



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0061830
(43) 공개일자 2010년06월09일

(51) Int. Cl.

C07C 41/09 (2006.01) C07C 43/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7007246

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년09월05일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년04월02일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/075313

(87) 국제공개번호 WO 2009/032968

국제공개일자 2009년03월12일

(30) 우선권주장

60/970,112 2007년09월05일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 테라웨이주 (우편번호 19898) 월밍تون시
마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자

하머, 마크, 앤드류

미국 19350 펜실베니아주 란덴버그 사우쓰햄튼 페
리쉬 로드 5

다모례, 마이클, 비.

미국 19810 엘라웨이주 월밍턴 그랜비 드라이브
2406

(74) 대리인

김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 아이소부탄올로부터 다이부틸 에테르를 제조하는 방법

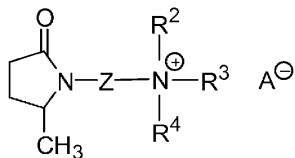
(57) 요약

본 발명은 이온성 액체를 사용하여 아이소부탄올로부터 다이부틸 에테르를 제조하는 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 아이소부탄올을 적어도 하나의 이온성 액체의 존재 하에서 적어도 하나의 균일 산 촉매와 접촉시켜 (i) 다이부틸 에테르를 포함하는 반응 혼합물의 다이부틸 에테르 상, 및 (ii) 반응 혼합물의 이온성 액체 상을 형성하는 단계; 및 (b) 반응 혼합물의 다이부틸 에테르 상을 반응 혼합물의 이온성 액체 상으로부터 분리하여 다이부틸 에테르 생성물을 회수하는 단계를 포함하며; 이온성 액체는 하기 화학식의 구조로 나타내어지는, 반응 혼합물에서 다이부틸 에테르를 제조하는 방법:



[여기서,

양이온 중의, Z는 $-(CH_2)_n-$ (여기서, n은 2 내지 12의 정수임)이고; R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, 및 C_3 내지 C_6 직쇄 또는 분지형 1가 알킬 라디칼로 이루어진 균으로부터 선택되고;

A^- 는 $[CH_3OSO_3]^-$, $[C_2H_5OSO_3]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[HCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$, $[HCC_1FCF_2SO_3]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$, $[CF_3OCFHCF_2SO_3]^-$, $[CF_3CF_2OCFHCF_2SO_3]^-$, $[CF_3CFHOCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$, 및 $[(CF_3CFHCF_2SO_2)_2N]^-$ 로 이루어진 균으로부터 선택된 음이온임].

청구항 2

제1항에 있어서, 균일 산 촉매는 pK_a 가 약 4 미만인 균일 산 촉매인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 반응 혼합물은 반응 혼합물에 존재하는 아이소부탄올의 중량에 대해 약 0.1 중량% 이상의 양으로 그리고 약 25 중량% 이하의 양으로 이온성 액체를 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 균일 산 촉매는 무기산, 유기 설apon산, 헤테로폴리산, 플루오로알킬 설apon산, 금속 설포네이트, 금속 트라이플루오로아세테이트, 이들의 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택되는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 균일 산 촉매는 황산, 플루오로설apon산, 아인산, p-톨루엔설apon산, 벤젠설apon산, 인팅스텐산, 인몰리브덴산, 트라이플루오로메탄설apon산, 노나플루오로부탄설apon산, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설apon산, 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로판설apon산, 비스무트 트라이플레이트, 이트륨 트라이플레이트, 이테르븀 트라이플레이트, 네오디뮴 트라이플레이트, 란탄 트라이플레이트, 스칸듐 트라이플레이트, 및 지르코늄 트라이플레이트로 이루어진 균으로부터 선택되는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 반응 혼합물은 반응 혼합물에 존재하는 아이소부탄올의 중량에 대해 약 0.1 중량% 이상의 양으로 그리고 약 20 중량% 이하의 양으로 촉매를 포함하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 불활성 분위기 하에서 수행되는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 다이부틸 에테르 생성물은 증기 상인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 이온성 액체 상은 촉매 잔류물을 포함하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 분리된 이온성 액체 상은 반응 혼합물로 재순환되는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 분리된 이온성 액체 상으로부터 물이 제거되는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 반응 혼합물의 형성은 약 50°C 내지 약 300°C의 온도에서 그리고 약 0.1 MPa 내지 약 20.7 MPa의 압력에서 일어나는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 반응 혼합물의 형성은 약 50°C 내지 약 300°C의 온도에서 그리고 약 0.1 MPa 내지 약 20.7 MPa의 압력에서 일어나며, 이온성 액체는 1-(2-N,N,N-다이메틸프로필아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 반응 혼합물의 형성은 약 50°C 내지 약 300°C의 온도에서 그리고 약 0.1 MPa 내지 약 20.7 MPa의 압력에서 일어나며, 이온성 액체는 1-(2-N,N,N-다이메틸프로필아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트이고, 균일 산 촉매는 테트라플루오로에탄설폰산인 방법.

명세서**기술 분야**

[0001] 본 출원은 2007년 9월 5일자로 출원된 미국 가특허 출원 제60/970,112호로부터 우선권 및 그 이득을 주장하며, 이는 모든 목적을 위하여 참고로 본 출원의 일부로서 전체적으로 포함된다.

[0002] 본 발명은 아이소부탄올로부터 다이부틸 에테르를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 다이부틸 에테르와 같은 에테르는 용매로서 그리고 디젤 연료 세탄가 향상제(diesel fuel cetane enhancer)로서 유용하다. 예를 들어, 문헌[Kotrba, "Ahead of the Curve", Ethanol Producer Magazine, November 2005] 및 국제특허 공개 WO 01/18154호 - 여기에 다이부틸 에테르를 포함하는 디젤 연료 제형의 예가 개시되어 있음 - 를 참조한다.

[0004] 알코올로부터의 에테르의 제조, 예를 들어 부탄올로부터의 다이부틸 에테르의 제조는 알려져 있으며, 문헌[Kara et al, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fifth Ed., Vol. 10, Section 5.3, pp. 567~583]에 일반적으로 기술되어 있다. 이 반응은 일반적으로 황산에 의한 알코올의 탈수를 통해 또는 고온에서의 염화 제2철, 황산구리, 실리카, 또는 실리카-알루미나에서의 촉매 탈수(catalytic dehydration)에 의해 수행된다. 문헌[J. Catalysis (2006) 244:33-42]에서 브린그(Bringue) 등은 다이-n-펜틸 에테르로의 1-펜탄올의 탈수를 위한 촉매로서의 사용을 위해 열적으로 안정한 이온-교환 수지를 개시한다. 국제특허 공개 WO 07/38360호는 이온성 액체의 존재 하에서 폴리트라이메틸렌 에테르 글리콜을 제조하는 방법을 개시한다.

