

(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2010-538084
(P2010-538084A)

(43) 公表日 平成22年12月9日(2010.12.9)

(51) Int.Cl.

C07C 41/09 (2006.01)
C07C 43/04 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

F 1

C07C 41/09
C07C 43/04 A
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 37 頁)

(21) 出願番号 特願2010-524158 (P2010-524158)
(86) (22) 出願日 平成20年9月5日 (2008.9.5)
(85) 翻訳文提出日 平成22年4月26日 (2010.4.26)
(86) 国際出願番号 PCT/US2008/075305
(87) 国際公開番号 WO2009/032962
(87) 国際公開日 平成21年3月12日 (2009.3.12)
(31) 優先権主張番号 60/970,097
(32) 優先日 平成19年9月5日 (2007.9.5)
(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、ウイルミ
ントン、マーケット・ストリート 100
7
(74) 代理人 100092093
弁理士 辻居 幸一
(74) 代理人 100082005
弁理士 熊倉 賢男
(74) 代理人 100084009
弁理士 小川 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】イソブタノールからジブチルエーテルを形成する方法

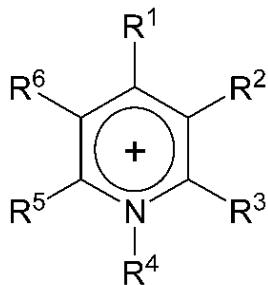
(57) 【要約】

イオン性液体を用いてイソブタノールからジブチルエーテルを調製する方法が提供され
ている。

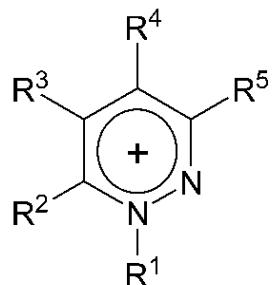
【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) イソブタノールを少なくとも 1 種の均質酸触媒と、少なくとも 1 種のイオン性液体の存在下に接触させて、(i) ジブチルエーテルを含む反応混合物のジブチルエーテル相および(ii) 反応混合物のイオン性液体相を形成する工程；ならびに、(b) 反応混合物のジブチルエーテル相を反応混合物のイオン性液体相から分離して、ジブチルエーテル生成物を回収する工程を含む、反応混合物中でジブチルエーテルを調製する方法であつて；イオン性液体は、式 $Z^+ A^-$ の構造により表され、式中、 Z^+ は：

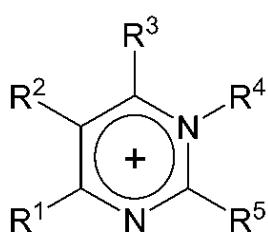
【化1】



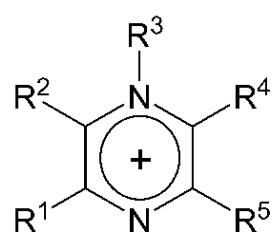
ピリジニウム



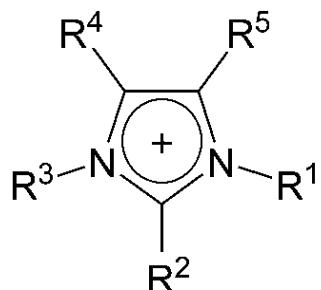
ピリダジニウム



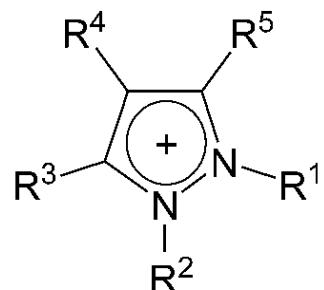
ピリミジニウム



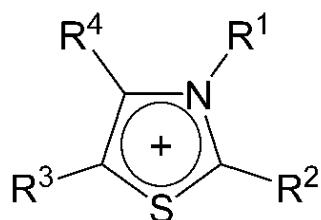
ピラジニウム



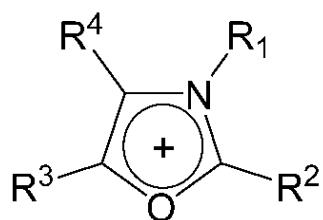
イミダゾリウム



ピラゾリウム



チアゾリウム



オキサゾリウム

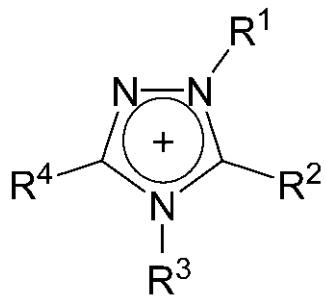
10

20

30

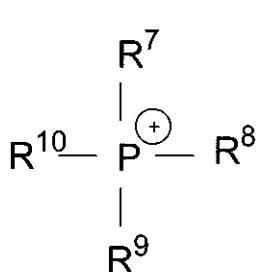
40

【化2】

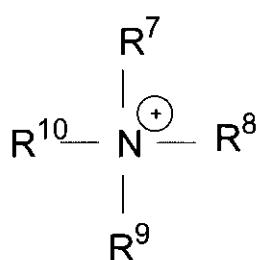


トリアゾリウム

10



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) 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種の構成要素で置換されていてもよい-C₁H₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐または環状アルカンまたはアルケン；(iv) O、N、SiおよびSからなる群から選択される1～3個のヘテロ原子と共に、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種の構成要素で置換されていてもよい-C₁H₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐または環状アルカンまたはアルケン；(v) O、N、Si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C₆～C₂₅非置換アリールまたは非置換ヘテロアリール；ならびに(vi) O、N、Si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C₆～C₂₅置換アリールまたは置換ヘテロアリールであって；(1) 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種の構成要素で置換されていてもよい-C₁H₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅直鎖、分岐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：(vii) Cl、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少

40

50

なくとも 1 種の構成要素で置換されていてもよい - C H₃、 - C₂H₅、または C₃ ~ C₂₅ 直鎖、分岐または環状アルカンまたはアルケン；

(v i i i) O、N、S i 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むと共に、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 種の構成要素で置換されていてもよい - C H₃、 - C₂H₅、または C₃ ~ C₂₅ 直鎖、分岐または環状アルカンまたはアルケン；

(i x) O、N、S i 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 C₆ ~ C₂₅ 非置換アリール、または C₃ ~ C₂₅ 非置換ヘテロアリール；ならびに

(x) O、N、S i 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 C₆ ~ C₂₅ 置換アリール、または C₃ ~ C₂₅ 置換ヘテロアリールであって；

(1) 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 種の構成要素で置換されていてもよい - C H₃、 - C₂H₅、または C₃ ~ C₂₅ 直鎖、分岐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、

式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹ および R¹⁰ の少なくとも 2 つは、
単環状あるいは二環状アルカニルまたはアルケニル基と一緒に形成することが可能である
)

からなる群から選択されるカチオンであり；ならびに

式中、A⁻ は、R¹¹ - SO₃⁻ および (R¹² - SO₂)₂N⁻ からなる群から選択されるアニオンであり；R¹¹ および R¹² は：

(a) 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 種の構成要素で置換されていてもよい - C H₃、 - C₂H₅、または C₃ ~ C₂₅ 直鎖、分岐または環状アルカンまたはアルケン；

(b) O、N、S i 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むと共に、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 種の構成要素で置換されていてもよい - C H₃、 - C₂H₅、または C₃ ~ C₂₅ 直鎖、分岐または環状アルカンまたはアルケン；

(c) O、N、S i 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 C₆ ~ C₂₅ 非置換アリールまたは非置換ヘテロアリール；ならびに

(d) O、N、S i 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 C₆ ~ C₂₅ 置換アリールまたは置換ヘテロアリールであって；

(1) 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 種の構成要素で置換されていてもよい - C H₃、 - C₂H₅、または C₃ ~ C₂₅ 直鎖、分岐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方法。

【請求項 2】

A⁻ が、[C H₃OSO₃]⁻、[C₂H₅OSO₃]⁻、[CF₃SO₃]⁻、[HCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃HFCFCF₂SO₃]⁻、[HCClFCFC₂SO₃]⁻、[(CF₃SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CF₂SO₂)₂N]⁻、[CF₃OCHFCF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCHFCF₂SO₃]⁻、[CF₃CFHOCHFCF₂SO₃]⁻、[CF₂HCF₂OCHFC₂]

10

20

30

40

50

CF_2SO_3^- 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、および $[(\text{CF}_2\text{HC}\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、および $[(\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ からなる群から選択されるアニオンである、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

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、N-(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)プロピルイミダゾール1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、N-(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)エチルペルフルオロヘキシルイミダゾール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、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、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、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-(パフルオロエトキシ)エタンスルホネートからなる群から選択される、請求項1に記載の方法。
10
20
30
30

【請求項4】

均質酸触媒が約4未満のpKaを有する、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

反応混合物が、存在するイソブタノールの重量に対する重量基準で、約0.1%以上の量、さらには約25%以下の量でイオン性液体を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

均質酸触媒が、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、これらの化合物およびこれらの組み合せからなる群から選択される、請求項1に記載の方法。
40

【請求項7】

均質酸触媒が、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、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

反応混合物が、存在するイソブタノールの重量に対する重量基準で、約0.1%以上の量、さらには約20%以下の量で触媒を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

不活性雰囲気下で実施される、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

ジブチルエーテル生成物が気相中にある、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

イオン性液体相が触媒残渣を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項12】

分離されたイオン性液体相が反応混合物に再利用される、請求項1に記載の方法。

10

【請求項13】

水が分離されたイオン性液体相から除去される、請求項1に記載の方法。

【請求項14】

反応が、約50～約300の温度および約0.1MPa～約20.7MPaの圧力で生じる、請求項1に記載の方法。

【請求項15】

反応が、約50～約300の温度および約0.1MPa～約20.7MPaの圧力で生じ、ならびに、イオン性液体が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である、請求項1に記載の方法。

20

【請求項16】

反応が、約50～約300の温度および約0.1MPa～約20.7MPaの圧力で生じ、イオン性液体が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であり、ならびに、均質酸触媒が1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸である、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、この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、2007年9月5日出願の米国仮特許出願第60/970,097号明細書からの優先権およびその利益を主張する。

30

【0002】

本発明は、ジブチルエーテルをイソブタノールから調製する方法に関する。

【背景技術】

【0003】

ジブチルエーテルなどのエーテルは、溶剤およびディーゼル燃料セタンエンハンサとして有用である。例えば、Kotrba、「Ahead of the Curve」、Ethanol Producer Magazine、2005年11月；および国際公開第01/18154号パンフレット（ここでは、ジブチルエーテルを含むディーゼル燃料配合物の例が開示されている）を参照のこと。

