

(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2012-511013

(P2012-511013A)

(43) 公表日 平成24年5月17日(2012.5.17)

(51) Int.Cl.
C O 7 D 207/27 (2006.01)F I
C O 7 D 207/27 C S P Zテーマコード (参考)
4 C O 6 9

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2011-539719 (P2011-539719)
(86) (22) 出願日 平成21年12月4日 (2009.12.4)
(85) 翻訳文提出日 平成23年7月8日 (2011.7.8)
(86) 国際出願番号 PCT/US2009/066712
(87) 国際公開番号 W02010/065816
(87) 国際公開日 平成22年6月10日 (2010.6.10)
(31) 優先権主張番号 12/328,057
(32) 優先日 平成20年12月4日 (2008.12.4)
(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、デラウェア州、ウイلم
ントン、マーケット・ストリート 100
7
(74) 代理人 100127926
弁理士 結田 純次
(74) 代理人 100140132
弁理士 竹林 則幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 N-置換ピロリドニウムイオン液体

(57) 【要約】

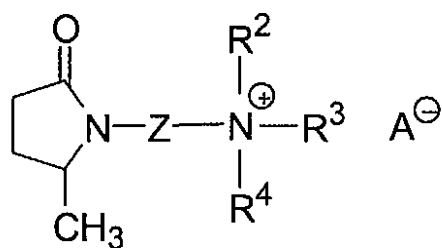
本発明は、N - 置換ピロリジノンに基づき、かつ種々の長さのリンカーによってピロリドン環から離れている側鎖アンモニウムカチオンが組み込まれているイオン液体として有用な化合物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の式 I :

【化 1】



式 I

10

〔式中：

(a) Z は $-(\text{CH}_2)_n-$ であって、ここで n は 2 ~ 12 の整数であり；(b) R^2 、 R^3 および R^4 の各々は、独立して、H または $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 直鎖もしくは分岐アルキル基であり；そして(c) A^- は、レプリネート、 $[\text{CF}_3 - \text{O} - \text{CFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、または $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ である〕

20

の構造によって表される化合物。

【請求項 2】

n が 2 ~ 6 の整数である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

n が 2 である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4】

 R^2 、 R^3 および R^4 の各々が、独立して、H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、または、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5】

 R^2 および R^4 が $-\text{CH}_3$ である、請求項 1 に記載の化合物。

30

【請求項 6】

 R^3 が $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 7】

 A^- がレプリネートである、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 8】

n が 2 ~ 4 の整数であり、 R^2 、 R^3 および R^4 の各々が、独立して、H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、または、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 9】

n が 2 ~ 4 の整数であり、 R^2 および R^4 が $-\text{CH}_3$ であり、 R^3 が $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ である、請求項 1 に記載の化合物。

40

【請求項 10】

n が 2 ~ 4 の整数であり、 R^2 および R^4 が $-\text{CH}_3$ であり、 R^3 が $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ であり、 A^- がレプリネートである、請求項 1 に記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、本参照によりすべての目的についてその全体が本明細書の一部として援用される、2008年12月4日に本願の米国特許出願第12/328,057号明細書に基づく優先権および利益を主張する。

【0002】

50

本発明は、イオン液体として有用である N - 置換ピロリドニウム化合物に関する。

【背景技術】

【0003】

イオン液体は、約 100 以下で流体であるイオンから組成された液体である。イオン液体はごくわずかな蒸気圧を示し、揮発物の排出、ならびに、帯水層および飲料水の汚染などの環境への配慮による従来の工業用溶剤の使用を制限する規制上の圧力のますますの増加に伴って、従来の溶剤に対する代替として機能することが可能であるイオン液体の設計のために多くの研究が充てられている。

【0004】

イオン液体は、典型的には、N - アルキルピリジニウム、1, 3 - ジアルキルイミダゾリウム、テトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウムまたはトリアルキルスルホニウムカチオンなどの有機カチオンの塩から構成される。特許文献 1 には、例えば、種々の長さのリンカーによってピロリドン環から離れている側鎖アンモニウムカチオンを有する N - 置換ピロリドンに基づいたイオン液体が記載されている。しかしながら、特に少なくとも部分的に再生可能な資源から調製され得るものといった、選択された用途における使用のために設計され得る他のイオン液体に対する要求が未だ存在している。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】米国特許第 7, 157, 588 号明細書

20

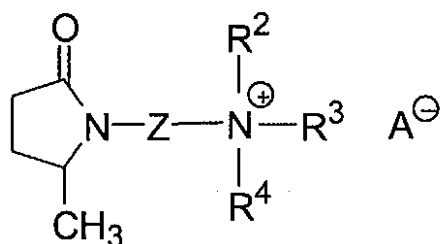
【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、以下の式 I :

【化 1】



式 I

30

〔式中：

(a) Z は - (CH₂)_n - であって、式中、n は 2 ~ 12 の整数であり；

(b) R²、R³ および R⁴ の各々は、独立して、H または C₁ ~ C₆ 直鎖もしくは分岐アルキル基であり；ならびに

(c) A⁻ は、レプリネート、[CF₃ - O - CFHCF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCFHCF₂SO₃]⁻、または [CF₃CF₂CF₂OCFHCF₂SO₃]⁻ である〕

40

の構造によって表される化合物を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明は、部分的に N - 置換ピロリドンから誘導される化合物に関する。これらの化合物は、アニオンと、側鎖アンモニウムカチオンが種々の長さのリンカーによってピロリドン環から離れているカチオンとを含む。このリンカーは、本明細書に規定の式 I の記載においては Z と称されている。これらの化合物はイオン液体として有用であると共に、例えば、溶剤として、種々のタイプの反応（アルキル化反応など）用の触媒として、および、種々の気体（CO₂ など）の吸収剤として用いられることが可能である。これらの化合物

