

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5178062号
(P5178062)

(45) 発行日 平成25年4月10日(2013.4.10)

(24) 登録日 平成25年1月18日(2013.1.18)

(51) Int. Cl.
C O 7 D 233/58 (2006.01)F I
C O 7 D 233/58

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2007-168316 (P2007-168316)	(73) 特許権者	000004101
(22) 出願日	平成19年6月27日 (2007.6.27)		日本合成化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2008-88156 (P2008-88156A)		大阪府大阪市北区小松原町2番4号
(43) 公開日	平成20年4月17日 (2008.4.17)	(72) 発明者	平尾 純孝
審査請求日	平成22年5月24日 (2010.5.24)		大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号
(31) 優先権主張番号	特願2006-240057 (P2006-240057)		日本合成化学工業株式会社内
(32) 優先日	平成18年9月5日 (2006.9.5)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	審査官	磯部 洋一郎

最終頁に続く

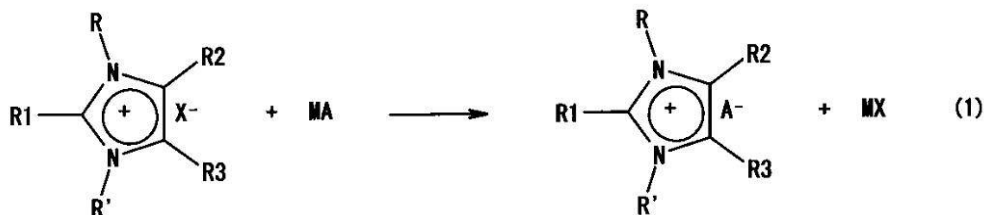
(54) 【発明の名称】 N-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

N-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩を製造するにあたり、イミダゾリウムハロゲン塩と、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンを有する化合物とを下記(1)式のように塩交換反応させて得られた粗N-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩を、アルコールで抽出処理することにより精製されたN-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩を回収することを特徴とするN-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩の製造方法。

【化1】



(R, R'は炭素数1~15の置換基を有していても良いアルキル基及びアルケニル基を示し、R1, R2, R3はそれぞれ水素、炭素数1~15の置換基を有していても良いアルキル基、アルケニル基、ホルミル基、カルボキシル基およびそのエステル、シアノ基、ハロゲン原子を示し、Mは水素、金属、もしくはアンモニウムを示し、Aはビス(フルオ

ロスルホニル)イミドを示し、Xはハロゲン原子を示す。)

【請求項2】

抽出処理に用いるアルコールが炭素数3～10のアルコールであることを特徴とする請求項1記載のN-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩の製造方法。

【請求項3】

抽出処理に用いるアルコールの使用量が、塩交換反応により得られたN-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩に対して1～15倍(重量基準)であることを特徴とする請求項1又は2記載のN-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩の製造方法。

【請求項4】

塩交換反応の原料として用いるイミダゾリウムハロゲン塩が、下記(2)式の反応により得られるものであることを特徴とする請求項1～3いずれか記載のN-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩の製造方法。

【化2】



(R、R'は炭素数1～15の置換基を有していても良いアルキル基及びアルケニル基を示し、R1、R2、R3はそれぞれ水素、炭素数1～15の置換基を有していても良いアルキル基、アルケニル基、ホルミル基、カルボキシル基およびそのエステル、シアノ基、ハロゲン原子を示し、Xはハロゲン原子を示す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、N-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩の製造方法に関し、更に詳しくは、ハロゲン成分などの不純物が無く効率よく高収率でN-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩を得るための製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

イオン液体とは、有機カチオンと無機アニオン又は有機アニオンからなる100以下で液体である塩類であり、キャパシタ、コンデンサー、リチウムイオン電池や太陽電池などの電解質として注目、研究されており、ハロゲン塩を含まない高純度で高品質なイオン液体が必要とされている。

【0003】

そして、かかるイオン液体の製造方法としては、例えば、N-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩を製造するにあたって、対応するイミダゾリウムハロゲン塩と該N-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩が有する陰イオンを含むアルカリ金属塩とを反応させた後、炭化水素系溶媒で洗浄し、次いで水で洗浄する方法が知られており(例えば、特許文献1参照。)、また、かかるイミダゾリウムハロゲン塩の精製方法として、ククロホルムに溶解させて、活性アルミナのカラムを通して精製する方法が提案されている(例えば、特許文献2参照。)

