(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C07C 253/10
C07C 253/04

(11) 공개번호 10-2004-0068537
(43) 공개일자 2004년07월31일

(21) 출원번호 10-2004-7003992
(22) 출원일자 2004년03월18일
번역문 제출일자 2004년03월18일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2002/003166
(87) 국제공개번호 WO 2003/024919
(86) 국제출원출원일자 2002년09월17일
(87) 국제공개일자 2003년03월27일

(30) 우선권주장 01/12040 2001년09월18일 프랑스(FR)

(71) 출원인 로디아 폴리아미드 인터미디에이츠
프랑스 에프-69192 생-퐁 아브뉘 랑보즈 부와뜨 뽀스딸 33

(72) 발명자 바쎄쟝-마리
프랑스에프-69300깔뤼르에뀌르슈멩제.제.길라르18

쇼벵이브
프랑스에프-37000뚜르쁠라스프랑수와시까르10

갈랑쟝-크리스또프
프랑스에프-69003리용뤼드독뙤르롱145

니꼴라이게리
프랑스에프-69100비예르반뤼프로페쇠르깔메뜨1

발레리오크리스띤
프랑스에프-69100비예르반뤼아나똘프랑스148

발레크리스또프
프랑스에프-69100비예르반아브뉘로베르로쎌리니11

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 있음

(54) 니트릴 화합물의 제조 방법

요약

본 발명의 시안화수소와의 반응으로 불포화 유기 화합물로부터 니트릴 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로 본 발명은 대량의 화합물, 예컨대 헥사메틸렌디아민 및 ε-카프로락탐의 제조를 위한 중요한 화학 중간체인 아디포니트릴의 합성에 사용되는 니트릴 화합물의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 시안화수소, 및 하나 이상의 에틸렌성 불포화 포함 유기 화합물 사이의 히드로시안화 반응으로 하나 이상의 니트릴 작용기를 포함하는 유기 화합물의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 반응은 니켈, 백금 및 팔라듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 원소 및 유기인 리간드를 포함하는 촉매계의 존재에서 수행된다. 또한, 반응 매질은 히드로시안화 반응이 수행되는 온도 이상에서 액체 상태인 이온성 액체를 함유한다.

색인어

니트릴 화합물

명세서

본 발명의 시안화수소와의 반응으로 불포화 유기 화합물로부터 니트릴 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

더욱 구체적으로, 주요 화합물, 예컨대 헥사메틸렌디아민 및 ε-카프로락탐의 제조의 중요한 화학적 중간체인 아디포니트릴의 합성에 사용되는 니트릴 화합물의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 2개의 화합물은 특히 중합체, 예컨대 폴리아미드, 더욱 특히 폴리아미드-6 및 폴리아미드-6,6, 또는 다른 중합체, 예컨대 폴리우레탄의 제조에 사용된다.

니트릴 화합물의 제조의 몇 가지 방법은 제공되어 있다. 이들 중에서, 시안화수소와의 반응에 의한 올레핀 또는 폴리올레핀, 예를 들어, 1,3-부타디엔의 직접적인 히드로시안화는 수많은 특허 또는 공개의 주제를 이루는 공업적으로 개발된 방법이다.

이 방법은 기본적으로 불포화 니트릴 화합물을 제조하기 위해 HCN 의 하나의 분자를 하나의 에틸렌성 불포화에 제1 단계로 첨가하는 것으로 이루어진다. 사실상, 이러한 단계로 불포화 니트릴의 수많은 이성질체가 제조된다. HCN 의 추가 분자의 첨가로 인해, 개시 올레핀이 1,3-부타디엔일 때 폴리니트릴, 예를 들어 디니트릴, 예컨대 아디포니트릴이 차후 단계에서 생성된다.

중요한 용도 특성을 갖지 않는 부산물의 제조를 피하거나 제한하기 위해, 상기 방법은 제1 히드로시안화 단계 후에 '이성질체화 단계' (이는, 부타디엔의 히드로시안화의 경우에, 대부분의 분지화 니트릴 이성질체를 선형 니트릴 이성질체, 예컨대 3- 및 4-펜텐니트릴로 전환시키는 것으로 이루어짐) 로 공지된 단계를 포함한다.

이들 반응은 유기 리간드와의 착체의 형태로 존재하는, 금속, 일반적으로 니켈을 기재로 한 촉매의 존재에서 액상에서 통상 수행된다. 이 반응은 균일한 매질에서 수행될 수 있는데, 이 촉매는 히드로시안화 매질, 특히 올레핀 또는 니트릴 또는 제3 용매에 용해된다. 또한, 몇 개의 액상을 나타내는 매질로 수행될 수 있는데, 촉매는 올레핀 및 니트릴에 의해 형성된 상(相) 과 별개인, 상들 중의 하나, 더욱 구체적으로 극성 제3 용매, 통상 물에, 실온 이상에서 용해된다. 후자의 구현예로 촉매를 더욱 쉽게 추출하고 회수하여 촉매에 의한 극소의 불순물을 포함하는 니트릴 화합물을 수득할 수 있다.

이들 촉매계는 수많은 특허에 개시되었고 몇 부류의 리간드는 연구되었다. 리간드는 통상 유기 인(燐) 화합물, 예컨대 포스파이트, 포스피나이트, 포스포나이트 또는 포스핀이다. 2상 매질에서의 방법의 경우에, 이들 유기 인 리간드는 극성 상에서의 용해성을 갖기 위해 유익하게는 하나 이상의 이온성 기, 예컨대 술포네이트, 포스포네이트, 카르복실레이트 또는 암모늄 기를 포함한다.

이들 방법의 개시의 예로서, 특허 US 3 496 217 을 언급할 수 있는데, 이는 리간드, 예컨대 트리아릴 포스파이트와 착화된 니켈을 기재로 한 촉매의 존재에서 시안화수소와 부타디엔의 반응으로 아디포니트릴을 합성하는 방법을 개시하고 있다. 이 반응은 단일상 매질에서 촉매작용과 함께 수행된다.

