



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0104899
(43) 공개일자 2007년10월29일

(51) Int. Cl.

B01J 31/02(2006.01) B01J 31/00(2006.01)
B01D 11/04(2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7017743

(22) 출원일자 2007년07월31일
심사청구일자 없음

번역문제출일자 2007년07월31일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2006/000006

국제출원일자 2006년01월04일

(87) 국제공개번호 WO 2006/072775

국제공개일자 2006년07월13일

(30) 우선권주장

0500029.4 2005년01월04일 영국(GB)

(71) 출원인

더 퀸즈 유니버시티 오브 벨파스트

영국 벨파스트 유니버시티 로드 (우편번호 비티7
1엔엔)

(72) 발명자

얼 마틴 존

영국 벨파스트 유니버시티 로드 (우편번호 비티7
1엔엔) 더 퀸즈유니버시티 오브 벨파스트

세든 케네쓰 리차드

영국 벨파스트 유니버시티 로드 (우편번호 비티7
1엔엔) 더 퀸즈유니버시티 오브 벨파스트

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

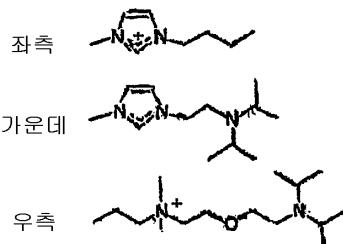
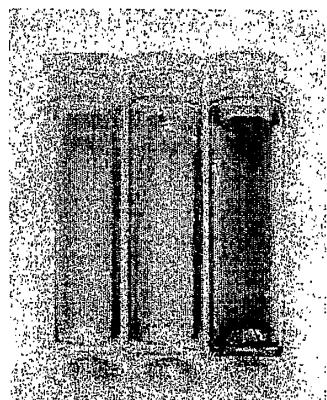
전체 청구항 수 : 총 38 항

(54) 염기성 모이어티를 포함하는 양이온을 가지는 이온성 액체

(57) 요 약

본 발명은, 염기 촉매하의 화학 반응에서 용매로서의 이온성 액체의 용도에 관한 것으로서, 상기 이온성 액체는 1종 이상의 양이온 및 1종 이상의 음이온으로 이루어지며, 상기 이온성 액체의 양이온은 양하전된 모이어티 및 염기성 모이어티를 포함하는 것을 특징으로 하며, 아울러, 이러한 이온성 액체는 화학 반응용 촉진제 또는 촉매로서 사용될 수 있다.

대표도 - 도2



상이한 버스트리플로이드 이온성 액체 내의 Universal Indicator TM

(72) 발명자

포사이쓰 스튜어트

영국 벨파스트 유니버시티 로드 (우편번호 비티7
1엔엔) 더 퀸즈유니버시티 오브 벨파스트

프로홀리호 우테

영국 벨파스트 유니버시티 로드 (우편번호 비티7
1엔엔) 더 퀸즈유니버시티 오브 벨파스트

거내라트니 니말

영국 벨파스트 유니버시티 로드 (우편번호 비티7
1엔엔) 더 퀸즈유니버시티 오브 벨파스트

카트다례 수하스

영국 벨파스트 유니버시티 로드 (우편번호 비티7
1엔엔) 더 퀸즈유니버시티 오브 벨파스트

특허청구의 범위

청구항 1

염기 촉매하의 화학 반응에서 용매로서의 이온성 액체의 용도로서, 상기 이온성 액체는 1종 이상의 양이온 및 1종 이상의 음이온으로 이루어지며, 상기 이온성 액체의 양이온은 (i) 양하전된 모이어티(positively charged moiety), 및 (ii) 염기성 모이어티를 포함하는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체가 하기 식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 용도:

[Cat⁺-Z-Bas] [X]

(상기 식에서,

Cat⁺ = 양하전된 모이어티;

Bas = 염기성 모이어티;

Z = Cat⁺와 Bas를 연결하는 공유 결합; 또는 각각 1 내지 10개의 탄소 원자, 및 각각 선택적으로 1개, 2개 또는 3개의 산소 원자를 포함하는 1개, 2개 또는 3개의 지방족 2가 연결기(linking group); 및

X⁻ = 음이온이되,

Bas가 -OH는 아님).