【特許文献1】特開2003-313171号公報

【特許文献2】特開2002-3478号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記製造方法について本発明者が詳細に検討したところ、特許文献1に

10

20

30

40

50

記載の方法では、得られた粗 N - アルキル - N' - アルキルイミダゾリウム塩が水に対して溶解性を有するため精製ロスが多くなってしまふことが判明し、また、特許文献 2 に記載の方法を適用してみても精製効率が低いことが判明した。

【 0 0 0 5 】

そこで、水への溶解性を有する N - アルキル - N' - アルキルイミダゾリウム塩を製造するにあたり、ハロゲン成分等の不純物を効率よく除去し、収率良く製造することができる製造方法が望まれるところであった。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

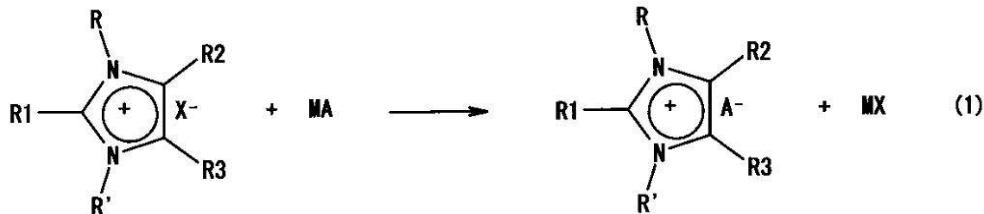
しかるに、本発明者は、かかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、下記 (1) 式の塩交換反応により粗 N - アルキル - N' - アルキルイミダゾリウム塩を得た後、残存するハロゲン成分を、アルコールを用いて抽出除去することにより、精 N - アルキル - N' - アルキルイミダゾリウム塩がハロゲン成分などの不純物が少なく効率よく高収率で得られることを見出し、本発明を完成した。

【 0 0 0 7 】

即ち、本発明の要旨は、N - アルキル - N' - アルキルイミダゾリウム塩を製造するにあたり、イミダゾリウムハロゲン塩とビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンを有する化合物とを下記 (1) 式のように塩交換反応させて得られた粗 N - アルキル - N' - アルキルイミダゾリウム塩をアルコールで抽出処理することにより、精製された N - アルキル - N' - アルキルイミダゾリウム塩を回収することを特徴とする N - アルキル - N' - アルキルイミダゾリウム塩の製造方法に関するものである。

【 0 0 0 8 】

【化 1】



(R、R' は炭素数 1 ~ 15 の置換基を有していても良いアルキル基及びアルケニル基を示し、R 1、R 2、R 3 はそれぞれ水素、炭素数 1 ~ 15 の置換基を有していても良いアルキル基、アルケニル基、ホルミル基、カルボキシル基およびそのエステル、シアノ基、ハロゲン原子を示し、M は水素、金属、もしくはアンモニウムを示し、A は ビス(フルオロスルホニル)イミド を示し、X はハロゲン原子を示す。)

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明の製造方法によれば、アルコールによる抽出処理を行うことで、ハロゲン成分などの不純物が無く効率よく高収率で N - アルキル - N' - アルキルイミダゾリウム塩を製造することができる。本発明は、一般的に抽出剤として用いられる水を使用していないため、特に水と相溶性を示すような N - アルキル - N' - アルキルイミダゾリウム塩を製造する際において、高回収率で精製品を得るという効果が顕著に発揮されるのである。

【発明を実施するための最良の形態】

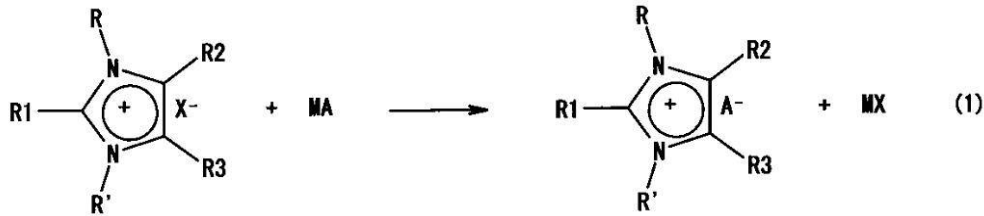
【 0 0 1 0 】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明では、下記 (1) 式で示される塩交換反応に従い N - アルキル - N' - アルキルイミダゾリウム塩を製造するのである。

