

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 206**

51 Int. Cl.:

C07D 211/14 (2006.01)

C07D 223/04 (2006.01)

C25B 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2008 E 08756424 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 2162435**

54 Título: **Líquidos iónicos como electrolitos**

30 Prioridad:

01.06.2007 US 941406 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.12.2013

73 Titular/es:

**INVISTA TECHNOLOGIES S.À.R.L. (100.0%)
Zweigniederlassung St. Gallen,
Kreuzackerstrasse 9
9000 St. Gallen, CH**

72 Inventor/es:

**FORSYTH, STEWART;
SEDDON, KENNETH, R. y
WHISTON, KEITH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 433 206 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Líquidos iónicos como electrolitos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a compuestos heterocíclicos que son útiles como líquidos iónicos. La presente solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud provisional N° 60/941.406, presentada el 1 de junio de 2007.

Antecedentes

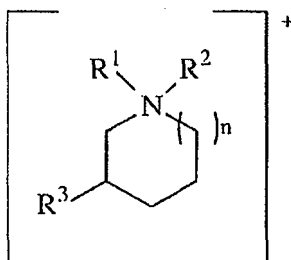
10 Un líquido iónico es un líquido que contiene esencialmente solo iones, es decir, sales fundidas, aunque algunos líquidos iónicos están en un equilibrio dinámico en el que la mayor parte del líquido está constituido por especies iónicas más que por especies moleculares. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "líquidos iónicos" se refiere a líquidos compuestos por iones que son líquidos a, o a menos de, aproximadamente 100 °C.

15 Los líquidos iónicos consisten generalmente en sales de cationes orgánicos. Los cationes orgánicos son generalmente voluminosos y asimétricos tales como iones N-metil-N-alkilpirrolidinio, N-alkilpiridinio, 1-alkil-3-alkylimidazolio y tetraalkilamonio. Puede usarse un número de aniones diferentes, desde haluros hasta aniones inorgánicos, tales como hexafluorofosfato y tetrafluoroborato y hasta aniones orgánicos grandes, tales como bis(trifluorometanosulfonyl)imida, trifluoroacetato o tolueno-4-sulfonato. Por ejemplo, el documento US 7.157.588 B2 enseña composiciones basadas en pirrolidonas N-sustituidas que tienen un catión amonio colgante separado del anillo de pirrolidona por un espaciador alquilo de longitud variable. El documento WO 2006/136529 enseña alquilsulfatos de pirazolío y un procedimiento para su producción. El documento WO 2006/072785 se refiere a líquidos iónicos estables básicos y a usos de los mismos como disolventes.

20 El objeto de la presente invención es proporcionar composiciones líquidas iónicas novedosas.

Descripción de la invención

Según la presente invención, se proporciona un líquido iónico que comprende un catión según la Fórmula I:-



25

Fórmula I

en la que:

n es 2.

R¹ está seleccionado del grupo que consiste en: H, alquilo C₁ - C₁₂ o arilo y

30 R² está seleccionado del grupo que consiste en: H, alquilo C₁ - C₁₂ o arilo y

R³ está seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁-C₁₂; en el que alquilo significa un radical hidrocarburo ramificado o no ramificado, cíclico o acíclico, saturado o insaturado que puede estar sustituido o no sustituido;

y en la que R¹ y R² no están seleccionados simultáneamente a partir de hidrógeno.

35 En una realización preferente, R³ es hidrógeno.

40 Tal como se usa en el presente documento, el término "alquilo" significa un radical hidrocarburo ramificado o no ramificado, cíclico o acíclico, saturado o insaturado (es decir, alqueno o alquino) que puede estar sustituido o no sustituido. Cuando sea cíclico, el grupo alquilo es preferentemente C₃ a C₁₂, más preferentemente C₅ a C₁₀, más preferentemente C₅, C₆ o C₇. Cuando sea acíclico, el grupo alquilo es preferentemente C₁ a C₁₀, más preferentemente C₁ a C₆, más preferentemente metilo, etilo, propilo (n-propilo o isopropilo), butilo (n-butilo, isobutilo o

terc-butilo) o pentilo (incluidos n-pentilo e iso-pentilo), más preferentemente metilo. Se apreciará que el término "alquilo", tal como se usa en el presente documento, incluye alquilo (ramificado o no ramificado), alquenilo (ramificado o no ramificado), alquinilo (ramificado o no ramificado), cicloalquilo, cicloalquenilo y cicloalquinilo.

5 Un grupo alquilo puede estar sustituido con uno o más sustituyentes, incluyendo los posibles sustituyentes alquilo; arilo; heteroarilo; arilalquilo (por ejemplo, bencilo sustituido y no sustituido, incluido alquilbencilo); átomos de halógeno y grupos que contienen halógeno tales como haloalquilo (por ejemplo trifluorometilo) o haloarilo (por ejemplo clorofenilo); alcoholes (por ejemplo hidroxilo, hidroxialquilo, hidroxiarilo, (aril)(hidroxi)alquilo); éteres (por ejemplo alcoxi, ariloxi, alcoxialquilo, ariloxialquilo, alcoxiarilo, ariloxiarilo) y carboxilo (por ejemplo, carboxaldehído, alquil- o aril-carbonilo, carboxi, carboxialquilo o carboxiarilo), amida y nitrilo.