【0004】

ブタノールからのジブチルエーテルの生成などのアルコールからのエーテルの生成が公知であり、一般に、Karaら、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、第5版、第10巻、第5.3章、567～583ページに記載されている。この反応は、一般に、硫酸による、または、高温での、塩化第二鉄、硫酸銅、シリカあるいはシリカ・アルミナでの触媒脱水によるアルコールの脱水を介して実施される。Bringueら[J.Catalysis(2006年)244:33～42ページ]は、1-ペンタノールのジ-n-ペンチルエーテルの脱水のための触媒として用いられるための熱的に安定なイオン交換樹脂を開示している。国際公開第07/38360号パンフレットは、ポリトリメチレンエーテルグリコールをイオン性液体の存在下に形成する方法を開示している。

40

50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

それにもかかわらず、エーテルをアルコールから調製する商業的に有利な方法が依然として必要とされている。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本明細書に開示の本発明は、アルコールからジブチルエーテルなどのジアルキルエーテルを調製する方法、このような方法の使用、ならびに、このような方法により得られた、および、得ることが可能である生成物を含む。

10

【0007】

本発明の一定の方法の特徴が、種々のこのような特徴と一緒に組み合わせる1つ以上の特定の実施形態の文脈に、本明細書において記載されている。しかしながら、本発明の範囲は、いずれかの特定の実施形態中の一定の特徴のみの記載によっては限定されず、本発明はまた、(1)記載の実施形態のいずれかの特徴のすべてより小数のサブコンビネーションであって、サブコンビネーションの形成のために省略された特徴の欠如を特徴とし得るサブコンビネーション；(2)いずれかの記載の実施形態の組み合わせ中に個別に包含される特徴の各々；ならびに(3)2つ以上の記載の実施形態の選択された特徴のみをグループ化することにより形成される特徴と、任意により、本明細書において他の箇所に開示されている他の特徴との他の組み合わせを含む。本明細書における方法の特定の実施形態のいくつかは以下のとおりである。

20

【0008】

本明細書に開示の方法においては、(a)イソブタノールを少なくとも1種の均質酸触媒と、少なくとも1種のイオン性液体の存在下に接触させて、(i)ジブチルエーテルを含む反応混合物のジブチルエーテル相および(ii)反応混合物のイオン性液体相を形成する工程；ならびに、(b)反応混合物のジブチルエーテル相を反応混合物のイオン性液体相から分離して、ジブチルエーテル生成物を回収する工程により、ジブチルエーテルが反応混合物中に調製され；ここで、このような方法において用いられるイオン性液体は、以下に記載の式 Z^+A^- の構造によって表されている。

30

【0009】

本明細書に記載の方法により生成されるジアルキルエーテルなどのエーテルは、溶剤、可塑剤として、ならびに、ガソリン、ディーゼル燃料およびジェット燃料などの輸送燃料における添加剤として有用である。

【発明を実施するための形態】**【0010】**

本明細書においては、少なくとも1種のイオン性液体および少なくとも1種の酸触媒の存在下にジアルキルエーテルを調製する方法が開示されている。均質酸触媒が用いられる場合、これらの方法は、生成物であるジアルキルエーテルを、イオン性液体および酸触媒を含有するイオン性液体相とは別の生成物相から回収することが可能であるという利点を提供する。

40

【0011】

本明細書に記載の方法の説明においては、以下の定義構造が、明細書中の種々の箇所において利用されている一定の用語法について供されている。

【0012】

「アルカン」または「アルカン化合物」は、一般式 C_nH_{2n+2} を有すると共に、直鎖、分岐または環状化合物であり得る飽和炭化水素である。

【0013】

「アルケン」または「アルケン化合物」は、1つ以上の炭素-炭素二重結合を含有すると共に、直鎖、分岐または環状化合物であり得る不飽和炭化水素化合物である。

【0014】

50

「アルコキシ」基は、酸素原子を介して結合された直鎖または分岐アルキル基である。

【0015】

「アルキル」基は、いずれかの炭素原子から水素原子を除去することによりアルカンから誘導される一価の基：

- C_nH_{2n+1} (式中、n = 1である) である。アルキル基は、C₁ ~ C₂₀ 直鎖、分岐またはシクロアルキル基であり得る。好適なアルキル基の例としては、メチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、t - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、シクロヘキシル、n - オクチル、トリメチルペンチル、およびシクロオクチル基が挙げられる。

【0016】

「芳香族」または「芳香族化合物」は、ベンゼンおよび化学的挙動がベンゼンと似ている化合物を含む。

10

【0017】

「アリール」基は、自由原子価が芳香族環の炭素原子にある一価の基である。アリール部分は、1つまたは複数の芳香族環を含有し得ると共に、不活性基、すなわち、その存在が反応に干渉しない基により置換されていてもよい。好適なアリール基の例としては、フェニル、メチルフェニル、エチルフェニル、n - プロピルフェニル、n - ブチルフェニル、t - ブチルフェニル、ビフェニル、ナフチルおよびエチルナフチル基が挙げられる。

【0018】

「フルオロアルコキシ」基は、少なくとも1個の水素原子がフッ素原子により置換されているアルコキシ基である。

20

【0019】

「フルオロアルキル」基は、少なくとも1個の水素原子がフッ素原子により置換されているアルキル基である。

【0020】

「ハロゲン」は、臭素、ヨウ素、塩素またはフッ素原子である。

【0021】

「ヘテロアルキル」基は、1個または複数個のヘテロ原子を有するアルキル基である。

【0022】

「ヘテロアリール」基は、1個または複数個のヘテロ原子を有するアリール基である。

30

【0023】

「ヘテロ原子」は、基の構造中の炭素以外の原子である。

【0024】

アルカン、アルケン、アルコキシ、アルキル、アリール、フルオロアルコキシ、フルオロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、パーフルオロアルコキシあるいはパーフルオロアルキル基、または、部分について言及する際、「~からなる群から選択される少なくとも1種の構成要素で任意により置換される」とは、基または部分の炭素鎖上の1個または複数個の水素が、列挙された置換基の群の1種または複数種の構成要素で独立して置換されていてもよいことを意味する。例えば、任意により置換された - C₂H₅ 基または部分は、これらに限定されないが、基または置換基が F、I および OH からなる、 - CF₂CF₃、 - CH₂CH₂OH または - CF₂CF₂I であり得る。

40

【0025】

「パーフルオロアルコキシ」基は、すべての水素原子がフッ素原子により置換されているアルコキシ基である。

【0026】

「パーフルオロアルキル」基は、すべての水素原子がフッ素原子により置換されているアルキル基である。

【0027】

本明細書に開示の方法においては、(a)イソブタノールを少なくとも1種の均質酸触媒と、少なくとも1種のイオン性液体の存在下に接触させて、(i)ジブチルエーテルを含む反応混合物のジブチルエーテル相および(ii)反応混合物のイオン性液体相を形成

50

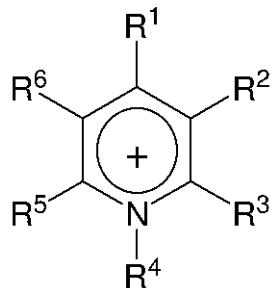
する工程；ならびに、(b)反応混合物のジブチルエーテル相を反応混合物のイオン性液体相から分離して、ジブチルエーテル生成物を回収する工程により、ジブチルエーテルが反応混合物中に調製され；ここで、イオン性液体は、以下に記載の式 $Z^+ A^-$ の構造によって表されている。

【0028】

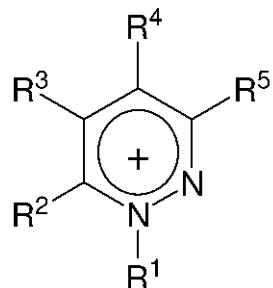
式 $Z^+ A^-$ のイオン性液体において、 Z^+ は、以下からなる群から選択されるカチオンである。

【化1】

10



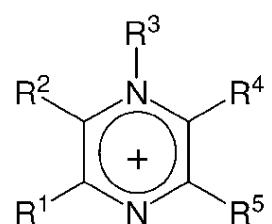
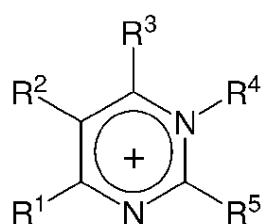
ピリジニウム



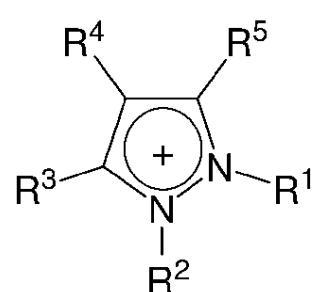
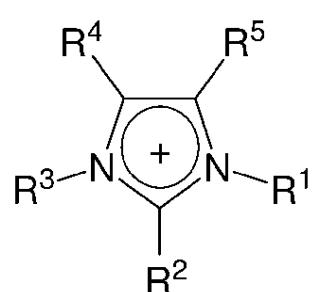
ピリダジニウム

20

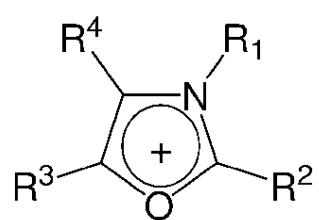
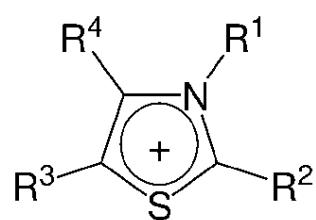
【化 2】



10



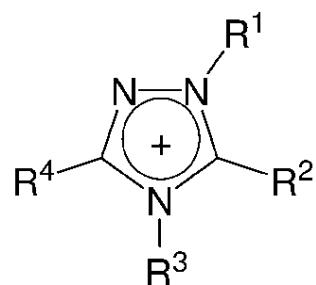
20



30

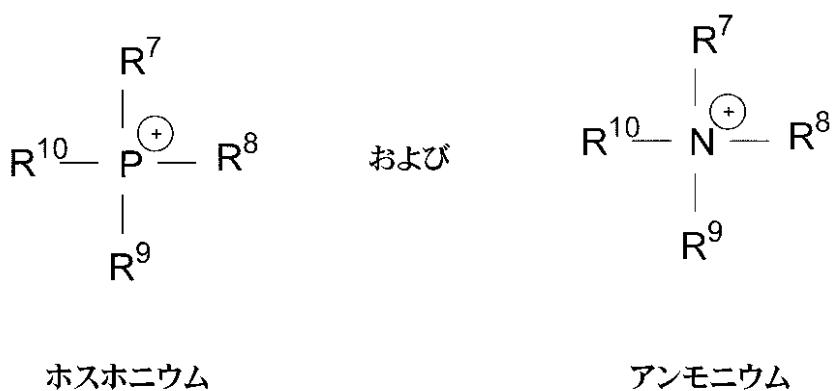
チアゾリウム

オキサゾリウム



40

【化3】



10

式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は：

(i) H

(i i) ハロゲン

(i i i) 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種の構成要素で任意により置換される -CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅、好ましくはC₃～C₂₀、直鎖、分岐または環状アルカンまたはアルケン；

