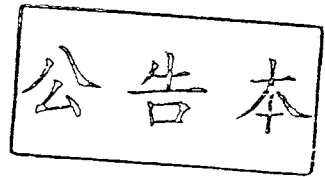


發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97/20356

※ 申請日期：97.5.30

※IPC 分類：C07D 21/14(2006.01)

273/04(2006.01)

271/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

離子性液體

IONIC LIQUIDS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

盧森堡商伊唯斯科技公司

INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L.

代表人：(中文/英文)

羅柏 B 斐爾二世

FURR, ROBERT B. JR.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士蘇黎世市塔爾街80號

TALSTRASSE 80, 8001 ZURICH, SWITZERLAND

國 籍：(中文/英文)

盧森堡 LUXEMBOURG

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 史都華 弗西斯  
FORSYTH, STEWART
2. 肯尼斯 R 希登  
SEDDON, KENNETH R.
3. 基斯 威斯頓  
WHISTON, KEITH

國 籍：(中文/英文)

1. 澳大利亞      AUSTRALIA
2. 英國            U.K.
3. 英國            U.K.

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年06月01日；60/941,406

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 五、中文發明摘要：

本發明係關於離子性液體組合物及製備該離子性液體之方法。該離子性液體包含如本文中所揭示之含有式I之陽離子，且其中： $n$ 為1或2， $R^1$ 係選自由氫、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基、芳基組成之群或可與 $R^2$ 一起形成雜環，且 $R^2$ 係選自由氫、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基、芳基組成之群或可與 $R^1$ 一起形成雜環，且 $R^3$ 係選自由氫及 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基組成之群，其中若 $n$ 為1，則 $R^3$ 為 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基，且其中 $R^1$ 及 $R^2$ 不同時選自氫。本文所提供之離子性液體組合物之製備方法係以如本文中所揭示的式II化合物進行至少一種N-取代作用開始，且其中： $n$ 為1或2， $R^3$ 係選自由氫及 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基組成之群，其中若 $n$ 為1，則 $R^3$ 為 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基。本發明進一步提供該離子性液體在化學方法中之用途，該化學方法包括至少一種電化學氧化之方法。

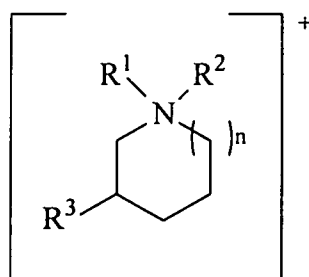
## 六、英文發明摘要：

The invention relates to an ionic liquid composition and a method for preparing the ionic liquid. The ionic liquid comprises a cation containing the Formula I, as herein disclosed, and wherein:  $n$  is 1 or 2,  $R^1$  is selected from the group consisting of: H,  $C_1 - C_{12}$  alkyl, aryl or together with  $R^2$  may form a heterocyclic ring, and  $R^2$  is selected from the group consisting of: H,  $C_1 - C_{12}$  alkyl, aryl or together with  $R^1$  may form a heterocyclic ring, and  $R^3$  is selected from the group consisting of hydrogen and  $C_1 - C_{12}$  alkyl, wherein if  $n$  is 1, then  $R^3$  is  $C_1 - C_{12}$  alkyl; and wherein  $R^1$  and  $R^2$  are not simultaneously selected from hydrogen. The method for the preparation of the ionic liquid composition provided herein starts with at least one N-substitution of the compound of Formula II, as herein disclosed, and wherein:  $n$  is 1 or 2,  $R^3$  is selected from the group consisting of hydrogen and  $C_1 - C_{12}$  alkyl, wherein if  $n$  is 1, then  $R^3$  is  $C_1 - C_{12}$  alkyl. Further provided is a use of the ionic liquid in a chemical method including at least a method for electro-chemical oxidation.

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：( 無 )

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

式 I

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於適用作離子性液體之雜環化合物。本申請案主張2007年6月1日所申請之臨時申請案第60/941,406號之優先權。在此本申請案以全文引用方式併入臨時申請案第60/941,406號。

### 【先前技術】

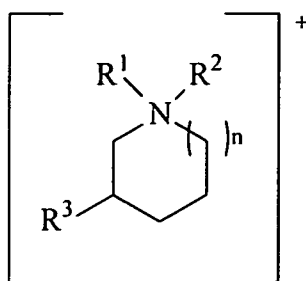
離子性液體為基本上僅含有離子之液體(亦即熔鹽)，但一些離子性液體處於動態平衡中，其中大部分液體係由離子物質而非分子物質組成。本文中所使用之術語"離子性液體"係指包含離子之液體。在一實施例中，術語"離子性液體"係指包含離子之液體，其在等於或低於約100°C時為液態。

