



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101796011 A

(43) 申请公布日 2010.08.04

(21) 申请号 200880105428.5

(22) 申请日 2008.09.05

(30) 优先权数据

60/970104 2007.09.05 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.03.03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/075309 2008.09.05

(87) PCT申请的公布数据

W02009/032965 EN 2009.03.12

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M·A·哈默 M·B·达摩尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 韦欣华 李炳爱

(51) Int. Cl.

C07C 41/09 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 10 页

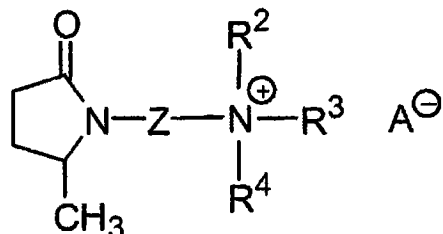
(54) 发明名称

用于由 2-丁醇制备二丁基醚的方法

(57) 摘要

本发明涉及使用离子液体由 2-丁醇来制备二丁基醚的方法。

1. 用于在反应混合物中制备二丁基醚的方法,所述方法包括 (a) 在至少一种离子液体的存在下使 2- 丁醇与至少一种均相酸催化剂接触,以形成 (i) 包含二丁基醚的所述反应混合物的二丁基醚相,和 (ii) 所述反应混合物的离子液体相 ;以及 (b) 将所述反应混合物的二丁基醚相与所述反应混合物的离子液体相分离,以回收二丁基醚产物 ;其中离子液体由下式结构表示 :



其中：

在阳离子中, Z 为  $-(CH_2)_n-$ , 其中 n 为 2 至 12 的整数; 并且  $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  各自独立地选自 H、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、和  $C_3-C_6$  直链或支链一价烷基; 并且

A<sup>-</sup>为阴离子,所述阴离子选自[CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>HFCCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[HCC1FCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>、[(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>OCFHCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCFHCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>CFHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>2</sub>1CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[(CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>和[(CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>。

2. 权利要求 1 的方法, 其中均相酸催化剂为  $\text{pK}_a$  小于约 4 的均相酸催化剂。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述反应混合物包含离子液体,所述离子液体的含量相对于所述反应混合物中所含的 2-丁醇的重量按重量计为约 0.1%或更大,但是为约 25%或更低。

4. 权利要求1的方法,其中均相酸催化剂为选自下列的均相酸催化剂:无机酸、有机磺酸、杂多酸、氟代烷基磺酸、金属磺酸盐、金属三氟乙酸盐、它们的复合物以及它们的组合。

5. 权利要求 1 的方法,其中均相酸催化剂为选自下列的均相酸催化剂:硫酸、氟磺酸、亚磷酸、对甲苯磺酸、苯磺酸、磷钨酸、磷钼酸、三氟甲磺酸、九氟丁磺酸、1,1,2,2-四氟乙磺酸、1,1,2,3,3,3-六氟丙磺酸、三氟甲磺酸铋、三氟甲磺酸铊、三氟甲磺酸镱、三氟甲磺酸钆、三氟甲磺酸镧、三氟甲磺酸铈、和三氟甲磺酸钪。

6. 权利要求 1 的方法, 其中所述反应混合物包含催化剂, 所述催化剂的含量相对于所述反应混合物中所含的 2-丁醇的重量按重量计为约 0.1% 或更大, 但是为约 20% 或更低。

7. 权利要求 1 的方法,所述方法在惰性气氛下实施。

8. 权利要求 1 的方法, 其中所述二丁基醚产物在蒸汽相中。

9. 权利要求 1 的方法, 其中所述离子液体相包含催化剂残余物。

10. 权利要求 1 的方法,其中将所述分离出的离子液体相再循环至所述反应混合物中。

11. 权利要求 1 的方法, 其中将水从所述分离出的离子液体相中移除。

12. 权利要求 1 的方法,其中形成所述反应混合物在约 50℃至约 300℃的温度和约 0.1MPa 至约 20.7Mpa 的压力下发生。

13. 权利要求 1 的方法, 其中形成所述反应混合物在约 50℃ 至约 300℃ 的温度和约 0.1MPa 至约 20.7MPa 的压力下发生, 并且离子液体为 1-(2-N, N, N-二甲基丙基氨基乙基)-5-甲基吡咯烷-2-酮 1,1,2,2-四氟乙磺酸盐。

14. 权利要求 1 的方法, 其中形成所述反应混合物在约 50℃至约 300℃的温度和约 0.1MPa 至约 20.7Mpa 的压力下发生, 其中离子液体为 1-(2-N, N, N- 二甲基丙基氨基乙基)-5- 甲基吡咯烷-2- 酮 1,1,2,2- 四氟乙磺酸盐, 并且均相酸催化剂为四氟乙磺酸。

## 用于由 2- 丁醇制备二丁基醚的方法

[0001] 本专利申请要求 2007 年 9 月 5 日提交的美国临时申请 60/970, 104 的优先权和受益权, 所述临时申请以引用方式全文并入本文作为其一部分以用于所有目的。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及由 2- 丁醇来制备二丁基醚的方法。

[0003] 发明背景

[0004] 醚诸如二丁基醚可用作溶剂以及柴油十六烷值增强剂。参见例如 Kotrba 的 “Ahead of the Curve” (Ethanol Producer Magazine, 2005 年 11 月) 和 WO 01/18154, 其中公开了包含二丁基醚的柴油配方实例。