[0005] 그럼에도 불구하고, 알코올로부터 에테르를 제조하기 위한 상업적으로 유리한 방법에 대한 필요성이 남아 있다.

발명의 내용

- [0006] 본 명세서에 개시된 본 발명은 알코올로부터의 다이알킬 에테르, 예를 들어 다이부틸 에테르의 제조 방법, 그러한 방법의 사용, 및 그러한 방법에 의해 획득된 그리고 획득가능한 생성물을 포함한다.
- [0007] 본 발명의 방법의 소정의 특징부들이 다양한 그러한 특징부들을 함께 조합한 하나 이상의 특정 실시 형태와 관련하여 본 명세서에서 설명된다. 그러나, 본 발명의 범주는 임의의 특정 실시 형태 내의 소정의 특징부만의 설명에 의해 제한되지 않으며, 본 발명은 또한 (1) 임의의 설명된 실시 형태의 모든 특징부들보다 적은 하위 조합 (subcombination) (그러한 하위 조합은 그 하위 조합을 형성하기 위하여 생략되는 특징부가 없음에 의해 특징지워질 수 있음); (2) 임의의 설명된 실시 형태의 조합 내에 개별적으로 포함된 각각의 특징부; 및 (3) 둘 이상의 설명된 실시 형태의 선택된 특징부만을, 선택적으로는 본 명세서의 어딘가 다른 곳에 개시된 다른 특징부와 함께, 그룹화하여 형성된 특징부들의 다른 조합을 포함한다. 본 발명의 방법의 특정 실시 형태의 일부는 하기와 같다:
- [0008] 본 명세서에 개시된 방법에서는, (a) 아이소부탄올을 적어도 하나의 이온성 액체의 존재 하에서 적어도 하나의 균일 산 촉매와 접촉시켜 (i) 다이부틸 에테르를 포함하는 반응 혼합물의 다이부틸 에테르 상, 및 (ii) 반응 혼합물의 이온성 액체 상을 형성하는 단계; 및 (b) 반응 혼합물의 다이부틸 에테르 상을 반응 혼합물의 이온성 액체 상으로부터 분리하여 다이부틸 에테르 생성물을 회수하는 단계에 의해 다이부틸 에테르가 반응 혼합물에서 제조되며, 여기서 이온성 액체는 하기 화학식의 구조로 나타내어진다:
-
- [0009]
- [0010] 여기서,
- [0011] 양이온 중의, Z는 $-(CH_2)_n-$ 이고, n은 2 내지 12의 정수이며; R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, 및 C_3 내지 C_6 직쇄 또는 분지형 1가 알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0012] A^- 는 $[CH_3OSO_3]^-$, $[C_2H_5OSO_3]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[HCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$, $[HCC1FCF_2SO_3]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$, $[CF_3OCFHCF_2SO_3]^-$, $[CF_3CF_2OCFHCF_2SO_3]^-$, $[CF_3CFHOCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$, 및 $[(CF_3CFHCF_2SO_2)_2N]^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온이다.
- [0013] 에테르, 예를 들어 본 발명의 방법에 의해 제조된 다이알킬 에테르는 가솔린, 디젤 연료 및 제트 연료와 같은 운송 연료에서 용매, 가소제 및 첨가제로서 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 명세서에는 적어도 하나의 이온성 액체 및 적어도 하나의 산 촉매의 존재 하에 다이알킬 에테르를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 균일 산 촉매가 사용되는 경우, 본 방법은 생성물 다이알킬 에테르가 이온성 액체 및 산 촉매를 포함하는 이온성 액체 상으로부터 분리된 생성물 상으로 회수될 수 있다는 점에서 이점을 제공한다.
- [0015] 본 발명의 방법의 설명에서, 본 명세서의 다양한 위치에 채용된 소정의 용어에 대하여 하기의 정의 체계 (definitional structure)가 제공된다.
- [0016] "알칸" 또는 "알칸 화합물"은 일반 화학식 C_nH_{2n+2} 를 갖는 포화 탄화수소이며, 직쇄, 분지형 또는 환형 화합물일 수 있다.
- [0017] "알켄" 또는 "알켄 화합물"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 불포화 탄화수소이며, 직쇄, 분지형 또는 환형 화합물일 수 있다.

- [0018] "알콕시" 라디칼은 산소 원자를 통해 결합된 직쇄 또는 분지형 알킬 기이다.
- [0019] "알킬" 라디칼은 임의의 탄소 원자로부터 수소 원자를 제거함으로써 알칸으로부터 유도된 1가 기: $-C_nH_{2n+1}$ (여기서, $n = 1$ 임)이다. 알킬 라디칼은 C_1 내지 C_{20} 직쇄, 분지형 또는 사이클로알킬 라디칼일 수 있다. 적합한 알킬 라디칼의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, t-부틸, n-펜틸, n-헥실, 사이클로헥실, n-옥틸, 트라이메틸펜틸, 및 사이클로옥틸 라디칼이 포함된다.
- [0020] "방향족" 또는 "방향족 화합물"은 벤젠과, 화학적 거동이 벤젠과 유사한 화합물을 포함한다.
- [0021] "아릴" 라디칼은 자유 원자가(free valence)가 방향족 고리의 탄소 원자에 대한 것인 1가 기이다. 아릴 부분은 하나 이상의 방향족 고리를 포함할 수 있으며, 불활성 기, 즉 그의 존재가 반응을 방해하지 않는 기에 의해 치환될 수 있다. 적합한 아릴 기의 예에는 페닐, 메틸페닐, 에틸페닐, n-프로필페닐, n-부틸페닐, t-부틸페닐, 바이페닐, 나프틸 및 에틸나프틸 라디칼이 포함된다.
- [0022] "플루오로알콕시" 라디칼은 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자에 의해 대체된 알콕시 라디칼이다.
- [0023] "플루오로알킬" 라디칼은 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자에 의해 대체된 알킬 라디칼이다.
- [0024] "할로겐"은 브롬, 요오드, 염소 또는 불소 원자이다.
- [0025] "헤테로알킬" 라디칼은 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 알킬 기이다.
- [0026] "헤테로아릴" 라디칼은 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 아릴 기이다.
- [0027] "헤테로원자"는 라디칼의 구조에서 탄소 이외의 원자이다.
- [0028] "~로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원으로 선택적으로 치환된"은, 알칸, 알켄, 알콕시, 알킬, 아릴, 플루오로알콕시, 플루오로알킬, 헤테로알킬, 헤테로아릴, 퍼플루오로알콕시, 또는 퍼플루오로알킬 라디칼 또는 부분을 언급할 때, 라디칼 또는 부분의 탄소 사슬 상의 하나 이상의 수소가 언급된 치환체 군의 구성원들 중 하나 이상으로 독립적으로 치환될 수 있음을 의미한다. 예를 들어, 선택적으로 치환된 $-C_2H_5$ 라디칼 또는 부분은 제한 없이 $-CF_2CF_3$, $-CH_2CH_2OH$ 또는 $-CF_2CF_2I$ 일 수 있으며, 여기서 치환체 군은 F, I 및 OH로 이루어진다.
- [0029] "퍼플루오로알콕시" 라디칼은 모든 수소 원자가 불소 원자에 의해 대체된 알콕시 라디칼이다.
- [0030] "퍼플루오로알킬" 라디칼은 모든 수소 원자가 불소 원자에 의해 대체된 알킬 라디칼이다.
- [0031] 본 명세서에 개시된 방법에서는, (a) 아이소부탄올을 적어도 하나의 이온성 액체의 존재 하에서 적어도 하나의 균일 산 촉매와 접촉시켜 (i) 다이부틸 에테르를 포함하는 반응 혼합물의 다이부틸 에테르 상, 및 (ii) 반응 혼합물의 이온성 액체 상을 형성하는 단계; 및 (b) 반응 혼합물의 다이부틸 에테르 상을 반응 혼합물의 이온성 액체 상으로부터 분리하여 다이부틸 에테르 생성물을 회수하는 단계에 의해 다이부틸 에테르가 반응 혼합물에서 제조되며, 여기서 이온성 액체는 하기 화학식의 구조로 나타내어진다:
-
- [0032] 여기서,
- [0033] 양이온 중의, Z 는 $-(CH_2)_n-$ 이고, n 은 2 내지 12의 정수이며; R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 H, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, 및 C_3 내지 C_6 직쇄 또는 분지형 1가 알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0034] A^- 는 $[CH_3OSO_3]^-$, $[C_2H_5OSO_3]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[HCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$, $[HCC1FCF_2SO_3]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$, $[CF_3OCFHCFC_2SO_3]^-$, $[CF_3CF_2OCFHCF_2SO_3]^-$, $[CF_3CFHOCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$, 및 $[(CF_3CFHCF_2SO_2)_2N]^-$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0035] A^- 는 $[CH_3OSO_3]^-$, $[C_2H_5OSO_3]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[HCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$, $[HCC1FCF_2SO_3]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$, $[CF_3OCFHCFC_2SO_3]^-$, $[CF_3CF_2OCFHCF_2SO_3]^-$, $[CF_3CFHOCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$, 및 $[(CF_3CFHCF_2SO_2)_2N]^-$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