離子性液體一般由有機陽離子鹽組成。有機陽離子一般為體積大且不對稱的，諸如N-甲基-N-烷基吡咯錠、N-烷基吡錠、1-烷基-3-烷基咪唑鎗及四烷基銨離子。可使用許多不同陰離子，自鹵化物至無機陰離子(諸如六氟磷酸根及四氟硼酸根)，及至大型有機陰離子(例如雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺，三氟乙酸根或甲苯-4-磺酸根)。舉例而言，US 7,157,588 B2教示藉由可變長度烷基間隔基將基於具有側接銨陽離子之經N-取代之吡咯錠酮組合物與吡咯錠酮環分離。WO 2006/136529教示烷基硫酸吡唑鎗及其製備方法。

本發明之目標係提供新穎離子性液體組合物。

### 【發明內容】

根據本發明，提供包含根據式 I 之陽離子之離子性液體：-



式 I

其中：

n 為 1 或 2，

R<sup>1</sup> 係選自由下列各基組成之群：氫、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、芳基或可與 R<sup>2</sup> 一起形成雜環，且

R<sup>2</sup> 係選自由下列各基組成之群：氫，C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基，芳基或可與 R<sup>1</sup> 一起形成雜環，且

R<sup>3</sup> 係選自由氫及 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基組成之群，

其中若 n 為 1，則 R<sup>3</sup> 為 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基，較佳為甲基；且其中 R<sup>1</sup> 與 R<sup>2</sup> 不同時選自氫。

在一較佳實施例中，若 n=2，則 R<sup>3</sup> 為氫。

本文中所使用之術語"烷基"意謂支鏈或非支鏈，環狀或非環狀，飽和或不飽和(亦即烯基或炔基)烴基，其可經取代或未經取代。若為環狀，則烷基較佳為 C<sub>3</sub> 至 C<sub>12</sub>，更佳為 C<sub>5</sub> 至 C<sub>10</sub>，更佳為 C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 或 C<sub>7</sub>。若為非環狀，則烷基較佳為 C<sub>1</sub> 至 C<sub>10</sub>，更佳為 C<sub>1</sub> 至 C<sub>6</sub>，更佳為甲基、乙基、丙基(正丙基或異丙基)、丁基(正丁基，異丁基或第三丁基)或



戊基(包括正戊基及異戊基)，更佳為甲基。因此應瞭解，本文中所使用之術語"烷基"包括烷基(支鏈或非支鏈)、烯基(支鏈或非支鏈)、炔基(支鏈或非支鏈)、環烷基、環烯基及環炔基。

可用一或多個取代基來取代烷基，其中可能之取代基包括烷基；芳基；雜芳基；芳基烷基(例如經取代或未經取代之苯甲基，包括烷基苯甲基)；鹵素原子及含有鹵素之基團，諸如鹵烷基(例如三氟甲基)或鹵芳基(例如氯苯基)；醇類(例如羥基、羥基烷基、羥基芳基、(芳基)(羥基)烷基)；醚類(例如烷氧基、芳氧基、烷氧基烷基、芳氧基烷基、烷氧基芳基、芳氧基芳基)及羧基(例如羧醛、烷基-或-芳基-羧基、羧基、羧基烷基或羧基芳基)、醯胺及腓。

受上述式I之限制， $R^1$ 與 $R^2$ 可相同或不同，且在一實施例中為不同的。

$R^1$ 與 $R^2$ 可一起形成包含至少2個碳原子及1個氮原子之雜環。

本文中所使用之"雜環"係指單環、飽和或部分不飽和雜環基，其中該環含有至少3個成員，較佳為3-12個成員，更佳為5個或6個成員，其中一成員為氮原子且至少兩個其他成員為碳原子。雜環較佳未經取代。以非限制性實例說明，適當之N-雜環基包括氮丙啶基、吡啶基、吡咯啶基、哌啶基、氮雜環庚烷基、偶氮環辛烷基(azocanyl)、偶氮環壬烷基、氮雜環辛烷基(azecanyl)、氮雜環十一烷基及氮雜環十二烷基。

本文中所使用之術語"芳基"意謂碳環芳族基，諸如苯基或萘基，較佳為苯基。

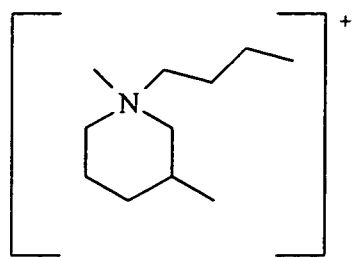
可用一或多個取代基來取代芳基，其中可能之取代基包括烷基；芳基；雜芳基；芳基烷基(例如經取代或未經取代之苯甲基，包括烷基苯甲基)；鹵素原子及含有鹵素之基團，諸如鹵烷基(例如三氟甲基)或鹵芳基(例如氯苯基)；醇類(例如羥基、羥基烷基、羥基芳基、(芳基)(羥基)烷基)；醚類(例如烷氧基、芳氧基、烷氧基烷基、芳氧基烷基、烷氧基芳基、芳氧基芳基)及羧基(例如羧醛、烷基-或-芳基-羧基、羧基、羧基烷基或羧基芳基)，醯胺及脒。芳基較佳未經取代。