[0005] 由醇制备醚的方法, 诸如由丁醇制备二丁基醚的方法是已知的, 并且概述于 Kara 等人的 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 第五版第 10 卷第 5.3 章第 567-583 页中。所述反应一般通过用硫酸将醇脱水进行, 或通过在高温下, 在氯化铁、硫酸铜、二氧化硅或硅铝土上催化脱水来进行。Bringue 等人 [J. Catalysis (2006) 244 :33-42] 公开了用作 1- 戊醇至二正戊基醚脱水反应催化剂的热稳定性离子交换树脂。WO 07/38360 公开了在离子液体存在下制备聚三亚甲基醚二醇的方法。

[0006] 然而仍需要具有商业优势的方法来从醇制备醚。

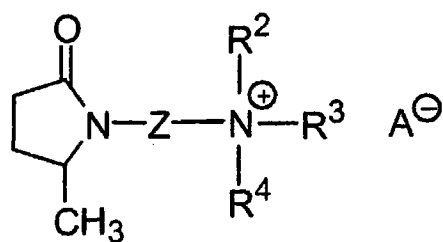
[0007] 发明概述

[0008] 本文所公开的发明包括由醇制备二烷基醚诸如二丁基醚的方法、该方法的用途、以及由该方法获得和可获得的产物。

[0009] 本文在一个或多个具体实施方案的上下文中描述了本发明的某些方法的特征, 所述实施方案结合了各种此类特征。然而本发明的范围不限于任何具体实施方案中的单独某个特征的描述, 并且本发明还包括 (1) 少于任何所述实施方案的所有特征的次组合, 所述次组合的特征在于不存在形成次组合所省略的特征; (2) 每一个特征独立地被包括在任何所述实施方案的组合中; 和 (3) 通过任选可与本文其他处公开的其他特征一起, 仅将两个或更多个所述实施方案中的选定的特征归类而形成的其他特征的组合。本文方法中的一些具体实施方案如下所示:

[0010] 在本文所公开的方法中, 在反应混合物中制备二丁基醚, 制备方式如下: (a) 在至少一种离子液体的存在下, 使 2- 丁醇与至少一种均相酸催化剂接触, 以形成 (i) 包含二丁基醚的反应混合物的二丁基醚相, 和 (ii) 反应混合物的离子液体相; 以及 (b) 将反应混合物的二丁基醚相从反应混合物的离子液体相中分离, 以回收二丁基醚产物; 其中离子液体由下式结构表示:

[0011]



[0012] 其中：

[0013] 在阳离子中，Z 为  $-(\text{CH}_2)_n-$ ，其中 n 为 2 至 12 的整数；并且  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  各自独立地选自 H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、和  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  直链或支链一价烷基；并且

[0014]  $\text{A}^-$  为阴离子，该阴离子选自  $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、和  $[(\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 。

[0015] 由本文方法制备的醚诸如二烷基醚可用作溶剂、增塑剂，并且可用作运输燃料诸如汽油、柴油和喷气燃料中的添加剂。

[0016] 发明详述

[0017] 本文公开了在至少一种离子液体和至少一种酸催化剂存在下制备二烷基醚的方法。当使用均相酸催化剂时，这些方法在以下方面提供优势：产物二烷基醚能够以产物相形式从包含离子液体和酸催化剂的离子液体相中分离而得到回收。

[0018] 在本文方法的描述中，对于说明书不同部分中所采用的某些术语，提供下列定义结构：

[0019] “烷烃”或“烷烃化合物”为具有通式  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  的饱和烃，并且可以为直链、支链或环状化合物。

[0020] “烯烃”或“烯烃化合物”为包含一个或多个碳-碳双键的不饱和烃，并且可以为直链、支链或环状化合物。

[0021] “烷氧基”为经由氧原子键合的直链或支链烷基。

[0022] “烷基”为通过从任何碳原子上移除一个氢原子而由烷烃衍生的一价基团： $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ，其中  $n = 1$ 。烷基可以为  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  直链、支链或环状烷基。适宜烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基、正辛基、三甲基戊基、和环辛基。

[0023] “芳烃”或“芳烃化合物”包括苯以及在化学行为方面类似苯的化合物。

[0024] “芳基”为其自由价为芳环碳原子的一价基团。所述芳基部分可包含一个或多个芳环，并且可被惰性基团取代，所述惰性基团即其存在不影响反应的基团。适宜芳基的实例包括苯基、甲基苯基、乙基苯基、正丙基苯基、正丁基苯基、叔丁基苯基、联苯基、萘基和乙基萘基。

