 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0051773 (43) 공개일자 2010년05월18일
<p>(51) Int. Cl. <i>C07D 211/14</i> (2006.01) <i>C07D 223/04</i> (2006.01) <i>C25B 3/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-7027400</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년05월29일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2009년12월30일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2008/065048</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2008/150842 국제공개일자 2008년12월11일</p> <p>(30) 우선권주장 60/941,406 2007년06월01일 미국(US)</p>	<p>(71) 출원인 인비스타 테크놀로지스 에스.에이.알.엘. 스위스 세인트 갈렌 (우편번호 씨에이취-9000) 페스탈로찌스트라세 2</p> <p>(72) 발명자 포르시스 스튜워트 아일랜드 비티73디큐 벨파스트 안나데일 그린 40 세돈 케네스 알 아일랜드 비티95에이지 벨파스트 스트란밀리스 로드 더 퀸즈 유니버시티 오브 벨파스트 휘스턴 케이스 영국 디엘3 8이와이 두랩 달링톤 하트포드 로드 12</p> <p>(74) 대리인 양영준, 백만기</p>
전체 청구항 수 : 총 33 항	

(54) 전해질로서의 이온액

(57) 요약

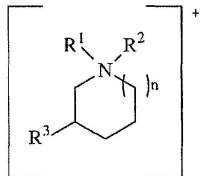
본 발명은 이온액 조성물 및 이온액의 제조 방법에 관한 것이다. 이온액은, n 은 1 또는 2이고, R^1 은 H, C_1-C_{12} 알킬 및 아릴로 이루어진 군 중에서 선택되거나, 또는 R^2 와 함께 헤테로시클릭 고리를 형성할 수 있고, R^2 는 H, C_1-C_{12} 알킬 및 아릴로 이루어진 군 중에서 선택되거나, 또는 R^1 과 함께 헤테로시클릭 고리를 형성할 수 있고, R^3 은 수소 및 C_1-C_{12} 알킬로 이루어진 군 중에서 선택되고, n 이 1인 경우, R^3 은 C_1-C_{12} 알킬이고, R^1 및 R^2 가 동시에 수소로부터 선택되는 것은 아닌 화학식 I의 양이온을 포함한다. 본원에서 제공된 이온액 조성물의 제조 방법은, n 은 1 또는 2이고, R^3 은 수소 및 C_1-C_{12} 알킬로 이루어진 군 중에서 선택되며, n 이 1인 경우 R^3 은 C_1-C_{12} 알킬인 화학식 II의 화합물의 1회 이상의 N-치환으로 출발한다. 추가로, 이온액의 전기-화학적 산화를 위한 하나 이상의 방법을 포함하는 화학적 방법에서의 용도가 제공된다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I의 양이온을 포함하는 이온액:

<화학식 I>



상기 식에서,

n은 1 또는 2이고,

R¹은 H, C₁-C₁₂ 알킬 및 아릴로 이루어진 군 중에서 선택되거나, 또는 R²와 함께 헤테로시클릭 고리를 형성할 수 있고,

R²는 H, C₁-C₁₂ 알킬 및 아릴로 이루어진 군 중에서 선택되거나, 또는 R¹과 함께 헤테로시클릭 고리를 형성할 수 있고,

R³은 수소 및 C₁-C₁₂ 알킬로 이루어진 군 중에서 선택된다.

청구항 2

(삭제)

청구항 3

제1항에 있어서, R³이 수소인 것인 이온액.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, R¹이 메틸기인 것인 이온액.

청구항 5

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서, R²가 부틸기인 것인 이온액.

청구항 6

제1항, 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드; 디시안아미드; 헥사할로포스페이트; 테트라할로보레이트; 할라이드; 니트레이트; 술포에이트; 포스페이트; 카르보네이트; 술포네이트; 카르복실레이트 및 실리케이트로 이루어진 군 중에서 선택된 음이온 X⁻를 더 포함하는 이온액.

청구항 7

제6항에 있어서, 술포네이트 및 카르복실레이트가 각각 알킬술포네이트 및 알킬카르복실레이트인 것인 이온액.

청구항 8

제6항에 있어서, X⁻가 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드인 것인 이온액.

청구항 9

제6항에 있어서, X^- 가 디시안아미드인 것인 이온액.

청구항 10

제6항 또는 제8항에 있어서, 1-부틸-1-메틸-아제파늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드인 이온액.

청구항 11

제6항 또는 제9항에 있어서, 1-부틸-1-메틸-아제파늄 디시안아미드인 이온액.

청구항 12

제6항 또는 제8항에 있어서, 6-아조니아-스피로[5,6]도데칸 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드인 이온액.

청구항 13

제6항 또는 제9항에 있어서, 6-아조니아-스피로[5,6]도데칸 디시안아미드인 이온액.

청구항 14

(삭제)

청구항 15

(삭제)

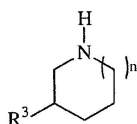
청구항 16

제1항, 및 제3항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 이온액의 화학적 방법에서의 용도.

청구항 17

하기 화학식 II의 화합물을 1회 이상 N-치환하는 것을 포함하는, 제1항, 및 제3항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 이온액의 제조 방법:

<화학식 II>



상기 식에서,

n은 2이고,

R^3 은 수소 및 C_1 - C_{12} 알킬로 이루어진 군 중에서 선택된다.

청구항 18

제17항에 있어서, 2회의 N-치환 단계를 수행하는 방법.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, N-치환제가 알킬 할라이드, 알킬 술포네이트, 아릴 술포네이트, 알킬 술페이트 및 아릴 술페이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 것인 방법.

청구항 20

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 1회의 N-치환 단계를 포함하고, N-치환 단계의 음이온 성분이 이온액의 음이온 X^- 인 것인 방법.

청구항 21

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 2회의 N-치환 단계를 포함하고, 제2 N-치환 단계의 음이온 성분이 이온액의 음이온 X^- 인 것인 방법.

청구항 22

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, N-치환된 염 생성물을 이온 교환제로 이온 교환하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 이온 교환제가 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드; 디시안아미드; 헥사할로포스페이트; 테트라할로보레이트; 할라이드; 니트레이트; 술페이트; 포스페이트; 카르보네이트; 술포네이트; 카르복실레이트 및 실리케이트로 이루어진 군 중에서 선택된 X^- 를 포함하는 것인 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 술포네이트 및 카르복실레이트가 각각 알킬술포네이트 및 알킬카르복실레이트인 것인 방법.