本文中所使用之術語"雜芳基"意謂含有一或多個較佳選自氮，氧及硫之雜原子的芳族基，諸如吡啶基、吡咯基、喹啉基、呋喃基、噻吩基、噁二唑基、噻二唑基、噻唑基、噁唑基、異噁唑基、吡唑基、三唑基、咪唑基、嘧啶基、吲哚基、吡嗪基或吲唑基。

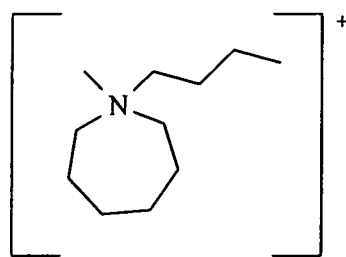
本文中所使用之術語"鹵素"意謂氟、氯、溴或碘基。

在一實施例中， $R^1$ 及 $R^2$ 均非選自氫。

在一實施例中， $R^1$ 及 $R^2$ 均為視情況經取代之 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基。較佳地， $R^1$ 為視情況經取代之 $C_1$ - $C_6$ 烷基且/或 $R^2$ 為視情況經取代之 $C_1$ - $C_6$ 烷基。 $R^1$ 及 $R^2$ 烷基較佳未經取代。 $R^1$ 較佳為未經取代之丁基。 $R^2$ 較佳為甲基。離子性液體陽離子較佳具有式Ia或Ib，亦即，分別為1-丁基-1-甲基-氮雜環庚烷鎊或1-丁基-1,3-二甲基哌啶鎊：



式 Ia

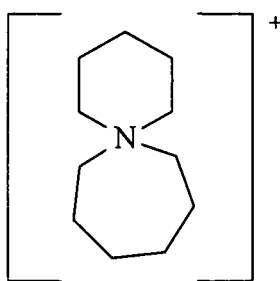


式 Ib

在另一實施例中， $R^1$ 與 $R^2$ 中之一者為視情況經取代之 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基且另一者為視情況經取代之芳基。該視情況經取代之烷基較佳為視情況經取代之 $C_1$ - $C_6$ 烷基。該烷基較佳未經取代。該芳基較佳未經取代。

在另一實施例中， $R^1$ 與 $R^2$ 均為視情況經取代之芳基。該等芳基較佳未經取代。

在另一實施例中， $R^1$ 與 $R^2$ 一起形成雜環。該雜環較佳為不飽和的。該雜環較佳為具有5個或6個成員之不飽和環。在此實施例中，離子性液體陽離子較佳具有式Ic，6-氮鎗-螺[5，6]十二烷：



式 Ic

在另一實施例中，該離子性液體包含一或多個全部由式I表示之不同陽離子。

在另一實施例中，該離子性液體包含一或多個全部由式I表示之不同陽離子及另外一或多個選自由下列各物組成之群的陽離子：咪唑鎗、吡唑鎗、噁唑鎗、噻唑鎗、三唑

鹽、吡啶鎊、噻嗪鎊、嘧啶鎊、磷及吡嗪鎊，其中該另一陽離子或該(等)另外陽離子中之每一者係經選自本文中所述定義之 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基或芳基(較佳為 $C_1$ - $C_{12}$ 烷基)之取代基取代。

根據式I之離子性液體包含陰離子 $X^-$ ，較佳選自由下列各物組成之群：雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺、二氟胺、六鹵磷酸根(較佳為六氟磷酸根或六氯磷酸根)、四鹵硼酸根(較佳為四氟硼酸根或四氯硼酸根)、鹵離子、硝酸根、硫酸根、磷酸根、碳酸根、磺酸根、羧酸根及矽酸根。

硫酸根可選自由下列各物組成之群：硫酸根、硫酸氫根、烷基或芳基硫酸根、烷基或芳基磺酸根，三氟甲磺酸根及甲苯-4-磺酸根、烷基或芳基含氧陰離子硫酸根。含氧陰離子硫酸根較佳係選自過氧硫酸根( $SO_5^{2-}$ )、亞硫酸根( $SO_3^{2-}$ )、次硫酸根( $SO_2^{2-}$ )、過氧亞硫酸根( $S_2O_8^{2-}$ )。

磷酸根可選自由下列各物組成之群：磷酸根、磷酸氫根、磷酸二氫根、烷基或芳基磷酸根、烷基或芳基磷酸根、烷基或芳基亞磷酸根、其他含氧陰離子磷酸根及偏磷酸根。

碳酸根可選自由下列各物組成之群：碳酸根及碳酸氫根、烷基或芳基碳酸根及其他含氧陰離子碳酸根。

羧酸根可選自由下列各物組成之群：烷基羧酸根、芳基羧酸根及乙二胺四乙酸根。

本文中所使用之術語"烷基羧酸根"係指具有一或多個羧酸根基團(較佳一個，兩個或三個羧酸根基團)之烷基化合

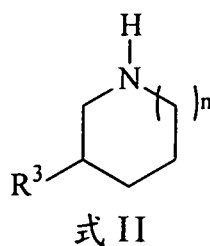
物。烷基羧酸根包括甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、戊酸根、己酸根、庚酸根、辛酸根、壬酸根、癸酸根、草酸根、琥珀酸根、巴豆酸根、富馬酸根。本文所使用之術語"烷基羧酸根"進一步包括其中烷基經本文所示之取代基取代之烷基羧酸根且因此進一步包括羧乙酸根、乳酸根、酒石酸根、酒石酸氫根、蘋果酸根、檸檬酸根、三氟乙酸根、五氟丙酸根、七氟丁酸根、扁桃酸根及苯乙酸根。

