生成物の m - クロロ安息香酸を、エーテル洗浄物中に抽出し、粘性の無色の液体生成物が残留した。

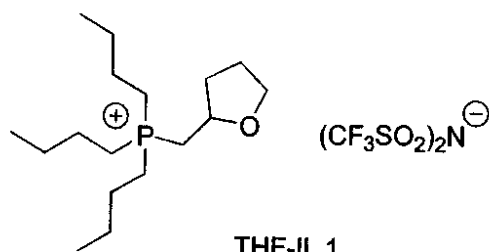
【 0 2 6 8 】

例 1 0 ( 参考例 )

10

T H F 付加イオン性液体 1 の合成および特徴づけ

【 化 1 1 4 】



20

## 1 部

アルゴンの雰囲気下で、攪拌棒を備え、還流凝縮器を取り付けた 1 0 0 m L のフラスコに、トルエンに溶解したトリブチルホスフィン ( 2 4 . 6 m m o l ホスフィン ) の 5 0 重量 % 溶液 1 0 . 0 g を装入した。不活性雰囲気を維持しながら、3 . 0 g ( 2 5 . 0 m m o l ) の塩化テトラヒドロフルフリルを加え、溶液を、還流とした。1 2 時間後、白色固体が沈殿し、これを、濾過により単離した ( 7 . 4 9 g 、 9 4 % ) 。

【 0 2 6 9 】

## 2 部

1 部において単離された固体塩化物塩を、7 5 m L のアセトニトリルに溶解し、無色の溶液が得られた。この攪拌した溶液に、6 . 6 4 g ( 2 3 m m o l ) のリチウムビス ( トリフルオロメチルスルホニル ) イミドを加えた。前者をアセトニトリルに溶解した後、短い時間内に、塩化リチウムの沈殿が続いた。2 時間にわたり攪拌した後、固体を、濾過により除去し、溶媒を、真空において除去した。残留した無色の油状物を、3 × 2 0 m L のエーテルで洗浄し、真空において乾燥し、無色油状物 ( 1 0 . 8 g 、 8 2 % ) が残留した。

30

【 0 2 7 0 】

T H F - I L 1 についての特徴づけデータ

【 表 2 4 】

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS)  $\delta$  0.95 (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.51 (br, 未分割 m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.62-2.62 (br, 複合重複 m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 3.4-3.9 (重複 m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.18 (br, 1H).

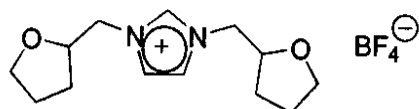
40

【 0 2 7 1 】

例 1 1 ( 参考例 )

T H F 付加 I L 2 の合成および特徴づけ

## 【化 1 1 5】



THF-IL 2

磁石攪拌棒を備えた 250 mL のフラスコ中で、10.0 g (99 mmol) のフルフリルアミンを、100 mL の脱イオン水に溶解した。この攪拌した溶液に、水に溶解したテトラフルオロホウ酸の 48 重量% 溶液 (99 mmol 酸) 18.1 g を加えた。2日間攪拌した後に、1.49 g (49.5 mmol) の粉末状ホルムアルデヒドを、黄色の溶液に加え、次にこれを、70℃ に加熱し、この点において、混合物は均一になった。次に、溶液を、室温に冷却し、この点において、7.2 g の 40% 水性グリオキサール (49.5 mmol グリオキサール) を加え、攪拌を、3 時間継続し、この時間の間、溶液は、色が橙褐色となった。次に、水溶液を、3 つの 100 mL の部分のジクロロメタンで抽出し、次にこれを混ぜ合わせ、硫酸マグネシウム上で乾燥した。次に、固体を、濾過により除去し、溶媒を、真空において除去し、比較的流動性の赤茶色液体 11.6 g (38 mmol、76%) が残留した。

## 【0 2 7 2】

特徴づけデータ

## 【表 2 5】

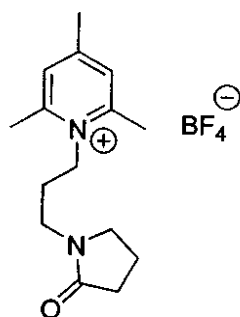
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS;すべてのジアステレオ異性体の混合物; 相対的一体化)  $\delta$  1.56 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.90 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.13 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.79 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.86 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.06 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.17 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.37 (m, 2H, CH), 7.44 (m, 2H, 環 CH), 8.77 及び 8.79 (一重項, 1H, 環 CH).

## 【0 2 7 3】

例 1 2 (参考例)

環式アミド付加 IL 1 の合成および特徴づけ

## 【化 1 1 6】



環式アミド IL 1

攪拌棒を装入し、アルゴンを流した 100 mL のフラスコ中で、5.0 g (23.8 mmol) のテトラフルオロホウ酸 2, 4, 6 - トリメチルピリリウムを、40 mL のジクロロメタン中に懸濁させた。攪拌した懸濁液に、3.4 g (24 mmol) の N - (3 - アミノプロピル) ピロリジノンを加えた。この懸濁液を、40℃ で一晩攪拌し、この時間の間、出発テトラフルオロホウ酸塩は、溶解し、赤橙色の溶液が得られた。溶媒を、真空において除去し、粘着性の茶色固体が得られた。固体を、30 mL のアセトニトリルに溶解し、シリカゲルの短いプラグを通してフラッシュ濾過し、シリカは、ある程度の色を保

持した。採集した溶離剤を蒸発させ、赤茶色の油状物が残留した。

【表 2 6】

$^1\text{H}$  NMR

(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS)  $\delta$  2.04 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.33 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.49 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.79 (s 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.47 (重複 m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 7.46 (s, 2H, CH).