택된 음이온이다.

[0036] 이온성 액체는 실온(약 25°C)에서 액체인 유기 화합물이다. 이 액체들은 매우 낮은 용점을 갖고 넓은 온도 범위에 걸쳐 액체인 경향이 있으며 높은 열 용량을 가지는 것으로 밝혀졌다는 점에서 대부분의 염과는 상이하다. 이온성 액체는 본질적으로 중기압을 갖지 않으며, 중성, 산성 또는 염기성일 수 있다. 이온성 액체의 특성은 양이온 및 음이온의 실체(identity)에 따라 약간의 변동을 나타낼 것이다. 그러나, 본 발명에 유용한 이온성 액체의 양이온 또는 음이온은 원칙적으로 이러한 양이온 및 음이온이 함께 약 100°C에서 또는 그 미만에서 유체인 유기 염을 형성하게 하는 임의의 양이온 또는 음이온일 수 있다.

[0037] 이온성 액체의 물리적 특성 및 화학적 특성은 양이온 및/또는 음이온의 실체에 따라 약간의 변동을 나타낼 것이다 예를 들어, 양이온의 하나 이상의 알킬 사슬의 사슬 길이의 증가는 이온성 액체의 용점, 친수성/친유성, 밀도 및 용매화 세기(solvation strength)와 같은 특성들에 영향을 미칠 것이다. 음이온의 선택은, 예를 들어 조성물의 용점, 수용해도 및 산성도와 배위 특성에 영향을 미칠 수 있다. 양이온 및 음이온의 선택이 이온성 액체의 물리적 및 화학적 특성에 미치는 영향은 와서세이드 및 케임(Wasserscheid and Keim)의 문헌[Angew. Chem. Int. Ed. (2000) 39:3772-3789] 및 셀던(Sheldon)의 문헌[Chem. Commun. (2001) 2399-2407]에 의해 개관되어 있다.

[0038] 본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 이온성 액체는 레불린산 또는 이의 에스테르를 촉매 및 수소 기체의 존재 하에 다이아민과 접촉시켜 N-하이드로카르빌 피롤리딘-2-온을 형성하는 일반적인 방법에 의해서 합성될 수 있다. 이어서, 피롤리딘-2-온의 비-고리 질소를 4차화하여 피롤리딘-2-온을 적당한 이온성 액체로 전환한다. 이러한 피롤리돈계 이온성 액체는 저가의 재생가능한 바이오매스 공급원료로부터 제조할 수 있는 친환경 이온성 액체이다. 이러한 유형의 방법은 미국 특허 제7,157,588호에서 더욱 논의되며, 이는 모든 목적을 위하여 본 명세서의 일부로서 전체적으로 포함된다.

[0039] 이온성 액체는 반응 혼합물에 존재하는 아이소부탄올의 중량에 대해 약 0.1 중량% 이상 또는 약 2 중량% 이상의 양으로, 그리고 또한 약 25 중량% 이하 또는 약 20 중량% 이하의 양으로 반응 혼합물에 존재할 수 있다.

[0040] 본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 촉매는 그 자체가 반응 중에 실질적으로 소비됨이 없이 반응의 평형에 도달하는 속도를 증가시키는 물질이다. 바람직한 실시 형태에서, 촉매는, 촉매 및 반응물이 균일한 동일 상에서 일어나고 촉매가 그 상에서 반응물과 함께 분자적으로 분산되어 있다는 의미에서 균일 촉매이다.

[0041] 일 실시 형태에서, 균일 촉매로서 본 발명에 사용하기에 적합한 산은 pKa가 약 4 미만인 것이고; 다른 실시 형태에서, 균일 촉매로서 본 발명에 사용하기에 적합한 산은 pKa가 약 2 미만인 것이다.

[0042] 일 실시 형태에서, 본 발명에 사용하기에 적합한 균일 산 촉매는 무기산, 유기 설폰산, 헤테로폴리산, 플루오로알킬 설폰산, 금속 설포네이트, 금속 트라이플루오로아세테이트, 이들의 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 균일 산 촉매는 황산, 플루오로설폰산, 아인산, p-톨루엔설폰산, 벤젠설폰산, 인팅스텐산, 인몰리브덴산, 트라이플루오로메탄설폰산, 노나플루오로부탄설폰산, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰산, 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로판설폰산, 비스무트 트라이플레이트, 이트륨 트라이플레이트, 이테르븀 트라이플레이트, 네오디뮴 트라이플레이트, 란탄 트라이플레이트, 스칸듐 트라이플레이트, 및 지르코늄 트라이플레이트로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0043] 촉매는 반응 혼합물에 존재하는 아이소 부탄올의 중량에 대해 약 0.1 중량% 이상 또는 약 1 중량% 이상의 양으로, 그리고 또한 약 20 중량% 이하, 또는 약 10 중량% 이하, 또는 약 5 중량% 이하의 양으로 반응 혼합물에 존재할 수 있다.