本文中所使用之術語"芳基羧酸根"係指具有一或多個側接羧酸根基團(較佳一個，兩個或三個羧酸根基團)之芳基化合物。芳基羧酸根包括苯甲酸根、苯二羧酸根、苯三羧酸根、苯四羧酸根、氯苯甲酸根、氟苯甲酸根、五氟苯甲酸根、五氟苯甲酸根及水楊酸根。

X<sup>-</sup>較佳為二氟胺或雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺。

較佳地，包含式I之陽離子及陰離子X<sup>-</sup>之離子性液體係選自由下列各物組成之群：1-丁基-1-甲基-氮雜環庚烷鎊雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、1-丁基-1-甲基-氮雜環庚烷鎊二氟胺、6-氮鎊-螺[5,6]十二烷雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺、6-氮鎊-螺[5,6]十二烷二氟胺、1-丁基-1,3-二甲基哌啶鎊雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺及1-丁基-1,3-二甲基哌啶鎊二氟胺。

根據本發明之另一態樣，提供製備根據式I之離子性液體之方法，其中該方法包含式II之化合物之至少一種N-取代：



其中：

$n$  為 1 或 2，

$R^3$  係選自由氫及  $C_1$ - $C_{12}$  烷基組成之群，且

其中當  $n$  為 1 時， $R^3$  為  $C_1$ - $C_{12}$  烷基，較佳為甲基。

在一較佳實施例中，若  $n=2$ ，則  $R^3$  為氫。

如本文所用，N-取代步驟為 N-烷基化作用或 N-芳基化作用步驟且包含將 N-取代劑（亦即 N-烷基化劑或 N-芳基化劑）與式 II 之化合物接觸。該合成程序在此項技術中已為吾人所熟知且可使用熟習此項技術者已知之任何方法來進行。在一較佳實施例中，N-取代步驟為 N-烷基化作用。Journal of Organic Chemistry，第 60 卷，第 26 號，1995，8371-8374 描述氮雜環庚烷之 N-烷基化作用之一非限制性實例。下文將參考 N-烷基化作用來描述 N-取代步驟，但應瞭解熟習此項技術者可利用相應之 N-芳基化作用。

可使用任何能夠將式 II 之胺氮四級化之  $C_1$ - $C_{12}$  烷基化劑進行該（等）或每一 N-烷基化作用步驟。較佳使用選自由  $C_1$ - $C_{12}$  烷基化劑（例如鹵烷、烷基磺酸鹽或烷基硫酸鹽）組成之群之  $C_1$ - $C_{12}$  烷基化劑來進行該或每一 N-烷基化作用步驟。可使用芳基磺酸鹽或芳基硫酸鹽進行相應之 N-芳基化反應。

該或每一 N-取代反應較佳可在諸如乙腈、丙酮、甲醇或

二氯甲烷之惰性溶劑中進行。

在一實施例中，進行單一N-取代步驟。使用此實施例之方法所製造之離子性液體具有如式I所描述之化學式，其中R<sup>1</sup>或R<sup>2</sup>為氫。

在另一實施例中，進行兩個N-取代步驟。使用此實施例之方法所製造之離子性液體具有如式I所描述之化學式，其中R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>均不為氫。

在包含兩個N-取代步驟之實施例中，可使用相同之N-取代劑進行該等兩個N-取代步驟。較佳地，每一N-取代步驟使用不同之N-取代劑。

該等兩個N-取代步驟可依序或同時進行且優先為依序進行。

較佳地，使用不同之N-取代劑依序進行兩個N-取代步驟。較佳地，使用N-烷基化劑溴丁烷進行第一N-取代步驟。較佳地，使用N-烷基化劑碘甲烷進行第二N-取代步驟。

優先地，該單一或第一N-取代步驟係在低於約100°C之溫度下進行，更佳在低於約75°C之溫度下，更佳在低於約50°C之溫度下，更佳在低於約20°C之溫度下進行。

在有兩個N-取代步驟之實施例中，較佳依序進行該等兩個N-取代步驟。第二N-取代步驟係在低於約100°C之溫度下進行，更佳在低於約75°C之溫度下，更佳在低於約50°C之溫度下，更佳在低於約20°C之溫度下進行。較佳地，在添加試劑後將反應混合物溫至約0°C至約100°C，更佳約0°C