청구항 3

제2항에 있어서,

Bas는 하나 이상의 질소, 인, 황, 산소 또는 봉소 원자를 포함하는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 4

제3항에 있어서,

Bas가 하나 이상의 1차, 2차 또는 3차 아미노기를 포함하는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 5

제3항에 있어서,

Bas는 -N(R₁)(R₂) 및 -P(R₁)(R₂)(R₃) 중에서 선택되고, 여기서, R₁, R₂ 및 R₃는 서로 동일하거나, 상이할 수 있으며, 각각이 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형 알킬, 사이클로알킬, 아릴 및 치환된 아릴 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 6

제5항에 있어서,

R₁, R₂ 및 R₃는 각각, 수소, 메틸, 에틸, 이소프로필, 프로필, 부틸, sec-부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 사이클로헥실, 벤질 및 페닐 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서,

Bas는 -N(CH₃)₂ 및 -N(CH(CH₃)₂)₂ 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 8

제2항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

Z는 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₈ 알칸디일, 치환된 알칸디일, 디알카닐에테르 또는 디알카닐케톤 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 9

제8항에 있어서,

Z는 -(CH₂-CH₂)-, -(CH₂-CH₂-CH₂)-, -(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)-, -(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)-, -(CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂)- 및 -(CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂)- 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 10

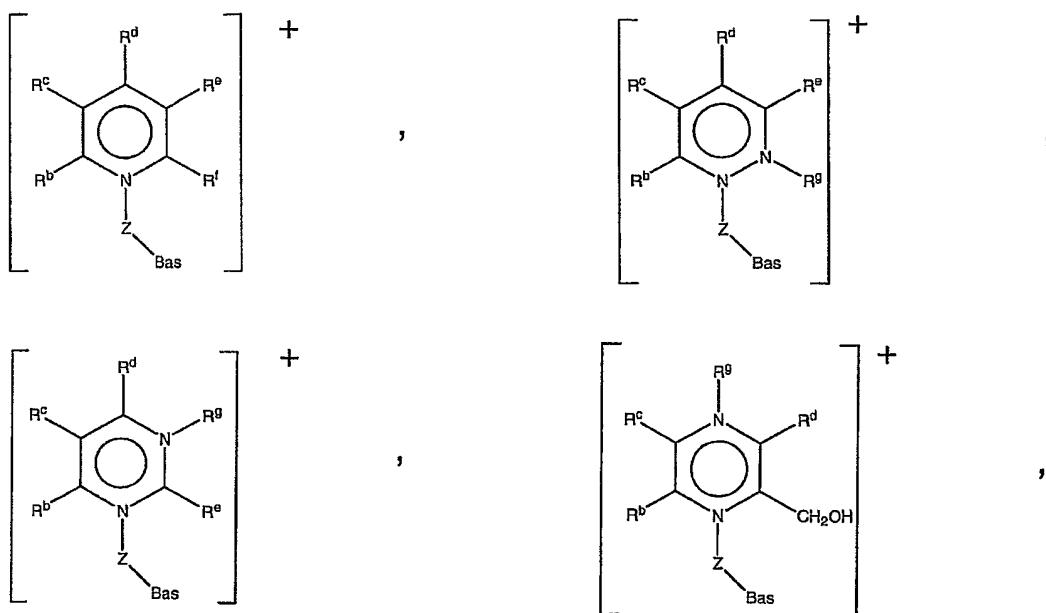
제2항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