[0044] 반응은 약 50°C 내지 약 300°C의 온도에서 수행될 수 있다. 일 실시 형태에서, 이 온도는 약 100°C 내지 약 250°C이다. 반응은 대략 대기압(약 0.1 MPa) 내지 약 20.7 MPa의 압력에서 수행될 수 있다. 더욱 구체적인 실시 형태에서, 압력은 약 0.1 MPa 내지 약 3.45 MPa이다. 반응은 불활성 분위기 하에서 수행될 수 있으며, 이를 위해서는 질소, 아르곤 및 헬륨과 같은 불활성 가스가 적합하다.

[0045] 일 실시 형태에서, 반응은 액상에서 수행된다. 대안적인 바람직한 실시 형태에서, 반응은 생성물 다이부틸 에테르가 기상으로 존재하도록 승온 및/또는 승압에서 수행된다. 그러한 기상 다이부틸 에테르는 온도 및/또는 압력을 감소시킴으로써 액체로 응축될 수 있다. 온도 및/또는 압력의 감소는 반응 용기 그 자체에서 일어날 수 있거나, 또는 대안적으로 기상이 별도의 용기에 수집될 수 있으며, 이어서 여기서 기상이 액상으로 응축된다.

- [0046] 반응 시간은 반응물, 반응 조건 및 반응기와 같은 많은 인자들에 좌우될 것이며, 다이부틸 에테르의 고수율을 달성하기 위해 조정될 수 있다. 반응은 배치(batch) 모드로 또는 연속 모드로 수행될 수 있다.
- [0047] 이러한 반응에서 이온성 액체의 사용에 대한 이점은, 다이부틸 에테르 생성물이 형성된 결과, 다이부틸 에테르 생성물이 반응 혼합물의 제1 상("다이부틸 에테르 상")에 있게 되는데, 이러한 제1 상은 이온성 액체 및 촉매가 있게 되는 제2 상("이온성 액체 상")과 분리되어 있다는 것이다. 따라서, (다이부틸 에테르 상 내의) 다이부틸 에테르 생성물 또는 생성물들은, 예를 들어 가만히 따르는 것(decantation)에 의해 (이온성 액체 상 내의) 산 촉매로부터 용이하게 회수 가능하다.
- [0048] 다른 실시 형태에서, 분리된 이온성 액체 상은 반응 혼합물에 다시 첨가하기 위해 재순환될 수 있다. 하나 이상의 다이부틸 에테르로의 아이소부탄올의 전환은 물의 형성으로 이어진다. 따라서, 이온성 액체 상에 함유된 이온성 액체의 재순환이 요망될 경우, 이온성 액체 상을 처리하여 물을 제거할 필요가 있을 수 있다. 물의 제거를 위한 일반적인 한 가지 처리 방법은 중류를 이용하는 것이다. 이온성 액체는 무시할 정도의 증기압을 가지고 본 발명에 유용한 촉매는 일반적으로 비점이 물의 비점보다 높으며, 따라서 이온성 액체 상을 증류할 때 증류탑(distillation column)의 상부로부터 물을 제거하는 것이 일반적으로 가능하며, 반면에 이온성 액체 및 촉매는 증류탑의 하부로부터 제거될 것이다. 이온성 액체로부터의 물의 분리에 적용 가능한 중류 방법은 문헌 [Distillation" of Perry's Chemical Engineers Handbook, 7th Ed. (McGraw-Hill, 1997)]의 섹션(section) 13에 추가로 논의되어 있다. 추가의 단계에서, 여과 또는 원심분리에 의해 이온성 액체로부터 촉매 잔류물이 분리될 수 있거나, 또는 이온성 액체와 함께 촉매 잔류물이 반응 혼합물로 되돌려질 수 있다.
- [0049] 분리 및/또는 회수된 다이부틸 에테르 상은 선택적으로 추가로 정제될 수 있고 그대로 사용될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 다양한 다른 실시 형태에서, 본 명세서에 설명되거나 개시된 개별적인 임의의 양이온을 선택함으로써 그리고 본 명세서에 설명되거나 개시된 개별적인 임의의 음이온을 선택함으로써 형성된 이온성 액체는 반응 혼합물에 사용되어 다이부틸 에테르를 제조할 수 있다. 상용하여, 또 다른 실시 형태에서, (i) 본 명세서에 설명되고 개시된 양이온들의 전체 군의 개별 구성원들의 모든 다양한 상이한 조합으로 상기 전체 군으로부터 취해진 양이온들의 임의의 크기의 하위 군(subgroup), 및 (ii) 본 명세서에 설명되고 개시된 음이온들의 전체 군의 개별 구성원들의 모든 다양한 상이한 조합으로 상기 전체 군으로부터 취해진 음이온들의 임의의 크기의 하위 군을 선택함으로써 형성된 이온성 액체의 하위 군은 반응 혼합물에 사용되어 다이부틸 에테르를 제조할 수 있다. 전술한 바와 같이 선택함으로써 이온성 액체 또는 이온성 액체의 하위 군을 형성하는 데 있어서, 이온성 액체 또는 하위 군은 상기 전체 군에서 빠진 양이온 및/또는 음이온의 군의 구성원의 부재 하에 사용되어 상기 선택이 이루어질 것이며, 따라서 그 선택은 바람직하다면 사용을 위해 포함된 군의 구성원보다는 오히려 사용에서 빠진 전체 군의 구성원의 견지에서 이루어질 수 있다.
- [0051] 본 명세서에 나타낸 각각의 화학식은, (1) 변수 라디칼, 치환체 또는 수치 계수 중 하나에 대한 (나머지 모든 다른 변수 라디칼, 치환체 또는 수치 계수는 일정하게 유지하면서 행하는) 규정된 범위 내로부터의 선택, 및 (2) 각각의 나머지 변수 라디칼, 치환체 또는 수치 계수에 대한 (나머지 다른 것들은 일정하게 유지하면서 행하는) 규정된 범위 내로부터의 동일한 선택을 차례로 수행함으로써, 그러한 화학식에서 조합될 수 있는 별도의 개별적인 화합물의 각각 및 전부를 기술한다. 규정된 범위 내에서 상기 범위에 의해 기재된 군의 구성원 중 단지 하나의 임의의 변수 라디칼, 치환체 또는 수치 계수에 대하여 행해진 선택에 더하여, 라디칼, 치환체 또는 수치 계수의 전체 군 중 하나를 초과하나 구성원 전부보다는 적은 구성원을 선택함으로써 복수의 화합물이 기술될 수 있다. 임의의 변수 라디칼, 치환체 또는 수치 계수에 대하여 규정된 범위 내에서 행해진 선택이 (i) 상기 범위에 의해 기술된 전체 군 중 단지 하나의 구성원을 포함하거나, 또는 (ii) 전체 군 중 하나를 초과하나 구성원 전부보다는 적은 구성원을 포함하는 하위 군일 때, 선택된 구성원(들)은 상기 하위 군을 형성하는 데 선택되지 않은 전체 군 중의 구성원(들)을 제외함으로써 선택된다. 이러한 화합물 또는 복수의 화합물들은 그러한 경우에 하나 이상의 변수 라디칼, 치환체 또는 수치 계수의 정의에 의해 특성화될 수 있는데, 이러한 정의는 그러한 변수에 대하여 규정된 범위의 전체 군을 말하나 하위 군을 형성하는 데 제외된 구성원(들)은 전체 군에 존재하지 않는다.
- [0052] 본 발명의 방법으로부터 유리한 특징 및 효과가 획득될 수 있는 방법은 후술하는 바와 같이 일련의 가공(prophetic) 실시예(실시예 1 및 실시예 2)의 형태로 기재된다. 이들 실시예가 기초한 이들 방법의 실시 형태는 단지 대표적인 것이며, 본 발명을 예시하기 위한 이들 실시 형태의 선택은 이들 실시예에 개시되지 않은 조건, 배열, 접근법, 상황, 반응물, 기술 또는 프로토콜이 이들 방법을 실시하는 데 적합하지 않거나, 또는 이들 실시예에 개시되지 않은 요지가 첨부된 특허청구범위 및 그 등가물의 범주에서 배제됨을 나타내는 것은 아니다.