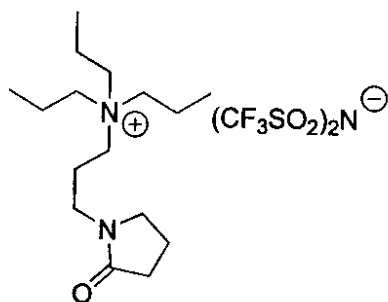
【 0 2 7 4 】

例 1 3 ( 参考例 )

環式アミド付加 I L 2 の合成および特徴づけ

10

【化 1 1 7】



環式アミド IL 2

20

#### 1 部

還流凝縮器を取り付けた 250 mL のフラスコに、攪拌棒、100 mL のアセトニトリルおよび 5 g (35 mmol) の N - (3 - アミノプロピル) ピロリジノン を装入した。攪拌した溶液に、17 g の重炭酸ナトリウム (過剰) および 26.6 g (158 mmol) のヨウ化プロピルを加えた。溶液 / 懸濁液を、12 時間還流に加熱した。冷却後、固体を、濾過により除去し、溶媒を、真空において除去し、黄褐色の固体が残留した。固体を、分光学的に決定して、不純であった。次に、これを、10 mL のアセトニトリルに溶解し、シリカカラム (2 cm x 16 cm) 上に負荷させた。カラムを、純粋なアセトニトリルから純粋なメタノールまで変化する溶媒勾配を用いて溶離させた。メタノールが豊富なフラクションを有する生成物が、溶離した。溶媒を、真空において除去し、白色固体 (6.8 g、20 mmol、57%) が残留した。

30

【 0 2 7 5 】

#### 2 部

1 部からの生成物を、50 mL のアセトニトリルに溶解し、5.7 g (20 mmol) のリチウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミドで処理した。短い時間内に、後者は溶解し、次にこれに、塩化リチウムの沈殿が続いた。一晚攪拌した後、固体を、濾過により除去し、溶媒を、真空において除去し、無色の粘性の液体が残留した。

【 0 2 7 6 】

40

特徴づけデータ

【表 2 7】

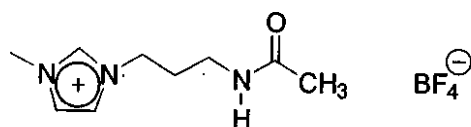
$^{13}\text{C}$  NMR (75.56 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  デカップリング)  $\delta$  10.96, 15.99, 18.16, 21.36, 31.07, 40.07, 48.30, 57.58, 60.92, 121.02 (q,  $\text{CF}_3$ ), 176.19.

【 0 2 7 7 】

例 1 4 ( 参考例 )

非環式アミド I L 1 の合成および特徴づけ

## 【化 1 1 8】



非環式アミド IL 1

## 1 部

攪拌棒を装入し、アルゴンを流した 250 mL のフラスコ中で、10.0 g (80 mmol) の N - (3 - アミノプロピル) イミダゾールを、100 mL のジエチルエーテルに溶解した。攪拌した溶液に、6.3 g (80 mmol) の塩化アセチルを滴加した。数秒以内に、溶液は、アセチルアミノプロピルイミダゾール塩の塩酸塩が沈殿するのに伴って、濁った。1 時間攪拌した後に、生成物を、濾過により単離し、2 × 10 mL のエーテルで洗浄し、真空において乾燥した (16.2 g、80 mmol、100%)。

## 【0 2 7 8】

## 2 部

1 部において単離された塩酸塩を、25 mL の水に溶解し、化学量論量の固体水酸化ナトリウムペレットを、小さい部分において加え、溶液温度が、50 °C を超えないように注意した。いくらかの顆粒状の結晶固体が、反応が進行するに従って生成した。3 時間後、溶液を、3 × 100 mL のジクロロメタンで抽出した。この抽出物を混ぜ合わせ、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、溶媒を、真空において除去した。単離された生成物は、無色液体 (11.7 g、88%) であった。

## 【0 2 7 9】

## 3 部

2 部において単離された、アセチル化イミダゾール生成物 (70 mmol) を、磁石攪拌棒および還流凝縮器を取り付けたフラスコ中で、50 mL のジクロロメタンに溶解した。攪拌した溶液に、10.0 g (70.4 mmol) のヨウ化メチルを加えた。溶液を、40 °C に 12 時間にわたり加熱し、この時点の後に、溶媒および過剰のヨウ化メチルを、真空において除去した。残留物を、2 × 25 mL のエーテルで洗浄し、真空において乾燥し、無色の半固体 (21 g、68 mmol) が残留した。

## 【0 2 8 0】

## 4 部

3 部の生成物 (21 g) を、100 mL のアセトニトリルに溶解し、7.5 g (72 mmol) のテトラフルオロホウ酸アンモニウムを、固体として加えた。得られた懸濁液を、一晚攪拌し、この時間の後に、溶媒を、真空において除去した。粘着性の残留物を、4 × 100 mL のジクロロメタンで抽出し、固体を、濾過により除去した。真空における溶媒の除去により、所望の生成物が、粘性液体 (21.1 g、78%) として得られた。

## 【0 2 8 1】

## 特徴づけデータ

## 【表 2 8】

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS; いくつかのピークは、両方のアミド 回転異性体 (rotamer) の観察により二倍化される)  $\delta$  2.07 および 2.08 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.19-2.29 (重複 m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.28 (重複 q, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.05 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.45 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.25 (m, 1H, 環 CH), 7.58 (m, 1H, 環 CH), 7.65 (br s, 1H, N-H), 9.79 (s, 1H, 環 CH).

