

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-513637

(P2009-513637A)

(43) 公表日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(51) Int.Cl.

C07C 5/25 (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

F 1

C07C 5/25
C07C 11/02
B01J 31/02
C07B 61/00

テーマコード(参考)

4G169
4H006
4H039
300

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2008-537832 (P2008-537832)
(86) (22) 出願日 平成18年10月25日 (2006.10.25)
(85) 翻訳文提出日 平成20年6月26日 (2008.6.26)
(86) 國際出願番号 PCT/US2006/041243
(87) 國際公開番号 WO2007/050491
(87) 國際公開日 平成19年5月3日 (2007.5.3)
(31) 優先権主張番号 60/730,716
(32) 優先日 平成17年10月27日 (2005.10.27)
(33) 優先権主張国 米国(US)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】オレフィン異性化

(57) 【要約】

本発明はオレフィンを異性化する方法に関し、その反応は少なくとも1種のイオン性液体の存在下に実施される。

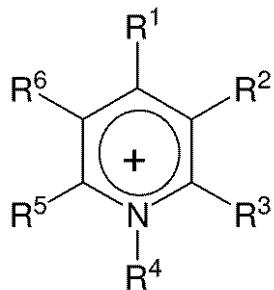


【特許請求の範囲】

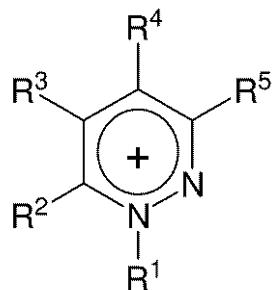
【請求項 1】

(A) (1) 4 ~ 25 個の炭素を有する少なくとも 1 種の - オレフィンと、(2) 希土類フッ素化アルキルスルホン酸塩、有機スルホン酸、フルオロアルキルスルホン酸、金属スルホン酸塩、金属トリフルオロ酢酸塩、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 種の酸触媒と、(3) 式 $Z^+ A^-$ を有する少なくとも 1 種のイオン性液体であって、 Z^+ が：

【化 1】



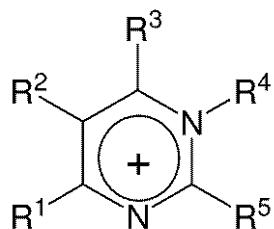
ピリジニウム



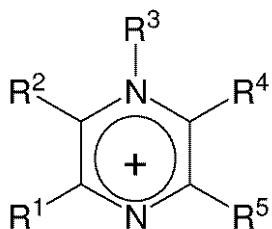
ピリダジニウム

10

20



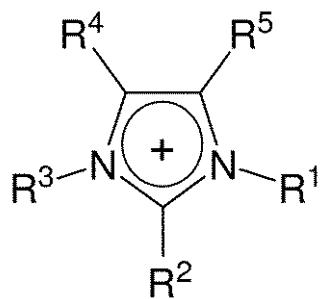
ピリミジニウム



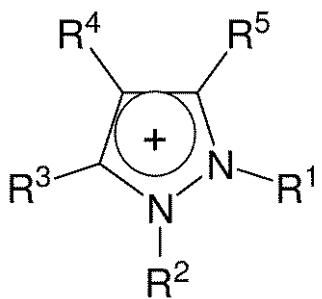
ピラジニウム

30

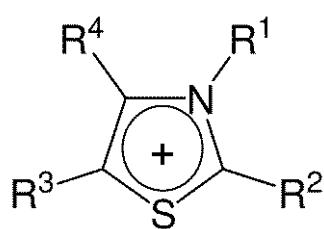
【化2】



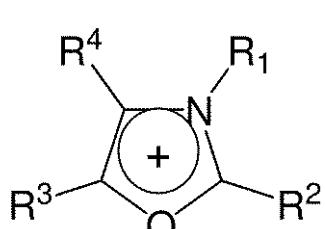
イミダゾリウム



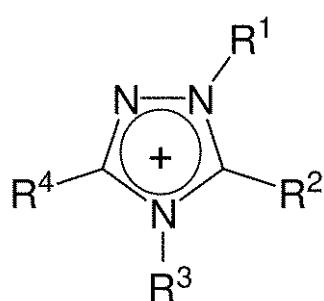
ピラゾリウム



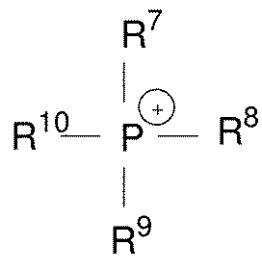
チアゾリウム



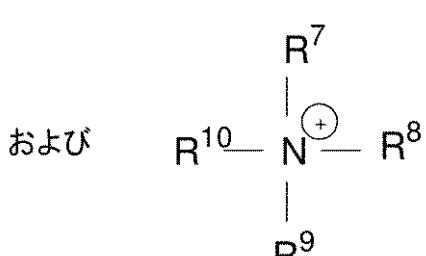
オキサゾリウム



トリアゾリウム



ホスホニウム



アンモニウム

〔式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は：

(i) H

(ii) ハロゲン

(iii) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、

10

20

30

40

50

または C₃ ~ C₂~C₅ 直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(i) O、N および S からなる群から選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を含み、および任意選択的に Cl、Br、F、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい -CH₃、-C₂H₅、または C₃ ~ C₂~C₅ 直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(v) C₆ ~ C₂~C₅ 非置換アリール、または O、N および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する非置換ヘテロアリール；および

(vi) C₆ ~ C₂~C₅ 置換アリール、または O、N および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは

(1) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい -CH₃、-C₂H₅、または C₃ ~ C₂~C₅ 直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH₂、および

(4) SH

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

からなる群から独立して選択され、

R⁷、R⁸、R⁹、および R¹⁰ は：

(vii) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい -CH₃、-C₂H₅、または C₃ ~ C₂~C₅ 直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(viii) O、N および S からなる群から選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を含み、および任意選択的に Cl、Br、F、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい -CH₃、-C₂H₅、または C₃ ~ C₂~C₅ 直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(ix) C₆ ~ C₂~C₅ 非置換アリール、または O、N および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する C₃ ~ C₂~C₅ 非置換ヘテロアリール；および

(x) C₆ ~ C₂~C₅ 置換アリール、または O、N および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する C₃ ~ C₂~C₅ 置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは

(1) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい -CH₃、-C₂H₅、または C₃ ~ C₂~C₅ 直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH₂、および

(4) SH

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

からなる群から独立して選択され、

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

からなる群から選択されるカチオンであり；および

A⁻ が、R¹¹-SO₃⁻ または (R¹²-SO₂)₂N⁻

[式中、R¹¹ および R¹² は：

(a) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい -CH₃、-C₂H₅、または C₃ ~ C₂~C₅ 直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

10

20

30

40

50

(b)、O、NおよびSからなる群から選択される1～3個のヘテロ原子を含み、および任意選択的にC1、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(c) C₆～C₂直鎖非置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する非置換ヘテロアリール；および

(d) C₆～C₂直鎖置換アリール、またはO、NおよびSからなる群から独立して選択される1～3個のヘテロ原子を有する置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは

(1) 任意選択的に、C1、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH₂、および

(4) SH

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

からなる群から独立して選択される】

である、イオン性液体と

を含む反応混合物を形成し、

これにより少なくとも1種の内部オレフィンを含む異性体相と、少なくとも1種の酸触媒を含むイオン性液体相とを形成する工程；および

(B) 前記異性体相を前記イオン性液体相から分離し、それにより、分離されたイオン性液体相を形成する工程

を含むことを特徴とする内部オレフィンの製造方法。

【請求項2】

Z⁺が、イミダゾリウムまたはホスホニウムであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

A⁻が、[CH₃OSO₃]⁻、[C₂H₅OSO₃]⁻、[CF₃SO₃]⁻、[HCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃HFC(CF₂)₂SO₃]⁻、[HCC1FC(F₂)₂SO₃]⁻、[(CF₃SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CF₂SO₂)₂N]⁻、[CF₃OCH₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCH₂HC(F₂)₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCH₂OC(F₂)₂CF₂SO₃]⁻、[CF₂HC(F₂)₂SO₃]⁻、[CF₂OCH₂CF₂SO₃]⁻、[CF₂I(CF₂)₂OC(F₂)₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCH₂CF₂SO₃]⁻、および[(CF₂HCF₂SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CFHCF₂SO₂)₂N]⁻からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】

A⁻が、[CH₃OSO₃]⁻、[C₂H₅OSO₃]⁻、[CF₃SO₃]⁻、[HCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃HFC(CF₂)₂SO₃]⁻、[HCC1FC(F₂)₂SO₃]⁻、[(CF₃SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CF₂SO₂)₂N]⁻、[CF₃OCH₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCH₂HC(F₂)₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCH₂OC(F₂)₂CF₂SO₃]⁻、[CF₂HC(F₂)₂SO₃]⁻、[CF₂OCH₂CF₂SO₃]⁻、[CF₂I(CF₂)₂OC(F₂)₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃CF₂OCH₂CF₂SO₃]⁻、および[(CF₂HCF₂SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CFHCF₂SO₂)₂N]⁻からなる群から選択されることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項5】

前記少なくとも1種のイオン性液体が、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム

10

20

30

40

50

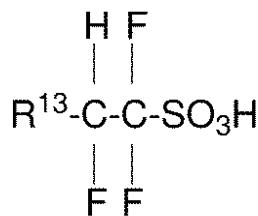
1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - ブチル - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホネート、1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - ドデシル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - ヘキサデシル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - オクタデシル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエチル) イミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - (1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエチル) - 3 - (3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 8 - トリデカフルオロオクチル) イミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホネート、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメトキシ) エタンスルホネート、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロエトキシ) エタンスルホネート、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメトキシ) エタンスルホネート、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) 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、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 - (パーフルオロプロポキシ) エタンスルホネート、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 2 - (ペンタフルオロエトキシ) スルホネート、(3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 8 - トリデカフルオロオクチル) - トリオクチルホスホニウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - メチル - 3 - (3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 8 - トリデカフルオロオクチル) イミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、テトラ - n - ブチルホスホニウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメトキシ) エタンスルホネート、テトラ - n - ブチルホスホニウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロエトキシ) エタンスルホネート、およびテトラ - n - ブチルホスホニウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロプロポキシ) エタンスルホネートからなる群から選択されることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。
10
20
30
40

【請求項 6】

前記少なくとも 1 種の酸触媒が：

- (i) ビスマストリフレート；
- (ii) イットリウムトリフレート；
- (iii) イッテルビウムトリフレート；
- (iv) ネオジムトリフレート；
- (v) ランタントリフレート；
- (vi) スカンジウムトリフレート；
- (vii) ジルコニウムトリフレート；
- (viii) 式(I)

【化3】



式I

10

[式中：

 $\text{R}^{1\sim 3}$ は：

(1) ハロゲン；

(2) 任意選択的に、Cl、Br、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅ または C₃ ~ C₁₅ 直鎖または分岐鎖アルカンまたはアルケン；(3) 任意選択的に、Cl、Br、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-OCH₃、-OC₂H₅ または C₃ ~ C₁₅ 直鎖または分岐鎖アルコキシ；(4) 任意選択的に、Cl、Br、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、C₁ ~ C₁₅ 直鎖または分岐鎖フルオロアルキル；(5) 任意選択的に、Cl、Br、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、C₁ ~ C₁₅ 直鎖または分岐鎖フルオロアルコキシ；(6) C₁ ~ C₁₅ 直鎖または分岐鎖パーカーフルオロアルキル；および(7) C₁ ~ C₁₅ 直鎖または分岐鎖パーカーフルオロアルコキシ