20

(i v) O、N、Si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むと共に、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種の構成要素で任意により置換される -CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅、好ましくはC₃～C₂₀、直鎖、分岐または環状アルカンまたはアルケン；

(v) O、N、Si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C₆～C₂₅非置換アリールまたは非置換ヘテロアリール；ならびに

(vi) O、N、Si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C₆～C₂₅置換アリールまたは置換ヘテロアリールであって；

(1) 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種の構成要素で任意により置換される -CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅、好ましくはC₃～C₂₀、直鎖、分岐または環状アルカンまたはアルケン、

30

(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：

(vi i) 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種の構成要素で任意により置換される -CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅、好ましくはC₃～C₂₀、直鎖、分岐または環状アルカンまたはアルケン；

40

(vi i i) O、N、Si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むと共に、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種の構成要素で任意により置換される -CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅、好ましくはC₃～C₂₀、直鎖、分岐または環状アルカンまたはアルケン；

(vi x) O、N、Si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C₆～C₂₅非置換アリール、またはC₃～C₂₅非置換ヘテロアリール；ならびに

(x) O、N、Si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C₆～C₂₅置換アリール、またはC₃～C₂₅置換ヘテロアリールであって；

50

(1) C 1、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種の構成要素で任意により置換される -CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅、好ましくはC₃～C₂₀、直鎖、分岐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、

式中、任意により、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰の少なくとも2つは、単環状あるいは二環状アルカニルまたはアルケニル基と一緒に形成することが可能であり；ならびに

A⁻は、R¹¹-SO₃⁻および(R¹²-SO₂)₂N⁻からなる群から選択されるアニオンであり；R¹¹およびR¹²は：

(a) C 1、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種の構成要素で任意により置換される -CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅、好ましくはC₃～C₂₀、直鎖、分岐または環状アルカンまたはアルケン；

(b) O、N、Si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むと共に、C 1、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種の構成要素で任意により置換される -CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅、好ましくはC₃～C₂₀、直鎖、分岐または環状アルカンまたはアルケン；

(c) O、N、Si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C₆～C₂₅非置換アリールまたは非置換ヘテロアリール；ならびに

(d) O、N、Si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C₆～C₂₅置換アリールまたは置換ヘテロアリールであって；

(1) C 1、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種の構成要素で任意により置換される -CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂₅、好ましくはC₃～C₂₀、直鎖、分岐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。

【0029】

一実施形態において、アニオンA⁻は：[CH₃OSO₃]⁻、[C₂H₅OSO₃]⁻、[CF₃SO₃]⁻、[HCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃HFCFCF₂SO₃]⁻、[HCC1FCFC₂SO₃]⁻、[(CF₃SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CF₂SO₂)₂N]⁻、[CF₃OCAF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCAF₂HF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCHOC₂CF₂SO₃]⁻、[CF₂HCAF₂OCAF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₂ICAF₂OCAF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCAF₂CF₂SO₃]⁻、および[(CF₂HCAF₂SO₂)₂N]⁻、および[(CF₃CF₂HFCAF₂SO₂)₂N]⁻からなる群から選択される。

【0030】

他の実施形態において、イオン性液体は、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1,1,2,2,3,3-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1,1,2,2,3,3-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

10

20

30

40

50

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、N - (1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエチル) プロピルイミダゾール 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、N - (1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエチル) エチルペルフルオロヘキシルイミダゾール 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 , 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 - (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 - (パーフルオロエトキシ) 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、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、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、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 - (パーフルオロエトキシ) エタンスルホネートからなる群から選択される。

【 0031 】

イオン性液体は、室温（およそ 25 ）で液体である有機化合物である。これらは、きわめて低い融点を有し、広い温度範囲にわたって液体である傾向にあり、および、高い熱容量が認められる点で、ほとんどの塩とは異なる。イオン性液体は、実質的に蒸気圧を有さず、中性、酸性または塩基性のいずれかであることが可能である。イオン性液体の特性は、カチオンおよびアニオンのアイデンティティに応じていくらかの変化を示すであろう。しかしながら、本発明に有用なイオン性液体のカチオンまたはアニオンは、原理上は、カチオンおよびアニオンが一緒になって約 100 以下で流体である有機塩を形成するようないずれかのカチオンまたはアニオンであることが可能である。

【 0032 】

多くのイオン性液体は、好ましくは芳香族複素環といった窒素含有複素環と、アルキル化剤（例えば、ハロゲン化アルキル）とを反応させて第 4 級アンモニウム塩を形成し、イオン交換または種々のルイス酸またはこれらの共役塩基との他の好適な反応を実施してイオン性液体を形成することにより形成される。好適な芳香族複素環の例としては、置換ピリジン、イミダゾール、置換イミダゾール、ピロールおよび置換ピロールが挙げられる。これらの環は、事実上すべての直鎖、分岐または環状 C_{1-20} アルキル基でアルキル化されることが可能であるが、好ましくは、アルキル基は、これより大きい基はイオン性液体ではなく低融点固形分を生成し得るため、 C_{1-16} 基である。種々のトリアリールホスフィン、チオエーテルおよび環状および非環状第 4 級アンモニウム塩もまた本目的のために用いられ得る。用いられ得る対イオンとしては、クロロアルミニート、プロモアルミニート、塩化ガリウム、テトラフルオロボレート、テトラクロロボレート、ヘキサフルオロリン酸イオン、硝酸イオン、トリフルオロメタンスルホネート、メチルスルホネート、p - トルエンスルホネート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロヒ酸、テトラクロロアルミニート、テトラブロモアルミニート、過塩素酸イオン、水酸化物アニオン、二塩化銅アニオン、三塩化鉄アニオン、三塩化亜鉛アニオン、ならびに種々のランタン、カリウム、リチウム、ニッケル、コバルト、マンガン、および他の金属含有アニオンが挙げられる。

【 0033 】

イオン性液体はまた、塩メタセシスにより、酸 - 塩基中和反応により、または選択され

10

20

30

40

50

た窒素含有化合物の4級化により合成され得；または、これらは、Merck (Darmstadt, Germany) またはBASF (Mount Olive, NJ) などの数々の会社から商業的に入手し得る。

【0034】

本明細書において有用なイオン性液体の代表例は、J. Chem. Tech. Biotechnol. 68: 351~356ページ(1997年)；Chem. Ind. 68: 249~263ページ(1996年)；J. Phys. Condensed Matter, 5: (追補34B): B99~B106(1993年)；Chemical and Engineering News, 1998年3月30日、32~37；J. Mater. Chem., 8: 2627~2636ページ(1998年)；Chem. Rev., 99: 2071~2084ページ(1999年)；および国際公開第05/113,702号パンフレット(および引用されている文献)などの資料に記載されているものに含まれている。本明細書の一実施形態においては、例えば第4級アンモニウムカチオンの種々のアルキル誘導体を調製し、および関連するアニオンを変更することにより、イオン性液体のライプラリ、すなわち複合ライプラリが調製され得る。イオン性液体の酸性度は、ルイス酸のモル当量およびタイプおよび組み合わせを変化させることにより調整することが可能である。

【0035】

本明細書において有用なイオン性液体のカチオンは商業的に入手可能であるか、または、公知の方法により合成されてもよい。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、一般に、Kosharら [J. Am. Chem. Soc. (1953年) 75: 4595~4596ページ] の方法に準拠して合成され得；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ると共に、他の実施形態においては、反応は、ラジカル開始剤の不在下に実施される。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-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、Koshar(前述)の改良版に準拠して合成され得る。好ましい変更は、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-ヘキサフルオロプロパンスルホネート生成物を水性反応混合物から単離する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-ヘキサフルオロプロパンスルホネート塩を抽出するためのアセトンの使用、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の反応混合物からの冷却による結晶化を含む。

【0036】

本明細書における使用に好適な他のイオン性液体は以下のとおり形成され得る：第1の溶液が、既知の量のカチオンのハロゲン化物塩を脱イオン水中に溶解させることにより形成される。これは、確実に完全に溶解させるための加熱を含み得る。第2の溶液が、およそ(カチオンに対して)等モル量のアニオンのカリウムまたはナトリウム塩を脱イオン水中に溶解させることにより形成される。これもまた、確実に完全に溶解させるための加熱を含み得る。等モル量のカチオンおよびアニオンを用いる必要はないが、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。第1の水溶液および第2の水溶液は、油またはフラスコの底の固体の一方としての所望の生成物相の分離の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は、これらの水溶液は室温で混合および攪拌されるが、しかしながら最適な温度は、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、これより高くてても低くてもよい。水性層が分離されると共に、生成物は、脱イオン水で数回洗浄されて、塩化物または臭化物不純物が除去される。追加での塩基洗浄が酸性

10

20

30

40

50

不純物の除去を補助し得る。次いで、この生成物は適切な有機溶剤（クロロホルム、塩化メチレン等）で希釈されると共に、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。数時間の間、または、残存水が除去されるまで高真空が適用される。最終生成物は通常は液体の形態である。

【0037】

本明細書における使用に好適な他のイオン性液体は以下のとおり形成され得る：第3の溶液は、既知の量のカチオンのハロゲン化物塩を適切な溶剤中に溶解させることにより形成される。これは、確実に完全に溶解させるための加熱を含み得る。好ましくは、この溶剤は、カチオンおよびアニオンが混和性であると共に、反応により形成される塩が最小限に混和性であるものであり；加えて、適切な溶剤は、反応後に溶剤を容易に除去す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ことが好ましい。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アルコール；ならびに、アセトニトリルが挙げられる。第4の溶液は、（カチオンに対して）等モル量のアニオンの塩（一般に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られるものと同一の適切な溶剤中に溶解させることにより形成される。これはまた、確実に完全に溶解させるための加熱を含み得る。第3の溶液および第4の溶液は、ハロゲン化物塩副生物（一般にハロゲン化カリウムまたはハロゲン化ナトリウム）のほぼ完全な析出をもたらす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時間かけて混合および攪拌される。ハロゲン化物塩はアセトン／セライトパッドを介した吸引ろ過により除去されると共に、色は、当業者に公知であるとおり、脱色炭を使用して低減させることができある。溶剤は減圧中で除去されると共に、次いで、数時間の間、または、残存水が除去されるまで高真空が適用される。最終生成物は通常は液体の形態である。