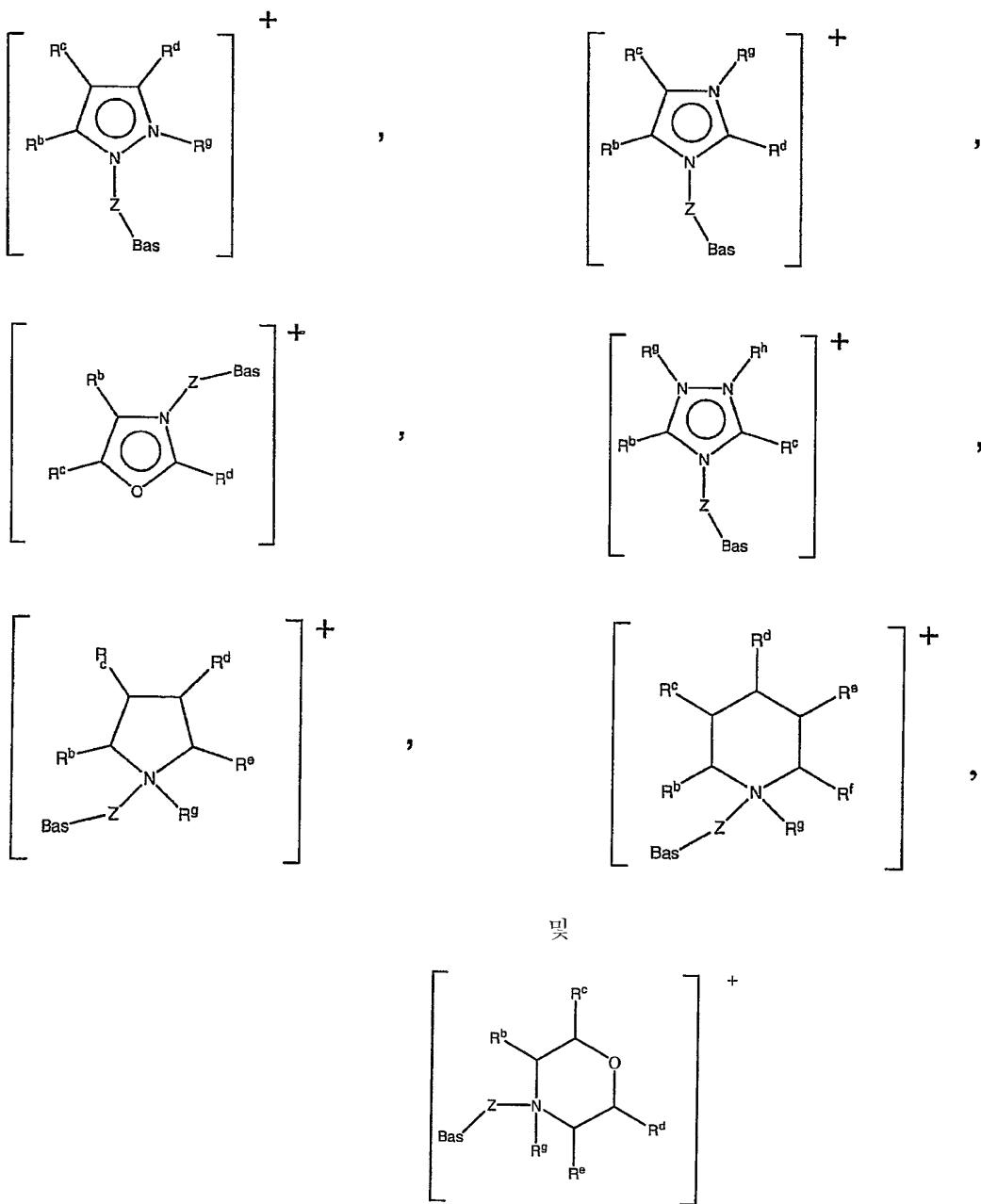
Cat⁺ 모이어티는, 이미다졸륨, 피리디늄, 피라졸륨, 티아졸륨, 이소티아졸리늄, 아자티오졸륨, 옥소티아졸륨, 옥사지늄, 옥사졸륨, 옥사보롤륨, 디티아졸륨, 트리아졸륨, 셀레노졸륨, 옥사포스톨륨, 피롤륨, 보롤륨, 푸라늄(furanium), 티오페늄, 포스톨륨, 웬타졸륨, 인돌륨, 인돌리늄, 옥사졸륨, 이소옥사졸륨, 이소트리아졸륨, 테트라졸륨, 벤조퓨라늄(benzofuranium), 디벤조퓨라늄, 벤조티오페늄, 디벤조티오페늄, 티아디아졸륨, 피리미디늄, 피라지늄, 피리다지늄, 피페라지늄, 피페리디늄, 모르폴리늄, 피라늄, 안놀리늄(annolinium), 프탈라지늄, 퀴나졸리늄, 퀴나잘리늄, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 타지늄(thazinium), 옥사지늄 및 아자안눌레늄(azaannulenium) 중에서 선택되는 헤테로사이클릭환(heterocyclic ring) 구조를 포함하거나, 또는 상기 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 11

제10항에 있어서,

Cat⁺-Z-Bas는 하기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 용도:





(상기 각각의 식에서,

Bas 및 Z는 위에서와 동일하게 정의되고;