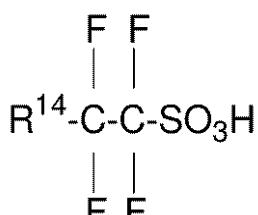
からなる群から選択される]

(i x) 式(I I)

20

【化4】

30



式II

40

[式中：

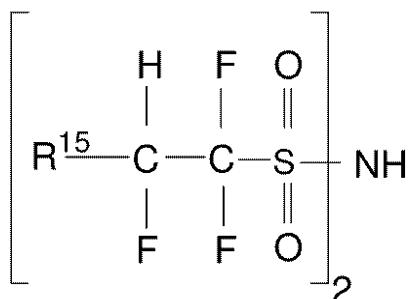
 $\text{R}^{1\sim 4}$ は：(1) 任意選択的に、Cl、Br、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅ または C₃ ~ C₁₅ 直鎖または分岐鎖アルコキシ；(2) 任意選択的に、Cl、Br、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、C₁ ~ C₁₅ 直鎖または分岐鎖フルオロアルコキシ；および(3) C₁ ~ C₁₅ 直鎖または分岐鎖パーカーフルオロアルコキシ；

からなる群から選択される]；および

50

(x) 式 (I I I)

【化5】



10

式III

[式中：

 R^{15} は：

(1) ハロゲン；

(2) 任意選択的に、Cl、Br、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅ または C₃ ~ C₁₅ 直鎖または分岐鎖アルカンまたはアルケン；(3) 任意選択的に、Cl、Br、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、-OCH₃、-OC₂H₅ または C₃ ~ C₁₅ 直鎖または分岐鎖アルコキシ；(4) 任意選択的に、Cl、Br、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、C₁ ~ C₁₅ 直鎖または分岐鎖フルオロアルキル；(5) 任意選択的に、Cl、Br、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、C₁ ~ C₁₅ 直鎖または分岐鎖フルオロアルコキシ；(6) C₁ ~ C₁₅ 直鎖または分岐鎖パーフルオロアルキル；および(7) C₁ ~ C₁₅ 直鎖または分岐鎖パーフルオロアルコキシ
からなる群から選択される]；

からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 種の酸触媒が：

(i) 1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸；

(ii) 1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホン酸；

(iii) 2-クロロ-1,1,2-トリフルオロエタンスルホン酸；

(iv) 1,1,2-トリフルオロ-2-(パーフルオロエトキシ)エタンスルホン酸；

(v) 1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホン酸；

(vi) 1,1,2-トリフルオロ-2-(パーフルオロプロポキシ)エタンスルホン酸

からなる群から選択されることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記少なくとも 1 種の酸触媒が、反応開始時に、-オレフィンの重量の約 0.1 重量 % ~ 約 20 重量 % の濃度で用いられることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

温度が約 50 ~ 約 175 であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

20

30

40

50

【請求項 10】

前記反応が、大気圧の不活性雰囲気下に実施されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 11】

前記不活性雰囲気が窒素、ヘリウムまたはアルゴンであることを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項 12】

(i) Z^+ がイミダゾリウムまたはホスホニウムであり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、または R^{10} の炭素鎖の長さが4～20個の炭素であり；
 (ii) A^- が、 $[CH_3OSO_3]^-$ 、 $[C_2H_5OSO_3]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[((CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[CF_3OCFHCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFHCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFHCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、および $[((CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ からなる群から選択され；
 (iii) 前記少なくとも1種の酸触媒が、1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸および1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホン酸からなる群から選択され；および

(vii) 前記温度が約50～約175であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 13】

前記分離されたイオン性液体相が、前記反応混合物を形成するために再利用されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、オレフィンの異性化方法に関し、その反応は、少なくとも1種のイオン性液体の存在下で実施される。

【背景技術】**【0002】**

内部オレフィンへのオレフィンの異性化は、精製産業における重要な反応である。長鎖オレフィンが、例えば、内部オレフィンに異性化されることが可能であり、これが、潤滑に用いられる材料の前駆体として用いられることが可能である。

【0003】

オレフィンの触媒異性化についての種々の方法が開示されてきている。例えば、(非特許文献1)および米国特許公報(特許文献1)を参照のこと。均一系触媒は、異性化反応による生成物を反応触媒から分離しなければならない点で不利益を有する。オレフィン異性体の製造および精製のための経済的で、効率的な方法が必要とされている。

【0004】

イオン性液体は、約100またはそれ未満で液状であるイオンから組成される液体である(非特許文献2)。イオン性液体は、ごく僅かな蒸気圧を示し、揮発性物質の排出ならびに、帯水層および飲用水汚染などの環境への配慮により慣習的な産業溶剤の使用を制限する規制圧力の増加に伴って、従来の溶剤の代替品として機能することが可能であるイオン性液体を作成するために多大なりサーチが取り組まれてきた。

【0005】

【特許文献1】米国特許第5,849,974号明細書

【特許文献2】米国特許第2,403,207号明細書

【非特許文献1】ダニングH.N.(Dunning,H.N.)(「Ind. Eng.

10

20

30

40

50

Chem.」(1953年)45:551~564ページ)

【非特許文献2】「サイエンス(Science)」(2003年)302:792~793ページ

【非特許文献3】ライス(Rice)ら、(「Inorg. Chem.」、1991年、30:4635~4638ページ)

【非特許文献4】コッフマン(Coffman)ら、(「J. Org. Chem.」、1949年、14:747~753ページ)

【非特許文献5】コシャール(Koshar)ら、(「J. Am. Chem. Soc.」(1953年)75:4595~4596ページ)

【非特許文献6】ワッサーシード(Wasserscheid)およびカイム(Keim)(「Angew. Chem. Int. Ed.」(2000年)39:3772~3789ページ) 10

【非特許文献7】シェルドン(Sheldon)(「Chem. Commun.」(2001年)2399~2407年)

【非特許文献8】H. S. フォグラー(H. S. Fogler)、「基礎的化学反応工学(Elementary Chemical Reaction Engineering)」、プレンティス・ホール社(Prentice-Hall, Inc.)、米国ニュージャージー州(N. J., USA)

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、イオン性液体を溶剤として用いる異性化反応の実施方法を提供する。この反応について、少なくとも1種のイオン性液体を溶剤として使用することで、生成物の触媒からの容易な分離が可能となる。

【0007】

本発明は：

(A) (1) 4~25個の炭素を有する少なくとも1種の-オレフィン、(2) 希土類フッ素化アルキルスルホン酸塩、有機スルホン酸、フルオロアルキルスルホン酸、金属スルホン酸塩、金属トリフルオロ酢酸塩、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1種の酸触媒、および(3) 式 $Z^+ A^-$ を有する少なくとも1種のイオン性液体であって、 Z^+ および A^- は、発明を実施するための最良の形態において定義されているイオン性液体を含む反応混合物を形成し； 30

これにより少なくとも1種の内部オレフィンを含む異性体相と、少なくとも1種の酸触媒を含むイオン性液体相とを形成する工程；および

(B) 異性体相をイオン性液体相から分離し、それにより、分離されたイオン性液体相を形成する工程

を含む内部オレフィンの製造方法に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明は、-オレフィンをイオン性液体溶剤の存在下に異性化する方法に関する。異性化反応についてのイオン性液体の溶剤としての使用は、生成物異性体を含む相とは分離しているイオン性液体相中に酸触媒が回収され、それ故、生成物異性体は酸触媒から容易に分離されるため、有利である。 40

【0009】

(定義)

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

【0010】

「イオン性液体」とは、約100またはそれ未満で液状である有機塩を意味する。

【0011】

「フルオロアルキル」とは、水素から選択された少なくとも1つの構成要素がフッ素に

10

20

30

40

50

より置き換えられたアルキル基を意味する。「パーフルオロアルキル」とは、すべての水素がフッ素により置き換えられたアルキル基を意味する。

【0012】

「アルコキシ」とは、酸素原子を介して結合された直鎖または分岐鎖アルキル基を意味する。「フルオロアルコキシ」とは、水素から少なくとも1つの構成要素がフッ素により置き換えられたアルコキシ基を意味する。「パーフルオロアルコキシ」とは、すべての水素がフッ素により置き換えられたアルコキシ基を意味する。

【0013】

「ハロゲン」とは、臭素、ヨウ素、塩素またはフッ素を意味する。

【0014】

「ヘテロアリール」とは、1つまたは複数のヘテロ原子を有するアリール基を意味する。

【0015】

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

【0016】

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

【0017】

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

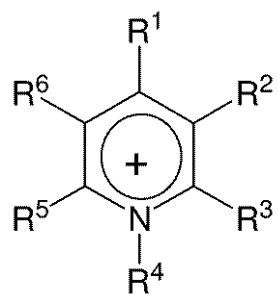
【0018】

本発明は：

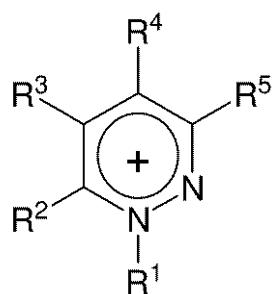
(A) (1) 4 ~ 25個の炭素を有する少なくとも1種の - オレフィンと、(2) 希土類フッ素化アルキルスルホン酸塩、有機スルホン酸、フルオロアルキルスルホン酸、金属スルホン酸塩、金属トリフルオロ酢酸塩およびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1種の酸触媒と、(3) 式 $Z^+ A^-$ を有する少なくとも1種のイオン性液体であって、 Z^+ が：