50

はまた、カチオン性部分、および、関連するアニオンのいくつかは、安価な再生可能なバイオマス原料の加水分解から入手され得るレブリン酸またはレブリン酸誘導体から容易に調製され得るという利点を有する。

【 0 0 0 8 】

本明細書における組成物の記載においては、本明細書において多様に採用されているとおり一定の用語法について以下の定義構造が提供されている。

【 0 0 0 9 】

「アルキル」基は、一般式 $C_n H_{2n+1}$ を有する一価の基（すなわち、1の原子価を有する）である。

【 0 0 1 0 】

「バイオマス」は、任意のセルロース系またはリグノセルロース材料を指し、セルロースを含有する材料を含み、任意により、ヘミセルロース、リグニン、デンプン、オリゴ糖および/または単糖をさらに含む。バイオマスはまた、タンパク質および/または脂質などの追加の成分を含んでいてもよい。本明細書における使用に好適なバイオマスは、単一の資源に由来してもよく、または、2種以上の資源に由来する混合物であってもよい。このような資源としては、特に限定されないが、バイオエネルギー作物、農業残渣、都市固体廃棄物、産業固体廃棄物、製紙業由来のスラッジ、庭ごみ、木材および森林廃棄物が挙げられる。バイオマスの例としては、特に限定されないが、トウモロコシ子実、トウモロコシ穂軸、トウモロコシの皮などの穀物残渣、トウモロコシ茎葉、草、コムギ、コムギワラ、干草、稲藁、スイッチグラス、古紙、サトウキビバガス、モロコシ、大豆、製粉由来の残渣、木、枝、根、葉、ウッドチップ、おがくず、低木および灌木、野菜、果実、花および動物たい肥が挙げられる。

10

20

【 0 0 1 1 】

「触媒」は、反応速度には作用するが反応平衡には作用せず、化学的に変化することなく反応から現れる物質である。

【 0 0 1 2 】

「転化率」は、反応において生成物に転化される特定の反応体の重量割合を指す。

【 0 0 1 3 】

「ヒドロカルビル」基は、炭素および水素のみを含有する1価の基である。

【 0 0 1 4 】

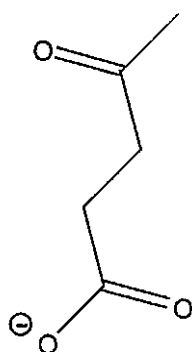
「イオン液体」は、約 100 以下で流体である有機塩である。

30

【 0 0 1 5 】

「レブリンネート」イオンは、以下の式：

【化2】



40

の構造により表されるアニオンである。

【 0 0 1 6 】

「金属触媒」は、少なくとも1種の金属、少なくとも1種のRaney（登録商標）金属、その化合物またはこれらの組み合わせを含む触媒である。担持金属触媒は、触媒物質が金属である担持触媒である。

50

【 0 0 1 7 】

「金属促進剤」は、触媒に添加されて、反応におけるその物理的または化学的機能をもつ金属化合物である。金属促進剤はまた、添加されて、望ましくない副反応を抑制すること、および／または、反応速度に作用することが可能である。

【 0 0 1 8 】

「促進剤」は、触媒に添加されて、反応におけるその物理的または化学的機能をもつ周期律表の元素である。促進剤はまた、添加されて、望ましくない副反応を抑制すること、および／または、反応速度に作用することが可能である。

【 0 0 1 9 】

「ピロリジノン」は、用語「ピロリドン」と同義的に用いられ；「ピロリジン - 2 - オン」は、用語「2 - ピロリドン」と同義的に用いられる。

10

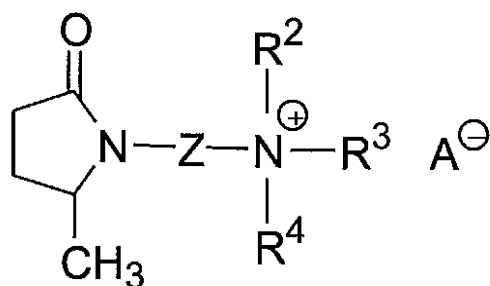
【 0 0 2 0 】

「選択性」は、反応の生成物の総重量（未反応反応体の重量を含む）における特定の反応生成物の重量割合を指す。

【 0 0 2 1 】

本発明は、以下の式 1：

【 化 3 】



20

式 1

30

の構造により表される化合物を提供し、ここで、(a) Z は $-(CH_2)_n-$ であって、式中、n は 2 ~ 12 の整数であり；(b) R^2 、 R^3 および R^4 の各々は、独立して、H または $C_1 \sim C_6$ 直鎖もしくは分岐アルキル基であり；ならびに、(c) A^- は、レブリネート、 $[CF_3 - O - CFHCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFHCF_2SO_3]^-$ または $[CF_3CF_2CF_2OCFHCF_2SO_3]^-$ である。

【 0 0 2 2 】

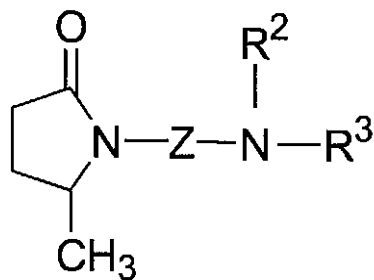
種々の実施形態において、Z 中の n は 2 ~ 6 の整数であってもよく、頻繁に 2 である。他の実施形態において、 R^2 、 R^3 および R^4 の各々は、独立して、H、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ または $-CH_2CH_2CH_3$ であってもよく、頻繁に R^2 および R^4 は $-CH_3$ であり、 R^3 は $-CH_2CH_2CH_3$ である。