청구항 25

제23항에 있어서, X^- 가 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드인 것인 방법.

청구항 26

제23항에 있어서, 음이온 X^- 가 디시안아미드인 것인 방법.

청구항 27

제22항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 이온 교환 용액이 음이온 X^- 의 금속염인 것인 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 금속이 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속인 것인 방법.

청구항 29

제17항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 II의 화합물이 아제판인 것인 방법.

청구항 30

(삭제)

청구항 31

제17항에 있어서, 화학식 II의 화합물이 1,6-헥산디아민의 제조 부산물인 것인 방법.

청구항 32

제17항에 있어서, 화학식 II의 화합물이 2-메틸-1,5-펜탄디아민의 제조 부산물인 것인 방법.

청구항 33

이온액 형성에서의 전구체로서의 아제판의 용도.

명세서

기술분야

본 발명은 이온액으로서 유용한 헤테로시클릭 화합물에 관한 것이다. 본 출원은, 2007년 6월 1일자로 출원된

[0001]

미국임시특허출원 제60/941,406호를 우선권 주장한다. 본 출원은 미국임시특허출원 제60/941,406호의 전문을 참고로 인용한다.

배경 기술

[0002] 대부분의 액체가 분자 종(species)이 아닌 이온 종으로 구성된 일부 이온액은 동적 평형 상태에 있지만, 이온액은 본질적으로 단지 이온, 즉, 용융 염을 함유하는 액체이다. 본원에서 사용되는 용어 "이온액"이란 이온으로 이루어진 액체를 지칭한다. 일 실시양태에서, 용어 "이온액"이란, 약 100 °C 또는 그 이하에서 액체인 이온으로 이루어진 액체를 지칭한다.

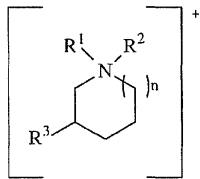
[0003] 이온액은 일반적으로 유기 양이온의 염으로 이루어져 있다. 유기 양이온은 일반적으로 N-메틸-N-알킬피롤리디늄, N-알킬피리디늄, 1-알킬-3-알킬이미다졸륨 및 테트라알킬암모늄 이온과 같이 부피가 크고 비대칭성이다. 할라이드에서 무기 음이온 (예컨대, 헥사플루오로포스페이트 및 테트라플루오로보레이트) 및 큰 유기 음이온 (예컨대, 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 트리플루오로아세테이트 또는 톨루엔-4-술포네이트)까지 많은 여러가지 음이온이 사용될 수 있다. 예를 들면, US 7,157,588 B2호에는, 펜던트(pendant) 암모늄 양이온이 가변적 길이의 알킬 스페이서에 의해 피롤리돈 고리로부터 분리되어 있는 N-치환된 피롤리돈을 기재로 하는 조성물이 교시되어 있다. WO 2006/136529호에는 피라졸륨 알킬술포네이트 및 그의 제조 방법이 교시되어 있다.

[0004] 본 발명의 목적은 신규한 이온액 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

[0005] 본 발명에 따라 하기 화학식 I의 양이온을 포함하는 이온액이 제공된다:

화학식 I



[0006]

상기 식에서,

[0007]

n은 1 또는 2이고,

[0008]

[0009] R¹은 H, C₁-C₁₂ 알킬 및 아릴로 이루어진 군 중에서 선택되거나, 또는 R²와 함께 헤테로시클릭 고리를 형성할 수 있고,

[0010] R²는 H, C₁-C₁₂ 알킬 및 아릴로 이루어진 군 중에서 선택되거나, 또는 R¹과 함께 헤테로시클릭 고리를 형성할 수 있고,

[0011] R³은 수소 및 C₁-C₁₂ 알킬로 이루어진 군 중에서 선택되고,

[0012] n이 1인 경우, R³은 C₁-C₁₂ 알킬, 바람직하게는 메틸이고; R¹ 및 R²가 동시에 수소로부터 선택되지는 않는다.

[0013] 바람직한 실시양태, n이 2인 경우, R³은 수소이다.

[0014] 본원에서 사용되는 용어 "알킬"은, 치환 또는 비치환될 수 있는, 분지형 또는 비(非)분지형, 환식 또는 비(非)환식, 포화 또는 불포화 (즉, 알케닐 또는 알키닐) 히드로카르빌 라디칼을 의미한다. 환식인 경우 알킬기는 바람직하게는 C₃ 내지 C₁₂, 보다 바람직하게는 C₅ 내지 C₁₀, 보다 바람직하게는 C₅, C₆ 또는 C₇이다. 비환식인 경우 알킬기는 바람직하게는 C₁ 내지 C₁₀, 보다 바람직하게는 C₁ 내지 C₆, 보다 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 (n-프로필 또는 이소프로필), 부틸 (n-부틸, 이소부틸 또는 3차-부틸) 또는 펜틸 (예컨대, n-펜틸 및 이소펜틸), 보다 바람직하게는 메틸이다. 따라서, 본원에서 사용되는 용어 "알킬"은 알킬 (분지형 또는 비분지형), 알케닐 (분지형 또는 비분지형), 알키닐 (분지형 또는 비분지형), 시클로알킬, 시클로알케닐 및 시클로알키닐을 포함함

을 인지할 것이다.

[0015] 알킬기는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있으며, 여기서 가능한 치환기로는 알킬; 아릴; 헤테로아릴; 아릴알킬 (예를 들어, 치환 및 비치환된 벤질, 예컨대 알킬벤질); 할로젠 원자 및 할로젠-함유 기, 예컨대 할로알킬 (예를 들어, 트리플루오로메틸) 또는 할로아릴 (예를 들어, 클로로페닐); 알콜 (예를 들어, 히드록시, 히드록시알킬, 히드록시아릴, (아릴)(히드록시)알킬); 에테르 (예를 들어, 알콕시, 아릴옥시, 알콕시알킬, 아릴옥시알킬, 알콕시아릴, 아릴옥시아릴) 및 카르복실 (예를 들어, 카르복스알데히드, 알킬- 또는 아릴-카르보닐, 카르복시, 카르복시알킬 또는 카르복시아릴), 아마이드 및 니트릴이 포함된다.

[0016] 상기 화학식 I에서, R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 일 실시양태에서 상이하다.

[0017] R^1 및 R^2 는 함께 2개 이상의 탄소 원자 및 1개의 질소 원자를 포함하는 헤테로시클릭 고리를 형성할 수 있다.