【0019】

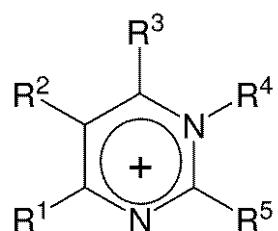
【化1】



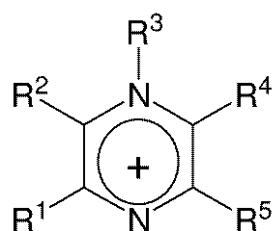
ピリジニウム



ピリダジニウム



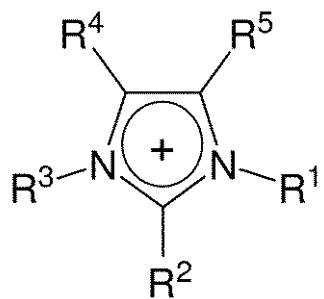
ピリミジニウム



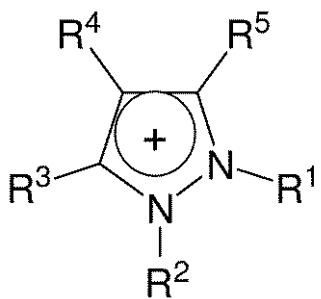
ピラジニウム

【0020】

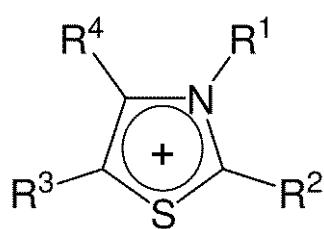
【化2】



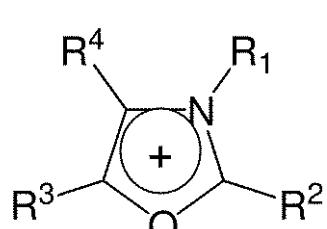
イミダゾリウム



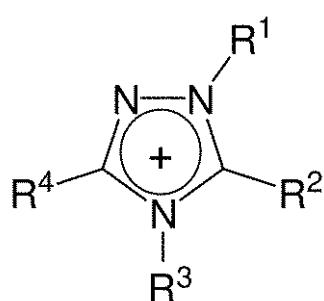
ピラゾリウム



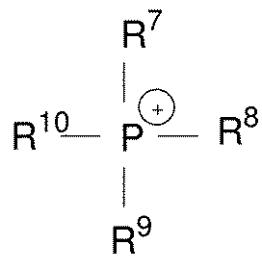
チアゾリウム



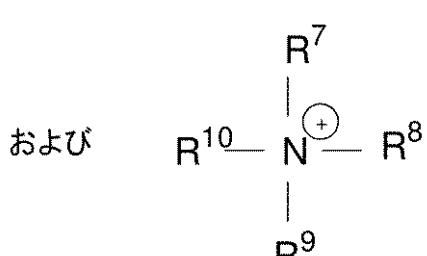
オキサゾリウム



トリアゾリウム



ホスホニウム



アンモニウム

【0021】

〔式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は：

(i) H

(ii) ハロゲン

(iii) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、NH₂およびSHからなる群から

10

20

30

40

50

選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂、好ましくはC₄～C₂、直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(i v) O、N および S からなる群から選択される 1～3 個のヘテロ原子を含み、および任意選択的に Cl、Br、F、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい -CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂、好ましくはC₄～C₂、直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(v) C₆～C₂ 非置換アリール、またはO、N および S からなる群から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する非置換ヘテロアリール；および

(vi) C₆～C₂ 置換アリール、またはO、N および S からなる群から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは

(1) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂、好ましくはC₄～C₂、直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH₂、および

(4) SH

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

からなる群から独立して選択され、

R⁷、R⁸、R⁹、および R¹⁰ は：

(vii) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂、好ましくはC₄～C₂、直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(viii) O、N および S からなる群から選択される 1～3 個のヘテロ原子を含み、任意選択的に Cl、Br、F、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい -CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂、好ましくはC₄～C₂、直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(ix) C₆～C₂ 非置換アリール、またはO、N および S からなる群から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する C₃～C₂ 非置換ヘテロアリール；および

(x) C₆～C₂ 置換アリール、またはO、N および S からなる群から独立して選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する C₃～C₂ 置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは

(1) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅、またはC₃～C₂、好ましくはC₄～C₂、直鎖、分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH₂、および

(4) SH

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

からなる群から独立して選択され、

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

からなる群から選択されるカチオンであり、および

10

20

30

40

50

A^- が、 $R^{1,1}-SO_3^-$ または $(R^{1,2}-SO_2)_2N^-$
 [式中、 $R^{1,1}$ および $R^{1,2}$ は :

(a) 任意選択的に、 Cl、 Br、 F、 I、 OH、 NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、 -CH₃、 -C₂H₅、 または C₃ ~ C_{2,5}、 好ましくは C₄ ~ C_{2,0}、 直鎖、 分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(b) O、 N および S からなる群から選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を含み、 任意選択的に Cl、 Br、 F、 I、 OH、 NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい -CH₃、 -C₂H₅、 または C₃ ~ C_{2,5}、 好ましくは C₄ ~ C_{2,0}、 直鎖、 分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(c) C₆ ~ C_{2,5} 非置換アリール、 または O、 N および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する非置換ヘテロアリール； および

(d) C₆ ~ C_{2,5} 置換アリール、 または O、 N および S からなる群から独立して選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する置換ヘテロアリールであって、 前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは、

(1) 任意選択的に、 Cl、 Br、 F、 I、 OH、 NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい -CH₃、 -C₂H₅、 または C₃ ~ C_{2,5}、 好ましくは C₄ ~ C_{2,0}、 直鎖、 分岐鎖または環状アルカンまたはアルケン、

(2) OH、

(3) NH₂、 および

(4) SH

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

からなる群から独立して選択される]

である、 イオン性液体と

を含む反応混合物を形成し、 これにより少なくとも 1 種の内部オレフィンを含む異性体相と、 少なくとも 1 種の酸触媒を含むイオン性液体相とを形成する工程； および

(B) 異性体相をイオン性液体相から分離し、 これにより、 分離されたイオン性液体相を形成する工程

を含む、 内部オレフィンの製造方法を提供する。

【0022】

さらなる特定の実施形態において、 Z⁺ はイミダゾリウムまたはホスホニウムである。

【0023】

他のさらなる特定の実施形態において、 A⁻ は : [CH₃OSO₃]⁻、 [C₂H₅OSO₃]⁻、 [CF₃SO₃]⁻、 [HCF₂CF₂SO₃]⁻、 [CF₃HFC₂F₂SO₃]⁻、 [HCClFCF₂SO₃]⁻、 [(CF₃SO₂)₂N]⁻、 [(CF₃CF₂SO₂)₂N]⁻、 [CF₃OCH₂CF₂SO₃]⁻、 [CF₃CF₂OCH₂CF₂SO₃]⁻、 [CF₃CF₂OCF₂CF₂SO₃]⁻、 [CF₃CF₂CF₂SO₃]⁻、 [CF₂HCF₂OCF₂CF₂SO₃]⁻、 [CF₂OCF₂CF₂SO₃]⁻、 [CF₃CF₂OCH₂CF₂SO₃]⁻、 [CF₃CF₂OCF₂CF₂SO₃]⁻、 および [(CF₂HCF₂SO₂)₂N]⁻、 [(CF₃CFHCF₂SO₂)₂N]⁻ からなる群から選択される。

【0024】

さらなる特定の実施形態において、 イオン性液体 Z⁺A⁻ は、 1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、 1 - ブチル - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホネート、 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオ

10

20

30

40

50

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

【0025】

- オレフィン出発材料は、約 4 個の炭素 ~ 約 25 個の炭素を含む。さらなる特定の実施形態において、- オレフィン出発材料は、約 12 個の炭素 ~ 約 18 個の炭素を含み得る。出発材料は、直鎖または分岐オレフィンの一方を含み得るが、しかしながら、好ましくは、出発材料は、60 モル % を超える直鎖 - オレフィンを含むであろう。出発材料はまた、約 10 モル % ~ 約 35 モル % 分岐 - オレフィン、約 0 モル % ~ 約 10 モル % 直鎖内部オレフィン、および / または約 0 モル % ~ 約 10 モル % 分岐内部オレフィンを含み得る。オレフィン出発材料はまた、パラフィン、シクロパラフィン、または芳香族化合物などの 1 種または複数種の不活性炭化水素と予混合されていてもよいが、しかしながら、好ましくは、オレフィン出発材料は少なくとも 90 重量 % のオレフィンを含む。

【0026】

本方法において用いられることが可能である少なくとも 1 種の酸触媒は、希土類フッ素化アルキルスルホン酸塩、有機スルホン酸、フルオロアルキルスルホン酸、金属スルホン酸塩、金属トリフルオロ酢酸塩、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0027】

好ましい実施形態において、少なくとも 1 種の酸触媒は：

- (i) ビスマストリフレート；
- (ii) イットリウムトリフレート；
- (iii) イッテルビウムトリフレート；
- (iv) ネオジムトリフレート；
- (v) ランタントリフレート；

10

20

30

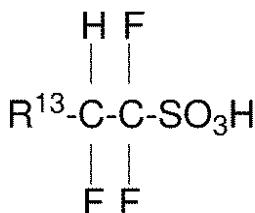
40

50

(v i) スカンジウムトリフレート；
 (v i i) ジルコニウムトリフレート；
 (v i i i) 式(I)

【 0 0 2 8 】

【 化 3 】



式 I

10

【 0 0 2 9 】

[式中 :

 $\text{R}^{1 \sim 3}$ は :

(1) ハロゲン；

(2) 任意選択的に、C 1、Br、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅ または C₃ ~ C₁₅、好ましくは C₃ ~ C₆、直鎖または分岐鎖アルカンまたはアルケン；(3) 任意選択的に、C 1、Br、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、-OCH₃、-OC₂H₅ または C₃ ~ C₁₅、好ましくは C₃ ~ C₆、直鎖または分岐鎖アルコキシ；(4) 任意選択的に、C 1、Br、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、C₁ ~ C₁₅、好ましくは C₃ ~ C₆、直鎖または分岐鎖フルオロアルキル；(5) 任意選択的に、C 1、Br、I、OH、NH₂ および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、C₁ ~ C₁₅、好ましくは C₃ ~ C₆、直鎖または分岐鎖フルオロアルコキシ；(6) C₁ ~ C₁₅、好ましくは C₃ ~ C₆、直鎖または分岐鎖パーカーフルオロアルキル；および(7) C₁ ~ C₁₅、好ましくは C₃ ~ C₆、直鎖または分岐鎖パーカーフルオロアルコキシからなる群から選択される]；

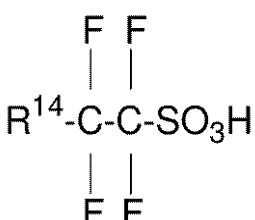
(i x) 式(II)

20

【 0 0 3 0 】

【 化 4 】

30



40

式 II

【 0 0 3 1 】

[式中 :

 $\text{R}^{1 \sim 4}$ は :

50

(1) 任意選択的に、C₁、Br、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅またはC₃～C₁₅、好ましくはC₃～C₆、直鎖または分岐鎖アルコキシ；

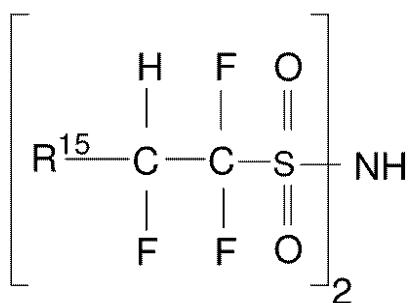
(2) 任意選択的に、C₁、Br、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、C₁～C₁₅、好ましくはC₃～C₆、直鎖または分岐鎖フルオロアルコキシ；および

(3) C₁～C₁₅、好ましくはC₃～C₆、直鎖または分岐鎖パーカーフルオロアルコキシからなる群から選択される]；および

(x) 式(III)

【0032】

【化5】



10

20

式III

【0033】

[式中：

R¹⁵は：

(1) ハロゲン；

(2) 任意選択的に、C₁、Br、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-CH₃、-C₂H₅またはC₃～C₁₅、好ましくはC₃～C₆、直鎖または分岐鎖アルカンまたはアルケン；

(3) 任意選択的に、C₁、Br、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、-OCH₃、-OC₂H₅またはC₃～C₁₅、好ましくはC₃～C₆、直鎖または分岐鎖アルコキシ；

(4) 任意選択的に、C₁、Br、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、C₁～C₁₅、好ましくはC₃～C₆、直鎖または分岐鎖フルオロアルキル；

(5) 任意選択的に、C₁、Br、I、OH、NH₂およびSHからなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、C₁～C₁₅、好ましくはC₃～C₆、直鎖または分岐鎖フルオロアルコキシ；