[0053] 일반적 재료 및 방법

[0054] 하기의 약어가 사용된다:

[0055] 핵 자기 공명은 NMR로 약기되며, 가스 크로마토그래피는 GC로 약기되며, 가스 크로마토그래피-질량 분석법은 GC-MS로 약기되며, 박층 크로마토그래피는 TLC로 약기되며, 열중량 분석(유니버설(Universal) V3.9A TA 기기 분석기 (티에이 인스트루먼츠, 인크.(TA Instruments, Inc.), 미국 텔라웨어주 뉴캐슬 소재)를 사용함)은 TGA로 약기된다. 섭씨는 C로 약기되며, 메가 파스칼은 MPa로 약기되며, 그램은 g로 약기되며, 킬로그램은 Kg로 약기되며, 밀리리터는 ml로 약기되며, 시간은 hr 또는 h로 약기되며, 중량 퍼센트는 wt%로 약기되며, 밀리당량(milliequivalent)은 meq로 약기되며, 용점은 Mp로 약기되며, 시차 주사 열량측정법은 DSC로 약기된다.

[0056] 1-부틸-2,3-다이메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-도데실-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-헥사데실-3-메틸 이미다졸륨 클로라이드, 1-옥타데실-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 이미다졸, 테트라하이드로푸란, 요오도프로판, 아세토니트릴, 요오도페플루오로헥산, 톨루엔, 아이소부탄올, 발연황산(20% SO₃), 아황산나트륨 (Na₂SO₃, 98%), 및 아세톤은 아크로스(Acros) (미국 뉴햄셔주 햄프턴 소재)로부터 획득하였다. 메타중아황산칼륨 (K₂S₂O₅, 99%)은 말린크로드트 래버리토리 케미칼스(Mallinckrodt Laboratory Chemicals) (미국 뉴욕주 필립스버그 소재)로부터 획득하였다. 아황산칼륨 수화물 (KHSO₃ · xH₂O, 95%), 중아황산나트륨 (NaHSO₃), 탄산나트륨, 황산마그네슘, 인팅스텐산, 에틸 에테르, 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-트라이데카플루오로-8-요오도옥탄, 트라이옥틸 포스핀 및 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드 (98%)는 알드리치(Aldrich) (미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 획득하였다. 황산 및 염화메틸렌은 이엠디 케미칼스, 인크.(EMD Chemicals, Inc.) (미국 뉴욕주 깁스타운 소재)로부터 획득하였다. 퍼플루오로(에틸비닐 에테르), 퍼플루오로(메틸비닐 에테르), 헥사플루오로프로펜 및 테트라플루오로에틸렌은 듀폰 플루오로프로덕츠(DuPont Fluoroproducts) (미국 텔라웨어주 월밍턴 소재)로부터 획득하였다. 1-부틸-메틸이미다졸륨 클로라이드는 플루카(Fluka) (시그마-알드리치(Sigma-Aldrich), 미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 획득하였다. 테트라-n-부틸포스포늄 브로마이드 및 테트라데실(트라이-n-헥실)포스포늄 클로라이드는 사이텍(Cytec) (캐나다 인크.(Canada Inc.), 캐나다 온타리오주 나이아가라 폴스 소재)으로부터 획득하였다. 1,1,2,2-테트라플루오로-2-(펜타플루오로에톡시)설포네이트는 신퀘스트 래버리토리즈, 인크.(SynQuest Laboratories, Inc.) (미국 플로리다주 앨라주아 소재)로부터 획득하였다.

[0057] 음이온의 제조

[0058] (A) 포타슘 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트 (TFES-K) ($[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$)의 합성:

[0059] 1 갤런 하스텔로이(등록상표) C276 반응 용기를 아황산칼륨 수화물 (176 g, 1.0 몰), 메타중아황산칼륨 (610 g, 2.8 몰) 및 탈이온수 (2000 ml)의 용액으로 충전하였다. 이 용액의 pH는 5.8이었다. 용기를 18°C로 냉각시키고, 0.10 MPa로 소기하고, 질소로 퍼징하였다. 소기/퍼징 사이클을 2회 더 반복하였다. 이어서, 용기에 테트라플루오로에틸렌 (TFE, 66 g)을 첨가하였고, 이를 100°C로 가열하였으며, 이때 내부 압력은 1.14 MPa이었다. 반응 온도를 125°C로 증가시켰으며, 3시간 동안 그 온도에서 유지하였다. TFE 압력이 반응으로 인해 감소됨에 따라, 더 많은 TFE를 적은 분취량(매회 20 내지 30 g)으로 첨가하여 작동 압력을 대략 1.14 내지 1.48 MPa로 유지하였다. 일단 초기 66 g의 사전 충전 후 500 g (5.0 몰)의 TFE가 공급되면, 용기를 통기시키고 25°C로 냉각시켰다. 투명한 담황색 반응 용액의 pH는 10 내지 11이었다. 메타중아황산칼륨 (16 g)의 첨가를 통해 이 용액을 pH 7로 완충시켰다.

