

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-513638

(P2009-513638A)

(43) 公表日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(51) Int.Cl.

C07C 2/70 (2006.01)
C07C 15/107 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

F 1

C07C 2/70
C07C 15/107
B01J 31/02 103Z
C07B 61/00 300

テーマコード(参考)

4G169
4H006
4H039

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2008-537833 (P2008-537833)
(86) (22) 出願日 平成18年10月25日 (2006.10.25)
(85) 翻訳文提出日 平成20年6月26日 (2008.6.26)
(86) 國際出願番号 PCT/US2006/041244
(87) 國際公開番号 WO2007/050492
(87) 國際公開日 平成19年5月3日 (2007.5.3)
(31) 優先権主張番号 60/730,714
(32) 優先日 平成17年10月27日 (2005.10.27)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ
ントン、マーケット・ストリート 100
7
(74) 代理人 100077481
弁理士 谷 義一
(74) 代理人 100088915
弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】芳香族化合物のアルキル化

(57) 【要約】

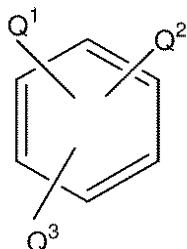
本発明は、イオン性液体を溶剤として用いるアルキル化芳香族化合物の合成に関する。アルキル化芳香族化合物は、芳香族化合物をモノオレフィンと酸触媒の存在下に反応させることにより合成される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 :

【化 1】



10

[式中 :

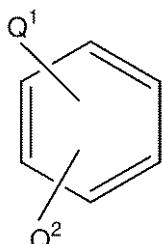
- a) Q¹は、H、-CH₃、-C₂H₅、またはCH₃-CH-CH₃であり；
- b) Q²は、H、-CH₃または-C₂H₅であり；および
- c) Q³は、炭素原子が芳香族化合物に結合している単一のCH基をその中に有する-C₂H₅またはC₃～C₁₈直鎖アルキル基である]；

の少なくとも 1 種のアルキル化芳香族化合物の製造方法であって、

(A) C₂～C₁₈直鎖モノオレフィンを、式 :

20

【化 2】



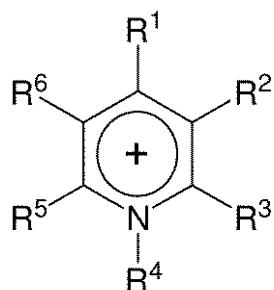
30

[式中、Q¹およびQ²は上述のとおりである]；

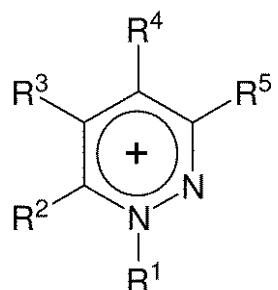
の芳香族化合物と、

式Z⁺A⁻の少なくとも 1 種のイオン性液体であって、Z⁺が：

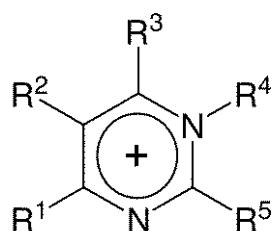
【化3】



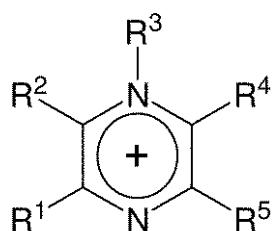
ピリジニウム



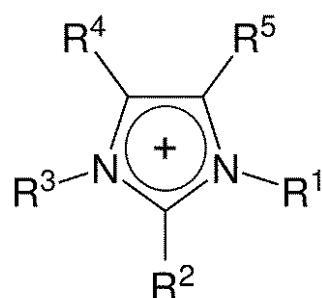
ピリダジニウム



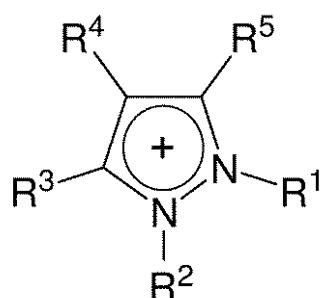
ピリミジニウム



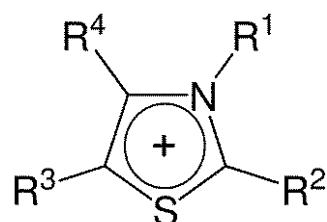
ピラジニウム



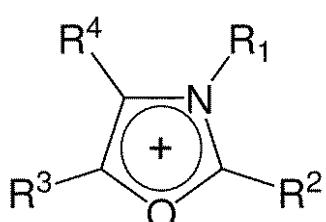
イミダゾリウム



ピラゾリウム



チアゾリウム



オキサゾリウム

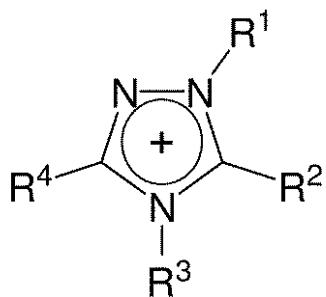
10

20

30

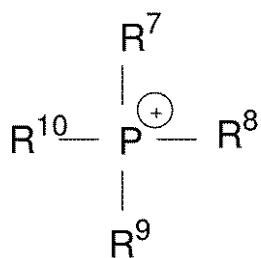
40

【化4】

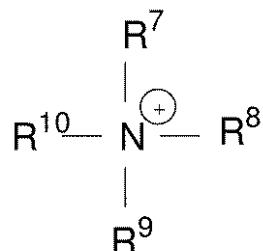


10

トリアゾリウム



および



20

ホスホニウム

アンモニウム

[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は：

(i) H

(ii) ハロゲン

(iii) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；(iv) O、NおよびSからなる群から選択される1～3個のヘテロ原子を含み、および任意選択的にCl、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；(v) C₆～C₂₅非置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する非置換ヘテロアリール；および(vi) C₆～C₂₅置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは；(1) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH₂、および

(4) SH

からなる群から独立して選択される1～3個の置換基を有する、置換アリールまたは置換ヘテロアリール；

からなる群から独立して選択され、

R⁷、R⁸、R⁹、およびR¹⁰は：

40

50

(v i i) 任意選択的に、C₁、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(v i i i) O、NおよびSからなる群から選択される1～3個のヘテロ原子を含み、および任意選択的にC₁、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(i x) C₆～C₂₅非置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有するC₃～C₂₅非置換ヘテロアリール；および

(x) C₆～C₂₅置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有するC₃～C₂₅置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは；

(1) 任意選択的に、C₁、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH₂、および

(4) SH

からなる群から独立して選択される1～3個の置換基を有する、置換アリールまたは置換ヘテロアリール；

からなる群から独立して選択され、

ここで、任意選択的に、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、およびR¹⁰のうちの少なくとも2つが、環状または二環式アルカニルまたはアルケニル基と一緒に形成してもよい]；

からなる群から選択されるカチオンであり、および

A⁻が、R¹¹-SO₃⁻または(R¹²-SO₂)₂N⁻

[式中、R¹¹およびR¹²は：

(i) 任意選択的に、C₁、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(i i) O、NおよびSからなる群から選択される1～3個のヘテロ原子を含み、および任意選択的にC₁、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(i i i) C₆～C₂₅非置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する非置換ヘテロアリール；および

(i v) C₆～C₂₅置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは；

(1) 任意選択的に、C₁、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH₂、および

(4) SH

からなる群から独立して選択される1～3個の置換基を有する、置換アリールまたは置換ヘテロアリール；

からなる群から独立して選択される]

である、イオン性液体中ににおいて、

前記イオン性液体中に可溶性である少なくとも1種の酸触媒の存在下、約25～約2

10

20

30

40

50

00 の温度で、および大気圧と、反応体を液状に維持するために必要な圧力との間の圧力で反応させて、

少なくとも1種のアルキル芳香族化合物を含有する有機相と、少なくとも1種の酸触媒を含有するイオン性液体相とを含む反応生成物を形成する工程、および

(B) 前記少なくとも1種のアルキル化芳香族化合物を含む前記有機相を、前記イオン性液体相から分離する工程

を含む方法によることを特徴とする製造方法。

【請求項2】

A⁻が、[CH₃OSO₃]⁻、[C₂H₅OSO₃]⁻、[CF₃SO₃]⁻、[HCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃HFCFCF₂SO₃]⁻、[HCC1FCFC₂SO₃]⁻、[(CF₃SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CF₂SO₂)₂N]⁻、[CF₃OCHFCFC₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCHFCFC₂SO₃]⁻、[CF₃CFHOCH₂CF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₂HCF₂OCH₂CF₂SO₃]⁻、[CF₂ICF₂OCH₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCH₂CF₂SO₃]⁻、および[(CF₂HCF₂SO₂)₂N]⁻からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記少なくとも1種のイオン性液体が、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-ブチル-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-ヘキサデシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-オクタデシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-プロピル-3-(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)イミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエチル)-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-トリデカフルオロオクチル)イミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パフルオロエトキシ)エタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パフルオロエトキシ)エタンスルホネート、テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パフルオロエトキシ)エタンスルホネート、テトラデシル(トリ-n-ブチル)ホスホニウム1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート、テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パフルオロエトキシ)エタンスルホネート、テトラデシル(トリ-n-ブチル)ホスホニウム1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート、テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート、テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パフルオロプロポキシ)エタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ペンタフルオロエトキシ)スルホネート、(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチル)-トリオクチルホスホニウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-メチル-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチル)イミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、テトラ-n-ブチルホスホニウム1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート、テトラ-n-ブチルホスホニウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パフルオロエトキシ)エタンスルホネート、およびテトラ-n-ブチルホスホニウム1,1

10

20

30

40

50

, 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロプロポキシ) エタンスルホネートからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

Q¹ および Q² が H であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記芳香族化合物が、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼンまたはイソプロピルベンゼンであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 種の触媒が、約 4 未満の pKa を有する均一系酸触媒であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記少なくとも 1 種の触媒が、約 2 未満の pKa を有する均一系酸触媒であることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記少なくとも 1 種の触媒が、無機酸、有機スルホン酸、ヘテロポリ酸、フルオロアルキルスルホン酸、金属スルホン酸塩、金属トリフルオロ酢酸塩、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される均一系酸触媒であることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

20

【請求項 9】

前記少なくとも 1 種の触媒が、硫酸、フルオロスルホン酸、亜リン酸、p - トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、リンタンゲステン酸、リンモリブデン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸、1 , 1 , 2 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホン酸、ビスマストリフレート、イットリウムトリフレート、イッテルビウムトリフレート、ネオジムトリフレート、ランタントリフレート、スカンジウムトリフレート、およびジルコニウムトリフレートからなる群から選択される均一系酸触媒であることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

20

【請求項 10】

前記触媒が、前記芳香族化合物と、前記モノオレフィンと、前記少なくとも 1 種のイオン性液体とを含む反応溶液の約 0 . 0 1 重量 % ~ 約 2 0 重量 % の濃度で用いられることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 11】

温度が約 2 5 であり、圧力が大気圧であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

反応開始時において、前記芳香族化合物対前記モノオレフィンのモル比が少なくとも約 3 : 1 であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、アルキル化芳香族化合物の製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0 0 0 2】

ベンゼンおよびベンゼン誘導体などの芳香族化合物のオレフィンでのアルキル化が、化学産業において大規模に実施されている非特許文献 1 および非特許文献 2 。アルキルベンゼンは、多くの産業的用途を有する。例えば、エチレンとベンゼンとの反応により形成されるエチルベンゼンは、スチレン製造における中間体である。ベンゼンのプロピレンでのアルキル化では、フェノールおよびアセトン製造における中間体であるクメンが得られる。直鎖アルキルベンゼンは、長鎖オレフィン (約 1 0 ~ 1 8 個の炭素原子) のベンゼンまたはベンゼン誘導体との反応から合成され ; 次いで、この直鎖アルキルベンゼンがスルホン化されて界面活性剤が製造される。

50

【0003】

これらの反応に対する一つの不利益は、触媒の反応生成物からの分離に関連するコストである。触媒が反応生成物から容易に分離されることが可能であるような方法でアルキル化反応を実施することが有利となるであろう。

【0004】

イオン性液体は、約100またはそれ未満で液状であるイオンから組成される液体である（非特許文献3）。イオン性液体は、ごく僅かな蒸気圧を示し、揮発性物質の排出ならびに、帯水層および飲用水汚染などの環境への配慮により慣習的な産業溶剤の使用を制限する規制圧力の増加に伴って、従来の溶剤の代替品として機能することが可能であるイオン性液体を作成するために多大なりサーチが取り組まれてきた。

10

【0005】

米国特許公報（特許文献1）は、イオン性液体を触媒として使用する直鎖アルキルベンゼンについての製造方法を提供する。

【0006】

【特許文献1】米国特許第5,824,832号明細書

【特許文献2】米国特許第2,403,207号明細書

【非特許文献1】ペレゴ（Perego）およびインガリナ（Ingalilina）（「カタリストウデイ（Catalysis Today）」（2002年）73：3～22ページ