(6) C₁～C₁₅、好ましくはC₃～C₆、直鎖または分岐鎖パーカーフルオロアルキル；および

(7) C₁～C₁₅、好ましくはC₃～C₆、直鎖または分岐鎖パーカーフルオロアルコキシからなる群から選択される]；

からなる群から選択される。

【0034】

さらなる特定の実施形態において、少なくとも1種の酸触媒は、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、2-クロロ-1,1,2-トリフルオロエタンスルホン酸、1,1,2-トリフルオロ-2-(パーカーフルオロエトキシ)エタンスルホン酸、1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホン酸、または1,1,2-トリフルオロ-2-

30

40

50

(パーフルオロプロポキシ)エタンスルホン酸である。

【0035】

触媒のほとんどは商業的に入手され得る。商業的に入手可能ではない触媒は、以下の文献に記載のとおり合成され得る：米国特許公報（特許文献2）、（非特許文献3）、（非特許文献4）および（非特許文献5）。

【0036】

少なくとも1種の酸触媒は、-オレフィンの総重量の約0.1重量%～約20重量%の濃度で、反応開始時に用いられる。さらなる特定の実施形態において、少なくとも1種の酸触媒は、-オレフィンの総重量の約0.1重量%～約10重量%の濃度で、反応開始時に用いられる。さらなる特定の実施形態において、少なくとも1種の酸触媒は、-オレフィンの総重量の約0.1重量%～約5重量%の濃度で、反応開始時に用いられる。10

【0037】

反応は、好ましくは、約50～約175の温度で実施される。さらなる特定の実施形態において、反応は、約50～約120の温度で実施される。

【0038】

反応は、好ましくは、窒素、アルゴンまたはヘリウムなどの不活性雰囲気下で実施される。反応は、大気圧で、または大気圧を超える圧力で実施され得る。

【0039】

反応時間は、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であろう。当業者は、反応についての時間を調整して-オレフィンの最適な異性化を達成することを知っているであろう。20

【0040】

(イオン性液体のカチオンおよびアニオン)

本発明について有用であるイオン性液体のカチオンは、商業的に入手可能であり、または当業者に公知の方法によって合成され得る。フルオロアルキルスルホネートアニオンは、過フッ素化末端オレフィンまたは過フッ素化ビニルエーテルから、一般的に、（非特許文献5）の方法に従って合成され得；一実施形態において、亜硫酸塩および重亜硫酸塩が、重亜硫酸塩およびホウ酸ナトリウムの代わりに緩衝剤として用いられ、および他の実施形態において、反応はラジカル開始剤の非存在下で実施される。1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート、1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート、および1,1,2-トリフルオロ-2-(ペントフルオロエトキシ)エタンスルホネートは、（非特許文献5）（前述の）に従い、改良を加えて合成され得る。好ましい改良としては、亜硫酸塩および重亜硫酸塩の混合物の緩衝剤としての使用、粗1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネートおよび1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート生成物の水性反応混合物からの単離のための凍結乾燥または噴霧乾燥、粗1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネートおよび1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート塩の抽出のためのアセトンの使用、および1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネートおよび1,1,2-トリフルオロ-2-(ペントフルオロエトキシ)エタンスルホネートの、冷却による反応混合物からの結晶化が挙げられる。3040

【0041】

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

【0042】

(水と非混和性であるイオン性液体の合成のための基本手順：)

溶液第1番は、カチオンの既知の量のハライド塩を脱イオン水中に溶解することにより形成される。これは、完全な溶解を補償するために加熱を伴ってもよい。溶液第2番は、アニオンの略等モル量（カチオンと比して）のカリウムまたはナトリウム塩を脱イオン水中に溶解することにより形成される。これもまた、完全な溶解を補償するために加熱を伴

10

20

30

40

50

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

10

【0043】

（水と混和性であるイオン性液体の合成のための基本手順：）

溶液第1番は、カチオンの既知の量のハライド塩を適切な溶剤中に溶解することにより形成される。これは、完全な溶解を補償するために加熱を伴ってもよい。好ましくは、溶剤は、カチオンおよびアニオンが混和性であり、および反応により形成される塩が最低限混和性であるものであり；さらに、適切な溶剤は、好ましくは、反応後に溶剤が容易に除去されることが可能であるよう、比較的低い沸点を有するものである。適切な溶剤としては、これらに限定されないが、高純度乾燥アセトン、メタノールおよびエタノールなどのアルコール、およびアセトニトリルが挙げられる。溶液第2番は、アニオンの等モル量（カチオンと比して）の塩（一般的にはカリウムまたはナトリウム）を、典型的にはカチオンについて用いたものと同一である適切な溶剤中に溶解することにより形成される。これもまた、完全な溶解を補償するために加熱を伴ってもよい。2つの溶液（1番および2番）は、ハライド塩副生物（一般的にはハロゲン化カリウムまたはハロゲン化ナトリウム）のほぼ完全な沈殿がもたらされる条件下で混合および攪拌され；本発明の一実施形態において、溶液は、およそ室温で、約4～12時間混合および攪拌される。ハライド塩は、アセトン／セライトパッドを介する吸引ろ過で除去され、当業者に公知であるとおり、脱色炭の使用で色を低減させることが可能である。溶剤は減圧中で除去され、次いで、高真空が、数時間の間、または残存水が除去されるまで適用される。最終生成物は、通常は、液体の形態であり、いかなる場合にも、約100またはそれ未満で液状である。

20

30

30

【0044】

イオン性液体の物理的および化学的特性は、適切なカチオンおよびアニオンの選択により特定的に選択されることが可能である。例えば、カチオンの1つまたは複数のアルキル鎖の鎖長の増加は、イオン性液体の融点、親水性／親油性、密度および溶媒和度などの特性に作用することとなる。アニオンの選択は、例えば、組成物の融点、水溶性度および酸性度および配位意特性に作用することが可能である。カチオンおよびアニオンの、イオン性液体の物理的および化学的特性への作用は当業者に公知であり、および（非特許文献6）および（非特許文献7）により詳細に検討されている。本発明において、イオン性液体の選択は、内部オレフィンの形成の程度に作用し得る。さらに、実施例1および2に示されているとおり、イオン性液体は、触媒の活性を高めることができる。

40

【0045】

本発明の方法は、バッチ、逐次バッチ（すなわち、一連のバッチ反応器）または連続的モードで、連続プロセスで通例用いられるいずれかの器具で実施され得る（例えば、（非特許文献8）を参照のこと）。

40

【0046】

この反応における少なくとも1種のイオン性液体を使用することの利点は、反応生成物が、内部オレフィンを含む異性体相と、酸触媒を含むイオン性液体相とを含むことである。それ故、内部オレフィンは、例えば傾瀉により酸触媒から容易に回収されることが可能

50

である。好ましい実施形態において、分離されたイオン性液体相は、反応混合物の形成に再利用される。

【実施例】

【0047】

(一般的材料および方法)

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；ガスクロマトグラフィは、GCと略記されており；ガスクロマトグラフィ-質量分光測定は、GC-MSと略記されており；薄層クロマトグラフィは、TLCと略記されており；熱重量分析(ユニバーサル(University) V 3.9 A TA機器分析器(デラウェア州ニューキャッスルのTAインストメンツ社(TA Instruments, Inc., Newcastle, DE))を用いて)は、TGAと略記されている。摂氏は、Cと略記されており、メガパスカルは、MPaと略記されており、グラムは、gと略記されており、キログラムは、Kgと略記されており、ミリリットルは、mLと略記されており、時間は、時間(hr)と略記されており；重量パーセントは、重量%と略記されており；ミリ当量は、meqと略記されており；融点は、Mpと略記されており；示差走査熱量測定法は、DSCと略記されている。

【0048】

塩化1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、塩化1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム、塩化1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウム、塩化1-ヘキサデシル-3-メチルイミダゾリウム、塩化1-オクタデシル-3-メチルイミダゾリウム、イミダゾール、テトラヒドロフラン、ヨードプロパン、アセトニトリル、ヨードパフルオロヘキサン、トルエン、1,3-プロパンジオール、オレウム(20%SO₃)、亜硫酸ナトリウム(Na₂SO₃、98%)、およびアセトンは、アクロス(Acros)(ニューハンプシャー州ハンプトン(Hampton, NH))から入手した。メタ重亜硫酸カリウム(K₂S₂O₅、99%)は、マリンクロットラボラトリーケミカルズ(Mallinckrodt Laboratory Chemicals)(ニュージャージー州フィラデルフィア(Philadelphia, NJ))から入手した。亜硫酸カリウム水和物(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、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фин、1-ドデセン、および塩化1-エチル-3-メチルイミダゾリウム(98%)は、アルドリッヂ(Aldrich)(ミズーリ州セントルイス(St. Louis, MO))から入手した。硫酸および塩化メチレンは、EMDケミカルズ社(EMD Chemicals, Inc.)(ニュージャージー州ギブスタウン(Gibbstown, NJ))から入手した。パフルオロ(エチルビニルエーテル)、パフルオロ(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は、デュポンフルオロプロダクト(DuPont Fluoroproducts)(デラウェア州ウィルミントン(Wilmington, DE))から入手した。塩化1-ブチル-メチルイミダゾリウムは、フルカ(Fluka)(ミズーリ州セントルイスのシグマ-アルドリッヂ(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO))から入手した。臭化テトラ-n-ブチルホスホニウムおよび塩化テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウムは、サイテック(Cytel)(カナダオンタリオ州ナイアガラフォールズのカナダ社(Canada Inc., Niagara Falls, Ontario, Canada))から入手した。1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ペンタフルオロエトキシ)スルホネットは、シンクエストラボラトリーズ社(SynQuest Laboratories, Inc.)(フロリダ州アラチュア(Alachua, FL))から入手した。

【0049】

(一般に商業的に入手可能ではないアニオンの調製)

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

10

20

30

40

50

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

10

【0050】

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

20

【0051】

粗 TFE-S-K は、試薬グレードアセトンでの抽出、ろ過および乾燥によって、さらに精製および単離されることができる。

【0052】

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

30

【0053】

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

【0054】

カールフィッシュ滴定による % 水: 580 ppm。

【0055】

C₂H₃O₃F₄SK についての分析的計算値: C、10.9 : H、0.5 : N、0.0 実験結果: C、11.1 : H、0.7 : N、0.2。

【0056】

Mp (DSC) : 242 °C。

40

【0057】

TGA (空気) : 367 ℃ で 10 重量 % の損失、375 ℃ で 50 重量 % の損失。

【0058】

TGA (N₂) : 363 ℃ で 10 重量 % の損失、375 ℃ で 50 重量 % の損失。

【0059】

((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 (TPES-K) の合成:)

1 - ガロン容のハステロイ (Hastelloy) (登録商標) C 276 反応容器に、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 まで排気し、および窒素でバージした。排気 / バージサイクルを、

50

さらに2回繰り返した。次いで、容器にパーフルオロ(エチルビニルエーテル)(P E V E、600g、2.78mol)を添加し、これを125℃に加熱し、この時点で内圧は2.31MPaであった。反応温度を125℃で10時間維持した。圧力が0.26MPaに低下し、この時点で容器を通気させ、25℃に冷却した。粗反応生成物は、無色の水性層(pH=7)をその上に伴う白色の結晶性沈殿物であった。

【0060】

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、少量ではあるが検知可能な量のフッ素化不純物を示した。所望の生成物は、水中への溶解性に劣るため純粋な形態で沈殿していた。

