(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103221377 A
(43)申请公布日 2013.07.24

(21)申请号 201180055570.5

(22)申请日 2011.11.18

(30)优先权数据
1019701.0 2010.11.19 GB

(85)PCT申请进入国家阶段日
2013.05.17

(86)PCT申请的申请数据
PCT/GB2011/001628 2011.11.18

(87)PCT申请的公布数据
WO2012/066296 EN 2012.05.24

(71)申请人 因温斯特技术公司
地址 瑞士圣加伦

(72)发明人 苏迪尔·阿基 基思·惠斯顿
塔伊布·贝洛兹尼
肯尼斯·理查德·塞登

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 陈平

(51)Int.Cl.
C07C 51/31(2006.01)

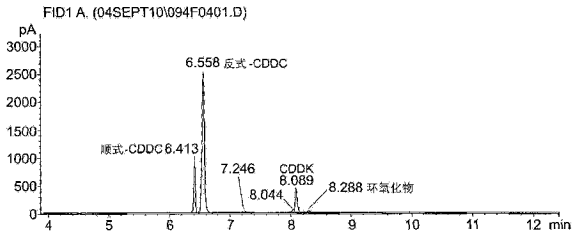
权利要求书2页 说明书9页 附图7页

(54)发明名称

作为化学试剂的含有一氧化二氮的离子液体

(57)摘要

本发明涉及含有 N_2O 的离子液体作为化学反应中的试剂如作为氧化剂的用途。



CN 103221377 A

1. 含有 N_2O 的离子液体作为化学反应中的试剂的用途。

2. 根据权利要求 1 所述的用途，其中所述含有 N_2O 的离子液体用作氧化剂。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途，其中所述含有 N_2O 的离子液体经由包括以下步骤的反应方法获得：

(a) 使反应物与试剂接触以制备产物并且制备包含 N_2O 的副产物的混合物；以及

(b) 使所述副产物的混合物与离子液体接触以吸收所述 N_2O，以制备含有 N_2O 的离子液体。

4. 根据权利要求 3 所述的用途，其中所述反应是氧化反应，所述试剂是氧化剂，并且所述产物是氧化产物。

5. 根据权利要求 4 所述的用途，其中所述氧化剂是硝酸。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的用途，其中所述反应物选自环己醇、环己酮，或环己醇和环己酮的混合物，并且所述氧化产物是己二酸。

7. 根据权利要求 3 至 6 中任一项所述的用途，其中所述反应物通过苯酚的氢化制备。

8. 根据权利要求 7 所述的用途，其中所述苯酚通过苯的氧化制备。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的用途，其中所述用途包括氧化苯以制备苯酚。

10. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的用途，其中所述用途包括醇至酮的氧化脱氢。

11. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的用途，其中所述用途包括丁烯至 1,3- 丁二烯的氧化脱氢。

12. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的用途，其中所述用途包括环己烯至环己醇、环己酮或环己醇和环己酮的混合物的氧化。

13. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的用途，其中所述用途包括环十二烯至环十二烷酮的氧化。

14. 根据权利要求 1 至 13 中任一项所述的用途，其中所述含有 N_2O 的离子液体包含咪唑鎓阳离子。

15. 根据权利要求 1 至 13 中任一项所述的用途，其中所述含有 N_2O 的离子液体包含 N- 甲基 -N'- 丁基咪唑鎓阳离子。

16. 根据权利要求 1 至 13 中任一项所述的用途，其中所述含有 N_2O 的离子液体包含鏻阳离子。

17. 根据权利要求 1 至 13 中任一项所述的用途，其中所述含有 N_2O 的离子液体包含十四烷基三己基鏻阳离子。

18. 一种反应方法，所述反应方法包括以下步骤；

(a) 使反应物与试剂接触以制备产物并且制备包含 N_2O 的副产物的混合物；以及

(b) 使所述副产物的混合物与离子液体接触以吸收所述 N_2O，以制备含有 N_2O 的离子液体。

19. 根据权利要求 18 所述的反应方法，其中所述反应是氧化反应，所述试剂是氧化剂，并且所述产物是氧化产物。

20. 根据权利要求 19 所述的反应方法，其中所述氧化剂是硝酸。

21. 根据权利要求 20 所述的反应方法，其中所述反应物选自环己醇、环己酮，或环己醇

和环己酮的混合物，并且所述氧化产物是己二酸。

22. 根据权利要求 21 所述的反应方法，其中所述反应物通过苯酚的氢化制备。

23. 根据权利要求 22 所述的反应方法，其中所述苯酚通过苯的氧化制备。

24. 根据权利要求 18 至 23 中任一项所述的反应方法，所述反应方法还包括：使用在步骤 (b) 中制备的所述含有 N_2O 的离子液体作为化学反应中的试剂的步骤 (c)。

25. 根据权利要求 24 所述的反应方法，所述反应方法包括：使用在步骤 (b) 中制备的所述含有 N_2O 的离子液体作为氧化剂。

26. 根据权利要求 25 所述的反应方法，其中所述含有 N_2O 的离子液体的使用包括苯的氧化以制备苯酚，所述苯酚在权利要求 22 所述的方法中使用。

27. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的反应方法，其中所述 N_2O 从所述含有 N_2O 的离子液体经由解吸回收。

作为化学试剂的含有一氧化二氮的离子液体

[0001] 本发明涉及含有 N_2O 的离子液体作为化学反应中的试剂如作为氧化剂的用途。本发明还涉及其中使用离子液体从在反应方法的过程中产生的副产物的混合物中吸收一氧化二氮（在下文中称为 N_2O）的反应方法。更具体地，本发明涉及用于使用硝酸合成己二酸的方法，所述方法采用离子液体从在合成过程中产生的副产物的混合物中吸收 N_2O。

[0002] 已知的是 N_2O 可以用作氧化剂。例如，烯烃化合物通过 N_2O 的方式至醛或酮的氧化描述在 GB649,680 或等价的美国专利号 2,636,898 中。两个文献相当泛泛地公开了该氧化原则上可以在合适的氧化催化剂的存在下实现。

[0003] G.L.Panov 等，“烯烃用一氧化二氮的非催化液相氧化 .1. 环己烯至环己酮的氧化 (Non-Catalytic Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide.1.Oxidation of Cyclohexene to Cyclohexanone)”，React.Kinet.Catal.Lett. 第 76 卷，第 2 期 (2002) 第 401-405 页；和 K.A.Dubkov 等，“烯烃用一氧化二氮的非催化液相氧化 .2. 环戊烯至环戊酮的氧化 (Non-Catalytic Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide.2.Oxidation of Cyclopentene to Cyclopentanone)”，React.Kinet.Catal.Lett. Vol.77，第 1 期 (2002) 第 197-205 页类似地描述了烯烃化合物用 N_2O 的氧化。“烯烃用一氧化二氮至羰基化合物的液相氧化 (Liquid Phase Oxidation of Alkenes with Nitrous Oxide to Carbonyl Compounds)”，E.V.Starokon 等，Adv.Synth.Catal.2004,346,268-274 还包括烯烃用 N_2O 在液相中的氧化的机理 (mechanistic) 研究。