10 Sujetos a las restricciones de la fórmula I anterior, R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes y en una realización son diferentes.

15 Tal como se usa en el presente documento, un "anillo heterocíclico" se refiere a un radical monocíclico, saturado o parcialmente insaturado, heterocíclico en el que el anillo contiene al menos 3 miembros, preferentemente 3-12 miembros, más preferentemente 5 o 6 miembros, de los que un miembro es un átomo de N y al menos dos de los otros miembros son átomos de C. Preferentemente el anillo heterocíclico no está sustituido. A modo de ejemplo no limitante, los grupos N-heterociclilo incluyen aziridinilo, azetidínilo, pirrolidinilo, piperidilo, azepanilo, azonanilo, azecanilo, azacicloundecanilo y azaciclododecanilo.

Tal como se usa en el presente documento, el término "arilo" significa un grupo carbocíclico aromático, tal como fenilo o naftilo (preferentemente fenilo).

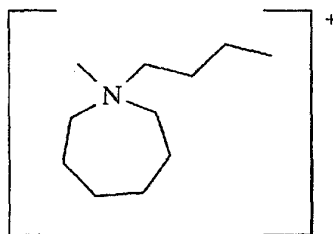
20 El grupo arilo puede estar sustituido con uno o más sustituyentes, incluyendo los posibles sustituyentes alquilo; arilo; heteroarilo; arilalquilo (por ejemplo, bencilo sustituido y no sustituido, incluido alquilbencilo); átomos de halógeno y grupos que contienen halógeno tales como haloalquilo (por ejemplo trifluorometilo) o haloarilo (por ejemplo clorofenilo); alcoholes (por ejemplo hidroxilo, hidroxialquilo, hidroxiarilo, (aril)(hidroxi)alquilo); éteres (por ejemplo alcoxi, ariloxi, alcoxialquilo, ariloxialquilo, alcoxiarilo, ariloxiarilo) y carboxilo (por ejemplo, carboxaldehído, alquil- o aril-carbonilo, carboxi, carboxialquilo o carboxiarilo), amida y nitrilo. Preferentemente, el grupo arilo no está sustituido.

30 Tal como se usa en el presente documento, el término "heteroarilo" significa un grupo aromático que contiene uno o más heteroátomos, seleccionados preferentemente de entre N, O y S, tales como piridilo, pirrolilo, quinolinilo, furanilo, tienilo, oxadiazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, pirazolilo, triazolilo, imidazolilo, pirimidinilo, indolilo, pirazinilo o indazolilo.

Tal como se usa en el presente documento, el término "halógeno" significa un radical flúor, cloro, bromo o yodo.

En una realización, ni R^1 ni R^2 están seleccionados de hidrógeno.

35 En una realización, tanto R^1 como R^2 son grupos alquilo C_1 - C_{12} opcionalmente sustituidos. Preferentemente, R^1 es un grupo alquilo C_1 - C_6 opcionalmente sustituido y R^2 es un grupo alquilo C_1 - C_6 opcionalmente sustituido. Preferentemente, los grupos alquilo R^1 y R^2 no están sustituidos. Preferentemente, R^1 es un grupo butilo no sustituido. Preferentemente, R^2 es un grupo metilo. Preferentemente, el catión del líquido iónico es de fórmula Ia, es decir 1-butil-1-metil-azepanilo



Fórmula Ia

40 En otra realización, uno de R^1 y R^2 es un grupo alquilo C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido y el otro es un grupo arilo opcionalmente sustituido. Preferentemente, el grupo alquilo opcionalmente sustituido es un grupo alquilo C_1 - C_6 opcionalmente sustituido. Preferentemente el grupo alquilo no está sustituido. Preferentemente el grupo arilo no está sustituido.

45 En otra realización, tanto R^1 como R^2 son grupos arilo opcionalmente sustituidos. Preferentemente los grupos arilo no están sustituidos.

En otra realización, el líquido iónico comprende uno o más cationes diferentes, representados todos por la Fórmula I.

5 En otra realización, el líquido iónico comprende uno o más cationes diferentes, representados todos por la Fórmula I, y uno o más cationes adicionales seleccionados del grupo que consiste en imidazolio, pirazolio, oxazolio, tiazolio, triazolío, piridinio, piridazinio, pirimidinio, fosfonio y pirazinio, en el que el catión adicional o cada uno de dichos cationes adicionales está sustituido con un grupo sustituyente seleccionado de entre alquilo C₁-C₁₂ o arilo tal como se han definido anteriormente, preferentemente alquilo C₁-C₁₂.

El líquido iónico según la fórmula I comprende un anión, X⁻, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en: bis(trifluorometilsulfonil)imida; dicianamida; hexahalofosfatos (preferentemente hexafluorofosfato o hexaclorofosfato); tetrahaloboratos (preferentemente tetrafluoroborato o tetracloroborato); haluros; nitratos; sulfatos; fosfatos; carbonatos; sulfonatos; carboxilatos y silicatos.

10 Los sulfatos pueden seleccionarse del grupo que consiste en sulfato, hidrogenosulfato, alquil o arilsulfato, alquil o arilsulfonatos, trifluorometanosulfonato y tolueno-4-sulfonato, alquil o aril-oxoaniones sulfato. Preferentemente, los oxoaniones sulfato están seleccionados de entre persulfato (SO₅²⁻), sulfito (SO₃²⁻), hiposulfito (SO₂²⁻), peroxidisulfito (S₂O₈²⁻).