[0025] “氟代烷氧基”为其中至少一个氢原子被氟原子取代的烷氧基。

[0026] “氟代烷基”为其中至少一个氢原子被氟原子取代的烷基。

[0027] “卤素”为溴、碘、氯或氟原子。

[0028] “杂烷基”为具有一个或多个杂原子的烷基。

[0029] “杂芳基”为具有一个或多个杂原子的芳基。

[0030] “杂原子”为基团结构中不是碳的原子。

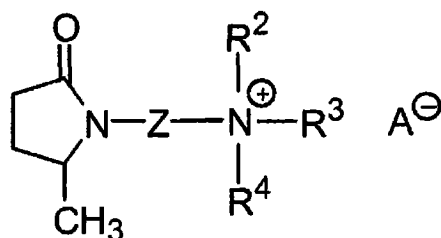
[0031] 当涉及烷烃、烯烃、烷氧基、烷基、芳基、氟代烷氧基、氟代烷基、杂烷基、杂芳基、全氟烷氧基或全氟烷基或部分时，“任选被至少一个单元取代，所述单元选自”是指所述基团或部分的碳链上的一个或多个氢可独立地被一个或多个所述取代基单元取代。例如，任选被取代的  $-\text{C}_2\text{H}_5$  基团或部分可以是并且不限于  $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  或  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ ，其中取代基由 F、I 和 OH 组成。

[0032] “全氟烷氧基”为其中所有氢原子均被氟原子取代的烷氧基。

[0033] “全氟烷基”为其中所有氢原子均被氟原子取代的烷基。

[0034] 在本文所公开的方法中，在反应混合物中制备二丁基醚，制备方式如下：(a) 在至少一种离子液体的存在下，使 2-丁醇与至少一种均相酸催化剂接触，以形成 (i) 包含二丁基醚的反应混合物的二丁基醚相，和 (ii) 反应混合物的离子液体相；以及 (b) 将反应混合物的二丁基醚相从反应混合物的离子液体相中分离，以回收二丁基醚产物；其中离子液体由下式结构表示：

[0035]



[0036] 其中：

[0037] 在阳离子中，Z 为  $-(\text{CH}_2)_n-$ ，其中 n 为 2 至 12 的整数；并且  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  各自独立地选自 H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、和  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$  直链或支链一价烷基；并且

[0038]  $\text{A}^-$  为阴离子，该阴离子选自  $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCFHC}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHC}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、和  $[(\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 。

[0039] 离子液体是在室温（约  $25^\circ\text{C}$ ）下为液体的有机化合物。它们不同于大多数的盐，因为它们具有非常低的熔点，它们在宽温度范围内趋于为液体，并且已显示具有高的热容。离子液体基本上不具有蒸汽压，并且它们可以是中性、酸性或碱性的。根据阳离子和阴离子的特性，离子液体的特性将显示出某些变化。然而，可用于本发明的离子液体的阳离子或阴离子基本上可以是任何阳离子或阴离子，使得阳离子和阴离子合在一起形成在等于或低于约  $100^\circ\text{C}$  下为流体的有机盐。

[0040] 根据阳离子和 / 或阴离子的特性，离子液体的物理和化学特性将显示出某些变化。例如，增加阳离子一个或多个烷基链的链长，将影响离子液体特性，诸如熔点、亲水性 / 亲脂性、密度和溶剂化强度。阴离子的选择可影响例如所述组合物的熔点、水溶解度和酸性以及配位特性。阳离子和阴离子的选择对离子液体物理和化学特性的影响由 Wasserscheid 和 Keim [Angew. Chem. Int. Ed. (2000) 39 :3772-3789] 以及 Sheldon [Chem. Commun. (2001) 2399-2407] 进行了综述。

[0041] 适用于本文方法中的离子液体可由一般方法合成：在催化剂和氢气的存在下，使

乙酰丙酸或其酯与二胺接触,以形成 N- 烷基吡咯烷 -2- 酮。然后将所述吡咯烷 -2- 酮的非环氮季铵化,将所述吡咯烷 -2- 酮转变成适当的离子液体。这些基于吡咯烷酮的离子液体是绿色离子液体,它们可由廉价的可再生生物质给料制备。此类方法进一步论述于美国专利公开 7,157,588 中,所述专利公开以引用方式全文并入本文作为其一部分以用于所有目的。

[0042] 相对于反应混合物中所含的 2- 丁醇的重量,离子液体在反应混合物中的含量按重量计为约 0.1% 或更大,或约 2% 或更大,但是为约 25% 或更低,或约 20% 或更低。

[0043] 适用于本文方法中的催化剂为增加达到反应平衡的速率而自身在反应中基本上不消耗的物质。在优选的实施方案中,所述催化剂为均相催化剂,从这种意义上来说,所述催化剂和反应物存在于均匀的相同相中,并且所述催化剂与反应物被分子级分散于该相中。

[0044] 在一个实施方案中,适用作本文均相催化剂的酸是 pKa 小于约 4 的那些;在另一个实施方案中,适用作本文均相催化剂的酸是 pKa 小于约 2 的那些。

[0045] 在一个实施方案中,适用于本文的均相酸催化剂可选自无机酸、有机磺酸、杂多酸、氟代烷基磺酸、金属磺酸盐、金属三氟乙酸盐、它们的复合物以及它们的组合。在另一个实施方案中,所述均相酸催化剂可选自硫酸、氟磺酸、亚磷酸、对甲苯磺酸、苯磺酸、磷钨酸、磷钼酸、三氟甲磺酸、九氟丁磺酸、1,1,2,2- 四氟乙磺酸、1,1,2,3,3,3- 六氟丙磺酸、三氟甲磺酸铋、三氟甲磺酸铊、三氟甲磺酸镱、三氟甲磺酸钆、三氟甲磺酸镧、三氟甲磺酸铈、和三氟甲磺酸钪。

