



(24) 등록일자 2020년 05월 20일

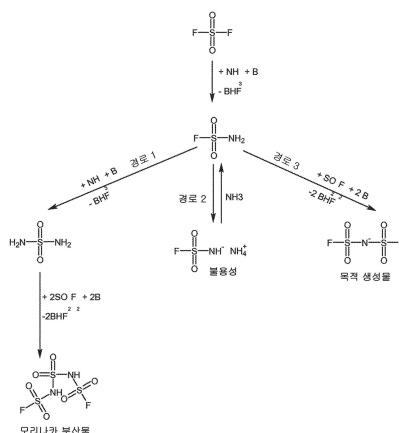
- (73) 특허권자
트리나프코 인크.
미국 캘리포니아주 94621 오크랜드 1101 57번가
- (72) 발명자
존슨, 마틴 알.
미국 캘리포니아주 94611 피에몬테 에스테이트즈 드
라이브 111
- (74) 대리인
네이트특허법인

심사관 : 김예훈

(54) 발명의 명칭 테트라부틸암모늄 비스(플루오로술포닐)이미드 및 관련 염의 합성

본 발명은 0.01 MPa 미만의 압력에서 암모늄염 또는 가스로서의 암모니아를 술퓨릴 플루오라이드 용액에 첨가하여 대량 생산에 매우 적합한 조건 하에서 비스(플루오로술포닐)아민 음이온을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다. 이렇게 제조된 비스(플루오로술포닐)아민은 선행기술에 기술된 방법에 의하여 분리되거나, 또는 알킬암모늄 고형상 염(solid salt)과 같은 유기 이온쌍(organic ion pair) 또는 이온성 액상(ionic liquid)으로서 분리될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07C 209/68 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

비스(플루오로술포닐) 이미드 음이온 ($[M]^{x+}([(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-)_n$ (M^+ 는 무기 또는 유기 양이온이고, x , n , 및 m 은 1-4의 정수임)의 염을 제조하기 위한 방법으로서,

비프로톤 염기(aprotic base)의 존재 하에서, 술푸릴 플루오라이드(SO_2F_2)를 밀폐된 반응기 내의 용매 내의 고형 암모늄 플루오라이드(ammonium fluoride)에 첨가하는 단계; 및

상기 염을 분리하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

술푸릴 플루오라이드(SO_2F_2)를 밀폐된 반응기 내의 용매 내의 고형 암모늄 플루오라이드에 첨가하는 단계는,

밀폐된 반응기 내의 용매에 고형 암모늄 플루오라이드를 제공하는 단계와,

밀폐된 반응기 내에 비프로톤 염기 및 초기량의(initial amount of) 술푸릴 플루오라이드(SO_2F_2)를 제공하는 단계와,

설정 화학량(pre-determined stoichiometry)에 도달하도록 추가량(additional amount)의 SO_2F_2 를 연속적으로 첨가하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 밀폐된 반응기로 진공을 적용하는 단계를 더욱 포함하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 용매는 아세토니트릴(acetonitrile), 프로피오니트릴(propionitrile), 부티로니트릴(butyronitrile), 디에틸에테르(diethyl ether), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(dimethylacetamide), N-메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidinone), 테트라메틸우레아(tetramethylurea), 디메틸프로필렌우레아(dimethylpropyleneurea), 디메틸에틸렌우레아(dimethylethyleneurea), 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 비프로톤 염기는 N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-프로판디아민(N,N,N',N'-tetramethyl-1,3-propanediamine)인 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

SO₂F₂에 대한 암모늄 플루오라이드의 설정 화학량(pre-determined stoichiometry)은 1:3 내지 1.1:2 범위의 몰 비인 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

술푸릴 플루오라이드(SO₂F₂)는 상기 용매 내의 서스펜션(suspension), 펠렛(pellet) 또는 다른 형태의 고형 암모늄 플루오라이드(ammonium fluoride)에 첨가되는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

술푸릴 플루오라이드(SO₂F₂)를 첨가하는 동안에, 상기 반응은 -30℃ 내지 +50℃ 범위의 온도로 유지되는 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

술푸릴 플루오라이드(SO₂F₂)를 첨가하는 동안에, 상기 밀폐된 반응기 내의 압력은 0.3 MPa 이하인 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

생성된 상기 염을 분리하는 단계는, 유기 양이온을 포함하는 염 용액을 첨가하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 11

비스(플루오로술포닐) 이미드 음이온 ($[M]^{x+}([F(SO_2)_2N]^-)_n$ (M^+ 는 무기 또는 유기 양이온이고, x, n, 및 m은 1-4의 정수임)의 염을 제조하기 위한 방법으로서,

밀폐된 반응기 내에서, 술푸릴 플루오라이드(SO₂F₂), 고형 암모늄 플루오라이드(ammonium fluoride), 용매 및 비프로톤 염기를 혼합하는 단계; 및

상기 염을 분리하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

밀폐된 반응기 내에서, 술푸릴 플루오라이드(SO₂F₂), 고형 암모늄 플루오라이드(ammonium fluoride), 용매 및 비프로톤 염기를 혼합하는 단계는,

상기 밀폐된 반응기 내의 용매에 고형 암모늄 플루오라이드를 제공하는 단계와,

상기 밀폐된 반응기 내에 비프로톤 염기 및 초기량의(initial amount of) 술폰릴 플루오라이드(SO₂F₂)를 제공하는 단계와,
 설정 화학량(pre-determined stoichiometry)에 도달하도록 추가량(additional amount)의 SO₂F₂를 연속적으로 첨가하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 13

제 11항에 있어서,
 상기 비프로톤 염기는 N,N,N',N'-테트라메틸-1,3-프로판디아민(N,N,N',N'-tetramethyl-1,3-propanediamine)인 방법.