15 Los fosfatos pueden seleccionarse de los grupos que consisten en: fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, alquil o arilfosfato, alquil o arilfosfonatos, alquil o arilfosfinatos, otros oxoaniones fosfato y metafosfato.

Los carbonatos pueden seleccionarse del grupo que consiste en carbonato e hidrogenocarbonato, alquil o arilcarbonatos y otros oxoaniones carbonato.

Los carboxilatos pueden seleccionarse del grupo que consiste en: alquilcarboxilatos; arilcarboxilatos y etilendiaminatetraacetato.

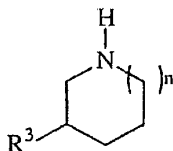
20 Tal como se usa en el presente documento, el término "alquilcarboxilatos" se refiere a compuestos de alquilo con un o más grupos carboxilato, preferentemente uno, dos o tres grupos carboxilato. Los alquilcarboxilatos incluyen formiato; acetato, propanoato, butanoato, pentanoato, hexanoato, heptanoato, octanoato, nonanoato, decanoato, oxalato; succinato; crotonato; fumarato. El término "alquilcarboxilatos", tal como se usa en el presente documento, incluye también carboxilatos en los que el grupo alquilo está sustituido con los grupos sustituyentes referidos en el presente documento y, por lo tanto, incluye además glicolato; lactato; tartrato; hidrogenotartrato; malato; citrato; trifluoroacetato; pentafluoropropanoato; heptafluorobutanoato; mandelato y fenilacetato

25 Tal como se usa en el presente documento, el término "arilcarboxilatos" se refiere a compuestos de arilo con uno o más grupos carboxilato pendientes, preferentemente uno, dos o tres grupos carboxilato. Los arilcarboxilatos incluyen benzoato; bencenodicarboxilato; bencenotricarboxilato; bencenotetracarboxilato; clorobenzoato; fluorobenzoato; pentaclorobenzoato; pentafluorobenzoato y salicilato.

Preferentemente X⁻ es dicianamida o bis(trifluorometanosulfonil)imida.

Preferentemente, el líquido iónico que comprende el catión de fórmula I y el anión X⁻ está seleccionado del grupo que consiste en bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butil-1-metil-azepanio y dicianamida de 1-butil-1-metil-azepanio.

35 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de un líquido iónico según la fórmula I, comprendiendo el procedimiento al menos una N-sustitución del compuesto de fórmula II:



Fórmula II

en la que:

40 n es 2.

R³ está seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁-C₁₂.

En una realización preferente, R³ es hidrógeno.

45 Tal como se usa en el presente documento, la etapa de N-sustitución es una etapa de N-alquilación o N-arilación y comprende poner en contacto un agente de N-sustitución (es decir, un agente de N-alquilación o N-arilación) con el compuesto de Fórmula II. Dichos procedimientos de síntesis son bien conocidos en la técnica y pueden llevarse a cabo usando cualquier procedimiento conocido por el experto. En una realización preferente, la etapa de N-

sustitución es una N-alquilación. Un ejemplo no limitante de la N-alquilación de azepano se describe en la publicación Journal of Organic Chemistry, Vol. 60, Nº 26, 1995, 8371-8374. Las etapas de N-sustitución se describen más adelante en el presente documento con referencia a la N-alquilación, aunque debe apreciarse que las etapas de N-arilación correspondientes están disponibles para el experto.

5 La etapa, o cada una de las etapas, de N-alquilación puede llevarse a cabo con cualquier reactivo alquilante C₁-C₁₂ que sea capaz de cuaternizar el nitrógeno de amina de la fórmula II. Preferentemente, la etapa, o cada una de las etapas, de N-alquilación se lleva a cabo usando un agente o agentes alquilantes C₁-C₁₂ seleccionados del grupo que consiste en agentes alquilantes C₁-C₁₂ (por ejemplo, haluros de alquilo, sulfonatos de alquilo o sulfatos de alquilo).
10 Las reacciones de N-arilación correspondientes pueden llevarse a cabo usando sulfonatos de arilo o sulfatos de arilo.

Preferentemente, la reacción, o cada una de las reacciones, de N-sustitución puede llevarse a cabo en un disolvente inerte, tal como acetonitrilo, acetona, metanol o diclorometano.

En una realización, se lleva a cabo una única etapa de N-sustitución. El líquido iónico producido usando el procedimiento de esta realización tiene la fórmula descrita por la fórmula I, en la que R¹ o R² es hidrógeno.

15 En otra realización, se llevan a cabo dos etapas de N-sustitución. El líquido iónico producido usando el procedimiento de esta realización tiene la fórmula descrita por la fórmula I, en la que ni R¹ ni R² es hidrógeno.

En la realización que comprende dos etapas de N-sustitución, ambas etapas de N-sustitución pueden llevarse a cabo usando el mismo agente de N-sustitución. Preferentemente, se usan agentes de N-sustitución diferentes para cada etapa de N-sustitución.

20 Las dos etapas de N-sustitución pueden llevarse a cabo secuencial o simultáneamente y se llevan a cabo preferentemente secuencialmente.