【非特許文献2】アルメイダ（Almeida）ら、（「JAOCS」（1994年）71：675～694ページ）

20

【非特許文献3】「サイエンス（Science）」（2003年）302：792～793ページ

【非特許文献4】ライス（Rice）ら、（「Inorg. Chem.」、1991年、30：4635～4638ページ）

【非特許文献5】コッフマン（Coffman）ら、（「J. Org. Chem.」、1949年、14：747～753ページ

30

【非特許文献6】コシャール（Koshar）ら、（「J. Am. Chem. Soc.」（1953年）75：4595～4596ページ）

【非特許文献7】H. S. フォグラー（H. S. Fogler）、「基礎的化学反応工学（Elementary Chemical Reaction Engineering）」、プレンティス・ホール社（Prentice-Hall, Inc.）、米国ニュージャージー州（N. J., USA）

【非特許文献8】ワッサーシード（Wasserscheid）およびカイム（Keim）（「Angew. Chem. Int. Ed.」（2000年）39：3772～3789ページ）

【非特許文献9】シェルドン（Sheldon）（「Chem. Commun.」（2001年）2399～2407年）

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

40

【0007】

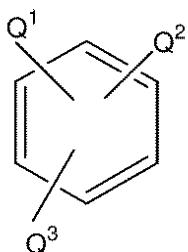
本発明は、イオン性液体を溶剤として用いて芳香族アルキル化反応を実施する方法を提供する。この反応についてイオン性液体を溶剤として使用することで、生成物の触媒からの容易な分離が可能となる。

【0008】

本発明は、式：

【0009】

【化1】



10

【0 0 1 0】

[式中：

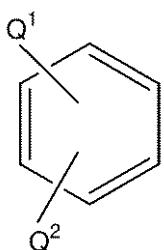
- a) Q¹は、H、-CH₃、-C₂H₅、またはCH₃-CH-CH₃であり；
 - b) Q²は、H、-CH₃または-C₂H₅であり；および
 - c) Q³は、炭素原子が芳香族化合物に結合している単一のCH基をその中に有する-C₂H₅またはC₃～C₁₈直鎖アルキル基である]
- の少なくとも1種のアルキル化芳香族化合物の製造方法であって、

(A) C₂～C₁₈直鎖モノオレフィンを、式：

【0 0 1 1】

【化2】

20



【0 0 1 2】

[式中、Q¹およびQ²は上述のとおりである]

30

の芳香族化合物と；

式Z+A-の少なくとも1種のイオン性液体であって、Z+およびA-が、発明を実施するための最良の形態において定義されているとおりであるイオン性液体中において；イオン性液体中に可溶性である少なくとも1種の酸触媒の存在下、約25～約200の温度で、および大気圧と、反応体を液状に維持するために必要な圧力との間の圧力で反応させて、少なくとも1種のアルキル芳香族化合物を含有する有機相と、酸触媒を含有するイオン性液体相とを含む反応生成物を形成する工程、および

(B) 少なくとも1種のアルキル化芳香族化合物を含む有機相を、イオン性液体相から分離する工程

を含む方法による製造方法に関する。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 1 3】

本発明は、芳香族化合物をモノオレフィンで、イオン性液体溶剤の存在下にアルキル化する方法に関する。芳香族アルキル化反応についてのイオン性液体の溶剤としての使用は、生成物を有機相中に回収する一方で、酸触媒をイオン性液体相中に回収することが可能であり、生成物の酸触媒からの分離を容易とすることが可能であるため有利である。

【0 0 1 4】

(定義)

本開示においては、多数の用語および略語が用いられている。以下の定義を提供する。

【0 0 1 5】

50

「イオン性液体」とは、約100またはそれ未満で液状である有機塩を意味する。

【0016】

「アルキル」とは、一般式 C_nH_{2n+1} を有する一価のラジカルを意味する。「一価」とは、1の原子価を有することを意味する。

【0017】

「ヒドロカルビル」とは、炭素および水素のみを含有する1価の基を意味する。

【0018】

「触媒」とは、反応速度に影響を及ぼすが反応平衡には影響を及ぼさず、プロセスから化学的に変化せずに出現する。

【0019】

「均一系酸触媒」とは、同一の相において反応体と分子的に分散している触媒を意味する。

【0020】

アルカン、アルケン、アルコキシ、フルオロアルコキシ、パーフルオロアルコキシ、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、アリールまたはヘテロアリールに言及するとき、「任意選択的に、～からなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されてもよい」という用語は、炭素鎖上の1つまたは複数の水素が、独立して、群の少なくとも1つの構成要素の1つまたは複数で置換され得ることを意味する。例えば、置換 C_2H_5 は、限定されないが、 CF_2CF_3 、 CH_2CH_2OH または CF_2CF_2I であり得る。

【0021】

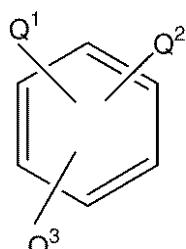
n が炭素鎖の長さを定義する整数である、「 $C_1 \sim C_n$ 直鎖または分岐鎖」という表現は、 C_1 および C_2 が直鎖であり、および $C_3 \sim C_n$ は直鎖または分岐鎖であり得ることを示すことを意味する。

【0022】

本発明は、式：

【0023】

【化3】



【0024】

[式中：

a) Q¹は、H、-CH₃、-C₂H₅、またはCH₃-CH-C₂H₅であり；

b) Q²は、H、-CH₃または-C₂H₅であり；および

c) Q³は、炭素原子が芳香族化合物に結合している単一のCH基をその中に有する-C₂H₅またはC₃~C₁₈直鎖アルキル基である]

の少なくとも1種のアルキル化芳香族化合物の製造方法に関する。

【0025】

本発明の一実施形態において、Q¹およびQ²は共にHである。

【0026】

少なくとも1種のアルキル化芳香族化合物の製造は：

(A) C₂~C₁₈直鎖モノオレフィンを、式：

【0027】

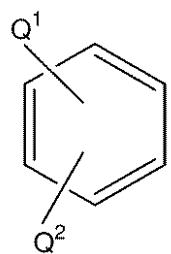
10

20

30

40

【化4】

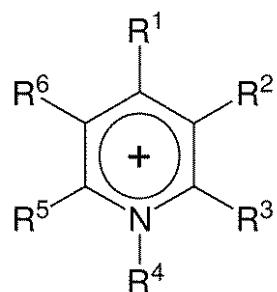


10

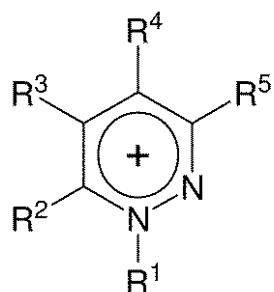
【0028】

[式中、 Q^1 および Q^2 は上述のとおりである]
の芳香族化合物と、
式 Z^+A^- の少なくとも1種のイオン性液体であって、 Z^+ が：
【0029】

【化5】

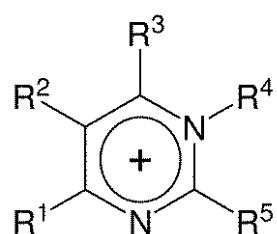


ピリジニウム

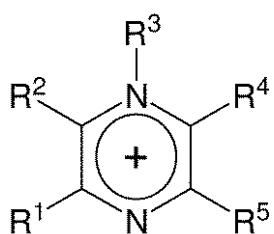


ピリダジニウム

10

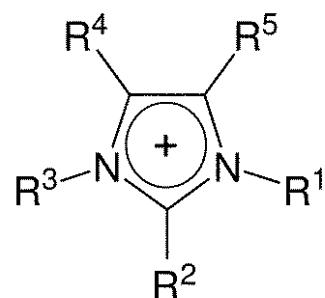


ピリミジニウム

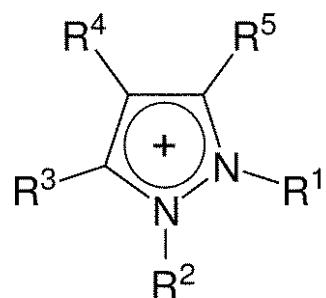


ピラジニウム

20



イミダゾリウム

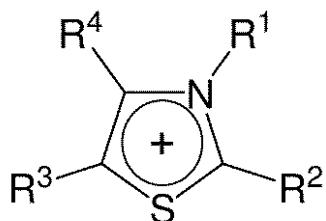


ピラゾリウム

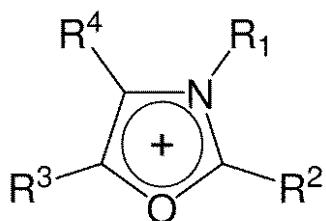
30

【0030】

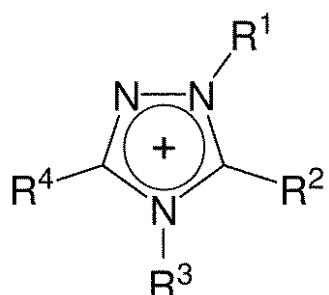
【化6】



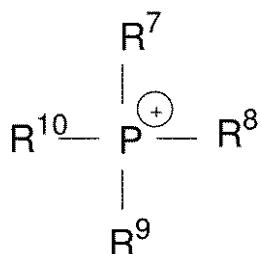
チアゾリウム



オキサゾリウム

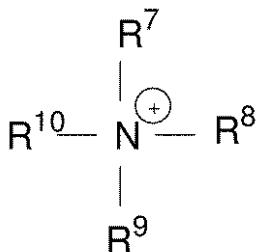


トリアゾリウム



ホスホニウム

および



アンモニウム

【0031】

[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は：

(i) H

(ii) ハロゲン

(iii) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅、好ましくはC₃～C₂₀、直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；(iv) O、NおよびSからなる群から選択される1～3個のヘテロ原子を含み、任意選択的にCl、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅、好ましくはC₃～C₂₀、直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；(v) C₆～C₂₅非置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する非置換ヘテロアリール；および(vi) C₆～C₂₅置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまた

10

20

30

40

50

は置換ヘテロアリールは

(1) 任意選択的に、C₁、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅、好ましくはC₃～C₂₀、直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH₂、および

(4) SH

からなる群から独立して選択される1～3個の置換基を有する、置換アリールまたは置換ヘテロアリール；

からなる群から独立して選択され、

R⁷、R⁸、R⁹、およびR¹⁰は：

(v i i) 任意選択的に、C₁、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅、好ましくはC₃～C₂₀、直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(v i i i) O、NおよびSからなる群から選択される1～3個のヘテロ原子を含み、任意選択的にC₁、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅、好ましくはC₃～C₂₀、直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(i x) C₆～C₂₅非置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有するC₃～C₂₅非置換ヘテロアリール；および

(x) C₆～C₂₅置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有するC₃～C₂₅置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは

(1) 任意選択的に、C₁、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH₂、および

(4) SH

からなる群から独立して選択される1～3個の置換基を有する、置換アリールまたは置換ヘテロアリール；

からなる群から独立して選択され、

ここで、任意選択的に、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、およびR¹⁰のうちの少なくとも2つが、環状または二環式アルカニルまたはアルケニル基と一緒に形成してもよい]；

からなる群から選択されるカチオンであり、および

A⁻が、R¹¹-SO₃⁻または(R¹²-SO₂)₂N⁻；

[式中、R¹¹およびR¹²は：

(a) 任意選択的に、C₁、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅、好ましくはC₃～C₂₀、直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(b) O、NおよびSからなる群から選択される1～3個のヘテロ原子を含み、任意選択的にC₁、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅、好ましくはC₃～C₂₀、直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(c) C₆～C₂₅非置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する非置換ヘテロアリール；および

(d) C₆～C₂₅置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまたは

10

20

30

40

50

置換ヘテロアリールは

(1) 任意選択的に、C₁、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅、好ましくはC₃～C₂₀、直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH₂、および

(4) SH

からなる群から独立して選択される1～3個の置換基を有する、置換アリールまたは置換ヘテロアリール；

からなる群から独立して選択される】

10

である、イオン性液体中にあいて、

イオン性液体中に可溶性である少なくとも1種の酸触媒の存在下に反応させる工程、および

(B) 少なくとも1種のアルキル化芳香族化合物を含む有機相をイオン性液体相から分離する工程

を含む方法により実施される。

【0032】

他のさらなる特定の実施形態において、A⁻は：[CH₃OSO₃]⁻、[C₂H₅OSO₃]⁻、[CF₃SO₃]⁻、[HCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃HFC(CF₂)₂SO₃]⁻、[HC₁FC(F₂)₂SO₃]⁻、[(CF₃SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CF₂SO₂)₂N]⁻、[CF₃OCC(FHCF₂)₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCC(FHCF₂)₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂CF₂OCC(FHCF₂)₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂HOCC(FHCF₂)₂SO₃]⁻、[CF₂HCC(FHCF₂)₂OC(FHCF₂)₂SO₃]⁻、[CF₂IIC(FHCF₂)₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCC(FHCF₂)₂SO₃]⁻、および[(CF₂HCC(FHCF₂)₂SO₃)₂N]⁻、[(CF₃CFHCC(FHCF₂)₂SO₃)₂N]⁻からなる群から選択される。

20

【0033】

さらなる特定の実施形態において、イオン性液体Z⁺A⁻は、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-ブチル-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-ヘキサデシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-オクタデシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-プロピル-3-(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)イミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-トリデカフルオロオクチル)イミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パーカルオロエトキシ)エタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パーカルオロプロポキシ)エタンスルホネート、テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パーカルオロエトキシ)エタンスルホネート、テトラデシル(トリ-n-ブチル)ホスホニウム1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート、テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフ

40

30

50

50

ルオロ - 2 - (ペンタフルオロエトキシ) スルホネート、 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 2 - (パーフルオロプロポキシ) スルホネート、 (3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 8 - トリデカフルオロオクチル) - トリオクチルホスホニウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、 1 - メチル - 3 - (3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 8 - トリデカフルオロオクチル) イミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、 テトラ - n - ブチルホスホニウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメトキシ) エタンスルホネート、 テトラ - n - ブチルホスホニウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロエトキシ) エタンスルホネートおよびテトラ - n - ブチルホスホニウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロプロポキシ) エタンスルホネートからなる群から選択される。

10

【 0 0 3 4 】

イオン性液体は、 約 1 重量 % ~ 約 7 5 重量 % の反応溶液を含む。

【 0 0 3 5 】

少なくとも 1 種の触媒は、 均一系酸触媒である。本発明の一実施形態において、 好適な均一系酸触媒は約 4 未満の p K a を有するものであり；他の実施形態において、 好適な均一系酸触媒は約 2 未満の p K a を有するものである。

【 0 0 3 6 】

一実施形態において、 少なくとも 1 種の触媒は、 無機酸、 有機スルホン酸、 ヘテロポリ酸、 フルオロアルキルスルホン酸、 金属スルホン酸塩、 金属トリフルオロ酢酸塩、 およびこれらの組み合わせからなる群から選択される均一系酸触媒である。さらなる他の実施形態において、 少なくとも 1 種の触媒は、 硫酸、 フルオロスルホン酸、 亜リン酸、 p - トルエンスルホン酸、 ベンゼンスルホン酸、 リンタングステン酸、 リンモリブデン酸、 トリフルオロメタンスルホン酸、 ノナフルオロブタンスルホン酸、 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸、 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホン酸、 ビスマストリフレート、 イットリウムトリフレート、 イッテルビウムトリフレート、 ネオジムトリフレート、 ランタントリフレート、 スカンジウムトリフレート、 およびジルコニアトリフレートからなる群から選択される均一系酸触媒である。

20

【 0 0 3 7 】

触媒のほとんどは商業的に入手され得る。商業的に入手可能ではない触媒は、 以下の文献に記載のとおり合成され得る：米国特許公報（特許文献 2 ）、非特許文献 4 、非特許文献 5 および非特許文献 6 。

30

【 0 0 3 8 】

触媒使用量は、 芳香族化合物、 モノオレフィンおよび少なくとも 1 種のイオン性液体を含む反応溶液の約 0 . 0 1 重量 % ~ 約 2 0 重量 % である。一実施形態において、 触媒使用量は、 約 0 . 1 % ~ 約 1 0 % である。さらに他の実施形態において、 触媒使用量は約 0 . 1 % ~ 約 5 % である。

【 0 0 3 9 】

芳香族化合物は、 ベンゼン、 またはトルエン、 キシレン、 エチルベンゼンまたはイソブロピルベンゼンなどのベンゼン - 誘導体である。

40

【 0 0 4 0 】

反応は、 約 2 5 ~ 約 2 0 0 の温度、 および大気圧と、 反応体を液状に維持するために必要な圧力との間の圧力で実施される。本発明の一実施形態において、 反応は約 2 5 で実施され、 圧力は大気圧である。

【 0 0 4 1 】

芳香族化合物対モノオレフィンのモル比は、 所望の反応生成物、 すなわち、 モノアダクトまたは芳香族化合物への 2 つ以上のアルキル基の付加のいずれが反応の目的であるかに依存することとなる。モノアダクトが所望の生成物である場合、 過剰モル量の芳香族が好ましくは用いられ、 より好ましくは少なくとも約 3 : 1 芳香族化合物対モノオレフィン、 さらにより好ましくは少なくとも約 4 : 1 、 およびもっとも好ましくは少なくとも約 8 :

50

1である。

【0042】

芳香族アルキル化反応は、バッチ、逐次バッチ（すなわち、一連のバッチ反応器）または連続的モードで、連続プロセスで通常用いられるいざれかの器具で実施され得る（例えば、非特許文献7を参照のこと）。当業者は、より高い温度または圧力では密閉容器または圧力容器が必要であることを認識するであろう。

【0043】

（イオン性液体のカチオンおよびアニオン）

本発明について有用であるイオン性液体のカチオンは、商業的に入手可能であり、または当業者に公知の方法によって合成され得る。フルオロアルキルスルホネートアニオンは、過フッ素化末端オレフィンまたは過フッ素化ビニルエーテルから、一般的に、非特許文献6の方法に従って合成され得；一実施形態において、亜硫酸塩および重亜硫酸塩が、重亜硫酸塩およびホウ酸ナトリウムの代わりに緩衝剤として用いられ、および他の実施形態において、反応はラジカル開始剤の非存在下で実施される。¹⁰ 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホネート、1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート、および1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (ペントフルオロエトキシ)エタンスルホネートは、非特許文献6（前述の）に従い、改良を加えて合成され得る。好ましい改良としては、亜硫酸塩および重亜硫酸塩の混合物の緩衝剤としての使用、粗1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネートおよび1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホネート生成物の水性反応混合物からの単離のための凍結乾燥または噴霧乾燥、粗1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネートおよび1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホネート塩の抽出のためのアセトンの使用、および1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメトキシ)エタンスルホネートおよび1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (ペントフルオロエトキシ)エタンスルホネートの、冷却による反応混合物からの結晶化が挙げられる。²⁰

【0044】

本発明について有用である少なくとも1種のイオン性液体は、商業的に入手され得、またはカチオンおよびアニオンを用いて、当業者に周知の方法により合成され得る。

【0045】

（水と非混和性であるイオン性液体の合成のための基本手順：）

溶液第1番は、カチオンの既知の量のハライド塩を脱イオン水中に溶解することにより形成される。これは、完全な溶解を補償するために加熱を伴ってもよい。溶液第2番は、アニオンの略等モル量（カチオンと比して）のカリウムまたはナトリウム塩を脱イオン水中に溶解することにより形成される。これもまた、完全な溶解を補償するために加熱を伴ってもよい。等モル量のカチオンおよびアニオンを用いることは必須ではないが、1:1等モル比は反応により得られる不純物を最低限とする。2つの水溶液（1番および2番）は、所望の生成物相をオイルまたは固体の一方としてフラスコの底に分離するために最適な温度で混合および攪拌される。一実施形態において、水溶液は室温で混合および攪拌されるが、しかしながら至的温度は、最適な生成物分離を達成するために必要な条件に基づいてより高温または低温である場合がある。水層が分離され、塩化または臭化不純物を除去するために、生成物が数回、脱イオン水で洗浄される。追加の塩基洗浄が酸性不純物の除去を補助し得る。次いで、生成物は、適切な有機溶剤（クロロホルム、塩化メチレン等）で希釈され、無水硫酸マグネシウムまたは他の好ましい乾燥剤で乾燥される。適切な有機溶剤は、イオン性液体と混和性であると共に乾燥されることが可能であるものである。乾燥剤は吸引ろ過により除去され、有機溶剤は減圧中で除去される。高真空が、数時間の間、または残存水が除去されるまで適用される。最終生成物は、通常は、液体の形態である。すべて、約100またはそれ未満で液状である。³⁰

【0046】

（水と混和性であるイオン性液体の合成のための基本手順：）

10

20

30

40

50

溶液第1番は、カチオンの既知の量のハライド塩を適切な溶剤中に溶解することにより形成される。これは、完全な溶解を補償するために加熱を伴ってもよい。好ましくは、溶剤は、カチオンおよびアニオンが可溶性であり、および反応により形成される塩が最低限可溶性であるものであり；さらに、適切な溶剤は、好ましくは、反応後に溶剤が容易に除去されることが可能であるよう、比較的低い沸点を有するものである。適切な溶剤としては、これらに限定されないが、高純度乾燥アセトン、メタノールおよびエタノールなどのエタノール、およびアセトニトリルが挙げられる。溶液第2番は、アニオンの等モル量（カチオンと比して）の塩（一般的にはカリウムまたはナトリウム）を、典型的にはカチオンについて用いたものと同一である適切な溶剤中に溶解することにより形成される。これもまた、完全な溶解を補償するために加熱を伴ってもよい。2つの溶液（1番および2番）は、ハライド塩副生物（一般的にはハロゲン化カリウムまたはハロゲン化ナトリウム）のほぼ完全な沈殿がもたらされる条件下で混合および攪拌され；本発明の一実施形態において、溶液は、およそ室温で、約4～12時間混合および攪拌される。ハライド塩は、アセトン／セライトパッドを介する吸引ろ過で除去され、当業者に公知であるとおり、脱色炭の使用で色を低減させることが可能である。溶剤は減圧中で除去され、次いで、高真空が、数時間の間、または残存水が除去されるまで適用される。最終生成物は、通常は、液体の形態である。

10

【0047】

イオン性液体の物理的および化学的特性は、適切なカチオンおよびアニオンの選択により特定的に選択されることが可能である。例えば、カチオンの1つまたは複数のアルキル鎖の鎖長の増加は、イオン性液体の融点、親水性／親油性、密度および溶媒和度などの特性に作用することとなる。アニオンの選択は、例えば、組成物の融点、水溶性度および酸性度および配位意特性に作用することが可能である。カチオンおよびアニオンの、イオン性液体の物理的および化学的特性への作用は当業者に公知であり、および非特許文献8および非特許文献9により詳細に検討されている。

20

【0048】

この反応においてイオン性液体を用いる利点は、反応生成物は、少なくとも1種のアルキル芳香族化合物を含有する有機相および酸触媒を含有するイオン性液体相を含むことである。それ故、有機相中の少なくとも1種のアルキル芳香族化合物は、例えば、傾瀉により容易に酸触媒から回収することが可能である。イオン性液体中の酸触媒は、再利用され、およびその後の反応において用いられてもよい。

30

【実施例】

【0049】

以下の略語が用いられている：

核磁気共鳴は、NMRと略記されており；ガスクロマトグラフィは、GCと略記されており；ガスクロマトグラフィ-質量分光測定は、GC-MSと略記されており；薄層クロマトグラフィは、TLCと略記されており；熱重量分析（ユニバーサル（Universal）V3.9A TA機器分析器（デラウェア州ニューキャッスルのTAインストメンツ社（TA Instruments, Inc., New Castle, DE））を用いて）は、TGAと略記されている。摂氏は、Cと略記されており、メガパスカルは、MPaと略記されており、グラムは、gと略記されており、キログラムは、kgと略記されており、ミリリットルは、mLと略記されており、時間は、時間（hr）と略記されており；重量パーセントは、重量%と略記されており；ミリ当量は、meqと略記されており；融点は、Mpと略記されており；示差走査熱量測定法は、DSCと略記されている。

40

【0050】

塩化ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、塩化1-ヘキシリ-3-メチルイミダゾリウム、塩化1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウム、塩化1-ヘキサデシル-3-メチルイミダゾリウム、塩化1-オクタデシル-3-メチルイミダゾリウム、イミダゾール、テトラヒドロフラン、ヨードプロパン、アセトニトリル、ヨードパーカルオロヘキサン、トルエン、1,3-プロパンジオール、オレウム（20%SO₃）、亜硫酸ナトリウ

50

ム (Na_2SO_3 、 98 %) 、 およびアセトンは、アクロス (Acros) (ニューハンプシャー州ハンプトン (Hampton , NH)) から入手した。メタ重亜硫酸カリウム ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 、 99 %) は、マリンクロットラボラトリーケミカルズ (Mallinckrodt Laboratory Chemicals) (ニュージャージー州フィラデルフィア (Philadelphia , NJ)) から入手した。亜硫酸カリウム水和物 ($\text{KHSO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 95 %) 、 亜硫酸水素ナトリウム (NaHSO_3) 、 炭酸ナトリウム 、 硫酸マグネシウム、 リンタングステン酸、 エチルエーテル、 1 , 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 - トリデカフルオロ - 8 - ヨードオクタン、 トリオクチルホスフィン、 および塩化 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム (98 %) は、アルドリッヂ (Aldrich) (ミズーリ州セントルイス (St. Louis , MO)) から入手した。硫酸および塩化メチレンは、EMDケミカルズ社 (EMD Chemicals , Inc.) (ニュージャージー州ギブスタウン (Gibbstown , NJ)) から入手した。パーフルオロ (エチルビニルエーテル) 、 パーフルオロ (メチルビニルエーテル) 、 ヘキサフルオロプロベンおよびテトラフルオロエチレンは、デュポンフルオロプロダクツ (DuPont Fluoroproducts) (デラウェア州ウィルミントン (Wilmington , DE)) から入手した。塩化 1 - ブチル - メチルイミダゾリウムは、フルカ (Fluka) (ミズーリ州セントルイスのシグマ - アルドリッヂ (Sigma-Aldrich , St. Louis , MO)) から入手した。臭化テトラ - n - ブチルホスホニウムおよび塩化テトラデシル (トリ - n - ヘキシル) ホスホニウムは、サイテック (Cytec) (カナダオンタリオ州ナイアガラフォールズのカナダ社 (Canada Inc. , Niagara Falls , Ontario , Canada) から入手した。 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 2 - (ペンタフルオロエトキシ) スルホネートは、シンクエストラボラトリーズ社 (SynQuest Laboratories , Inc.) (フロリダ州アラチュア (Alachua , FL)) から入手した。

【 0051 】

(一般に商業的に入手可能ではないアニオンの調製)

((A) カリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート (TFE - K) の合成 :))