【0061】

生成物スラリーをフリットガラス漏斗を通して吸引ろ過し、濡れたケーキを真空オープン(60℃、0.01MPa)中に48時間乾燥させた。生成物を、オフホワイトの結晶(904g、97%収率)として得た。

【0062】

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

【0063】

¹H-NMR(D₂O) 6.7(dm, J_{FH}=53Hz, 1H)。

【0064】

Mp(DSC)263℃。

【0065】

C₄H₈O₄F₈SKについての分析的計算値: C、14.3; H、0.3 実験結果: C、14.1; H、0.3。

【0066】

TGA(空気): 359℃で10重量%の損失、367℃で50重量%の損失。

【0067】

TGA(N₂): 362℃で10重量%の損失、374℃で50重量%の損失。

【0068】

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

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

【0069】

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、少量ではあるが検知可能な量のフッ素化不純物を示した。

【0070】

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

10

20

30

40

50

り) であった。

【0071】

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

【0072】

^1H NMR (D_2O) 6.6 (dm, $J_{\text{FH}} = 53\text{ Hz}$, 1H)。

【0073】

カールフィッシュレー滴定による%水: 71 ppm。

【0074】

$\text{C}_3\text{HF}_6\text{SO}_4\text{K}$ についての分析的計算値: C, 12.6; H, 0.4; N, 0.0
実験結果: C, 12.6; H, 0.0; N, 0.1。

10

【0075】

Mp (DSC) 257°。

【0076】

TGA(空気): 343°で10重量%損失、358°で50重量%損失。

【0077】

TGA(N_2): 341°で10重量%損失、357°で50重量%損失。

【0078】

((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
(HFPS-Na)の合成)

1-ガロン容のハステロイ(Hastelloy) (登録商標) C反応容器を、無水亜硫酸ナトリウム(25g、0.20mol)、亜硫酸水素ナトリウム73g、(0.70mol)および脱イオン水(400mL)の溶液で充填した。この溶液のpHは5.7であった。容器を4°に冷却し、0.08MPaに排気し、次いで、ヘキサフルオロプロパン(HFP、120g、0.8mol、0.43MPa)で充填した。容器を掻き混ぜながら120°に加熱すると共に、そこに3時間維持した。圧力を最大で1.83MPaに昇圧し、次いで0.27MPaに30分間に低下させた。最後に、容器を冷却し、残留しているHFPを通気し、反応器を窒素でバージした。最終溶液は7.3のpHを有していた。

20

30

【0079】

減圧中にロータリーエバボレータで水を除去して濡れた固体を生成した。次いで、固体を真空オープン(0.02MPa、140°、48時間)中において、およそ1重量%の水を含有する、219gの白色の固体を生成した。総固形分の理論的質量は217gであった。

【0080】

粗HFPS-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って、さらに精製および単離ができる。

【0081】

^1H NMR (D_2O) - 74.5 (m, 3F); - 113.1、- 120.4 (ABq, $J = 264\text{ Hz}$, 2F); - 211.6 (dm, 1F)。

40

【0082】

^1H NMR (D_2O) 5.8 (dm, $J_{\text{FH}} = 43\text{ Hz}$, 1H)。

【0083】

Mp (DSC) 126°。

【0084】

TGA(空気): 326°で10重量%損失、446°で50重量%損失。

【0085】

TGA(N_2): 322°で10重量%損失、449°で50重量%損失。

【0086】

50

(一般には商業的に入手可能ではない触媒の調製)

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

デジタル温度計およびマグネチックスターラバーを備える 100 mL 容の枝付き丸底フラスコを、正圧の窒素圧力下に氷浴に入れた。このフラスコに、50 g 粗 T F E S - K (上記合成 (A) から)、30 g の濃硫酸 (95 ~ 98 %) および 78 g オレウム (20 重量% SO₃) を、攪拌しながら添加した。オレウムの量を、SO₃ を反応させ、水を除去した後に、硫酸および粗 T F E S - K 中に、僅かに過剰量の SO₃ が存在することとなるよう選択した。混合は微量な発熱を生じさせ、これは氷浴で制御した。発熱が終了したら、水コンデンサを備える蒸留ヘッドを取り付け、安全シールドの背後で、フラスコを窒素下に加熱した。圧力を、P T F E メンブラン真空ポンプ (ブチ (B u c h i) V - 500、デラウェア州ウィルミントン (W i l m i n g t o n , D E) のブチアナリティカル社 (B u c h i A n a l y t i c a l , I n c .)) を用いて、100 トール (13 kPa) ずつ、発泡を防止するために徐々に減圧した。ドライアイストラップを蒸留装置およびポンプの間に設置して、いずれかの過剰な SO₃ を回収した。ポット温度が 120 に到達して、圧力が 20 ~ 30 トール (2.7 ~ 4.0 kPa) で保持されたら、110 および 31 トール (4.1 kPa) で蒸留される無色の液体が還流され始めた。低沸点不純物 (2.0 g) の前留分を、28 g の所望の無色の酸、T F E S A を回収する前に得た。

10

20

30

40

50

【0087】

およそ 39.8 g T F E S - K が 50 g の純粋でない T F E S - K 中に存在していたと算出された。それ故、28 g の生成物は、T F E S - K からの T F E S A の 85 % 収率、ならびに T F E から 85 % 全収率である。分析から以下の結果を得た：¹⁹F N M R (C D₃OD) - 125.2 d t, 3J_{FH} = 6 Hz, 3J_{FF} = 8 Hz, 2F) ; -137.6 (d t, 2J_{FH} = 53 Hz, 2F)。¹H N M R (C D₃OD)。6.3 (t t, 3J_{FH} = 6 Hz, 2J_{FH} = 53 Hz, 1H)。

【0088】

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

デジタル温度計およびマグネチックスターラバーを備える 100 mL 容の枝付き丸底フラスコを、正圧の窒素圧力下に氷浴に入れた。このフラスコに、50 g 粗ナトリウムヘキサフルオロプロパンスルホネート (H F P S - N a) (上記合成 (D) から)、30 g の濃硫酸 (95 ~ 98 %) および 58.5 g オレウム (20 重量% SO₃) を、攪拌しながら添加した。

【0089】

オレウムの量を、SO₃ を反応させ、水を除去した後に、硫酸および粗 H F P S A 中に、僅かに過剰量の SO₃ が存在することとなるよう選択した。混合は微量な発熱を生じさせ、これは氷浴で制御した。発熱が終了したら、水コンデンサを備える蒸留ヘッドを取り付け、安全シールドの背後で、フラスコを窒素下に加熱した。圧力を、P T F E メンブラン真空ポンプを用いて、100 トール (13 kPa) ずつ、発泡を防止するために徐々に減圧した。ドライアイストラップを蒸留装置およびポンプの間に設置して、いずれかの過剰な SO₃ を回収した。ポット温度が 100 に到達して、圧力が 20 ~ 30 トール (2.7 ~ 4 kPa) で保持されたら、無色の液体が還流され始め、その後、118 および 23 トール (3.1 kPa) で蒸留した。低沸点不純物 (1.5 g) の前留分を、36.0 g の所望の酸、ヘキサフルオロプロパンスルホン酸 (H F P S) を回収する前に得た。

【0090】

およそ 44 g H F P S - N a が 50 g の純粋でない H F P S - N a 中に存在していたと算出された。それ故、36.0 g の H F P S A 生成物は、H F P S - N a から 89 % 収率、ならびに H F P から 84 % 全収率であった。

【0091】

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

【0092】

¹ H NMR (D₂O) 5.8 (dm, 2J_{FH} = 43 Hz, 1H)。

【0093】

(イオン性液体の調製)

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

塩化 1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウム (22.8 g, 0.121 モル) を、試薬 - グレードアセトン (250 mL) と大型丸底フラスコ中に混合すると共に激しく攪拌した。カリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート (T F E S - K、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) に添加し、この溶液を注意深く塩化 1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウム溶液に添加した。大型フラスコを油浴中に下げ、60°で還流下に 10 時間加熱した。反応混合物を、次いで、大型フリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色の KCl 沈殿物を除去し、濾液をロータリーエバポレーターに 4 時間かけてアセトンを除去した。生成物を単離し、真空下に、150°で 2 日間乾燥させた。

【0094】

¹ H 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)。

【0095】

カールフィッシャー滴定による%水: 0.06%。

【0096】

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

【0097】

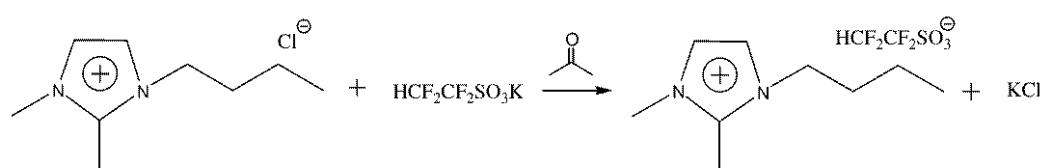
TGA (N₂) : 395°で 10 重量%損失、425°で 50 重量%損失。

【0098】

反応体系が以下に示されている。

【0099】

【化6】



【0100】

((H) 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート (B m i m - T F E S) の合成)

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

10

20

30

40

50

た。混合物を再度吸引ろ過し、アセトンを減圧中で除去して無色の油を得た。これを、さらに 4 Pa および 25 °C で 6 時間乾燥させて、83.6 g の生成物を得た。

【0101】

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

【0102】

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)。

10

【0103】

カールフィッシュ滴定による%水: 0.14%。

【0104】

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

【0105】

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

【0106】

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

【0107】

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

500 mL 容の丸底フラスコに、塩化 1-Eチル-3-メチルイミダゾリウム (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。混合物を、Emim-C1 のほとんどすべてが溶解するまで穏やかに温めた (50 °C)。個別の 500 mL 容のフラスコに、カリウム 1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート (TFES-K, 90.2 g) を、試薬グレードアセトン (350 mL) と共に添加した。この 2 番目の混合物を 24 °C で、TFES-K のすべてが溶解するまで磁気に攪拌した。

【0108】

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

20

【0109】

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

【0110】

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

30

【0111】

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_{FH} = 6 Hz, 1H); 7.2 (s, 1H); 7.3 (s, 1H); 8.5 (s, 1H)。

【0112】

カールフィッシュ滴定による%水: 0.18%。

【0113】

C₈H₁₂N₂O₃F₄Sについての分析的計算値: C, 32.9 : H, 4.1 : N,

40

C₈H₁₂N₂O₃F₄Sについての分析的計算値: C, 32.9 : H, 4.1 : N,

50

9 . 6 実測値 : C , 33 . 3 : H , 3 . 7 : N , 9 . 6。

【0114】

M p 45 ~ 46。

【0115】

T G A (空気) : 379 で 10 重量% 損失、420 で 50 重量% 損失。

【0116】

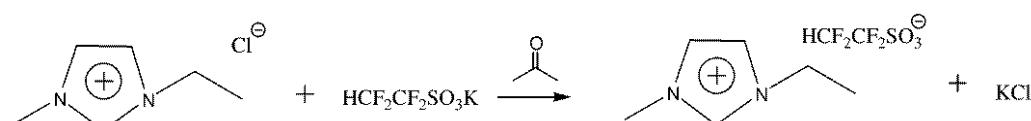
T G A (N₂) : 378 で 10 重量% 損失、418 で 50 重量% 損失。

【0117】

反応体系が以下に示されている。

【0118】

【化7】



【0119】

((J) 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)