Preferentemente, las dos etapas de N-sustitución se llevan a cabo secuencialmente con agentes de N-sustitución diferentes. Preferentemente, la primera etapa de N-sustitución se lleva a cabo con el agente N-alquilante bromuro de butilo. Preferentemente, la segunda etapa de N-sustitución se lleva a cabo con el agente N-alquilante yoduro de metilo.
25

Preferentemente, la única, o la primera, etapa de N-sustitución se lleva a cabo a una temperatura inferior a aproximadamente 100 °C, más preferentemente inferior a aproximadamente 75 °C, más preferentemente inferior a aproximadamente 50 °C, más preferentemente inferior a aproximadamente 20 °C.

30 En la realización en la que se realizan dos etapas de N-sustitución, las dos etapas de N-sustitución se llevan a cabo preferentemente de forma secuencial. La segunda etapa de N-sustitución se lleva a cabo a una temperatura inferior a aproximadamente 100 °C, más preferentemente inferior a aproximadamente 75 °C, más preferentemente inferior a aproximadamente 50 °C, más preferentemente inferior a aproximadamente 20 °C. Preferentemente, después de añadir los reactivos la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 100 °C, más preferentemente de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 75 °C, más
35 preferentemente de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 50 °C, más preferentemente a aproximadamente temperatura ambiente.

El componente anión de la única, o la segunda, etapa de N-sustitución puede formar el anión del líquido iónico, X⁻. Preferentemente, el componente anión de la única, o la segunda, N-sustitución está seleccionado del grupo que consiste en haluros, sulfonatos y sulfatos.

40 En una realización alternativa, el procedimiento puede comprender adicionalmente la etapa de intercambio aniónico del producto sal N-sustituida. Antes del intercambio aniónico, puede eliminarse el exceso de agente de N-sustitución, por ejemplo, por evaporación. Además, el producto sal N-sustituida puede lavarse con un disolvente antes de la etapa de intercambio aniónico.

45 La etapa de intercambio aniónico comprende poner en contacto el producto en solución N-sustituido con un agente de intercambio aniónico, opcionalmente en una atmósfera inerte. Preferentemente, la etapa de intercambio aniónico se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 100 °C, más preferentemente de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 75 °C, más preferentemente de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 50 °C, más preferentemente a aproximadamente temperatura ambiente. Preferentemente, el producto en solución N-sustituido y el agente de intercambio iónico se ponen en contacto y se agitan durante varias
50 horas (por ejemplo, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 24 horas, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 horas, más preferentemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 horas). El agente de intercambio iónico comprende un anión X⁻ tal como se ha definido anteriormente pero que es diferente del componente anión de la única, o la segunda, etapa de N-sustitución presente en el producto obtenido a partir de de la única, o la segunda, etapa de N-sustitución.

Preferentemente, el agente de intercambio iónico es una sal metálica del anión X⁻, definido previamente. Preferentemente, el metal es un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.

5 La etapa de intercambio aniónico opcional se realiza normalmente en solución. Los disolventes que se usan en la reacción de intercambio aniónico deben ser inertes con los reactivos y los productos e incluyen metanol, etanol, acetona, acetonitrilo y agua, preferentemente agua. En una realización, la elección del disolvente apropiado, o mezcla de disolventes, que permitirá la separación de la composición que comprende el anión deseado de la composición que comprende el anión menos deseado es bien conocida en la técnica y se ejemplifica en el ejemplo 1. La composición que comprende el anión deseado puede recuperarse después usando una técnica adecuada tal como evaporación o el disolvente reactante, decantación, recristalización y/o filtración.

10 En una realización alternativa, el agente de intercambio aniónico puede ponerse en contacto con el producto sal N-sustituida y mezclarse en un disolvente durante un periodo de tiempo, es decir, más de aproximadamente 5 horas. La composición que comprende el anión deseado puede recuperarse después usando una técnica adecuada tal como evaporación o el disolvente reactante, decantación, recristalización y/o filtración.

Preferentemente, la fórmula II representa azepano.

15 El azepano representado por la fórmula II puede ser un subproducto de la fabricación de 1,6-hexanodiamina. En otra realización, la fórmula II puede representar 3-metilpiperidina. La 3-metilpiperidina representada por la fórmula II puede ser un subproducto de la fabricación de 2-metil-1,5-pentanodiamina. En estas realizaciones de subproductos, la 1,6-hexanodiamina puede producirse mediante la hidrogenación de hexanodinitrilo y la 2-metil-1,5-pentanodiamina puede producirse por la hidrogenación de 2-metilpentanodinitrilo.