청구항 14

제 11항에 있어서,
 상기 용매를 증류하는(distilling) 단계를 더욱 포함하는 방법.

청구항 15

제 11항에 있어서,
 생성된 상기 염을 분리하는 단계는, 유기 양이온을 포함하는 염 용액을 첨가하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 이 특허출원은 전적으로 본 명세서에서 참조로 편입되어 있는, 2012년 11월 16일자로 출원된 미합중국 임시특허 출원 제61/727,616호의 이익을 주장한다.

[0002] 본 발명은 테트라부틸암모늄 비스(플루오로술폰닐)이미드(fluorosulfonyl)이미드(tetrabutylammonium bis(fluorosulfonyl)imide) [Bu₄N]⁺[(FSO₂)₂N]⁻ 및 관련 염을 제조하는 데 있어서 자명하지 않은 개선에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 비스(플루오로술포닐)이미드(bis(fluorosulfonyl)imide) $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 를 함유하는 화합물은 유기 화합물 합성, 전해질 등의 분야에서 예를 들어 루이스산 촉매, 이온 수송제(ion transport agent)로서 유용하다.
- [0004] 비스(플루오로술포닐)아민(bis(fluorosulfonyl)amine), 및 관련 화합물들을 합성하기 위한 다양한 방법들이 제안되었다(예를 들어, Ruff, *Inorg. Chem.* 4(10):1446(1965); Ruff, *Inorg. Synth.* XI:138(William ed., McGraw-Hill Book Co., 1968; Vij *et al. Coord. Chem. Rev.* 158:413(1997); Krumm *et al. Inorg. Chem.* 37:6295(1998); Beran *et al., Z. Anorg. Allg. Chem.* 631:55(2005); 미합중국 특허 제8,777,406호, 미합중국 특허 제5,723,664호; 및 미합중국 특허 제5,874,616호; 독일 특허 제1,119,244호). 하지만 이들 방법들은 수율이 낮거나 또는 예를 들어 위험한 중간생성물 및/또는 부식성/고가의 출발 물질의 형성을 요구하기 때문에 산업적 규모의 생산에 적합하지 않을 수 있다.
- [0005] $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 및 그 염을 획득하는데 있어서의 진보는, 전체 내용이 본 명세서에 참조로 편입되어 있는 모리나카(Morinaka)(미합중국 공개특허 2012/0020867 A1 및 미합중국 공개특허 2012/0079358 A1)에 의해 개시되었는데, 모리나카는 비프로톤 염기(aprotic base)의 존재 하에서 아세토니트릴에 용해된 SO_2F_2 용액을 암모니아 가스로 처리하여, 고-수율의 $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 의 염을 얻었다. 본 명세서에서 사용된 "비프로톤 염기"는 분해성(labile) 수소 원자를 가지고 있지 않다. 예를 들면, 디에틸아민(diethylamine)은 프로톤 염기이고, 트리에틸아민(triethylamine)은 비프로톤 염기이다. 상승된 압력 조건을 사용하여, 모리나카는 SO_2F_2 를 함유할 수 있었으며, 이에 따라 고 농도에서 이 화합물이 암모니아와 반응할 수 있게 하였다.
- [0006] 당업계의 통상의 기술자라면 모리나카의 압력은 대기압을 초과하는 반응기 압력을 사용하였다는 것을 인식할 것이다. 대규모 합성은 큰 가압 용기(pressurized vessels)를 필요로 할 것이므로, 모리나카에 의해 기술된 상승된 압력 조건은 $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 의 상업적 규모의 합성과 관련해서는 문제가 있다. 대기압 및 그 미만에서 사용하도록 설계된 저비용 용기와 비교하면, 상업적 규모의 합성을 위한 큰 가압 용기는 비용이 터무니없이 높다(cost-prohibitive). 뿐만 아니라, 매우 독성이 있으며, 감각이나 통상적인 형태의 측정법으로는 완전히 검출할 수 없는 SO_2F_2 를 고압에서 처리하는 것에 기인하는 안전 문제가 증가한다. SO_2F_2 의 노출은 작업자에게 치명적일 수 있다.
- [0007] 따라서 상업적 적용을 위하여 안전하고 경제적으로 대량 생산(scaled up)이 가능할 수 있는, $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 염의 개선된 합성을 위한 요구가 존재한다.
- [0008]