1 リットル容の丸底フラスコに、塩化 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム (Emim - Cl、98%、50.5 g) および試薬グレードアセトン (400 mL) を添加した。混合物を、Emim - Cl のほとんどすべてが溶解するまで穏やかに温めた (50)。個別の 500 mL 容のフラスコに、カリウム 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 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) と共に添加した。この 2 番目の混合物を、すべての HFPS - K が溶解するまで室温で磁気的に攪拌した。

【0120】

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

【0121】

反応混合物を、セライト / アセトンパッドを通して 1 回ろ過し、フリットガラス漏斗を通して再度ろ過した。アセトンを、先ず、ロータリーエバポレータで減圧中で、次いで高真空ライン (4 Pa、25) で 2 時間除去した。生成物は、粘性の明るい黄色の油 (103.8 g、89% 収率) であった。

【0122】

¹ ⁹ F NMR (DMSO - d₆) -73.8 (s, 3F); -114.5、-121.0 (ABq, J = 258 Hz, 2F); -210.6 (m, 1F, J_{H-F} = 41.5 Hz)。

【0123】

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

【0124】

カールフィッシャー滴定による % 水 : 0 . 12 %。

【0125】

C₉H₁₂N₂O₃F₆S についての分析的計算値 : C , 31 . 5 : H , 3 . 5 : N , 8 . 2。実験結果 : C , 30 . 9 : H , 3 . 3 : N , 7 . 8。

【0126】

T G A (空気) : 342 で 10 重量% 損失、373 で 50 重量% 損失。

【0127】

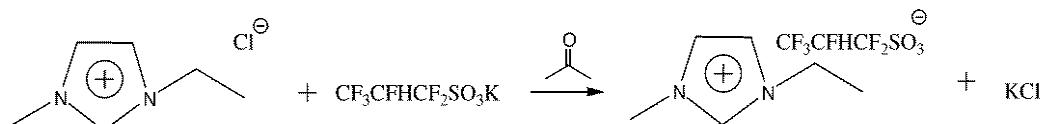
TGA (N₂) : 341 で 10 重量% 損失、374 で 50 重量% 損失。

【0128】

反応体系が以下に示されている。

【0129】

【化8】



【0130】

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

塩化1-ヘキシリ-3-メチルイミダゾリウム(10g、0.0493モル)を、試薬グレードアセトン(100mL)と、大型丸底フラスコ中で混合すると共に、窒素雰囲気下で激しく攪拌した。カリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート(TFES-K、10g、0.0455モル)を、個別の丸底フラスコ中で試薬グレードアセトン(100mL)に添加し、この溶液を注意深く塩化1-ヘキシリ-3-メチルイミダゾリウム/アセトン混合物に添加した。混合物を一晩攪拌下に放置した。次いで、反応混合物を大型フリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色のKC1沈殿物を除去し、濾液をロータリーエバポレーターに4時間かけてアセトンを除去した。

【0131】

外観：淡黄色、室温で粘性の液体。

【0132】

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(t, 1H); 7.7(s, 1H); 7.8(s, 1H); 9.1(s, 1H)。

【0133】

カールフィッシャー滴定による%水: 0.03%。

【0134】

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

【0135】

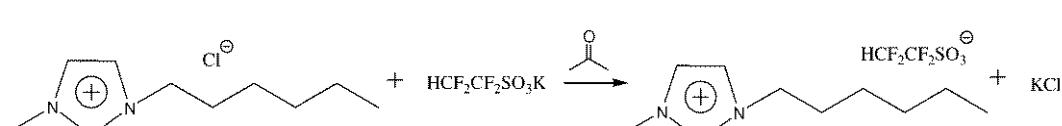
TGA(N₂) : 370 で 10 重量% 損失、415 で 50 重量% 損失。

【0136】

反応体系が以下に示されている。

【0137】

【化9】



【0138】

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

塩化1-ドデシリ-3-メチルイミダゾリウム(34.16g、0.119モル)を、大型丸底フラスコ中で試薬グレードアセトン(400mL)中に部分的に溶解し、激しく攪拌した。カリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート(TFES-

20

30

40

50

K、26.24g、0.119モル)を、個別の丸底フラスコ中で試薬グレードアセトン(400mL)に添加し、およびこの溶液を注意深く塩化1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウム溶液に添加した。反応混合物を、60°で還流下におよそ16時間加熱した。次いで、反応混合物を大型フリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色のKC1沈殿物を除去し、濾液をロータリーエバボレータに4時間かけてアセトンを除去した。

【 0 1 3 9 】

¹ H N M R (C D₃C N) : 0 . 9 (t , 3 H) ; 1 . 3 (m , 1 8 H) ; 1 . 8 (m , 2 H) ; 3 . 9 (s , 3 H) ; 4 . 2 (t , 2 H) ; 6 . 4 (t t , 1 H) ; 7 . 7 (s , 1 H) ; 7 . 8 (s , 1 H) ; 9 . 1 (s , 1 H) 。

(0 1 4 0)

¹ H NMR (CD₃CN) : - 125.3 (m, 2F); - 137 (dt, 2F)

[0 1 4 1]

カルフィッシュヤー滴定による%水：0.24%。

[0 1 4 2]

T G A (空氣) : 3 7 0 で 1 0 重量 % 損失、 4 1 0 で 5 0 重量 % 損失。

[0 1 4 3]

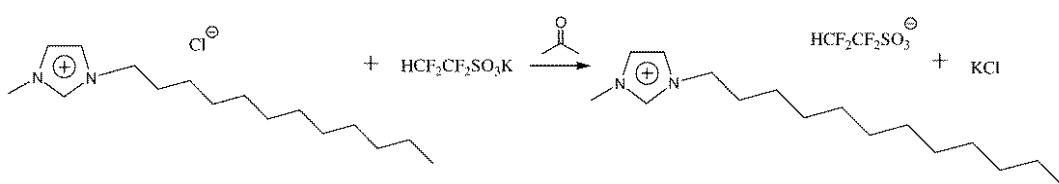
T G A (N) : 3 7 5 で 1 0 重量 % 損失、 4 1 0 で 5 0 重量 % 損失。

[0 1 4 4]

反応体系が以下に示されている

[0 1 4 5]

【化 10】



【 0 1 4 6 】

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

塩化 1 - ヘキサデシル - 3 - メチルイミダゾリウム (17.0 g, 0.0496 モル) を、大型丸底フラスコ中で試薬 - グレードアセトン (100 mL) 中に部分的に溶解し、激しく攪拌した。カリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート (TFS-K, 10.9 g, 0.0495 モル) を、個別の丸底フラスコ中で試薬グレードアセトン (100 mL) に添加した、およびこの溶液を注意深く塩化 1 - ヘキサデシル - 3 - メチルイミダゾリウム溶液に添加した。反応混合物を、60 度還流下におよそ 16 時間加熱した。次いで、反応混合物を大型フリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色の KC1 沈殿物を除去し、濾液をロータリーエバボレータに 4 時間かけてアセトンを除去した。

【 0 1 4 7 】

外観：室温で白色の固体。

[0 1 4 8]

¹ H N M R (C D₃C N) : 0 . 9 (t , 3 H) ; 1 . 3 (m , 2 6 H) ; 1 . 9 (m , 2 H) ; 3 . 9 (s , 3 H) ; 4 . 2 (t , 2 H) ; 6 . 3 (t t , 1 H) ; 7 . 4 (s , 1 H) ; 7 . 4 (s , 1 H) ; 8 . 6 (s , 1 H) .

[0 1 4 9]

¹ H NMR (CD₃CN) : - 125.2 (m , 2 F) ; - 136.9 (d t , 2 F).

【0150】

カールフィッシャー滴定による%水：200 ppm。

【0151】

TGA(空気)：360で10重量%損失、395で50重量%損失。

【0152】

TGA(N₂)：370で10重量%損失、400で50重量%損失。

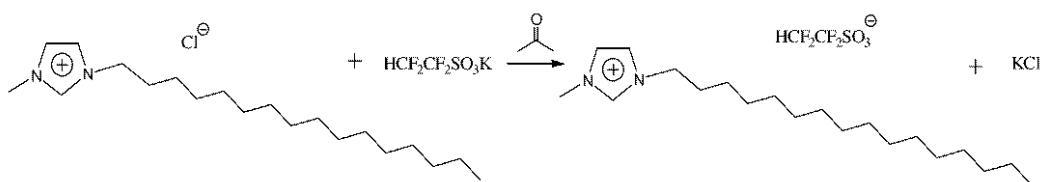
【0153】

反応体系が以下に示されている。

【0154】

【化11】

10



【0155】

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

塩化1-オクタデシル-3-メチルイミダゾリウム(17.0 g、0.0458モル)を、大型丸底フラスコ中で試薬-グレードアセトン(200 mL)中に部分的に溶解し、激しく攪拌した。カリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート(TFE-S-K、10.1 g、0.0459モル)を、個別の丸底フラスコ中で試薬グレードアセトン(200 mL)に添加し、この溶液を注意深く塩化1-オクタデシル-3-メチルイミダゾリウム溶液に添加した。反応混合物を、60で還流下におよそ16時間加熱した。次いで、反応混合物を大型フリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色のKC1沈殿物を除去し、濾液をロータリーエバポレーターに4時間かけてアセトンを除去した。

【0156】

30

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

【0157】

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

【0158】

カールフィッシャー滴定による%水：0.03%。

【0159】

40

TGA(空気)：360で10重量%損失、400で50重量%損失。

【0160】

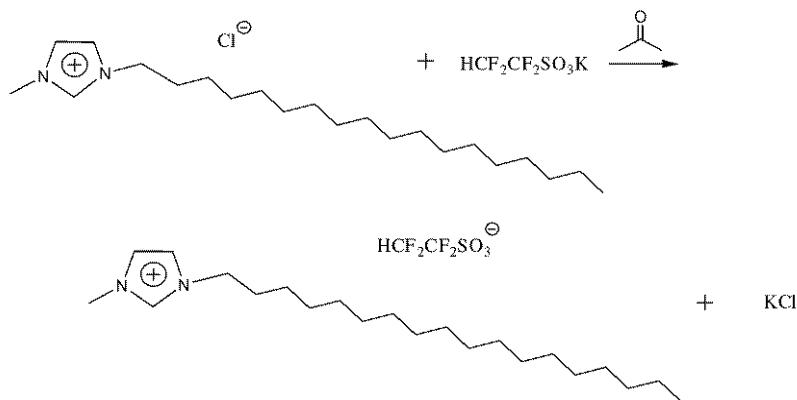
TGA(N₂)：365で10重量%損失、405で50重量%損失。

【0161】

反応体系が以下に示されている。

【0162】

【化12】



【0163】

((O)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。ガラス振盪機チューブ反応容器を、THF含有イミダゾール溶液で充填した。容器を18℃に冷却し、0.08 MPaに排気し、窒素でバージした。排気/バージサイクルをさらに2回繰り返した。テトラフルオロエチレン (TFE、5 g) を、次いで容器に添加し、これを100℃に加熱したところ、この時点で内部圧力は約0.72 MPaであった。反応により TFE 圧力が低下するに伴って、さらなる TFE を少量のアリコート (各々 5 g) で添加して、操作圧力をおよそ 0.34 MPa および 0.86 MPa の間に維持した。一旦 40 g の TFE を供給したら、容器を通気し、25℃に冷却した。次いで、THF を真空下に除去し、生成物を 40℃で真空蒸留して、¹H および ¹⁹F NMR (収率 44 g) によって示されるとおり純粋な生成物を得た。ヨードプロパン (16.99 g) を、1-(1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル)イミダゾール (16.8 g) と乾燥アセトニトリル (100 mL) 中で混合し、混合物を 3 日間還流した。溶剤を減圧中で除去して、黄色のワックス状の固体 (収率 29 g) を得た。生成物、ヨウ化 1 - プロピル - 3 - (1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル)イミダゾリウムを、¹H NMR (d アセトニトリル中に) [0.96 (t, 3 H); 1.99 (m, 2 H); 4.27 (t, 2 H); 6.75 (t, 1 H); 7.72 (d, 2 H); 9.95 (s, 1 H)] で確認した。