프랑스 특허 No. 2 338 253 는 또한 부타디엔의 히드로시안화에 의한 아디포니트릴의 합성 방법을 개시하고 있다. 이 반응은 2상 액체 매질에서 수행되는데, 촉매는 액상으로 존재한다. 이 방법으로 유기 상에서 촉매, 즉 금속없이 아디포니트릴을 회수할 수 있다. 개시된 촉매는 또한 포스핀형의 리간드와 조합하여 금속, 예컨대 니켈을 기재로 한 촉매이다. 그러나, 이 리간드는 촉매가 물에 용해되거나 분산될 수 있도록 하는 술포네이트 라디칼을 포함한다.

또한, 불포화 니트릴 화합물의 히드로시안화를 위해 니켈계 촉매를 촉진제, 예컨대 루이스산, 예를 들어, 아연 클로라이드 또는 트리페닐보란과 조합하는 것은 공지되어 있다.

신규 촉매계를 개발하거나 반응 조건 및 히드로시안화 매질의 조성물을 변경하여 히드로시안화에 의한 니트릴의 합성의 수행 달성을 향상시키기 위해 계속해서 연구가 수행된다.

최근 공개된 특허 중에서, US 6 169 198 는 메탈로센-인 유형의 신규 리간드의 사용을 개시하고 있다. 마찬가지로, 특허 US 5 773 637 는 루이스산으로서 퍼플루오로알킬술포네이트 화합물의 사용을 개시하고 있다.

본 발명의 목적 중의 하나는 시안화수소와의 반응으로 올레핀의 히드로시안화에 의한 니트릴의 신규 제조 방법을 제공하는 것인데, 이 방법으로 고수율 및 고선택도의 선형 니트릴, 및 향상된 안정성의 촉매계를 수득할 수 있다.

이 때문에, 본 발명은 시안화수소, 및 하나 이상의 에틸렌성 불포화 포함 유기 화합물 사이의 히드로시안화 반응을 수행하여 하나 이상의 니트릴 작용기를 포함하는 유기 화합물의 제조 방법을 제공한다. 상기 유기 화합물은, 몇 개의 에틸렌성 불포화를 포함할 때, 본 발명에서 아주 간단하게는 올레핀 또는 폴리올레핀으로 불린다. 그러나, 용어 '올레핀'은 본 발명에 적합한 유기 화합물을 탄화수소로 제한하는 것으로 해석되어서는 안되지만, 또한 하나 이상의 에틸렌성 불포화를 포함하고 탄소 및 수소 이외의 원자 또는 탄화수소류의 혼합물, 예컨대 C_4 절단으로서 탄화수소류 분야에서 공지된 오일의 증류로 수득한 혼합물을 포함할 수 있는 유기 화합물에 관한 것이다. 이러한 절단은 불순물, 예컨대 아세틸렌성 불포화를 포함하는 화합물을 예를 들어 수소화로 제거하거나 전환시키기 위해 처리된다 (US 특허 No. 6 197 992). 화합물은 불포화류 및 니트릴 작용기를 포함하는 본 발명의 의미 내에서 '올레핀', 예컨대 HCN 과 폴리올레핀의 반응으로 수득한 불포화 니트릴 화합물로서 간주될 것이다.

본 발명의 특징에 따라, 반응은 니켈, 백금 및 팔라듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 원소 및 유기 인 리간드를 포함하는 촉매계의 존재에서 수행되는데, 반응 매질은 히드로시안화 반응이 수행되는 온도 이상에서 액체 상태인 이온성 액체를 추가적으로 포함한다.

제1 구현예에서, 이온성 액체, 및 히드로시안화될 화합물은 반응 온도 이상에서 완전한 혼화성이 있다. 히드로시안화 반응은 균일 또는 단일상 매질에서 수행된다.

제2 구현예에서, 이온성 액체 및 히드로시안화될 화합물은 반응 온도 이상에서 완전한 혼화성이 있거나 반응 온도에서 단지 부분적으로 혼화성이 있다. 반응은 비균일 또는 2상 매질에서 수행된다. 이러한 구현예에서, 촉매계는 이온성 액체에 용해되는 것이 유익하다.

이들 구현예 모두에서, 저극성의 용매를 첨가할 수 있다. 저극성의 용매는 히드로시안화된 생성물 및 이온성 액체의 분리를 촉진하기 위해, 특히 촉매계의 추출을 가능하게 하기 위해서 반응의 시작부터 첨가될 수 있지만 또한 단지 반응의 종료 후에 사용될 수 있다. 이는 저극성의 용매는 이온성 액체가 상기 용매, 미전환 올레핀 및 형성된 니트릴 화합물로 구성된 상에서 불용성이 되도록 하는 역할을 갖기 때문이다.

구현예가 무엇이든지 간에, 촉매계가 이온성 액체에 적어도 부분적으로 혼화되는 것이 바람직하다. 유익하게는, 이러한 혼화성은 유기 인 리간드의 분자 중 하나 이상의 이온성 기의 존재에 의해 얻을 수 있다. 이온화 기로서, 음이온 기, 예컨대 술포네이트, 포스포네이트, 포스피네이트, 카르복실레이트 또는 술피네이트, 또는 양이온성 기, 예컨대 구아니디늄, 암모늄, 피리디늄, 이미다졸륨, 포스포늄 또는 술포늄을 언급할 수 있다. 이들 이온성 기의 수 및 본성은 바람직하게는 리간드가 이온성 액체에 용해되도록 하기 위해서 선택된다. 이온화 기의 본성이 이온성 액체와 관련된 음이온 또는 양이온의 본성과 동일한 것이 유익할 수 있다.