[0004] 羰基化合物由烯烃与 N_2O 的合成还描述在多个国际专利申请中。例如，WO03/078370 公开了用于由脂族烯烃与 N_2O 制备羰基化合物的方法。该反应在 20 至 350℃ 的范围内的温度和 0.01 至 100atm 的压力进行。WO03/078374 公开了用于制备环己酮的相应的方法。根据 WO03/078372，制备了具有 4 至 5 个碳原子的环酮。根据 WO03/078375，在这些工艺条件下由具有 7 至 20 个碳原子的环烯烃制备环酮。WO03/078371 公开了由取代的烯烃制备取代的酮的方法。WO04/000777 公开了用于使二烯烃和多烯烃与 N_2O 反应以给出相应的羰基化合物的方法。

[0005] 使用 N_2O 作为氧化剂的更新近的研究可以在 V.N.Parmon 等，“氧化化学和催化中的一氧化二氮：应用和制备 (Nitrous oxide in oxidation chemistry and catalysis：application and production)”，Catalysis Today,100(2005),115-131 中找到。

[0006] 本领域中已知用于 N_2O 的多种制备方法。例如，WO98/25698 公开了用于通过 NH_3 用氧的催化部分氧化制备 N_2O 的方法。根据 WO98/25698，使用由氧化锰、氧化铋和氧化铝构成的催化剂，其以高选择性产生 N_2O。相似的催化剂体系还详细描述在科学研究 (Noskov 等，Chem.Eng.J.91(2003)235-242) 中。美国专利号 5,849,257 类似地公开了用于通过氨的氧化制备 N_2O 的方法。氧化在铜 - 锰氧化物催化剂的存在下发生。WO00/01654 公开了其中通过还原包含 NO_x 和氨的气流制备 N_2O 的方法。

[0007] N_2O 还作为多种化学方法中的副产物获得，尤其是在用硝酸的氧化中。例如，在工业中，己二酸的合成通常经由环己醇、环己酮或者两者的混合物（通常称为酮 - 醇油或 KA 油）的硝酸氧化进行。N_2O 是合成中的主要副产物，连同其他氮氧化物、二氧化碳以及一些

低分子量二羧酸一起。也存在一些由 KA 油中的杂质产生的副产物。

[0008] 其中作为副产物获得 N_2O 的方法的其他实例是环十二烷酮和 / 或环十二烷醇用硝酸以给出十四烷双酸的氧化和 NH3 至 NO 的部分氧化。

[0009] 这些方法中 N_2O 的形成对于工业提出了多个问题。例如，因为回收和提纯方法一般不是成本有效的，通常的实践是将 N_2O 作为废气废掉并且从其不产生商业价值。这是有后果的，因为 N_2O 是强温室气体（至少是 CO_2 强度的 100 倍）并且工业界面临减少温室气体至大气的排放的不断增加的压力。因此，将有益的是，是否可以以经济并且有效的方式捕获并使用在工业方法中产生的 N_2O，例如作为后续化学反应中的氧化剂，而不是将其简单地作为废气废掉。

[0010] US2008/0274032 描述了用于提纯并浓缩由多种化学过程获得的含有 N_2O 的排放气体的方法。然而，该方法需要许多的连续吸收和解吸步骤，并且使用有机溶剂和水的组合，以制备 N_2O 溶液。因此，纯化的 N_2O 的回收需要大量的并且昂贵的下游精制步骤。此外，未预期的是通过所述方法获得的 N_2O 溶液可以在其他反应方法中直接使用。

[0011] 本发明人发现使用离子液体使得能够容易地并且选择性地吸收工业方法中制备的 N_2O，并且因此将其捕获用于后面的使用，以便避免气态 N_2O 至大气中的不利废掉。因此获得的含有 N_2O 的离子液体具有尤其有益的性质如热稳定性和低的蒸气压力，这使得如果需要，能够相对容易地回收 N_2O。离子液体还是用于一定范围的其他底物的好溶剂，并且这使得所获得的含有 N_2O 的离子液体能够在其他化学方法中直接作为氧化剂使用。

[0012] 此外，作为氧化剂的含有 N_2O 的离子液体被发现给出反应物至产物的有益的转化率，并且带来对于所需产物比在不存在离子液体的情况下相应的反应更高的选择性。因此，含有 N_2O 的离子液体的使用给出至所需的反应产物的更高的产率和更高的转化率。

[0013] 本发明提供含有 N_2O 的离子液体作为化学反应中的试剂的用途。含有 N_2O 的离子液体可以用作许多不同的反应中的试剂，例如作为氧化剂，作为环氧化剂，在氧化脱氢反应中使用，以及作为催化剂。

[0014] 一方面，本发明提供含有 N_2O 的离子液体作为试剂在化学反应中的用途，用于与在不存在离子液体的情况下进行的反应比较提高反应产率和转化率的目的。另一方面，本发明提供含有 N_2O 的离子液体作为试剂在化学反应中的用途，用于与在不存在离子液体的情况下进行的反应比较提高反应对于所需产物的选择性的目的。

[0015] 在其他方面，本发明还提供对应于本文描述的用途的方法。因此，本发明提供一种进行化学反应的方法，所述方法包括使一种或多种反应物与含有 N_2O 的离子液体接触。

[0016] 如本文所使用的，含有 N_2O 的离子液体描述其中离子液体和 N_2O 彼此缔合的组合物。例如，在一个实施方案中，含有 N_2O 的离子液体是 N_2O 在离子液体中的溶液。然而，本发明的含有 N_2O 的离子液体不限于离子液体与 N_2O 之间的这种物理溶剂 - 溶质相互作用，并且它们还包括其中在 N_2O 与离子液体之间存在一些化学相互作用的关系，例如路易斯酸 / 碱加合物的形成，或 N_2O 与离子液体以形成 N_2O 和离子液体衍生物的化学反应，其自身彼此缔合例如由 N_2O 的反应形成中间体过氧化物或环氧化物化合物。

[0017] 一方面，含有 N_2O 的离子液体用作氧化剂。另一方面，本发明提供上面描述的用途或方法，其中含有 N_2O 的离子液体经由本文描述的反应方法获得。

[0018] 含有 N_2O 的离子液体可以在许多不同的氧化反应中用作氧化剂。例如，一方面，该

用途或方法包括将苯氧化以制备苯酚或将环己烯氧化为环己醇、环己酮或环己醇和环己酮的混合物。另一方面，该用途或方法包括醇至酮的氧化脱氢或丁烯至 1,3- 丁二烯的氧化脱氢。

[0019] 一方面，含有 N_2O 的离子液体用作环氧化剂。例如，使含有 N_2O 的离子液体与烯烃反应制备环氧化物。

[0020] 另一方面，使用含有 N_2O 的离子液体，或进行化学反应的方法，包括环戊烯至环戊酮的氧化。

[0021] 再另一个方面，含有 N_2O 的离子液体的用途或进行化学反应的方法包括：环十二烯 (CDDC) 至环十二烷酮 (CDDK) 的氧化。

[0022] 本领域中已知离子液体或低温熔盐为适合用于进行一定范围内的化学方法的非常低挥发性溶剂。例如，已经研究了 N_2O 在特定离子液体中的溶解性（“阴离子对离子液体中气体溶解度的效果 (Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids)”，J. Phys. Chem. B2005，109，6366-6374，Brennecke 等）。

[0023] 然而，之前没有公开的是可以采用离子液体作为用于从在氧化方法中，尤其是己二酸合成方法中产生的副产物的混合物中吸收 N_2O 的选择性溶剂。此外，之前没有研究过含有 N_2O 的离子液体作为化学反应中的试剂的用途。