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 부분적으로 모리나카의 공정 조건 하에서, 즉, 0.01 MPa를 초과하는 압력에서 기상(gas-phase) 반응기 오염(fouling)이 발생한다는 발견에 근거한다. 동작(runs) 사이사이에 오염물(foulant)이 제거(cleared)되어야 하므로, 오염은 작업에 비용을 추가하는 문제가 된다. 그 표면이 반응기 헤드 공간(head space)의 일부를 포함하는 임의의 컴포넌트(components)가 분해되어야 하므로, 이 문제는 단순한 행굼(rinse)을 넘어서 크게 확대된다. 이 오염물은 휘발성, 독성을 가지며 플루오라이드(fluoride)를 함유하는 슬래그(slag)이다. 이들 컴포넌트가 잘 세척(cleansed)되더라도, 오염은 예를 들어 교반 베어링(stir bearing) 및 밀봉부(seals)의 부식(corrosion) 및 마모(abrasion)를 통한 설비 고장을 야기할 수 있다. $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 염의 산업적 규모의 생산을 위해서, 반응기를 오염시키지 않으면서 SO_2F_2 의 누설 위험을 최소화하는 조건에서의 작동이 매우 바람직하다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 하나의 목적은, 비프로톤 염기(aprotic base)의 존재 하에서, 0.1 MPa 미만의 압력에서 안전하게 상업적 규모로 SO_2F_2 용액 상부의 헤드 공간으로의 암모니아(NH_3)의 저속 및 일정한 주입이 달성될 수 있다는 점이다. 이 공정으로 얻어진 $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 염의 수율은 모리나카에 의해 보고된 수율보다 크거나 동일하다. 아울러, 이렇게 낮은 압력에서의 작동에 의하여 반응기 오염이 제거된다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은 암모늄염(예를 들어 NH_4F)으로서의 NH_3 의 도입에 의하는 것과 같은 방법으로, 염으로서 NH_3 이 SO_2F_2 에 첨가되는 방법이다. NH_3 염의 첨가에 의하여, 0.01 MPa를 초과하는 반응기 압력은 안전하게 채택될 수 있다. 수율은 저압에서의 가스 주입의 경우와 동일하며, 오염이 전혀 발생하지 않는다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은 비스(플루오로술포닐) 이미드 음이온 $([\text{M}]^{\text{x}+})_{\text{m}}([\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-_{\text{n}}$ (M^+ 는 무기 또는 유기 양이온이고, x, n, 및 m은 1-4의 정수임)의 염을 제조하기 위한 방법으로서, 밀폐된 반응기 내부의 압력을 0.01 MPa(75 Torr) 미만으로 유지하면서, 비프로톤 염기(aprotic base)의 존재 하에서, 상기 밀폐된 반응기 내의 용매에 용해된 술폰릴 플루오라이드(SO_2F_2) 용액에 암모니아(NH_3)를 첨가하여, 생성물 이온 $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ ("FSI")을 포함하는 용액을 제조하는 단계; 상기 생성물 이온 $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ ("FSI")을 포함하는 상기 용액을 $\text{M}^{\text{x}+}$ 의 염을 포함하는 용액에 첨가하는 단계; 및 비스(플루오로술포닐) 이미드 음이온 $([\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 을 포함하는 생성된 염을 분리하는 단계를 포함하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명의 방법을 사용하여 반응기를 오염시키지 않으면서, SO_2F_2 의 누설 위험을 최소화하는 조건에서의 $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ 염을 산업적 규모로 대량 생산할 수 있다.
- [0014] 고가의 큰 가압 용기를 사용할 필요가 없으므로 경제성을 확보할 수 있으며, 독성 화합물인 SO_2F_2 의 누설을 최소화하여 작업 공정의 안전성을 담보할 수 있다.
- [0015]

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 SO_2F_2 와 NH_3 의 반응과 관련한 반응 모식도를 도시하고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 일반적으로 말하면, SO_2F_2 와 NH_3 의 반응은 액상 용액에서만 일어나며, 기상(gas phase)에서는 일어나지 않는다. 하지만, 반응기 오염은 표면 반응이 일어날 수 있다는 것을 보여준다. SO_2F_2 와 NH_3 의 일부 관련 반응이 도 1에 도시되어 있다.
- [0018] SO_2F_2 와 NH_3 의 초기 반응은 격렬한 아미노탈불화(aminodefluorination) 과정으로서, 플루오로술포나마이드, FSO_2NH_2 를 생성한다. 이어서 FSO_2NH_2 는 다음 중 하나의 방식으로 반응할 수 있다. 2번째의 아미노탈불화 반응을 통하여 술폰아마이드(sulfamide)를 생성하거나(경로 1), 또는 탈수소화(deprotonation) 반응에 의하여 플루오로술폰아미드산 음이온(fluorosulfonamidate anion, FSO_2NH^-)을 생성(경로 2 및 3)한다. 용해된(dissolved) FSO_2NH^- 는 중간생성물로서, 본 발명의 화합물 및 모리나타 발명의 화합물을 모두 생성한다. FSO_2NH^- 는 충분히 불활성이어서, 중간생성물 포트(intermediate pot, 예를 들어 PCT 특허출원 WO 2012/128964 A1을 참조)의 산성화(acidification)에 의하여 양호한 수율로 FSO_2NH_2 가 분리될 수 있다. FSO_2NH^- 는 더욱 반응하여, SO_2F_2 와의 느린

반응을 통하여 $(\text{FSO}_2)_2\text{NH}$ 를 생성하는데, 이 화합물은 신속하게 탈수소화 되어, 이온쌍(ion pair)으로서 분리되는 생성물 음이온인 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 를 생성한다.

[0019] 반응물로서 암모니아 가스의 사용

[0020] NH_3 가스와 용해된 SO_2F_2 의 반응은 상당한 발열반응으로서, 매우 신속하고, NH_3 가스의 첨가 속도는 주의 깊게 제어되어야 한다. 바람직한 실시양태에서, 이 NH_3 가스는 격렬하게 교반되는 SO_2F_2 용액으로 적어도 90분, 더욱 바람직하게는 2시간 이상에 걸쳐서 서서히 첨가된다. 출발 온도를 넘어서는 온도 상승에 의하여 첨가 속도는 통상 제어된다. 몇몇 실시양태에서, NH_3 을 첨가하는 동안에 출발 정적 온도(starting static temperature)로부터의 온도 상승은 $\pm 5^\circ\text{C}$ 또는 그 미만의 온도, 더욱 바람직하게는 $\pm 2^\circ\text{C}$ 또는 그 미만의 온도로 유지된다. 반응열을 제거할 수 있도록 반응기에 대한 효율적인 냉각이 요구된다.