## 【0 2 8 2】

## 例 1 5 (参考例)

10

20

30

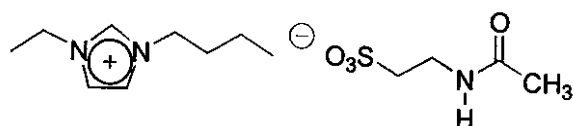
40

50



## 非環式アミド I L 2 の合成および特徴づけ

【化 1 1 9】



非環式アミド IL 2

磁石攪拌棒を装入した 250 mL のフラスコ中で、10.0 g (36 mmol) のヨウ化 1 - ブチル - 3 - エチルイミダゾリウムを、50 mL の脱イオン水に溶解した。攪拌した溶液に、7.0 g (36 mmol) のナトリウム N - アセチルタウリンを加えた。溶液を、一晩攪拌し、水を、真空において除去した。ゴム状の残留物を、2 × 100 mL のアセトニトリルで抽出し、固体を、濾過により除去し、アセトニトリルを、真空において除去し、生成物が、堅いガラス (9.6 g、84%) として残留した。

【0283】

特徴づけデータ

【表 2 9】

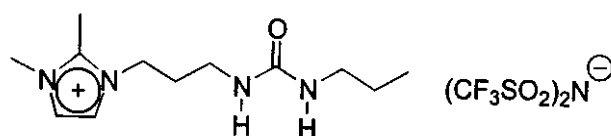
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 25°C)  $\delta$  0.88 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.45 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.80 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.95 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.04 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.53 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.15 (複合, 重複 m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.44 (m, 2H, CH), 8.72 (s, 1H, CH); アミド N-H 観察されず ( $\text{D}_2\text{O}$  溶媒)。

【0284】

例 1 6 (参考例)

尿素官能基を含む非環式アミド I L 3 の合成および特徴づけ

【化 1 2 0】



非環式アミド IL 3

磁石攪拌棒を装入し、アルゴン雰囲気下に維持した、100 mL のフラスコ中で、3.0 g (21 mmol) の 1 - (3 - アミノプロピル) - 2 - メチルイミダゾールを、25 mL のジクロロメタンに溶解した。攪拌した溶液に、1.8 g (22 mmol) の n - プロピルイソシアネートを加えた。3 時間攪拌した後に、ジクロロメタンを、真空において除去し、濃厚な油状物 (4.7 g、99%) が残留した。その後、この油状物を、50 mL のアセトニトリルに再び溶解し、3.0 g (22 mmol) のヨウ化メチルを加えた。溶液を、40 に加温し、この温度で一晩攪拌した [ 注意 - 過熱の結果、不所望な副生成物が O - アルキル化から生成し得る ]。冷却後、6.02 g のリチウムビス (トリフルオロメチルスルホニルイミド) を加えた。攪拌を、さらに 4 時間継続し、次に溶媒を、真空において除去した。茶色の残留物を、4 × 100 mL のジクロロメタンで抽出し、濾過し、溶媒を、再び真空において除去し、黄色の油状物 (7.6 g、66%) が残留した。

【0285】

特徴づけデータ

## 【表 3 0】

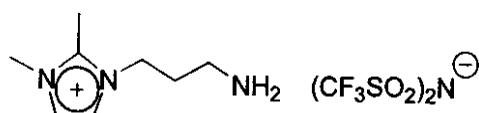
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$  25°C, TMS)  $\delta$  0.89 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24-1.44 (複合 m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.81-1.95 (複合 m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.26 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.05 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.10 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.81 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.15 (br s, 1H, NH), 5.25 (br s, 1H, CH), 7.36 (d, 1H, 環 CH), 7.46 (d, 1H, 環 CH).

## 【0286】

## 例 17

アミン付加 IL 1 の合成および特徴づけ

## 【化 1 2 1】



アミン IL 1

磁石攪拌棒を装入し、還流凝縮器を取り付けた、500 mL のフラスコ中で、26.0 g (270 mmol) の 1, 2 - ジメチルイミダゾールを、200 mL の無水エタノールに溶解した。攪拌した溶液に、58.6 g (270 mmol) の 3 - プロモプロピルアミン臭化水素酸塩を加えた。溶液を、還流の下で 12 時間攪拌し、この時間の間、大量の固体が沈殿した。次に、溶媒を、真空において除去し、粘着性の白色物質が残留した。この残留物を、150 mL の蒸留水に溶解し、次に 10.8 g の固体水酸化ナトリウムを、攪拌しながら小さい部分において加えた。溶液は、温かくなり、無色の顆粒状固体が、ゆっくりと沈殿した。1 時間後、水を、真空において除去し、残留物をメタノール中に抽出し、濾過し、溶媒を、再び真空において除去し、堅い黄色のガラス (59.9 g、95%) が残留した。前の段階からのガラスを、200 mL のメタノールに再び溶解し、73.5 g (255 mmol) のリチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを、固体として加えた。一晩攪拌した後に、溶媒を、真空において除去し、残留物を、3 x 100 mL の 50 / 50 ジクロロメタン / エタノールで抽出した。固体を、濾過により除去し、溶媒を、真空において除去し、黄色の液体 (82.3 g、190 mmol、75%) が残留した。