至約75°C，更佳約0°C至約50°C，更佳約等於室溫之溫度。

單一或第二N-取代步驟之陰離子組份可形成離子性液體陰離子X<sup>-</sup>。單一或第二N-取代之陰離子組份較佳係選自由鹵離子、磺酸根及硫酸根組成之群。

在一替代實施例中，該方法可額外包含經N-取代之鹽產物之陰離子交換步驟。在陰離子交換之前，可(例如)藉由蒸發移除過量N-取代劑。此外，可在陰離子交換步驟之前使用溶劑清洗經N-取代之鹽產物。

陰離子交換步驟包含視情況在惰性氣氛中將經N-取代之溶液產物與離子交換劑接觸。陰離子交換步驟較佳在約0°C至約100°C之溫度下進行，更佳在約0°C至約75°C之溫度下，更佳在約0°C至約50°C之溫度下，更佳在約室溫下進行。較佳將經N-取代之溶液產物與離子交換劑接觸且攪拌若干小時(例如，約0.5小時至約24小時，較佳約1小時至約15小時，更佳約4小時至約12小時)。離子交換劑包含如上文所定義之X<sup>-</sup>陰離子，但其與存在於自單一或第二N-取代步驟獲得之產物中之單一或第二N-取代步驟之陰離子組份不同。

離子交換劑較佳為先前所定義之陰離子X<sup>-</sup>之金屬鹽。該金屬較佳為鹼金屬或鹼土金屬。

可選之陰離子交換步驟通常在溶液中進行。陰離子交換反應中所使用之溶劑對於反應物及產物應為惰性的且包括甲醇、乙醇、丙酮、乙腈及水，較佳為水。在一實施例中，允許將包含所要陰離子之組合物與包含不太需要之陰



離子之組合物分離之合適溶劑或溶劑混合物之選擇係在此項技術中為吾人所熟知且例證於實例1中。接著可使用諸如蒸發或反應物溶劑、傾析、再結晶及/或過濾之適當技術回收包含所要陰離子之組合物。

在一替代實施例中，陰離子交換劑可與經N-取代之鹽產物接觸且在溶劑中混合一段時間，亦即，大於約5小時。接著可使用諸如蒸發或反應物溶劑、傾析、再結晶及/或過濾之適當技術回收包含所要陰離子之組合物。

式II較佳表示選自由氮雜環庚烷及3-甲基哌啶組成之群的化合物。

在一實施例中，式II可表示氮雜環庚烷。式II所表示之氮雜環庚烷可為製造1,6-己二胺之副產物。在另一實施例中，式II可表示3-甲基哌啶。式II所表示之3-甲基哌啶可為製造2-甲基-1,5-戊二胺之副產物。在該等副產物實施例中，可藉由氫化己二腈來製備1,6-己二胺且可藉由氫化2-甲基戊二腈來製備2-甲基-1,5-戊二胺。

在此實施例中，氫化反應較佳於氫氣及觸媒(例如鐵觸媒或阮尼鈷觸媒)存在下進行。氫化反應較佳在高溫下(例如約30°C至約500°C，較佳約50°C至約350°C，較佳約80°C至約200°C，較佳約80°C至約150°C)進行。氫化反應較佳在高壓下(例如約400 psig至約8000 psig，較佳約1000 psig至約6000 psig，較佳約1500 psig至約5000 psig，較佳約3000 psig至約5000 psig)進行。較佳地，當使用鐵觸媒時，氫化反應係在80°C至約200°C之溫度下，較佳在140°C下及/或在

約 1500 psig 至約 5000 psig 之壓力下，較佳在 4500 psig 下進行。較佳地，當使用阮尼鈷觸媒時，氫化反應係在 80°C 至約 150°C 之溫度下，較佳在 115°C 下及 / 或在約 400 psig 至約 2500 psig 之壓力下，較佳在 800 psig 下進行。較佳藉由在減壓及高溫下蒸餾，自產物混合物中分離出式 II 之化合物，亦即 1,6-己二胺粗產物或 2-甲基-1,5-戊二胺粗產物。

根據本發明之另一態樣係提供本發明之離子性液體在化學方法中之用途。

本文中所使用之術語"化學方法"係指化學中所使用之任何方法。本發明之化學方法包括分離、萃取及合成，且涵蓋(例如)離子性液體作為溶劑及作為觸媒、生物觸媒，以及在酶過程中之用途。本發明之化學方法進一步涵蓋離子性液體在熱儲存應用、燃料電池、電池液、聚合、催化、蛋白質純化、金屬沈積中及作為潤滑劑與界面活性劑之用途。

根據本文中所使用之化學方法，本申請人揭示內容之離子性液體亦係關於當其用作電解質時之陰極穩定性，其特徵在於比(例如)水性電解質高之分解電壓。藉由量測"電化學電位窗"即顯示比較高之分解電壓。物質之電化學電位窗為不會使物質氧化或還原之電壓範圍。

使用循環伏安法來量測電化學電位窗，此方法為熟習此項技術之從業者所知。簡言之，藉由改變通過電解質之兩個電極之間的電壓且量測由電壓改變引起之電流改變來進行循環伏安分析。所得循環伏安圖係以電流(安培)相對於