【 0 0 1 1 】

【化2】



(R、R'は炭素数1～15の置換基を有していても良いアルキル基及びアルケニル基を示し、R1、R2、R3はそれぞれ水素、炭素数1～15の置換基を有していても良いアルキル基、アルケニル基、ホルミル基、カルボキシル基およびそのエステル、シアノ基、ハロゲン原子を示し、Mは水素、金属、もしくはアンモニウムを示し、Aはビス(フルオロスルホニル)イミドを示し、Xはハロゲン原子を示す。)

【0012】

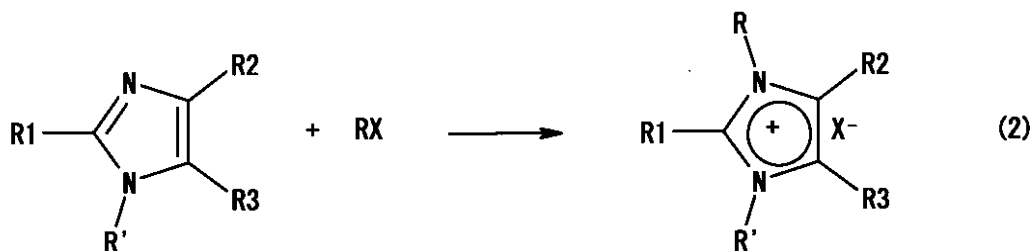
本発明における塩交換反応(1)の原料として用いられるイミダゾリウムハロゲン塩としては、特に限定されないが、中でも生成するN-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩の25における水への溶解度が1%以上となるものであれば、本発明の効果が顕著に発揮される点で好ましい。このようなイミダゾリウムハロゲン塩としては、例えば、N-エチル-N'-メチルイミダゾリウムブロミド、N-プロピル-N'-メチルイミダゾリウムブロミド、N-イソプロピル-N'-メチルイミダゾリウムブロミド、N-ブチル-N'-メチルイミダゾリウムブロミド、等のジアルキルイミダゾリウムブロミド、N-エチル-N'-メチルイミダゾリウムクロリド、N-プロピル-N'-メチルイミダゾリウムクロリド、N-ブチル-N'-メチルイミダゾリウムクロリド、等のジアルキルイミダゾリウムクロリド、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムブロミド、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムブロミド、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムブロミド、等のトリアルキルイミダゾリウムブロミド、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムクロリド、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムクロリド、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムクロリド、等のトリアルキルイミダゾリウムクロリド、1-エチル-2-フルオロ-3-メチルイミダゾリウムブロミド、N-メトキシメチル-N'-メチルイミダゾリウムブロミド、N-メトキシエチル-N'-メチルイミダゾリウムブロミド、N-メトキシメチル-N'-メチルイミダゾリウムクロリド、N-メトキシエチル-N'-メチルイミダゾリウムクロリド等を用いることができる。

【0013】

かかる塩交換反応における原料であるイミダゾリウムハロゲン塩の製法としては特に限定されないが、通常は原料入手の容易さ及び反応時間の短縮の点で、下記(2)式で表されるような、N-アルキルイミダゾールとハロゲン化アルキルを有機溶媒中で反応させるN-アルキル化反応より得られるものであることが好ましい。

【0014】

【化3】



(R、R'は炭素数1～15の置換基を有していても良いアルキル基及びアルケニル基を示し、R1、R2、R3はそれぞれ水素、炭素数1～15の置換基を有していても良いアルキル基、アルケニル基、ホルミル基、カルボキシル基およびそのエステル、シアノ基、

ハロゲン原子を示し、Xはハロゲン原子を示す。)