[0021] SO_2F_2 및/또는 NH_3 의 도입에 대한 정밀한 제어는 예를 들어, 유량 제어제(flow controllers), 캘리퍼 게이지(caliper gauge) 등을 사용하여 유지될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, NH_3 첨가(및/또는 SO_2F_2 첨가) 속도는 내부 반응기 압력, 반응기 온도, 또는 다른 변수 조건에 의해 제어된다.

[0022] 일정한 제한이 있지만, NH_3 및 SO_2F_2 의 첨가 순서와 속도는 변할 수 있다. NH_3 이 첨가되는 동안에 반응기 내에 상당한 과량 몰의(large molar excess) SO_2F_2 가 존재하여야 한다. 예를 들면, SO_2F_2 를 사용하여 70 Torr(0.0093 MPa)로 충전된 반응기로 NH_3 이 연속적으로 첨가될 수 있으며, 추가적인 SO_2F_2 는 예를 들어 게이트 밸브를 사용하여 압력-의존적인 방식으로 조금씩 나누어(portion-wise) 첨가될 수 있다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 이 2개의 반응물은 제어된 속도로 동시에 도입된다. 예를 들어, 반응기 압력이 예를 들어 70 Torr 미만으로 강해질 때, 추가적인 SO_2F_2 가 첨가될 수 있다.

[0023] NH_3 첨가 속도는 반응기 내용물의 교반 정도의 조절에 따라(as a function of) 변경될 수 있다. 반응기 내의 배합이 양호할수록 NH_3 의 보다 신속한 첨가가 가능해진다. NH_3 첨가 속도는 부산물의 형성이 감소되도록 제어되어야 한다. 최대 교반(maximum agitation)을 갖는 2-갤런 반응기에 대하여, 2시간의 첨가 시간이면 95% 이상의 수율을 제공하기에 충분하였다. 본 발명의 범위 이내이기는 하지만, 유사한 조건 하에서 1시간에 걸쳐 일정 속도로 NH_3 를 첨가하면, 수율이 감소하였으며보다 많은 양의 불용성 부산물이 형성되었다.

[0024] 바람직하게는, 비프로톤 염기(B)는 생성된 음이온(예를 들어 $\text{BH}^+(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{BH}^+\text{FSO}_2\text{NH}^-$, 및 BH^+F)과의 이온쌍으로 용해된 채로 잔존할 수 있다. 예시적인 비-반응성 염기(및 많은 비작용성 염기(inoperative base))는 모리나카에 의해 기술되었는데, 모리나카는 본 공정에 대하여 가장 유용한 염기인 것으로 밝혀진 TMPDA(1,3-비스(디메틸아미노)프로판, 1,3-bis(dimethylamino)propane)를 기술하지 않았다. 3차(tertiary) 알킬아민류는 바람직한 염기이며, 더욱 바람직하게는 TMPDA이다. TMPDA는 최고의 반응기 부하(reactor loads)를 가능하게 하며, 저렴할 뿐만 아니라 재활용 가능하다(recyclable). TMPDA는 선명한(clear) 용기 액상(pot liquor)을 유도하기 때문에, 간단한 행굼 후에 반응기를 재사용할 수 있다. 공정 염기로서 TMPDA를 사용하여 낮은 융점과 상당한 용해성을 갖는 농축물(concentrate)이 생성된다. TMPDA는 그 재사용을 가능하게 하는 적절한(moderate) 비등점을 갖는다.

[0025] 허용될 수 있는(acceptable) 용매는 에테르류(예를 들어, 디에틸에테르(diethylether), THF 등), 니트릴류(예를 들어, 아세토니트릴(acetonitrile), 부티로니트릴(butyronitrile) 등), 에스테르류(예를 들어 에틸아세테이트(ethyl acetate) 등), 할로카본류(halocarbons, 예를 들어 디클로로메탄(dichloromethane) 등), 및 3차 아마이드류(예를 들어, N,N-디에틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide, DMA), N-메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidinone, NMP), 테트라메틸우레아(tetramethylurea, TMU), 디메틸프로필우레아(dimethylpropylurea, DMPU), 디메틸에틸렌우레아(dimethylethyleneurea) 등)이다. 높은 극성을 갖는 용매가 더욱 바람직하다. SO_2F_2 가 잘 용해되는 용매가 더욱 바람직하다.

[0026] SO_2F_2 에 대한 NH_3 의 비율은 이론적으로 1:2이다. 실제로, 1.008:2의 몰비가 채택되어 왔다. 이보다 높은 몰비가 채택될 수 있으나, 아무런 이점을 제공하지 않으며, 부산물의 생성 가능성을 증가시킨다.

[0027] SO_2F_2 에 대한 염기의 비율은 이론적으로 3:2이다. 실제로, TMPDA를 사용하면 1.03:1의 몰비(당량(equivalent

ration) 2.06:1 또는 약 4:2)로 85-95%의 수율이 얻어진다. TMPDA에 용해된 질소 원자 모두의 경우에서와 같이, 만약 염기가 NH_3 보다 강하다면, 실질적으로 수율에 영향을 미치지 않으면서, 이 비율은 이론값에 접근하는 수준까지 감소할 수 있다.