[0060] 회전 증발기 상에서 진공 상태에서 물을 제거하여 젖은 고형물을 생성하였다. 이어서, 고형물을 72시간 동안 냉동 건조기 (버티스 프리즈모빌(Virtis Freezemobile) 35x1; 미국 뉴욕주 가디너 소재) 안에 두어 물 함량을 대략 1.5 wt% (1387 g 조물질)로 감소시켰다. 전체 고형물의 이론적인 질량은 1351 g이었다. 질량 수지(mass balance)는 이상적인 것에 매우 가까웠으며, 단리된 고형물은 수분으로 인해 약간 더 높은 질량을 가졌다. 이러한 추가된 냉동 건조 단계는 자유-유동 백색 분말을 생성하는 이점을 가졌으며, 반면에 진공 오븐 내에서의 처리는 비누같은(soapy) 고형물 케이크를 생성하였는데 이는 제거하기가 매우 어려웠으며 조각내고 부수어서 플라스크로부터 꺼내야 했다.

[0061] 조 TFES-K는 시약 등급 아세톤에 의한 추출, 여과 및 건조에 의해 추가로 정제 및 단리할 수 있다.

[0062] ^{19}F NMR (D_2O) δ -122.0 (dt, $J_{\text{FH}} = 6$ Hz, $J_{\text{FF}} = 6$ Hz, 2F); -136.1 (dt, $J_{\text{FH}} = 53$ Hz, 2F).

[0063] ^1H NMR (D_2O) δ 6.4 (tt, $J_{\text{FH}} = 53$ Hz, $J_{\text{FF}} = 6$ Hz, 1H).

[0064] 칼-피셔 적정(Karl-Fisher titration)에 의한 물 (%): 580 ppm.

[0065] $\text{C}_2\text{HO}_3\text{F}_4\text{SK}$ 에 대한 해석적 계산: C, 10.9: H, 0.5: N, 0.0 실험 결과: C, 11.1: H, 0.7: N, 0.2.

[0066] Mp (DSC): 242°C.

[0067] TGA (공기): 367°C에서 10% 중량 손실, 375°C에서 50% 중량 손실.

[0068] TGA (N_2): 363°C에서 10% 중량 손실, 375°C에서 50% 중량 손실.

[0069] (B) 포타슘-1,1,2-트라이플루오로-2-(퍼플루오로에톡시)에탄설포네이트 (TPES-K)의 합성:

[0070] 1 갤런 하스텔로이(등록상표) C276 반응 용기를 아황산칼륨 수화물 (88 g, 0.56 몰), 메타중아황산칼륨 (340 g, 1.53 몰) 및 탈이온수 (2000 mL)의 용액으로 충전하였다. 용기를 7°C로 냉각시키고, 0.05 MPa로 소기하고, 질소로 퍼징하였다. 소기/퍼징 사이클을 2회 더 반복하였다. 이어서, 용기에 퍼플루오로(에틸비닐 에테르) (PEVE, 600 g, 2.78 몰)를 첨가하고, 이를 125°C로 가열하였으며, 이때 내부 압력은 2.31 MPa이었다. 반응 온도를 10시간 동안 125°C로 유지하였다. 압력이 0.26 MPa로 강하되었으며, 이 시점에서 용기를 통기하고 25°C로 냉각시켰다. 조 반응 생성물은 무색 수성 층 ($\text{pH} = 7$)이 그 위에 있는 백색 결정성 침전물이었다.

[0071] 백색 고형물의 ^{19}F NMR 스펙트럼에 의하면 순수한 원하는 생성물이 나타난 반면, 수성 층의 스펙트럼에 의하면 소량이지만 검출가능한 양의 플루오르화 불순물이 나타났다. 원하는 이성체는 물에 덜 용해성이어서, 이것은 순수 이성체 형태(isomerically pure form)로 침전되었다. 생성물 슬러리를 프릿화 유리 깔때기를 통해 흡입 여과하고, 습윤 케이크를 진공 오븐(60°C, 0.01 MPa)에서 48시간 동안 건조시켰다. 생성물을 회백색(off-white) 결정 (904 g, 97% 수율)으로서 수득하였다.

[0072] ^{19}F NMR (D_2O) δ -86.5 (s, 3F); -89.2, -91.3 (서브스플릿 ABq, $J_{\text{FF}} = 147$ Hz, 2F); -119.3, -121.2 (서브스플릿 ABq, $J_{\text{FF}} = 258$ Hz, 2F); -144.3 (dm, $J_{\text{FH}} = 53$ Hz, 1F).

[0073] ^1H NMR (D_2O) δ 6.7 (dm, $J_{\text{FH}} = 53$ Hz, 1H).

[0074] Mp (DSC) 263°C.

[0075] $\text{C}_4\text{HO}_4\text{F}_8\text{SK}$ 에 대한 해석적 계산: C, 14.3: H, 0.3 실험 결과: C, 14.1: H, 0.3.

[0076] TGA (공기): 359°C에서 10% 중량 손실, 367°C에서 50% 중량 손실.

[0077] TGA (N_2): 362°C에서 10% 중량 손실, 374°C에서 50% 중량 손실.

[0078] (C) 포타슘-1,1,2-트라이플루오로-2-(트라이플루오로메톡시)에탄설포네이트 (TTES-K)의 합성

[0079] 1 갤런 하스텔로이(등록상표) C276 반응 용기를 아황산칼륨 수화물 (114 g, 0.72 몰), 메타중아황산칼륨 (440 g, 1.98 몰) 및 탈이온수 (2000 mL)의 용액으로 충전하였다. 이 용액의 pH는 5.8이었다. 용기를 -35°C로 냉각시키고, 0.08 MPa로 소기하고, 질소로 퍼징하였다. 소기/퍼징 사이클을 2회 더 반복하였다. 이어서, 용기에 퍼플루오로(메틸비닐 에테르) (PMVE, 600 g, 3.61 몰)를 첨가하고, 이를 125°C로 가열하였으며, 이 시점에서 내부 압력은 3.29 MPa이었다. 반응 온도를 6시간 동안 125°C로 유지하였다. 압력이 0.27 MPa로 강하되었으며, 이 시점에서 용기를 통기하고 25°C로 냉각시켰다. 일단 냉각되면, 원하는 생성물의 백색 결정성 침전물이 형성되었으며, 그 위에는 무색의 투명한 수용액($\text{pH} = 7$)이 남았다.