1 - ガロン容のハステロイ (Hastelloy) (登録商標) C 276 反応容器を、 亜硫酸カリウム水和物 (176 g 、 1.0 mol) 、 メタ重亜硫酸カリウム (610 g 、 2.8 mol) および脱イオン水 (2000 ml) の溶液で充填した。この溶液の pH は 5.8 であった。容器を 18 °C に冷却し、 0.10 MPa まで排気し、 および窒素でページした。排気 / ページサイクルを、 さらに 2 回繰り返した。次いで、容器にテトラフルオロエチレン (TFE 、 66 g) を添加し、これを 100 °C に加熱し、この時点で内圧は 1.14 MPa であった。反応温度を 125 °C まで昇温し、 3 時間そのまま維持した。反応により TFE 圧力が低減するに伴って、さらなる TFE を小分量のアリコート (各 20 ~ 30 g) で添加して、操作圧力を、およそ、 1.14 および 1.48 MPa の間に維持した。一旦 500 g (5.0 mol) の TFE を初期の 66 g 事前充填量の後に供給したら、容器を通気させ、 25 °C に冷却した。清透な明るい黄色の反応溶液の pH は 10 ~ 11 であった。この溶液をメタ重亜硫酸カリウム (16 g) の添加を介して pH 7 に緩衝した。

【 0052 】

水を減圧中でロータリーエバポレータで除去して、濡れた固体を生成した。次いで、固体を、凍結乾燥器 (ビルティスフリーズモバイル (Virtis Freezemobile) 35 × 1 ; ニューヨーク州ガーディナー (Gardiner , NY)) 中に 72 時間置いて、含水量をおよそ 1.5 重量 % (1387 g 粗材料) に低減させた。総固形分の理論的質量は 1351 g であった。質量バランスは理想にきわめて近く、単離した固体は水分によりわずかに高い質量を有していた。この追加した凍結乾燥工程は易流動性の白色の粉末を生成するという利点を有し、一方で、真空オープン中での処理はとりだすのがきわめて困難である石鹼状の固体ケーキをもたらし、フラスコから出すために削りおよび破

10

20

20

30

40

50

碎しなければならなかった。

【0053】

粗T F E S - Kは、試薬グレードアセトンでの抽出、ろ過および乾燥によって、さらに精製および単離ができる。

【0054】

^{19}F N M R (D_2O) . - 1 2 2 . 0 (d t , $J_{\text{FH}} = 6 \text{ Hz}$, $J_{\text{FF}} = 6 \text{ Hz}$, 2 F) ; - 1 3 6 . 1 (d t , $J_{\text{FH}} = 5 3 \text{ Hz}$, 2 F) 。

【0055】

^1H N M R (D_2O) . 6 . 4 (t t , $J_{\text{FH}} = 5 3 \text{ Hz}$, $J_{\text{FH}} = 6 \text{ Hz}$, 1 H) 。

【0056】

カールフィッシュ滴定による%水： 5 8 0 p p m 。

10

【0057】

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{F}_4\text{S K}$ についての分析的計算値： C、 1 0 . 9 : H、 0 . 5 : N、 0 . 0 実験結果： C、 1 1 . 1 : H、 0 . 7 : N、 0 . 2 。

【0058】

M p (D S C) : 2 4 2 。

【0059】

T G A (空気) : 3 6 7 で 1 0 重量 % の損失、 3 7 5 で 5 0 重量 % の損失。

【0060】

T G A (N_2) : 3 6 3 で 1 0 重量 % の損失、 3 7 5 で 5 0 重量 % の損失。 20

【0061】

((B)カリウム-1,1,2-トリフルオロ-2-(パーフルオロエトキシ)エタンスルホネット(T P E S - K)の合成：)

1 - ガロン容のハステロイ(H a s t e l l o y) (登録商標) C 2 7 6 反応容器に、亜硫酸カリウム水和物 (8 8 g 、 0 . 5 6 m o l) 、メタ重亜硫酸カリウム (3 4 0 g 、 1 . 5 3 m o l) および脱イオン水 (2 0 0 0 m l) の溶液を充填した。容器を 7 に冷却し、 0 . 0 5 M P a まで排気し、および窒素でバージした。排気 / パージサイクルを、さらに 2 回繰り返した。次いで、容器にパーフルオロ(エチルビニルエーテル) (P E V E 、 6 0 0 g 、 2 . 7 8 m o l) を添加し、これを 1 2 5 に加熱し、この時点で内圧は 2 . 3 1 M P a であった。反応温度を 1 2 5 で 1 0 時間維持した。圧力が 0 . 2 6 M P a に低下し、この時点で容器を通気させ、 2 5 に冷却した。粗反応生成物は、無色の水性層 (p H = 7) をその上に伴う白色の結晶性沈殿物であった。 30

【0062】

白色の固体の ^{19}F N M R スペクトルは純粋な所望の生成物を示したが、一方で、水性層のスペクトルは、少量ではあるが検知可能な量のフッ素化不純物を示した。所望の生成物は、水中への溶解性に劣るため純粋な形態で沈殿していた。

【0063】

生成物スラリーをフリットガラス漏斗を通して吸引ろ過し、濡れたケーキを真空オーブン (6 0 、 0 . 0 1 M P a) 中に 4 8 時間乾燥させた。生成物を、オフホワイトの結晶 (9 0 4 g 、 9 7 % 収率) として得た。 40

【0064】

^{19}F N M R (D_2O) - 8 6 . 5 (s , 3 F) ; - 8 9 . 2 、 - 9 1 . 3 (サブスプリット A B q , $J_{\text{FF}} = 1 4 7 \text{ Hz}$, 2 F) ; - 1 1 9 . 3 、 - 1 2 1 . 2 (サブスプリット A B q , $J_{\text{FF}} = 2 5 8 \text{ Hz}$, 2 F) ; - 1 4 4 . 3 (d m , $J_{\text{FH}} = 5 3 \text{ Hz}$, 1 F) 。

【0065】

^1H N M R (D_2O) 6 . 7 (d m , $J_{\text{FH}} = 5 3 \text{ Hz}$, 1 H) 。

【0066】

M p (D S C) 2 6 3 。

【0067】

40

50

$C_4H_9O_4F_8SK$ についての分析的計算値：C、14.3 : H、0.3 実験結果：C、14.1 : H、0.3。

【0068】

TGA(空気)：359で10重量%の損失、367で50重量%の損失。

【0069】

TGA(N_2)：362で10重量%の損失、374で50重量%の損失。

【0070】

((C)カリウム-1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート(TTES-K)の合成)

1-ガロン容のハステロイ(Hastelloy)(登録商標)C276反応容器を、亜硫酸カリウム水和物(114g、0.72mol)、メタ重亜硫酸カリウム(440g、1.98mol)および脱イオン水(2000ml)の溶液で充填した。この溶液のpHは5.8であった。容器を-35に冷却し、0.08MPaに排気し、窒素でバージした。排気/バージサイクルをさらに2回繰り返した。次いで、この容器に、パフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE、600g、3.61mol)を添加し、これを125に加熱したところ、この時点で内部圧力は3.29MPaであった。反応温度を125で6時間維持した。圧力を0.27MPaに低下させ、この時点で容器を通気し、25に冷却した。冷却したところ、無色の清透水溶液(pH=7)をその上に残留させて所望の生成物の白色の結晶性沈殿物が形成された。

【0071】

白色の固体の ^{19}F -NMRスペクトルは純粋な所望の生成物を示したが、一方で、水性層のスペクトルは、少量ではあるが検知可能な量のフッ素化不純物を示した。

【0072】

溶液をフリットガラス漏斗を通して6時間吸引ろ過して、ほとんどの水を除去した。濡れたケーキを、次いで、真空オーブン中に0.01MPaおよび50で48時間乾燥させた。これは、854g(83%収率)の白色の粉末をもたらした。所望されない生成物がろ過中に水中に残留していたため、最終生成物は純粋(^{19}F および 1H -NMRにより)であった。

【0073】

^{19}F -NMR(D_2O) -59.9(d, J_{FH} =4Hz, 3F); -119.6、-120.2(サブスプリットABq, J =260Hz, 2F); -144.9(dm, J_{FH} =53Hz, 1F)。

【0074】

1H -NMR(D_2O) 6.6(dm, J_{FH} =53Hz, 1H)。

【0075】

カールフィッシュ滴定による%水：71ppm。

【0076】

$C_3HF_6SO_4K$ についての分析的計算値：C, 12.6 : H, 0.4 : N, 0.0 実験結果：C, 12.6 : H, 0.0 : N, 0.1。

【0077】

Mp(DSC)257。

【0078】

TGA(空気)：343で10重量%損失、358で50重量%損失。

【0079】

TGA(N_2)：341で10重量%損失、357で50重量%損失。

【0080】

((D)ナトリウム1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート(HFPS-Na)の合成)

1-ガロン容のハステロイ(Hastelloy)(登録商標)C反応容器を、無水亜硫酸ナトリウム(25g、0.20mol)、亜硫酸水素ナトリウム73g、(0.70

10

20

30

40

50

m o l) および脱イオン水 (4 0 0 m l) の溶液で充填した。この溶液の pH は 5 . 7 であった。容器を 4 に冷却し、0 . 0 8 M P a に排気し、次いで、ヘキサフルオロプロパン (H F P 、 1 2 0 g 、 0 . 8 m o l 、 0 . 4 3 M P a) で充填した。容器を掻き混ぜながら 1 2 0 に加熱すると共に、そこに 3 時間維持した。圧力を最大で 1 . 8 3 M P a に昇圧し、次いで 0 . 2 7 M P a に 3 0 分間に低下させた。最後に、容器を冷却し、残留している H F P を通気し、反応器を窒素でバージした。最終溶液は 7 . 3 の pH を有していた。

【 0 0 8 1 】

減圧中にロータリーエバボレータで水を除去して濡れた固体を生成した。次いで、固体を真空オーブン (0 . 0 2 M P a 、 1 4 0 、 4 8 時間) 中において、およそ 1 重量 % の水を含有する、 2 1 9 g の白色の固体を生成した。総固形分の理論的質量は 2 1 7 g であった。

10

【 0 0 8 2 】

粗 H F P S - N a は、試薬グレードアセトンでの抽出、ろ過および乾燥によって、さらに精製および単離ができる。

【 0 0 8 3 】

¹⁹F N M R (D₂O) - 7 4 . 5 (m , 3 F) ; - 1 1 3 . 1 、 - 1 2 0 . 4 (A B q , J = 2 6 4 H z , 2 F) ; - 2 1 1 . 6 (d m , 1 F) 。

【 0 0 8 4 】

¹H N M R (D₂O) 5 . 8 (d m , J_{FH} = 4 3 H z , 1 H) 。

20

【 0 0 8 5 】

M p (D S C) 1 2 6 。

【 0 0 8 6 】

T G A (空気) : 3 2 6 で 1 0 重量 % 損失、 4 4 6 で 5 0 重量 % 損失。

【 0 0 8 7 】

T G A (N₂) : 3 2 2 で 1 0 重量 % 損失、 4 4 9 で 5 0 重量 % 損失。

【 0 0 8 8 】

(一般には商業的に入手可能ではない触媒の調製)

((E) 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸 (T F E S A) の合成)

30

デジタル温度計およびマグネチックスターラバーを備える 1 0 0 m l 容の枝付き丸底フラスコを、正圧の窒素圧力下に氷浴に入れた。このフラスコに、 5 0 g 粗 T F E S - K (上記合成 (A) から) 、 3 0 g の濃硫酸 (9 5 ~ 9 8 %) および 7 8 g オレウム (2 0 重量 % S O₃) を、攪拌しながら添加した。オレウムの量を、 S O₃ を反応させ、水を除去した後に、硫酸および粗 T F E S - K 中に、僅かに過剰量の S O₃ が存在することとなるよう選択した。混合は微量な発熱を生じさせ、これは氷浴で制御した。発熱が終了したら、水コンデンサを備える蒸留ヘッドを取り付け、安全シールドの背後で、フラスコを窒素下に加熱した。圧力を、 P T F E メンブラン真空ポンプ (ブチ (B u c h i) V - 5 0 0 、 デラウェア州 ウィルミントン (W i l m i n g t o n , D E) のブチアナリティカル社 (B u c h i A n a l y t i c a l , I n c .)) を用いて、 1 0 0 トール (1 3 k P a) ずつ、発泡を防止するために徐々に減圧した。ドライアイストラップを蒸留装置およびポンプの間に設置して、いずれかの過剰な S O₃ を回収した。ポット温度が 1 2 0 に到達して、圧力が 2 0 ~ 3 0 トール (2 . 7 ~ 4 . 0 k P a) で保持されたら、 1 1 0 および 3 1 トール (4 . 1 k P a) で蒸留される無色の液体が還流され始めた。低沸点不純物 (2 . 0 g) の前留分を、 2 8 g の所望の無色の酸、 T F E S A を回収する前に得た。

40

【 0 0 8 9 】

およそ 3 9 . 8 g T F E S - K が 5 0 g の純粋でない T F E S - K 中に存在していたと算出された。それ故、 2 8 g の生成物は、 T F E S - K からの T F E S A の 8 5 % 収率、ならびに T F E から 8 5 % 全収率である。分析から以下の結果を得た : ¹⁹F N M R (C D₃OD) - 1 2 5 . 2 d t , 3 J_{FH} = 6 H z , 3 J_{FF} = 8 H z , 2 F) ; - 1 3 7 .