[0028] 용매의 양은 생성물의 용해도에 달려 있다. 저-극성 용매는 용기 고형상(pot solid)을 형성하지 않고서는 1 몰랄 농도(molal)의 반응기 부하를 제공할 수 없어서, 이러한 현상이 일어나는 것을 방지하기 위해서는 대부분 훨씬 낮은 부하가 요구된다. 보다 극성인 용매는 1 몰랄 농도를 초과하는 부하를 제공할 수 있다. 용매와 베이스로서 각각 아세토니트릴과 TMPDA를 사용하면, 1.1 몰랄 농도의 부하가 선명한 액상을 제공하면서 아무런 용기 고형상(pot solids)을 형성하지 않는다. 이러한 용매/염기의 조합에서 약 1.1 몰랄 농도를 초과하면서 고형상이 형성되기 시작한다.

[0029] 용매와 염기로서 각각 아세토니트릴과 TMPDA를 사용하여 -10°C 및 70 Torr에서 NH_3 을 첨가하면, 1몰 당량의 SO_2F_2 가 첨가되기 전에, NH_3 의 첨가가 완전히 완료되며, 높은 수율이 여전히 얻어진다(실시예 3). 이는 첨가 과정에서 첨가된 NH_3 이 부분적으로 격리(sequestered)되었음을(예를 들어 NH_4F 로서) 나타낸다(도 1 참조). 실시예 3에서 첨가된 SO_2F_2 의 아화화학량(substoichiometry)은 또한, 이들 조건에서 비가역(irreversible) 경로 1이 아닌 가역(reversible) 경로 2를 수반하면서, 중간생성물인 FSO_2NH_2 가 부분적으로 격리되었음을 나타낸다(도 1 참조).

[0030] NH_3 을 첨가하는 동안의 상승된 압력에서, 오염이 일어난다. 내부 표면이 액상으로 습윤(liquid-wet)되지 않는 위치에서, 용매와 염기로 침지된(soaked) 고형상이 형성된다. 상부(overhead) 교반과 함께 2-갤런(7.57 L) Parr 반응기 내에 약 0.1 Mpa(1 대기압)에서의 이들 반응에서, 헤드 공간(head space)은 매번 오염되었다. 헤드 공간, 체크 밸브(check valves) 및 교반 조립체(stir assembly) 내부로의 모든 배관(piping)이 오염되었다. 각각의 운전 이후에, 그 반응기는 분해(dismantled)되고 세척되지 않으면 안 되었다. 교반 조립체는 쉽게 세척될 수 없었으며, 오염물 및/또는 베어링의 부풀음(swelling)에 의한 마모(abrasion)와 부식(corrosion), 즉 베어링으로부터 오염물 내부로의 탄소 침출(leaching)에 의하여, 일반적으로 3회의 운전 이후에는 세척되지 않았다. 비록 PTFE("Teflon™") 베어링은 이러한 부식의 문제를 완화하였으나, 마모 문제는 지속되었다.

[0031] 오염은 NH_3 이 첨가되는 동안에만 일어나며, 0.01 MPa(75 Torr) 미만의 반응기 압력을 사용하여 제거된다. 오염이 더 이상 문제가 되지 않을 때, NH_3 을 첨가한 이후에 반응기 압력이 상승될 수 있다. 이 압력은 온도의 증가에 의하여, 더욱 바람직하게는 SO_2F_2 의 첨가에 의하여, 또는 이 둘의 조합에 의하여 상승될 수 있다.

[0032] 반응기의 온도는 반응 단계와 사용된 용매에 의존할 수 있으며, 어느 정도는 용매와 염기의 증기압에 의하여 좌우된다. 예를 들면, 아세토니트릴은 약 10°C 를 초과하는 온도에서 상당한 증기압을 갖고 있다. 용매로서 아세토니트릴이 사용되는 경우, NH_3 의 첨가는 -30 내지 $+20^\circ\text{C}$, 바람직하게는 -15 내지 $+5^\circ\text{C}$ 의 온도에서 수행된다. 본 발명의 범위 내에서, NH_3 의 첨가와 관련해서, 높은 온도(40°C 까지)에서 높은 비등점을 갖는 용매 및 염기가 사용될 수도 있다. (예를 들어 고분자 3차 아민류 등인) 비휘발성 염기가 본 발명의 범위 안에서 사용될 수도 있다.

[0033] 만약 휘발성 용매(예컨대 아세토니트릴)가 사용된다면, 반응이 시의 적절하게 완료되기 위해서는, 일단 NH_3 이 첨가되고, 온도는 $+10$ 내지 $+40^\circ\text{C}$, 보다 바람직하게는 $24-28^\circ\text{C}$ 로 상승되어야 하며, SO_2F_2 의 도입에 의하여 상승된 반응기 압력은 0.1 MPa(750 Torr) 미만으로 되어야 한다(도 1, 경로 3). 이보다 높은 압력이 채택될 수도 있지만, 안전을 위해서 대기압 미만으로 남아 있는 것이 최선이다. 적절한 진공(degassed) 반응에서, 이 SO_2F_2 가 완전히 소모됨에 따라, 최종(endpoint) 압력은 용매의 증기압에 근접할 것이다. 이어서, 내용물이 선명한 액상(clear liquid)으로서 반응기로부터 꺼내진다.

[0034] 바람직한 실시양태에서, 반응기는 광범위한 세척 없이 재사용될 수도 있다.

[0035] 바람직한 실시양태에서, 적절히 높은 비등점의 용매/베이스의 조합이 사용된다면, 이 반응은 전적으로 0.01 MPa 미만의 압력에서 수행될 수도 있다.