10

20

30

【0038】

イオン性液体の物理的および化学的特性は、カチオンおよび／またはアニオンのアイデンティティに応じていくらかの変化を示すであろう。例えば、カチオンの1つまたは複数のアルキル鎖の鎖長が長くなることで、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が影響されることとなる。アニオンの選択は、例えば、組成物の融点、水溶性および酸性度、ならびに、配位特性に影響を与えることが可能である。イオン性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. (2000年) 39: 3772～3789ページ] およびSheldón [Chem. Commun. (2001年) 2399～2407ページ] によって概説されている。

【0039】

イオン性液体は、存在するイソブタノールの重量に対する重量基準で、約0.1%以上、または約2%以上の量で、さらには、約25%以下、または約20%以下の量で反応混合物中に存在し得る。

【0040】

本明細書の方法における使用に好適な触媒は、反応において自身が実質的に消費されることなく、反応の平衡へのアプローチ速度を増大させる物質である。好ましい実施形態において、触媒は、触媒および反応体が均一である同一の相中に生じるという意味で均質触媒であり、この触媒は、その相の中で反応体に分子的に分散している。

【0041】

一実施形態においては、均質触媒として本明細書における使用に好適な酸は、約4未満のpKaを有するものであり；他の実施形態において、均質触媒として本明細書における使用に好適な酸は約2未満のpKaを有するものである。

【0042】

一実施形態においては、本明細書における使用に好適な均質酸触媒は、無機酸、有機ス

50

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、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得る。さらに他の実施形態において、均質酸触媒は、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、およびジルコニウムトリフレートからなる群から選択され得る。

【0043】

10

触媒は、存在するイソブタノールの重量に対する重量基準で、約0.1%以上、または約1%以上の量で、さらには約20%以下、または約10%以下、または約5%以下の量で反応混合物中に存在し得る。

【0044】

この反応は、約50～約300の温度で実施され得る。一実施形態においては、温度は約100～約250である。反応は、約大気圧(約0.1 MPa)～約20.7 MPaの圧力で実施され得る。さらに特定の実施形態において、この圧力は、約0.1 MPa～約3.45 MPaである。この反応は、不活性雰囲気下で実施され得、窒素、アルゴンおよびヘリウムなどの不活性ガスがこのために好適である。

【0045】

20

一実施形態においては、反応は、液体相中に実施される。代替的な実施形態において、この反応は、生成物ジブチルエーテルが気相中に存在するよう高い温度および/または圧力で実施される。このような気相ジブチルエーテルは、温度および/または圧力を低減させることにより液体に凝縮されることが可能である。温度および/または圧力の低減は、反応容器自体の中で生じさせることが可能であるが、または、代わりに、気相を別の容器中に回収することが可能であり、次いで、この中で気相が液体相に凝縮される。

【0046】

反応のための時間は、反応体、反応条件および反応器などの多くの要因に依存することとなり、ジブチルエーテルの高い収率を達成するために調節され得る。この反応は、バッチモードまたは連続モードのいずれにおいても実施されることが可能である。

30

【0047】

この反応におけるイオン性液体の使用に対する利点は、ジブチルエーテル生成物が形成される結果、イオン性液体および触媒が存在する第2の相(「イオン性液体相」)とは別の反応混合物の第1の相(「ジブチルエーテル相」)中にジブチルエーテル生成物が存在することである。それ故、(ジブチルエーテル相中の)1種または複数種のジブチルエーテル生成物は、(イオン性液体相中の)酸触媒から、例えば傾瀉により容易に回収される。

【0048】

40

他の実施形態において、個別のイオン性液体相は、反応混合物への再度の添加に再利用され得る。イソブタノールの1種または複数種のジブチルエーテルへの転化は水の形成をもたらす。従って、イオン性液体相中に含有されるイオン性液体の再利用が所望される場合、イオン性液体相を処理した水を除去する必要があり得る。水を除去するための1つの通常の処理法は蒸留の使用である。イオン性液体は無視可能な蒸気圧を有すると共に、本発明において有用な触媒は一般に水を超える沸点を有する；従って、一般に、イオン性液体相を蒸留する場合、蒸留カラムの頂部から水を除去し、一方で、イオン性液体および触媒をカラムの底から除去することが可能である。イオン性液体からの水の分離に適用可能である蒸留方法が、Perry's Chemical Engineers' Handbook、第7版(McGraw-Hill、1997年)の第13章、「Distillation」にさらに考察されている。さらなる工程において、触媒残渣が、ろ過あるいは遠心分離によりイオン性液体から分離され得、または、触媒残渣は、イオン性液体

50

と一緒に反応混合物に戻され得る。

【0049】

分離されたおよび／または回収されたジブチルエーテル相は、任意により、さらに精製されることが可能であると共に、そのまま用いられることも可能である。

【0050】

本発明の種々の他の実施形態において、本明細書に記載または開示の個別のカチオンのいずれかを選択することにより、および、本明細書に記載または開示の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るイオン性液体は、ジブチルエーテルを調製するために反応混合物において用いられ得る。従って、さらに他の実施形態において、(i) 本明細書に記載および開示のカチオンの総ての群から、その総ての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得られるカチオンのいずれかのサイズのサブグループ、ならびに、(ii) 本明細書に記載および開示のアニオンの総ての群から、その総ての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得られるアニオンのいずれかのサイズのサブグループを選択することにより形成されるイオン性液体のサブグループは、ジブチルエーテルを調製するために反応混合物において用いられ得る。既述のような選択を行うことによる、イオン性液体、または、イオン性液体のサブグループの形成においては、イオン性液体またはサブグループは、選択を行うためにそれらの総ての群から除外されているカチオンおよび／またはアニオンの群の構成要素の不在下に用いられることとなり、ならびに、所望の場合には、この選択は、それ故、使用のために包含されている群の構成要素ではなく、使用から除外されるすべての群の構成要素の観点でなされ得る。

10

20

30

【0051】

本明細書に示される式の各々は、(1) 他のすべての変動要素である基、置換基または数値的係数を一定に保持しながらの、変動要素である基、置換基または数値的係数の1つについての所定の範囲内からの選択、ならびに、(2) 次いで、他を一定に保持しながらの、他の変動要素である基、置換基または数値的係数の各々についての所定の範囲内からの同一の選択の実施により、その式において構築されることが可能である別々の、個々の化合物の各々およびすべてを記載する。この範囲によって記載される群の構成要素の1つのみの変動要素である基、置換基または数値的係数のいずれかについての所定の範囲内でなされた選択に追加して、基、置換基または数値的係数の群全体の構成要素の2つ以上であるがすべて未満を選択することにより、複数の化合物が記載され得る。変動要素である基、置換基または数値的係数のいずれかについての所定の範囲内でなされた選択が、(i) 範囲により記載される群全体の構成要素の1つのみ、または、(ii) 群全対の構成要素の2つ以上であるがすべて未満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、サブグループについて選択されていない群全体の構成要素を除外することにより選択される。化合物、または複数種の化合物は、このような場合において、その変動要素についての所定の範囲の群全体であるが、サブグループを形成するために除外構成要素が除外されている群全体を指す、変動要素である基、置換基または数値的係数の1つまたは複数の定義によって特徴付けられ得る。

【0052】

本明細書に記載の方法から有利な特質および効果が得られるであろう様式が、以下に記載のとおり、一連の予測的な例（実施例1～2）の形態で記載されている。これらの実施例に基づいている方法の実施形態は単なる代表例であり、および、本発明を例示するための一連のこれらの実施形態は、これらの実施例において記載されていない条件、構成、アプローチ、管理、反応体、技術あるいはプロトコルがこれらの方法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および均等物の範囲から除外されていることは示さない。

40

【実施例】

【0053】

一般的な材料および方法

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

50

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(Universal V3.9A TA instruments分析器(TA Instruments, Inc. (Newcastle, DE))を使用)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またはh)と略記されており；重量パーセントはwt%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。

【0054】

10

1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムクロリド、1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド、1 - ドデシル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド、1 - ヘキサデシル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド、1 - オクタデシル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド、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、ヨードペーフルオロヘキサン、トルエン、イソブタノール、オレウム(20%SO₃)、亜硫酸ナトリウム(Na₂SO₃、98%)、およびアセトンをAcros(Hampton, NH)から入手した。メタ重亜硫酸カリウム(K₂S₂O₅、99%)を、Mallinckrodt Laboratory Chemicals(Philadelphia, NJ)から入手した。亜硫酸カリウム水和物(KHSO₃·xH₂O、95%)、亜硫酸水素ナトリウム(NaHSO₃)、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、1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6 - 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1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド(98%)をAldrich(St. Louis, MO)から入手した。硫酸および塩化メチレンをEMD Chemicals, Inc.(Gibbstown, NJ)から入手した。ペーフルオロ(エチルビニルエーテル)、ペーフルオロ(メチルビニルエーテル)、ヘキサフルオロプロペンおよびテトラフルオロエチレンをDuPont Fluoroproducts(Wilmington, DE)から入手した。1 - ブチル - メチルイミダゾリウムクロリドをFluka(Sigma-Aldrich(St. Louis, MO))から入手した。テトラ-n - ブチルホスホニウムプロミドおよびテトラデシル(トリ-n - ヘキシル)ホスホニウムクロリドをCytotec(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)スルホネートをSynQuest Laboratories, Inc.(Alachua, FL)から入手した。

20

30

30

【0055】

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(TFES-K)([HC₂CF₂CSO₃]⁻)の合成：

1 - ガロンHastelloy(登録商標)C276反応容器に、亜硫酸カリウム水和物(176g、1.0mol)、メタ重亜硫酸カリウム(610g、2.8mol)および脱イオン水(2000mL)の溶液を充填した。この溶液のpHは5.8であった。容器を18℃に冷却し、0.10MPaに排気し、および窒素でバージした。排気/バージサイクルをさらに2回繰り返した。次いで、この容器にテトラフルオロエチレン(TFE、66g)を添加すると共に、これを100℃に加熱し、この時点で内圧は1.14MPaであった。反応温度を125℃に高めると共に、これを3時間維持した。反応によりTFE圧力が低下するに伴って、およそ1.14および1.48MPaに操作圧を維持するために、さらなるTFEを少量ずつ(各20~30g)添加した。一旦、初期の66gプレチャージの後に500g(5.0mol)のTFEを供給したら、容器をベントすると共に25℃に冷却した。清透で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(16g)を添加してpH7に中和した。

40

50

【0056】

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もたらした。次いで、この固体を凍結乾燥器 (Virtis Freezemobile 35x1; Gardiner, NY) 中に 72 時間入れて、含水量をおよそ 1.5 重量% (1387 g 粗材料) に低減させた。全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。この追加的な凍結乾燥工程は、易流動性の白色の粉末がもたらされるという利点を有し、その一方で、真空オープンにおける処理では、取り出しが非常に困難であって、フラスコから取り出すために破碎および破壊しなければならない石鹼状の固体ケーキがもたらされた。