40

【 0 0 2 3 】

本明細書の化合物は、以下の式 2（式中 Z、 R^2 および R^3 は上記に定義されているとおりである）の構造によって表されるピロリジン - 2 - オンから合成され得る。

【化 4】



式 2

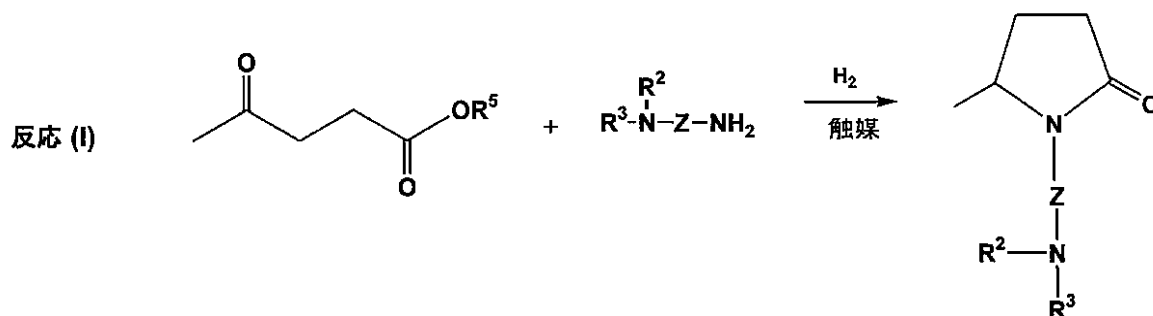
10

【 0 0 2 4 】

N - ヒドロカルビルピロリジン - 2 - オンの合成

ピロリジン - 2 - オンは、反応 (I) :

【化 5】



20

のとおり、レブリン酸、または、そのエステルを、式 $R^2 R^3 N - Z - NH_2$ のジアミンと、水素ガスおよび触媒の存在下に接触させることにより合成され得、ここで、 Z 、 R^2 および R^3 は上記に定義されているとおりであり、 R^5 は H 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ または $C_3 \sim C_8$ 直鎖もしくは分岐アルキル基である。他の実施形態において、ピロリジン - 2 - オンは、アンモニウムレブリン酸などのレブリン酸の塩を、式 $R^2 R^3 N - Z - NH_2$ のジアミンと、水素ガスおよび触媒の存在下に接触させることにより合成され得る。種々の実施形態においては、本明細書における使用に好適なジアミンにおいて、 Z は $-(CH_2)_n-$ であり得、式中、 n は 2 ~ 12 の整数であり、 R^2 および R^3 の各々は、独立して、 H 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ または $C_3 \sim C_6$ 直鎖もしくは分岐アルキル基であり得る。

30

【 0 0 2 5 】

反応 (I) において形成されるピロリジン - 2 - オンは、各々が本参照によりすべての目的についてその全体が本明細書の一部として援用される米国特許第 6,818,593 号明細書または米国特許第 6,900,337 号明細書において教示されているか、または、これらから適用される方法および条件に従って合成されることが可能である。反応 (I) に従うピロリジン - 2 - オンの合成に関して、反応開始時のジアミン対レブリン酸またはその塩もしくはエステルのモル比は、約 0.01 / 1 ~ 約 100 / 1、または、約 0.3 / 1 ~ 約 5 / 1 であり得る。この還元性アミノ化反応に対する温度範囲は、約 25 ~ 約 300、または、約 75 ~ 約 200 であり得る。この圧力は、約 0.3 MPa ~ 約 20.0 MPa または約 1.3 MPa ~ 約 7.6 MPa の範囲であり得る。この反応は、水などの非反応性溶剤媒体、または、アルコール、エーテルあるいはピロリドン中に実施され得る。あるいは、過剰量のジアミンを反応媒体とすることも可能である。

40

50

【 0 0 2 6 】

反応 (I) における使用に好適な触媒の主成分は、パラジウム、ルテニウム、レニウム、ロジウム、イリジウム、白金、ニッケル、コバルト、銅、鉄、オスミウム；これらの化合物；ならびに、これらの組み合わせからなる群からの金属から選択され得る。化学的促進剤は触媒の活性を増大させ得る。促進剤は、触媒構成成分の化学処理における任意のステップの最中に触媒中に組み込まれ得る。このプロセスのための好適な促進剤としては、錫、亜鉛、銅、金、銀およびこれらの組み合わせから選択される金属が挙げられる。好ましい金属促進剤は錫である。用いられることが可能である他の促進剤は、周期律表の第 1 族および第 2 族から選択される元素である。

【 0 0 2 7 】

触媒は、担持されていても担持されていなくてもよい。担持触媒は、活性触媒物質が、吹付け、液浸または物理的混合、その後の乾燥、焼成、および、必要であれば、還元または酸化などの方法を通じた活性化などの多数の方法によって担持材料上に堆積されたものである。担持体として頻繁に用いられる材料は、大きい総表面積（外部および内部）を有し、触媒の単位重量当たりで高い濃度の活性部位をもたらすことが可能である多孔性固相分である。触媒担持体は、触媒物質の機能を増強させ得る。