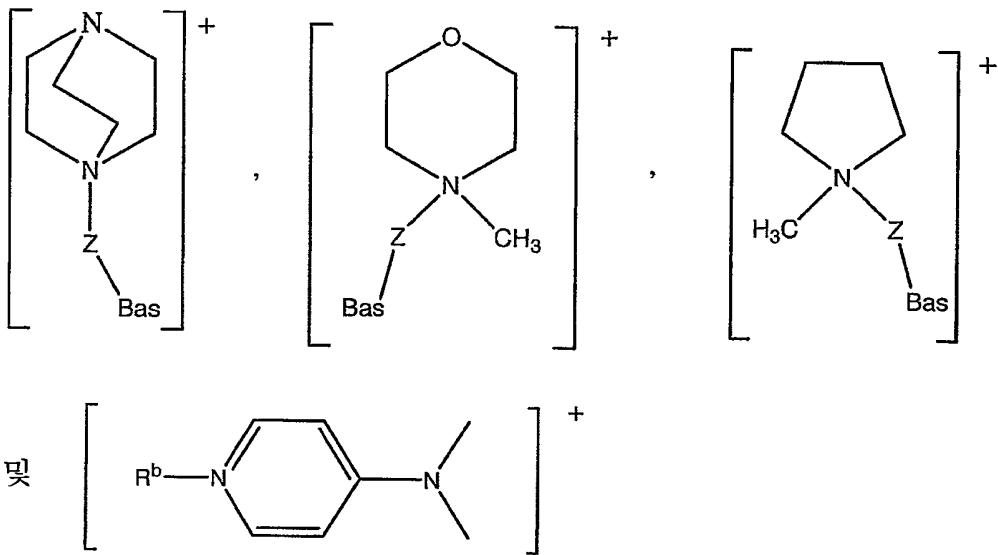
R^b , R^c , R^d , R^e , R^f , R^g 및 R^h 는 서로 동일하거나, 상이할 수 있고, 각각이 독립적으로, 수소, C_1 내지 C_{40} 의 직쇄형 또는 분지형 알킬기, C_3 내지 C_8 사이클로알킬기, 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴기 중에서 선택되며, 여기서, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 또는 아릴기는 비(非)치환되거나, C_1 내지 C_6 알콕시, C_6 내지 C_{10} 아릴, CN, OH, NO_2 , C_7 내지 C_{30} 아랄킬(aralkyl) 및 C_7 내지 C_{30} 알카릴(alkaryl) 중에서 선택되는 1개 내지 3개의 기로 치환될 수 있고, 또는

인접한 탄소 원자에 결합된 R^b , R^c , R^d , R^e 및 R^f 중 임의의 2개가 메틸렌 사슬 $-(CH_2)_q-$ (여기서, q 는 8 내지 20임)를 형성함).

청구항 12

제11항에 있어서,

Cat⁺-Z-Bas는 하기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 용도:

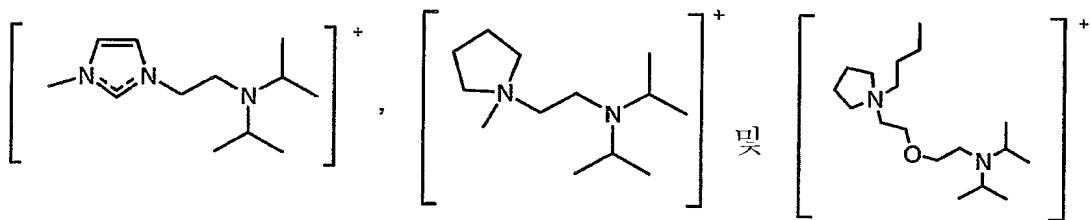


(상기 각각의 식에서, Bas , Z 및 \mathbb{R}^b 는 위에서와 동일하게 정의됨).

청구항 13

제11항에 있어서,

Cat⁺-Z-Bas는 하기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 용도:



청구항 14

제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

Cat^+ 는, 이미다졸, 피리딘, 피라졸, 티아졸, 이소티아졸, 아자티오졸, 옥소티아졸, 옥사진, 옥사졸린, 옥사조보롤(oxazoborole), 디티오졸, 트리아졸, 셀레노졸, 옥사포스폴(oxaphosphole), 피롤, 보롤, 퓨란(furan), 티오펜, 포스폴, 펜타졸, 인돌, 인돌린, 옥사졸, 이소옥사졸, 이소트리아졸, 테트라졸, 벤조퓨란, 디벤조퓨란, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 티아디아졸(thiadiazole), 피리미딘, 피라진, 피리다진, 피페라진, 피페리딘, 모르폴렌, 피란, 안놀린(annoline), 프탈라진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 타진(thazine), 옥사진 및 아자안놀렌(azaannulene) 중에서 선택되는 전구체의 알킬화, 양성자 첨가(protonation) 및/또는 아실화에 의해 얻어지는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 15