[0018] 본원에서 사용되는 "헤테로시클릭 고리"란, 고리의 1개의 구성원이 N 원자이고 다른 구성원들 중 2개 이상이 C 원자인 3개 이상의 구성원, 바람직하게는 3 내지 12개의 구성원, 보다 바람직하게는 5 또는 6개의 구성원을 함유하는 일환식의 포화 또는 부분 불포화 헤테로시클릭 라디칼을 지칭한다. 바람직하게는, 헤테로시클릭 고리는 비치환된다. 비-제한적 예에서, 적합한 N-헤테로시클릭 고리는 아지리디닐, 아제티디닐, 피롤리디닐, 피페리디닐, 아제파닐, 아조카닐, 아조나닐, 아제카닐, 아자시클로운데카닐 및 아자시클로도데카닐이 포함된다.

[0019] 본원에서 사용되는 용어 "아릴"은 카르보시클릭 방향족 기, 예컨대 페닐 또는 나프틸 (바람직하게는 페닐)을 의미한다.

[0020] 아릴기는 1개 이상의 치환기로 치환될 수 있으며, 여기서 가능한 치환기로는 알킬; 아릴; 헤테로아릴; 아릴알킬 (예를 들어, 치환 및 비치환된 벤질, 예컨대 알킬벤질); 할로젠 원자 및 할로젠-함유 기, 예컨대 할로알킬 (예를 들어, 트리플루오로메틸) 또는 할로아릴 (예를 들어, 클로로페닐); 알콜 (예를 들어, 히드록시, 히드록시알킬, 히드록시아릴, (아릴)(히드록시)알킬); 에테르 (예를 들어, 알콕시, 아릴옥시, 알콕시알킬, 아릴옥시알킬, 알콕시아릴, 아릴옥시아릴) 및 카르복실 (예를 들어, 카르복스알데히드, 알킬- 또는 아릴-카르보닐, 카르복시, 카르복시알킬 또는 카르복시아릴), 아마이드 및 니트릴이 포함된다. 바람직하게는, 아릴기는 비치환된다.

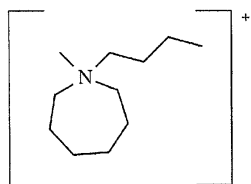
[0021] 본원에서 사용되는 용어 "헤테로아릴"은, 바람직하게는 N, O 및 S 중에서 선택된 1개 이상의 헤테로원자(들)을 함유하는 방향족기, 예컨대 피리디닐, 피롤릴, 퀴놀리닐, 푸라닐, 티에닐, 옥사디아졸릴, 티아디아졸릴, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 피라졸릴, 트리아졸릴, 이미다졸릴, 피리미디닐, 인돌릴, 피라지닐 또는 인다졸릴을 의미한다.

[0022] 본원에서 사용되는 용어 "할로젠"은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드 라디칼을 의미한다.

[0023] 일 실시양태에서, R^1 및 R^2 모두 수소가 아니다.

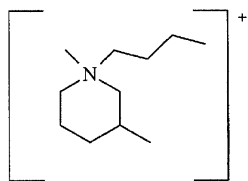
[0024] 일 실시양태에서, R^1 및 R^2 모두 임의로 치환된 C_1 - C_{12} 알킬기이다. 바람직하게는, R^1 은 임의로 치환된 C_1 - C_6 알킬기이고/이거나 R^2 는 임의로 치환된 C_1 - C_6 알킬기이다. 바람직하게는, R^1 및 R^2 알킬기는 비치환된다. 바람직하게는, R^1 은 비치환된 부틸기이다. 바람직하게는, R^2 는 메틸기이다. 바람직하게는, 이온액 양이온은 하기 화학식 Ia 또는 Ib의 양이온, 즉, 각각 1-부틸-1-메틸-아제파늄 또는 1-부틸-1,3-디메틸피페리디늄이다:

화학식 Ia



[0025]

화학식 Ib



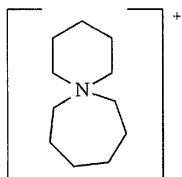
[0026]

[0027] 추가 실시양태에서, R^1 및 R^2 중 하나는 임의로 치환된 C_1-C_{12} 알킬기이고, 다른 하나는 임의로 치환된 아릴기이다. 바람직하게는, 임의로 치환된 알킬기는 임의로 치환된 C_1-C_6 알킬기이다. 바람직하게는, 알킬기는 비치환된다. 바람직하게는, 아릴기는 비치환된다.

[0028] 추가 실시양태에서, R^1 및 R^2 모두 임의로 치환된 아릴기이다. 바람직하게는, 아릴기는 비치환된다.

[0029] 추가 실시양태에서, R^1 및 R^2 는 함께 헤테로시클릭 고리를 형성한다. 바람직하게는, 헤테로시클릭 고리는 불포화된다. 바람직하게는, 헤테로시클릭 고리는 5 또는 6개의 구성원을 갖는 불포화 고리이다. 이 실시양태에서, 바람직하게는, 이온액 양이온은 화학식 Ic의 양이온, 즉, 6-아조니아-스피로[5,6]도데칸이다:

화학식 Ic



[0030]

[0031] 추가 실시양태에서, 이온액은, 화학식 I로 표시되는 1종 이상의 상이한 양이온을 포함한다.

[0032] 추가 실시양태에서, 이온액은, 화학식 I로 표시되는 1종 이상의 상이한 양이온, 및 이미다졸륨, 피라졸륨, 옥사졸륨, 티아졸륨, 트리아졸륨, 피리디늄, 피리다지늄, 피리미디늄, 포스포늄 및 피라지늄으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 추가 양이온을 포함하며, 여기서 추가 양이온 또는 상기 추가 양이온(들) 각각은 본원에서 정의된 바와 같은 C_1-C_{12} 알킬 또는 아릴, 바람직하게는 C_1-C_{12} 알킬 중에서 선택된 치환기로 치환된다.

[0033] 화학식 I에 따른 이온액은 바람직하게는 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드; 디시아미드; 헥사할로포스페이트 (바람직하게는 헥사플루오로포스페이트 또는 헥사클로로포스페이트); 테트라할로보레이트 (바람직하게는 테트라플루오로보레이트 또는 테트라클로로보레이트); 할라이드; 니트레이트; 술페이트; 포스페이트; 카르보네이트; 술포네이트; 카르복실레이트 및 실리케이트로 이루어진 군 중에서 선택된 음이온 X^- 를 포함한다.