【 0 0 2 8 】

本明細書において有用な触媒担持体は、特に限定されないが、シリカ、アルミナおよびチタニアなどの酸化物；硫酸バリウム；炭酸カルシウム；ならびに、炭素を含む任意の固体不活性物質であることが可能である。この触媒担持体は、粉末、顆粒、ペレット等の形態であることが可能である。好ましい担持材料は、炭素、アルミナ、シリカ、シリカ - アルミナ、シリカ - チタニア、チタニア、チタニア - アルミナ、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、これらの化合物およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。担持金属触媒はまた、1 種以上の化合物から形成された担持材料を有していることが可能である。より好ましい担持体は、炭素、チタニアおよびアルミナである。さらに好ましい担持体は、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ を超える表面積を有する炭素である。さらに好ましい担持体は、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ を超える表面積を有する炭素である。好ましくは、炭素は、触媒担持体の 5 重量 % 未満である灰分を有し、ここで、灰分は、炭素の灰化後に残留する無機残渣（炭素の原重量の割合として表記される）である。

【 0 0 2 9 】

担持触媒中の金属触媒の好ましい含有量は、金属触媒重量と担持体重量との和を基準として、担持触媒の約 0 . 1 重量 % ~ 約 20 重量 % である。より好ましい金属触媒含有量範囲は、担持触媒の約 1 重量 % ~ 約 10 重量 % である。金属触媒および担持体の組み合わせは、本明細書において言及されている金属のいずれか 1 種と、本明細書において言及されている担持体のいずれかとを含み得る。金属触媒および担持体の好ましい組み合わせとしては、炭素上のパラジウム、炭酸カルシウム上のパラジウム、硫酸バリウム上のパラジウム、アルミナ上のパラジウム、チタニア上のパラジウム、炭素上の白金、アルミナ上の白金、シリカ上の白金、シリカ上のイリジウム、炭素上のイリジウム、アルミナ上のイリジウム、炭素上のロジウム、シリカ上のロジウム、アルミナ上のロジウム、炭素上のニッケル、アルミナ上のニッケル、シリカ上のニッケル、炭素上のレニウム、シリカ上のレニウム、アルミナ上のレニウム、炭素上のルテニウム、アルミナ上のルテニウムおよびシリカ上のルテニウムが挙げられる。金属触媒および担持体のさらに好ましい組み合わせとしては、炭素上のパラジウム、アルミナ上のパラジウム、チタニア上のパラジウム、炭素上の白金、アルミナ上の白金、炭素上のロジウム、アルミナ上のロジウム、炭素上のルテニウムおよびアルミナ上のルテニウムが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

触媒担持材料に担持されていない触媒が未担持触媒である。未担持触媒は、白金黒または R a n e y（登録商標）（W . R . G r a c e & C o . , C o l u m b i a M D）触媒であり得る。R a n e y（登録商標）触媒は、活性金属および溶出可能な金属（通常はアルミニウム）を含有する合金の選択的な溶出による調製の結果として、大きな表面

10

20

30

40

50

積を有する。Raney (登録商標) 触媒は、より大きな特定の領域によって高い活性度を有すると共に、低い温度での水素化反応を可能とする。Raney (登録商標) 触媒の活性金属としては、ニッケル、銅、コバルト、鉄、ロジウム、ルテニウム、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、パラジウム；これらの化合物；およびこれらの組み合わせが挙げられる。促進剤金属もまた、ベースとなるRaney (登録商標) 金属に添加されて、Raney (登録商標) 触媒の選択性および/または活性に作用し得る。Raney (登録商標) 触媒用の促進剤金属は、元素周期律表の第IIIA族から第VIIIA族、第IB族および第IIB族の遷移金属から選択され得る。促進剤金属の例としては、典型的には金属全体の重量の約2重量%で、クロム、モリブデン、白金、ロジウム、ルテニウム、オスミウムおよびパラジウムが挙げられる。

10

【0031】

本明細書における使用のためのレブリン酸は、バイオマスから入手され得る。バイオマスのレブリン酸への転化のために、バイオマスは、一連の1つ以上の反応器中で、好ましくは加圧下に高温で水および酸触媒と接触され得る。この基本的なプロセスは、例えば、各々が本参照によりすべての目的についてその全体が本明細書の一部として援用される、米国特許第5,608,105号明細書、米国特許第5,859,263号明細書、米国特許第6,054,611号明細書および米国特許第7,153,996号明細書に記載されている。一般に、バイオマス中のセルロースが、1つ以上の反応器中でレブリン酸およびギ酸エステルに転化される。バイオマスから生成されるレブリン酸はまた、例えば米国特許第7,153,996号明細書に記載されているとおり、レブリン酸のオレフィンとの反応を介してレブリン酸エステルに転化され得る。

20

【0032】

反応(I)における使用に好適なジアミンは、例えば、Huntsman (Houston TX) もしくはBASF (Mount Olive NJ) などの供給業者から商業的に入手され得るか、または、EllerおよびHenkes, Diamines and Polyamines [Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (2002年)のチャプター8, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.], もしくは, Experimental Methods in Organic Chemistry, 第3版のチャプター22 [Moore, DalrympleおよびRodig (編), (1982年) Saunders College Publishing, NY] に考察されているものなどの方法により合成されてもよい。

30

【0033】

ピロリジン-2-オンの形成は、バッチ、逐次バッチ(すなわち、一連のバッチ反応器)で、または、Fogler, Elementary Chemical Reaction Engineering, 第2版[(1992年), Prentice-Hall, Inc., N.J., USA]において考察されているものなどの器具における連続モードで実施され得る。反応(I)に従って合成されるピロリジン-2-オンは、例えば蒸留によって回収されるか、または、固体酸触媒粒子が存在する場合には、これをろ過により除去して回収され得る。