[0046] 相对于反应混合物中所含的 2- 丁醇的重量,催化剂在反应混合物中的含量按重量计为约 0.1% 或更大,或约 1% 或更大,但是为约 20% 或更低,或约 10% 或更低,或约 5% 或更低。

[0047] 所述反应可在约 50°C 至约 300°C 的温度下进行。在一个实施方案中,所述温度为约 100°C 至约 250°C。所述反应可在约大气压 (约 0.1MPa) 至约 20.7MPa 的压力下进行。在更具体的实施方案中,所述压力为约 0.1MPa 至约 3.45MPa。所述反应可在惰性气氛下进行,惰性气体如氮气、氩气和氦气是适用的。

[0048] 在一个实施方案中,所述反应在液相中进行。在可供选择的实施方案中,所述反应在高温和 / 或高压下进行,使得产物二丁基醚存在于蒸汽相中。通过降低温度和 / 或压力,可使这样的蒸汽相二丁基醚冷凝成液体。温度和 / 或压力的降低可发生在反应容器自身内,或作为另外一种选择,可将所述蒸汽相收集于单独容器中,然后在其中将所述蒸汽相冷凝成液相。

[0049] 反应时间将取决于许多因素,诸如反应物、反应条件和反应器,并且可调节以获得高收率的二丁基醚。所述反应可以成批模式或连续模式进行。

[0050] 在该反应中使用离子液体的优点在于:由于二丁基醚产物的生成,二丁基醚产物保留在反应混合物的第一相 (“二丁基醚相”) 中,所述第一相与其中保留离子液体和催化剂的第二相 (“离子液体相”) 是分离的。因此,可易于通过例如蒸馏从酸催化剂 (在离子液体相中) 中回收一种或多种二丁基醚产物 (在二丁基醚相中)。

[0051] 在另一个实施方案中,可将分离出的离子液体相再循环,再次加入到反应混合物中。2- 丁醇至一种或多种二丁基醚的转化导致水的生成。因此,当期望将包含于离子液体

相中的离子液体再循环时,可能需要对离子液体相进行处理以移除水。用于移除水的一种常见处理方法是采用蒸馏。离子液体具有可忽略不计的蒸汽压,并且可用于本发明的催化剂一般具有比水沸点高的沸点;因此,蒸馏所述离子液体相以将水从蒸馏塔顶部移出,而离子液体和催化剂将从所述塔底部移出,一般是可能的。适于从离子液体中分离出水的蒸馏方法进一步论述于 Perry 的 Chemical Engineers' Handbook 第 7 版 (McGraw-Hill, 1997 年) 第 13 章 "Distillation" 中。在后续步骤中,可通过过滤或离心从离子液体中分离出催化剂残余物,或可将催化剂残余物与离子液体一起返回到反应混合物中。

[0052] 分离出和 / 或回收的二丁基醚相任选可被进一步纯化并且可原样使用。

[0053] 在本发明的各种其他实施方案中,通过选择本文所述或所公开的任何单独阳离子并且通过选择本文所述或所公开的任何单独阴离子而形成的离子液体,可用于反应混合物中来制备二丁基醚。相应地,在其他实施方案中,可将如下形成的离子液体子群用于反应混合物中来制备二丁基醚:(i) 从本文所述或所公开的阳离子总群中,以总群单个单元的所有各种不同组合形式取出的任何规模的阳离子子群,和 (ii) 从本文所述或所公开的阴离子总群中,以总群单个单元的所有各种不同组合形式取出的任何规模的阴离子子群。在通过如上所述进行的选择来形成离子液体或离子液体子群时,可将离子液体或离子液体子群用于在不存在所述成员是从其进行选择的总群中被排除的阳离子和 / 或阴离子群成员的情况下,并且如果期望,可根据使用时被排除的总群成员而不是使用时被包括的该群的成员来进行所述选择。

[0054] 本文所示的每个化学式描述了所有不同的单独化合物,所述化合物可通过下列方式组成:(1) 在指定范围内选择可变基团、取代基或数字系数中的一个,而所有其他可变基团、取代基或数字系数保持不变,和 (2) 在指定范围内,继而对其他可变基团、取代基或数字系数中的每一个进行同样的选择,而其他的保持不变。除了在任何可变的基团、取代基或数字系数的指定范围内所做的由该范围所述的组的仅仅一员的选择之外,多个化合物还可以通过选择整组基团、取代基或数字系数中的一种以上但少于所有成员而描述。当在任何可变的基团、取代基或数字系数的指定范围内所做的选择是包含 (i) 由该范围所述的整个组的仅仅一员,或者 (ii) 整个组的一种以上但少于所有成员的子组时,所选择的成员通过忽略掉整个组中未被选择以形成子组的那些成员而选择。在此情况下,所述化合物或多个化合物可以一种或多种可变的基团、取代基或数字系数的定义为特征,其涉及指定范围可变的整个组,但是其中形成子组时被忽略掉的成员不在整个组内。

[0055] 可由本文方法获得有利特性和效果的方式以如下所述的一系列预见性实施例 (实施例 1 至 2) 形式描述。作为这些实施例基础,这些方法的实施方案仅是代表性的,并且选择那些实施方案来示例本发明并不表示未在这些实施例中描述的条件、排列、方法、方案、反应物、技术或规程就不适用于实施这些方法,或者并不表示未在这些实施例中描述的主题就被排除在所附权利要求及其等同物的范畴之外。