[0034] 술페이트는 황산염, 황산수소염, 알킬 또는 아릴 술페이트, 알킬 또는 아릴 술포네이트, 트리플루오로메탄술포네이트, 및 톨루엔-4-술포네이트, 알킬 또는 아릴 옥소음이온 술페이트로 이루어진 군 중에서 선택될 수 있다. 바람직하게는, 옥소음이온 술페이트는 퍼술페이트 (SO_5^{2-}), 술포이트 (SO_3^{2-}), 하이포술포이트 (SO_2^{2-}), 퍼옥시디술포이트 ($S_2O_8^{2-}$) 중에서 선택된다.

[0035] 포스페이트는 인산염; 인산수소염; 이인산수소염, 알킬 또는 아릴 포스페이트, 알킬 또는 아릴 포스포네이트, 알킬 또는 아릴 포스포네이트, 기타 옥소음이온 포스페이트 및 메타포스페이트로 이루어진 군 중에서 선택될 수 있다.

[0036] 카르보네이트는 탄산염 및 탄산수소염, 알킬 또는 아릴 카르보네이트 및 기타 옥소음이온 카르보네이트로 이루어진 군 중에서 선택될 수 있다.

[0037] 카르복실레이트는 알킬카르복실레이트; 아릴카르복실레이트 및 에틸렌디아민테트라아세테이트로 이루어진 군 중에서 선택될 수 있다.

[0038] 본원에서 사용되는 용어 "알킬카르복실레이트"란 1개 이상의 카르복실레이트기, 바람직하게는 1개, 2개 또는 3

개의 카르복실레이트기를 갖는 알킬 화합물을 지칭한다. 알킬카르복실레이트로는 포르메이트; 아세테이트, 프로파노에이트, 부타노에이트, 펜타노에이트, 헥사노에이트, 헵타노에이트, 옥타노에이트, 노나노에이트, 데카노에이트, 옥살레이트; 숙시네이트; 크로토네이트; 푸마레이트가 포함된다. 본원에서 사용되는 용어 "알킬카르복실레이트"로는, 알킬기가 본원에서 언급된 치환기로 치환된 카르복실레이트가 추가로 포함되며, 이에 따라 글리콜레이트; 락테이트; 타르트레이트; 타르타르산수소염; 말레이트; 시트레이트; 트리플루오로아세테이트; 펜타플루오로프로파노에이트; 헵타플루오로부타노에이트; 만델레이트; 및 페닐아세테이트가 추가로 포함된다.

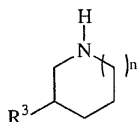
[0039] 본원에서 사용되는 용어 "아릴카르복실레이트"란 1개 이상의 펜던트 카르복실레이트기, 바람직하게는 1개, 2개 또는 3개의 카르복실레이트기를 갖는 아릴 화합물을 지칭한다. 아릴카르복실레이트로는 벤조에이트; 벤젠디카르복실레이트; 벤젠트리카르복실레이트; 벤젠테트라카르복실레이트; 클로로벤조에이트; 플루오로벤조에이트; 펜타클로로벤조에이트; 펜타플루오로벤조에이트 및 살리실레이트가 포함된다.

[0040] 바람직하게는, X^- 는 디시안아미드 또는 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드이다.

[0041] 바람직하게는, 화학식 I의 양이온 및 음이온 X^- 를 포함하는 이온액은 1-부틸-1-메틸-아제파늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 1-부틸-1-메틸-아제파늄 디시안아미드, 6-아조니아-스피로[5,6]도데칸 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 6-아조니아-스피로[5,6]도데칸 디시안아미드, 1-부틸-1,3-디메틸피페리디늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 및 1-부틸-1,3-디메틸피페리디늄 디시안아미드로 이루어진 군 중에서 선택된다.

[0042] 본 발명의 추가 양태에 따라, 하기 화학식 II의 화합물을 1회 이상 N-치환시키는 것을 포함하는, 화학식 I의 이온액의 제조 방법이 제공된다:

화학식 II



[0043] 상기 식에서,
[0044] n은 1 또는 2이고,
[0045] R^3 은 수소 및 C_1 - C_{12} 알킬로 이루어진 군 중에서 선택되며,

[0047] n이 1인 경우, R^3 은 C_1 - C_{12} 알킬, 바람직하게는 메틸이다.

[0048] 바람직한 실시양태에서, n이 2인 경우, R^3 은 수소이다.

[0049] 본원에서 사용되는 바와 같이, N-치환 단계는 N-알킬화 또는 N-아릴화 단계이고, N-치환제 (즉, N-알킬화제 또는 N-아릴화제)를 화학식 II의 화합물과 접촉시키는 것을 포함한다. 이러한 합성 절차는 당업계에 널리 공지되어 있고, 당업자에게 공지된 임의의 방법을 사용하여 수행될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, N-치환 단계는 N-알킬화이다. 아제판의 N-알킬화의 비-제한적 예는 문헌 [Organic Chemistry, Vol. 60, No. 26, 1995, 8371-8374]에 기재되어 있다. 당업자라면 상응하는 N-아릴화 단계를 이용할 수 있음을 인지할 것이지만, N-치환 단계를 N-알킬화를 들어 하기에서 기술한다.

[0050] N-알킬화 단계(들) 또는 이들 각각은 화학식 II의 아민 질소를 4급화할 수 있는 임의의 C_1 - C_{12} 알킬화제를 사용하여 수행될 수 있다. 바람직하게는, N-알킬화 단계 또는 이들 각각은 C_1 - C_{12} 알킬화제 (예를 들어, 알킬 할라이드, 알킬 술포네이트 또는 알킬 술페이트)로 이루어진 군 중에서 선택된 C_1 - C_{12} 알킬화제(들)를 사용하여 수행된다. 상응하는 N-아릴화 반응은 아릴 술포네이트 또는 아릴 술페이트를 사용하여 수행될 수 있다.

[0051] 바람직하게는, N-치환 반응(들) 또는 이들 각각은 불활성 용매, 예컨대 아세토니트릴, 아세톤, 메탄올 또는 디클로로메탄에서 수행될 수 있다.

[0052] 일 실시양태에서, 1회의 N-치환 단계를 수행한다. 본 실시양태의 방법을 사용하여 생성된 이온액은, R^1 또는 R^2 가 수소인 화학식 I로 표시된 화합식을 갖는다.