50

6 (d t , 2 J_{FH} = 5 3 H z , 2 F)。¹H N M R (C D₃OD)。6 . 3 (t t , 3 J_{FH} = 6 H z , 2 J_{FH} = 5 3 H z , 1 H)。

【 0 0 9 0 】

((F) 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホン酸 (H F P S A) の合成)

デジタル温度計およびマグネチックスターラバーを備える 1 0 0 m l 容の枝付き丸底フラスコを、正圧の窒素圧力下に氷浴に入れた。このフラスコに、5 0 g 粗ナトリウムヘキサフルオロプロパンスルホネート (H F P S - N a) (上記合成 (D) から) 、3 0 g の濃硫酸 (9 5 ~ 9 8 %) および 5 8 . 5 g オレウム (2 0 重量% S O₃) を、攪拌しながら添加した。

10

【 0 0 9 1 】

オレウムの量を、S O₃を反応させ、水を除去した後に、硫酸および粗 H F P S A 中に、僅かに過剰量の S O₃が存在することとなるよう選択した。混合は微量な発熱を生じさせ、これは氷浴で制御した。発熱が終了したら、水コンデンサを備える蒸留ヘッドをフラスコに取り付け、安全シールドの背後で、フラスコを窒素下に加熱した。圧力を、P T F E メンブラン真空ポンプを用いて、1 0 0 トール (1 3 k P a) ずつ、発泡を防止するために徐々に減圧した。ドライアイストラップを蒸留装置およびポンプの間に設置して、いずれかの過剰な S O₃を回収した。ポット温度が 1 0 0 に到達して、圧力が 2 0 ~ 3 0 トール (2 . 7 ~ 4 k P a) で保持されたら、無色の液体が還流され始め、その後、1 1 8 および 2 3 トール (3 . 1 k P a) で蒸留した。低沸点不純物 (1 . 5 g) の前留分を、3 6 . 0 g の所望の酸、ヘキサフルオロプロパンスルホン酸 (H F P S) を回収する前に得た。

20

【 0 0 9 2 】

およそ 4 4 g H F P S - N a が 5 0 g の純粋でない H F P S - N a 中に存在していたと算出された。それ故、3 6 . 0 g の H F P S A 生成物は、H F P S - N a から 8 9 % 収率、ならびに H F P から 8 4 % 全収率であった。

【 0 0 9 3 】

¹⁹F N M R (D₂O) - 7 4 . 5 m , 3 F) ; - 1 1 3 . 1 、 - 1 2 0 . 4 (A B q 、 J = 2 6 4 H z , 2 F) ; - 2 1 1 . 6 (d m , 1 F)。

30

【 0 0 9 4 】

¹H N M R (D₂O) 5 . 8 (d m , 2 J_{FH} = 4 3 H z , 1 H)。

【 0 0 9 5 】

(イオン性液体の調製)

((G) 1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネートの合成)

塩化 1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウム (2 2 . 8 g 、 0 . 1 2 1 モル) を、試薬 - グレードアセトン (2 5 0 m l) と大型丸底フラスコ中に混合すると共に激しく攪拌した。カリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート (T F E S - K 、 2 6 . 6 g 、 0 . 1 2 1 モル) を、別の丸底フラスコ中の試薬グレードアセトン (2 5 0 m l) に添加し、この溶液を注意深く塩化 1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウム溶液に添加した。大型フラスコを油浴中に下げ、6 0 で還流下に 1 0 時間加熱した。反応混合物を、次いで、大型フリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色の K C 1 沈殿物を除去し、濾液をロータリーエバボレータに 4 時間かけてアセトンを除去した。生成物を単離し、真空下に、1 5 0 で 2 日間乾燥させた。

40

【 0 0 9 6 】

¹H N M R (D M S O - d₆) : 0 . 9 (t , 3 H) ; 1 . 3 (m , 2 H) ; 1 . 7 (m , 2 H) ; 2 . 6 (s , 3 H) ; 3 . 8 (s , 3 H) ; 4 . 1 (t , 2 H) ; 6 . 4 (t t , 1 H) ; 7 . 5 8 (s , 1 H) ; 7 . 6 2 (s , 1 H)。

【 0 0 9 7 】

カールフィッシャー滴定による%水 : 0 . 0 6 %。

50

【0098】

TGA(空気) : 375 で 10 重量% 損失、415 で 50 重量% 損失。

【0099】

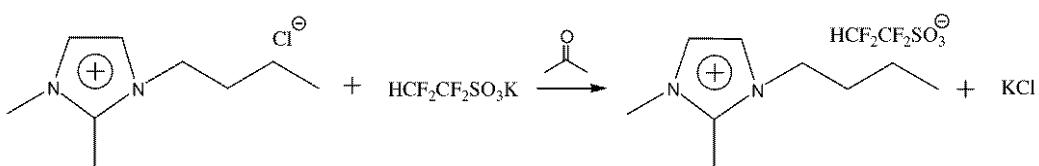
TGA(N₂) : 395 で 10 重量% 損失、425 で 50 重量% 損失。

【0100】

反応体系が以下に示されている。

【0101】

【化7】



10

【0102】

((H)1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート(Bmim-TFES)の合成)

塩化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム(60.0 g)および高純度の乾燥アセトン(>99.5%、300 ml)を1リットル容のフラスコ中に組み合わせ、固体が完全に溶解するまで還流で、磁気攪拌しながら温めた。室温で、個別の1リットル容のフラスコで、カリウム-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート(TFES-K、75.6 g)を高純度乾燥アセトン(500 ml)中に溶解した。これらの2つの溶液を室温で組み合わせ、2時間、正窒素圧力下で磁気的に攪拌させた。攪拌を止め、およびKC1沈殿物を沈殿させ、次いで、セライトイパッドを備えたフリットガラス漏斗を通して吸引ろ過することにより除去した。アセトンを減圧中で除去して黄色の油を得た。油を、高純度アセトン(100 ml)での希釈および脱色炭(5 g)との攪拌によりさらに精製した。混合物を再度吸引ろ過し、アセトンを減圧中で除去して無色の油を得た。これを、さらに4 Paおよび25 で6時間乾燥させて、83.6 gの生成物を得た。

20

【0103】

¹⁹F NMR(DMSO-d₆) -124.7(dt, J=6 Hz, J=8 Hz, 2 F); -136.8(dt, J=53 Hz, 2 F)。

30

【0104】

¹H NMR(DMSO-d₆) 0.9(t, J=7.4 Hz, 3 H); 1.3(m, 2 H); 1.8(m, 2 H); 3.9(s, 3 H); 4.2(t, J=7 Hz, 2 H); 6.3(dt, J=53 Hz, J=6 Hz, 1 H); 7.4(s, 1 H); 7.5(s, 1 H); 8.7(s, 1 H)。

【0105】

カールフィッシャー滴定による%水: 0.14%。

40

【0106】

C₉H₁₂F₆N₂O₃Sについての分析的計算値: C, 37.6: H, 4.7: N, 8.8。実験結果: C, 37.6: H, 4.6: N, 8.7。

【0107】

TGA(空気) : 380 で 10 重量% 損失、420 で 50 重量% 損失。

【0108】

TGA(N₂) : 375 で 10 重量% 損失、422 で 50 重量% 損失。

【0109】

((I)1-エチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート(Emim-TFES)の合成)

500 ml容の丸底フラスコに、塩化1-エチル-3メチルイミダゾリウム(Emim

50

- C 1、98%、61.0 g) および試薬グレードアセトン(500 ml)を添加した。混合物を、Emim-C1のほとんどすべてが溶解するまで穏やかに温めた(50°)。個別の500 ml容のフラスコに、カリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート(TFES-K、90.2 g)を、試薬グレードアセトン(350 ml)と共に添加した。この2番目の混合物を24で、TFES-Kのすべてが溶解するまで磁的に攪拌した。

【0110】

これらの溶液を1リットル容のフラスコ中で組み合わせて乳白色の懸濁液を生成した。混合物を24で24時間攪拌した。次いで、KC1沈殿物を沈殿させて、清透な緑色の溶液をその上に残留させた。

10

【0111】

反応混合物を、セライト/アセトンパッドを通して一回ろ過し、フリットガラス漏斗を通して再度ろ過してKC1を除去した。アセトンを、先ず、ロータリーエバポレータで減圧中で、次いで高真空ライン(4 Pa、25°)で2時間除去した。生成物は、粘性の明るい黄色の油(76.0 g、64%収率)であった。

【0112】

¹⁹F NMR(DMSO-d₆) -124.7(dt, J_{FH}=6 Hz, J_{FF}=6 Hz, 2F); -138.4(dt, J_{FH}=53 Hz, 2F)。

【0113】

¹H NMR(DMSO-d₆) 1.3(t, J=7.3 Hz, 3H); 3.7(s, 3H); 4.0(q, J=7.3 Hz, 2H); 6.1(tt, J_{FH}=53 Hz, J_{FF}=6 Hz, 1H); 7.2(s, 1H); 7.3(s, 1H); 8.5(s, 1H)。

20

【0114】

カールフィッシャー滴定による%水: 0.18%。

【0115】

C₈H₁₂N₂O₃F₄Sについての分析的計算値: C, 32.9: H, 4.1: N, 9.6
実測値: C, 33.3: H, 3.7: N, 9.6。

【0116】

Mp 45~46°。

【0117】

30

TGA(空気): 379で10重量%損失、420で50重量%損失。

【0118】

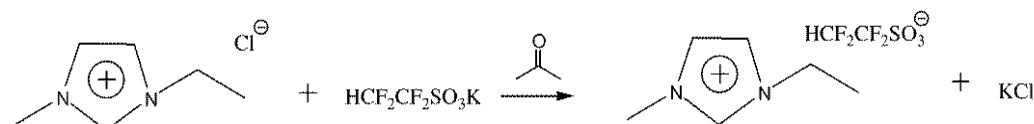
TGA(N₂): 378で10重量%損失、418で50重量%損失。

【0119】

反応体系が以下に示されている。

【0120】

【化8】



【0121】

((J)1-エチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート(Emim-HFPS)の合成)

1リットル容の丸底フラスコに、塩化1-エチル-3-メチルイミダゾリウム(Emim-C1、98%、50.5 g)および試薬グレードアセトン(400 ml)を添加した。混合物を、Emim-C1のほとんどすべてが溶解するまで穏やかに温めた(50°)。個別の500 ml容のフラスコに、カリウム1,1,2,3,3-ヘキサフルオロ

40

50

プロパンスルホネート (H F P S - K、92.2 g) を、試薬グレードアセトン (300 ml) と共に添加した。この2番目の混合物を、すべてのH F P S - Kが溶解するまで室温で磁気的に攪拌した。

【0122】

これらの溶液を組み合わせ、正N₂圧下に、26°で12時間攪拌して乳白色の懸濁液を生成した。K C 1沈殿物を一晩沈殿させて、その上に清透な黄色の溶液を残留させた。

【0123】

反応混合物を、セライト／アセトンパッドを通して1回ろ過し、フリットガラス漏斗を通して再度ろ過した。アセトンを、先ず、ロータリーエバポレータで減圧中で、次いで高真空ライン (4 Pa、25°) で2時間除去した。生成物は、粘性の明るい黄色の油 (10 03.8 g、89%収率) であった。

【0124】

¹⁹F NMR (DMSO-d₆) -73.8 (s, 3F); -114.5, -121.0 (ABq, J = 258 Hz, 2F); -210.6 (m, 1F, J_{HF} = 41.5 Hz)。

【0125】

¹H NMR (DMSO-d₆) 1.4 (t, J = 7.3 Hz, 3H); 3.9 (s, 3H); 4.2 (q, J = 7.3 Hz, 2H,); 5.8 (m, J_{HF} = 41.5 Hz, 1H); 7.7 (s, 1H); 7.8 (s, 1H); 9.1 (s, 1H)。

【0126】

カールフィッシャー滴定による%水：0.12%。

【0127】

C₉H₁₂N₂O₃F₆Sについての分析的計算値：C, 31.5 : H, 3.5 : N, 8.2。
実験結果：C, 30.9 : H, 3.3 : N, 7.8。

【0128】

TGA (空気) : 342°で10重量%損失、373°で50重量%損失。

【0129】

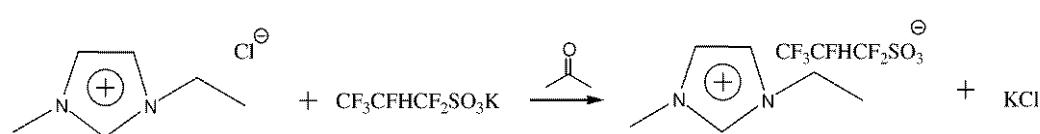
TGA (N₂) : 341°で10重量%損失、374°で50重量%損失。

【0130】

反応体系が以下に示されている。

【0131】

【化9】



【0132】

((K)1-ヘキシリ-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネートの合成)

塩化1-ヘキシリ-3-メチルイミダゾリウム (10 g、0.0493モル) を、試薬グレードアセトン (100 ml) と、大型丸底フラスコ中で混合すると共に、窒素雰囲気下で激しく攪拌した。カリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート (T F E S - K、10 g、0.0455モル) を、個別の丸底フラスコ中で試薬グレードアセトン (100 ml) に添加し、この溶液を注意深く塩化1-ヘキシリ-3-メチルイミダゾリウム／アセトン混合物に添加した。混合物を一晩攪拌下に放置した。次いで、反応混合物を大型フリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色のK C 1沈殿物を除去し、濾液をロータリーエバポレータに4時間かけてアセトンを除去した。