[0024] 离子液体是基本上仅含有离子的液体，即熔盐，虽然一些离子液体处于动态平衡中，其中液体的主体由离子性的而不是分子的物种构成。在本领域中，术语“离子液体”用于指代其熔点低于 100℃的这些盐。这些离子液体有时也被称为室温离子液体 (RTIL)。离子液体典型地是大体积和不对称的有机阳离子的盐。例如，US7,157,588 教导了基于 N- 取代的吡咯烷二酮的组合物，所述 N- 取代的吡咯烷二酮具有与吡咯烷酮环隔开可变长度烷基间隔物的悬垂铵阳离子。WO2006/136529 教导了烷基硫酸吡唑鎓和用于它们的制备的方法。WO2008/150842 描述了包含杂环含氮阳离子的宽范围的离子液体。

[0025] 如在本发明的上下文中使用的术语“离子液体”是指其熔点低于约 100℃的盐。任选地，在本发明中使用的离子液体包含有机阳离子。有机阳离子是含有至少一个碳原子的阳离子。典型地，有机阳离子含有至少一个烷基。适宜地，离子液体包含不对称有机含氮阳离子。一方面，在本发明中使用的离子液体包含有机阴离子。有机阴离子是含有至少一个碳原子的阴离子。典型地，有机阴离子是含有至少一个碳原子的阴离子，但不包括碳酸根阴离子或碳酸氢根阴离子。另一方面，在本发明中使用的离子液体包含有机阳离子和有机阴离子，其中有机阳离子和阴离子如上面所定义。再另一方面，在本发明中使用的离子液体包含无机阴离子。

[0026] 本发明的用途和方法可以采用单种离子液体，或两种以上离子液体的混合物。典型地，使用一种或两种，并且典型地仅使用一种离子液体。

[0027] 因此，在一个实施方案中，离子液体包括选自以下各项中的一个或多个的阳离子：1- 烷基吡啶鎓 (N- 烷基吡啶鎓）；烷基 - 或多烷基 - 吡啶鎓；烷基 - 或多烷基 - 胍鎓 (guanidinium)（尤其是四烷基胍鎓）；鏻 (PR_4^+)；烷基 - 或多烷基 - 鏻（尤其是四烷基鏻）；咪唑鎓，烷基 - 或多烷基 - 咪唑鎓（尤其是 1,3- 二烷基咪唑鎓）；铵 (NR_4^+)，烷基 - 或多烷基 - 铵（尤其是四烷基铵）；烷基 - 或多烷基 - 吡唑鎓；烷基 - 或多烷基 - 吡咯烷鎓（尤

其是二烷基吡咯烷鎓）；烷基－或多烷基－哌啶鎓（尤其是3-甲基哌啶鎓）；烷基－或多烷基－氮杂环庚烷鎓（azepanium）；烷基或多烷基－氮杂萘鎓、烷基氧鎓以及烷基锍。鏻和铵阳离子的每个R基团可以独立地选自氢、羟基、烷基、烷基醚、烷基酯、

[0028] 烷基酰胺、烷基羧酸或磺酸酯。实例包括N-乙基吡啶鎓；N-甲基-N-烷基吡咯烷鎓如N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓；N-甲基-N-（丁基-4-磺酸）吡咯烷鎓；1-烷基-3-烷基咪唑鎓如1-丁基-3-甲基咪唑鎓（bmim）和N-甲基-N′-乙基咪唑鎓；三甲基-（2-羟乙基）铵；和十四烷基三己基鏻（[CAS#258864-54-9]，在本文称为[P_{66614}]）。

[0029] 可以采用许多不同的阴离子，包括无机阴离子和大有机阴离子。在一个实施方案中，一种或多种离子液体的阴离子选自以下各项中的一个或多个：卤离子（方便地氯离子、溴离子或碘离子）、硝酸根、烷基磺酸根或烷基多烷氧基磺酸根、磺酸氢根、六氟磷酸根和四氟硼酸根，以及基于以下的其他阴离子：氮、磷、硫、硼、硅、硒、碲、镓、铟、卤素，以及金属的含氧阴离子。合适的阴离子包括，但是不限于：四氟硼酸根（BF_4^-）、双（三氟甲磺酰）亚胺（NTf_2^-）、硫酸氢根（HSO_4^-）、甲磺酸根、三氟甲磺酸根、甲氧基乙磺酸根、2-甲氧基乙磺酸根、乙氧基乙磺酸根、2-乙氧基乙磺酸根、（甲氧基丙氧基）丙基磺酸根、1-（1-甲氧基丙氧基）-丙基磺酸根、（甲氧基乙氧基）-乙磺酸根、1-（1-甲氧基乙氧基）-乙磺酸根、甲基（二乙氧基）乙磺酸根、1-甲基（二乙氧基）乙磺酸根、甲苯-4-磺酸根、三氟甲磺酰、羧酸根、甲酸根、乙酸根、二腈亚胺、三氟乙酸根、双（三氟甲磺酰）亚胺、$[Ga_2Cl_7]^-$、$[InCl_4]^-$和$[In_2Cl_7]^-$。

[0030] 当使用两种以上离子液体的混合物时，混合物中存在的离子液体的每种的阳离子和/或阴离子可以相同或不同。在一个实施方案中，所述离子液体或者每种离子液体包含至少一个C_2-C_6烷基。C_2-C_6烷基可以是所述一种或多种离子液体的阴离子或阳离子上的取代基。任选地，C_2-C_6烷基是所述一种或多种离子液体的阳离子上的取代基。

[0031] 在一个实施方案中，离子液体选自：1-正丁基-3-甲基咪唑鎓$[Ga_2Cl_7]$、1-正丁基-3-甲基咪唑鎓$[In_2Cl_7]$、1-正丁基-3-甲基咪唑鎓双（三氟甲磺酰）亚胺、十四烷基三己基鏻$[Ga_2Cl_7]$、十四烷基三己基鏻$[InCl_4]$和十四烷基三己基鏻双（三氟甲磺酰）亚胺。

[0032] 本发明还提供一种反应方法，所述方法包括以下步骤，(a)使反应物与试剂接触以制备产物并且制备包含N_2O的副产物的混合物；和(b)使副产物的混合物与离子液体接触以吸收N_2O，以制备含有N_2O的离子液体。

[0033] 反应方法可以是其中制备N_2O的任一种。因此，试剂可以是氧化剂、还原剂、催化剂、亲核试剂或亲电试剂。一方面，反应是氧化反应，试剂是氧化剂并且产物是氧化产物。

[0034] 因此，可以将在反应方法，例如氧化过程中产生的副产物的混合物中存在的N_2O例如选择性地吸收至离子液体中以形成含有N_2O的离子液体。该方法因此使得能够回收并使用N_2O，而不是将其废弃至大气中。

[0035] 一方面，本发明提供如上所述的氧化方法，其中氧化剂是含有氮的氧化剂。例如，氧化剂是N_2O或硝酸。典型地，氧化剂是硝酸。

[0036] 在本发明其中氧化剂是N_2O的方面中，在副产物的混合物中存在的N_2O代表用作在氧化反应过程中未消耗的氧化剂的N_2O的一部分。因此，在该实施方案中，可以将未反应的

N_2O 回收并在另一氧化方法中再次使用，或再循环返回至相同的氧化方法。

[0037] 一方面，本发明提供一种氧化方法，所述方法包括如上所述的步骤 (a) 和 (b)，其中反应物选自环己醇、环己酮或环己醇和环己酮的混合物。在一个实施方案中，在步骤 (a) 中形成的氧化产物是己二酸。在一个优选的实施方案中，氧化剂是硝酸，反应物选自环己醇、环己酮或环己醇和环己酮的混合物，并且氧化产物是己二酸。因此，本发明的优选的氧化方法表示己二酸的合成，其中产生包含 N_2O 的副产物的混合物，副产物的混合物与离子液体接触以吸收 N_2O，以制备含有 N_2O 的离子液体。因此，在该实施方案中，使得己二酸的合成更加经济并且环境友好，因为将副产物 N_2O 回收用于进一步使用并且不废弃至大气中。