## 【0287】

アミン IL 1 についての特徴づけデータ

## 【表 3 1】

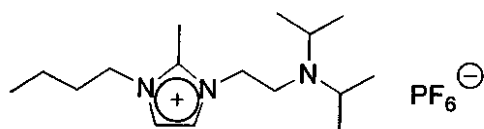
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 25°C, TMS)  $\delta$  2.01 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.56 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.80 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.72 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.15 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.29 (d, 1H, CH), 7.30 (d, 1H, CH); NH は、4ppm の周辺の基線における広い集合体として観察された。

## 【0288】

## 例 18 (参考例)

アミン付加 IL 2 の合成および特徴づけ

## 【化 1 2 2】



アミン IL 2

攪拌棒および還流凝縮器を取り付けた、100 mL のフラスコ中で、5.0 g (36 mmol) の 1 - ブチル - 2 - メチルイミダゾールを、40 mL の無水エタノールに溶解した。攪拌した溶液に、1 部で、10.3 g (36 mmol) の N - (2 - ブロモエチル) ジイソプロピルアミン臭化水素酸塩を加えた。得られた溶液を、還流の下で 12 時間加熱し、この時間の後に、1.5 g (36 mmol) の水酸化ナトリウムを加え、攪拌を、さらに 4 時間継続した。溶液を濾過し、溶媒を、真空において蒸発させ、黄白色の物質が残留した。その後、残留物を、100 mL のメタノールに溶解し、次に 2 mL の水および 8.0 g (過剰) のヘキサフルオロリン酸カリウムを加えた。一晩攪拌した後に、懸濁した固体を、濾過により除去し、溶媒を、真空において除去した。残留物を、ジクロロメタン中に再び抽出し、懸濁した固体を、濾過により除去し、溶媒を、真空において除去し、生成物が、黄色の油状物 (9.5 g、64%) として残留した。

## 【0 2 8 9】

特徴づけデータ

## 【表 3 2】

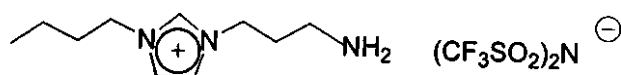
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS)  $\delta$  0.82 (重複 m, 15H,  $\text{CH}_3$ ), 1.37 (m, 2H, CH), 1.79 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.54 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.78 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.94 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.11 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.27 (d, 1H, CH), 7.33 (d, 1H, CH).

## 【0 2 9 0】

例 1 9

アミン付加 IL 3 の合成および特徴づけ

## 【化 1 2 3】



アミン IL 3

磁石攪拌棒を装入し、還流凝縮器を取り付けた、250 mL のフラスコ中で、10.0 g (81 mmol) の 1 - ブチルイミダゾールを、100 mL の無水エタノールに溶解した。攪拌した溶液に、17.5 g (81 mmol) の 3 - ブロモプロピルアミン臭化水素酸塩を加えた。溶液を、還流の下で 12 時間攪拌し、この時間の間、大量の固体が沈殿した。次に、溶媒を、真空において除去し、粘着性の白色物質が残留した。この残留物を、100 mL のメタノールに溶解 / 懸濁させ、次に 3.2 g の固体水酸化ナトリウムを、攪拌しながら小さい部分において加えた。4 時間後、懸濁液を濾過し、溶媒を、真空において除去した。残留物を、アセトニトリル (100 mL) 中に抽出し、23.1 g のリチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを、固体として加えた。一晩攪拌した後に、溶媒を、真空において除去し、残留物を、3 x 50 mL の 75 / 25 (v / v) ジクロロメタン / エタノールで抽出した。固体を、濾過により除去し、溶媒を、真空において除去し、黄色の液体 (17.3 g、42%) が残留した。

## 【0 2 9 1】

特徴づけデータ

## 【表 3 3】

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS)  $\delta$  0.88 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.07 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.70 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.01 (br s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 4.20 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.43 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.49 (d, 1H, CH), 7.58 (d, 1H, CH), 8.98 (s, 1H, CH).

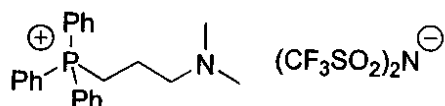
## 【 0 2 9 2 】

## 例 2 0 ( 参考例 )

## アミン付加 I L 4 の合成および特徴づけ

10

## 【化 1 2 4】



アミン IL 4

アルゴン雰囲気下で、磁石攪拌棒および還流凝縮器を備えた、100 mL のフラスコ中で、5.0 g (19 mmol) のトリフェニルホスフィン、50 mL の無水エタノールに溶解/懸濁させた。攪拌した溶液に、4.7 g (19 mmol) の N - ( 3 - ブロモプロピル ) ジメチルアミン臭化水素酸塩を加えた。混合物を、24 時間還流下で攪拌し、この時間の後に、溶媒を、真空において除去した。固体を、50 mL の水に溶解し、1 M の水性水酸化ナトリウムを、溶液 pH が 8.5 に達するまで加えた。次に、水溶液を、3 × 100 mL のジクロロメタンで抽出した。有機抽出物を混ぜ合わせ、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過した。真空における溶媒の除去により、無色のガラス (3.3 g) が得られた。このガラスを、60 mL のアセトニトリルに溶解し、2.4 g (7.8 mmol) のリチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミドを、固体として加えた。溶液を、一晩攪拌し、この時間の後に、溶液を濾過し、溶媒を、真空において除去し、生成物が、粘性液体 (4.7 g、全体で 42%) として残留した。