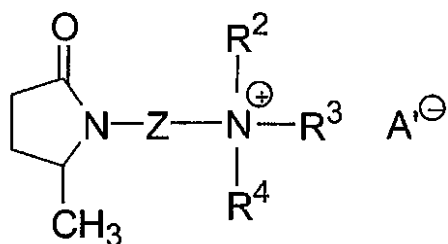
40

【0034】

N-ヒドロカルビルピロリジン-2-オンの転化

本明細書の化合物は、ピロリジン-2-オンの非環窒素の4級化によって、以下の式3:

【化 6】



式 3

10

(式中、Z、 R^2 、 R^3 および R^4 の各々は上記に定義されているとおりであり、 A'^{\ominus} は、 Cl^- 、 Br^- および I^- からなる群から選択される)

の構造により表される第 4 級アンモニウム化合物を得ることにより合成され得る。

【0035】

上記に記載の第 4 級アンモニウム化合物を形成するために、ピロリジン - 2 - オンが、式 $R^4 - A$ (式中、 R^4 は、 $C_1 \sim C_6$ 直鎖もしくは分岐アルキル基からなる群から選択され、 A'^{\ominus} は、 Cl^- 、 Br^- および I^- からなる群から選択される) を有するアルキル化ハロゲン化物と接触される。この四級化反応は、アセトニトリル、アセトンまたはジクロロメタンなどの不活性溶剤中に実施され得る。四級化は、任意により不活性雰囲気下での、反応体の還流によって達成され得る。反応体が引湿性である場合には、四級化反応、および / または、以下に記載のアニオン交換反応を水および空気が遮断された条件下で実施することが好ましい。アルキル化ハロゲン化物は、反応の開始時に、わずかな過剰量 (例えば、約 5 重量% 過剰量) で存在する。この反応は、約 10 ~ 約 100 の範囲内; または、約 30 ~ 約 90 の範囲内; または、約 60 ~ 約 90 の範囲内の温度で実施され得る。反応のための時間は、一般に、約 1 分間 ~ 約 72 時間、または、約 30 分間 ~ 約 24 時間である。このような目的のための使用に好適な四級化反応を実施する方法は、Organic Chemistry [Morrison および Boyd (編) 第 3 版 (1973 年); Allyn and Bacon, Inc., Boston; チャプター 23.5, 第 752 ~ 753 ページ] などの資料にさらに検討されている。

20

【0036】

30

アニオン交換

このように形成された第 4 級アンモニウム化合物は、次いで、 $M^+ A'^{\ominus}$ (式中、M は、H、Li、K、Na、Ag、Mg、Ca、Ce、Ba、Rb および Sr からなる群から選択され、ならびに、 A'^{\ominus} は、レプリネート、 $[CF_3 - O - CFHCF_2 SO_3]^-$ 、 $[CF_3 CF_2 OCFHCF_2 SO_3]^-$ または $[CF_3 CF_2 CF_2 OCFHCF_2 SO_3]^-$ である) と接触させられて、所望のアニオンの選択に応じて本明細書に記載の化合物が形成される。交換反応に先立って、過剰量のアルキル化剤が例えば蒸発によって除去されてもよい。加えて、第 4 級アンモニウム化合物は、アニオン交換の前に、溶剤で洗浄され、乾燥されてもよい。

【0037】

40

アニオン交換反応は、任意により不活性雰囲気下で第 4 級アンモニウム化合物を $M^+ A'^{\ominus}$ と混合することにより実施され得る。アニオン交換反応は、約 -20 ~ 約 100 の範囲内の温度で、約 1 秒間 ~ 約 72 時間の時間で実施され得る。この反応において有用な溶剤は、反応体および生成物に対して不活性であるべきであり、例えば、メタノール、エタノール、アセトンおよび / またはアセトニトリルが挙げられる。溶剤またはこれらの混合物の選択は、所望のアニオンを含有する化合物の反応混合物の残りからの分離を促進させることとなる。アニオン交換反応を高め得る追加の技術としては、国際公開第 03/048078 号パンフレットにおいて検討されているとおり、超音波処理が挙げられる。

【0038】

50

アニオン交換反応における使用に好適なフルオロアルキルスルホネートアニオンは、一

般に、K o s h a r ら [J . A m . C h e m . S o c . (1 9 5 3 年) 7 5 : 4 5 9 5 ~ 4 5 9 6 ページ]、米国特許出願第 0 6 / 2 7 6 , 6 7 0 号明細書および米国特許出願第 0 6 / 2 7 6 , 6 7 1 号明細書において検討されている方法に従って、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合成され得る。一実施形態においては、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、他の実施形態においては、この反応は、ラジカル開始剤の不在下で実施される。アニオン交換反応の生成物は、減圧下での反応溶剤の蒸発、沈殿した塩を除去するための傾瀉および / またはろ過などの技術により回収され得る。

【 0 0 3 9 】

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 - (ペンタフルオロエトキシ) エタンスルホネートは、

・亜硫酸塩と重亜硫酸塩との混合物が緩衝剤として用いられ、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が、水性反応混合物から凍結乾燥または噴霧乾燥によって単離され、

・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にアセトンが用いられ ; ならびに、

・ 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 - (ペンタフルオロエトキシ) エタンスルホネートが冷却により反応混合物から結晶化される、K o s h a r の変形に従って合成され得る。