[0038] 商业己二酸合成方法之间的区别主要在于 KA 油的制造。在大部分方法中，己二酸骨架的六个碳原子来自苯。在一种方法中，将苯氢化为环己烷并且将环己烷氧化以给出 KA 油。在一种备选的方法中，首先将苯氧化为苯酚，之后将苯酚氢化以给出 KA 油。

[0039] 因此，在本发明的氧化方法的一个方面，反应物通过环己烷的氧化制备，并且环己烷通过苯的氢化制备。

[0040] 在本发明的氧化方法的另一方面，反应物通过苯酚的氢化制备并且苯酚通过苯的氧化制备。

[0041] 己二酸是商业上重要的脂族二羧酸。其主要应用在于尼龙 6,6 的生产。因此，一方面，本发明提供由经由上面描述的氧化方法产生的己二酸制造尼龙 6,6 的方法。因此，归因于在中间体己二酸的合成中产生的 N_2O 的回收和重新使用，本发明的方法允许更加经济并且环境有好地合成尼龙。

[0042] 一方面，除 N_2O 之外，在本发明的方法的步骤 (a) 中获得的副产物的混合物含有一种或多种选自以下各项中的组分 ；碳的氧化物 (例如，一氧化碳和二氧化碳)、氮、氮的氧化物 (例如，NO、NO_2、N_2O_3、N_2O_4 和 N_2O_5- 统称为 NOx) 和 C_1-C_5 二羧酸。归因于 N_2O 至离子液体中的选择性吸收将 N_2O 与副产物的混合物的其他组分分离，以形成含有 N_2O 的离子液体。NOx 在离子液体中的溶解度非常低 (参见 J. Phys. Chem. B2007，111，7778-7785)，其给出 EMIM NTf_2 的 2.5g/Kg 的溶解度，与对于 N_2O 的 50 至 100g/Kg 比较。一氧化碳和氮在典型的离子液体中非常不溶 (参见 J. Phys. Chem. B2005，109，6366-6374，其中作者报告一氧化碳在离子液体中不可检测的溶解度)。二氧化碳在离子液体中具有与 N_2O 相似的溶解度，但是它在氧化剂体系中作为惰性物质的存在对于本发明不是问题。

[0043] 在一个实施方案中，本发明的氧化方法还包括 ：使用在步骤 (b) 中制备的含有 N_2O 的离子液体作为氧化剂的步骤 (c)。任选地，含有 N_2O 的离子液体的用途包括苯的氧化以制备苯酚。

[0044] 一方面，将在步骤 (b) 中制备的含有 N_2O 的离子液体再循环并用作氧化剂以将苯氧化为苯酚，随后将所述苯酚氢化以制备在本发明的方法的步骤 (a) 中使用的反应物。因此，在该方面，将副产物 N_2O 回收并再循环返回至该方法中。

[0045] 例如，在上面描述的己二酸的合成的情况下，将原材料苯氧化以制备苯酚，并且将苯酚氢化以制备 KA 油。之后，根据上面描述的实施方案，将 KA 油与硝酸接触，以制备己二酸并且制备含有 N_2O 的副产物的混合物。将含有 N_2O 的副产物的混合物与离子液体接触以吸收 N_2O，以制备含有 N_2O 的离子液体。之后将因此获得的含有 N_2O 的离子液体再循环返回至合成中并在原材料苯的氧化中用作氧化剂，以制备苯酚。因此，本发明极大地增加了方法

的经济性，因为通常被认为是废物副产物的 N_2O 现在可以用作合成中的氧化剂。

[0046] 一方面，本发明提供上面描述的氧化方法，所述方法还包括：从含有 N_2O 的离子液体通过 N_2O 的解吸回收 N_2O 的步骤。例如，将 N_2O 经由热解吸或变压 (pressure swing) 解吸回收。便利地，将 N_2O 经由热解吸回收。在本发明中使用的离子液体归因于它们对于 N_2O 的可逆吸收的高容量而适合用于该方法。换言之，N_2O 容易地被吸收在离子液体中，但是它也容易地通过加热或降低压力解吸。典型地，解吸步骤的温度等于或低于 200℃。优选地，温度等于或低于 150℃，更优选等于或低于 100℃，更优选等于或低于 50℃。

[0047] 对于本发明的含有 N_2O 的离子液体在室温的典型的饱和溶解度对于 30 的亨利常数 (Henry's constant) 为大约 0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 或 0.9 摩尔%。在更高的压力和更低的温度，可以获得高于 1 摩尔%的溶解度。更优选，可以获得高于 5 摩尔%，更优选高于 10 摩尔%，更优选高于 15 摩尔%的溶解度。

[0048] 在特定的实施方案中，含有 N_2O 的离子液体由商业己二酸合成获得。这些己二酸合成由通过引用结合在此的 M.T Musser，Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology，第 5 版，A1，259 描述。己二酸合成导致作为副产物的 N_2O 的产生。因此，使 N_2O 与离子液体接触使得能够由己二酸合成作为有用的附加产物获得含有 N_2O 的离子液体。

[0049] 在另外的实施方案中，N_2O 可以作为副产物在来自硝酸制备方法的废气中获得。在再另一个实施方案中，N_2O 可以作为羟胺生产方法的副产物产生。

[0050] 通过下面描述的非限制性实施方案示例本发明，其中参考以下附图：

[0051] 图 1 显示对 CDDC 与 N_2O 在 30 巴，200℃在不存在离子液体的情况下反应 12 小时的反应混合物的 GC 分析。

[0052] 图 2 显示对 CDDC 与含有 N_2O 的 $[bmim][NTf_2]$ 离子液体在 30 巴，200℃反应 12 小时的反应混合物的有机层的 GC 分析。

[0053] 图 3 显示对 CDDC 与含有 N_2O 的 $[bmim][NTf_2]$ 离子液体在 30 巴，200℃反应 12 小时的反应混合物的离子液体层的 ^1H NMR 分析。

[0054] 图 4 显示对 CDDC 与含有 N_2O 的 $[P_{66614}][NTf_2]$ 离子液体在 30 巴，200℃反应 12 小时的反应混合物的离子液体层的 ^1H NMR 分析。

[0055] 图 5 显示对 CDDC 与 N_2O 和各种含有 N_2O 的离子液体在 200℃，45 巴反应 12 小时的% CDDC 转化率的总结。

[0056] 图 6 显示用于 CDDC 的 GC 标定曲线。

[0057] 图 7 显示用于 CDDK 的 GC 标定曲线。

[0058] 实验

[0059] 材料

[0060] 环十二烯 (CDDC)（混合物顺式 / 反式）购自 sigma-Aldrich。通过 ^1H NMR 和 GC-MS 分析显示混合物含量为 25.5%顺式和 71.6%反式。$[bmim][NTf_2]$ 是在实验室中合成的。$[bmim][Ga_2Cl_7]$ 通过使 [bmim]Cl 与 $GaCl_3$(2 当量）反应制备。$[P_{66614}]Ga_2Cl_7$ 由相应的氯化物 $[P_{66614}]Cl$ 使用 $GaCl_3$ 在实验室中制备。$[P_{66614}]InCl_4$ 由相应的氯化物 $[P_{66614}]Cl$ 使用 $InCl_3$ 在实验室中制备。$[P_{66614}]NTf_2$ 在实验室中由 $[P_{66614}]Cl$ 制备。一氧化二氮购自 Air liquide。