【0015】

かかるN-アルキル化反応におけるハロゲン化アルキルの使用量は、N-アルキルイミダゾールに対して、通常1~10当量、更には1~5当量、特に1~2当量であることが好ましい。ハロゲン化アルキルの使用量が少なすぎると原料が残存する傾向があり、使用量が多すぎると非経済的であるため好ましくない。また、使用する有機溶媒としては、通常アセトニトリル、酢酸エチル、アセトン、トルエン等が挙げられる。

【0016】

かかるN-アルキル化反応における反応温度は、通常0~100、好ましくは30~80である。反応温度が低すぎると反応が十分に進行しない傾向があり、高すぎるとイミダゾリウムハロゲン塩が着色する傾向がある。また、かかるN-アルキル化反応における反応時間は、通常2~40時間であるが、用いるN-アルキルイミダゾール、ハロゲン化アルキルや溶媒などの反応条件により適宜調整する。反応終了後、濃縮あるいは析出した塩をろ過することにより、目的とするイミダゾリウムハロゲン塩が得られるのである。

10

【0017】

本発明では、上記方法等により得られたイミダゾリウムハロゲン塩を、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンを有する化合物と、好ましくは有機溶媒中で反応させて塩交換反応を行うことにより、粗N-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩を製造するのである。

【0018】

ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンを有する化合物の使用量については、イミダゾリウムハロゲン塩に対して、通常1~2当量、特に1~1.2当量が好ましい。使用量が少なすぎると反応が進行しにくい傾向があり、多すぎても収率の向上などの効果もみられない傾向があり、不経済であるため好ましくない。

20

【0019】

かかる塩交換反応においては、通常アセトニトリル、酢酸エチル、アセトンなどの有機溶媒を使用することが可能であり、これら有機溶媒の使用量は、イミダゾリウムハロゲン塩に対して、通常0.5~1.5倍(重量基準)、特に1~10倍(重量基準)であることが好ましい。

【0020】

かかる塩交換反応における反応温度は、通常0~100、特に20~60であることが好ましく、反応温度が低すぎると反応が十分に進行しない傾向があり、高すぎるとN-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩が着色する傾向があり好ましくない。

30

【0021】

かかる塩交換反応における反応時間は、通常3~100時間、特に5~50時間が好ましく、反応時間が短すぎると反応が十分に進行しない傾向があり、長すぎても収率の向上はみられない傾向があり、不経済であるため好ましくない。

【0022】

かかる塩交換反応における加熱終了後、反応液を濾過処理し、濾液の溶媒を留去することにより、粗N-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩が得られるのである。

40

粗N-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩には、濾過により除去できなかった未反応のイミダゾリウムハロゲン塩や、その他のハロゲン成分等が残存しており、本発明においては、かかる残存するハロゲン成分を、アルコールを用いた抽出処理することで、精N-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩を得ることができる。

以下、かかるアルコールを用いた抽出処理について説明する。

【0023】

本発明における抽出処理方法は、特に限定されないが、例えば、抽出剤による洗浄、ミキサーセトラ型バッチ抽出、抽出塔による連続抽出等を挙げることができる。

【0024】

本発明の抽出処理に用いるアルコールは、特に限定されることなく、メタノール、エタ

50

ノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、ヘキサノール、オクタノール等の炭素数1~20のアルコール、特に脂肪族アルコールを用いることができるが、残存するハロゲン成分とN-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩のアルコールへの溶解性を考慮すると、特に炭素数3~10のアルコールを用いることが好ましく、中でも特に炭素数3~5のアルコールがハロゲン分を選択的、効率的に抽出除去できる点で好ましい。

また、かかるアルコールの使用量は、塩交換反応(1)により得られた粗N-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩に対して、通常1~15倍(重量基準)、特に5~8倍(重量基準)であることが好ましい。かかるアルコールの使用量が少なすぎると、残存するハロゲン成分がアルコールに少量しか溶解されない傾向があり、多すぎるとN-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩がアルコールに多量に溶解してしまう傾向がある。

10

【0025】

本発明の抽出処理においては、粗N-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩とアルコールの混合溶液を振とう又は攪拌させた後、アルコール層の除去を行うという抽出操作により、残存するハロゲン成分の除去を行うのである。