[0056] 一般材料和方法

[0057] 使用以下缩写:

[0058] 核磁共振缩写为 NMR;气相色谱法缩写为 GC;气相色谱质谱法缩写为 GC-MS;薄层色谱法缩写为 TLC;热重量分析 (使用 Universal V3.9A TAINstrument 分析仪 (TA Instruments, Inc., Newcastle, DE)) 缩写为 TGA。摄氏度缩写为 C,兆帕斯卡缩写为 MPa,

克缩写为 g, 千克缩写为 Kg, 毫升缩写为 mL, 小时缩写为 hr 或 h; 重量百分比缩写为重量%; 毫当量缩写为 meq; 熔点缩写为 Mp; 差示扫描量热法缩写为 DSC。

[0059] 氯化 1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓、氯化 1-己基-3-甲基咪唑鎓、氯化 1-十二烷基-3-甲基咪唑鎓、氯化 1-十六烷基-3-甲基咪唑鎓、氯化 1-十八烷基-3-甲基咪唑鎓、咪唑、四氢呋喃、碘丙烷、乙腈、全氟己基碘烷、甲苯、2-丁醇、发烟硫酸 (20%  $\text{SO}_3$ )、亚硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 98%) 和丙酮得自 Acros (Hampton, NH)。焦亚硫酸钾 ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 99%) 得自 Mallinckrodt Laboratory Chemicals (Phillipsburg, NJ)。水合亚硫酸钾 ( $\text{KHSO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 95%)、亚硫酸氢钠 ( $\text{NaHSO}_3$ )、碳酸钠、硫酸镁、磷钨酸、乙醚、1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十三氟-8-碘辛烷、三辛基膦和氯化 1-乙基-3-甲基咪唑鎓 (98%) 得自 Aldrich (St. Louis, MO)。硫酸和二氯甲烷得自 EMD Chemicals, Inc. (Gibbstown, NJ)。全氟(乙基乙烯基醚)、全氟(甲基乙烯基醚)、六氟丙烯和四氟乙烯得自 DuPont Fluoroproducts (Wilmington, DE)。氯化 1-丁基-3-甲基咪唑鎓得自 Fluka (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)。四正丁基溴化鎓和十四烷基(三正己基)氯化鎓得自 Cytec (Canada Inc., Niagara Falls, Ontario, Canada)。1,1,2,2-四氟-2-(五氟乙氧基)磺酸盐得自 SynQuest Laboratories, Inc. (Alachua, FL)。

#### [0060] 阴离子的制备

##### [0061] (A) 合成 1,1,2,2-四氟乙磺酸钾 (TFES-K) ( $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ ):

[0062] 向 1 加仑的 Hastelloy<sup>®</sup> C276 反应容器中加入水合亚硫酸钾 (176g, 1.0mol)、焦亚硫酸钾 (610g, 2.8mol) 和去离子水 (2000mL) 的溶液。该溶液的 pH 为 5.8。将容器冷却至 18°C, 排空至 0.10MPa, 并且用氮气吹扫。将排空/吹扫循环再重复两次。然后向所述容器中加入四氟乙烯 (TFE, 66g), 并且将其加热至 100°C, 此时内压为 1.14MPa。将反应温度升至 125°C, 并且在该温度下保持 3hr。当 TFE 压力由于反应而下降时, 以小规模等分试样 (每次 20 至 30g) 加入更多的 TFE, 以将操作压力大致保持在介于 1.14 和 1.48MPa 之间。当初始预载 66g 后已加入了 500g (5.0mol) TFE 时, 将容器排气, 并且冷却至 25°C。透明浅黄色反应溶液的 pH 为 10-11。通过加入焦亚硫酸钾 (16g), 将该溶液缓冲至 pH 7。

[0063] 在旋转蒸发器上真空移除水, 获得湿固体。然后将固体在冰冻干燥器 (Virtis Freezemobile 35xl; Gardiner, NY) 中放置 72hr, 以将水含量减至约 1.5 重量% (1387g 粗料)。所有固体的理论质量为 1351g。质量衡算非常接近理论值, 并且分离出的固体由于水分而具有稍高的质量。这一加入的冷冻干燥步骤具有的优点是产生自由流动的白色粉末, 而在真空炉中处理则获得皂状固体团块, 所述固体团块非常难以取出, 并且不得不使其破裂和破碎而将其从烧瓶中取出。通过用试剂级丙酮萃取、过滤和干燥, 可将粗制 TFES-K 进一步提纯和分离。

[0064]  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  -122.0 (dt,  $J_{\text{FH}} = 6\text{Hz}$ ,  $J_{\text{FF}} = 6\text{Hz}$ , 2F); -136.1 (dt,  $J_{\text{FH}} = 53\text{Hz}$ , 2F)。

[0065]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  6.4 (tt,  $J_{\text{FH}} = 53\text{Hz}$ ,  $J_{\text{HH}} = 6\text{Hz}$ , 1H)。

[0066] 由 Karl-Fisher 滴定法测定的水百分比: 580ppm。

[0067]  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{F}_3\text{SK}$  的元素分析计算值: C, 10.9; H, 0.5; N, 0.0 实验结果: C, 11.1; H, 0.7; N, 0.2。