[0061] 净反应

[0062] 一般程序

[0063] $20cm^3$ 高压釜初始装入 1g 的环十二烯 (6.01mmol)，密封并用氩吹扫。随后，将 N_2O(10 至 45 巴）注入至高压釜中并将温度升高至 200℃。在 12h 反应之后，将高压釜冷却并减压。在环己烷中稀释之后，将样品通过定量 GC（参见图 1）的方式分析。不同的结果总结在表 1 中。

[0064] 表 1

[0065]

压力 在 20℃注入的 N_2O(巴)	温度 (℃)	高压釜中的 最大压力	时间 (h)	转化率 (%)	CDDK-选择性 (%)
10	200	16	12	8	≥99
20	200	38	12	15	98*
30	200	53	12	18	96*
45	200	78	12	28	93*

[0066] * 环氧化物和其他产物的形成也通过 GC-MS 观察

[0067] 与含有 N_2O 的离子液体的反应

[0068] 一般步骤

[0069] $20cm^3$ 高压釜最初装入 1g 的环十二烯 (6.01mmol) 和 1g 的离子液体，密封并用氩吹扫。随后，将 N_2O(10 至 30 巴）注入至高压釜并且将温度升高至 200℃。在 12h 反应之后，将高压釜冷却并减压。在这种情况下获得双相体系。将有机层（顶层）通过定量 GC 的方式分析（参见图 2)，同时将离子液体层通过 ^1H NMR 分析（参见图 3)。不同的结果总结在表 2 中。环十二烯的转化率基于 GC 分析，因为仅在离子液体层中观察到少量的环十二烷酮（真实转化率值将稍微高于 (then) 表 2 中给出的那些）。

[0070] 表 2

[0071]

溶剂	压力在 20℃注入的 N_2O(巴)	温度(℃)	高压釜中的最大压力	时间(h)	转化率(%)	CDDK-选择性(%)
[bmim][NTf_2]	10	200	15	12	4	≥ 99
[bmim][NTf_2]	20	200	35	12	10	≥ 99
[bmim][NTf_2]	30	200	50	12	16	≥ 99
[bmim][NTf_2]	45	200	75	12	24	98
[bmim][Ga_2Cl_7]	30	200	50	12	16	≥ 99
[bmim][In_2Cl_7]	30	200	47	12	4	≥ 99

[0072] 另外的反应使用鏻离子液体以类似于上面对于 [bmim] 离子液体进行的反应的方式进行。结果在下面的表 3 和图 4(NMR 分析) 中给出。

[0073] 表 3

[0074]

溶剂	压力(巴)	温度(℃)	高压釜中的最大压力	时间(h)	转化率(%)(^{1}H NMR)	CDDK-选择性(%)
[P_{66614}][NTf_2]	30	200	47	12	40	
[P_{66614}][NTf_2]	45	200	74	12	40	98
[P_{66614}][Ga_2Cl_7]	30	200	50	12	黑色粘性溶液*	
[P_{66614}][Ga_2Cl_7]	30	200	50	3	*	
[P_{66614}][Ga_2Cl_7]	30	20	30	3	*	
[P_{66614}][Ga_2Cl_7]	0	200	0	3	*	
[P_{66614}][InCl4]	30	200	50	12	35	
[P_{66614}][InCl4]	45	200	75	12	50	90

[0075] *1H NMR 显示没有 CDDC 留在溶液中,然而观察到没有 CDDK 的形成

[0076] GC 方法 :

[0077] 仪器 :Agilent6890N GC

[0078] 柱 :HP-5(5% 苯基)- 甲基硅氧烷

[0079] 烘箱程序

[0080]

初始温度：40℃

斜线上升：	速率(℃/分钟)	最终温度	最终时间(分钟)
	15	200	0.00
	50	320	2.00

[0081] GC 标定曲线在图 6 和 7 中给出。

[0082] 在 BrukerAvance DPX,300Mhz 仪器上进行 NMR 测量。

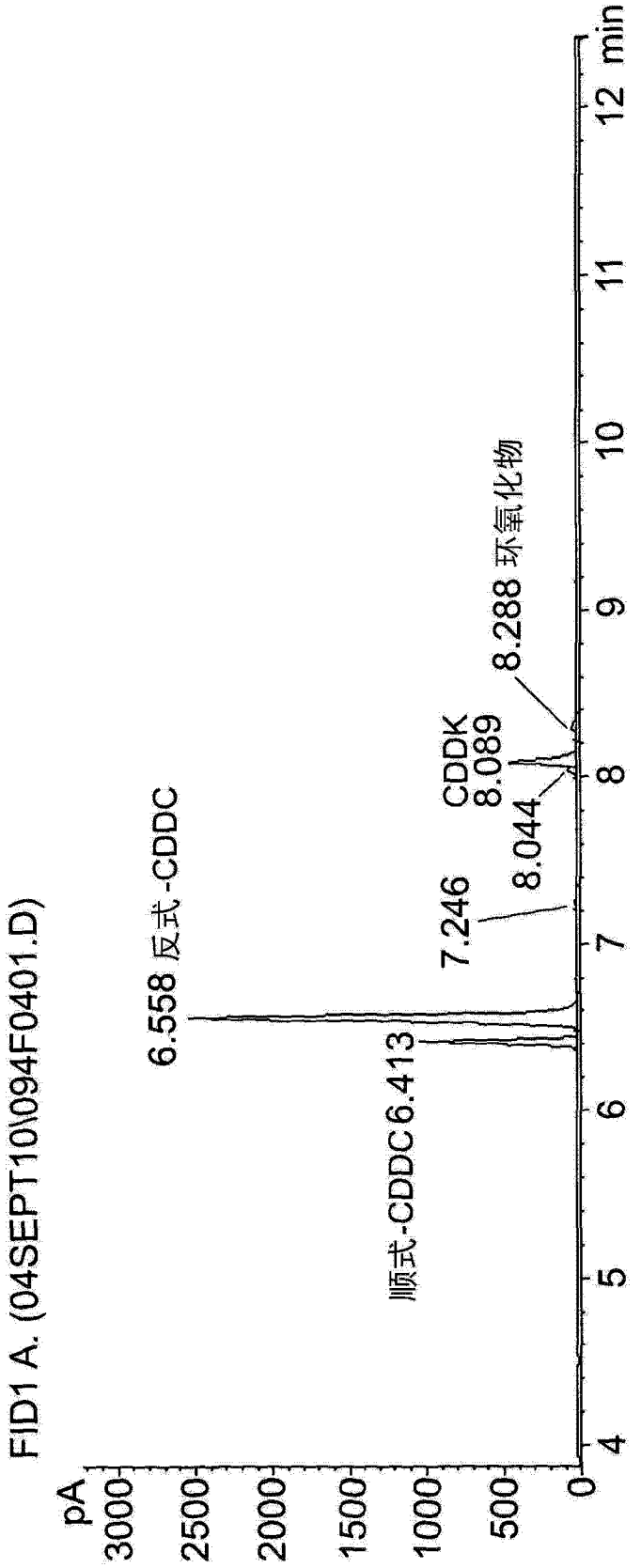

FID1 A. (04SEPT10\094F0401.D)
pA
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
4
5
6
7
8
9
10
11
12 min
6.558 反式-CDDC
顺式-CDDC 6.413
7.246
8.044
CDDK
8.089
8.288 环氧化物