20

## 【 0 2 9 3 】

30

## 特徴づけデータ

## 【表 3 4】

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS)  $\delta$  1.85 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.23 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.60 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.36 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.64-7.74 (m, 12H, CH), 7.77-7.87 (m, 3H, CH).

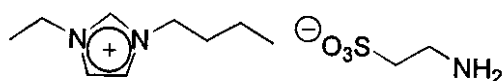
## 【 0 2 9 4 】

## 例 2 1 ( 参考例 )

## アミン付加 I L 5 の合成および特徴づけ

40

## 【化 1 2 5】



アミン IL 5

磁石棒を備えた 100 mL のフラスコ中で、4.0 g (14 mmol) のヨウ化 1 - ブチル - 3 - エチルイミダゾリウムを、50 mL の無水エタノールに溶解した。攪拌した溶液に、2.10 g (わずかに過剰) の固体タウリン化ナトリウム(sodium tauride)を加えた。溶液/懸濁液を、一晩攪拌し、この時間の後に、懸濁した固体を濾過し、溶媒を、濾液から、真空の下で除去した (1.5 g、38%)。

50

【 0 2 9 5 】

特徴づけデータ

【表 3 5】

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS)  $\delta$  0.97 (重複 t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.62 (重複 m, 6H), 1.91 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.35 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.45 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.34 (m, 1H, 環 CH), 7.40 (m, 1H, 環 CH), 10.26 (s, 1H, 環 CH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.56 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  デカップリング)  $\delta$  13.01, 14.83, 19.07, 31.51, 36.74, 45.08, 49.57, 53.37, 122.18, 122.52, 136.23.

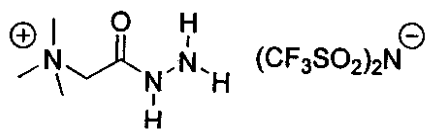
10

【 0 2 9 6 】

例 2 2 (参考例)

アミン付加 I L 6 の合成および特徴づけ

【化 1 2 6】



アミン IL 6

20

磁石棒を備えた 100 mL のフラスコ中で、10.0 g (60 mmol) のジラール試薬 T [(カルボキシメチル)トリメチルアンモニウムクロリドヒドラジド] を、50 mL の 1 : 1 (v/v) アセトニトリル/メタノールに溶解/懸濁させた。攪拌した溶液に、17.1 g (60 mmol) のリチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを加えた。一晩攪拌した後に、溶媒を、真空において除去した。残留物を、2 × 50 mL のアセトニトリルで抽出し、濾過し、蒸発させて、色ガラスが残留し、これは、放置した際に、低融点固体 (22.3 g、90%) に固化する。

【 0 2 9 7 】

特徴づけデータ

【表 3 6】

30

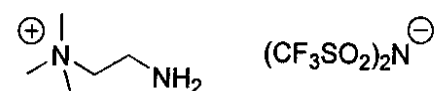
$^1\text{H}$  NMR (すべてのピーク、組み合わされた回転異性体 (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta$  1.97 (s), 2.02 (s), 2.04 (s), 2.18 (s), 3.26 (s), 3.30 (s), 4.05 (s), 4.21 (s).

【 0 2 9 8 】

例 2 3 (参考例)

アミン付加 I L 7 の合成および特徴づけ

【化 1 2 7】



アミン IL 7

40

磁石棒を備えた 100 mL のフラスコ中で、5.0 g (29 mmol) の塩化 (2 - アミノエチル) - トリメチルアンモニウム塩酸塩を、50 mL の脱イオン水に溶解/懸濁させた。水性相の pH を、pH 8.5 に、1 M の水酸化ナトリウムを加えることにより調整した。攪拌した溶液に、8.6 g (30 mmol) のリチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを加え、溶液を、一晩攪拌した。水を、真空において除去し、残留物を、3 × 100 mL の 1 : 1 (v/v) 無水エタノール/アセトニトリルで抽出した。混ぜ合わせた抽出物を、紙を通して濾過し、次にシリカゲルの短いプラグを通してフラッシュ

50

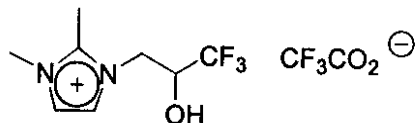
を濾過した。溶出液の蒸発により、生成物が、ガラス（7.97 g、66%）として得られた。