20 En esta realización, las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo preferentemente en presencia de gas hidrógeno y de un catalizador, por ejemplo un catalizador de hierro o un catalizador de cobalto Raney. Las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo preferentemente a una temperatura elevada (por ejemplo de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 500 °C, preferentemente de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 350 °C, preferentemente de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 200 °C, preferentemente de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 150 °C). Las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo preferentemente a presión elevada (por ejemplo de aproximadamente 400 psig (2,75 MPa) a aproximadamente 8000 psig (55,15 MPa), preferentemente de aproximadamente 1000 psig (6,89 MPa) a aproximadamente 6000 psig (41,37 MPa), preferentemente de aproximadamente 1500 psig (10,34 MPa) a aproximadamente 5000 psig (34,43 MPa), preferentemente de aproximadamente 3000 psig (20,68 MPa) a aproximadamente 5000 psig (34,43 MPa)). Preferentemente, cuando se usa un catalizador de hierro, la reacción de hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura de 80 °C a aproximadamente 200 °C, preferentemente a aproximadamente 140 °C y/o una presión de aproximadamente 1500 psig (10,34 MPa) a aproximadamente 5000 psig (34,43 MPa), preferentemente de aproximadamente 4500 psig (31,02 MPa). Preferentemente, cuando se usa un catalizador de cobalto Raney, la reacción de hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura de 80 °C a aproximadamente 150 °C, preferentemente a aproximadamente 115 °C y/o una presión de aproximadamente 400 psig (2,75 MPa) a aproximadamente 2500 psig (17,23 MPa), preferentemente de aproximadamente 800 psig (5,51 MPa). Preferentemente, el compuesto de fórmula II se separa de la mezcla del producto, es decir, la 1,6-hexanodiamina o la 2-metil-1,5-pentanodiamina brutas, por destilación a presión reducida y temperatura elevada.

40 Según otro aspecto de la presente invención se proporciona el uso de un líquido iónico de la presente invención en un procedimiento químico.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "procedimiento químico" se refiere a cualquier procedimiento usado en química. Los procedimientos químicos de la presente invención incluyen separaciones, extracciones y síntesis, y abarcan, por ejemplo, el uso de líquidos iónicos como disolventes y como catalizadores, biocatalizadores y en procesos enzimáticos. El procedimiento químico de la presente invención abarca también el uso de líquidos iónicos en aplicaciones de almacenamiento de calor, celdas de combustibles, fluidos de pilas, polimerización, catálisis, purificación de proteínas, deposición metálica y como lubricantes y tensioactivos.

50 Según un procedimiento químico usado en el presente documento, los líquidos iónicos de la divulgación del solicitante se refieren también a su estabilidad catódica cuando se usa como electrolito, caracterizado por un voltaje de descomposición más elevado que electrolitos acuosos, por ejemplo. Este voltaje de descomposición superior está implícito en la medida de su "ventana electroquímica". La ventana electroquímica de una sustancia es un intervalo de voltaje en el que la sustancia no se oxida ni se reduce.

55 La ventana electroquímica se mide usando procedimientos de voltametría cíclica, procedimientos conocidos comúnmente por el experto. Brevemente, el análisis de voltametría cíclica se realizó variando el voltaje entre dos electrodos a través de un electrolito y midiendo el cambio de corriente con respecto al cambio de voltaje. El voltagrama cíclico resultante se representa en una gráfica de corriente (amperios) frente al voltaje aplicado (voltios). Los líquidos iónicos de los que se informa en el presente documento, según la fórmula Ia y Ib, previamente, cuando se usan con el anión bis(trifluorometilsulfonil)amida y se miden con calomelanos de vidrio (CV) frente al electrodo de

referencia Ag/Ag⁺ muestran una ventana de estabilidad, no oxidándose ni reduciéndose de -3,5 voltios a +3,0 voltios.

Como procedimiento químico para los LI divulgados en el presente documento, se proporciona la electrooxidación de productos de despolimerización de nailon 6 o nailon 66. Según las enseñanzas de la patente de Estados Unidos N° 5.468.900 de McKinney y col., que se incorpora al presente documento en su totalidad, se proporciona la conversión de nailon 6 y/o nailon 6,6 a ácido adípico mediante al menos un medio electroquímico por oxidación. Mckinney y col. ejemplifican una diversidad de técnicas de oxidación a partir de las cuales puede llevarse a cabo la conversión de ácido 6-alkilamido-hexanoico a ácido adípico mediante una diversidad de técnicas de oxidación, por ejemplo usando aire, oxígeno o peróxido de hidrógeno. Alternativamente, la oxidación puede llevarse a cabo en una etapa subsiguiente después de completar la despolimerización. La oxidación también puede llevarse a cabo electroquímicamente. Los productos de despolimerización pueden aislarse a partir de la mezcla de reacción de despolimerización y redisolverse en un disolvente adecuado que contenga un electrolito antes de la electrolisis. Alternativamente, puede añadirse un electrolito directamente a la mezcla de reacción de polimerización, evitando la necesidad de aislar los productos de despolimerización. Opcionalmente, puede añadirse un catalizador de oxidación a la solución. La mezcla que se va a oxidar puede analizarse periódicamente y el proceso seguir realizándose hasta que se hayan producido cantidades sustanciales de ácido adípico. Alternativamente, la oxidación puede seguir realizándose hasta que haya pasado un número teórico de columbios. En este punto, el disolvente puede eliminarse y el ácido atípico puede recuperarse de la mezcla que contiene el otro producto de reacción, alquilamida, por cristalización o por otros medios.