본 발명에 적합한 촉매계는 바람직하게는 제로(0) 산화 상태의 니켈 원소, 또는 상기에 기재된 몇 개의 이온화 기를 포함할 수 있는 유기 인 리간드와의 착체를 포함하는 것 또는 전이 금속, 더욱 특히 상기의 촉매 금속, 특히 니켈을 갖는 배위 화합물을 제공할 수 있는 인을 포함하는 화합물이다. 이들 화합물은 모노-, 비- 또는 폴리덴테이트일 수 있고 소수성 또는 친수성을 나타낼 수 있다. 이들 화합물은 부타디엔의 히드로시안화와 관련된 수많은 특허에 개시되었고, 특히 오르가노포스파이트, 오르가노포스포나이트, 오르가노포스피나이트 및 오르가노포스핀을 포함하는 몇 개의 부류에 속한다.

그와 같은 촉매계 및 이의 제조 방법은 2 338 253, 2 710 909, 2 711 987, 2 739 378 및 2 778 915 에 개시되어 있다.

본 발명에 적합하고 바람직하게는 상기의 하나 이상의 이온성 기에 의해 치환된 유기 인 화합물의 예로서 알킬포스핀, 아릴포스핀, 알킬아릴포스핀, 알킬 포스파이트, 아릴 포스파이트, 알킬아릴 포스파이트, 알킬포스피나이트, 아릴포스피나이트, 알킬아릴포스피나이트, 알킬포스포나이트, 아릴포스포나이트 또는 알킬아릴포스포나이트를 언급할 수 있고, 그의 유기 부분은 36개 이하의 탄소를 포함한다.

화합물의 예로서 트리부틸포스핀, 디메틸(n-옥틸)포스핀, 트리시클로헥실포스핀, 트리페닐포스핀, 톨릴포스핀, 트리스(p-메톡시페닐)포스핀, 디페닐에틸포스핀, 디메틸페닐포스핀, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄, 트리에틸 포스파이트 또는 디페닐 포스파이트를 언급할 수 있고, 상기 화합물은 바람직하게는 상기에 기재된 하나 이상의 이온성 기를 포함한다.

그와 같은 화합물의 예로서, 트리페닐포스핀(모노 메타 소듐 술페이트) (TPPMSNa), (5-소디오카르복시푸르-2-일)디페닐포스핀 또는 (3-소디오술피나토페닐)디페닐포스핀을 언급할 수 있다.

상기 특허에 개시되어 있는 바와 같이, 촉매는 매질 또는 원위치에 도입되기 전에 제조될 수 있다.

이를 위해, 유기 인 리간드가 용해되는 매질에 첨가된, 촉매 원소, 예컨대 니켈을 형성하는 금속의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 그와 같은 매질은 이온성 액체일 수 있다. 이렇게 형성된 촉매계는 히드로시안화 매질에 첨가된다.

상기 화합물 중에서 바람직한 화합물은 니켈의 화합물이다. 비제한적인 예로서 하기를 언급할 수 있다;

- 니켈이 산화 상태 0 인 화합물, 예컨대 포테슘 테트라시아노니켈레이트 $K_4[Ni(CN)_4]$, 비스(아크릴로니트릴)니켈(0), 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈 및 Va 족으로부터의 리간드를 포함하는 유도체, 예컨대 테트라키스 (트리페닐포스핀) 니켈(0);

- 니켈의 산화 상태가 0 초과인 니켈 화합물, 예컨대 카르복실레이트 (특히 아세테이트), 카르보네이트, 비카르보네이트, 보레이트, 브로마이드, 클로라이드, 시트레이트, 티오시아네이트, 시아니드, 포르메이트, 히드록시드, 히드로포스파이 트, 포스파이트, 포스페이트 및 유도체, 요오드화물, 니트레이트, 술페이트, 술파이트, 아릴- 및 알킬술포네이트, 알릴 또는 아세틸아세토네이트.

니켈 화합물이 자체로 제조 매질, 예컨대 이온성 액체에 용해될 필요는 없다. 이는 착체가 용해되는 것으로, 즉 니켈의 용해가 리간드의 이온성 액체로의 첨가 동안에 일어나는 것으로 충분하기 때문이다.

사용된 니켈 화합물이 니켈의 산화 상태 0 초과에 상응할 때, 반응 조건 하에서 후자와 반응하는 것이 바람직한 니켈의 환원제는 반응 매질에 첨가된다. 이 환원제는 유기 또는 무기 또는 수소일 수 있다. 비제한적인 예로서, 바람직하게는 물에 용해되는 Zn 분말, 마그네슘, KBH_4, $NaBH_4$ 및 보로히드라이드를 언급할 수 있다.

환원제는 산환/환원 당량의 수는 1 10 인 양으로 첨가된다. 그러나, 1 미만 및 10 초과의 값은 제외된다.

사용된 니켈 화합물이 니켈 산화 상태 0 에 해당할 때, 상기에서 언급한 유형의 환원제는 또한 첨가될 수 있지만 이러한 첨가가 필수적인 것은 아니다.

동일한 환원제는 철 화합물을 사용할 때 적합하다.

팔라듐의 경우에, 환원제는 또한 반응 매질 (포스핀, 용매, 올레핀) 의 성분일 수 있다.

본 발명에 따라, 반응 매질은 이온성 액체를 포함한다. 이 이온성 액체는 5원 또는 6원 방향족 고리와 관련하여 (+) 전하, 및 음이온을 가지고 있는 이온성 화합물 (이의 양이온은 하나 이상의 헤테로원자, 예컨대 N, P 또는 S 를 갖는 오늄형임) 이다.

그와 같은 화합물은 예를 들어 Yves Chauvin 및 Helene Olivier-Bourbigou 에 의한 기사 (제목: 'Nonaqueous ionic liquids as reaction solvents', Chemtech 출판, 12, 1995 , p. 66), T. Welton 에 의한 논문 (Chem. Rev. 발행, 1999, p. 2071), 또는 특허, 예컨대 특허 EP 971 854 에 기재되어 있다.

본 발명의 바람직한 특성에 따라, 이온성 액체는 구조, 즉 테트라알킬암모늄, N-알킬이미다졸륨, N-알킬피리디늄, N-알킬피콜리늄, N-알킬트리아졸륨, N-알킬플루오로피라졸륨, N-피롤리디늄, 알킬술포늄, 테트라알킬포스포늄 및 알킬옥소늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 양이온을 포함한다.