- [0053] 추가 실시양태에서, 2회의 N-치환 단계를 수행한다. 본 실시양태의 방법을 사용하여 생성된 이온액은, R^1 및 R^2 가 수소가 아닌 화학식 I로 표시된 화학식을 갖는다.
- [0054] 2회의 N-치환 단계를 포함하는 실시양태에서, 2회의 N-치환 단계 모두 동일한 N-치환제를 사용하여 수행될 수 있다. 바람직하게는, 각각의 N-치환 단계에 상이한 N-치환제를 사용한다.
- [0055] 2회의 N-치환 단계는 순차적으로 또는 동시에 수행될 수 있고, 바람직하게는 순차적으로 수행된다.
- [0056] 바람직하게는, 2회의 N-치환 단계는 상이한 N-치환제를 사용하여 순차적으로 수행된다. 바람직하게는, 제1 N-치환 단계는 N-알킬화제 부틸 브로마이드를 사용하여 수행된다. 바람직하게는, 제2 N-치환 단계는 N-알킬화제 메틸 아이오다이드를 사용하여 수행된다.
- [0057] 바람직하게는, 1회의 또는 제1 N-치환 단계는 약 100 °C 미만, 보다 바람직하게는 약 75 °C 미만, 보다 바람직하게는 약 50 °C 미만, 보다 바람직하게는 약 20 °C 미만의 온도에서 수행된다.
- [0058] 2회의 N-치환 단계가 수행되는 실시양태에서, 바람직하게는 2회의 N-치환 단계는 순차적으로 수행된다. 제2 N-치환 단계는 약 100 °C 미만, 보다 바람직하게는 약 75 °C 미만, 보다 바람직하게는 약 50 °C 미만, 보다 바람직하게는 약 20 °C 미만의 온도에서 수행된다. 바람직하게는, 시약을 첨가한 후, 반응 혼합물을 약 0 °C 내지 약 100 °C, 보다 바람직하게는 약 0 °C 내지 약 75 °C, 보다 바람직하게는 약 0 °C 내지 약 50 °C, 보다 바람직하게는 약 실온의 온도로 가온한다.
- [0059] 1회의 또는 제2 N-치환 단계의 음이온 성분은 이온액의 음이온 X^- 를 형성할 수 있다. 바람직하게는, 1회의 또는 제2 N-치환의 음이온 성분은 할라이드, 술포네이트 및 술페이트로 이루어진 군 중에서 선택된다.
- [0060] 대안적인 실시양태에서, 상기 방법은 N-치환된 염 생성물의 음이온 교환 단계를 추가로 포함할 수 있다. 음이온 교환 전에, 과잉의 N-치환제는 예를 들어 증발에 의해 제거될 수 있다. 또한, N-치환된 염 생성물은 음이온 교환 단계 전에 용매로 세척될 수 있다.
- [0061] 음이온 교환 단계는 N-치환된 용액 생성물을 이온 교환제와 임의로 불활성 분위기에서 접촉시키는 것을 포함한다. 바람직하게는, 음이온 교환 단계는 약 0 °C 내지 약 100 °C, 보다 바람직하게는 약 0 °C 내지 약 75 °C, 보다 바람직하게는 약 0 °C 내지 약 50 °C, 보다 바람직하게는 약 실온의 온도에서 수행된다. 바람직하게는, N-치환된 용액 생성물과 이온 교환제를 접촉시키고, 수시간 (예를 들어, 약 0.5 내지 약 24시간, 바람직하게는 약 1 내지 약 15시간, 보다 바람직하게는 약 4 내지 약 12시간) 동안 교반한다. 이온 교환제는, 1회의 또는 제2 N-치환 단계로부터 수득된 생성물에 존재하는 1회의 또는 제2 N-치환 단계의 음이온 성분과 상이한, 상기 정의된 바와 같은 X^- 음이온을 포함한다.
- [0062] 바람직하게는, 이온 교환제는 상기 정의된 음이온 X^- 의 금속염이다. 바람직하게는, 금속은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이다.
- [0063] 임의적 음이온 교환 단계는 전형적으로 용액에서 수행된다. 음이온 교환 반응에 사용되는 용매는 반응물 및 생성물에 대해 불활성이어야 하고, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 아세토니트릴 및 물, 바람직하게는 물을 포함한다. 일 실시양태에서, 목적하는 음이온을 포함하는 조성물을 목적하지 않는 음이온을 포함하는 조성물로부터 분리할 수 있는 적절한 용매 또는 용매의 혼합물을 선정하는 것은 당업계에 널리 공지되어 있으며, 실시예 1에 예시되어 있다. 이어서, 목적하는 음이온을 포함하는 조성물은 적합한 기술, 예컨대 증발 또는 반응성 용매, 경사분리, 재결정 및/또는 여과를 사용하여 회수할 수 있다.
- [0064] 대안적인 실시양태에서, 음이온 교환제를 N-치환된 염 생성물과 접촉시키고, 용매에서 일정 시간, 즉, 약 5시간 초과 시간 동안 혼합할 수 있다. 이어서, 목적하는 음이온을 포함하는 조성물은 적합한 기술, 예컨대 증발 또는 반응성 용매, 경사분리, 재결정 및/또는 여과를 사용하여 회수할 수 있다.
- [0065] 바람직하게는, 화학식 II는 아제판 및 3-메틸피페리딘으로 이루어진 군 중에서 선택된 화합물을 나타낸다.
- [0066] 일 실시양태에서, 화학식 II는 아제판을 나타낼 수 있다. 화학식 II로 표시되는 아제판은 1,6-헥사디아민의 제조 부산물일 수 있다. 추가 실시양태에서, 화학식 II는 3-메틸피페리딘을 나타낼 수 있다. 화학식 II로 표시되는 3-메틸피페리딘은 2-메틸-1,5-펜탄디아민의 제조 부산물일 수 있다. 이들 부산물 실시양태에서, 1,6-헥사디아민은 헥사디니트릴의 수소화에 의해 제조될 수 있고, 2-메틸-1,5-펜탄디아민은 2-메틸펜탄디니트릴의 수소

화에 의해 제조될 수 있다.