[0080] 백색 고형물의 ^{19}F NMR 스펙트럼에 의하면 순수한 원하는 생성물이 나타난 반면, 수성 층의 스펙트럼에 의하면 소량이지만 검출가능한 양의 플루오르화 불순물이 나타났다. 용액을 6시간 동안 프릿화 유리 깔때기를 통해 흡입 여과하여 물의 대부분을 제거하였다. 이어서, 습윤 케이크를 48시간 동안 0.01 MPa 및 50°C에서 진공 오븐 내에서 건조시켰다. 이로부터 854 g (83% 수율)의 백색 분말이 생성되었다. 최종 생성물은 (^{19}F 및 ^1H NMR에

의하면) 이성체적으로 순수하였는데, 이는 원하지 않는 이성체가 여과 동안 물에 남아 있었기 때문이다.

[0081] ^{19}F NMR (D_2O) δ -59.9 (d, $J_{\text{FH}} = 4$ Hz, 3F); -119.6, -120.2 (서브스플릿 ABq, $J = 260$ Hz, 2F); -144.9 (dm, $J_{\text{FH}} = 53$ Hz, 1F).

[0082] ^1H NMR (D_2O) δ 6.6 (dm, $J_{\text{FH}} = 53$ Hz, 1H).

[0083] 칼-피셔 적정에 의한 물 (%): 71 ppm.

[0084] $\text{C}_3\text{HF}_6\text{SO}_4\text{K}$ 에 대한 해석적 계산: C, 12.6: H, 0.4: N, 0.0 실험 결과: C, 12.6: H, 0.0: N, 0.1.

[0085] Mp (DSC) 257°C.

[0086] TGA (공기): 343°C에서 10% 중량 손실, 358°C에서 50% 중량 손실.

[0087] TGA (N_2): 341°C에서 10% 중량 손실, 357°C에서 50% 중량 손실.

[0088] (D) 소듐 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로판설포네이트 (HFPS-Na)의 합성

[0089] 1 갤런 하스텔로이(등록상표) C 반응 용기를 무수 아황산나트륨 (25 g, 0.20 몰), 중아황산나트륨 73 g, (0.70 몰) 및 탈이온수 (400 ml)의 용액으로 충전하였다. 이 용액의 pH는 5.7이었다. 용기를 4°C로 냉각시키고, 0.08 MPa로 소기하고, 이어서 헥사플루오로프로펜 (HFP, 120 g, 0.8 몰, 0.43 MPa)으로 충전하였다. 용기를 교반하면서 120°C로 가열하고, 그 온도에서 3시간 동안 유지하였다. 압력이 최대 1.83 MPa로 상승되었으며, 이어서 30분 이내에 0.27 MPa로 강하되었다. 마지막으로, 용기를 냉각시키고, 남아 있는 HFP를 통기시켰으며, 반응기를 질소로 퍼징하였다. 최종 용액은 pH가 7.3이었다.

[0090] 회전 증발기 상에서 진공 상태에서 물을 제거하여 젖은 고형물을 생성하였다. 이어서, 고형물을 진공 오븐 (0.02 MPa, 140°C, 48 hr) 내에 두어 대략 1 wt%의 물을 함유한 백색 고형물을 219 g 생성하였다. 전체 고형물의 이론적인 질량은 217 g이었다. 조 HFPS-Na는 시약 등급 아세톤에 의한 추출, 여과 및 건조에 의해 추가로 정제 및 단리할 수 있다.

[0091] ^{19}F NMR (D_2O) δ -74.5 (m, 3F); -113.1, -120.4 (ABq, $J = 264$ Hz, 2F); -211.6 (dm, 1F).

[0092] ^1H NMR (D_2O) δ 5.8 (dm, $J_{\text{FH}} = 43$ Hz, 1H).

[0093] Mp (DSC) 126°C.

[0094] TGA (공기): 326°C에서 10% 중량 손실, 446°C에서 50% 중량 손실.

[0095] TGA (N_2): 322°C에서 10% 중량 손실, 449°C에서 50% 중량 손실.

[0096] 이온성 액체의 제조

[0097] (E) 1-(2-N,N,N-다이메틸프로필아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온의 비스-트라이플루오로메탄설�onium이미드 염의 제조

[0098] a) 1-(2-N,N-다이메틸아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온의 제조

[0099] 에틸 레불리네이트 (18.5 g), N,N-다이메틸에틸렌다이아민 (11.3 g), 및 5% Pd/C (에스카트(ESCAT)-142, 1.0 g)를 400 ml 진탕기 투브 반응기에서 혼합하였다. 반응은 150°C에서 8시간 동안 6.9 MPa의 H_2 하에서 수행하였다.

[0100] 반응물 및 생성물을 25M x 0.25MM ID CP-왁스 58 (FFAP) 컬럼이 구비된, HP-6890 GC (애질런트 테크놀로지스 (Agilent Technologies); 미국 캘리포니아주 팔로 알토 소재) 및 HP-5972A GC-MS 검출기 상에서 기체 크로마토그래피로 분석하였다. GC 수율은 내부 표준으로서 메톡시에틸 에테르를 첨가하여 얻었다. 에틸 레불리네이트 전환율은 99.7%였고, 1-(2-N,N-다이메틸아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온에 대한 생성물 선택율은 98.6%였다.

[0101] b) 1-(2-N,N,N-다이메틸프로필아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온의 요오다이드 염의 제조

[0102] 4차화 반응을 위하여, 정제된 1-(2-N,N-다이메틸아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온 (1.7 g)을 5 g의 건조 아세

토니트릴에 넣고, 1.69 g의 1-요오도프로판을 첨가하였다. 이 혼합물을 질소 분위기 하에서 하룻밤 환류시켰고; TLC에 의하면 반응이 완료된 것으로 나타났으며, 4차 암모늄 화합물의 요오다이드 염이 생성되었다. 이어서, 아세토니트릴을 진공 하에 제거하였다.

[0103] c) 음이온 교환에 의한 1-(2-N,N,N-다이메틸프로필아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온의 비스-트라이플루오로메탄설폰이미드 염의 제조

음이온 교반 반응을 위하여, 단계 (b)의 4차화 반응에서 생성된 요오다이드 염 (1 g)을 물 (5 g)에 첨가한 다음, 에탄올 (5 g)을 첨가하였다. 화학량론적 양의 비스-트라이플루오로메탄설폰이미드를 첨가하고 혼합물을 약 24시간 동안 질소 하에 교반하였다. 오렌지-레드 색상의 분리된 층이 하부에 형성되었고, 이를 물로 재빨리 세척하였고; 위층을 가만히 따라내었다. 이어서, 오렌지-레드 액체를 진공 하에 48시간 동안 100°C 오븐 내에 두어서 이온성 액체 (1-(2-N,N,N-다이메틸프로필아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온의 비스-트라이플루오로메탄설폰이미드 염)을 얻었다. 다음과 같이 열중량 분석에 의해서 이온성 액체의 안정성을 조사하였다: 유니버설 (Universal) V3.9A TA 기기 분석기 (티에이 인스트루먼츠, 인크.(TA Instruments, Inc.), 미국 델라웨어주 뉴캐슬 소재)를 사용하여, 이온성 액체 (79 mg)를 10°C/분으로 최대 800°C까지 가열하였다; 결과는 이온성 액체가 최대 약 300°C까지 분해에 안정한 것으로 나타났다.