본 발명의 바람직한 양이온의 예로서, 알킬이미다졸륨, 예컨대 1,3-디메틸이미다졸륨, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 또는 1,2,3-트리메틸이미다졸륨을 언급할 수 있다.

본 발명의 바람직한 음이온의 예로서, 할라이드, 니트레이트, 포스페이트, 히드로술페이트, 퍼플루오로알킬술포네이트, 비스(퍼플루오로알킬술포닐)아미드, 비스(플루오로술포닐)아미드, 비스(플루오로포스포릴)아미드, 트리스(퍼플루오로알킬술포닐)메티드, 붕소, 알루미늄, 갈륨 또는 철 테트라할라이드, 인, 비소 및 안티몬 헥사할라이드, 아연 및 주석 트리할라이드, 또는 구리 디할라이드로부터 선택된 음이온을 언급할 수 있다.

본 발명의 바람직한 음이온은 Br^-, I^-, BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^-, $A1C1_4^-$, $ZnCl_3^-$, $SnC1_3^-$ 및 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 이다.

본 발명의 방법에 적합한 음이온성 액체는 히드로시안화 반응이 수행되는 온도 이상에서 액체 상태이어야 한다. 그러나, 100 ℃ 미만의 온도에서 액체 상태인 이온성 액체는 2상계의 경우에 반응 매질로부터 촉매의 더 나은 분리 및 추출을 가능하게 하므로 바람직하다.

또한, 본 발명의 구현예 (단일상 또는 2상계) 에 따라, 히드로시안화 반응이 수행되는 온도에서만 또는 이 온도 근처에서 반응 매질에서 혼화성이 있거나 적어도 부분적으로 혼화성이 있는 이온성 액체는 본 발명의 실행에 완전히 부합한다.

2상 매질의 구현예에서, 저온 이상에서의 이온성 액체의 불혼화성은 바람직하게는 저극성의 용매의 반응 매질에 추가하여 얻는다. 이러한 용매는 히드로시안화될 올레핀 및 생성될 니트릴을 용해시키고 이온성 액체가 올레핀 및 생성될 니트릴에 용해되지 않게 한다. 저극성 용매의 예로서, 불포화 탄화수소, 예컨대 헥산, 헵탄, 옥탄 또는 톨루엔, 또는 에테르, 예컨대 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르 또는 메틸 이소부틸 에테르를 언급할 수 있다.

히드로시안화 반응을 수행하기 위한 조건은 실시예를 통해 하기에 기재되어 있다.

따라서, 사용된 니켈 화합물 또는 다른 전이금속 화합물의 양은 10 -4 1, 바람직하게는 0.005 0.5 몰의 니켈의 히드로시안화될 또는 이성질체화될 유기 화합물 1몰에 대해 전이금속의 몰 농도 또는 사용된 니켈 또는 다른 전이금속의 몰 농도를 얻기 위해 선택된다.

촉매를 형성하기 위해 사용된 리간드의 양은 전이금속 1몰에 대해 화합물의 몰수가 0.5 50, 바람직하게는 2 10 이 되도록 선택된다.

히드로시안화 반응은 통상 10 ℃ 200 ℃, 바람직하게는 30 ℃ 120 ℃ 의 온도에서 수행된다.

본 발명의 방법은 연속적으로 또는 배치식으로 수행될 수 있다.

사용된 시안화수소는 금속 시아니드, 특히 소듐 시아니드, 또는 시아노히드린, 예컨대 아세톤 시아노히드린으로부터, 또는 다른 공지된 합성 방법으로 제조될 수 있다.

시안화수소는 기상 또는 액상으로 반응기에 도입된다. 또한 유기 용매에 미리 용해될 수 있다.

배치식 실행의 환경에서, 실제로 불활성 가스 (예컨대 질소 또는 아르곤) 를 사용하여 미리 퍼지한 반응기에 전부 또는 일부의 각종 성분, 전이금속 화합물, 임의의 환원제 및 용매를 포함하는 용액, 또는 상기 성분을 따로따로 충전할 수 있다. 통상적으로, 그 다음, 반응기를 선택한 온도로 설정한 다음, 히드로시안화될 화합물을 도입한다. 그 다음, 시안화수소 자체를 바람직하게는 연속식 및 일정하게 도입한다.

반응이 완결될 때, 반응 혼합물을 냉각 후 회수하고, 2상계의 경우에 예를 들어 촉매계 포함 상 및 저극성 또는 무극성의 용매에 의해 형성된 상, 히드로시안화 생성물 및 전환되지 않았던 것의 분리로 반응 생성물을 단리한다. 후자의 상으로부터의 생성물을 예를 들어 증류로 분리할 수 있다. 단일상계의 경우에, 다른 분리 수단, 예컨대 증류 또는 액체/액체 추출을 사용할 수 있다.

히드로시안화될 생성물이 니트릴 작용기 포함 불포화 화합물인 경우에, 촉매계와 함께 1종 이상의 루이스산을 포함하는 조촉매를 사용하는 것이 유익하다.

이 반응은 특히 에틸렌성 불포화를 포함하는 지방족 니트릴, 특히 부타디엔의 히드로시안화로 수득한 선형 펜텐니트릴, 예컨대 3-펜텐니트릴, 4-펜텐니트릴 및 이의 혼합물을 디니트릴, 더욱 구체적으로 아디포니트릴로 전환하는 것으로 이루어진다.

이들 펜텐니트릴은 양, 통상 소량의 다른 화합물, 예컨대 2-메틸-3-부텐니트릴, 2-메틸-2-부텐니트릴, 2-펜텐니트릴, 발레로니트릴 아디포니트릴, 2-메틸글루타로니트릴, 2-에틸숙시노니트릴 또는 부타디엔 (이는 부타디엔의 히드로시안화용 이전의 반응 및/또는 2-메틸-3-부텐니트릴의 펜텐니트릴로의 이성질체화로부터 유래함) 을 포함할 수 있다.