- [0067] 상기 실시양태에서, 수소화 반응은 바람직하게는 수소 기체 및 촉매, 예를 들어 철 촉매 또는 라니(Raney) 코발트 촉매의 존재 하에 수행된다. 바람직하게는, 수소화 반응은 승온 (예를 들어, 약 30 °C 내지 약 500 °C, 바람직하게는 약 50 °C 내지 약 350 °C, 바람직하게는 약 80 °C 내지 약 200 °C, 바람직하게는 약 80 °C 내지 약 150 °C)에서 수행된다. 바람직하게는, 수소화 반응은 승압 (예를 들어, 약 400 psig 내지 약 8000 psig, 바람직하게는 약 1000 psig 내지 약 6000 psig, 바람직하게는 약 1500 psig 내지 약 5000 psig, 바람직하게는 약 3000 psig 내지 약 5000 psig)에서 수행된다. 바람직하게는, 철 촉매를 사용하는 경우, 수소화 반응은 80 °C 내지 약 200 °C, 바람직하게는 약 140 °C의 온도 및/또는 약 1500 psig 내지 약 5000 psig, 바람직하게는 약 4500 psig의 압력에서 수행된다. 바람직하게는, 라니 코발트 촉매를 사용하는 경우, 수소화 반응은 80 °C 내지 약 150 °C, 바람직하게는 약 115 °C의 온도 및/또는 약 400 psig 내지 약 2500 psig, 바람직하게는 약 800 psig의 압력에서 수행된다. 바람직하게는, 화학식 II의 화합물은 생성물 혼합물, 즉, 조(crude) 1,6-헥산디아민 또는 2-메틸-1,5-펜탄디아민으로부터 감압 및 승온에서 증류에 의해 분리된다.
- [0068] 본 발명의 추가 양태에 따라, 본 발명의 이온액의 화학적 방법에서의 용도가 제공된다.
- [0069] 본원에서 사용되는 용어 "화학적 방법"이란 화학에서 사용되는 임의의 방법을 지칭한다. 본 발명의 화학적 방법은 분리, 추출 및 합성을 포함하고, 예를 들어 이온액을 용매로서 사용하는 것 및 촉매 및 생체촉매로서 사용하는 것 및 효소 공정에서 사용하는 것을 포괄한다. 추가로, 본 발명의 화학적 방법은 이온액을 열 저장 용품, 연료 전지, 배터리 유체, 중합, 촉매작용, 단백질 정제, 금속 침착에 사용하는 것, 및 윤활제 및 계면활성제로서 사용하는 것을 포괄한다.
- [0070] 본원에서 사용되는 화학적 방법에 따라, 본 발명의 이온액은 또한, 전해질로서 사용되는 경우 예를 들어 수성 전해질보다 분해 전압이 더 높은 것을 특징으로 하는 캐소드 안정성과 관련된다. 이러한 더 높은 분해 전압은 "전기화학적 창"의 척도를 내포한다. 물질의 전기화학적 창은, 물질이 산화 및 환원되지 않는 전압 범위이다.
- [0071] 전기화학적 창은 통상적으로 숙련자에게 공지된 순환 전압전류 방법을 사용하여 측정된다. 요컨대, 순환 전압전류 분석은, 전해질을 통해 두 전극 사이의 전압을 변화시키고 전압의 변화에 대한 전류의 변화를 측정함으로써 수행된다. 생성된 순환 전압전류도는 적용된 전압 (볼트)에 대한 전류 (암페어) 플롯으로 나타내어 진다. 본원에 기재된 상기 화학식 Ia 및 Ib에 따른 이온액은, 비스(트리플루오로메틸술포닐)아미드 음이온과 함께 사용되고 Ag/Ag⁺ 기준 전극에 대해 유리 칼로멜 (GC) 상에서 측정되는 경우, -3.5 볼트에서 +3.0 볼트까지 산화되지도 환원되지 않는 안정성 창을 나타낸다.
- [0072] 본원에 개시된 IL을 위한 화학적 방법으로서, 나일론 6 또는 나일론 66으로부터의 해중합 생성물의 전기-산화가 제공된다. 전문이 본원에 인용된 미국 특허 제5,468,900호 (맥키니(McKinney) 등)의 교시내용에 따라, 산화를 위한 적어도 하나의 전기화학적 수단을 통한 나일론 6 및/또는 나일론 6,6의 아디프산으로의 전환이 제공된다. 맥키니 등은 다양한 산화 기술에 의해, 예를 들어 공기, 산소 또는 과산화수소를 사용하여 6-알킬아미도헥산산으로부터 아디프산을 수득하는 다양한 산화 기술이 수행될 수 있음을 예시하고 있다. 대안적으로, 산화는 해중합이 완료된 후 후속 단계에서 수행될 수 있다. 또한, 산화는 전기-화학적으로 수행될 수 있다. 해중합 생성물은 해중합 반응 혼합물로부터 분리되고, 전기분해 전에 전해질을 함유하는 적합한 용매에 재용해될 수 있다. 대안적으로, 중합 반응 혼합물에 전해질을 직접 첨가하여, 중합 생성물을 분리할 필요가 없을 수 있다. 임의로, 산화 촉매를 용액에 첨가할 수 있다. 산화되는 혼합물은 주기적으로 점검할 수 있고, 상당한 양의 아디프산이 생성될 때까지 상기 공정은 계속된다. 대안적으로, 산화는 이론적 쿨롱 수치에 도달할 때까지 계속될 수 있다. 이 시점에, 용매를 제거할 수 있고, 아디프산은 기타 반응 생성물, 알킬아미드를 함유하는 혼합물로부터 결정화 또는 기타 수단에 의해 회수될 수 있다.
- [0073] 본 출원인들은 본원에 개시된, 전해질 및 용매로서 사용하는 경우 높은 캐소드 안정성을 갖는 이온액을 사용하는 화학적 방법이 맥키니 등에 의해 개시된 동일한 재료를 전기화학적으로 산화시키는데 사용될 수 있다고 생각한다. 화학적 방법은 지방족 모노카르복시산을 사용한 해중합에 의해 나일론 6 및/또는 나일론 6,6을 아디프산 단량체로 전환시켜 알킬아미드를 형성한 후, 알킬아미드를 아디프산으로 전기화학적 산화시키고, 단지 이온액을 용매 및 전해질로서 사용하고 임의로 미네랄산, 예컨대 황산 및 인산을 첨가하여 수행하는 것으로 제한된다.
- [0074] 본 출원인들은 6-아세트아미도헥산산, 즉, 나일론 6의 1차 아세틸화 생성물의 전기화학적 산화는 실질적으로 이온액 용매를 전해질로서 사용하여 수행될 수 있다고 생각한다. 임의로, 산성 보조용매인 황산이 존재하여 생성된 용액의 전도도를 증가시킬 수 있다. 맥키니 등의 교시내용에 따라, 6-아세트아미도헥산산을, 1인치 떨어진