10

20

30

40

50

【0133】

外観：淡黄色、室温で粘性の液体。

【0134】

¹H NMR (DMSO-d₆) : 0.9 (t, 3H); 1.3 (m, 6H); 1.8 (m, 2H); 3.9 (s, 3H); 4.2 (t, 2H); 6.4 (tt, 1H); 7.7 (s, 1H); 7.8 (s, 1H); 9.1 (s, 1H)。

【0135】

カールフィッシャー滴定による%水: 0.03%

【0136】

TGA (空気) : 365 で 10 重量% 損失、410 で 50 重量% 損失。 10

【0137】

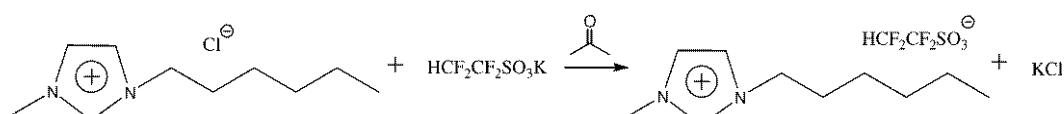
TGA (N₂) : 370 で 10 重量% 損失、415 で 50 重量% 損失。

【0138】

反応体系が以下に示されている。

【0139】

【化10】



20

【0140】

((L)1 - ドデシル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネートの合成)

塩化 1 - ドデシル - 3 - メチルイミダゾリウム (34.16 g、0.119 モル) を、大型丸底フラスコ中で試薬 - グレードアセトン (400 ml) 中に部分的に溶解し、激しく攪拌した。カリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート (TFS-K、26.24 g、0.119 モル) を、個別の丸底フラスコ中で試薬グレードアセトン (400 ml) に添加し、およびこの溶液を注意深く塩化 1 - ドデシル - 3 - メチルイミダゾリウム溶液に添加した。反応混合物を、60 で還流下におよそ 16 時間加熱した。次いで、反応混合物を大型フリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色の KC1 沈殿物を除去し、濾液をロータリー エバポレーターに 4 時間かけてアセトンを除去した。 30

30

【0141】

¹H NMR (CD₃CN) : 0.9 (t, 3H); 1.3 (m, 18H); 1.8 (m, 2H); 3.9 (s, 3H); 4.2 (t, 2H); 6.4 (tt, 1H); 7.7 (s, 1H); 7.8 (s, 1H); 9.1 (s, 1H)。

【0142】

¹⁹F NMR (CD₃CN) : -125.3 (m, 2F); -137 (dt, 2F) 。

40

【0143】

カールフィッシャー滴定による%水: 0.24%

【0144】

TGA (空気) : 370 で 10 重量% 損失、410 で 50 重量% 損失。

【0145】

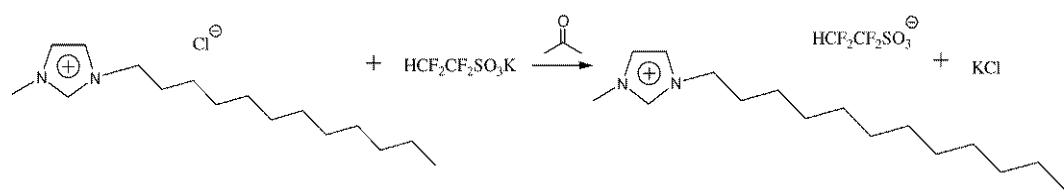
TGA (N₂) : 375 で 10 重量% 損失、410 で 50 重量% 損失。

【0146】

反応体系が以下に示されている。

【0147】

【化11】



【0148】

(M) 1 - ヘキサデシル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネートの合成) 10

塩化 1 - ヘキサデシル - 3 - メチルイミダゾリウム (17 . 0 g 、 0 . 0496 モル) を、大型丸底フラスコ中で試薬 - グレードアセトン (100 ml) 中に部分的に溶解し、激しく攪拌した。カリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート (TFE S - K 、 10 . 9 g 、 0 . 0495 モル) を、個別の丸底フラスコ中で試薬グレードアセトン (100 ml) に添加した、およびこの溶液を注意深く塩化 1 - ヘキサデシル - 3 - メチルイミダゾリウム溶液に添加した。反応混合物を、60 で還流下におよそ 16 時間加熱した。次いで、反応混合物を大型フリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色の KCl 沈殿物を除去し、濾液をロータリーエバポレーターに 4 時間かけてアセトンを除去した。 20

【0149】

外観：室温で白色の固体。

【0150】

¹H NMR (CD₃CN) : 0 . 9 (t , 3 H) ; 1 . 3 (m , 26 H) ; 1 . 9 (m , 2 H) ; 3 . 9 (s , 3 H) ; 4 . 2 (t , 2 H) ; 6 . 3 (tt , 1 H) ; 7 . 4 (s , 1 H) ; 7 . 4 (s , 1 H) ; 8 . 6 (s , 1 H) 。

【0151】

¹⁹F NMR (CD₃CN) : - 125 . 2 (m , 2 F) ; - 136 . 9 (dt , 2 F) 。

【0152】

カールフィッシャー滴定による % 水 : 200 ppm 。

【0153】

TGA (空気) : 360 で 10 重量 % 損失、 395 で 50 重量 % 損失。

【0154】

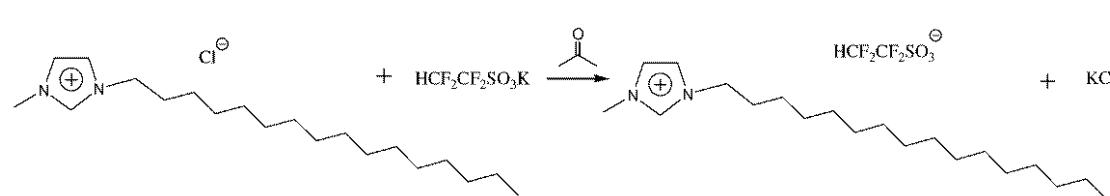
TGA (N₂) : 370 で 10 重量 % 損失、 400 で 50 重量 % 損失。

【0155】

反応体系が以下に示されている。

【0156】

【化12】



【0157】

(N) 1 - オクタデシル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネートの合成)

塩化 1 - オクタデシル - 3 - メチルイミダゾリウム (17 . 0 g 、 0 . 0458 モル) 50

10

20

30

40

を、大型丸底フラスコ中で試薬 - グレードアセトン (200ml) 中に部分的に溶解し、激しく攪拌した。カリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート (TFS-K, 10.1g、0.0459モル) を、個別の丸底フラスコ中で試薬グレードアセトン (200ml) に添加し、この溶液を注意深く塩化1-オクタデシル-3-メチルイミダゾリウム溶液に添加した。反応混合物を、60で還流下におよそ16時間加熱した。次いで、反応混合物を大型フリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色のKC1沈殿物を除去し、濾液をロータリーエバポレータに4時間かけてアセトンを除去した。

【0158】

¹H NMR (CD₃CN) : 0.9 (t, 3H); 1.3 (m, 30H); 1.9 (m, 2H); 3.9 (s, 3H); 4.1 (t, 2H); 6.3 (tt, 1H); 7.4 (s, 1H); 7.4 (s, 1H); 8.5 (s, 1H)。

【0159】

¹⁹F NMR (CD₃CN) : -125.3 (m, 2F); -136.9 (dt, 2F)。

【0160】

カールフィッシャー滴定による%水: 0.03%。

【0161】

TGA (空気) : 360で10重量%損失、400で50重量%損失。

20

【0162】

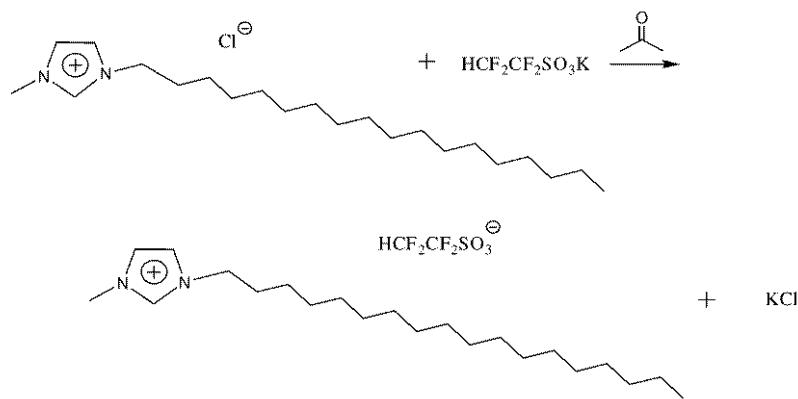
TGA (N₂) : 365で10重量%損失、405で50重量%損失。

【0163】

反応体系が以下に示されている。

【0164】

【化13】



30

【0165】

((O)1-プロピル-3-(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)プロピルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート)

イミダゾール (19.2g) を、テトラヒドロフラン (80ml) に添加した。ガラス振盪機チューブ反応容器を、THF含有イミダゾール溶液で充填した。容器を18に冷却し、0.08MPaに排気し、窒素でバージした。排気/バージサイクルをさらに2回繰り返した。テトラフルオロエチレン (TFE, 5g) を、次いで容器に添加し、これを100に加熱したところ、この時点で内部圧力は約0.72MPaであった。反応によりTFE圧力が低下するに伴って、さらなるTFEを少量のアリコート(各々5g)で添加して、操作圧力をおよそ0.34MPaおよび0.86MPaの間に維持した。一旦40gのTFEを供給したら、容器を通気し、25に冷却した。次いで、THFを真空下に除去し、生成物を40で真空蒸留して、¹Hおよび¹⁹F NMR (収率44g) によ

40

50

って示されるとおり純粋な生成物を得た。ヨードプロパン(16.99g)を、1-(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)イミダゾール(16.8g)と乾燥アセトニトリル(100ml)中であり混合し、混合物を3日間還流した。溶剤を減圧中で除去して、黄色のワックス状の固体(収率29g)を得た。生成物、ヨウ化1-プロピル-3-(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)イミダゾリウムを、¹H NMR(dアセトニトリル中に)[0.96(t, 3H); 1.99(m, 2H); 4.27(t, 2H); 6.75(t, 1H); 7.72(d, 2H); 9.95(s, 1H)]で確認した。

【0166】

次いで、ヨウ素(24g)を60mlの乾燥アセトンに添加し、続いて75mlの乾燥アセトン中の15.4gのカリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネートを添加した。混合物を60で一晩加熱し、濃度の濃い白色の沈殿物を形成した(ヨウ化カリウム)。混合物を冷却し、ろ過し、濾液からの溶剤をロータリーエバポレータを用いて除去した。いくらかのさらなるヨウ化カリウムをろ過で除去した。生成物を、50gのアセトン、1gのチャコール、1gのセライトおよび1gのシリカゲルを添加することによりさらに精製した。混合物を2時間攪拌し、ろ過し、溶剤を除去した。これは、NMRによって所望の生成物であることが示されている15gの液体をもたらした。

【0167】

((P)1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート(Bmim-HFPS)の合成)

塩化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム(Bmim-C1, 50.0g)および高純度乾燥アセトン(>99.5%、500ml)を1リットル容のフラスコ中で組み合わせ、および固体がすべて溶解するまで、磁気攪拌しながら還流に温めた。室温で、個別の1リットル容のフラスコ中に、カリウム-1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート(HFPS-K)を高純度乾燥アセトン(550ml)に溶解した。これらの2つの溶液を室温で組み合わせ、12時間、正窒素圧下で磁気的に攪拌させた。攪拌を止め、KC1沈殿物を沈殿させた。この固体を、セライトパッドを備えたフリットガラス漏斗を通して吸引ろ過することにより除去した。アセトンを減圧中で除去して黄色の油を得た。油を、高純度アセトン(100ml)で希釈し、脱色炭(5g)と共に攪拌することによりさらに精製した。混合物を吸引ろ過し、アセトンを減圧中で除去して無色の油を得た。これを、4Paおよび25で2時間さらに乾燥させて、68.6gの生成物を得た。

【0168】

¹⁹F NMR(DMSO-d₆) -73.8(s, 3F); -114.5、-121.0(ABq, J=258Hz, 2F); -210.6(m, J=42Hz, 1F)。

【0169】

¹H NMR(DMSO-d₆) 0.9(t, J=7.4Hz, 3H); 1.3(m, 2H); 1.8(m, 2H); 3.9(s, 3H); 4.2(t, J=7Hz, 2H); 5.8(dm, J=42Hz, 1H); 7.7(s, 1H); 7.8(s, 1H); 9.1(s, 1H)。

【0170】

カールフィッシャー滴定による%水: 0.12%。

【0171】

C₉H₁₂F₆N₂O₃Sについての分析的計算値: C, 35.7:H, 4.4:N, 7.6。実験結果: C, 34.7:H, 3.8:N, 7.2。

【0172】

TGA(空気): 340で10重量%損失、367で50重量%損失。

【0173】

TGA(N₂): 335で10重量%損失、361で50重量%損失。

【0174】

イオンクロマトグラフィによって抽出可能な塩素: 27ppm。

10

20

30

40

50

【0175】

((Q) 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメトキシ) エタンスルホネート (Bmim-TTES) の合成)