Los solicitantes creen que un procedimiento químico que usa los líquidos iónicos divulgados en el presente documento y que tiene una estabilidad catódica alta cuando se usa como electrolito y disolvente puede usarse para oxidar electroquímicamente los mismos materiales que divulgan Mckinney y col. El procedimiento químico propone convertir nailon 6 y/o nailon 6,6 en monómeros de ácido adípico por despolimerización con un ácido monocarboxílico alifático formando alquilamidas, seguida por una oxidación electroquímica de las alquilamidas a ácido atípico, y se realiza usando solo el líquido iónico como disolvente y electrolito, con la opción de añadir ácidos minerales tales como: ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

Los solicitantes creen que la oxidación electroquímica de ácido 6-acetamido-hexanoico, el producto de acetilación principal de nailon 6 puede llevarse a cabo usando sustancialmente un disolvente líquido iónico como electrolito. Opcionalmente, puede estar presente un codisolvente ácido, ácido sulfúrico, para añadir conductividad a la solución resultante. Siguiendo las enseñanzas de Mckinney y col., el ácido 6-acetamido-hexanoico se dispone en una celda electrolítica de un único compartimiento equipada con electrodos laminares de platino paralelos, con una distancia entre los mismos de una pulgada (2,54 mm), y se carga con 7 gramos de ácido 6-acetamido-hexanoico y 75 ml del líquido iónico y 2 ml de ácido sulfúrico concentrado. El contenido de la celda se agita con una barra agitadora magnética durante la electrolisis. Los electrodos se conectan a un circuito eléctrico que contiene un suministro de corriente eléctrica directo adecuado, un amperímetro y un columbímetro. La electrolisis se realiza a una corriente de 480 miliamperios a un voltaje de celda de 2,9 voltios durante un tiempo suficiente para acumular 8074 culombios. Al finalizar dicho proceso experimental, una muestra examinada por CG/EM revelaría que los componentes principales eran ácido 6-acetamido-hexanoico, ácido adípico y ácido 5-formilvalérico. Se cree que se hallaría que la mezcla de productos contendría ácido adípico y ácido 6-acetamido-hexanoico (determinados por análisis cuantitativo mediante cromatografía de líquidos calibrada) a aproximadamente el 50 % de conversión del ácido 6-acetamido-hexanoico para proporcionar el 70 % de ácido adípico sobre una base molar a una eficiencia de corriente de aproximadamente el 70 %.

De un modo similar al anterior, se espera que la oxidación electroquímica de N,N'-hexametenbisacetamida, el producto de acetilación de nailon 6,6. Se usa el mismo aparato de electrolisis que se ha usado anteriormente. La celda se carga con 4 gramos de N,N'-hexametenbisacetamida y 75 ml del líquido iónico y 2 ml de ácido sulfúrico concentrado. La electrolisis se realiza a una corriente de 480 miliamperios a un voltaje de celda de 3,1 voltios durante un tiempo suficiente para acumular 8050 culombios. Se espera que al finalizar el proceso una muestra examinada por CG/EM revelaría que los componentes principales eran N,N'-hexametenbisacetamida, ácido 6-acetamido-hexanoico, ácido adípico, ácido 5-formilvalérico y 6-acetamidocaproaldehído. A un 60 % de conversión de N,N'-hexametenbisacetamida, se espera sobre una base molar un rendimiento del 13 % para el ácido 6-acetamido-hexanoico y un rendimiento del 18 % para el ácido adípico.

También se describe en el presente documento el uso de azepano como precursor en la formación de líquidos iónicos.

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los ejemplos siguientes. Se apreciará que los ejemplos son solo para fines ilustrativos y no se pretende que limiten la invención tal como se ha descrito anteriormente. Puede realizarse una modificación de detalles sin apartarse del alcance de la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1:

La primera N-sustitución de azepano se llevó a cabo usando bromuro de butilo como agente de N-alquilación para formar 1-butilazepano. Se añadió gota a gota una cantidad equimolar de bromuro de butilo a una solución de azepano en metanol manteniendo la temperatura a 20 °C con un baño de hielo-agua. La mezcla se hidrolizó con carbonato de potasio, se extrajo con éter y se secó sobre Na₂SO₄. La solución se destiló de forma fraccionada a presión reducida y la fracción con un punto de ebullición de 195 °C se recogió. RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ 0,90 (t, 3H), 1,28 (sexteto, 2H), 1,42 (m, 2H), 1,60 (m ancho, 8H), 2,42 (m, 2H), 2,60 (m, 4H).

A continuación, se llevó a cabo una segunda N-sustitución sobre el 1-butilazepano usando yoduro de metilo como agente N-alquilante para formar yoduro de 1-butil-1-metilazepanio. Se añadió gota a gota un ligero exceso de yoduro de metilo al 1-butilazepano en diclorometano manteniendo la temperatura por debajo de 20 °C con un baño de hielo-agua. Después, la mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó hasta completar la conversión de la amina (determinada usando RMN de ¹H). Después se añadió dietiléter a la mezcla de reacción y el precipitado blanco se filtró, se lavó con éter y se secó al aire. El sólido blanco yoduro de 1-butil-1-metilazepanio fundía a 214 °C. RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) 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).

Se añadió un ligero exceso de bis[(trifluorometil)sulfonyl]imida de litio disuelta en agua a una solución acuosa de yoduro de 1-butil-1-metilazepanio y se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 5 horas. La mezcla de reacción se transfirió a un embudo de separación y la capa pesada se lavó varias veces con agua. La adición de una pequeña cantidad de diclorometano ayudó a la separación de la capa acuosa y la orgánica. Después, la capa orgánica pesada se evaporó a sequedad dejando un líquido amarillo pálido, bis[(trifluorometil)sulfonyl]imida de 1-butil-1-metilazepanio. ES/EM 170 (Cation C₁₁H₂₄N), -280 (Anion C₂F₆NS₂O₄).