[0036] 반응물로서 암모늄염의 사용

- [0037] 본 발명의 다른 바람직한 실시양태에서, 암모늄염(예컨대 NH_4F)으로서 NH_3 을 도입함으로써 오염이 억제된다. 추가적인 당량의 염기가 요구된다. 이 실시양태에서, 반응기의 압력은 0.1 MPa보다 크고 약 0.3 MPa까지일 수 있지만, 안전을 위해서 0.1 MPa 미만의 반응기 압력이 바람직하다. 대기압보다 약간 낮은 압력이 가장 바람직하다. 이 공정 용매에서 부산물이 일반적으로 더 용해되기 때문에, 다른 염에 비하여 암모늄플루오라이드가 바람직하다. 예를 들어, 비록 본 발명의 범위 안에 있기는 하지만, 예컨대 암모늄클로라이드는 덜 바람직한데, 이 염은 불용성 부산물 및 오염된(contaminated) 생성물을 생성한다(비교예 1).
- [0038] 암모늄플루오라이드는 대부분의 비프로톤 유기 용매에 불용성이다. 아울러, 비록 미세하게 분리된(finely divided) 고형상이 사용된다고 하더라도, 공정 조건 하에서 예를 들어 TMPDA의 존재 하에서 현탁된(suspended) NH_4 가 유리 암모니아(free ammonia)로 전환되는 것은 매우 느리다. 이러한 효과는 용기로의 NH_3 의 첨가를 느리게 하고, 임의의 NH_3 이 헤드 공간 내부로 빠져나가는 것을 방지한다. 오염 없이 선명한 용기 액상이 얻어진다. 본 발명의 이 실시양태에 의한 생성물의 분리 수율(isolated yield)은 암모니아 가스를 사용하여 얻어지는 수율과 동일하다(실시예 1 및 2).
- [0039] 본 발명의 이 실시양태에서, 0-50°C의 온도, 더욱 바람직하게는 24-28°C의 온도가 사용될 수 있다.
- [0040] 전술한 개선을 사용함으로써, 허용될 수 있는 비용 및 개선된 안전성을 구비하면서, 상업적으로 실행 가능한 대량 생산이 달성될 수 있다.
- [0041] 본 발명의 이 실시양태로부터 얻어진 용기 액상은 생성물을 분리하기 위하여 하기와 같이 처리될 수 있다.
- [0042] 생성물 이온(product ion) $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$ ("FSI")은 금속염, 유기염, 또는 다른 염으로서 분리될 수 있다. 이온성 액상(ionic liquids)에 비하여 고형상 염(solid salts)이 바람직하지만, 이온성 액상은 본 발명의 권리범위 내이다. 몇몇 실시양태에서, FSI를 침전(precipitate)시키기 위하여 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 테트라알킬암모늄염이 사용되는데, 예를 들어 테트라부틸암모늄브로마이드(tetrabutylammonium bromide, Bu_4NBr)이다. 몇몇 실시양태에서, (예컨대 Bu_4NOH 등인) 4차 암모늄하이드록사이드류(ammonium hydroxides)가 바람직하다. 하나의 생성물인 Bu_4NFSI 는 실온 조건(ambient condition) 하에서 취급될 수 있는 약 99°C의 융점을 가지고 있으며, 물에 불용성이고, 냉각 메탄올에 약간 용해되며, 뜨거운 메탄올에는 잘 용해된다. 이러한 방식으로 FSI의 최대 회수(maximum recovery)가 달성되어, 모리나카에 의해 보고된 것보다 높은 분리 수율을 얻을 수 있다. 다른 염인 (Me_4NCl 을 경유한 뒤의) $\text{Me}_4\text{N}^+\text{FIS}^-$ 는 (이온 크로마토그래피에 의하여) 초기 침전 10-17 ppm을 보여주며, 증류수로 두 번째 재결정 이후에 검출 불가능한 양의 클로라이드(< 10 ppm)를 보여주었다. 하지만, Me_4NFSI 로서 FSI의 회수는 Bu_4NFSI 의 경우보다 약 10% 낮다. 이 발명에 의하여 수득된 고형상 알킬암모늄염은 매우 고 순도이며, 매우 낮은 물 함량(water level)까지 건조될 수 있다.
- [0043] [실시예]
- [0044] 실시예 1
- [0045] 1-리터, 4구(4-necked) 둥근 바닥 플라스크에 교반 에그(stir egg), 가스 투입구(gas inlet), 압력-보상 드로핑 깔때기(pressure-compensated dropping funnel), 및 온도계를 설치하고, ACS 등급의 암모늄플루오라이드(16.06 gram, 0.43 몰) 및 1-메틸-2-피롤리디논(NMP, 462 g)으로 충전하였다. 이 드로핑 깔때기를 1,3-비스(디메틸아미노)프로판(1,3-bis(dimethylamino)propane, TMPDA, 120 그램, 0.92 몰)로 충전하였다. 이어서 플라스크를 밀봉하고, 자기 교반기를 사용하여 동적 진공(dynamic vacuum) 하에서 배기하여, TMPDA와 NMP가 모두 탈기 되도록 하였다(outgassing). 20 Torr에서 몇 초 후에, 진공을 중단하고, 700 Torr의 안정적 압력에 도달할 때까지, 플라스크를 SO_2F_2 가스로 채웠다. 10초의 시간에 걸쳐서 TMPDA가 교반된 플라스크 내용물 내부로 강하되었으며(dropped), 설정된 압력(700 Torr)에서 SO_2F_2 를 연속으로 주입하면서, 25°C의 물중탕(water bath)에서 플라스크 내용물을 교반하였다. 21시간 후, 계산된 양의 SO_2F_2 (87.7 그램, 0.86 몰)가 모두 첨가되었으며, 반응기 압력은 347 Torr이었다. 헤드 공간에 아무런 고형상도 관찰되지 않았다. 이어서 플라스크에 진공 증류(vacuum distillation)를 설치하고, 용매와 일부 염기를 증류하여 제거하였다(distilled off, 1.6 Torr, 65°C 중탕, 53°C 헤드). 계속해서, 플라스크 내용물(203 그램)과 선명한 황색(clear yellow) 오일을 뜨거운 물(1.5 kg)에 용