【0057】

10

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りさらに精製されると共に単離されることが可能である。

¹⁹F NMR (D₂O) - 122.0 (dt, J_{FH} = 6 Hz, J_{FF} = 6 Hz, 2F); - 136.1 (dt, J_{FH} = 53 Hz, 2F)。

¹H NMR (D₂O) 6.4 (tt, J_{FH} = 53 Hz, J_{FF} = 6 Hz, 1H)。

カールフィッシャー滴定による%水: 58.0 ppm。

C₂H₁₀O₃F₄SK についての分析計算: C, 10.9 : H, 0.5 : N, 0.0 実験結果: C, 11.1 : H, 0.7 : N, 0.2。

Mp (DSC): 242°。

TGA (空気): 10% 重量損失 (367°)、50% 重量損失 (375°)。

TGA (N₂): 10% 重量損失 (363°)、50% 重量損失 (375°)。

20

【0058】

(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) エタンスルホネート (T P E S - K) の合成:

1 - ガロン Hastelloy (登録商標) C 276 反応容器に、亜硫酸カリウム水和物 (88 g、0.56 mol)、メタ重亜硫酸カリウム (340 g、1.53 mol) および脱イオン水 (2000 ml) の溶液を充填した。容器を 7° に冷却し、0.05 MPa に排気し、および窒素でバージした。排気 / バージサイクルをさらに 2 回繰り返した。次いで、この容器にパーフルオロ (エチルビニルエーテル) (P E V E、600 g、2.78 mol) を添加すると共に、これを 125° に加熱し、この時点で内圧は 2.31 MPa であった。反応温度を 125° で 10 時間維持した。圧力は 0.26 MPa に低下し、この時点で、容器をベントすると共に 25° に冷却した。粗反応生成物は、無色の水性層 (pH = 7) をその上に有する白色の結晶性沈殿物であった。

30

【0059】

白色の固体の¹⁹F 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微量ではあるが検出可能な量のフッ素化不純物を示した。所望の異性体は水溶性に劣るために異性体的に純粋な形態で析出する。この生成物スラリーを、フリットガラス漏斗を通して吸引ろ過し、およびウェットケーキを、真空オープン (60°、0.01 MPa) 中で 48 時間かけて乾燥させた。

30

【0060】

40

生成物をオフホワイトの結晶として得た (904 g、97% 収率)。

¹⁹F NMR (D₂O) - 86.5 (s, 3F); - 89.2、- 91.3 (サブスペリット ABq、J_{FF} = 147 Hz, 2F); - 119.3、- 121.2 (サブスプリット ABq、J_{FF} = 258 Hz, 2F); - 144.3 (dm, J_{FH} = 53 Hz, 1F)。

¹H NMR (D₂O) 6.7 (dm, J_{FH} = 53 Hz, 1H)。

Mp (DSC) 263°。

C₄H₁₀O₄F₈SK についての分析計算: C, 14.3 : H, 0.3 実験結果: C, 14.1 : H, 0.3。

TGA (空気): 10% 重量損失 (359°)、50% 重量損失 (367°)。

TGA (N₂): 10% 重量損失 (362°)、50% 重量損失 (374°)。

50

【0061】

(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 (T T E S - K) の合成

1 - ガロン Haste11oy (登録商標) C 276 反応容器に、亜硫酸カリウム水和物 (114 g, 0.72 mol) 、メタ重亜硫酸カリウム (440 g, 1.98 mol) および脱イオン水 (2000 ml) の溶液を充填した。この溶液の pH は 5.8 であった。容器を -35 に冷却し、0.08 MPa に排気し、および窒素でバージした。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、パーフルオロ (メチルビニルエーテル) (PMVE, 600 g, 3.61 mol) を添加すると共に、これを 125 に加熱し、この時点で内圧は 3.29 MPa であった。反応温度を 125 で 6 時間維持した。圧力は 0.27 MPa に低下し、この時点で、容器をベントすると共に 25 に冷却した。一旦冷却したら、無色清透の水溶液をその上に残して所望の生成物の白色の結晶性沈殿物が形成された (pH = 7)。

【0062】

白色の固体の¹⁹F 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微量ではあるが検出可能な量のフッ素化不純物を示した。

【0063】

この溶液を、フリットガラス漏斗を通して 6 時間かけて吸引ろ過してほとんどの水を除去した。次いで、ウェットケーキを、真空オーブン中で、0.01 MPa および 50 で 48 時間かけて乾燥させた。これは、854 g (83% 収率) の白色の粉末をもたらした。最終生成物は、所望されない異性体はろ過の最中に水中に残留したために、(¹⁹F NMR および¹H NMR により) 異性体的に純粋であった。

¹⁹F NMR (D₂O) -59.9 (d, J_{FH} = 4 Hz, 3F); -119.6, -120.2 (サブスプリット ABq, J = 260 Hz, 2F); -144.9 (dm, J_{FH} = 53 Hz, 1F)。

¹H NMR (D₂O) 6.6 (dm, J_{FH} = 53 Hz, 1H)。

カールフィッシュ滴定による % 水 : 71 ppm。

C₃H₆SO₄K についての分析計算 : C, 12.6 : H, 0.4 : N, 0.0 実験結果 : C, 12.6 : H, 0.0 : N, 0.1。

Mp (DSC) 257。

TGA (空気) : 10% 重量損失 (343) 、50% 重量損失 (358)。

TGA (N₂) : 10% 重量損失 (341) 、50% 重量損失 (357)。

【0064】

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

1 - ガロン Haste11oy (登録商標) C 反応容器に、無水亜硫酸ナトリウム (25 g, 0.20 mol) 、亜硫酸水素ナトリウム 73 g、(0.70 mol) および脱イオン水 (400 ml) の溶液を充填した。この溶液の pH は 5.7 であった。容器を 4 に冷却し、0.08 MPa に排気し、次いで、ヘキサフルオロプロペン (HFP, 120 g, 0.8 mol, 0.43 MPa) を充填した。この容器を、搔き混ぜながら 120 に加熱すると共に、この温度で 3 時間維持した。圧力を最大で 1.83 MPa に昇圧し、次いで、30 分以内に 0.27 MPa に降圧させた。最後に、容器を冷却すると共に、残留していた HFP をベントし、および、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。

【0065】

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もたらした。次いで、この固体を真空オーブン (0.02 MPa, 140 、48 時間) に入れて、219 g の、およそ 1 重量 % 水を含有する白色の固体を生成した。全固形分の理論的質量は 217 g であった。粗 HFP-S-Na は、試薬グレードアセトンでの抽出、ろ過および乾燥によりさらに精製されると共に単離されることが可能である。

10

20

30

40

50

¹⁹F NMR (D₂O) -74.5 (m, 3F); -113.1, -120.4 (ABq, J = 264 Hz, 2F); -211.6 (dm, 1F)。

¹H NMR (D₂O) 5.8 (dm, J_{FH} = 43 Hz, 1H)。

Mp (DSC) 126°。

TGA (空気) : 10%重量損失(326°)、50%重量損失(446°)。

TGA (N₂) : 10%重量損失(322°)、50%重量損失(449°)。

【0066】

イオン性液体の調製

(E) 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 (カチオン、イミダゾリウム；アニオン、式1) の合成

1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムクロリド (22.8 g, 0.121モル) を、大型の丸底フラスコの中で試薬グレードアセトン (250 ml) と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, 26.6 g, 0.121モル) を、別の丸底フラスコ中の試薬グレードアセトン (250 ml) に添加すると共に、この溶液を、1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムクロリド溶液に注意深く添加した。大型のフラスコを油浴中に下げると共に、60

で還流下に10時間加熱した。次いで、反応混合物を、大型のフリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色K C 1沈殿物を除去すると共に、濾液をロータリーエバボレータに4時間入れてアセトンを除去した。生成物を単離すると共に真空下に150°で2日間かけて乾燥させた。

¹H NMR (DMSO-d₆): 0.9 (t, 3H); 1.3 (m, 2H); 1.7 (m, 2H); 2.6 (s, 3H); 3.8 (s, 3H); 4.1 (t, 2H); 6.4 (tt, 1H); 7.58 (s, 1H); 7.62 (s, 1H)。

カールフィッシャー滴定による%水: 0.06%。

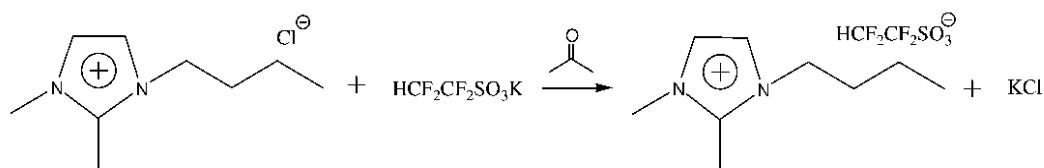
TGA (空気) : 10%重量損失(375°)、50%重量損失(415°)。

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

【0067】

反応スキームは以下に示されている。

【化4】



【0068】

(F) 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 (B m i m - T F E S) の合成

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド (60.0 g) および高純度乾燥アセトン (>99.5%、300 ml) を1リットルフラスコ中で組み合わせると共に、固体が完全に溶解するまで磁気攪拌しながら温めて還流した。室温で、別の1リットルフラスコ中において、カリウム - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロスルホネート (T F E S - K, 75.6 g) を高純度乾燥アセトン (500 ml) 中に溶解させた。これらの2種の溶液を室温で組み合わせると共に、正圧の窒素下に2時間、磁器的に攪拌した。攪拌を停止すると共に、K C 1沈殿物を沈殿させ、次いで、セライトパッドを備えるフリットガラス漏斗を通した吸引ろ過により除去した。アセトンを減圧中に除去して黄色の油を得た。この油を、高純度アセトン (100 ml) で希釈すると共に脱色炭 (5 g) と一緒に攪拌することによりさらに精製した。混合物を再度吸引ろ過すると共に、アセトンを減圧中に除

10

20

30

40

50

去して無色の油を得た。これを、4 Pa および 25 ℃ で 6 時間さらに乾燥させて生成物の 83.6 g を生成した。

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

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

カールフィッシャー滴定による%水: 0.14%。

C₉H₁₂F₆N₂O₃Sについての分析計算: C, 37.6 : H, 4.7 : N, 8.8。実験 10 の結果: C, 37.6 : H, 4.6 : N, 8.7。