[0068] Mp (DSC): 242°C。

[0069] TGA (空气): 在 367°C 下, 10 重量% 损失; 在 375°C 下, 50 重量% 损失。

[0070] TGA (N<sub>2</sub>) :在 363℃下,10 重量%损失 ;在 375℃下,50 重量%损失。

[0071] (B) 合成 1,1,2-三氟-2-(全氟乙氧基)乙磺酸钾 (TPES-K) :

[0072] 向 1 加仑的Hastelloy® C276 反应容器中加入水合亚硫酸钾 (88g,0.56mol)、焦亚硫酸钾 (340g,1.53mol) 和去离子水 (2000mL) 的溶液。将容器冷却至 7℃,排空至 0.05MPa,并且用氮气吹扫。将排空 / 吹扫循环再重复两次。然后向该容器中加入全氟 (乙基乙烯基醚) (PEVE,600g,2.78mol),然后将其加热至 125℃,此时内部压力为 2.31MPa。将反应温度保持在 125℃ 10 小时。压力下降至 0.26MPa,此时将容器放空并且冷却至 25℃。粗反应产物为白色结晶沉淀物,其上有无色的含水层 (pH = 7)。

[0073] 该白色固体的 <sup>19</sup>F NMR 谱显示是纯的所期望的产物,而含水层的谱显示有微小但可检测量的氟化杂质。所期望的异构体在水中较少溶解,所以其以异构纯形式沉淀。将产物浆液通过烧结玻璃漏斗抽滤,然后将湿的滤饼在真空炉 (60℃,0.01MPa) 中干燥 48 小时。获得灰白色晶体产物 (904g,97% 收率)。

[0074] <sup>19</sup>F NMR(D<sub>2</sub>O) δ -86.5(s,3F) ; -89.2, -91.3(亚裂分 ABq, J<sub>FF</sub> = 147Hz, 2F) ; -119.3, -121.2(亚裂分 ABq, J<sub>FF</sub> = 258Hz, 2F) ; -144.3(dm, J<sub>FH</sub> = 53Hz, 1F)。

[0075] <sup>1</sup>H NMR(D<sub>2</sub>O) δ 6.7(dm, J<sub>FH</sub> = 53Hz, 1H)。

[0076] Mp(DSC) 263℃。

[0077] C<sub>4</sub>HO<sub>4</sub>F<sub>8</sub>SK 的元素分析计算值 :C, 14.3 :H, 0.3。实验结果 :C, 14.1 :H, 0.3。

[0078] TGA(空气) :在 359℃下,10 重量%损失 ;在 367℃下,50 重量%损失。

[0079] TGA(N<sub>2</sub>) :在 362℃下,10 重量%损失 ;在 374℃下,50 重量%损失。

[0080] (C) 合成 1,1,2-三氟-2-(三氟甲氧基)乙磺酸钾 (TTES-K) :

[0081] 向 1 加仑的Hastelloy® C276 反应容器中加入水合亚硫酸钾 (114g,0.72mol)、焦亚硫酸钾 (440g,1.98mol) 和去离子水 (2000mL) 的溶液。该溶液的 pH 为 5.8。将容器冷却至 -35℃,排空至 0.08MPa,并且用氮气吹扫。将排空 / 吹扫循环再重复两次。然后向该容器中加入全氟 (甲基乙烯基醚) (PMVE,600g,3.61mol),然后将其加热至 125℃,此时内部压力为 3.29MPa。将反应温度保持在 125℃ 6 小时。压力下降至 0.27MPa,此时将容器放空并且冷却至 25℃。冷却后,形成所需产物的白色结晶沉淀物,在其上方为无色清澈水溶液 (pH = 7)。

[0082] 该白色固体的 <sup>19</sup>F NMR 谱显示是纯的所期望的产物,而含水层的谱显示有微小但可检测量的氟化杂质。将所述溶液通过烧结玻璃漏斗吸滤 6hr,以移除大部分的水。然后在 0.01MPa 和 50℃下,将湿饼干燥 48hr。这样获得 854g(83% 收率) 白色粉末。由于过滤期间不需要的异构体遗留在水中,因此最终产物是异构纯的 (由 <sup>19</sup>F 和 <sup>1</sup>H NMR 证实)。

[0083] <sup>19</sup>F NMR(D<sub>2</sub>O) δ -59.9(d, J<sub>FH</sub> = 4Hz, 3F) ; -119.6, -120.2(亚裂分 ABq, J = 260Hz, 2F) ; -144.9

[0084] (dm, J<sub>FH</sub> = 53Hz, 1F)。

[0085] <sup>1</sup>H NMR(D<sub>2</sub>O) δ 6.6(dm, J<sub>FH</sub> = 53Hz, 1H)。

[0086] 由 Karl-Fisher 滴定法测定的水百分比 :71ppm。

[0087] C<sub>3</sub>HF<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>K 的元素分析计算值 :C, 12.6 :H, 0.4 :N, 0.0 实验结果 :C, 12.6 :H, 0.0 :N, 0.1。