所施加電壓(伏特)之曲線來表示。本文所報導之先前根據式 Ia 及式 Ib 之離子性液體當與雙(三氟甲基磺醯基)醯胺陰離子一起使用且相對於 Ag/Ag<sup>+</sup> 參考電極在玻璃甘汞(GC)上量測時展示穩定電位窗，在 -3.5 伏特至 +3.0 伏特之間既不會被氧化亦不會被還原。

作為關於本文所揭示之 IL 之化學方法，提供來自耐綸 6 或耐綸 66 之解聚合產物之電氧化作用。根據 McKinney 等人之美國專利第 5,468,900 號(以全文引用方式併入本文中)之教示，提供經由至少一種用於氧化之電化學方法使耐綸 6 及/或耐綸 6,6 轉化為己二酸。McKinney 等人例示多種氧化技術，可藉由多種氧化技術例如使用空氣、氧氣或過氧化氫進行自 6-烷基醯胺基己酸來產生己二酸。或者，可在解聚合完成後之後續步驟中進行氧化反應。亦可進行電化學氧化反應。可在電解前將解聚合產物與解聚合反應混合物分離且再溶解於含有電解質之適當溶劑中。或者，可將電解質直接添加至聚合反應混合物中，避免需要分離解聚合產物。可視情況向溶液中添加氧化觸媒。可定期檢查被氧化之混合物且該過程延續至已產生大量己二酸。或者，氧化反應可延續至已通過理論數量之庫倫此時可移除溶劑且藉由結晶或其他方法將己二酸自含有其他反應產物，(烷基醯胺)之混合物中回收。

申請人相信使用本文所揭示之離子性液體之化學方法可用於電化學氧化與 McKinney 等人所揭示之相同材料，當將該離子性液體用作電解質及溶劑時，其具有高的陰極穩定

性。該化學方法建議藉由以下步驟將耐綸6及/或耐綸6,6轉化為己二酸單體：與脂族單羧酸解聚合以形成烷基醯胺，接著將該烷基醯胺電化學氧化為己二酸且僅使用離子性液體作為溶劑或電解質來執行，可視需要添加無機酸，諸如硫酸及磷酸。

申請人相信可實質上使用離子性液體作為電解質進行6-乙醯胺基己酸(耐綸6之主要乙醯化產物)之電化學氧化反應。可視情況添加酸性共溶劑(硫酸)以提高所得溶液之傳導性。遵循McKinney等人之教示，將6-乙醯胺基己酸置於配備有平行鉑箔電極(相距一吋)之單室電解池中且饋入7公克6-乙醯胺基己酸及75 ml離子性液體以及2 ml濃硫酸。在電解過程中使用磁性攪拌棒攪拌電解池內含物。將電極連接至含有適當直流電源、安培計及庫倫計之電路中。在2.9伏特電池電壓，480毫安電流下電解足夠時間以累積8074庫倫。此實驗進行結束時，經由GC/MS檢查之樣品將揭示主要組份為6-乙醯胺基己酸、己二酸及5-甲醯基戊酸。咸信將發現產物混合物含有己二酸及6-乙醯胺基己酸(由經校準之液相層析法定量分析所測定)，有約50% 6-乙醯胺基己酸在約70.%電流效率之莫耳基準上轉化以產生70%己二酸。

在與上述相似之方式中，吾人預期N,N'-伸己基雙乙醯胺(耐綸6,6之乙醯化產物)之電化學氧化反應。使用與上述所使用相同之電解裝置。向電池中饋入4公克N,N'-伸己基雙乙醯胺及75 ml離子性液體以及2 ml濃硫酸。在3.1伏特

電池電壓，480毫安電流下電解足夠時間以累積8050庫侖。吾人預期此輪結束後，經由GC/MS所檢查之樣品將揭示主要組份為N,N'-伸己基雙乙醯胺、6-乙醯胺基己酸、己二酸、5-甲醯基戊酸及6-乙醯胺基己醛。預期在N,N'-伸己基雙乙醯胺之60%轉化率下，在莫耳基準上6-乙醯胺基己酸之產率為13%且己二酸之產率為18%。

根據本發明之另一態樣，提供氮雜環庚烷及3-甲基哌啶在形成離子性液體中作為前驅物之用途。

藉由以下實例進一步說明本發明。應瞭解該等實例僅係出於說明之目的且不意欲限制上述本發明。可在不偏離本發明之範疇的情況下作出細節修改。

### 【實施方式】

#### 實例

##### 實例1：

使用溴丁烷作為N-烷基化劑進行氮雜環庚烷之第一N-取代以形成1-丁基氮雜環庚烷。向氮雜環庚烷於甲醇中之溶液中逐滴添加等莫耳量之溴丁烷，藉由冰水浴將溶液溫度保持在20°C下。將該混合物用碳酸鉀水解，用乙醚萃取且經Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>乾燥。在減壓下分餾該溶液且收集bp195°C之餾份。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.90 (t, 3H), 1.28 (六重峰, 2H), 1.42 (m, 2H), 1.60 (寬m, 8H), 2.42 (m, 2H), 2.60 (m, 4H)。