제2항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

Cat⁺가 비(非)환형 유기 모이어티인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 16

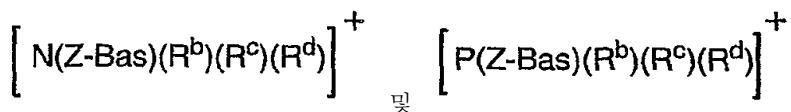
제15항에 있어서,

Cat⁺ 모이어티는 아미노, 아미디노, 이미노, 구아니디노, 포스피노, 아르시노(arsino), 스티비노, 알록시알킬, 알킬티오, 알킬셀레노 및 포스피니미노(phosphinimino) 중에서 선택되는 기를 포함하거나, 또는 상기 기로 이루어진 것을 특징으로 용도.

청구항 17

제16항에 있어서,

Cat⁺-Z-Bas는 하기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 용도:

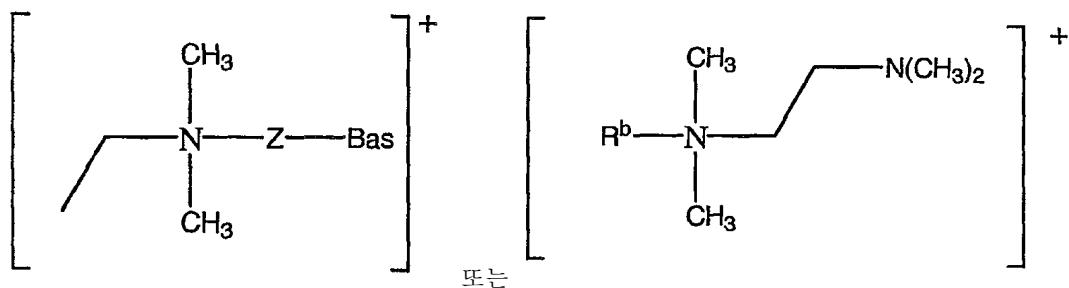


(상기 각각의 식에서, Bas, Z, R^b , R^c 및 R^d 는 위에서와 동일하게 정의되며, 여기서, Bas가 $-OH$ 및 $-N(Et)_2$ 는 아닙니다).

청구항 18

제16항에 있어서,

Cat⁺-Z-Bas는 하기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 용도:

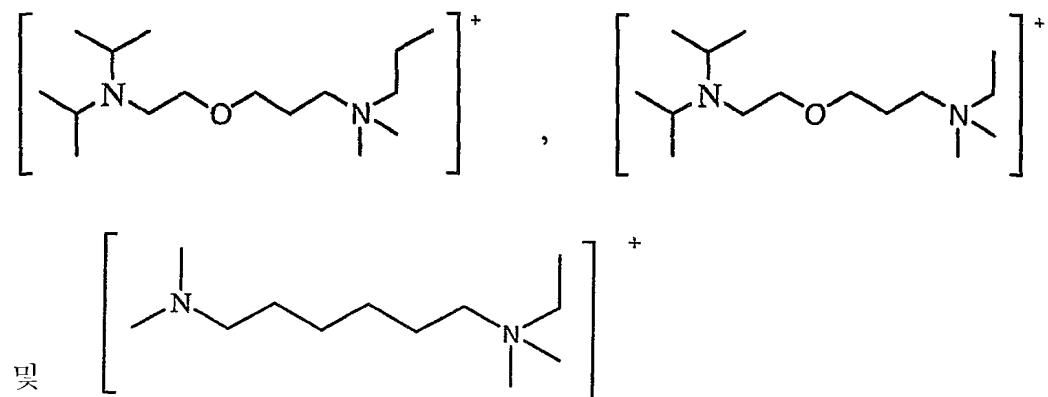


(상기 각각의 식에서, Bas , Z 및 R^b 는 위에서와 동일하게 정의됨).

청구항 19

제17항에 있어서,

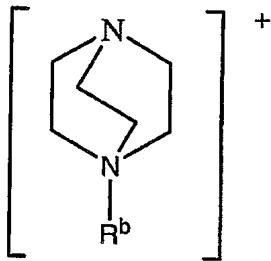
Cat⁺-Z-Bas는 하기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 용도:



청구항 20

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

Cat⁺-Z-Bas는 하기 식으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 용도:



(상기 식에서, R^b는 위에서와 동일하게 정의됨).