조촉매로서 사용된 루이스산은, 에틸렌성 불포화를 포함하는 지방족 니트릴의 히드로시안화의 경우에, 수득한 디니트릴의 직선성, 즉 형성된 모든 디니트릴에 대한 선형 니트릴의 % 를 향상시키고/시키거나 촉매의 활성도 및 수명을 증가시킬 수 있다.

용어 '루이스산' 은 통상적인 정의에 따라 본 명세서에서 전자쌍을 받아들이는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다.

특히 G.A. Olah 에 의해 편집된 논문 'Friede1-Crafts and Related Reactions' (Volume I, pages 191 - 197 (1963)) 에 인용된 루이스산을 사용할 수 있다.

본 방법에서 조촉매로서 사용될 수 있는 루이스산은 원소 주기율표 Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb 및 VIII 족의 원소의 화합물로부터 선택된다. 이들 화합물은 통상 염, 특히 할라이드, 예컨대 클로라이드 또는 브로마이드, 술페이트, 술포네이트, 할로술포네이트, 퍼할로알킬술포네이트, 특히 플루오로알킬술포네이트 또는 퍼플루오로알킬술포네이트, 카르복실레이트, 포스페이트, 비스(퍼플루오로알킬술포닐)아미드 및 트리스(퍼플루오로알킬술포닐)메티드이다.

그와 같은 루이스산의 비제한적인 예로서, 아연 클로라이드, 아연 브로마이드, 요오드화아연, 망간 클로라이드, 망간 브로마이드, 카드뮴 클로라이드, 카드뮴 브로마이드, 염화제1주석, 브롬화제1주석, 황산제1주석, 타르트레이트산제1주석, 인듐 트리플루오로메틸술포네이트, 희토금속 원소, 예컨대 란타늄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 하프늄, 에르븀, 탈륨, 이테르븀 및 류테튬의 클로라이드 또는 브로마이드, 코발트 클로라이드, 염화제1철 또는 이트륨 클로라이드를 언급할 수 있다.

루이스산으로서, 유기금속 화합물, 예컨대 트리페닐보란 또는 티타늄 디이소프로폭시드를 이용할 수 있다. 물론, 몇 개의 루이스산의 혼합물을 사용할 수 있다.

루이스산 중에서, 아주 특히 아연 클로라이드, 아연 브로마이드, 염화제1주석, 브롬화제1주석, 트리페닐보란 및 아연 클로라이드/염화제1주석 혼합물이 바람직하다.

바람직하게는 이온성 액체의 음이온과 동일한 음이온을 갖거나 동일한 본성을 갖는 루이스산, 예컨대 이온성 액체가 음이온으로서 $ZnCl_3^-$을 포함할 때는 아연 클로라이드, 이온성 액체의 음이온이 음이온 $AlCl_4^-$일 때는 알루미늄 클로라이드, 이온성 매질이 비스트리플루오로메틸술포닐아미드 음이온으로 구성될 때는 란타늄 트리스(비스트리플루오로메틸술포닐아미드), 또는 이온성 매질의 음이온이 트리플루오로메틸술포네이트 음이온일 때는 네오디뮴 트리스(트리플루오로메틸술포네이트)를 선택할 것이다. 다핵 음이온, 예컨대 음이온 $Zn_2Cl_5^-$ 및 $ZnC1_3^-$, 또는 $A1_2C1_7^-$ 및 $A1C1_4^-$의 혼합물로 구성된 이온성 액체를 사용할 수 있다.

본 발명의 바람직한 구현예에서, 루이스산은 이온성 액체의 음이온에 의해 제공될 것이다. 이 이온성 액체 자체는 조촉매의 효과를 매질에 제공한다.

사용된 루이스산 조촉매는 통상 전이금속 화합물, 더욱 특히 니켈 화합물 1몰에 대해 0.01 - 50 몰, 바람직하게는 1 - 10 몰이다.

또한, 본 발명의 히드로시안화 방법의 조건, 특히 이온성 액체의 존재에서, 2-메틸-3-부텐니트릴의 펜텐니트릴로의, 더욱 일반적으로 분지화 불포화 니트릴의 선형 불포화 니트릴로의 이성질체화를 시안화수소의 존재에서 수행할 수 있다.

본 발명에 따라 이성질체화가 수행된 2-메틸-3-부텐니트릴은 단독으로 또는 다른 화합물과의 혼합물로서 사용될 수 있다.

따라서, 2-메틸-부텐니트릴은 2-메틸-2-부텐니트릴, 4-펜텐니트릴, 3-펜텐니트릴, 2-펜텐니트릴, 부타디엔, 아디포니트릴, 2-메틸글루타로니트릴, 2-에틸숙시노니트릴 또는 발레로니트릴과의 혼합물로서 사용될 수 있다.

본 발명의 조건에 따라, 즉 이온성 액체의 존재에서 HCN 에 의해 부타디엔의 히드로시안화에서 유래한 반응 혼합물을 처리하는 것이 특히 유익하다.

촉매계가 이미 부타디엔의 히드로시안화용 반응을 위해 존재하는, 바람직한 대안적인 형태의 배경에서, 이성질체화 반응이 일어날 수 있도록 하는 시안화수소의 도입을 멈추는 것으로 충분하다.

대안적인 형태에서, 존재할 수 있는 시안화수소산의 제거하기 위해, 필요하다면, 불활성 가스, 예컨대 질소 또는 아르곤을 사용하는 반응기의 약간의 수세를 수행할 수 있다.

이성질체화 반응은 통상 10 - 200 ℃, 바람직하게는 60 - 120 ℃ 의 온도에서 수행된다.

부타디엔의 히드로시안화용 반응 직후의 이성질체화의 바람직한 경우에, 히드로시안화가 수행된 온도에서 이성질체화를 수행하는 것이 유익할 것이다.

에틸렌성 불포화를 포함하는 화합물의 히드로시안화 방법에 대해, 이성질체화에 사용된 촉매계는 반응 구역으로서 도입 전에 제조될 수 있다. 이들 각종 성분의 간단한 혼합으로 촉매계를 '원위치에서' 제조할 수 있다. 사용된 전이 금속 화합물, 더욱 특히 니켈 화합물의 양 및 리간의 양은 히드로시안화 반응에서와 동일하다.