해진 테트라부틸암모늄브로마이드(161 g, 0.5 몰)의 교반된 용액으로 서서히 부었다. 이렇게 수득된 고형상을 흡입 여과(suction filtered)하고, 고무 댐(rubber dam)으로 압착시킨 뒤(compressed), 뜨거운 메탄올에 용해하였다. 용액을 폴리스 여과(polish filtered)하고, 물(40 ml)로 희석한 뒤, 뜨겁게 그리고 -25℃로 냉각하면서 전체 부피 1 리터가 되도록 하였다. 이렇게 수득된 결정을 여과시켜 수집하고, 진공 오븐에서 45℃에서 일정한 중량으로 건조하였다. 수율, 154.3 그램(0.36 몰, 85%), 융점(mp) 97-99℃.

[0046] 실시예 2

[0047] 2 리터의 스테인리스 반응기(Parr Instrument Company, Moline, IL)를 ACS 등급의 암모늄플루오라이드(NH_4F , 36.2 g, 0.98 몰), TMPDA(327 g, 2.5 몰), 아세토니트릴(842 g)로 충전하였다. 반응기를 밀봉하고 57 Torr의 압력으로 배기한 뒤에, 교반을 시작하였다. 중간 정도(moderate) 교반을 하면서 650 내지 750 Torr의 설정 압력에서 술푸릴 플루오라이드(208.8 g, 2.05 몰)를 연속적으로 첨가하였다. 온도를 12℃에서 25℃로 서서히 상승시키고, 나머지 SO_2F_2 가 첨가되는 약 24시간 동안 25-27℃를 유지하였다. 과량의 가스를 펌프로 제거하고(pumped out), 반응기를 열었다. 반응기 헤드 공간에 고형상이 전혀 발견되지 않았다. 내용물을 암모니아 가스로 포화시키고, 생성된 고형상을 여과로 제거하고, 아세토니트릴로 세척하였다. 혼합된 여액(filtrate)을 선명한 황색 오일(306 g)로 농축하고, 실시예 1과 같이 테트라부틸암모늄브로마이드로 처리하여, 메탄올로부터 2개의 생산물로(in two crops) 생성물 306.6 g(0.85 몰, 87%)를 얻었다. m.p = 98.5-99.5℃.

[0048] 실시예 3

[0049] 2 리터의 스테인리스스틸 반응기를 TMPDA(375 g, 2.88 몰)과 아세토니트릴(750 g)로 충전하고, -10℃로 냉각하고, 교반하면서 19 Torr로 배기하였다. 이어서 SO_2F_2 를 사용하여 반응기를 70 Torr의 게이트 압력(gated pressure)으로 평형을 유지시키고, 이 압력 및 온도에서 2시간에 걸쳐서 암모니아 가스(23.4 g, 1.37 몰)를 도입하였다. 암모니아의 첨가 마지막에, 117 g(1.15 몰)의 SO_2F_2 를 첨가하였다. 이어서 반응기의 온도를 25℃로 상승시키고, 250-500 Torr의 압력에서 추가적으로 165 g의 SO_2F_2 를 첨가한 뒤, 반응기 내용물을 밤새 교반하였다. 과량의 가스를 펌프로 제거하고 반응기를 열었다. 노출된 냉각 코일 상에 소량의 고형체가 관찰되었으나, 헤드 공간의 다른 영역은 고형체가 없었다. 실시예 1과 마찬가지로 생성물을 테트라부틸암모늄브로마이드로 처리하고 작업하여 단일 생산물(single crop)의 생성물을 얻었다(487 g, 1.15 몰, 84%), mp = 97-101℃.

[0050] 비교예 1

[0051] 2 리터의 스테인리스스틸 반응기(Parr Instrument Company, Moline, IL)를 암모늄클로라이드(NH_4Cl , 43 g, 0.8 몰), TMPDA(259 g, 1.99 몰), 아세토니트릴(838 g)로 충전하였다. 반응기를 밀봉하고, 122 Torr의 압력으로 배기한 뒤에, 교반을 시작하였다. 반응기를 25℃에 놓고, 25-27℃에서 18 시간에 걸쳐 중간 정도 교반하면서 650 내지 750 Torr 사이의 설정 압력에서 술푸릴 플루오라이드(162.4 g, 1.59 몰)를 연속적으로 첨가하였다. 과량의 가스를 펌프로 제거하고 반응기를 열었다. 반응기 헤드 공간의 내부에 일부 축적된 고형체가 있었다. 다량의 침전된 고형체(settled solid)를 여과로 제거하고 아세토니트릴로 세척하였다. 혼합된 여액을 선명한 황색 오일(321 g)로 농축하고, 실시예 1과 마찬가지로 테트라부틸암모늄브로마이드로 처리하여 메탄올로부터 생성물을 얻었다. 오염되었음을 나타내는, 98-120+℃ 범위의 확대된 융점 범위를 가지는 1개 생산물(one crop)만 수집(226 g)되었다.