图 1

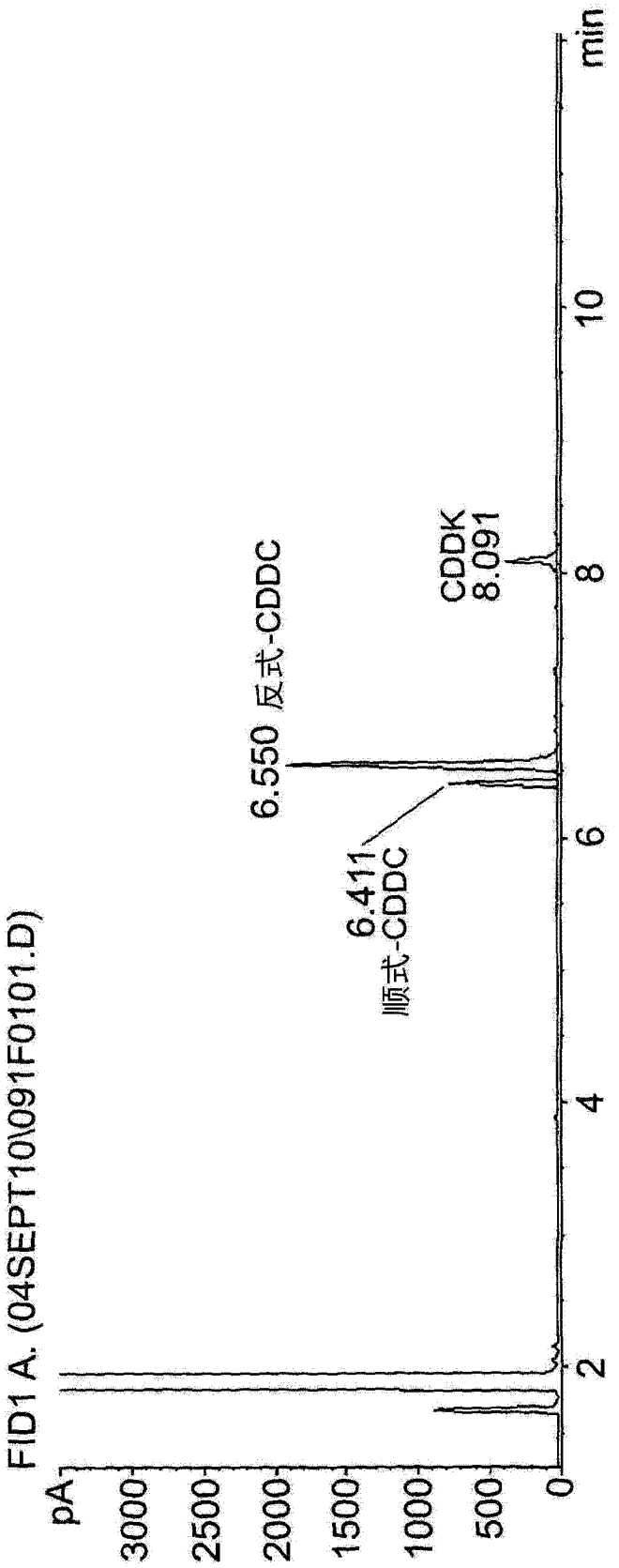

FID1 A. (04SEPT10\091F0101.D)
pA
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
2
4
6
8
10
min
6.550 反式-CDDC
6.411 顺式-CDDC
CDDK 8.091