【0299】

例24（参考例）

フルオロアルコール IL 1 の合成および特徴づけ

【化128】



フルオロアルコール IL 1

攪拌棒および還流凝縮器を備えた、50 mL のフラスコ中で、1.0 g（5.2 mmol）の3-ブロモ-1,1,1-トリフルオロ-2-プロパノールを、15 mL のアセトニトリルに溶解した。この溶液に、1.5 g（わずかに過剰）の1,2-ジメチルイミダゾールを加えた。混合物を、還流の下で一晩攪拌し、この時間の後に、揮発性物質を、真空において除去した。残留物を、シリカゲル上で、アセトニトリルで開始し、増大する比率のメタノールで勾配方式で溶離させて、クロマトグラフィー分離した。所望の臭化物塩が、メタノールが豊富なフラクションと共に溶離した。真空における溶媒の除去により、黄色のガラス（0.43 g、17%）が残留した。その後、ガラスを、25 mL のアセトンに溶解し、0.20 g（0.88 mmol）のトリフルオロ酢酸銀を、固体として加えた。溶液を、暗中で1時間攪拌し、この時間の後に、これを濾過し、溶媒を、真空において除去し、生成物が、黄色の油状物（0.51 g、98%）として残留した。

【0300】

特徴づけデータ

【表37】

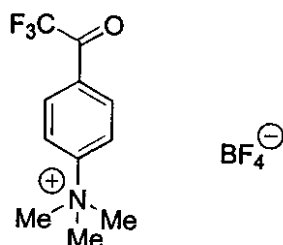
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C, TMS)  $\delta$  2.70 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.80 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.18 (m, 1H, CH又は $\text{CH}_2$ ), 4.37 (m, 1H, CH又は $\text{CH}_2$ ), 4.63 (m, 1H, CH又は $\text{CH}_2$ ), 7.19 (d, 1H, CH), 7.40 (m, 1H, CH), 7.74 (br, 1H, OH).

【0301】

例25（参考例）

フルオロケトン IL 1 の合成および特徴づけ

【化129】



フルオロケトン IL 1

窒素雰囲気下で、磁石攪拌棒を備えた、100 mL のフラスコ中で、5.0 g（22.8 mmol）を、50 mL のジクロロメタンに懸濁させた。攪拌した溶液に、3.4 g（22.8 mmol）のテトラフルオロホウ酸トリメチルオキソニウムを加え、溶液/懸濁液を、一晩攪拌した。真空における揮発性物質の除去により、低融点固体（5.15 g、96%）が残留した。

【0302】

10

20

30

40

50

## 特徴づけデータ

## 【表 3 8】

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ , 25°C, TMS)  $\delta$  3.67 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 7.83 (d, 2H, CH), 8.00 (d, 2H, CH).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.56 MHz, DMSO- $d_6$ , 25°C,  $^1\text{H}$ デカップリング)  $\delta$  56.93, 92.66 (q, CFカップリング), 120.62, 124.20 (q, CFカップリング), 129.59, 140.99, 148.22.

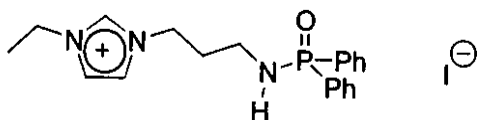
## 【0303】

## 例 2 6 (参考例)

## ホスホラミド IL 1 の合成および特徴づけ

10

## 【化 1 3 0】



ホスホラミド付加 IL 1

磁石攪拌棒を装入し、還流凝縮器を取り付けた、250 mL のフラスコ中で、10.0 g (80 mmol) の 1 - (3 - アミノプロピル) イミダゾールを、60 mL のジクロロメタンに溶解した。これに、先ず、8.1 g (80 mmol) のトリエチルアミン、続いて 18.9 g の塩化ジフェニルホスフィン(diphenylphosphinic chloride)を加えた。溶液を、一晚還流に加熱し、この時間の後に、60 mL のジエチルエーテルを加えた。沈殿した固体を、濾過により除去し、溶媒を、濾液から蒸発させた。残留物を、直ちに 100 mL のアセトニトリルに再び溶解し、12.6 g (過剰) のヨードエタンを加えた。溶液を、50 で一晚攪拌し、この時間の後に、揮発性物質を、真空において除去し、黄色の油状物 (15.2 g) が残留した。

20

## 【表 3 9】

特徴づけデータ :  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C, TMS)  $\delta$  1.50 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.22 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.80 (br m, 1H), 3.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.20 (q, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.55 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.18-7.90 (重複 m, 12H, CH), 10.02 (s, 1H, CH).

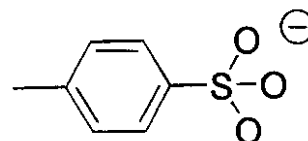
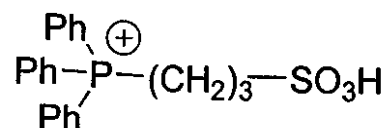
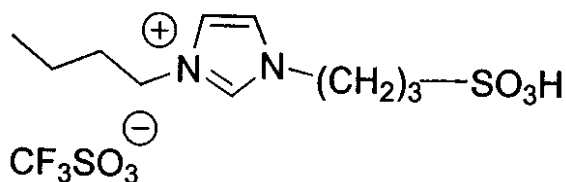
30