그러나, 올레핀, 예컨대 부타디엔의 히드로시안화에 의한 디니트릴 화합물의 제조는 불포화 니트릴의 형성 단계 및 상기 이성질체화 단계를 위한 본 발명의 반응계를 사용하여 수행될 수 있는데, 불포화 니트릴의 디니트릴로의 히드로시안화 반응은 본 발명의 반응계로 또는 이 반응에 이미 공지된 어떤 다른 촉매계로 수행될 수 있다.

마찬가지로, 올레핀의 불포화 니트릴로의 히드로시안화 및 후자의 이성질체화 반응은 본 발명과 상이한 반응계로 수행될 수 있는데, 불포화 니트릴의 디니트릴로의 히드로시안화 단계는 본 발명의 반응계로 수행된다.

하기에 기재된 실시예는 단지 지적하여 본 발명 및 이의 이점을 설명한다.

이온성 액체의 제조

1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메틸술포닐)아미드(BMMI $^{+}$ TF_2N^{-})의 제조

40.50 g (0.215 몰) 의 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨 클로라이드를 300 ml 의 증류수에 용해시켰다. 61.62 g (0.215 몰) 의 리튬 비스(트리플루오로메틸술 포닐)아미드를 첨가하고, 혼합물을 72시간 동안 실온에서 아르곤 하에서 교반했다. 2상계를 형성했다. 250 ml 의 디클로로메탄으로 추출한 후, 유기상을 800 ml 의 물로 세정한 다음, 농축했다. 화합물은 중성 알루미나 칼럼 (용리액: 디클로로메탄) 상에서 크로마토그래피로 정제된 약간의 분홍색 액체 형태로 존재한다. 그 다음, 농축하고, 활성 탄소의 존재에서 아세토니트릴에서 취하고, 여과했다. 60 ℃ 에서 몇 시간 동안 건조한 후, 화합물을 무색 액체 (83.78 g, 90%) 형태로 수득했다. 이 생성물의 구조: $C_{11}H_{17}N_3S_2O_4F_6$ 를 NMR 스펙트럼 분석으로 확인했다.

1-부틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메틸술포닐)아미드(BMI $^{+}$ TF_2N^{-})의 합성

41.92 g (0.240 몰) 의 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드를 300 ml 의 증류수에 용해시켰다. 69.46 g (0.242 몰) 의 리튬 비스(트리플루오로메틸술포닐)아미드를 첨가하고, 혼합물을 90시간 동안 실온에서 아르곤 하에서 교반했다. 2상계를 형성했다. 250 ml 의 디클로로메탄으로 추출한 후, 유기상을 800 ml 의 물로 세정한 다음, 농축했다. 화합물은 중성 알루미나 칼럼 (용리액: 디클로로메탄) 상에서 클로마토그래피로 정제된 약간의 분홍색 액체 형태로 존재한다. 그 다음, 농축하고, 활성 탄소의 존재에서 아세토니트릴에서 취하고, 여과했다. 60 ℃ 에서 몇 시간 동안 건조한 후, 화합물을 무색 액체 (81.47 g) 형태로 수득했다. 이 생성물의 구조: $C_{10}H_{15}N_3S_2O_4F_6$ 를 NMR 분석으로 확인했다.

1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨헥사플루오로포스페이트(BMMI $^{+}$ PF_6^{-}) 의 합성

33.37 g (0.200 몰) 의 소듐 헥사플루오로포스페이트 및 37.50 g (0.199 몰) 의 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨 클로라이드를 150 ml 의 아세톤에 용해시켰다. 72시간 동안 아르곤 하에서 실온에서 격렬히 교반한 후, 용액을 셀라이트로 여과한 다음, 농축했다. 알루미나 칼럼 (용리액: 디클로로메탄) 상의 크로마토그래피를 수행한 후, 염을 활성 탄소의 존재에서 아세토니트릴에서 취하고 여과했다. 용액을 농축하여 50.41 g (0.170 몰, 85%) 의 백색 고체를 수득했다. 이 생성물의 구조: $C_9H_{17}N_2PF_6$ 를 NMR 분석으로 확인했다.

하기 실시예에서, 사용된 약어는 하기를 의미한다:

cod: 1,5-시클로옥타디엔

eq: 당량

2M3BN: 2-메틸-3-부텐니트릴

2M2BN: 2-메틸-2-부텐니트릴

3PN: 3-펜텐니트릴

4PN: 4-펜텐니트릴

3+4PN: 3PN + 4PN

DN: ADN + MGN + ESN

MGN: 메틸글루타로니트릴

ESN: 에틸숙시노니트릴

DC(Y): 전환된 Y 의 몰수 : Y 의 개시 몰수에 상응하는, 히드 로시안화될 생성물 Y 의 전환율

TY(X) 형성된 X 의 몰수 : X 의 최대 몰수에 상응하는, 화합물 X 의 진정한 수율

YD(X) TY (X) : DC (Y) 비에 상응하는, 화합물 X 의 선택도

L: 직선성: YD_{ADN}/YD_{DN}

GC: 가스 크로마토그래피

TPPMSNa: 소듐 트리페닐포스페이트

$P(Ph)_2PhSO_2Na$: (3-소디오술피나토페닐)디페닐포스핀

$P(Ph)_2FuCO_2Na$: (5-소디오카프복시푸르-2-일)디페닐포스핀

BPh_3 : 트리페닐보란

$In(CF_3SO_3)_3$

$ZnPh_2$

$Zn(CF_3SO_3)_2$

2-메틸-부텐니트릴(2M3BN) 의 선형 펜텐니트릴로의 이성질체화

테스트를 하기 절차로 및 'Radleys' 평행 반응기 (이는 Schlenk 튜브로서 공지된 12개의 유리 튜브의 동시 교반 및 동시 환류를 수행할 수 있음) 에서 수행했다.