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

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

【0069】

(G) 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-TFEES) の合成

500 mL 丸底フラスコに、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (Emim-C1、98%、61.0 g) および試薬グレードアセトン (500 mL) を添加した。この混合物を、ほとんどすべての Emim-C1 が溶解するまで穏やかに温めた (50 ℃)。別の 500 mL 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 (TFEES-K、90.2 g) を試薬グレードアセトン (350 mL) と一緒に添加した。この第 2 の混合物を、TFEES-K のすべてが溶解するまで 24 ℃ で磁器的に攪拌した。

【0070】

これらの溶液を 1 リットルフラスコ中で組み合わせて乳白色の懸濁液を生成した。この混合物を 24 ℃ で 24 時間攪拌した。次いで、KC1 沈殿物を沈殿させて、清透で緑色の溶液をその上に残留させた。反応混合物を、一旦セライト/アセトンパッドを通してろ過すると共に、再度、フリットガラス漏斗を通してろ過して KC1 を除去した。アセトンを、最初はロトバップで、次いで、高真空ライン (4 Pa、25 ℃) で 2 時間かけて減圧中で除去した。生成物は粘性で明るい黄色の油 (76.0 g、64%収率) であった。

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

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)。

カールフィッシャー滴定による%水: 0.18%。

C₈H₁₂N₂O₃F₄Sについての分析計算: C, 32.9 : H, 4.1 : N, 9.6 実際: C, 33.3 : H, 3.7 : N, 9.6。

Mp 45 ~ 46 ℃。

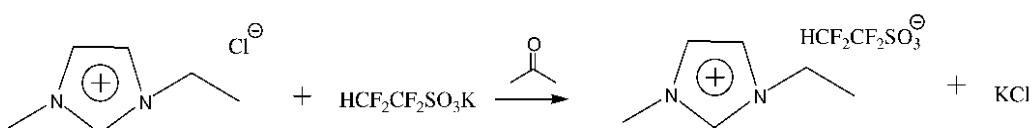
TGA (空気): 10%重量損失 (379 ℃)、50%重量損失 (420 ℃)。

TGA (N₂): 10%重量損失 (378 ℃)、50%重量損失 (418 ℃)。

【0071】

反応スキームは以下に示されている。

【化5】



【0072】

10

(H) 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 (Emim - HFPS) の合成

11 丸底フラスコに、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド (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。この混合物を、ほとんどすべての Emim - C1 が溶解するまで穏やかに温めた (50 °C)。別の 500 mL フラスコに、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、92.2 g) を試薬グレードアセトン (300 mL) と一緒に添加した。この第 2 の混合物を、HFPS - K のすべてが溶解するまで室温で磁器的に攪拌した。

【0073】

20

これらの溶液を組み合わせると共に、正圧の N₂ 下に、26 °C で 12 時間攪拌して乳白色の懸濁液を生成した。KCl 沈殿物を一晩沈殿させて清透で黄色の溶液をその上に残留させた。反応混合物を、一旦セライト / アセトンパッドを通してろ過すると共に、再度、フリットガラス漏斗を通してろ過した。アセトンを、最初はロトバップで、次いで、高真空ライン (4 Pa、25 °C) で 2 時間かけて減圧中で除去した。生成物は粘性の明るい黄色の油 (103.8 g、89% 収率) であった。

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

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

カールフィッシャー滴定による % 水: 0.12%。

C₉H₁₂N₂O₃F₆S についての分析計算: C, 31.5 : H, 3.5 : N, 8.2。実験の結果: C, 30.9 : H, 3.3 : N, 7.8。

TGA (空気): 10% 重量損失 (342 °C)、50% 重量損失 (373 °C)。

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

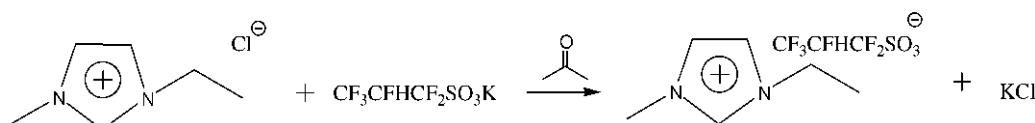
【0074】

30

反応スキームは以下に示されている。

【化6】

40



【0075】

(I) 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の合成

1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド (10 g、0.0493 モル) を試

50

薬グレードアセトン(100ml)と大型の丸底フラスコ中で混合すると共に、窒素雰囲気(ブランケット)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(TFES-K、10g、0.0455モル)を別の丸底フラスコ中の試薬グレードアセトン(100ml)に添加すると共に、この溶液を、1-ヘキシリ-3-メチルイミダゾリウムクロリド/アセトン混合物に注意深く添加した。混合物を一晩攪拌した。次いで、反応混合物を、大型のフリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色KC1沈殿物を除去すると共に、濾液をロータリーエバポレータに4時間入れてアセトンを除去した。

外観：室温でうすい黄色、粘性の液体。

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)。 10

カールフィッシャー滴定による%水：0.03%

TGA(空気)：10%重量損失(365)、50%重量損失(410)。

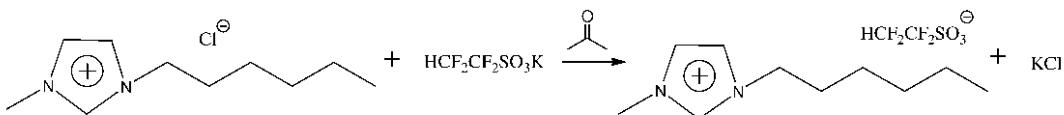
TGA(N₂)：10%重量損失(370)、50%重量損失(415)。

【0076】

反応スキームは以下に示されている。

【化7】

20



【0077】

(J) 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

1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウムクロリド(34.16g、0.119モル)を、大型の丸底フラスコ中で試薬グレードアセトン(400ml)に部分的に溶解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(TFES-K、26.24g、0.119モル)を、別の丸底フラスコ中の試薬グレードアセトン(400ml)に添加すると共に、この溶液を、1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウムクロリド溶液に注意深く添加した。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、大型のフリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色KC1沈殿物を除去すると共に、濾液をロータリーエバポレータに4時間入れてアセトンを除去した。 30

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)。 40

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

カールフィッシャー滴定による%水：0.24%

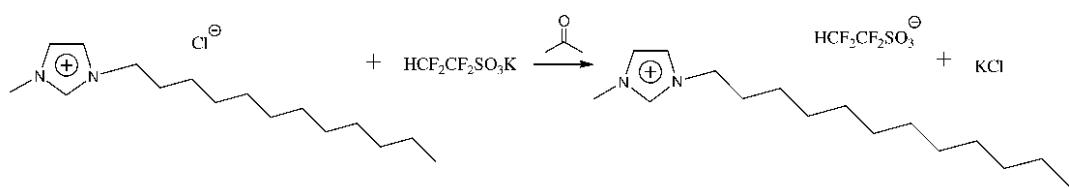
TGA(空気)：10%重量損失(370)、50%重量損失(410)。

TGA(N₂)：10%重量損失(375)、50%重量損失(410)。

【0078】

反応スキームは以下に示されている。

【化8】



【0079】

10

(K) 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

1 - ヘキサデシル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド (17.0 g、0.0496モル) を、大型の丸底フラスコ中で試薬グレードアセトン (100 ml) に部分的に溶解させ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、10.9 g、0.0495モル) を、別の丸底フラスコ中の試薬グレードアセトン (100 ml) に添加すると共に、この溶液を、1 - ヘキサデシル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド溶液に注意深く添加した。反応混合物を 60 °C で還流下によよそ 16 時間加熱した。次いで、反応混合物を、大型のフリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色 K C 1 沈殿物を除去すると共に、濾液をロータリーエバポレーターに 4 時間入れてアセトンを除去した。

【0080】

外観：室温で白色の固体。

^1H NMR (CD_3CN) : 0.9 (t, 3H); 1.3 (m, 26H); 1.9 (m, 2H); 3.9 (s, 3H); 4.2 (t, 2H); 6.3 (tt, 1H); 7.4 (s, 1H); 7.4 (s, 1H); 8.6 (s, 1H)。

^{19}F NMR (CD_3CN) : -125.2 (m, 2F); -136.9 (dt, 2F)。

カールフィッシャー滴定による % 水 : 200 ppm。

TGA (空気) : 10% 重量損失 (360 °C) 、50% 重量損失 (395 °C)。

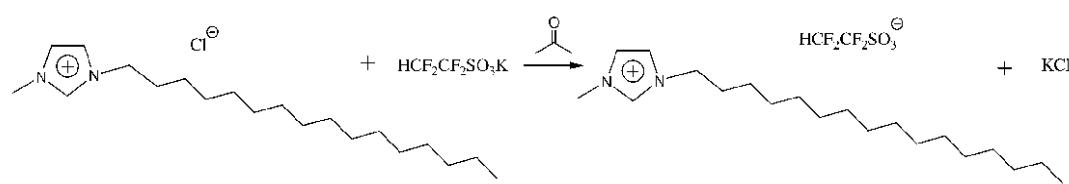
30

TGA (N_2) : 10% 重量損失 (370 °C) 、50% 重量損失 (400 °C)

【0081】

反応スキームは以下に示されている。

【化9】



【0082】

(L) 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

1 - オクタデシル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド (17.0 g、0.0458モル) を、大型の丸底フラスコ中で試薬グレードアセトン (200 ml) に部分的に溶解させ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、10.1 g、0.0459モル) を、別の丸底フラスコ中の試薬グレードアセトン (200 ml) に添加すると共に、この溶液を、1 - オクタデシル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド溶液に注意深く添加した。反応混合物を 60 °C で還流下によよそ 16 時間加熱した。次いで、反応混合物を、大型のフリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色 K C 1 沈殿物を除去すると共に、濾液をロータリーエバポレーターに 4 時間入れてアセトンを除去した。

40

50

チルイミダゾリウムクロリド溶液に注意深く添加した。反応混合物を 60 で還流下において 16 時間加熱した。次いで、反応混合物を、大型のフリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色 KC1 沈殿物を除去すると共に、濾液をロータリーエバポレータに 4 時間入れてアセトンを除去した。

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); 8.5 (s, 1H)。

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

カールフィッシャー滴定による%水: 0.03%。

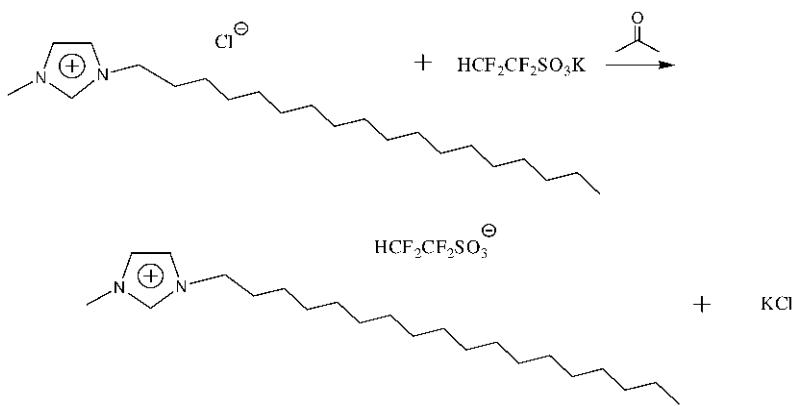
TGA (空気) : 10%重量損失 (360)、50%重量損失 (400)。

TGA (N₂) : 10%重量損失 (365)、50%重量損失 (405)。

【0083】

反応スキームは以下に示されている。

【化10】



【0084】

(M)N-(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)プロピルイミダゾール 1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネートの合成