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

X⁻는 IB족, IIIA족, IVA족, VA족, VIA족 또는 VIIA족 원소의 알킬화염 또는 할로겐화염인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 22

제21항에 있어서,

X⁻ 음이온이, 하이드록사이드, 알콕사이드, 페녹사이드, 디시안아미드, 보레이트, 포스페이트, 나이트레이트, 셀페이트, 트리플레이트(triflate), 할로겐화 코퍼레이트(halogenated copperate), 안티모네이트, 포스파이트, 치환 및 비(非)치환된 메탈로보란(metallocborane), 치환 및 비치환된 카르복실레이트 및 트리플레이트; 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 23

제21항 또는 제22항에 있어서,

X⁻는 BF₄, PF₆, CF₃SO₃, CF₃COO, SbF₆, CuCl₂, A₅F₆, SO₄, CF₃CH₂CH₂COO, (CF₃SO₂)₃C, CF₃(CF₂)₃SO₃, [CF₃SO₂]₂N 및 금속 무기 음이온 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 24

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

X⁻는 할라이드, 트리플레이트, 비스트리플루오로메탄설포닐아미드 [(CF₃SO₂)₂N] 및 알킬설포네이트[RSO₃] 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이온성 액체는 염기성 모이어티 및 양하전된 모이어티를 가지는 하나 이상의 양이온의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 26

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이온성 액체는 하나 이상의 음이온의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 27

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이온성 액체는 양이온 및 음이온으로 이루어진 하나 이상의 이온성 액체의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 28

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화학 반응은 상기 염기성 이온성 액체의 촉매 작용에 의해 촉진되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 29

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화학 반응은, Heck 반응, Suzuki 커플링 반응, 친핵성 치환 반응, 가수분해 반응, 에스테르화 반응, 에스테르 교환 알돌 반응, 에폭시화 반응, 수소화 반응, 축합 반응, 산화 환원 반응, 수화 반응, 탈수 반응, 치환 반응, 방향족 치환 반응, 부가 반응(카르보닐기에 대한 부가 반응을 포함), 제거 반응, 중합 반응, 해중합 반응, 올리고머화(oligomerisation) 반응, 이량체화 반응, 커플링 반응, 전기 고리화(electrocyclic) 반응, 이성질화 반응, 카르벤 생성 반응, 에피머화(epimerisation) 반응, 전환(inversion) 반응, 자리옮김(rearrangement) 반응, 광화학 반응, 마이크로웨이브 보조하의(microwave assisted) 반응, 열 반응, 초음파 화학(sonochemical) 반응 및 불균등화(disproportionation) 반응 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 30

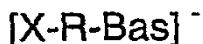
제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화학 반응은 상기 염기성 이온성 액체에 의해 촉진되는 것을 특징으로 하는 용도.

청구항 31

제1항 내지 제21항, 또는 제26항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서,

X^- 가 하기 식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 용도:



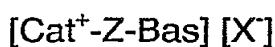
(상기 식에서,

X 및 Bas는 위에서와 동일하게 정의되고;

R은 X와 Bas를 연결하는 공유 결합이거나, 1개 내지 10개의 탄소 원자, 및 선택적으로 1개, 2개 또는 3개의 산소 원자를 포함하는 연결기임).

청구항 32

하기 식으로 표시되는 염기성 이온성 액체:



(상기 식에서,

Cat⁺는, 피리디늄, 피라졸륨, 티아졸륨, 이소티아졸리늄, 아자티오졸륨, 옥소티아졸륨, 옥사지늄, 옥사졸륨, 옥사보롤륨, 디티아졸륨, 트리아졸륨, 셀레노졸륨, 옥사포스톨륨, 피롤륨, 보롤륨, 퓨라늄, 티오페늄, 포스톨륨, 펜타졸륨, 인돌륨, 인돌리늄, 옥사졸륨, 이소옥사졸륨, 이소트리아졸륨, 테트라졸륨, 벤조퓨라늄, 디벤조퓨라늄, 벤조티오페늄, 디벤조티오페늄, 티아디아졸륨, 피리미디늄, 피라지늄, 피리다지늄, 피페라지늄, 피페리디늄, 모르폴리늄, 피라늄, 안놀리늄, 프탈라지늄, 퀴나졸리늄, 퀴나잘리늄, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 타지늄, 옥사지늄 및 아자안놀레늄 중에서 선택되는 혼합물을 포함하거나, 또는 상기 구조로 이루어진 양하전된 모이어티이고;