【0164】

次いで、ヨウ素 (24 g) を 60 mL の乾燥アセトンに添加し、続いて 75 mL の乾燥アセトン中の 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℃で一晩加熱し、濃度の濃い白色の沈殿物を形成した (ヨウ化カリウム)。混合物を冷却し、ろ過し、濾液からの溶剤をロータリーエバポレータを用いて除去した。いくらかのさらなるヨウ化カリウムをろ過で除去した。生成物を、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、溶剤を除去した。これは、NMR によって所望の生成物であることが示されている 15 g の液体をもたらした。

【0165】

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

塩化 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム (Bmim - Cl、50.0 g) および高純度乾燥アセトン (> 99.5%、500 mL) を 1 リットル容のフラスコ中で組み合わせ、および固体がすべて溶解するまで、磁気攪拌しながら還流に温めた。室温で、個別の 1 リットル容のフラスコ中に、カリウム - 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホネート (HFPS - K) を高純度乾燥アセトン (550 mL) に溶解した。こ

10

20

30

40

50

これらの2つの溶液を室温で組み合わせ、12時間、正窒素圧下で磁気的に攪拌させた。攪拌を止め、KC1沈殿物を沈殿させた。この固体を、セライトパッドを備えたフリットガラス漏斗を通して吸引ろ過することにより除去した。アセトンを減圧中で除去して黄色の油を得た。油を、高純度アセトン(100mL)で希釈し、脱色炭(5g)と共に攪拌することによりさらに精製した。混合物を吸引ろ過し、アセトンを減圧中で除去して無色の油を得た。これを、4Paおよび25℃で2時間さらに乾燥させて、68.6gの生成物を得た。

【0166】

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

10

【0167】

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

【0168】

カールフィッシャー滴定による%水: 0.12%。

【0169】

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

20

【0170】

TGA(空気): 340℃で10重量%損失、367℃で50重量%損失。

【0171】

TGA(N₂): 335℃で10重量%損失、361℃で50重量%損失。

【0172】

イオンクロマトグラフィによって抽出可能な塩素: 27ppm。

【0173】

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

30

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

【0174】

¹⁹F NMR(DMSO-d₆) -56.8(d, J_{FH}=4Hz, 3F); -119.5, -119.9(Sabuspriitt ABq, J=260Hz, 2F); -142.2(d m, J_{FH}=53Hz, 1F)。

40

【0175】

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

【0176】

カールフィッシャー滴定による%水: 613ppm。

【0177】

50

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

【0178】

TGA(空気)：328で10重量%損失、354で50重量%損失。

【0179】

TGA(N₂)：324で10重量%損失、351で50重量%損失。

【0180】

イオンクロマトグラフィによって抽出可能な塩素：<2 ppm。

【0181】

((R)1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パーフルオロエトキシ)エタンスルホネート(Bmim-TPEs)の合成) 10

塩化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム(Bmim-C1,7.8g)および乾燥アセトン(150mL)を室温で、500mL容のフラスコ中で組み合わせた。室温で、個別の200mL容のフラスコ中に、カリウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パーフルオロエトキシ)エタンスルホネート(TPES-K,15.0g)を乾燥アセトン(300mL)中に溶解した。これらの2つの溶液を組み合わせ、12時間、正窒素圧下で磁気的に攪拌させた。KC1沈殿物を、次いで、沈殿させてその上に無色の溶液を残留させた。反応混合物をセライト/アセトンパッドを通して1回ろ過し、フリットガラス漏斗を通して再度ろ過してKC1を除去した。アセトンを、先ず、ロータリーエバポレータで減圧中で、次いで高真空ライン(4Pa、25)で2時間除去した。残存KC1はまだ溶液から沈殿しており、従って塩化メチレン(50mL)を粗生成物に添加し、次いで、これを脱イオン水(2×50mL)で洗浄した。溶液を硫酸マグネシウムで乾燥させ、および溶剤を減圧中で除去して、生成物を粘性の明るい黄色の油(12.0g、62%収率)として得た。 20

【0182】

¹⁹F NMR(CD₃CN) -85.8(s,3F); -87.9、-90.1(サブスプリットABq,J_{FF}=147Hz,2F); -120.6、-122.4(サブスプリットABq,J_{FF}=258Hz,2F); -142.2(dm,J_{FH}=53Hz,1F)。 30

【0183】

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

【0184】

カールフィッシャー滴定による%水：0.461。

【0185】

C₁₂H₁₆F₈N₂O₄Sについての分析的計算値：C，33.0：H，3.7。実験結果：C，32.0：H，3.6。 40

【0186】

TGA(空気)：334で10重量%損失、353で50重量%損失。

【0187】

TGA(N₂)：330で10重量%損失、365で50重量%損失。

【0188】

((S)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([4.4.4.14]P-HFPS)の合成))

41容の丸底フラスコに、イオン性液体塩化テトラデシル(トリ-n-ブチル)ホスホニウム(サイフォス(Cyphos)(登録商標)IL167、345g)および脱イオン水(1000mL)を添加した。混合物を、単相となるまで磁気的に攪拌した。個別の 50

2リットル容のフラスコ中で、カリウム1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート(HFPS-K、214.2g)を脱イオン水(1100mL)中に溶解した。これらの溶液を組み合わせ、正N₂圧下に26で1時間攪拌して、乳白色の油を生成した。油を徐々に固化させ(439g)、吸引ろ過によって除去し、次いでクロロホルム(300mL)中に溶解した。残留する水性層(pH=2)を、クロロホルム(100mL)で1回抽出した。クロロホルム層を組み合わせ、水性炭酸ナトリウム溶液(50mL)で洗浄して、いずれかの酸性不純物を除去した。次いで、これらを硫酸マグネシウムで乾燥させ、吸引ろ過し、先ず、減圧中にロータリーエバポレータで、次いで高真空ライン(4Pa、100)で16時間低減させて、白色の固体として最終生成物(380g、76%収率)を得た。

10

【0189】

¹⁹F NMR(DMSO-d₆) -73.7(s, 3F); -114.6, -120.9(ABq, J=258Hz, 2F); -210.5(m, J_{H F}=41.5Hz, 1F)。

【0190】

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_{H F}=42Hz, 1H)。

【0191】

カールフィッシュ滴定による%水: 895 ppm。

20

【0192】

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

【0193】

TGA(空気): 373で10重量%損失、421で50重量%損失。

【0194】

TGA(N₂): 383で10重量%損失、436で50重量%損失。

【0195】

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

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

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

30

【0196】

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_{F H}=53Hz, 1F)。

【0197】

¹H NMR(DMSO-d₆) 0.9(m, 12H); 1.2(m, 16H); 1

40

50

. 3 (m , 1 6 H) ; 1 . 4 (m , 8 H) ;
 1 . 5 (m , 8 H) ; 2 . 2 (m , 8 H) ; 6 . 3 (d m , J _{F H} = 5 4 H z , 1 H) 。

【 0 1 9 8 】

カールフィッシャー滴定による%水 : 0 . 1 1 。

【 0 1 9 9 】

C 3 6 H 6 9 F 8 O 4 P S についての分析的計算値 : C , 5 5 . 4 : H , 8 . 9 : N ,
 0 . 0 。実験結果 : C , 5 5 . 2 : H , 8 . 2 : N , 0 . 1 。

【 0 2 0 0 】

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

【 0 2 0 1 】

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

【 0 2 0 2 】

((U)テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート ([6 . 6 . 6 . 1 4] P - T T E S) の合成)

1 0 0 m L 容の丸底フラスコに、アセトン(分光学的グレード、 5 0 m L)およびイオン性液体塩化テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム(サイフォス(C y p h o s) (登録商標) I L 1 0 1 、 2 0 . 2 g)を添加した。混合物を、単相となるまで磁気的に攪拌した。個別の 1 0 0 m L 容のフラスコ中で、カリウム 1 , 1 , 2 - トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート(T T E S - K 、 1 1 . 2 g)をアセトン(1 0 0 m L)中に溶解した。これらの溶液を組み合わせ、正N ₂ 圧下に、 2 6 で 1 2 時間攪拌して K C 1 の白色の沈殿物を生成した。

【 0 2 0 3 】

沈殿物を吸引ろ過によって除去し、アセトンをロータリーエバポレータで減圧中で除去して、曇った油として粗生成物を生成した。生成物をエチルエーテル(1 0 0 m L)で希釈し、次いで脱イオン水(5 0 m L)で 1 回洗浄し、水性炭酸ナトリウム溶液(5 0 m L)で 2 回洗浄して、いずれかの酸性不純物を除去し、脱イオン水(5 0 m L)でさらに 2 回洗浄した。次いで、エーテル溶液を硫酸マグネシウムで乾燥させ、先ず、減圧中にロータリーエバポレータで、次いで高真空ライン(4 P a 、 2 4)で 8 時間低減させて、油として最終生成物(1 9 . 0 g 、 6 9 % 収率)を得た。

【 0 2 0 4 】

¹ ⁹ F N M R (C D ₂ C l ₂) - 6 0 . 2 (d , J _{F H} = 4 H z , 3 F) ; - 1 2 0 . 8 、 - 1 2 5 . 1 (サブスピリット A B q , J = 2 6 0 H z , 2 F) ; - 1 4 3 . 7 (d m , J _{F H} = 5 3 H z , 1 F) 。

【 0 2 0 5 】

¹ H N M R (C D ₂ C l ₂) 0 . 9 (m , 1 2 H) ; 1 . 2 (m , 1 6 H) ; 1 . 3 (m , 1 6 H) ; 1 . 4 (m , 8 H) ; 1 . 5 (m , 8 H) ; 2 . 2 (m , 8 H) ; 6 . 3 (d m , J _{F H} = 5 4 H z , 1 H) 。

【 0 2 0 6 】

カールフィッシャー滴定による%水 : 4 1 2 p p m 。

【 0 2 0 7 】

C 3 5 H 6 9 F 6 O 4 P S についての分析的計算値 : C , 5 7 . 5 : H , 9 . 5 : N , 0 . 0 。実験結果 : C , 5 7 . 8 : H , 9 . 3 : N , 0 . 0 。

【 0 2 0 8 】

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

【 0 2 0 9 】

T G A (N ₂) : 3 2 8 で 1 0 重量 % 損失、 3 6 0 で 5 0 重量 % 損失。

【 0 2 1 0 】

((V) 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ-2-(ペンタフルオロエトキシ)スルホネート(Emim - T P E N T A S) の合成)