塩化 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム (Bmim-C1, 10.0 g) および脱イオン水 (15 ml) を、200 ml 容のフラスコ中で室温で組み合わせた。室温で、個別の 200 ml 容のフラスコ中に、カリウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメトキシ) エタンスルホネート (TTES-K, 16.4 g) を脱イオン水 (90 ml) 中に溶解した。これらの 2 つの溶液を室温で組み合わせ、30 分間、正窒素圧下に磁気的に攪拌させて、底相として所望のイオン性液体を有する 2 相性混合物を得た。層を分離し、水性相を 2 × 50 ml 分量の塩化メチレンで抽出した。組み合わせた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧中に濃縮した。無色の油生成物を 4 時間、5 Pa および 25 °C で乾燥させて 15.0 g の生成物を得た。

10

【0176】

¹⁹F NMR (DMSO-d₆) - 56.8 (d, J_{FH} = 4 Hz, 3 F); - 119.5, - 119.9 (サブスプリット ABq, J = 260 Hz, 2 F); - 142.2 (dm, J_{FH} = 53 Hz, 1 F)。

【0177】

¹H NMR (DMSO-d₆) 0.9 (t, J = 7.4 Hz, 3 H); 1.3 (m, 2 H); 1.8 (m, 2 H); 3.9 (s, 3 H); 4.2 (t, J = 7.0 Hz, 2 H); 6.5 (dt, J = 53 Hz, J = 7 Hz, 1 H); 7.7 (s, 1 H); 7.8 (s, 1 H); 9.1 (s, 1 H)。

20

【0178】

カールフィッシャー滴定による % 水 : 613 ppm。

【0179】

C 11H 16F 6N 2O 4S についての分析的計算値 : C, 34.2 : H, 4.2 : N, 7.3。実験結果 : C, 34.0 : H, 4.0 : N, 7.1。

【0180】

TGA (空気) : 328 で 10 重量 % 損失、354 で 50 重量 % 損失。

【0181】

TGA (N₂) : 324 で 10 重量 % 損失、351 で 50 重量 % 損失。

30

【0182】

イオンクロマトグラフィによって抽出可能な塩素 : < 2 ppm。

【0183】

((R) 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロエトキシ) エタンスルホネート (Bmim-TPES) の合成)

塩化 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム (Bmim-C1, 7.8 g) および乾燥アセトン (150 ml) を室温で、500 ml 容のフラスコ中で組み合わせた。室温で、個別の 200 ml 容のフラスコ中に、カリウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロエトキシ) エタンスルホネート (TPES-K, 15.0 g) を乾燥アセトン (300 ml) 中に溶解した。これらの 2 つの溶液を組み合わせ、12 時間、正窒素圧下で磁気的に攪拌させた。KC1 沈殿物を、次いで、沈殿させてその上に無色の溶液を残留させた。反応混合物をセライト / アセトンパッドを通して 1 回ろ過し、フリットガラス漏斗を通して再度ろ過して KC1 を除去した。アセトンを、先ず、ロータリーエバポレータで減圧中で、次いで高真空ライン (4 Pa, 25 °C) で 2 時間除去した。残存 KC1 はまだ溶液から沈殿しており、従って塩化メチレン (50 ml) を粗生成物に添加し、次いで、これを脱イオン水 (2 × 50 ml) で洗浄した。溶液を硫酸マグネシウムで乾燥させ、および溶剤を減圧中で除去して、生成物を粘性の明るい黄色の油 (12.0 g, 62 % 収率) として得た。

40

【0184】

¹⁹F NMR (CD₃CN) - 85.8 (s, 3 F); - 87.9, - 90.1 (サ

50

ブスプリット A B q , $J_{FF} = 147\text{ Hz}$, 2 F) ;

- 120.6、- 122.4 (サブスプリット A B q , $J_{FF} = 258\text{ Hz}$, 2 F) ; - 142.2 (d m , $J_{FH} = 53\text{ Hz}$, 1 F)。

【0185】

^1H NMR (CD₃CN) 1.0 (t, $J = 7.4\text{ Hz}$, 3 H) ; 1.4 (m, 2 H) ; 1.8 (m, 2 H) ; 3.9 (s, 3 H) ; 4.2 (t, $J = 7.0\text{ Hz}$, 2 H) ; 6.5 (d m , $J = 53\text{ Hz}$, 1 H) ; 7.4 (s, 1 H) ; 7.5 (s, 1 H) ; 8.6 (s, 1 H)。

【0186】

カールフィッシャー滴定による%水 : 0.461。

【0187】

C₁₂H₁₆F₈N₂O₄Sについての分析的計算値 : C, 33.0 : H, 3.7。実験結果 : C, 32.0 : H, 3.6。

【0188】

TGA (空気) : 334 で 10 重量% 損失、353 で 50 重量% 損失。

【0189】

TGA (N₂) : 330 で 10 重量% 損失、365 で 50 重量% 損失。

【0190】

((S)テトラデシル(トリ-n-ブチル)ホスホニウム 1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート ([4.4.4.14]P-HFPS) の合成)) 20
41容の丸底フラスコに、イオン性液体塩化テトラデシル(トリ-n-ブチル)ホスホニウム(サイフォス(Cyphos)(登録商標)IL167、345g)および脱イオン水(1000ml)を添加した。混合物を、単相となるまで磁気的に攪拌した。個別の2リットル容のフラスコ中で、カリウム 1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート(HFPS-K、214.2g)を脱イオン水(1100ml)中に溶解した。これらの溶液を組み合わせ、正N₂圧下に26 で 1時間攪拌して、乳白色の油を生成した。油を徐々に固化させ(439g)、吸引ろ過によって除去し、次いでクロロホルム(300ml)中に溶解した。残留する水性層(pH=2)を、クロロホルム(100ml)で1回抽出した。クロロホルム層を組み合わせ、水性炭酸ナトリウム溶液(50ml)で洗浄して、いずれかの酸性不純物を除去した。次いで、これらを硫酸マグネシウムで乾燥させ、吸引ろ過し、先ず、減圧中にロータリーエバポレータで、次いで高真空ライン(4Pa、100)で16時間低減させて、白色の固体として最終生成物(380g、76%収率)を得た。 30

【0191】

^{19}F NMR (DMSO-d₆) - 73.7 (s, 3 F) ; - 114.6、- 120.9 (A B q , $J = 258\text{ Hz}$, 2 F) ; - 210.5 (m, $J_{HF} = 41.5\text{ Hz}$, 1 F)。

【0192】

^1H NMR (DMSO-d₆) 0.8 (t, $J = 7.0\text{ Hz}$, 3 H) ; 0.9 (t, $J = 7.0\text{ Hz}$, 9 H) ; 1.3 (br s, 20 H) ; 1.4 (m, 16 H) ; 2.2 (m, 8 H) ; 5.9 (m, $J_{HF} = 42\text{ Hz}$, 1 H)。

【0193】

カールフィッシャー滴定による%水 : 895 ppm。

【0194】

C₂₉H₅₇F₆O₃PSについての分析的計算値 : C, 55.2 : H, 9.1 : N, 0.0。実験結果 : C, 55.1 : H, 8.8 : N, 0.0。

【0195】

TGA (空気) : 373 で 10 重量% 損失、421 で 50 重量% 損失。

【0196】

10

20

30

40

50

T G A (N₂) : 3 8 3 で 1 0 重量 % 損失、 4 3 6 で 5 0 重量 % 損失。

【 0 1 9 7 】

((T)テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パーカーフルオロエトキシ)エタンスルホネート([6.6.6.14]P-TTPES)の合成)

500m1容の丸底フラスコに、アセトン(分光学的グレード、50m1)およびイオン性液体塩化テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム(サイフォス(Cyphos)(登録商標)IL101、33.7g)を添加した。混合物を、単相となるまで磁気的に攪拌した。個別の1リットル容のフラスコ中で、カリウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パーカーフルオロエトキシ)エタンスルホネート(TPES-K、21.6g)をアセトン(400m1)中に溶解した。これらの溶液を組み合わせ、正N₂圧下に、26

で12時間攪拌してKC1の白色の沈殿物を生成した。沈殿物を吸引ろ過によって除去し、アセトンをロータリーエバポレータで減圧中で除去して、曇った油として粗生成物(48g)を生成した。クロロホルム(100m1)を添加し、溶液を脱イオン水(50m1)で1回洗浄した。次いで、これを硫酸マグネシウムで乾燥させ、先ず、減圧中にロータリーエバポレータで、次いで高真空ライン(8Pa、24)で8時間低減させてわずかに黄色の油として最終生成物(28g、56%収率)を得た。

【 0 1 9 8 】

¹⁹F NMR(DMSO-d₆) -86.1(s, 3F); -88.4、-90.3
(サブスプリットABq, J_{FF}=147Hz, 2F); -121.4、-122.4(サブスプリットABq, J_{FF}=258Hz, 2F); -143.0(d m, J_{FH}=53Hz, 1F)。

【 0 1 9 9 】

¹H NMR(DMSO-d₆) 0.9(m, 12H); 1.2(m, 16H); 1.3(m, 16H); 1.4(m, 8H); 1.5(m, 8H); 2.2(m, 8H); 6.3(d m, J_{FH}=54Hz, 1H)。

【 0 2 0 0 】

カールフィッシャー滴定による%水: 0.11。

【 0 2 0 1 】

C 3 6 H 6 9 F 8 O 4 P Sについての分析的計算値: C, 55.4: H, 8.9: N, 0.0。実験結果: C, 55.2: H, 8.2: N, 0.1。

【 0 2 0 2 】

T G A (空気) : 3 1 1 で 1 0 重量 % 損失、 3 3 9 で 5 0 重量 % 損失。

【 0 2 0 3 】

T G A (N₂) : 3 1 5 で 1 0 重量 % 損失、 3 4 3 で 5 0 重量 % 損失。

【 0 2 0 4 】

((U)テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート([6.6.6.14]P-TTTPES)の合成)

100m1容の丸底フラスコに、アセトン(分光学的グレード、50m1)およびイオン性液体塩化テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム(サイフォス(Cyphos)(登録商標)IL101、20.2g)を添加した。混合物を、単相となるまで磁気的に攪拌した。個別の100m1容のフラスコ中で、カリウム1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート(TTTPES-K、11.2g)をアセトン(100m1)中に溶解した。これらの溶液を組み合わせ、正N₂圧下に、26で12時間攪拌してKC1の白色の沈殿物を生成した。

【 0 2 0 5 】

沈殿物を吸引ろ過によって除去し、アセトンをロータリーエバポレータで減圧中で除去して、曇った油として粗生成物を生成した。生成物をエチルエーテル(100m1)で希釈し、次いで脱イオン水(50m1)で1回洗浄し、水性炭酸ナトリウム溶液(50m1)

10

20

30

40

50

)で2回洗浄して、いずれかの酸性不純物を除去し、脱イオン水(50ml)でさらに2回洗浄した。次いで、エーテル溶液を硫酸マグネシウムで乾燥させ、先ず、減圧中にロータリーエバボレータで、次いで高真空ライン(4Pa、24)で8時間低減させて、油として最終生成物(19.0g、69%収率)を得た。

【0206】

^{19}F NMR(CD₂C₁₂) -60.2(d, J_{FH}=4Hz, 3F); -120.8、-125.1(サブスプリットABq, J=260Hz, 2F); -143.7(dm, J_{FH}=53Hz, 1F)。

【0207】

^1H NMR(CD₂C₁₂) 0.9(m, 12H); 1.2(m, 16H); 1.3(m, 16H); 1.4(m, 8H); 1.5(m, 8H); 2.2(m, 8H); 6.3(dm, J_{FH}=54Hz, 1H)。

【0208】

カールフィッシャー滴定による%水: 412 ppm。

【0209】

C 35 H 69 F 6 O 4 P Sについての分析的計算値: C, 57.5: H, 9.5: N, 0.0。実験結果: C, 57.8: H, 9.3: N, 0.0。

【0210】

TGA(空気): 331で10重量%損失、359で50重量%損失。

【0211】

TGA(N₂): 328で10重量%損失、360で50重量%損失。

【0212】

((V)1-エチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ペンタフルオロエトキシ)スルホネート(Emim-TPENTAS)の合成)
500ml容の丸底フラスコに、塩化1-エチル-3-メチルイミダゾリウム(Emim-C1、98%、18.0g)および試薬グレードアセトン(150ml)を添加した。混合物を、すべてのEmim-C1が溶解するまで穏やかに温めた(50)。個別の500ml容のフラスコ中で、カリウム1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ペンタフルオロエトキシ)スルホネート(TPENTAS-K、43.7g)を試薬グレードアセトン(450ml)に溶解した。

【0213】

これらの溶液を1リットル容のフラスコ中で組み合わせて、白色の沈殿物(KC1)を生成した。混合物を24で8時間攪拌した。次いで、KC1沈殿物を沈殿させて、清透黄色の溶液をその上に残留させた。KC1をセライト/アセトンパッドを通したろ過によって除去した。アセトンを減圧中で除去して黄色の油を得、次いで、これをクロロホルム(100ml)で希釈した。クロロホルムを、脱イオン水(50ml)で3回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、および先ず、減圧中にロータリーエバボレータで、次いで高真空ライン(4Pa、25)で8時間低減させた。生成物は明るい黄色の油(22.5g)であった。