## 【0304】

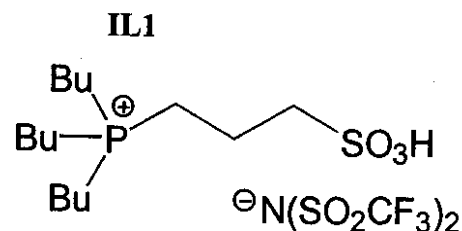
## 例 2 7

## 結合した酸性基を有する課題に特異的なイオン性液体 (TSIL) の合成および使用

## 【化 1 3 1】



10



## 一般的考慮

出発物質 N - ブチルイミダゾール、トリフェニルホスフィン、1, 4 - ブタン - スルトンおよび 1, 3 - プロパン - スルトンを、Aldrich から購入した。出発物質トリブチルホスフィンを、Cytec から購入した。試薬トリフルオロメタンスルホン酸 (Aldrich)、p - トルエンスルホン酸水和物 (Aldrich) およびビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (Rhodia) を、商業的に購入した。溶媒トルエン (Fischer)、アセトニトリル (Fischer) およびジエチルエーテル (Fischer) を、さらに精製せずに用いた。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) および <sup>13</sup>C NMR (75 MHz) スペクトルを、D<sub>2</sub>O 中で、JOLE Eclipse 300 NMR 分光計上で得た。化学シフトを、百万あたりの部 (ppm、) において報告し、D<sub>2</sub>O (4.88) を参照した。

20

## 【0305】

## IL1 の合成

1, 4 - ブタン スルトン (47.83 g、0.3513 mol) のアセトニトリル溶液 (150 cm<sup>3</sup>) に、N - ブチルイミダゾール (43.62 g、0.3513 mol) を、小さい部分において加えた。混合物を加熱し、還流において一晩攪拌した。溶液を、真空において濃縮し、固体双性イオンが得られた。双性イオンを、ジエチルエーテル (50 cm<sup>3</sup>) で洗浄し、真空において回転蒸発器で、続いて機械的ポンプを用いて一晩真空により乾燥した。90.15 g の白色固体の双性イオン中間体が得られた (収率 98.6%)。乾燥した双性イオン (8.85 g、0.03332 mol) の試料に、純粋なトリフルオロメタンスルホン酸 (5.10 g、0.03332 mol) を加えた。混合物を、室温において 12 時間攪拌し、粘性のイオン性液体生成物 (13.95 g、100%) の生成がもたらされた。

30

40

## 【表 40】

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O); δ

8.68 (s, 1H), 7.40 (d, *J* = 1.6, 1H), 7.39 (d, *J* = 1.6, 1H), 4.13 (t, *J* = 6.9, 2H), 4.08 (t, *J* = 7.1, 2H), 2.82 (t, *J* = 7.4, 2H), 1.91 (5 つ組, *J* = 8.0, 2H), 1.73 (q, *J* = 7.7, 2H), 1.68 - 1.57 (m, 2H), 1.19 (dt, *J* = 7.7, 7.7, 2H), 0.79 (t, *J* = 7.4, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 135.26, 122.64, 122.42, 119.80 (q, *J*<sub>C-F</sub> = 317.0, CF<sub>3</sub>), 50.22, 49.49, 49.10, 31.31, 28.26, 21.11, 18.88, 12.75.

50



## 【 0 3 0 6 】

## I L 2 の合成

1, 3 - プロパンスルトン ( 19.80 g、0.1621 mol ) のトルエン溶液 ( 200 cm<sup>3</sup> ) 中に、トリフェニルホスフィン ( 42.52 g、0.1621 mol ) を、小さい部分で加えた。混合物を加熱し、還流において一晩攪拌した。次に、溶液を、真空において回転蒸発器で濃縮した。得られた固体双性イオンを、ジエチルエーテル ( 50 cm<sup>3</sup> ) で洗浄し、真空において回転蒸発器および機械的ポンプで乾燥した ( 61.88 g、99.3% )。乾燥した双性イオンの部分 ( 3.47 g、0.009034 mol ) を、固体 p - トルエンスルホン酸水和物 ( 1.72 g、0.009034 mol ) を加えることにより酸性化した。固体の混合物を、45 ~ 60 に一晩加温し、攪拌し、固体の液化がもたらされた；液体の冷却の後に、堅いガラスが生成し、これは、85 より低い温度で再び液化する。最初の塩中の水の存在 ( 塩の 1 mol e あたり 7 ~ 10 分子 ) により、一層低い融点が誘発される。無水塩は、180 において溶融する。

## 【 表 4 1 】

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O); δ 7.66 – 7.60 (m, 3H), 7.53 – 7.44 (m, 14H), 7.06 (d, *J* = 8.0, 2H), 3.31 – 3.21 (m, 2H), 2.89 (t, *J* = 6.9, 2H), 2.11 (s, 3H), 1.97 – 1.80 (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, D<sub>2</sub>O); δ 142.21, 139.75, 135.29, 135.25, 133.47, 133.34, 130.40, 130.23, 129.42, 125.44, 118.13, 116.98, 50.55, 50.33, 20.58, 20.04, 17.94.