【 0 0 4 0 】

本明細書に示されている式の各々は、(1) 他の多様なラジカル、置換基または数値的係数のすべてを一定に保持しつつ、多様なラジカル、置換基または数値的係数の 1 つに対する規定の範囲内から選択を行うことにより、および、(2) その上での、他の多様なラジカル、置換基または数値的係数の各々に対する規定の範囲内から、他のものを一定にしつつ、同等の選択を実施することにより、その式において構築可能である個別の独立した化合物の各々およびすべてを記載している。範囲によって記載された群の構成要素の 1 つのみの多様なラジカル、置換基または数値的係数のいずれかに対する規定の範囲内でなされた選択に追加して、ラジカル、置換基または数値的係数の群全体の構成要素のすべて未満であってその 2 つ以上を選択することにより複数の化合物が記載されていてもよい。多様なラジカル、置換基または数値的係数のいずれかに対する規定の範囲内でなされた選択が (i) 範囲によって記載されている群全体の構成要素の 1 つのみ、または (i i) 群全体の構成要素のすべて未満であって 2 つ以上を含有するサブグループである場合、選択された構成要素は、選択されてサブグループを形成しない群全体の構成要素を除外することによって選択される。化合物または複数の化合物は、このような場合、除外されてサブグループを形成する構成要素が群全体に不在である場合に、その可変項に対する規定の範囲の群全体を参照する多様なラジカル、置換基または数値的係数の 1 つ以上の定義によって特徴付けられ得る。

【 0 0 4 1 】

本発明の種々の実施形態において、イオン液体は、本明細書に記載されているか開示されている個別のカチオンのいずれかを選択すること、および、これと対を成す本明細書に記載されているか開示されている個別のアニオンのいずれかを選択することにより形成され得、それ故、形成されたイオン液体は、二酸化炭素の吸収などの本明細書に開示されている目的のいずれかに用いられ得る。従って、さらに他の実施形態において、イオン液体のサブグループは、本明細書に記載および開示されているカチオンの総群から、その総群の個別の構成要素のすべての種々の異なる組み合わせで任意のサイズのカチオンのサブグループを選択すること、および、これと、本明細書に記載および開示されているアニオンの総群から、その総群の個別の構成要素のすべての種々の異なる組み合わせで任意のサイズのアニオンのサブグループを対とすることにより形成され得る。既述のとおり選択を行

うことによるイオン液体、または、イオン液体のサブグループの形成において、イオン液体またはサブグループは、選択のためにその総群から除外されるカチオンおよび／またはアニオンの群の構成要素の不在下に形成されることとなり、および、所望される場合には、この選択は、それ故、使用のために含まれる群の構成要素よりも使用から除外される総群の構成要素の観点からなされ得る。

【0042】

本明細書に記載の化合物はイオン液体として有用であり、普通、約100の温度以下では流体である。イオン液体の物理的および化学的特性は、カチオンの選択により影響される。例えば、カチオンの1本以上のアルキル鎖の鎖長を延長することで、イオン液体の融点、親水性／親油性、密度、粘度および溶媒和度などの特性が影響されることとなる。イオン液体の物理的および化学的特性に対するカチオンおよびアニオンの選択の影響は、WasserscheidおよびKeim[Angew. Chem. Int. Ed., 39, 第3772～3789ページ(2000年)]、ならびに、Sheldon[Chem. Commun., 第2399～2407ページ(2001年)]などの資料においてさらに検討されている。本明細書に記載の化合物は、単相系または多相系において、溶剤として、種々の種類の反応(アルキル化反応など)用の触媒として、および、種々の気体(CO₂など)用の吸収剤として利用され得る。

10

【0043】

他の関連するN-置換ピロリドニウム化合物、および、二酸化炭素を吸収するためのこれを用いた方法が、各々が本参照によりすべての目的についてその全体が本明細書の一部として援用される、出願番号、代理人記録番号および名称によって以下に列挙されている同時出願中の、本発明の譲受人に譲渡された出願に開示されている。具体的には：

20

米国特許出願第12/328,078号明細書[CL4181 US NA(Functionalized N-Substituted Pyrrolidonium Ionic Liquids)]、現在では、米国特許出願公開第2010/0xxxxxx号明細書；

米国仮特許出願第61/119,781[CL4349 US PRV(N-Substituted Pyrrolidonium Ionic Liquids with Expanded Linker)]、現在では、米国特許出願公開第2010/0xxxxxx号明細書；および

30

米国仮特許出願第61/119,783[CL4398 US PRV(Carbon Dioxide Removal and Ionic Liquid Compounds Useful Therein)]、現在では、米国特許出願公開第2010/0xxxxxx号明細書。

【実施例】

【0044】

本発明により提供される化合物、ならびに、有利な特質およびその効果を、以下に記載の一連の実施例に見ることが可能である。これらの実施例が基づいている本発明の実施形態は単なる代表例であり、本発明を例示するためのこれらの実施形態の選定が、これらの実施例において記載されていない材料、成分および反応体、ならびに／あるいは、条件、手順および体制が本発明の実施に好適ではないこと、または、これらの実施例において記載されていない主題が添付の特許請求の範囲の範囲およびその均等物から除外されることを示すものではない。

40

【0045】

実施例においては、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；熱重量分析はTGA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；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；ミリリットルは「mL」と略記されており；および時間は「hr」と略記されている。