【0214】

^{19}F NMR(DMSO-d₆) -82.9(m, 2F); -87.3(s, 3F); -89.0(m, 2F); -118.9(s, 2F)。

【0215】

^1H NMR(DMSO-d₆) 1.5(t, J=7.3Hz, 3H); 3.9(s, 3H); 4.2(q, J=7.3Hz, 2H); 7.7(s, 1H); 7.8(s, 1H); 9.1(s, 1H)。

【0216】

カールフィッシャー滴定による%水: 0.17%。

【0217】

C 10 H 11 N 2 O 4 F 9 Sについての分析的計算値: C, 28.2: H, 2.6: N 50

, 6 . 6 実験結果 : C , 2 8 . 1 : H , 2 . 9 : N , 6 . 6 。

【 0 2 1 8 】

T G A (空気) : 3 5 1 で 1 0 重量 % 損失、 4 0 1 で 5 0 重量 % 損失。

【 0 2 1 9 】

T G A (N₂) : 3 4 9 で 1 0 重量 % 損失、 4 0 6 で 5 0 重量 % 損失。

【 0 2 2 0 】

((W) テトラブチルホスホニウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロエトキシ) エタンスルホネート (T B P - T P E S) の合成)

2 0 0 m l 容の丸底フラスコに、脱イオン水 (1 0 0 m l) および臭化テトラ - n - ブチルホスホニウム (サイテックカナダ (C y t e c C a n a d a I n c .) 、 2 0 . 2 g) を添加した。混合物を、固体がすべて溶解するまで磁気的に攪拌した。個別の 3 0 0 m l 容のフラスコ中で、カリウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロエトキシ) エタンスルホネート (T P E S - K 、 2 0 . 0 g) を、脱イオン水 (4 0 0 m l) 中に溶解し、 7 0 ° に加熱した。これらの溶液を組み合わせ、正 N₂ 壓下に 2 6 ° で 2 時間攪拌して、低級油状層を生成した。生成物油層を分離し、クロロホルム (3 0 m l) で希釈し、次いで水性炭酸ナトリウム溶液 (4 m l) で 1 回洗浄して、いずれかの酸性不純物を除去すると共に、脱イオン水 (2 0 m l) で 3 回洗浄した。次いで、これを硫酸マグネシウムで乾燥させ、先ず、減圧中にロータリーエバポレータで、次いで高真空ライン (8 P a 、 2 4 °) で 2 時間低減させて、無色の油として最終生成物 (2 8 . 1 g 、 8 5 % 収率) を得た。

【 0 2 2 1 】

¹⁹F N M R (C D₂C l₂) - 8 6 . 4 (s , 3 F) ; - 8 9 . 0 、 - 9 0 . 8 (サブスプリット A B q , J_{FF} = 1 4 7 H z , 2 F) ; - 1 1 9 . 2 、 - 1 2 5 . 8 (サブスプリット A B q , J_{FF} = 2 5 4 H z , 2 F) ; - 1 4 1 . 7 (d m , J_{FH} = 5 3 H z , 1 F) 。

【 0 2 2 2 】

¹H N M R (C D₂C l₂) 1 . 0 (t , J = 7 . 3 H z , 1 2 H) ; 1 . 5 (m , 1 6 H) ; 2 . 2 (m , 8 H) ; 6 . 3 (d m , J_{FH} = 5 4 H z , 1 H) 。

【 0 2 2 3 】

カールフィッシュレー滴定による % 水 : 0 . 2 9 。

【 0 2 2 4 】

C 2 0 H 3 7 F 8 O 4 P S についての分析的計算値 : C , 4 3 . 2 : H , 6 . 7 : N , 0 . 0 。実験結果 : C , 4 2 . 0 : H , 6 . 9 : N , 0 . 1 。

【 0 2 2 5 】

イオンクロマトグラフィによって抽出可能な臭素 : 2 1 p p m 。

【 0 2 2 6 】

((X) (3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 8 - トリデカフルオロオクチル) - トリオクチルホスホニウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネートの合成)

トリオクチルホスフィン (3 1 g) を、大型丸底フラスコにおいて、試薬 - グレードアセトニトリル (2 5 0 m l) 中に部分的に溶解し、激しく攪拌した。 1 , 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 - トリデカフルオロ - 8 - ヨードオクタン (4 4 . 2 g) を添加し、混合物を、還流下に、 1 1 0 ° で 2 4 時間加熱した。溶剤を真空下に除去して、ヨウ化 (3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 8 - トリデカフルオロオクチル) - トリオクチルホスホニウムをワックス状の固体 (3 0 . 5 g) として得た。カリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート (T F E S - K 、 1 3 . 9 g) を、個別の丸底フラスコにおいて、試薬グレードアセトン (1 0 0 m l) 中に溶解し、これに、ヨウ化 (3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 8 - トリデカフルオロオクチル) - トリオクチルホスホニウム (6 0 g) を添加した。反応混合物を、 6 0 ° で、還流下に、およそ 1 6 時間加熱した。次いで、反応混合物を大型フリットガラ

10

20

30

40

50

ス漏斗を用いてろ過して、形成された白色のK I沈殿物を除去し、濾液をロータリーエバボレータに4時間かけてアセトンを除去した。液体を24時間室温で静置し、次いで2回目のろ過をして(K Iを除去するために)、プロトンNMRによって示されるとおり生成物(62g)を得た。

【0227】

(((Y)1-メチル-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチル)イミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネートの合成)

1-メチルイミダゾール(4.32g、0.52モル)を、大型丸底フラスコにおいて、試薬-グレードトルエン(50ml)中に部分的に溶解し、激しく攪拌した。1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-トリデカフルオロ-8-ヨードオクタン(26g、0.053モル)を添加し、混合物を、還流下に、110で24時間加熱した。溶剤を真空下に除去して、ヨウ化1-メチル-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチル)イミダゾリウム(30.5g)をワックス状の固体として得た。カリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート(TFES-K、12g)を、個別の丸底フラスコにおいて、試薬グレードアセトン(100ml)に添加し、この溶液を、アセトン(50ml)中に溶解したヨウ化1-メチル-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチル)イミダゾリウムに注意深く添加した。反応混合物を、還流下に、およそ16時間加熱した。次いで、反応混合物を大型フリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色のK I沈殿物を除去し、濾液をロータリーエバボレータに4時間かけてアセトンを除去した。油状の液体を、次いで、2回目のろ過をして、プロトンNMRによって示されるとおり生成物を得た。

【0228】

実施例1～4は、本発明のイオン性液体を用いる芳香族化合物のアルキル化を例示する。

【0229】

(実施例1：イオン性液体を溶剤として用いるキシレンのドデセンでのアルキル化)

イオン性液体(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチル)-トリオクチルホスホニウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート(1.9g)を丸底フラスコに入れ、150で48時間乾燥させた。1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸(1g)を添加し、続いて、10mlの1-ドデセンおよび30mlのp-キシレンを添加した。混合物を窒素雰囲気下に100に加熱した。2時間の反応時間の後、ガスクロマトグラフィ分析は、アルキル化生成物をもたらす1-ドデセンのほぼ完全な反応(>95%)を示した。イオン性液体および酸は、フラスコの底部で分離する明瞭な第2の相を形成した。

【0230】

(実施例2：再利用の触媒/イオン性液体を用いるキシレンのドデセンでのアルキル化)

実施例1の第2の相からのイオン性液体/酸触媒(1g)をフラスコから除去し、丸底フラスコ中に入れ、続いて、5mlの1-ドデセンおよび15mlのp-キシレンを添加した。混合物を窒素雰囲気下に100に加熱した。2時間の反応時間の後、ガスクロマトグラフィ分析は、アルキル化生成物をもたらす1-ドデセンのほぼ完全な反応(>90%)を示した。イオン性液体および酸は、フラスコの底部で分離する明瞭な第2の相を形成した。

【0231】

(実施例3：イオン性液体を溶剤として用いるキシレンのドデセンでのアルキル化)

イオン性液体(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチル)-トリオクチルホスホニウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート(0.34g)を丸底フラスコに入れ、150で48時間乾燥させた。1,1

10

20

30

40

50

, 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホン酸 (0 . 5 g) を添加し、続いて、5 m l の 1 - ドデセンおよび 15 m l の p - キシレンを添加した。混合物を窒素雰囲気下に 100 に加熱した。2 時間の反応時間の後、ガスクロマトグラフィ分析は、アルキル化生成物をもたらす 1 - ドデセンのほぼ完全な反応 (> 95 %) を示した。イオン性液体および酸は、フラスコの底部で分離する明瞭な第 2 の相を形成した。

【 0 2 3 2 】

(実施例 4 : イオン性液体を溶剤として用いるキシレンのドデセンでのアルキル化)

イオン性液体 1 - ドデシル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート (0 . 19 g) を丸底フラスコに入れ、150 で 48 時間乾燥させた。1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホン酸 (0 . 5 g) を添加し、続いて、5 m l の 1 - ドデセンおよび 15 m l の p - キシレンを添加した。混合物を窒素雰囲気下に 100 に加熱した。2 時間の反応時間の後、ガスクロマトグラフィ分析は、アルキル化生成物をもたらす 1 - ドデセンのほぼ完全な反応 (> 95 %) を示した。イオン性液体および酸は、フラスコの底部で分離する明瞭な第 2 の相を形成した。

【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No PCT/US2006/041244 | | | | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C2/70 C07C15/107 | | | | | | | | | | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | | | | | | | | | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C | | | | | | | | | | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | | | | | | | | | | |
| Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data | | | | | | | | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">WO 98/03454 A (AKZO NOBEL NV [NL]; SHERIF FAWZY G [US]; SHYU LIEH JIUN [US]; GRECO CA) 29 January 1998 (1998-01-29) claims 1-35; examples 1-22</td> <td style="padding: 2px;">1-12</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">WO 00/16902 A (BP CHEM INT LTD [GB]; AKZO NOBEL NV [NL]; ELEMENTIS UK LIMITED [GB]; K) 30 March 2000 (2000-03-30) page 6, line 6 - page 11, line 19; claims 1-11</td> <td style="padding: 2px;">1-12</td> </tr> </tbody> </table> | | | Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | X | WO 98/03454 A (AKZO NOBEL NV [NL]; SHERIF FAWZY G [US]; SHYU LIEH JIUN [US]; GRECO CA) 29 January 1998 (1998-01-29) claims 1-35; examples 1-22 | 1-12 | X | WO 00/16902 A (BP CHEM INT LTD [GB]; AKZO NOBEL NV [NL]; ELEMENTIS UK LIMITED [GB]; K) 30 March 2000 (2000-03-30) page 6, line 6 - page 11, line 19; claims 1-11 | 1-12 |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | | | | | | | | |
| X | WO 98/03454 A (AKZO NOBEL NV [NL]; SHERIF FAWZY G [US]; SHYU LIEH JIUN [US]; GRECO CA) 29 January 1998 (1998-01-29) claims 1-35; examples 1-22 | 1-12 | | | | | | | | | |
| X | WO 00/16902 A (BP CHEM INT LTD [GB]; AKZO NOBEL NV [NL]; ELEMENTIS UK LIMITED [GB]; K) 30 March 2000 (2000-03-30) page 6, line 6 - page 11, line 19; claims 1-11 | 1-12 | | | | | | | | | |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. | | <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | | | | | | | | |
| <small>* Special categories of cited documents :</small> <ul style="list-style-type: none"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the International filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed <p style="margin-top: 5px;">*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p style="margin-top: 5px;">*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p style="margin-top: 5px;">*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p style="margin-top: 5px;">*&* document member of the same patent family</p> | | | | | | | | | | | |
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the International search report | | | | | | | | | | |
| 9 March 2007 | 15/03/2007 | | | | | | | | | | |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Cooper, Simon | | | | | | | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2006/041244

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | | Publication date |
|----------------------------------------|---|------------------|----------------------|-------------------------------------------------------|--|------------------------------------------------------|
| WO 9803454 | A | 29-01-1998 | CA CN EP JP | 2261735 A1 1225617 A 0963366 A1 2001509134 T | | 29-01-1998 11-08-1999 15-12-1999 10-07-2001 |
| WO 0016902 | A | 30-03-2000 | AU | 6211399 A | | 10-04-2000 |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,L,A,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 マーク アンドリュー ハーマー

アメリカ合衆国 19348 ペンシルベニア州 ケネット スクエア サウスリッジ ドライブ
29

(72)発明者 クリストファー ピー・ジャンク

アメリカ合衆国 19806 デラウェア州 ウィルミントン ノース ハリソン ストリート
1404

(72)発明者 ジェマ ヴィックレイ

イギリス ジーユー 31 4エルエル ハンツ ピーターズフィールド ザ コーズウェイ 13
8

Fターム(参考) 4G169 AA06 BA21A BA21B BA42A BB07A BB10A BB14A BC25A BC39A BC40A
BC41A BC42A BC51A BC59A BC60A BD07A BE08A BE22A BE22B BE28B
BE34A BE34B BE37A CB25 CB62 FC09
4H006 AA02 AC21 AD16 BA08 BA10 BA13 BA14 BA28 BA35 BA36
BA37 BA52 BA66 BA75 BB22 BB23 BB24 BB26 BB42 BC10
BC11 BC31 BC34 BD70
4H039 CA19 CD10 CF10