10

20

30

40

50

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

【0211】

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

10

【0212】

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

【0213】

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)。

20

【0214】

カールフィッシャー滴定による%水: 0.17%。

【0215】

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

30

【0216】

TGA(空気): 351で10重量%損失、401で50重量%損失。

【0217】

TGA(N₂): 349で10重量%損失、406で50重量%損失。

30

【0218】

((W)テトラブチルホスホニウム1,1,2-トリフルオロ-2-(ペフルオロエトキシ)エタンスルホネート(TBP-TPES)の合成)

200mL容の丸底フラスコに、脱イオン水(100mL)および臭化テトラ-n-ブチルホスホニウム(サイテックカナダ(Cytec Canada Inc.)、20.2g)を添加した。混合物を、固体がすべて溶解するまで磁気的に攪拌した。個別の300mL容のフラスコ中で、カリウム1,1,2-トリフルオロ-2-(ペフルオロエトキシ)エタンスルホネート(TPES-K、20.0g)を、脱イオン水(400mL)中に溶解し、70に加熱した。これらの溶液を組み合わせ、正N2圧下に26で2時間攪拌して、低級油状層を生成した。生成物油層を分離し、クロロホルム(30mL)で希釈し、次いで水性炭酸ナトリウム溶液(4mL)で1回洗浄して、いずれかの酸性不純物を除去すると共に、脱イオン水(20mL)で3回洗浄した。次いで、これを硫酸マグネシウムで乾燥させ、先ず、減圧中にロータリーエバポレータで、次いで高真空ライン(8Pa、24)で2時間低減させて、無色の油として最終生成物(28.1g、85%収率)を得た。

40

【0219】

¹⁹F NMR(CD₂Cl₂) -86.4(s, 3F); -89.0, -90.8(サブスプリットABq, J_{FF}=147Hz, 2F); -119.2, -125.8(サブスプリットABq, J_{FF}=254Hz, 2F); -

50

141.7 (d m, $J_{F\ H} = 53\text{ Hz}$, 1 F)。

【0220】

^1H NMR (CD_2Cl_2) 1.0 (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 12 H); 1.5 (m, 16 H); 2.2 (m, 8 H); 6.3 (dm, $J_{F\ H} = 54\text{ Hz}$, 1 H)。

【0221】

カールフィッシャー滴定による%水: 0.29。

【0222】

C₂₀H₃₇F₈O₄PSについての分析的計算値: C, 43.2 : H, 6.7 : N, 0.0。実験結果: C, 42.0 : H, 6.9 : N, 0.1。

【0223】

イオンクロマトグラフィによって抽出可能な臭素: 21 ppm。

【0224】

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

トリオクチルホスフィン(31 g)を、大型丸底フラスコにおいて、試薬 - グレードアセトニトリル(250 mL)中に部分的に溶解し、激しく攪拌した。1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6 - トリデカフルオロ - 8 - ヨードオクタン(44.2 g)を添加し、混合物を、還流下に、110 で24時間加熱した。溶剤を真空下に除去して、ヨウ化(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8 -トリデカフルオロオクチル) - トリオクチルホスホニウムをワックス状の固体(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(TFES-K、13.9 g)を、個別の丸底フラスコにおいて、試薬グレードアセトン(100 mL)中に溶解し、これに、ヨウ化(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8 -トリデカフルオロオクチル) - トリオクチルホスホニウム(60 g)を添加した。反応混合物を、60 で、還流下に、およそ16時間加熱した。次いで、反応混合物を大型フリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色のK I沈殿物を除去し、濾液をロータリーエバボレータに4時間かけてアセトンを除去した。液体を24時間室温で静置し、次いで2回目のろ過をして(K Iを除去するために)、プロトンNMRによって示されるとおり生成物(62 g)を得た。

【0225】

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

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

【0226】

10

20

30

40

50

(実施例1：イオン性液体1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネートの存在下における1-ドデセンの異性化。)

イオン性液体1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート(Ddim-TFES; 2.0g)を小型丸底フラスコ中に計量し、フラスコを、150で、真空下に一晩乾燥させた。フラスコをオープンから取り出し、急いで栓をし、およびドライボックス中に移す前に、ドライボックスの副室において真空下で冷却させた。HCF₂CF₂SO₃H(0.5g)および1-ドデセン(30mL)を、ドライボックス中で、丸底フラスコに添加した。次いで、フラスコを油浴中に下げ、2時間、100で攪拌しながら加熱した。

【0227】

反応が完了すると、図1(材料をバイアルに傾瀉した後)に示すとおり、イオン性液体および酸は底部に個別の相を形成し、上相に生成物が存在する。生成物は無色、すなわち水・白色である。2時間後の生成物相のGC出力図が図3に示されており；GC分析が、20%未満の1-ドデセンが残留する1-ドデセンの平衡異性体への転化を確認した。

【0228】

(実施例2(比較例)：イオン性液体の不存在下での1-ドデセンの異性化。)

小型丸底フラスコをコを、150で、真空下に、一晩乾燥させ、オープンから取り出し、急いで栓をし、およびドライボックス中に移す前に、ドライボックスの副室において真空下で冷却させた。HCF₂CF₂SO₃H(0.5g)および1-ドデセン(30mL)を、ドライボックス中で、丸底フラスコに添加した。次いで、フラスコを油浴中に下げ、2時間、100で攪拌しながら加熱した。2時間後に得たGC出力図が図4に示されており；GC分析は、5%未満の1-ドデセンが反応していたことを示した。反応後は単相のみしか観察されなかった(図2を参照のこと)。反応後の溶液の色は濃い赤であり；生成物の意図される用途に応じて、度々、発色は望ましくない。

【0229】

(実施例3：イオン性液体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存在下における1-ドデセンの異性化。)

イオン性液体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(Ddim-TFES; 2.0g)を小型丸底フラスコ中に計量し、フラスコを、150で、真空下に一晩乾燥させた。フラスコをオープンから取り出し、急いで栓をし、およびドライボックス中に移す前に、ドライボックスの副室において真空下で冷却させた。HCF₂CF₂SO₃H(0.5g)および1-ドデセン(30mL)を、ドライボックス中で、丸底フラスコに添加した。次いで、フラスコを油浴中に下げ、2時間、100で攪拌しながら加熱した。2時間後の無色の生成物相のGC出力図が図5に示されており；GC分析が、20%未満の1-ドデセンが残留する1-ドデセンの平衡異性体への転化を確認した。反応が完了すると、イオン性液体および酸は底部に個別の相を形成し、上相に生成物が存在する。

【図面の簡単な説明】

【0230】

【図1】1-ドデセンと1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸とを、イオン性液体の存在下で接触させて生成された反応混合物を表す図である。

【図2】1-ドデセンと、1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸とを接触させることにより得られた二相生成物を表す図である。

【図3】触媒1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸およびイオン性液体1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネートの存在下における、1-ドデセンの異性化から得られた異性体相のGC出力図である。

【図4】触媒1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸(イオン性液体は不存在)の存在下における、1-ドデセンの異性化から得られた反応生成物のGC出力図である。

【図5】触媒1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸およびイオン性液体1-

10

20

30

40

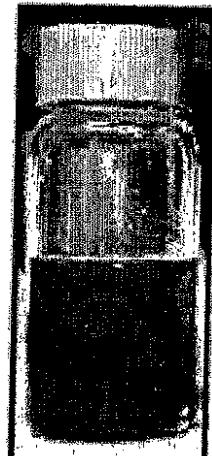
50

オクタデシリ - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネートの存在下における、1 - ドデセンの異性化から得られた異性体相の G C 出力図である。

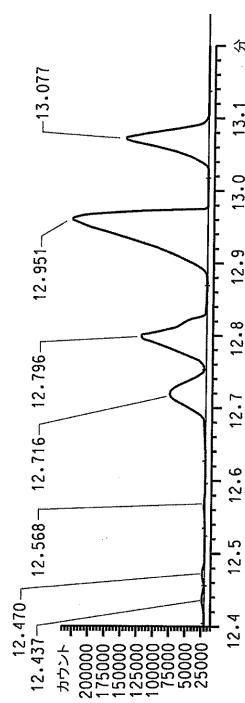
【図 1】



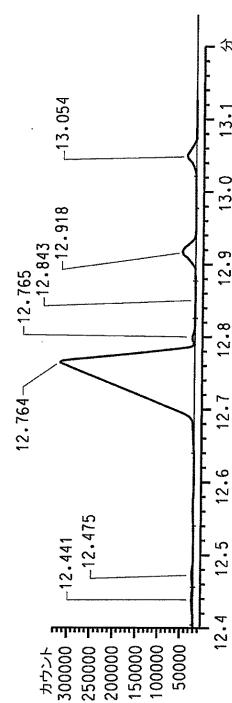
【図 2】



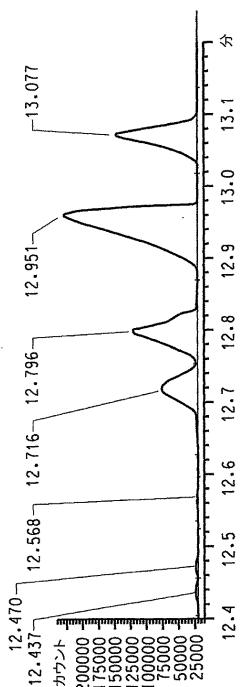
【図3】



【図4】



【図5】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2006/041243
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C5/25 C07C11/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 103 36 001 A1 (INST FRANCAIS DU PETROL [FR]) 18 March 2004 (2004-03-18) claims 1-11; paragraph 0007-0030; examples 1-4	1-13
A	EP 1 310 472 A (TOPSOE HALDOR AS [DK]) 14 May 2003 (2003-05-14) claims 1-6	1-13
A	WO 95/21871 A (BP CHEM INT LTD [GB]; ABDUL SADA ALA A K [GB]; AMBLER PHILIP WILLIAM []) 17 August 1995 (1995-08-17) claims 1-15	1-13
<input 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 doubts 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 not 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>"Z" 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	
17 April 2007	02/05/2007	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer GRAMMENOUDI, S	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2006/041243

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 10336001	A1	18-03-2004	FR	2843110 A1		06-02-2004
EP 1310472	A	14-05-2003	JP US	2003165981 A 2003109767 A1		10-06-2003 12-06-2003
WO 9521871	A	17-08-1995	AU BR CA CN CZ EP FI JP NO	1584895 A 9505775 A 2159479 A1 1123031 A 9502576 A3 0693088 A1 954807 A 8509242 T 954015 A		29-08-1995 27-02-1996 17-08-1995 22-05-1996 17-01-1996 24-01-1996 09-10-1995 01-10-1996 09-10-1995

フロントページの続き

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

(72)発明者 マーク アンドリュー ハーマー

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

(72)発明者 クリストファー ピー. ジャンク

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

F ターム(参考) 4G169 AA02 BA21A BA21B BA36A BA42A BB08A BC25A BC38A BC39A BC40A
BC42A BC44A BC51A BD01A BD06A BD08A BD12A BD13A BD14A BD15A
BD15B BE01A BE01B BE02A BE06A BE08A BE13A BE13B BE21A BE22A
BE22B BE25A BE34A BE34B BE37A BE38A BE38B CB41 CB63
4H006 AA02 AC14 AD16 BA08 BA13 BA32 BA36 BA62 BA66 BA82
BB23 BB24 BB26 BB61 BC10 BC11 BC14 BC34 BD35 BD52
4H039 CA29 CJ10