之後，使用碘甲烷作為N-烷基化劑在1-丁基氮雜環庚烷上進行第二N-取代以形成1-丁基-1-甲基氮雜環庚烷鎩碘化

物。向於二氯甲烷中之1-丁基氮雜環庚烷中逐滴添加稍微過量之碘甲烷，藉由冰水浴將溶液溫度保持在20°C下。接著使反應混合物溫至室溫且攪拌直至胺轉化完成(使用<sup>1</sup>H nmr來測定)。隨後向反應混合物中添加乙醚且過濾出白色沈澱，將其用乙醚洗滌且在空氣中乾燥。於214°C下熔融之白色固體1-丁基-1-甲基氮雜環庚烷鎊碘化物。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.00 (t, 3H), 1.40 (m, 2H), 1.78 (m, 6H), 1.90 (m, 4H), 3.02 (s, 3H), 3.30 (m, 2H), 3.40 (m, 4H)。

向1-丁基-1-甲基氮雜環庚烷鎊碘化物之水溶液中添加稍微過量的溶解於水中之鋰雙[(三氟甲基)磺醯基]醯亞胺且在室溫下將其攪拌約5小時。將反應混合物轉移至分液漏斗中且用水洗滌厚層若干次。添加少量二氯甲烷以幫助水層與有機層分離。接著蒸乾厚有機層，存留淺黃色固體，1-丁基-1-甲基氮雜環庚烷鎊雙[(三氟甲基)磺醯基]醯亞胺。ES/MS 170(陽離子 C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>N), -280(陰離子 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>NS<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)。

#### 實例 2：

根據實例1形成1-丁基-1-甲基氮雜環庚烷鎊碘化物。

向1-丁基-1-甲基氮雜環庚烷鎊碘化物之水溶液中添加稍微過量之銀二氰胺(自AgO及NaN(CN)<sub>2</sub>新近製備)且在室溫下將其攪拌數小時。過濾該反應混合物且蒸乾濾液存留澄清液體，1-丁基-1-甲基氮雜環庚烷鎊二氰胺。ES/MS 170(陽離子 C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>N), -66(陰離子 C<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)。

#### 實例 3：

使用溴丁烷作為N-烷基化劑進行3-甲基哌啶之第一N-取代以形成1-丁基-3-甲基哌啶。向3-甲基哌啶於甲醇中之溶液中逐滴添加等莫耳量之溴丁烷，藉由冰水浴將溶液溫度保持在20°C下。將該混合物用碳酸鉀水解，用乙醚萃取且經Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>乾燥。在減壓下分餾該溶液且收集bp195°C之餾份。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.82 (d, 3H), 0.90 (t, 3H), 1.30 (m, 2H), 1.48 (m, 2H), 1.65 (m, 5H), 2.24 (m, 2H), 2.82 (m, 4H)。

之後，使用碘甲烷作為N-烷基化劑在1-丁基-3-甲基哌啶上進行第二N-取代以形成1-丁基-1-甲基-3-甲基哌啶鎊碘化物。向於二氯甲烷中之1-丁基-3-甲基哌啶中逐滴添加稍微過量之碘甲烷，藉由冰水浴將溶液溫度保持在20°C下。接著使反應混合物溫至室溫且攪拌直至胺轉化完成(使用<sup>1</sup>H nmr來測定)。接著向反應混合物中添加乙醚且過濾出白色沈澱，將其用乙醚洗滌且在空氣中乾燥。該白色固體形成在204°C下熔融之1-丁基-1-甲基-3-甲基哌啶鎊碘化物。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.00 (d, 3H), 1.02 (t, 3H), 1.48 (m, 2H), 1.82 (m, 2H), 2.10 (m, 5H), 3.28 (s, 3H), 3.60 (m, 2H), 3.70 (m, 4H)。

向1-丁基-1-甲基-3-甲基哌啶鎊碘化物之水溶液中添加稍微過量的溶解於水中之鋰雙[(三氟甲基)磺醯基]醯亞胺且將其於室溫下攪拌約5小時。將反應混合物轉移至分液漏斗中且用水洗滌厚層若干次。添加少量二氯甲烷以幫助水層與有機層分離。接著蒸乾厚有機層，存留淺黃色固

體，形成1-丁基-1-甲基-3-甲基哌啶鎘雙[(三氟甲基)磺醯基]醯亞胺。ES/MS 170(陽離子  $C_{11}H_{24}N$ ), -280(陰離子  $C_2F_6NS_2O_4$ )。

#### 實例 4：

根據實例3形成1-丁基-1-甲基-3-甲基哌啶鎘碘化物。

向1-丁基-1-甲基-3-甲基哌啶鎘碘化物之水溶液中添加稍微過量之銀二氰胺(自  $AgO$  及  $NaN(CN)_2$  新近製備)且將其於室溫下攪拌約5小時。過濾該反應混合物且蒸乾濾液存留澄清液體，1-丁基-1-甲基-3-甲基哌啶鎘二氰胺。ES/MS 170(陽離子  $C_{11}H_{24}N$ ), -66(陰離子  $C_2N_3$ )。