[0105] (F) 1-(2-N,N,N-다이메틸프로필아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온의 헥사플루오로포스페이트의 염의 제조

a) 1-(2-N,N,N-다이메틸프로필아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온의 브로마이드 염의 제조

[0107] 4차화 반응을 위하여, 실시예 1에서 합성된, 정제된 1-(2-N,N-다이메틸아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온 (1 g)을 5 g의 건조 아세토니트릴에 넣고, 0.71 g의 1-브로모프로판을 첨가하였다. 이 혼합물을 질소 분위기 하에서 하룻밤 환류시켰고; TLC에 의하면 반응이 완료된 것으로 나타났으며, 4차 암모늄 화합물의 브로마이드 염이 생성되었다. 이어서, 아세토니트릴을 진공 하에 제거하였다.

[0108] b) 음이온 교환에 의한 1-(2-N,N,N-다이메틸프로필아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온의 헥사플루오로포스페이트 염의 제조

[0109] 음이온 교환 반응을 위하여, 실시예 2(a)의 4차화 반응에서 생성된 브로마이드 염 (0.5 g)을 물 (5 g)에 첨가한 다음, 에탄올 (5 g)을 첨가하였다. 화학량론적 양의 비스-헥사플루오로포스페이트 (시그마-알드리치(Sigma-Aldrich))를 첨가하고, 이어서 추가로 2 mL의 물을 첨가하고, 혼합물을 약 24시간 동안 질소 하에 교반하였다. 분리된 층이 하부에 형성되었고 이를 물로 재빨리 세척하였고; 위층을 가만히 따라내었다. 이어서, 나머지 액체를 진공 하에 48시간 동안 100°C 오븐 내에 두어서 이온성 액체를 얻었고; 0.6 g의 이온성 액체를 얻었다.

[0110] (G) 1-(2-N,N,N-다이메틸펜틸아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온의 브로마이드 염의 제조

[0111] a) 1-(2-N,N,N-다이메틸펜틸아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온의 브로마이드 염의 제조

[0112] 4차화 반응을 위하여, 실시예 1(a)에서 합성된, 정제된 1-(2-N,N-다이메틸아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온 (1 g)을 5 g의 건조 아세토니트릴에 넣고, 및 1.51 g의 1-브로모펜탄을 첨가하였다. 이 혼합물을 질소 분위기 하에서 하룻밤 환류시켰고; TLC에 의하면 반응이 완료된 것으로 나타났으며, 4차 암모늄 화합물의 브로마이드 염이 생성되었다. 이어서, 아세토니트릴을 진공 하에 제거하여, 이온성 액체를 얻었다.

[0113] b) 1-(2-N,N,N-다이메틸펜틸아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온의 트라이플루오로메틸설포네이트 염의 제조

[0114] 4차화 반응을 위하여, 단계 (a)에서 제조된, 정제된 1-(2-N,N-다이메틸아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온 (13.5 g)을 20 g의 건조 아세토니트릴에 넣고, 10 g의 1-브로모프로판을 첨가하였다. 혼합물을 60°C에서 4시간 동안 가열하였다. 이어서, 칼륨 트라이플레이트를 아세토니트릴에 첨가하였다 (30 mL의 아세토니트릴 중에 9.5 g). 혼합물을 4시간 동안 60°C에서 교반한 다음 실온에서 하룻밤 두었다. 브롬화칼륨이 침전하였다. 혼합물을 여과하고 브롬화칼륨이 없는 고형물을 진공 하에 두어서 용매를 제거하였다. 혼합물을 건조하여 트라이플루오로메틸설포네이트를 이온성 액체의 음이온으로서 얻었다. 생성물을 NMR로 확인하였다. 이온성 액체 (1-(2-N,N,N-다이메틸펜틸아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온의 트라이플루오로메틸설포네이트 염)의 최종 수득량은 13 g이었다.

[0115] 실시예 1: 다이부틸 에테르로의 아이소부탄올의 전환

[0116] 아이소부탄올 (30 g), 1-(2-N,N,N-다이메틸프로필아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온 1,1,2,2-테트라플루오로메틸설포네이트 (5 g), 및 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설폰산 (0.6 g)을 200 mL 진탕기 투브에 넣는다. 이 투브

를 180°C에서 6시간 동안 진탕시키면서 압력 하에서 가열한다. 이어서, 용기를 실온으로 냉각시키고 압력을 해제시킨다. 가열하기 전, 이들 성분은 단일 액체 상으로서 존재하지만, 이들 성분의 반응 및 냉각 후에는 액체가 2상 시스템(2-phase system)으로 된다. 상부 상은 10% 미만의 아이소부탄올과 함께 주로 다이부틸 에테르를 함유할 것으로 예상된다. 하부 상은 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설휠산, 1-(2-N,N,N-다이메틸프로필아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온, 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 및 물을 함유할 것으로 예상된다. 아이소부탄올의 전환율은 NMR로 측정시 약 90%인 것으로 예상된다. 두 액체 상은 전혀 다르며, 수 분 이내 (5분 미만)에 분리될 것으로 예상된다.

[0117] 실시예 2: 다이부틸 에테르로의 아이소부탄올의 전환

아이소부탄올 (60 g), 1-(2-N,N,N-다이메틸프로필아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트 (10 g), 및 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설휠산 (1.0 g)을 200 mL 진탕기 투브에 넣는다. 이 투브를 180°C에서 6시간 동안 진탕시키면서 압력 하에서 가열한다. 가열하기 전, 이들 성분은 단일 액체 상으로서 존재한다. 이들 성분을 반응 및 냉각시킨 후, 액체는 2상 시스템으로 된다. 상부 상은 25% 미만의 아이소부탄올과 함께 75% 초과의 다이부틸 에테르를 함유할 것으로 예상되며, 측정가능한 양의 이온성 액체 또는 촉매를 포함하지 않는다. 하부 상은 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설휠산, 1-(2-N,N,N-다이메틸프로필아미노에틸)-5-메틸-피롤리딘-2-온 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 물 및 이온성 액체의 합계 중량에 대하여 약 10 중량%의 아이소부탄올을 함유하는 것으로 보여진다. 아이소부탄올의 전환율은 약 90%인 것으로 추정된다. 두 액체 상은 전혀 다르며, 수 분 이내 (5분 미만)에 분리될 것으로 예상된다.