50

【0046】

材料

以下の材料を実施例において用いた。市販されている試薬および溶剤アセトニトリル（CAS登録番号75-05-8、99.8%純度）、1-クロロプロパン（CAS登録番号540-54-5、98%純度）、ジクロロメタン（CAS登録番号75-09-2、99.5%純度）、ジエチルエーテル（CAS登録番号60-29-7、99%純度）、エチルレプリネート（CAS登録番号539-88-8、99%純度）、酢酸エチル（CAS登録番号141-78-6、99.8%純度）、レプリン酸（CAS登録番号123-76-2、98%純度）、酸化銀（I）（CAS登録番号20667-12-3、99%純度）、および、N,N-ジメチルエチレンジアミン（CAS登録番号108-00-9、98.0%純度、Fluka product）は、Sigma-Aldrich Chemical Company（Milwaukee, Wisconsin, USA）から入手し、さらに精製することなくそのまま用いた。ESCAT（登録商標）142触媒（活性炭素に担持された5重量%パラジウム）はEngelhard（現在ではBASF Catalysts, Iselin, NJ）から入手した。

10

【0047】

実施例1は、種々の例示的なイオン液体のその後の調製において用いた、1-(2-(ジメチルアミノ)エチル)-5-メチルピロリジン-2-オン（MeDMA P）中間体を調製する方法を示している。

20

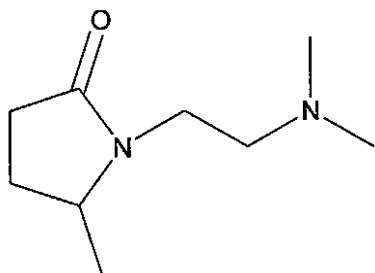
【0048】

実施例1

1-(2-(ジメチルアミノ)エチル)-5-メチルピロリジン-2-オン（MeDMA P）の合成

170.25 g mol⁻¹の分子量および式4：

【化7】



30

式4

に示す構造を有する1-(2-(ジメチルアミノ)エチル)-5-メチルピロリジン-2-オン（MeDMA P）、C₉H₁₈N₂Oを、エチルレプリネートのN,N-ジメチルエチレンジアミンの順環式還元性アミノ化を介して以下のとおり（ならびに、米国特許第7,157,588号明細書においてさらに検討されているとおり）調製した。

40

【0049】

ガス飛沫同伴タービンインペラおよび電気加熱マントルを備える600 mL Hastelloy（登録商標）C-276オートクレーブ反応器（Parr Model 2302 HC）に、150.0 g（1.04 mol）エチルレプリネート、192.6 g（2.18 mol）N,N-ジメチルエチレンジアミン、および、7.5 g ESCAT（登録商標）142 5% Pd/C触媒を添加した。反応器を先ず窒素で、次いで水素でパージし、次いで、50 psig（0.4 MPa）水素で加圧し、反応混合物を150 に加熱しながら600 rpmで攪拌した。この反応温度に達したら、反応器を1000 psig（7.0 MPa）に水素でさらに加圧し、反応の最中は必要に応じて追加の水素を加えることによりこの圧力を維持した。

50

【0050】

これらの条件で6時間の後、反応器を冷却およびベントして、液体反応混合物を生成物の単離のために回収した。粗混合物をアスピレータ減圧を介してガラスフリットを通してろ過して触媒を除去し、続いて、副産物のエタノールおよび未反応のN,N-ジメチルエチレンジアミンを減圧中で除去した。残留した内容物を高真空(約0.05 mmHg)下に20-cmのVigreuxカラムで分留して、85℃で、77%の単離収率で136.5 gの無色透明の生成物を得た。生成物の純度は、GC/MS(MSDを備えたHP-6890)で測定したところ>99%であった。

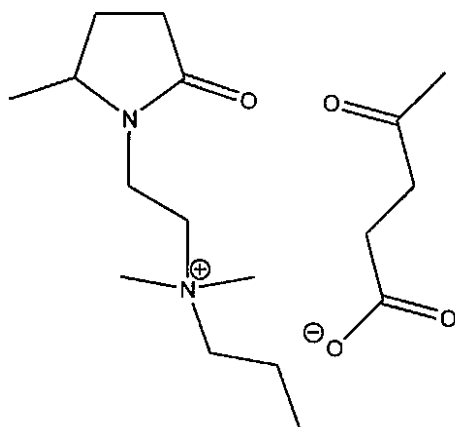
【0051】

実施例2

1-(N,N,N-ジメチルプロピルアミノエチル)-5-メチルピロリジン-2-オンレプリネート([MeDMPAP][Lev])の合成

328.45 mol⁻¹の分子量および式5に示す構造を有する1-(N,N,N-ジメチルプロピルアミノエチル)-5-メチルピロリドン-2-オンレプリネート([MeDMPAP][Lev])、C₁₇H₃₂N₂O₄を以下のとおり調製した。

【化8】



式5

【0052】

170.25 g mol⁻¹の分子量およびGC/MSで>99%の純度を有する1-(2-(ジメチルアミノ)エチル)-5-メチルピロリジン-2-オン(MeDMA P)、C₉H₁₈N₂Oを実施例1において調製したまま用いた。窒素パージした還流凝縮器を備えた二首100 mL丸底フラスコに、18.30 g(0.108 mol) MeDMA P、16.66 g(0.212 mol) 1-クロロプロパンおよび反応溶剤として28.39 gのアセトニトリルを添加した。コンデンサは、およそ16℃で維持した水とプロピレングリコールとの50重量%混合物で満たした再循環浴によって冷却した。反応混合物を還流下で85℃に加熱し、恒温油浴で窒素パージした。この反応温度を66 hrの間維持し、この時点でMeDMPの転化率は、¹H NMR分光法で約78%であった。次いで、反応混合物を熱的に反応停止させ、ターボ分子ポンプを用いて高真空(およそ10⁻⁶トル)下で乾燥させて、材料を約70~80℃に一晩加熱した。