평행한 백금 포일 전극이 장착된 단일 구획 전해질 셀에 넣고, 7 g의 6-아세트아미도헥산산 및 75 ml의 이온액 및 2 ml의 진한 황산을 충전시킨다. 셀의 내용물은 전기분해 동안에 자기적 교반 바로 교반된다. 전극은 적합한 직류 전력 공급원, 전류계 및 쿨롱미터를 함유하는 전기 회로에 연결된다. 전기분해는, 8074 쿨롱이 축적되기에 충분한 시간 동안 480 밀리암페어의 전류 및 2.9 볼트의 셀 전압에서 수행된다. 이러한 실험의 말엽에, GC/MS에 의해 샘플을 조사해 보니 주성분은 6-아세트아미도헥산산, 아디프산 및 5-포르밀 발레르산인 것으로 밝혀졌다. 생성물 혼합물은 약 50%의 6-아세트아미도헥산산 전환율에서 물 기준으로 약 70% 전류 효율로 70%의 아디프산이 수득되도록 아디프산 및 6-아세트아미도헥산산을 함유 (보정된 액체 크로마토그래피에 의한 정량적 분석으로 결정됨)하는 것으로 밝혀질 것으로 생각된다.

[0075] 상기와 유사한 방식으로, N,N'-헥사메틸렌 비스아세트아미드의 전기화학적 산화로 아세틸화 생성물인 나일론 6,6이 수득될 것으로 예상된다. 상기 사용된 것과 동일한 전기분해 장치가 사용된다. 셀에 4 g의 N,N'-헥사메틸렌 비스아세트아미드 및 75 ml의 이온액 및 2 ml의 진한 황산을 충전시킨다. 전기분해는 8050 쿨롱이 축적되기에 충분한 시간 동안 480 밀리암페어의 전류 및 3.1 볼트의 전지 전압에서 수행된다. 실험 말엽에 GC/MS에 의해 샘플을 조사해 보면 주성분이 N,N'-헥사메틸렌 비스아세트아미드, 6-아세트아미도헥산산, 아디프산, 5-포르밀 발레르산 및 6-아세트아미도카프로알데히드인 것으로 밝혀질 것으로 예상된다. N,N'-헥사메틸렌 비스아세트아미드의 60% 전환율에서, 물 기준으로 6-아세트아미도헥산산 13% 및 아디프산 18%가 수득될 것으로 예상된다.

[0076] 본 발명의 추가 양태에 따라, 아제판 및 3-메틸피페리딘의 이온액 형성에서의 전구체로서의 용도가 제공된다.

[0077] 본 발명을 하기 실시예에 의해 추가로 예시한다. 실시예는 단지 예시적 목적을 위한 것이고 상기 기재된 본 발명을 제한하도록 의도되지 않음을 인지할 것이다. 본 발명의 범주로부터 벗어남 없이 세부사항의 변경이 이루어질 수 있다.

실시예

[0078] 실시예 1:

[0079] 아제판의 제1 N-치환을 부틸 브로마이드를 N-알킬화제로 사용하여 수행하여 1-부틸아제판을 형성하였다. 빙수조(ice-water bath)에 의해 온도가 20 °C로 유지되는 메탄올 중의 아제판의 용액에 등몰량의 부틸 브로마이드를 적가하였다. 혼합물을 탄산칼륨으로 가수분해하고, 에테르로 추출하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 용액을 감압에서 분별증류하고, bp 195 °C의 분획물을 수집하였다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ
0.90 (t, 3H), 1.28 (6중선, 2H), 1.42 (m, 2H), 1.60 (폭넓은 m, 8H), 2.42 (m, 2H), 2.60 (m, 4H).

[0080]

[0081] 이어서, 메틸 아이오다이드를 N-알킬화제로 사용하여 1-부틸아제판에 대해 제2 N-치환을 수행하여 1-부틸-1-메틸아지피늄 아이오다이드를 형성하였다. 빙수조에 의해 온도가 20 °C 미만으로 유지되는 디클로로메탄 중의 1-부틸아제판에 약간 과잉의 메틸 아이오다이드를 적가하였다. 그런 다음, 반응 혼합물을 실온으로 가온하고, 아민이 완전히 전환될 때까지 (¹H NMR을 사용하여 결정함) 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물에 디에틸 에테르를 첨가하고, 백색 침전물을 여과하고, 에테르로 세척하고, 공기 중에서 건조시켰다. 백색 고체 1-부틸-1-메틸아지피늄 아이오다이드는 214 °C에서 용융되었다.

¹H-NMR (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).

[0082] 물에 용해된 약간 과잉의 리튬 비스[(트리플루오로메틸)술포닐]이미드를 1-부틸-1-메틸아지피늄 아이오다이드의 수용액에 첨가하고, 실온에서 대략 5시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 분리 깔때기로 옮기고, 무거운 층을 물로 수회 세척하였다. 소량의 디클로로메탄을 첨가하여 수성 층과 유기 층의 분리를 보조하였다. 이어서, 무거운 유기 층을 증발 건조시켜 담황색 액체인 1-부틸-1-메틸아지피늄 비스[(트리플루오로메틸)술포닐]이미드를 얻었다.

ES/MS 170 (양이온)

C₁₁H₂₄N), -280 (음이온 C₂F₆NS₂O₄).