イミダゾール (19.2 g) をテトラヒドロフラン (80 mL) に添加した。ガラスシェーカーチューブ反応容器に THF 含有イミダゾール溶液を充填した。容器を 18 に冷却し、0.08 MPa に排気し、および窒素でバージした。排気 / バージサイクルをさらに 2 回繰り返した。次いで、テトラフルオロエチレン (TFE、5 g) をこの容器に添加すると共に、これを 100 に加熱し、この時点で内圧は約 0.72 MPa であった。反応により TFE 圧力が低下するに伴って、およそ 0.34 MPa および 0.86 MPa に操作圧を維持するために、さらなる TFE を少量ずつ (各 5 g) 添加した。一旦、40 g の TFE を供給したら、容器をベントすると共に 25 に冷却した。次いで、THF を真空中に除去すると共に、生成物を 40 で真空蒸留して、¹H および ¹⁹F NMR (収率 44 g) によって示されているとおり純粋な生成物を得た。ヨードプロパン (16.9 g) を乾燥アセトニトリル (100 mL) 中の 1-(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)イミダゾール (16.8 g) と混合し、この混合物を 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 29 g) を得た。生成物、1-プロピル-3-(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)イミダゾリウムヨージドを ¹H NMR (d アセトニトリル中) により確認した [0.96 (t, 3H); 1.99 (m, 2H); 4.27 (t, 2H); 6.75 (t, 1H); 7.72 (d, 2H); 9.95 (s, 1H)]。

【0085】

次いで、ヨウ化物 (24 g) を 60 mL の乾燥アセトンに添加し、続いて 75 mL の乾

10

20

30

40

50

燥アセトン中の 15.4 g 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 度で一晩加熱して、濃密な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、およびロータリーエバポレータを用いて濾液から溶剤を除去した。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、50 g のアセトン、1 g のチャコール、1 g のセライトおよび 1 g 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、および、溶剤を除去した。これは、NMR により所望の生成物であると示された 15 g の液体をもたらした。

【0086】

(N) 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

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド(Bmim-C1, 50.0 g) および高純度乾燥アセトン(>99.5%、500 mL) を 1 リットルフラスコ中で組み合わせると共に、固体のすべてが溶解するまで磁気攪拌しながら温めて還流した。室温で、別の 1 リットルフラスコ中において、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(550 mL) 中に溶解させた。これらの 2 種の溶液を室温で組み合わせると共に、正圧の窒素下に 12 時間、磁器的に攪拌した。攪拌を停止させて、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るフリットガラス漏斗を通した吸引ろ過により除去した。アセトンを減圧中に除去して黄色の油を得た。この油を、高純度アセトン(100 mL) で希釈すると共に脱色炭(5 g) と一緒に攪拌することによりさらに精製した。混合物を吸引ろ過すると共に、アセトンを減圧中に除去して無色の油を得た。これを、4 Pa および 25 度で 2 時間さらに乾燥させて 68.6 g の生成物を生成した。

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

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

カールフィッシャー滴定による%水: 0.12%。

C₉H₁₂F₆N₂O₃S についての分析計算: C, 35.7 : H, 4.4 : N, 7.6。実験の結果: C, 34.7 : H, 3.8 : N, 7.2。

TGA(空気): 10%重量損失(340), 50%重量損失(367)。

TGA(N₂): 10%重量損失(335), 50%重量損失(361)。

イオンクロマトグラフィにより抽出可能な塩化物: 27 ppm。

【0087】

(O) 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

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド(Bmim-C1, 10.0 g) および脱イオン水(15 mL) を、室温で 200 mL フラスコ中で組み合わせた。室温で、別の 200 mL フラスコ中において、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) 中に溶解させた。これらの 2 種の溶液を室温で組み合わせると共に、正圧の窒素下に 30 分間磁器的に攪拌して、所望のイオン性液体を下相として有する二相性混合物をもたらした。これらの層を分離すると共に、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、および減圧中で濃縮した。無色の油生成物を 4 時間かけて、5 Pa および 25 度で乾燥させて、15.0 g の生成物を得た。

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

10

20

20

30

40

50

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

カールフィッシャー滴定による%水: 613 ppm。

C₁₁H₁₆F₆N₂O₄Sについての分析計算: C, 34.2:H, 4.2:N, 7.3。実験の結果: C, 34.0:H, 4.0:N, 7.1。

TGA(空気): 10%重量損失(328)、50%重量損失(354)。

TGA(N₂): 10%重量損失(324)、50%重量損失(351)。

イオンクロマトグラフィにより抽出可能な塩化物: < 2 ppm。

10

【0088】

(P) 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 (Bimim-TPEs) の合成

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロリド (Bimim-C1, 7.8 g) および乾燥アセトン (150 mL) を、室温で、500 mL フラスコ中で組み合わせた。室温で、別の 200 mL フラスコ中において、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) 中に溶解させた。これらの 2 種の溶液を組み合わせると共に、正圧の窒素下に 12 時間、磁器的に攪拌した。次いで、KC1 沈殿物を沈殿させて、無色の溶液をその上に残留させた。反応混合物を、一旦セライト / アセトンパッドを通してろ過すると共に、再度、フリットガラス漏斗を通してろ過して KC1 を除去した。アセトンを、最初は口トバップで、次いで、高真空ライン (4 Pa, 25) で 2 時間かけて減圧中で除去した。残存 KC1 が未だ溶液から析出していたため、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、生成物を粘性で明るい黄色の油として得た (12.0 g, 62% 収率)。

20

¹⁹F NMR (CD₃CN) -85.8 (s, 3F); -87.9, -90.1 (サブスプリット ABq, J_{FF} = 147 Hz, 2F); -120.6, -122.4 (サブスプリット ABq, J_{FF} = 258 Hz, 2F); -142.2 (dm, J_{FH} = 53 Hz, 1F)。

30

¹H NMR (CD₃CN) 1.0 (t, J = 7.4 Hz, 3H); 1.4 (m, 2H); 1.8 (m, 2H); 3.9 (s, 3H); 4.2 (t, J = 7.0 Hz, 2H); 6.5 (dm, J = 53 Hz, 1H); 7.4 (s, 1H); 7.5 (s, 1H); 8.6 (s, 1H)。

カールフィッシャー滴定による%水: 0.461。

C₁₂H₁₆F₈N₂O₄Sについての分析計算: C, 33.0:H, 3.7。実験の結果: C, 32.0:H, 3.6。

TGA(空気): 10%重量損失(334)、50%重量損失(353)。

TGA(N₂): 10%重量損失(330)、50%重量損失(365)。

40

【0089】

(Q) 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

41 丸底フラスコに、イオン性液体テトラデシル(トリ-n-ブチル)ホスホニウムクロリド (Cyphos (登録商標) IL 167, 345 g) および脱イオン水 (1000 mL) を添加した。混合物を单一の相になるまで磁器的に攪拌した。別の 2 リットルフラスコ中において、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, 214.2 g) を脱イオン水 (1100 mL) 中に溶解させた。これらの溶液を組み合わせると共に、正圧の N₂ 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 (439 g) させると共に、これを吸引ろ過で除去し、次いで、クロロホルム (300 mL) 中に溶解させた。残留した水性層 (pH = 2) をクロ

50

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、酸性不純物をすべて除去した。次いで、これらを硫酸マグネシウムで乾燥させ、吸引ろ過すると共に、最初はロトバップで、次いで、高真空ライン(4Pa、100)で16時間かけて減圧中で減少させて、白色の固体として最終生成物を得た(380g、76%収率)。

¹⁹F NMR(DMSO-d₆) -73.7(s, 3F); -114.6、-120.9(ABq, J=258Hz, 2F); -210.5(m, J_{HF}=41.5Hz, 1F)。
¹H NMR(DMSO-d₆) 0.8(t, J=7.0Hz, 3H); 0.9(t, J=7.0Hz, 9H); 1.3(br s, 20H); 1.4(m, 16H); 2.2(m, 8H); 5.9(m, J_{HF}=42Hz, 1H)。

10

カールフィッシャー滴定による%水: 895 ppm。

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

TGA(空気): 10%重量損失(373)、50%重量損失(421)。

TGA(N₂): 10%重量損失(383)、50%重量損失(436)。

【0090】

(R)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([6.6.6.14]P-TPEs)の合成

500mL丸底フラスコに、アセトン(分光学的グレード、50ml)およびイオン性液体テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウムクロリド(Cyphos(登録商標) IL 101、33.7g)を添加した。混合物を单一の相となるまで磁器的に攪拌した。別の1リットルフラスコ中において、カリウム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(TPES-K、21.6g)をアセトン(400ml)中に溶解させた。これらの溶液を組み合わせると共に、正圧のN₂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り除去すると共に、アセトンをロトバップで減圧中で除去して濁った油として粗生成物(48g)を生成した。クロロホルム(100ml)を添加し、および、溶液を脱イオン水(50ml)で一回洗浄した。次いで、これを硫酸マグネシウムで乾燥させると共に、最初はロトバップで減圧中で、次いで、高真空ライン(8Pa、24)で8時間かけて低減させて、わずかに黄色の油として最終生成物(28g、56%収率)を得た。

20

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(dm, J_{FH}=53Hz, 1F)。

30

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(dm, J_{FH}=54Hz, 1H)。

カールフィッシャー滴定による%水: 0.11。

C₃₆H₆₉F₈O₄PSについての分析計算: C, 55.4:H, 8.9:N, 0.0。実験の結果: C, 55.2:H, 8.2:N, 0.1。

40

TGA(空気): 10%重量損失(311)、50%重量損失(339)。

TGA(N₂): 10%重量損失(315)、50%重量損失(343)。

【0091】

(S)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-TTES)の合成

100mL丸底フラスコに、アセトン(分光学的グレード、50ml)およびイオン性液体テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウムクロリド(Cyphos(登録商標) IL 101、20.2g)を添加した。混合物を单一の相となるまで磁器的に攪