## 【 0 3 0 7 】

## I L 3 の合成

トリブチルホスフィン (トルエン中 50 重量%、0.0222 mol) のトルエン溶液 ( 10.0 cm<sup>3</sup> ) 中に、1, 3 - プロパンスルトン ( 2.72 g、0.02227 mol ) を加えた。混合物を加熱し、還流において一晩、アルゴン雰囲気下で攪拌し、白色沈殿の生成がもたらされた。次に、この溶液を、真空において回転蒸発器で、この最初の容積の半分に濃縮し、次に固体生成物を、濾過により単離した。双性イオンを、ジエチルエーテル ( 50 cm<sup>3</sup> ) で洗浄し、真空において回転蒸発器および機械的ポンプで乾燥した ( 4.77 g、66% )。乾燥した双性イオン ( 4.00 g、0.0123 mol ) を、固体ビス (トリフルオロメタンスルホン) イミド ( 3.47 g、0.0123 mol ) を加えることにより酸性化した。混合物を、50 において一晩、アルゴンの下で加熱し、固体の液化およびいくらか粘性の液体 ( 7.45 g、99% ) の生成がもたらされ、これは、温和な ( 45 ) 加熱の際にも粘度が低下する。

## 【 0 3 0 8 】

## I L を酸触媒として用いた酢酸エチルの合成

I L 2 ( 2.1 g、4.0 mmol ) に、シリンジにより、酢酸 ( 1.0 mL、17.5 mmol ) およびエタノール ( 1.0 mL、17.5 mmol ) を加えた。反応混合物を、175 ( 外部温度 ) の最大温度に、45 分にわたり加温した。反応の完了が、最大温度に達する前に観察されたが、反応装置 / I L の再使用により、すべての揮発性成分を、次のサイクルの前に蒸留により除去することが必要になった。各々のサイクルと共に、反応の完了を、GC 分析 [ GC ( ( HP - 1 メチルシロキサン ; *f* = 1.0 mL / 分 ) 50 ( 2 分 )、10 / 分、275 ( 10 分 ) ) 3.21 分 ( EtOH )、3.37 分 ( EtOAc )、3.42 分 ( AcOH ) ] により確認し、得られた蒸留物の質量により立証した。各々のサイクルにより、純粋な酢酸エチルが、認識可能な量の出発物質を伴わずに ( EtOH / EtOAc 共沸による EtOH の < 7% の推定の損失 ( 31 重量% および 78 の沸点 ) ) 得られた。二相混合物を分離し、生成物の生成に考慮したのは、3.3% の最大の水含量であった。

## 【 0 3 0 9 】

### 参照による導入

本明細書中に引用したすべての特許明細書および刊行物を、参照により本明細書中に組み込む。

【0310】

### 等価物

当業者は、常習的を超えない実験を用いて、本明細書中に記載した本発明の特定の態様の多くの等価物を認識するか、または確認することができる。このような等価物は、特許請求の範囲により包含されることを意図する。

【図面の簡単な説明】

【0311】

【図1】トルエンスルホン酸トリフェニル（プロピル - 3 - スルホニル）ホスホニウム、トルエンスルホン酸またはナフィオン（登録商標）117により触媒された、n - オクタノールからの n - オクチルエーテルの生成についての収率を、図および表に示すものである。

10

### 【図1】

図1

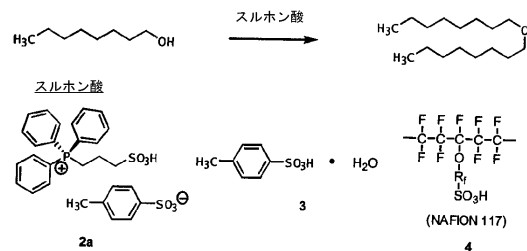


表. オクチルエーテル生成の分析

項目	スルホン酸誘導体	1-オクタノール対スルホン酸誘導体の比率	1-オクタノール対オクチルエーテルの比率	単離収率 %
1	2a	2.2:1.0	54:46	25
2	2a	3.3:1.0	20:80	56
3	2a	5.0:1.0	77:23	16
4	3	2.2:1.0	15:85	49
5	4	<sup>b</sup>	96:4	3

<sup>a</sup> 未反応1-オクタノール対単離されたオクチルエーテル（蒸留された生成物のGC分析）に基づく比率。<sup>b</sup> 用いた1-オクタノール（0.5 mL、3.17 mmol）およびNAFION（31.4 mg、0.28 meq（0.89 meq/g））の量に基づいて0.28 meq。

## フロントページの続き

- (56)参考文献 米国特許第05854374(US,A)  
特開昭50-035133(JP,A)  
国際公開第01/087900(WO,A1)  
特表平07-503273(JP,A)  
米国特許第04173463(US,A)  
米国特許第03214434(US,A)  
国際公開第01/025326(WO,A1)  
米国特許第04342706(US,A)  
米国特許第03729459(US,A)  
特開2001-167630(JP,A)  
特開昭54-079278(JP,A)  
米国特許出願公開第2002/0010291(US,A1)  
特開2001-256828(JP,A)  
Inorganic Chemistry, 1969年, 8(6), 1336-1340  
Angewante Chemie, International Edition in English, 1967年, 6(3), 249  
Magnetic Resonance in Chemistry, 1970年, 24(11), 965-971  
Journal of Biological Chemistry, 1970年, 245(16), 4178-4186  
Tetrahedron Letters, 1979年, (19), 1669-1670  
Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals, 2002年, 45(4), 281-289  
Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University, 1982年, 60(5-6), 302-308  
Journal of the American Chemical Society, 2002年, 124(6), 926-927  
Chemical Communications, 2001年, (1), 135-136  
Tetrahedron Letters, 2001年, 42(35), 6097-6100  
Catalysis Communication, 2002年, 3(5), 185-190

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 233/60  
B01J 31/02  
C07D 233/61  
C07B 61/00  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)