Ejemplo 2:

Se formó yoduro de 1-butil-1-metilazepanio según el ejemplo 1.

Se añadió un ligero exceso de dicianamida de plata (recién preparada a partir de AgO y NaN(CN)₂) a una solución acuosa de yoduro de 1-butil-1-metilazepanio y se agitó a temperatura ambiente durante varias horas. La mezcla de reacción se filtró y el filtrado se evaporó a sequedad dejando un líquido transparente, dicianamida de 1-butil-1-metilazepanio. ES/EM 170 (Cation C₁₁H₂₄N), -66 (Anion C₂N₃).

Ejemplo 3: (Comparativo)

La primera N-sustitución de 3-metilpiperidina se llevó a cabo usando bromuro de butilo como agente de N-alquilación para formar 1-butil-3-metilpiperidina. Se añadió gota a gota una cantidad equimolar de bromuro de butilo a la solución de 3-metilpiperidina en metanol manteniendo la temperatura a 20 °C con un baño de hielo-agua. La mezcla se hidrolizó con carbonato de potasio, se extrajo con éter y se secó sobre Na₂SO₄. La solución se destiló de forma fraccionada a presión reducida y la fracción con un punto de ebullición de 195 °C se recogió. RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) 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).

A continuación, se llevó a cabo una segunda N-sustitución sobre el 1-butil-3-metilpiperidina usando yoduro de metilo como agente N-alquilante para formar yoduro de 1-butil-1-metil-3-metilpiperidinio. Se añadió un ligero exceso de yoduro de metilo gota a gota al 1-butil-3-metilpiperidina en diclorometano manteniendo la temperatura por debajo de 20 °C con un baño de hielo-agua. Después, la mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó hasta completar la conversión de la amina (determinada usando RMN de ¹H). Después se añadió dietiléter a la mezcla de reacción y el precipitado blanco se filtró, se lavó con éter y se secó al aire. La forma sólida blanca yoduro de 1-butil-1-metil-3-metilpiperidinio fundía a 204 °C. RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) 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).

Se añadió un ligero exceso de bis[(trifluorometil)sulfonyl]imida de litio disuelta en agua a una solución acuosa de yoduro de 1-butil-1-metil-3-metilpiperidinio y se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 5 horas. La mezcla de reacción se transfirió a un embudo de separación y la capa pesada se lavó varias veces con agua. La adición de una pequeña cantidad de diclorometano ayudó a la separación de las capas acuosa y orgánica. Después, la capa orgánica pesada se evaporó a sequedad dejando un líquido amarillo pálido, bis[(trifluorometil)sulfonyl]imida de 1-butil-1-metil-3-metilpiperidinio. ES/EM 170 (Cation C₁₁H₂₄N), -280 (Anion C₂F₆NS₂O₄).

Ejemplo 4: (Comparativo)

Se formó yoduro de 1-butil-1-metil-3-metilpiperidinio según el ejemplo 3.

Se añadió un ligero exceso de dicianamida de plata (recién preparada a partir de AgO y NaN(CN)₂) a una solución acuosa de yoduro de 1-butil-1-metil-3-metilpiperidinio y se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 5 horas. La mezcla de reacción se filtró y el filtrado se evaporó a sequedad dejando un líquido transparente, dicianamida de 1-butil-1-metil-3-metilpiperidinio. ES/EM 170 (Cation C₁₁H₂₄N), -66 (Anion C₂N₃).

Ejemplo 5: (Comparativo)

5 Se añadió gota a gota un ligero exceso de 1,5-dibromopentano a una solución de azepano e hidróxido de sodio en agua y se agitó a reflujo durante varias horas. Después, la solución se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con hidróxido de sodio acuoso. Después, la mezcla de reacción se extrajo con cloroformo, se lavó con agua varias veces y se evaporó a sequedad, proporcionando el sólido blanco bromuro de 6-azonia-espiro[5,6]dodecano con un punto de fusión de 260 °C. RMN de ¹H (300 MHz, D₂O) δ 1,50 (m, 6H, CH₂), 1,75 (m, 8H, CH₂), 3,20 (t, 4H, NCH₂), 3,30 (t, 4H, N-CH₂).

10 Se añadió un ligero exceso de bis[(trifluorometil)sulfonyl]imida de litio disuelta en agua a una solución acuosa de bromuro de 6-azonia-espiro[5,6]dodecano y se agitó a temperatura ambiente durante varias horas. La mezcla de reacción se transfirió a un embudo de separación y la capa pesada se lavó varias veces con agua. La adición de una pequeña cantidad de diclorometano ayudó a la separación de la capa acuosa y la orgánica. Después, la capa orgánica pesada se evaporó a sequedad dejando un líquido amarillo pálido, bis[(trifluorometil)sulfonyl]imida de 6-azonia-espiro[5,6]dodecano con un punto de fusión de 96 °C. ES/EM 168 (Cation C₁₁H₂₂N), -280 (Anion C₂F₆NS₂O₄).