하기를 유리 튜브에 아르곤 하에서 계속해서 도입한다:

- 10 mg (0.036 mmol, 1 당량) 의 $Ni(COD)_2$

- 66 mg (0.18 mmol, 5 당량) 의 TPPMSNa

- 1.5 g 의 이온성 액체

- 400 mg (4.93 mmol, 137 당량) 의 2M3BN.

용액을 실온에서 10분 동안 교반한 다음, 1.2 ml 의 헵탄을 첨가하여 2상 반응 매질을 수득했다.

튜브를 밀봉한 다음, 헤드 냉각과 함께 3시간 동안 100 ℃ 에서 교반, 가열했다. 반응의 말기에, 튜브를 액체 질소에서 냉각했다. 공지된 양의 부틸벤젠 (약 40 mg, 크로마토그래피 내부 표준으로서 작용하기 위함) 을 2상 반응 매질에 첨가하고, 이를 희석하고, 10 ml 의 THF 의 첨가로 균질화한다. 수득한 용액을 짧은 실리카 칼럼을 통해 여과하고, 가스 크로마토그래피 (GC) 에 주입한다.

상기 절차에 따라 수행된 테스트에서, 개시 재료는 2M3BN 및 다른 생성물을 포함한다. 이들 생성물의 몰(molar) 제형은 하기의 표 I 에 나타나 있다 (주요 성분을 나타냄).

[표 I]

성분	약어	몰%
2-메틸-3-부텐니트릴	2M3BN	79

2-메틸-2-부텐니트릴	2M2BN	12.70
2-펜텐니트릴	2PN	6.30
4-펜텐니트릴	4PN	0
3-펜텐니트릴	3PN	1.30

각종 염으로 수득한 결과를 하기의 표 II 에 수집한다. 비교하기 위해, 니 켈 및 리간드, 즉 트리페닐포스핀을 기재로 한 촉매로 단일상 매질에서 테스트했다.

[표 II]

실시예	염	DC (%) 2M3BN	YD (%) 3PN + 4PN	YD (%) 2M2BN	YD (%) 2PN	질량 균형 (%)
A	(1)	42	57	-3.1	5.8	86
1	[BMI][TF_2N]	95	90	2.9	-0.4	96
2	[BMMI][PF_6]	93	90	0.2	2.3	94
3	[BMMI][TF_2N]	96	94	0.8	1.6	98
(1): 리간드로서 트리페닐포스핀을 가지며 이온성 액체 없는 비교 테스트						

단일상 계를 수득하기 위해 무극성 용매, 예컨대 헵탄을 사용하지 않고 테스트했다. 사용된 절차는 상기에 기재된 것과 동일하고, 무극성 용매의 부재는 제외된다. 수득한 결과는 하기의 표 III 에 기재되어 있다.

[표 III]

실시예	이온성 액체	지속 시간	DC 2M3BN	YD 3PN + 4PN	YD 2M2BN	YD 2PN	질량 균형
4	[BMMI][TF_2N]	3시간	95	88	-0.1	0.2	92
5	[BMMI][PF_6]	3시간	94	90	1.3	1.1	95
6	[BMI][TF_2N]	3시간	94	90	1.1	0.8	97

<u>3PN 의 ADN 으로의 히드로시안화</u>

하기를 유리 튜브에 아르곤 하에서 계속해서 도입한다:

- 40 mg (0.145 mmol, 1 당량) 의 $Ni(COD)_2$
- 264 mg (0.72 mmol, 5 당량) 의 TPPMSNa
- 1.5 ml 의 이온성 액체 또는 2.1 g (염이 실온에서 고체인 경우)
- 400 mg (4.93 mmol, 34 당량) 의 3PN
- 1 당량의 루이스산.

격막이 구비된 스톱퍼(stopper) 로 튜브를 밀봉한다. 반응 혼합물을 교반하고 70 ℃ 에서 3시간 동안 가열하고, 이 동안에, 아세톤 시아노히드린을 서서히 첨가한다 (유속: 0.12 ml/h, 0.36 ml, 3.95 mmol, 27 당량).

반응의 말기에, 15 ml 의 아세톤을 실온으로 냉각된 튜브에 첨가한다. 용액을 10분 동안 교반하고, 공지된 양의 부틸벤젠 (약 250 mg, 크로마토그래피 내부 표준으로서 작용함) 을 함유하는 플라스크에 붓는다. 이 용액을 여과하고 GC에 주입한다.

실시예의 제1 시리즈를 각종 루이스산으로 수행했다. 수득한 결과는 하기의 표 IV 에 나타나 있다.

[표 IV]

실시예	7	8	9	10	11	12
리간드	TPPMSNa					
이온성 액체	BMMI TF_2N					
루이스산	$ZnCl_2$	BPh_3	$In(CF_3SO_3)_3$	$CoCl_2$	$ZnPh_2$	$Zn(CF_3SO_3)_2$
DC (%)	25.9	11.0	5.1	8.9	3.6	26.8
L (%)	57.3	45.5	78.5	57.9	50.6	50.9
TY (DN)(%)	16.0	6.1	0.9	3.9	1.8	13.1
TY (NV)(%)	2.1	3.6	0.9	1.2	1.5	1.7
질량 균형 (%)	92.1	98.6	96.7	96.2	99.7	87.9

실시예의 제2 시리즈를 이온성 액체 및 리간드로 수행했다. 수득한 결과는 하기의 표 V 에 나타나 있다.

[표 V]

실시예	13	14	15	16	17
리간드	TPPMSNa	$P(Ph)_2PhSO_2Na$	$P(Ph)_2FuCO_2Na$	TPPMSNa	$P(Ph)_2FuCO_2Na$
이온성 액체	BMMI TF_2N			BMI TF_2N	BMMI PF_6
루이스산	$ZnCl_2$				
DC 3PN (%)	25.9	5.7	12.1	32.5	4.5
L (%)	57.3	36.6	19.8	60.0	16.9
TY (DN)(%)	16.0	2.0	7.5	23.3	2.5
TY (NV) (%)	2.1	1.1	1.3	2.8	1.1
질량 균형 (%)	92.1	97.4	96.7	93.5	99.1

(57) 청구의 범위

청구항 1.