#### 實例 5：

向氮雜環庚烷與氫氧化鈉水溶液中逐滴添加稍微過量之1,5-二溴戊烷且在回流下攪拌數小時。接著將該溶液冷卻至室溫且用氫氧化鈉水溶液稀釋。隨後將反應混合物用氯仿萃取，用水洗滌若干次且蒸乾以產生具有  $260^\circ C$  熔點之白色固體6-氮鎘-螺[5,6]十二烷溴化物。 $^1H$ -NMR (300 MHz,  $D_2O$ )  $\delta$  1.50 (m, 6H,  $CH_2$ ), 1.75 (m, 8H,  $CH_2$ ), 3.20 (t, 4H, N- $CH_2$ ), 3.30 (t, 4H, N- $CH_2$ )。

向6-氮鎘-螺[5,6]十二烷溴化物之水溶液中添加稍微過量的溶解於水中之鎘雙[(三氟甲基)磺醯基]醯亞胺，且將其於室溫下攪拌若干小時。將反應混合物轉移至分液漏斗中且用水洗滌厚層若干次。添加少量二氯甲烷以幫助水層與有機層分離。隨後蒸乾厚有機層，存留淺黃色固體，具有  $96^\circ C$  熔點之6-氮鎘-螺[5,6]十二烷雙[(三氟甲基)磺醯基]



鹽亞胺。ES/MS 168(陽離子  $C_{11}H_{22}N$ ), -280(陰離子  $C_2F_6NS_2O_4$ )。

**實例 6：**

根據實例 5 形成 6-氮鎗-螺[5,6]十二烷溴化物。

向 6-氮鎗-螺[5,6]十二烷溴化物之水溶液中添加稍微過量之銀二氰胺(自  $AgO$  及  $NaN(CN)_2$  新近製備)且將其於室溫下攪拌數小時。過濾該反應混合物且蒸乾濾液存留白色固體，具有  $148^\circ C$  熔點之 6-氮鎗-螺[5,6]十二烷二氰胺。ES/MS 168(陽離子  $C_{11}H_{22}N$ ), -66(陰離子  $C_2N_3$ )。

**實例 7：**

在  $140^\circ C$  高溫及 4500 psig 高壓下，且在氫氣及鐵觸媒存在下氫化己二腈。氫化之後，在減壓及高溫下藉由蒸餾將副產物氮雜環庚烷與主要反應產物 1,6-己二胺分離。

接著例如藉由實例 1、實例 2、實例 5 及實例 6 中之方法，使用副產物氮雜環庚烷形成本發明之離子性液體。

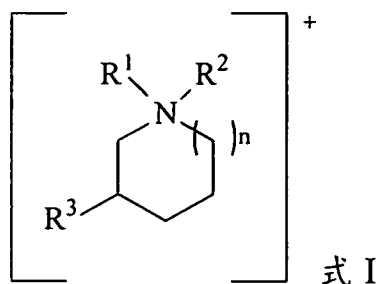
**實例 8：**

在  $115^\circ C$  高溫及 800 psig 高壓下，且在氫氣和阮尼鈷觸媒存在下氫化 2-甲基戊二腈。氫化之後，在減壓及高溫下藉由蒸餾將副產物 3-甲基哌啶與主要反應產物 2-甲基-1,5-戊二胺分離。

接著例如藉由實例 3 及實例 4 中之方法，使用副產物 3-甲基哌啶形成本發明之離子性液體。

## 十、申請專利範圍：

1. 一種離子性液體，其包含根據式I之陽離子：



其中：

n 為 2，

R<sup>1</sup> 係選自由下列各基組成之群：氫、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、芳基或可與 R<sup>2</sup> 一起形成雜環，且

R<sup>2</sup> 係選自由下列各基組成之群：氫、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、芳基或可與 R<sup>1</sup> 一起形成雜環，且

R<sup>3</sup> 係選自由氫及 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基組成之群，且其中 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 不同時選自氫；及

陰離子，其中該陰離子為二氰胺。

2. 如請求項 1 之離子性液體，其中 n=2 且 R<sup>3</sup> 為氫。
3. 如請求項 1 之離子性液體，其中 R<sup>1</sup> 為甲基。
4. 如請求項 1-3 中任一項之離子性液體，其中 R<sup>2</sup> 為丁基。
5. 如請求項 1-3 中任一項之離子性液體，其為 1-丁基-1-甲基-氮雜環庚烷鎗二氰胺。
6. 如請求項 1-3 中任一項之離子性液體，其為 6-氮鎗-螺 [5,6] 十二烷二氰胺。
7. 如請求項 4 之離子性液體，其為 1-丁基-1-甲基-氮雜環庚烷鎗二氰胺。

8. 如請求項4之離子性液體，其為6-氮鎗-螺[5,6]十二烷二  
氮胺。