Ejemplo 6: (Comparativo)

15 Se formó bromuro de 6-azonia-espiro[5,6]dodecano según el ejemplo 5.

Se añadió un ligero exceso de dicianamida de plata (recién preparada a partir de AgO y NaN(CN)₂) a una solución acuosa de bromuro de 6-azonia-espiro[5,6]dodecano y se agitó a temperatura ambiente durante varias horas. La mezcla de reacción se filtró y el filtrado se evaporó a sequedad dejando un sólido blanco, dicianamida de 6-azonia-espiro[5,6]dodecano con un punto de fusión de 148 °C. ES/EM 168 (Cation C₁₁H₂₂N), -66 (Anion C₂N₃).

Ejemplo 7: (Comparativo)

20 Se hidrógeno hexanodinitrilo en presencia de gas hidrógeno y un catalizador de hierro a una temperatura elevada de 140 °C y una presión elevada de 4500 psig (37,25 MPa). Después de la hidrogenación, el subproducto azepano se separó del producto de reacción principal 1,6-hexanodiamina mediante destilación a presión reducida y a temperatura elevada.

25 El subproducto azepano se usó después para formar líquidos iónicos de la presente invención, por ejemplo mediante los procedimientos de los ejemplos 1, 2, 5 y 6.

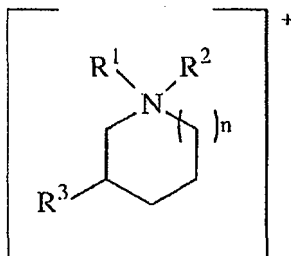
Ejemplo 8: (Comparativo)

30 Se hidrogenó 2-metilpentanidinitrilo en presencia de gas hidrógeno y un catalizador de cobalto Raney a temperaturas elevadas de 115 °C y una presión elevada de 800 psig (5,5 MPa). Después de la hidrogenación, el subproducto 3-metilpiperidina se separó del producto de reacción principal 2-metil-1,5-pentanodiamina mediante destilación a presión reducida y a temperatura elevada.

El subproducto azepano se usó después para formar líquidos iónicos de la presente invención, por ejemplo mediante los procedimientos de los ejemplos 3 y 4.

REIVINDICACIONES

1. Un líquido iónico que comprende un catión según la Fórmula I:



Fórmula I

5 en la que:

n es 2,

R¹ está seleccionado del grupo que consiste en: H, alquilo C₁ - C₁₂ o arilo y

R² está seleccionado del grupo que consiste en: H, alquilo C₁ - C₁₂ o arilo y

R³ está seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁-C₁₂;

10 en el que alquilo significa un radical hidrocarburo ramificado o no ramificado, cíclico o acíclico, saturado o insaturado que puede estar sustituido o no sustituido; y en la que R¹ y R² no están seleccionados simultáneamente de hidrógeno.

2. El líquido iónico según la reivindicación 1, en el que R³ es hidrógeno.

3. El líquido iónico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que R¹ es un grupo metilo.

15 4. El líquido iónico según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que R² es un grupo butilo.

5. El líquido iónico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente un anión X⁻ seleccionado del grupo que consiste en: bis(trifluorometilsulfonyl)imida; dicianamida; hexahalofosfatos; tetrahaloboratos; haluros; nitratos; sulfatos; fosfatos; carbonatos; sulfonatos; carboxilatos y silicatos.

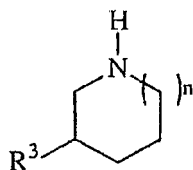
20 6. El líquido iónico según la reivindicación 5, en el que los sulfonatos y carboxilatos son alquilsulfonatos y alquilcarboxilatos respectivamente.

7. El líquido iónico según la reivindicación 5, en el que X⁻ es bis(trifluorometanosulfonyl)imida o dicianamida.

8. El líquido iónico según la reivindicación 5 o 7 que es bis(trifluorometanosulfonyl)imida de 1-butil-1-metil-azepanio o dicianamida de 1-butil-1-metil-azepanio.

9. El uso de un líquido iónico según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 en un procedimiento químico.

25 10. Un procedimiento de preparación de un líquido iónico según las reivindicaciones 1-8, comprendiendo dicho procedimiento al menos una N-sustitución del compuesto de fórmula II:



Fórmula II

en la que:

30 n es 2.

R³ está seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C₁-C₁₂.

11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que se llevan a cabo dos etapas de N-sustitución.
- 5 12. El procedimiento según la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el que el agente de N-sustitución está seleccionado del grupo que consiste en haluros de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de arilo, sulfatos de alquilo y sulfatos de arilo.
13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10-12, en el que el procedimiento comprende una única etapa de N-sustitución y en el que el componente anión de la etapa de N-sustitución es el anión del líquido iónico, X⁻.
- 10 14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10-12, en el que el procedimiento comprende dos etapas de N-sustitución y en el que el componente anión de la segunda etapa de N-sustitución es el anión del líquido iónico, X⁻.
- 15 15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10-12 que adicionalmente comprende un intercambio iónico del producto sal N-sustituida con un agente de intercambio iónico.
16. El procedimiento según la reivindicación 15, en el que X⁻ es como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 5, 6 o 7.
17. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 16, en el que la solución de intercambio iónico es una sal metálica del anión X⁻.
18. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que el metal es un metal alcalino o un metal alcalinotérreo.
- 20 19. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 18 en el que el compuesto de fórmula II es azepano.
20. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que el compuesto de fórmula II es un subproducto de la fabricación de 1,6-hexanodiamina.