[0088] Mp(DSC) 257℃。

[0089] TGA(空气):在 343℃下,10 重量%损失;在 358℃下,50 重量%损失。

[0090] TGA(N<sub>2</sub>):在 341℃下,10 重量%损失;在 357℃下,50 重量%损失。

[0091] (D) 合成 1,1,2,3,3,3-六氟丙磺酸钠(HFPS-Na)

[0092] 向 1 加仑的Hastelloy®C 反应容器中加入无水亚硫酸钠(25g,0.20mol)、亚硫酸氢钠(73g,0.70mol)和去离子水(400mL)的溶液。该溶液的 pH 为 5.7。将容器冷却至 4℃,排空至 0.08MPa,然后加入六氟丙烯(HFP,120g,0.8mol,0.43MPa)。在搅拌下将容器加热至 120℃,并且在该温度下保持 3hr。压力升至最高 1.83MPa,然后在 30 分钟内降至 0.27MPa。在结束时,将容器冷却,并且将剩余的 HFP 排空,并且用氮气吹扫反应器。最终溶液具有的 pH 为 7.3。

[0093] 在旋转蒸发器上真空移除水,获得湿固体。然后将所述固体置于真空炉(0.02MPa,140℃,48hr)中,获得 219g 包含大约 1 重量%水的白色固体。所有固体的理论质量为 217g。通过用试剂级丙酮萃取、过滤和干燥,可将粗制 HFPS-Na 进一步提纯和分离。

[0094] <sup>19</sup>F NMR(D<sub>2</sub>O) δ -74.5(m,3F);-113.1,-120.4(ABq, J = 264Hz,2F);-211.6(dm,1F)。

[0095] <sup>1</sup>H NMR(D<sub>2</sub>O) δ 5.8(dm, J<sub>FH</sub> = 43Hz,1H)。

[0096] Mp(DSC) 126℃。

[0097] TGA(空气):在 326℃下,10 重量%损失;在 446℃下,50 重量%损失。

[0098] TGA(N<sub>2</sub>):在 322℃下,10 重量%损失;在 449℃下,50 重量%损失。

[0099] 制备离子液体

[0100] (E) 制备 1-(2-N,N,N-二甲基丙基氨基乙基)-5-甲基吡咯烷-2-酮的双三氟甲烷磺酰亚胺盐

[0101] a) 制备 1-(2-N,N-二甲基氨基乙基)-5-甲基吡咯烷-2-酮

[0102] 在 400mL 振荡管反应器中,将乙酰丙酸乙酯(18.5g)、N,N-二甲基乙二胺(11.3g)和 5% Pd/C(ESCAT-142,1.0g)混合。在 6.9MPa 的 H<sub>2</sub> 下,使反应在 150℃下进行 8hr。

[0103] 在配备 25Mx0.25MM ID CP-Wax 58(FFAP) 柱的 HP-6890GC(Agilent Technologies;Palo Alto, CA) 和 HP-5972A GC-MS 检测器上,通过气相色谱法来分析反应物和产物。通过加入甲氧基乙基醚作为内标,获得 GC 收率。乙酰丙酸乙酯的转化率为 99.7%,并且 1-(2-N,N-二甲基氨基乙基)-5-甲基吡咯烷-2-酮的产物选择性为 98.6%。

[0104] b) 制备 1-(2-N,N,N-二甲基丙基氨基乙基)-5-甲基吡咯烷-2-酮的碘盐

[0105] 为进行季铵化反应,将纯化过的 1-(2-N,N-二甲基氨基乙基)-5-甲基吡咯烷-2-酮(1.7g)放入到 5g 无水乙腈中,并且加入 1.69g 1-碘丙烷。在氮气氛围下,将该混合物回流过夜;由 TLC 示出反应完全,获得季铵化化合物的碘盐。然后真空移除乙腈。

[0106] c) 通过阴离子交换来制备 1-(2-N,N,N-二甲基丙基氨基乙基)-5-甲基吡咯烷-2-酮的双三氟甲烷磺酰亚胺盐

[0107] 为进行阴离子交换反应,将步骤(b)季铵化反应中制备的碘盐(1g)加入到水(5g)中,然后加入乙醇(5g)。加入化学计量的双三氟甲烷磺酰亚胺,并且将混合物在氮气下搅拌约 24 小时。在底部形成橙红色分离层,将其用水快速洗涤;将上层液析出来。然后使橙红色液体在 100℃和真空下在烘箱中放置 48 小时,以获得离子液体(1-(2-N,N,N-二甲基丙基氨基乙基)-5-甲基吡咯烷-2-酮的双三氟甲烷磺酰亚胺盐)。如下通过热重量分析来

研究离子液体的稳定性:使用 Universal V3.9A TA instrument 分析仪 (TA Instruments, Inc., Newcastle, DE),以每分钟 10°C 的速率将离子液体 (79mg) 加热至 800°C ;结果证实,离子液体在高至约 300°C 下是分解稳定的。

[0108] (F) 制备 1-(2-N, N, N- 二甲基丙基氨基乙基 )-5- 甲基吡咯烷 -2- 酮的六氟磷酸盐

[0109] a) 制备 1-(2-N, N, N- 二甲基丙基氨基乙基 )-5- 甲基吡咯烷 -2- 酮的溴盐

[0110] 为进行季铵化反应,将实施例 1 中合成的纯化过的 1-(2-N, N- 二甲基氨基乙基 )-5- 甲基吡咯烷 -2- 酮 (1g) 放入到 5g 无水乙腈中,并且加入 0.71g 1- 溴丙烷。在氮气氛下,将该混合物回流过夜;由 TLC 示出反应完全,获得季铵化化合物的溴盐。然后真空移除乙腈。