[0083]

- [0084] 실시예 2:
- [0085] 실시예 1에 따라 1-부틸-1-메틸아지피늄 아이오다이드를 형성하였다.
- [0086] 1-부틸-1-메틸아지피늄 아이오다이드의 수용액에 약간 과잉의 은 디시아나미드 (AgO 및 $\text{NaN}(\text{CN})_2$ 로부터 새로 제조됨)를 첨가하고, 실온에서 수시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 여과하고, 여액을 증발 건조시켜 투명한 액체인 1-부틸-1-메틸아지피늄 디시아나미드를 얻었다. ES/MS 170 (양이온 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}$), -66 (음이온 C_2N_3).
- [0087] 실시예 3:
- [0088] 3-메틸피페리딘의 제1 N-치환을 부틸 브로마이드를 N-알킬화제로서 사용하여 수행하여 1-부틸-3-메틸피페리딘을 형성하였다. 빙수조에 의해 온도가 20°C 로 유지되는 메탄올 중의 3-메틸피페리딘의 용액에 등몰량의 부틸 브로마이드를 적가하였다. 혼합물을 탄산칼륨으로 가수분해하고, 에테르로 추출하고, Na_2SO_4 상에서 건조시켰다. 용액을 감압에서 분별증류하고, bp 195°C 의 분획물을 수집하였다.
- [0089] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 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).
- [0090] 이어서, 메틸 아이오다이드를 N-알킬화제로서 사용하여 1-부틸-3-메틸피페리딘에 대해 제2 N-치환을 수행하여 1-부틸-1-메틸-3-메틸피페리디늄 아이오다이드를 형성하였다. 빙수조에 의해 온도가 20°C 미만으로 유지되는 디클로로메탄 중의 1-부틸-3-메틸피페리딘에 약간 과잉의 메틸 아이오다이드를 적가하였다. 그런 다음, 반응 혼합물을 실온으로 가온하고, 아민이 완전히 전환될 때까지 (^1H NMR을 사용하여 결정함) 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물에 디에틸 에테르를 첨가하고, 백색 침전물을 여과하고, 에테르로 세척하고, 공기 중에서 건조시켰다. 백색 고체 형태의 1-부틸-1-메틸-3-메틸피페리디늄 아이오다이드는 204°C 에서 용융되었다.
- [0091] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 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).
- [0092] 물에 용해된 약간 과잉의 리튬 비스[(트리플루오로메틸)술포닐]이미드를 1-부틸-1-메틸-3-메틸피페리디늄 아이오다이드의 수용액에 첨가하고, 실온에서 대략 5시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 분리 깔때기로 옮기고, 무거운 층을 물로 수회 세척하였다. 소량의 디클로로메탄을 첨가하여 수성 층과 유기 층의 분리를 보조하였다. 이어서, 무거운 유기 층을 증발 건조시켜 담황색 액체인 1-부틸-1-메틸-3-메틸피페리디늄 비스[(트리플루오로메틸)술포닐]이미드를 얻었다.
- [0093] ES/MS 170 (양이온 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}$), -280 (음이온 $\text{C}_2\text{F}_6\text{NS}_2\text{O}_4$).
- [0094] 실시예 4:
- [0095] 실시예 3에 따라 1-부틸-1-메틸-3-메틸피페리디늄 아이오다이드를 형성하였다.
- [0096] 1-부틸-1-메틸-3-메틸피페리디늄 아이오다이드의 수용액에 약간 과잉의 은 디시아나미드 (AgO 및 $\text{NaN}(\text{CN})_2$ 로부터 새로 제조됨)를 첨가하고, 실온에서 대략 5시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 여과하고, 여액을 증발 건조시켜 투명한 액체인 1-부틸-1-메틸-3-메틸피페리디늄 디시아나미드를 얻었다.
- [0097] ES/MS 170 (양이온 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}$), -66 (음이온 C_2N_3).
- [0098] 실시예 5:
- [0099] 물 중의 아제판 및 수산화나트륨의 용액에 약간 과잉의 1,5-디브로모펜탄을 적가하고, 수시간 동안 환류 교반하였다. 이어서, 용액을 실온으로 냉각시키고, 수산화나트륨 수용액으로 희석하였다. 이어서, 반응 혼합물을 클로로포름으로 추출하고, 물로 수회 세척하고, 증발 건조시켜 융점이 260°C 인 백색 고체 6-아조니아-스피로[5,6]도데칸 브로마이드를 얻었다.
- [0100] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O) δ 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).

- [0101] 6-아조니아-스피로[5,6]도데칸 브로마이드의 수용액에 물에 용해된 약간 과잉의 리튬 비스[(트리플루오로메틸)술포닐]이미드를 첨가하고, 실온에서 수시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 분리 깔때기로 옮기고, 무거운 층을 물로 수회 세척하였다. 소량의 디클로로메탄을 첨가하여 수성 층과 유기 층의 분리를 보조하였다. 이어서, 무거운 유기 층을 증발 건조시켜, 융점이 96 °C인 담황색 고체 6-아조니아-스피로[5,6]도데칸 비스[(트리플루오로메틸)술포닐]이미드를 얻었다.
- [0102] ES/MS 168 (양이온 $C_{11}H_{22}N$), -280 (음이온 $C_2F_6NS_2O_4$).
- [0103] 실시예 6:
- [0104] 실시예 5에 따라 6-아조니아-스피로[5,6]도데칸 브로마이드를 형성하였다.
- [0105] 6-아조니아-스피로[5,6]도데칸 브로마이드의 수용액에 약간 과잉의 은 디시아나미드 (AgO 및 $NaN(CN)_2$ 로부터 새로 제조됨)를 첨가하고, 실온에서 수시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 여과하고, 여액을 증발 건조시켜, 융점이 148 °C인 백색 고체 6-아조니아-스피로[5,6]도데칸 디시아나미드를 얻었다.
- ES/MS 168 (양이온 $C_{11}H_{22}N$), -66 (음이온 C_2N_3).
- [0106] C_2N_3 .
- [0107] 실시예 7:
- [0108] 헥산디니트릴을 수소 기체 및 철 촉매의 존재 하에 140 °C의 승온 및 4500 psig의 승압에서 수소화시켰다. 수소화에 이어, 감압 및 승온에서 증류에 의해 주 반응 생성물 1,6-헥산디아민으로부터 부산물 아자판을 분리하였다.
- [0109] 이어서, 아제판 부산물을 사용하여 예를 들어 실시예 1, 2, 5 및 6의 공정에 의해 본 발명의 이온액을 형성하였다.
- [0110] 실시예 8:
- [0111] 2-메틸펜탄디니트릴을 수소 기체 및 라니 코발트 촉매의 존재 하에 115 °C의 승온 및 800 psig의 승압에서 수소화시켰다. 수소화에 이어, 감압 및 승온에서 증류에 의해 주 반응 생성물 2-메틸-1,5-펜탄디아민으로부터 부산물 3-메틸피페리딘을 분리하였다.
- [0112] 이어서, 아제판 부산물을 사용하여 예를 들어 실시예 3 및 4의 공정에 의해 본 발명의 이온액을 형성하였다.
- [0113]