50

拌した。別の100mLフラスコ中において、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、11.2g)をアセトン(100mL)中に溶解させた。これらの溶液を組み合わせると共に、正圧のN₂下に、26で12時間攪拌してKC1の白色の沈殿物を生成した。

【0092】

沈殿物を吸引ろ過により除去すると共に、アセトンをロトバップで減圧中で除去して濁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(100mL)で希釈し、次いで、脱イオン水(50mL)で一回、水性炭酸ナトリウム溶液(50mL)で2回洗浄してすべての酸性不純物を除去すると共に、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、最初はロトバップで、次いで、高真空ライン(4Pa、24)で8時間かけて減圧中で減少させて油として最終生成物(19.0g、69%収率)を得た。

¹⁹F 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)。

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)。

カールフィッシャー滴定による%水: 412ppm。

C₃₅H₆₉F₆O₄PSについての分析計算: C, 57.5:H, 9.5:N, 0.0。実験結果: C, 57.8:H, 9.3:N, 0.0。

TGA(空気): 10%重量損失(331)、50%重量損失(359)。

TGA(N₂): 10%重量損失(328)、50%重量損失(360)。

【0093】

(T)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丸底フラスコに、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド(Emim-C1、98%、18.0g)および試薬グレードアセトン(150mL)を添加した。この混合物を、すべてのEmim-C1が溶解するまで穏やかに温めた(50)。別の500mLフラスコ中において、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)中に溶解させた。

【0094】

これらの溶液を1リットルフラスコ中で組み合わせて白色の沈殿物を生成した(KC1)。この混合物を24で8時間攪拌した。次いで、KC1沈殿物を沈殿させて、清透で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り除去した。アセトンを減圧中に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、および最初はロトバップで、次いで、高真空ライン(4Pa、25)で8時間かけて減圧中で減少させた。生成物は明るい黄色の油(22.5g)であった。

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

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)。

カールフィッシャー滴定による%水: 0.17%。

C₁₀H₁₁N₂O₄F₉Sについての分析計算: C, 28.2:H, 2.6:N, 6.6 実験結果: C, 28.1:H, 2.9:N, 6.6。

TGA(空気): 10%重量損失(351)、50%重量損失(401)。

10

20

30

40

50

T G A (N₂) : 10 % 重量損失 (349) 、 50 % 重量損失 (406)。

【 0095 】

(U) 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

200 mL 丸底フラスコに、脱イオン水 (100 mL) およびテトラ - n - ブチルホスホニウムプロミド (C y t e c C a n a d a I n c . 、 20.2 g) を添加した。混合物を固体のすべてが溶解するまで磁器的に攪拌した。別の 300 mL フラスコ中において、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 、 20.0 g) を 70 °C に加熱した脱イオン水 (400 mL) に溶解させた。これらの溶液を組み合わせると共に、正圧の N₂ 下に、26 °C で 2 時間攪拌して油状の下層を生成した。生成物油層を分離すると共に、クロロホルム (30 mL) で希釈し、次いで、水性炭酸ナトリウム溶液 (4 mL) で一回洗浄してすべての酸性不純物を除去し、および脱イオン水 (20 mL) で三回洗浄した。次いで、これを硫酸マグネシウムで乾燥させると共に、最初はロトバップで、次いで、高真空ライン (8 Pa 、 24 °C) で 2 時間かけて減少させて、無色の油として最終生成物 (28.1 g 、 85 % 収率) を得た。

¹⁹F N M R (C D₂C l₂) - 86.4 (s , 3 F) ; - 89.0 、 - 90.8 (サブスプリット A B q 、 J_{FF} = 147 Hz , 2 F) ; - 119.2 、 - 125.8 (サブスプリット A B q 、 J_{FF} = 254 Hz , 2 F) ; - 141.7 (d m , J_{FH} = 53 Hz , 1 F) 。

¹H N M R (C D₂C l₂) 1.0 (t , J = 7.3 Hz , 12 H) ; 1.5 (m , 16 H) ; 2.2 (m , 8 H) ; 6.3 (d m , J_{FH} = 54 Hz , 1 H) 。

カールフィッシャー滴定による % 水 : 0.29 。

C₂₀H₃₇F₈O₄P S についての分析計算 : C , 43.2 : H , 6.7 : N , 0.0 。実験結果 : C , 42.0 : H , 6.9 : N , 0.1 。

イオンクロマトグラフィにより抽出可能な臭化物 : 21 ppm 。

【 0096 】

(V) (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 (31 g) を、大型の丸底フラスコ中で試薬グレードアセトニトリル (250 mL) に部分的に溶解させると共に激しく攪拌した。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 (44.2 g) を添加すると共に、この混合物を 110 °C で還流下で 24 時間加熱した。溶剤を真空中で除去して (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ヨージドをワックス状の固体 (30.5 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 、 13.9 g) を別の丸底フラスコの中で試薬グレードアセトン (100 mL) 中に溶解させ、これに、(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ヨージド (60 g) を添加した。反応混合物を 60 °C で還流下におよそ 16 時間加熱した。次いで、反応混合物を、大型の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、および、濾液をロータリーエバポレーターに 4 時間入れ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、(K I を除去するために) 再度ろ過してプロトン N M R によって示される生成物 (62 g) を得た。

【 0097 】

(W) 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 (4.32 g 、 0.52 mol) を、大型の丸底フラスコ中で

10

20

30

40

50

試薬グレードトルエン (5 0 m l) に部分的に溶解させると共に激しく攪拌した。 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 (2 6 g 、 0 . 0 5 3 m o l) を添加すると共に、混合物を 1 1 0 °C で還流下に 2 4 時間加熱した。溶剤を真空下で除去して 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) イミダゾリウムヨージド (3 0 . 5 g) 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 (T F E S - K 、 1 2 g) を、別の丸底フラスコ中の試薬グレードアセトン (1 0 0 m l) に添加すると共に、この溶液を、アセトン (5 0 m l) 中に溶解しておいた 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) イミダゾリウムヨージドに注意深く添加した。反応混合物を還流下でおよそ 1 6 時間加熱した。次いで、反応混合物を、大型の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 沈殿物を除去すると共に、濾液をロータリーエバポレーターに 4 時間入れてアセトンを除去した。次いで、油状の液体を再度ろ過して、プロトン N M R によって示される生成物を得た。

10

【 0 0 9 8 】

実施例 1 : イソブタノールのジブチルエーテルへの転化

イソブタノール (3 0 g) 、 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 (5 g) 、および 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸 (0 . 6 g) が 2 0 0 m L シェーカーチューブに入れられる。チューブは、加圧下に振盪されながら 6 時間、 1 8 0 °C で加熱される。次いで、容器は室温に冷却されると共に圧力が解放される。加熱する前には、構成成分は単一の液体相として存在しているが、しかしながら液体は、構成成分の反応および冷却の後に 2 相系となった。上相は、 1 0 % 未満のイソブタノールと共にジブチルエーテルを主に含有することが予期される。下相は、 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸、 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、および水を含有することが予期される。イソブタノールの転化は N M R での計測で約 9 0 % と予期される。2 つの液体相はきわめて明瞭であると共に数分間 (< 5 分間) 以内に分離することが予期される。

20

【 0 0 9 9 】

実施例 2 : イソブタノールのジブチルエーテルへの転化

30

イソブタノール (6 0 g) 、 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 0 g) 、および 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸 (1 . 0 g) が 2 0 0 m L シェーカーチューブに入れられる。チューブは、加圧下に振盪されながら 6 時間、 1 8 0 °C で加熱される。加熱する前には、構成成分は単一の液体相として存在している。構成成分を反応および冷却させた後、液体は 2 相系となった。上相は、 2 5 % 未満のイソブタノールと共に 7 5 % 超のジブチルエーテルを含有するが、計測可能な量ではイオン性液体または触媒を含有しないと予期される。下相は、 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸、 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、水、ならびに、イオン性液体、酸触媒、水およびイソブタノールの合計重量に対して約 1 0 重量 % のイソブタノールを含有すると示される。イソブタノールの転化は約 9 0 % であると推定される。2 つの液体相はきわめて明瞭であると共に数分間 (< 5 分間) 以内に分離することが予期される。

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2008/075305
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C41/09		
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, BEILSTEIN Data, 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.
Y	SENDERENS J B: "Methode generale de preparation des ethers-oxydes" COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L'ACADEMIE DES SCIENCES, GAUTHIER-VILLARS, PARIS, FR, vol. 179, 17 November 1924 (1924-11-17), pages 1015-1020, XP009093502 ISSN: 0001-4036 page 1017, lines 9-18 -----	1-16
Y	TORIMOTO N ET AL: "Photolysis of ethyl azidoformate in ethers and in alcohols" BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, TOKYO, JP, vol. 50, 1 January 1977 (1977-01-01), pages 1517-1521, XP009093706 ISSN: 0009-2673 page 1520, lines 7-15 -----	1-16 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>'E' earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>'L' document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"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>"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>*& 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	
13 February 2009	20/02/2009	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer Slootweg, Anita	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2008/075305
C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
'Category'	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2 010 356 A (THEODORE EVANS ET AL) 6 August 1935 (1935-08-06) example I	1-16
Y	US 2004/035293 A1 (DAVIS JAMES HILLARD [US] DAVIS JR JAMES HILLARD [US]) 26 February 2004 (2004-02-26) the whole document	1-16
A	WO 2007/012825 A (BP P L C [GB]; ATKINS MARTIN PHILIP [GB]; EARLE MARTYN JOHN [GB]; WITT) 1 February 2007 (2007-02-01) the whole document	1-16
A	KARA ET AL: "Ethers" KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY FIFTH EDITION, vol. 10, 1 January 2005 (2005-01-01), pages 567-583, XP009111526 cited in the application the whole document	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2008/075305

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2010356	A	06-08-1935	NONE			
US 2004035293	A1	26-02-2004	US	2008112866 A1		15-05-2008
WO 2007012825	A	01-02-2007	AU	2006273810 A1		01-02-2007
			CA	2616538 A1		01-02-2007
			EP	1907341 A1		09-04-2008

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,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T
R),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,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,K
G,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,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

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(72)発明者 ハーマー マーク アンドリュー

アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 19350 ランデンバーグ サザンプトン パリッシュ
ロード 5

(72)発明者 ダモーレ マイケル ビー

アメリカ合衆国 デラウェア州 19810 ウィルミントン グランビー ドライヴ 2406

F ターム(参考) 4G169 AA02 BA27A BA42A BB07A BB10A BB10B BB14A BC25A BC40A BC42A

BC44A BC51A BC59A BC60A BD15A BD15B BE22A BE22B BE25A BE34A

BE34B CB21 CB33

4H006 AA02 AC43 AD16 BA66 BB24 BB61 BC10 BC11 BC14 BD52

GN05 GP01

4H039 CA61 CD30