图 2

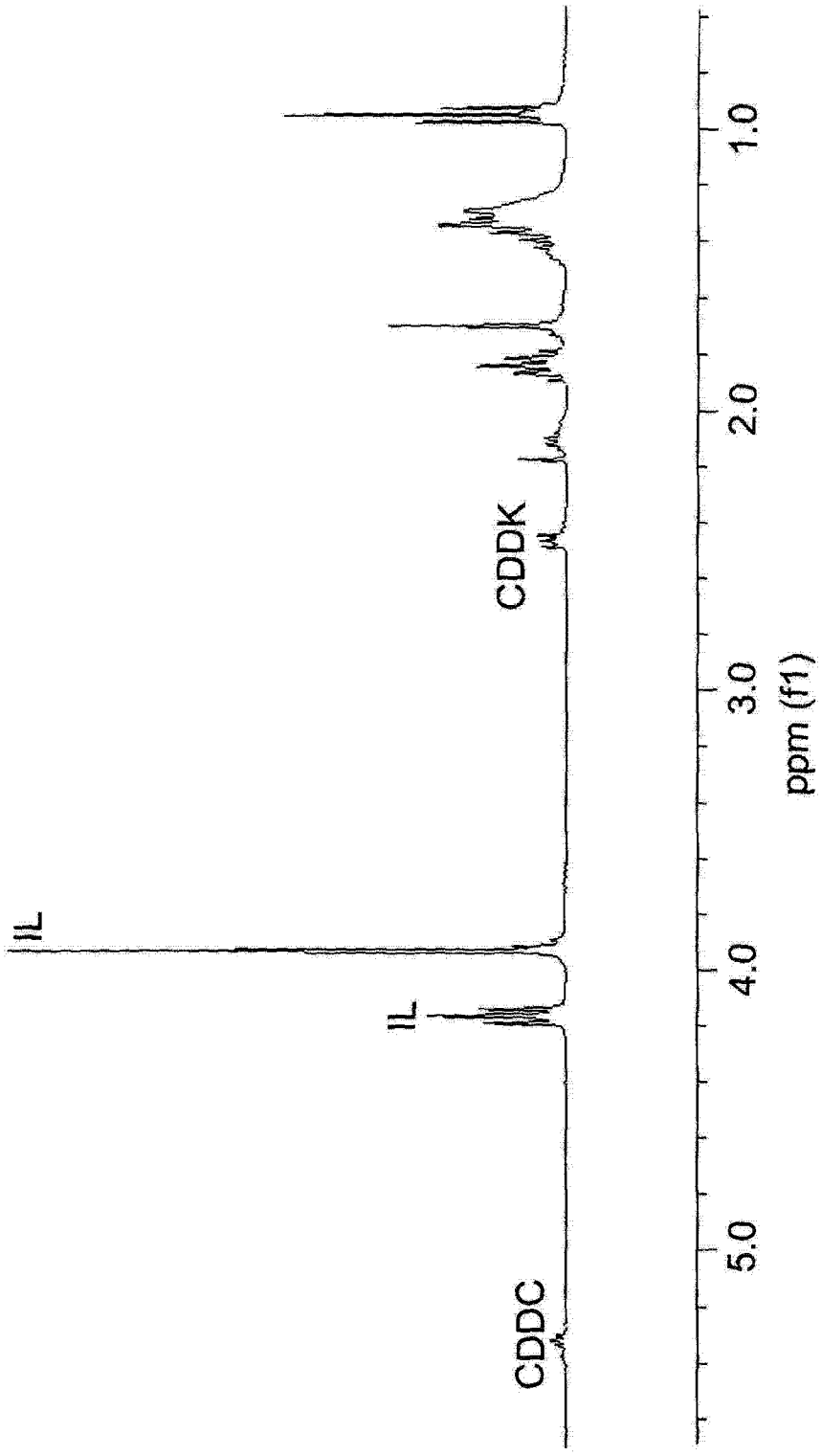


图 3

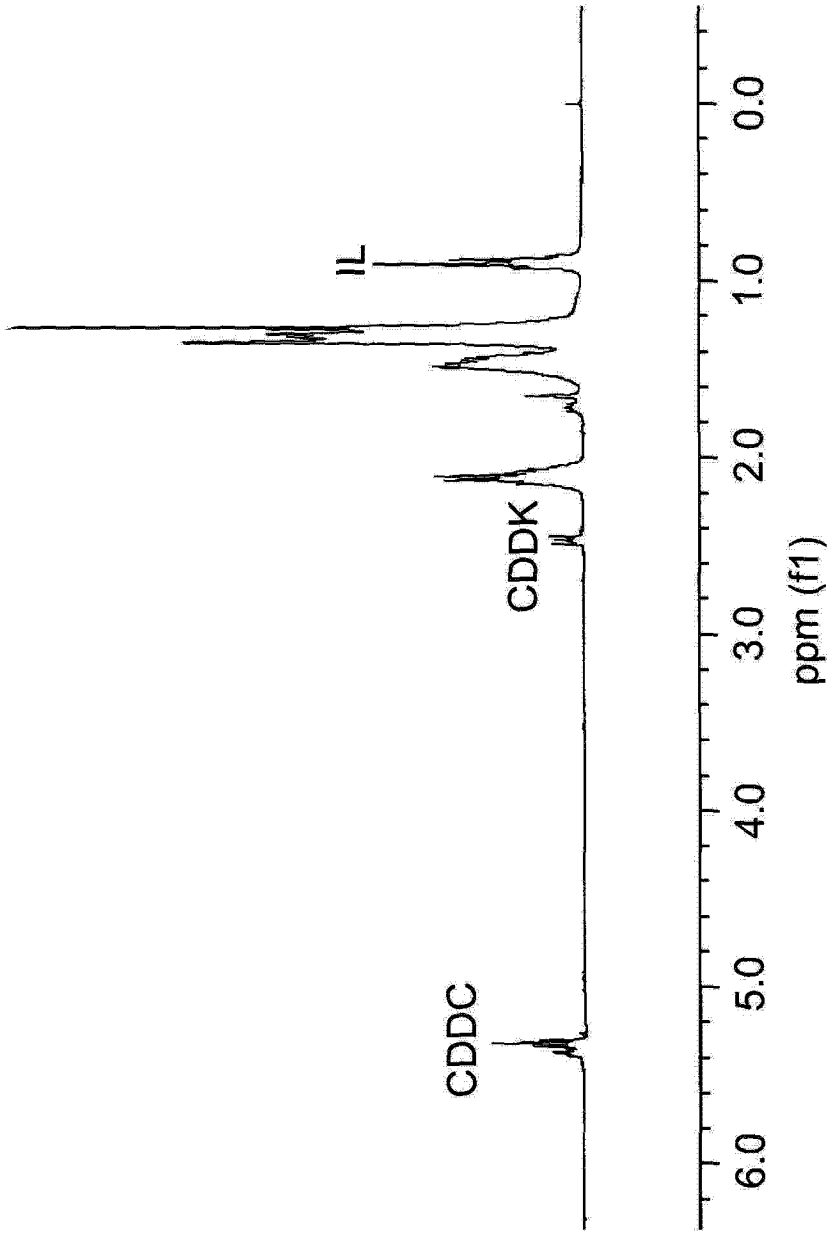


图 4

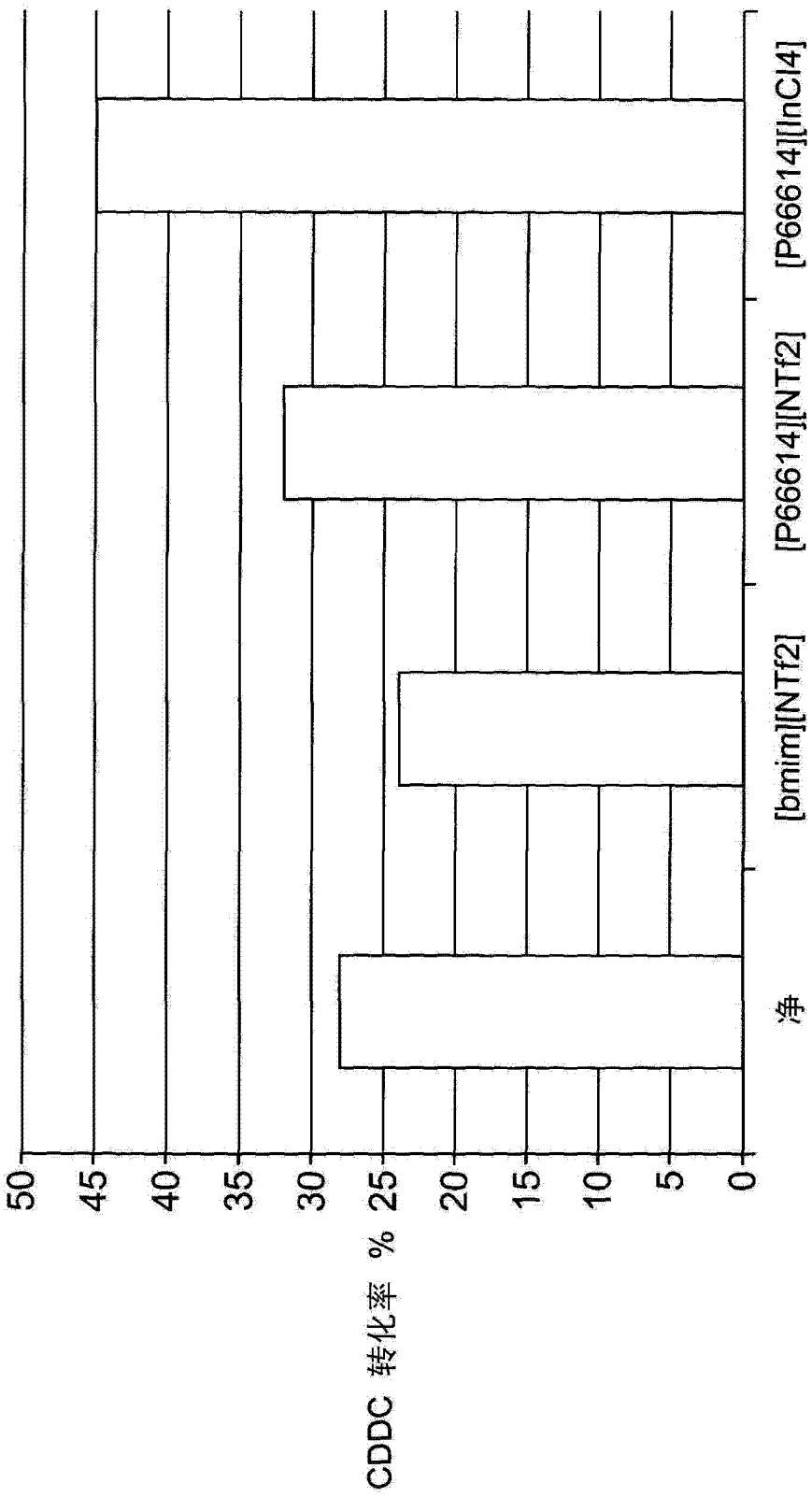

CDDC 转化率 %
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
净
[bmim][NTf2]
[P66614][NTf2]
[P66614][InCl4]