[0111] b) 通过阴离子交换来制备 1-(2-N, N, N- 二甲基丙基氨基乙基 )-5- 甲基吡咯烷 -2- 酮的六氟磷酸盐

[0112] 为进行阴离子交换反应,将实施例 2(a) 季铵化反应中制备的溴盐 (0.5g) 加入到水 (5g) 中,然后加入乙醇 (5g)。加入化学计量的双六氟磷酸盐 (Sigma-Aldrich),然后加入另外 2mL 水,将混合物在氮气下搅拌约 24 小时。在底部形成分离层,将其用水快速洗涤;将上层浞析出来。然后将剩余液体在 100°C 和真空下在烘箱中放置 48 小时,以获得离子液体;获得 0.6g 离子液体。

[0113] (G) 制备 1-(2-N, N, N- 二甲基戊基氨基乙基 )-5- 甲基吡咯烷 -2- 酮的溴盐

[0114] a) 制备 1-(2-N, N, N- 二甲基戊基氨基乙基 )-5- 甲基吡咯烷 -2- 酮的溴盐

[0115] 为进行季铵化反应,将实施例 1(a) 中合成的纯化过的 1-(2-N, N- 二甲基氨基乙基 )-5- 甲基吡咯烷 -2- 酮 (1g) 放入到 5g 无水乙腈中,并且加入 1.51g 1- 溴戊烷。在氮气氛下,将该混合物回流过夜;由 TLC 示出反应完全,获得季铵化化合物的溴盐。然后真空移除乙腈,获得离子液体。

[0116] b) 制备 1-(2-N, N, N- 二甲基戊基氨基乙基 )-5- 甲基吡咯烷 -2- 酮的三氟甲磺酸盐

[0117] 为进行季铵化反应,将得自步骤 (a) 的纯化过的 1-(2-N, N- 二甲基氨基乙基 )-5- 甲基吡咯烷 -2- 酮 (13.5g) 放入到 20g 无水乙腈中,并且加入 10g 1- 溴戊烷。将混合物在 60°C 下加热 4 小时。然后将三氟甲磺酸钾加入到乙腈中 (9.5g 三氟甲磺酸钾的 30mL 乙腈溶液)。将混合物在 60°C 下搅拌 4 小时,然后在室温下过夜。溴化钾沉淀出来。将混合物过滤,并且将不含溴化钾的固体放置于真空下,以移除溶剂。将混合物干燥,获得三氟甲磺酸盐,作为离子液体的阴离子。产物由 NMR 证实。离子液体 (1-(2-N, N, N- 二甲基戊基氨基乙基 )-5- 甲基吡咯烷 -2- 酮的三氟甲磺酸盐) 的最终产量为 13g。

[0118] 实施例 1:2- 丁醇至二丁基醚的转化

[0119] 将 2- 丁醇 (30g)、1-(2-N, N, N- 二甲基丙基氨基乙基 )-5- 甲基吡咯烷 -2- 酮 1,1,2,2- 四氟乙磺酸盐 (5g)、和 1,1,2,2- 四氟乙磺酸 (0.6g) 放入到 200mL 振荡管中。在压力和振荡下,使所述管在 180°C 下加热 6 小时。然后将容器冷却至室温,并且释放压力。在加热之前,组分以单一液相形式存在,然而组分反应并且冷却后,所述液体变为 2 相体系。顶层相预计主要包含二丁基醚和小于 10% 的 2- 丁醇。底层相预计包含 1,1,2,2- 四氟乙磺酸、1-(2-N, N, N- 二甲基丙基氨基乙基 )-5- 甲基吡咯烷 -2- 酮 1,1,2,2- 四氟乙磺酸盐和

水。如由 NMR 所测得的, 2-丁醇的转化率估计为约 90%。预计两液相截然不同, 并且在几分钟 (< 5min) 内分离。

**[0120] 实施例 2: 2-丁醇至二丁基醚的转化**

**[0121]** 将 2-丁醇 (60g)、1-(2-N,N,N-二甲基丙基氨基乙基)-5-甲基吡咯烷-2-酮 1,1,2,2-四氟乙磺酸盐 (10g) 和 1,1,2,2-四氟乙磺酸 (1.0g) 放入到 200mL 振荡管中。在压力和振荡下, 使所述管在 180°C 下加热 6 小时。在加热前, 组分以单一液相形式存在。组分反应并且冷却后, 所述液体变成 2 相体系。顶层相预计包含大于 75% 的二丁基醚和小于 25% 的 2-丁醇, 并且不包含可测量量的离子液体或催化剂。底层相显示包含 1,1,2,2-四氟乙磺酸、1-(2-N,N,N-二甲基丙基氨基乙基)-5-甲基吡咯烷-2-酮 1,1,2,2-四氟乙磺酸盐、水以及约 10 重量% 的 2-丁醇, 该重量% 为相对于离子液体、酸催化剂、水和 2-丁醇的合并重量。2-丁醇的转化率估计为约 90%。预计两液相截然不同, 并且在几分钟 (< 5min) 内分离。