[0052] 비교예 2

[0053] 2-갤런(7.57 L)의 스테인리스스틸 고압 반응기(Parr Instrument Company, Moline, IL, USA)를 아세토니트릴(3.72 kg) 및 테트라메틸-1,3-프로판디아민(TMPDA, 1.50 kg, 11.5 몰)으로 충전하였다. 10℃에서 정적 진공(static vacuum) 43-45 Torr가 적어도 10분 동안 지속될 때까지, 중간 교반(media stirring)하면서 반응기를 배기하였다. 760 Torr의 설정값(setpoint) 압력이 달성될 때까지, 압력-게이트 딥튜브(pressure-gated dip tube)를 통하여 술푸릴 플루오라이드(SO_2F_2)를 반응기에 도입하였다. 첨가의 마지막에, 총 227.5 g의 SO_2F_2 가 첨

가되었으며, 반응기 온도는 11℃에서 14℃로 상승하였다. 이어서 교반 속도를 최대의 80%로 설정하였으며, 3시간의 기간에 걸쳐 일정한 속도로 NH₃ 가스(96 g, 5.63 몰)를 첨가하여, 온도 23-25℃로 상승하도록 하였으며, 이어서 이 온도 범위를 유지하기 위하여 필요에 따라 냉각하였다. 이 시간 동안에 설정값 압력에서의 SO₂F₂의 첨가는 계속되었다. NH₃의 첨가가 완료된 뒤, 이론적 중량(1.14 kg, 11.2 몰)이 첨가될 때까지, SO₂F₂의 첨가는 계속되었다. 이어서 반응기를 10시간 동안 감속된 속도에서 교반하였으며, 이 시간 동안에 압력은 760 torr에서 123 torr로 강하하였으며, 온도는 25℃에서 15℃로 떨어졌다. 반응 내용물인 선명하고 옅은 황색 액상을, 감소된 압력 하에서 디퓨브를 경유하여 대형 회전 증발기로 옮기고, 밀봉된 반응기를 다시 디퓨브를 통하여 1 kg 아세토니트릴로 세척하였다. 60 C/150 torr 내지 60 C/80 torr에서 혼합된 액체(combined liquor)의 농축에 의하여 점성 액상 잔여물(viscous liquid residue) 2.886 kg이 생성되었으며, 이 생성물을 뜨거운(31℃) 물(10 kg)에 용해된, 격렬하게 교반된 테트라부틸암모늄브로마이드(2 kg, 6.2 몰) 용액으로 14분에 걸쳐 일정한 속도로 첨가하였다. 유리 용기(glass receptacles)를 3 L 25 ml 메탄올로 세척하고 교반된 용기(stirred pot)에 첨가하였다. 이 용기를 20분 동안 추가적으로 교반하였다. 이렇게 수득된 고형체를 흡입 여과로 수집하고 고무댐으로 압착시켰다. 습윤성 고형체(damp solid, 3.245 kg)를 뜨거운 메탄올(4.93 kg)에서 취하고, 폴리스 여과하고 -20℃로 냉각하였다. 여과에 의하여 결정성 생성물을 수집하고, 이 케이크(cake)를 냉각(chilled) 메탄올로 2회 행구고, 동적 진공에서 45℃에서 일정 중량이 되도록 건조하였다. 백색 결정성 생성물 1.992 kg(47.71 몰, 84.4%)의 수율을 보였으며, m.p = 97℃ 내지 99℃. 여액의 농축에 의하여 2번째 생산물(second crop, 208.2 g, 0.49 몰, 8.8%; m.p = 97℃ 내지 99℃)이 얻어졌다. 남은 여액을 이 생성물의 초기 분리로부터 얻어진 액상 잔여물과 조합하여, 60℃에서 더욱 회전-증발시켰다(rotovapped down). 결과적으로 생성된 고형체 덩어리(solid mass)를 분리하고, 실시예 1과 마찬가지로 메탄올로 재결정하여, 3번째 생산물(44.6 g, 0.1 몰, 1.9%, m.p = 97℃ 내지 99℃)을 수득하였다. 총 수율은 2.245 kg(5.31 몰, 95.1%). 이 내용물을 이송한 뒤에 반응기를 열었으며, 반응기의 헤드 공간, 입력 파이프 및 체크 밸브 내에서 광범위한 고형체의 증착이 발견되었다.

[0054] 이들 실시예는 본 발명의 가능한 실시양태를 나타낸다. 본 발명의 다양한 실시양태가 상기에 기술되었으나, 이들 실시양태는 단지 예시적인 것으로 제시된 것으로 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니라는 점이 이해되어야 한다. 본 발명의 정신 및 범위를 이탈하지 않으면서, 형태 및 세부사항에서 다양한 변화가 행해질 수 있다는 점은 관련 기술분야에서 통상의 기술자에게 자명할 것이다. 따라서 본 발명의 폭과 범위는 상기에서 기술된 예시적인 실시양태 중 임의의 실시형태에 의하여 한정되지 않으며, 후술하는 청구의 범위 및 이들의 균등 사항에 의해서만 정의되어야 한다.

[0055] 저널 논문 또는 요약문, 공개되거나 상응하는 미합중국 또는 외국 특허 출원, 발행된 특허 또는 외국 특허, 또는 임의의 다른 문헌들을 포함하여 본 명세서에서 인용된 모든 문헌들은, 이들 인용된 문헌에서 제시된 모든 데이터, 표, 도면 및 텍스트를 포함하여, 각각 본 명세서에 참조를 위해 전적으로 편입되어 있다.

도면

도면1