니켈, 백금 및 팔라듐으로 구성된 군으로부터 선택된 원소 및 유기 인 리간드를 포함하는 촉매의 존재에서 시안화수소, 및 하나 이상의 에틸렌성 불포화 포함 유기 화합물 사이의 반응으로 하나 이상의 니트릴 작용기를 포함하는 유기 화합물의 제조 방법으로서, 반응이 하나 이상의 양이온 및 하나 이상의 음이온을 포함하고 반응이 수행되는 온도 이상에서 액체인 이온성 액체의 존재에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 2.
제 1 항에 있어서, 저극성의 용매는 반응 매질에 첨가되어 2상계를 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 유기 인 리간드가 하나 이상의 이온화 작용기 또는 하나의 이온성 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.
제 1 항 또는 제 3 항에 있어서, 이온성 액체는 구조 테트라알킬암모늄, N-알킬이미다졸륨, N-알킬피리디늄, N-알킬피콜리늄, N-알킬트리아졸륨, N-알킬플루오로피라졸륨, N-피롤리디늄, 알킬술포늄, 테트라알킬포스포늄 및 알킬옥소늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 양이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.
제 1 항 내지 제 4 항 중의 어느 한 항에 있어서, 이온성 액체는 할라이드, 니트레이트, 포스페이트, 히드로술페이트, 퍼플루오로알킬술포네이트, 비스(퍼플루오로알킬술포닐)아미드, 비스(플루오로술포닐)아미드, 비스(플루오로포스포릴)아미드, 트리스(퍼플루오로알킬술포닐)메티드, 붕소, 알루미늄, 갈륨 또는 철 테트라할라이드, 인, 비소 및 안티몬 헥사할라이드, 아연 및 주석 트리할라이드, 및 구리 디할라이드로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.
제 5 항에 있어서, 음이온은 Br^-, I^-, BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^-, $A1C1_4^-$, $ZnCl_3^-$, $SnC1_3^-$ 및 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.
제 4 항 내지 제 6 항 중의 어느 한 항에 있어서, 양이온은 1,3-디메틸이미다졸륨, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 및 1,2,3-트리메틸이미다졸륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.
제 1 항 내지 제 7 항 중의 어느 한 항에 있어서, 리간드는 모노- 및 폴리덴테이트 오르가노포스파이트, 오르가노포스포나이트, 오르가노포스피나이트 및 오르 가노포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.
제 8 항에 있어서, 유기 인 리간드는 하나 이상의 이온성 기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.
제 9 항에 있어서, 유기 인 리간드에 존재하는 이온성 기는 술포네이트, 포스포네이트, 포스피나이트, 카르복실레이트 및 술피네이트 음이온으로 이루어진 군에 속하는 음이온형 또는 구아니디늄, 암모늄, 피리디늄, 이미다졸륨, 포스포늄 및 술포늄 양이온으로 이루어진 군에 속하는 양이온형의 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.
제 1 항 내지 제 8 항 중의 어느 한 항에 있어서, 유기 인 리간드는 트리부틸포스핀, 디메틸(n-옥틸)포스핀, 트리시클로헥실포스핀, 트리페닐포스핀, 톨릴포스핀, 트리스(p-메톡시페닐)포스핀, 디페닐에틸포스핀, 디메틸페닐포스핀, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄, 트리에틸 포스파이트 및 디페닐 포스파이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.
제 9 항 또는 제 10 항에 있어서, 유기 인 리간드는 트리페닐포스핀(모노 메타 소듐 술페이트), (5-소디오카르복시푸르-2-일)디페닐포스핀 및 (3-소디오술피나토페닐)디페닐포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.
제 2 항 내지 제 12 항 중의 어느 한 항에 있어서, 저극성의 용매는 헥산, 헵탄, 옥탄 및 톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 포화 탄화수소 및/또는 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르 및 메틸 이소부틸 에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 에테르로 이루어진 부류로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.
제 1 항 내지 제 13 항 중의 어느 한 항에 있어서, 촉매의 금속 원소는 산화 상태 1 또는 0 의 니켈인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.
제 1 항 내지 제 14 항 중의 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 에틸렌성 불포화를 포함하는 유기 화합물은 탄소수 3 12 의 올레핀 또는 디올레핀인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.
제 1 항 내지 제 15 항 중의 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 에틸렌성 불포화를 포함하는 유기 화합물은 1,3-부타디엔인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17.
제 1 항 내지 제 14 항 중의 어느 한 항에 있어서, 히드로시안화될 유기 화합물은 하나 이상의 에틸렌성 불포화 및 하나의 니트릴 작용기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18.
제 17 항에 있어서, 니트릴 작용기 포함 화합물은 3-펜텐니트릴 및 4-펜텐니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19.
제 1 항 내지 제 14 항 중의 어느 한 항에 있어서, 분지화 불포화 니트릴 화합물을 선형 니트릴 화합물로 이성질체화하는 것으로 이루어진 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20.
제 19 항에 있어서, 이성질체화 단계는 시안화수소의 부재에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21.
제 17 항 또는 제 18 항에 있어서, 반응은 루이스산의 존재에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22.
제 21 항에 있어서, 루이스산은 원소 주기율표 Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb 및 VIII 족의 원소의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23.
제 22 항에 있어서, 상기 화합물은 할라이드, 술페이트, 술포네이트, 카르복실레이트, 포스페이트, 할로술포네이트, 플루오로알킬술포네이트 및 퍼플루오로알킬술포네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 퍼할로알킬술포네이트, 비스(퍼플루오 로알킬술포닐)아미드 및 트리스(퍼플루오로알킬술포닐)메티드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 24.
제 21 항에 있어서, 이온성 액체는 루이스산을 형성하는 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 25.
제 1 항 내지 제 24 항 중의 어느 한 항에 있어서, 반응은 10 200 ℃ 의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.