【0026】

かかる抽出処理においては、振とう又は攪拌時に混合溶液の温度を、通常0~100、特に15~30にすることが好ましく、混合溶液の温度が低すぎると十分な精製が行えない傾向があり、高すぎるとN-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩が着色してしまう傾向がある。

20

また、振とう又は攪拌時間に関しては、通常5~60分、特に5~45分行うことが好ましく、振とう又は攪拌時間が短すぎると精製が充分に行えない傾向があり、長すぎても抽出効率は向上しない傾向がある。

【0027】

本発明の効果を充分に得るためには、上記抽出操作を2回以上繰り返す多段抽出をおこなうことが好ましく、複数回の抽出操作を経て、残存するハロゲン成分が除去されたN-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩の層が得られ、これを真空乾燥等の方法により残存溶媒を除去することで、純度の高いN-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウム塩を得ることができるのである。

【実施例】

30

【0028】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

尚、例中「部」、「%」とあるのは、断りのない限り重量基準を意味する。

【0029】

ハロゲン成分の分析は、キャピラリー電気泳動により、以下の条件にて求めた。

装置：HP社製6890

キャピラリー：Agilent社製スタンダードキャピラリー(112.5cm x 75µm)

キャピラリー温度：15

40

バッファ：Agilent社製Inorganic Anion buffer

注入法：圧入法、50mbar

【0030】

実施例1

反応容器に、1-メチルイミダゾール11.0g(0.13mol)、エチルプロミド15.0g(0.14mol)及びアセトニトリル11.0gを入れて、40℃で10時間反応を行った後、濃縮してN-エチル-N'-メチルイミダゾリウムプロミドを25.6g(0.13mol、収率100%)得た。

ついで、得られたN-エチル-N'-メチルイミダゾリウムプロミド25.6g(0.13mol)にポタジウムビス(フルオロスルホニル)イミド27.2g(0.13mol)

50

1) 及びアセトン 34.0 g を加えて、50 で 6 時間反応を行った後、反応液を 25 まで冷却後、ろ過した。得られたろ液を溶媒留去することで 39.0 g の粗 N - エチル - N' - メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミドと残存 N - エチル - N' - メチルイミダゾリウムプロミドの混合液を得た。

得られた混合液にイソプロパノール 100 g を添加し、20 分攪拌、静置を行って、N - エチル - N' - メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミド層とイソプロパノール層に分離して、N - エチル - N' - メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミドの層を取り出した。かかる操作を 3 回行った後、得られた N - エチル - N' - メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミド層を真空乾燥し、精 N - エチル - N' - メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミド 31.5 g (0.10 mol) を得た。このときの収率は 80.7% であった。

10

得られた N - エチル - N' - メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミドをキャピラリー電気泳動を用いて測定したところ、残存する Br 体は検出限界の 100 ppm 以下であった。

【0031】

実施例 2

実施例 1 において、イソプロパノールに替えて、n - ペンタノールを用いた以外は同様に行って、精 N - エチル - N' - メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミド 33.8 g (0.12 mol) を得た。このときの収率は 86.6% であった。

得られた精 N - エチル - N' - メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミドをキャピラリー電気泳動で測定したところ、残存する Br 体は検出限界の 100 ppm 以下であった。

20

【0032】

比較例 1

実施例 1 において、イソプロパノールに替えて、水を用いた以外は同様に行い、N - エチル - N' - メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミドを 24.4 g (0.08 mol) を得た。このときの収率は 62.6% であった。

得られた N - エチル - N' - メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)イミドをキャピラリー電気泳動で測定したところ、残存する Br 体は検出限界の 100 ppm 以下であったが、水層への溶解ロスが生じたため、収率が大きく低下した。

30

【産業上の利用可能性】

【0033】

本発明の製造方法は、アルコールによる抽出処理を行うことで、N - アルキル - N' - アルキルイミダゾリウム塩をハロゲン成分の不純物が少なく効率よく高収率で製造することができる大変有用な方法である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-110231(JP,A)
特開2003-313171(JP,A)
特表2001-527505(JP,A)
特開2006-298901(JP,A)
特表2005-521750(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 233/58
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)