【0053】

この反応の中間生成物である、248.79 g mol⁻¹の分子量を有する1-(N,N,N-ジメチルプロピルアミノエチル)-5-メチルピロリドン-2-オンクロリド([MeDMPAP][Cl])、C₁₂H₂₅N₂OClを、次いで、多段ジエチルエーテル抽出(30~50 mLの増加量でおよそ300 mL)で抽出して出発材料を除去して、¹H NMR分光法で約97% [MeDMPAP][Cl]の最終純度を達成した。この塩化物塩をジクロロメタン中に溶解させ、活性炭素と共に一晩攪拌し、中性および酸性アルミナが充填されたカラムに注ぎ入れ、次いで、メタノールで洗浄した。この塩化物

塩中間体は¹H NMR分光法でおよそ99%であった。

【0054】

500mLエルレンマイヤーフラスコ中で、5.031g(0.0202mol)のこの[MeDM PAP][Cl]中間体をおよそ150mLの精製水中に溶解させた。この溶液を、2.372g(0.102mol)酸化銀(I)および2.596g(0.0224mol)レブリン酸のおよそ200mLの精製水中のスラリーに添加した。室温で一晩攪拌した後、反応混合物をCelite(登録商標)を含有するフリット漏斗を通してろ過して、塩化銀生成物および残存酸化銀(I)を除去した。ロータリーエバポレータを用いて減圧中で濾液から水を除去し、次いで、生成物をメタノール中に2回溶解させ、Celite(登録商標)を含有するフリット漏斗を通してろ過して、残存する塩化銀および酸化銀(I)を除去し、次いで、ロータリーエバポレータを用いて減圧中で蒸発させてメタノール溶剤を除去した。次いで、生成物をターボ分子ポンプを用いて高真空(およそ 10^{-5} トル)下で乾燥させて、材料を約70℃に2日間加熱した。得られた[MeDM PAP][Lev]生成物純度は¹H NMR分光法で98.8%であった。

10

【0055】

本明細書において数値の範囲が言及されているか設けられている場合、この範囲は、その端点、ならびに、この範囲内のすべての個別の整数および少数を包含し、また、その中のより狭い範囲であって、これらの端点ならびに内部の整数および少数のすべての種々の可能な組み合わせにより形成されて、同様に規定された範囲内の値のより大きな群のサブグループを形成するより狭い範囲の各々を、これらのより狭い範囲の各々が明確に言及されているかのように包含する。本明細書において、規定された値よりも大きく数値の範囲が規定されている場合、この範囲は、それにもかかわらず、有限であり、本明細書に記載されている本発明の文脈の範囲内で使用可能である値によるその上限において有界である。本明細書において、規定された値よりも小さく数値の範囲が規定されている場合、この範囲は、それにもかかわらず、ゼロ以外の値によるその下限において有界である。

20

【0056】

この明細書において、使用の文脈によって、違ったように明記されるか、または逆のことが指し示されない限り、本明細書において挙げられている量、サイズ、範囲、配合量、パラメータ、および他の量および特性は、特に「約」という用語によって修飾されている場合、正確である必要はなくてよく、また許容差、換算係数、丸め方、測定誤差等を反映して、ならびに本発明の文脈内で、記載した値に対して機能的なおよび/または操作可能な均等性を有する記載した値からはずれた値のものの、記載した値の範囲内への包含を反映して、近似値であってもよく、および/または記載したものよりも(所望に応じて)大きくても、または小さくてもよい。

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2009/066712

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D207/27

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)
C07D

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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/066834 A1 (HARMER MARK A [US] ET AL HARMER MARK ANDREW [US] ET AL) 22 March 2007 (2007-03-22) claims 1-4 page 7; example 1	1-10
X	US 2006/235230 A1 (HARMER MARK A [US] ET AL HARMER MARK ANDREW [US] ET AL) 19 October 2006 (2006-10-19) claim 1	7,10
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "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 relating 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

- "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
 "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
 "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
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 January 2010

Date of mailing of the international search report

10/02/2010

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Belligny, Samuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

international application No
PCT/US2009/066712

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YOKOZEKI A ET AL: "Physical and chemical absorptions of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B 20081225 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY US, vol. 112, no. 51, 3 December 2008 (2008-12-03), pages 16654-16663, XP002565702	7,10
A	page 16655; figure 1	1-6,8-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2009/066712

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007066834	A1	22-03-2007	NONE
US 2006235230	A1	19-10-2006	NONE

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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 トマス・フー

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 3 . ウィルミントン . フォークロード 4 0 2 . アパートメント 2 シー 2

(72)発明者 マーク・アンドリュース・ハーマー

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 3 5 0 . ランデンバーグ . サウスハンプトンパリッシュロード 5

(72)発明者 キース・ダブル・ハッチェンソン

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 3 5 2 . リンカーンユニバーシティ . ベルモントコート 3 1 1

(72)発明者 クリストファー・ピー・ジャンク

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 6 . ウィルミントン . ノースハリソンストリート 1 4 0 4

(72)発明者 ベルリン・アール・メレイン

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 6 . ウィルミントン . ノースデュボンストリート 1 3 1 3

(72)発明者 アーロン・ミンター

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 8 . ウィルミントン . サラトガドライブ 1

F ターム(参考) 4C069 AB13 BA01 BB36 BC12