图 5

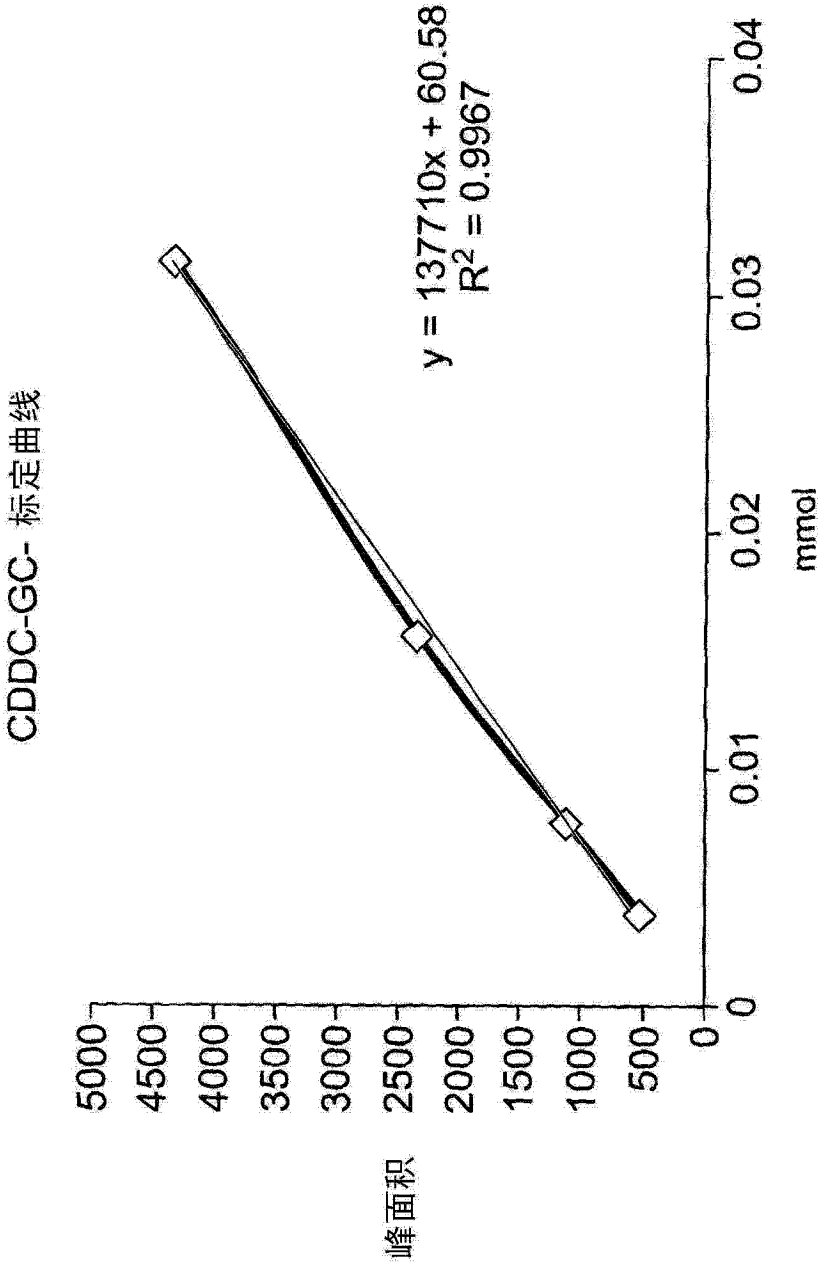

CDDC-GC- 标定曲线
y = 137710x + 60.58
R2 = 0.9967
峰面积
mmol
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0.01
0.02
0.03
0.04

图 6

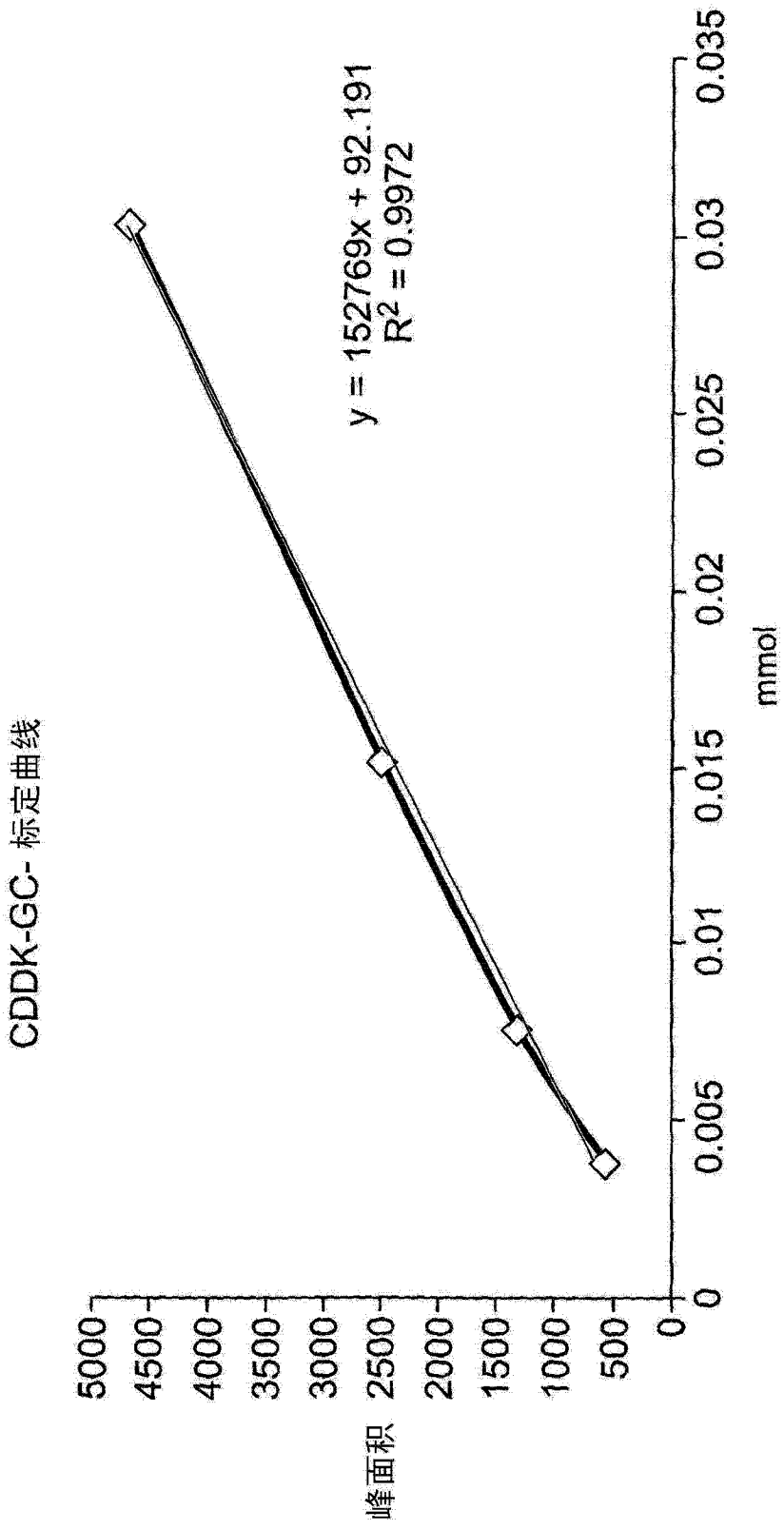

CDDK-GC- 标定曲线
y = 152769x + 92.191
R2 = 0.9972
峰面积
mmol
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0.005
0.01
0.015
0.02
0.025
0.03
0.035

图 7