Z^- 는, Cat^+ 와 Bas 를 연결하는 공유 결합; 또는 각각 1 내지 10개의 탄소 원자, 및 각각 선택적으로 1개, 2개 또는 3개의 산소 원자를 포함하는 1개, 2개 또는 3개의 지방족 2가 연결기이고;

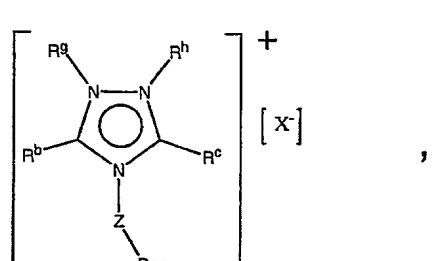
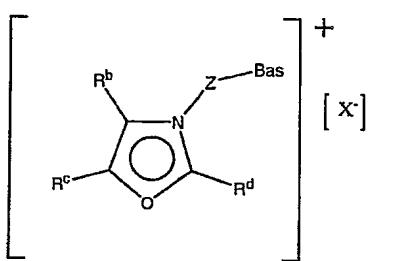
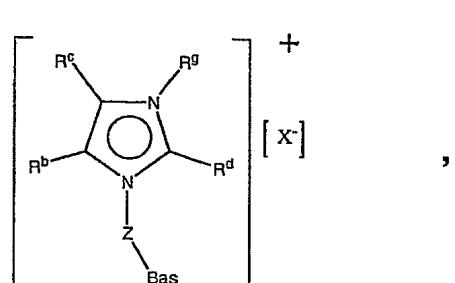
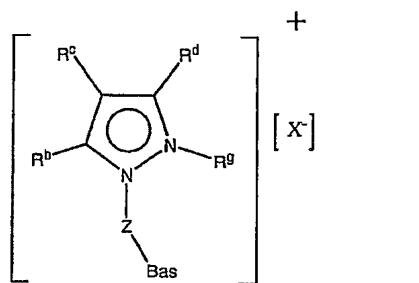
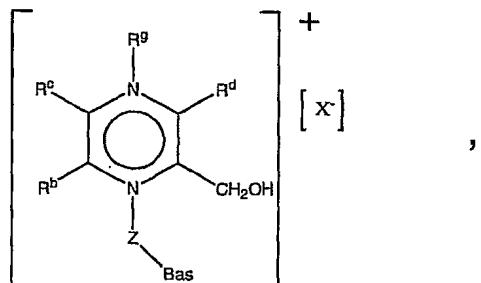
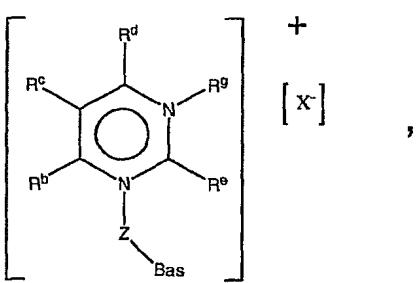
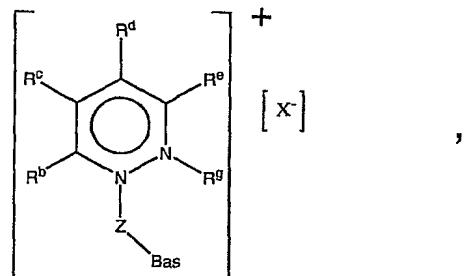
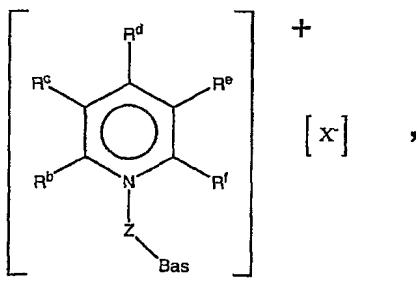
X^- 는, 알록사이드, 폐녹사이드, 디시안아미드, 보레이트, 나이트레이트, 설페이트, 트리플레이트, 할로겐화 코페레이트, 안티모네이트, 포스파이트, 치환 및 비(非)치환된 메탈로보란, 치환 및 비치환된 카르복실레이트 및 트리플레이트, 또는 이들의 혼합물 중에서 선택되고;

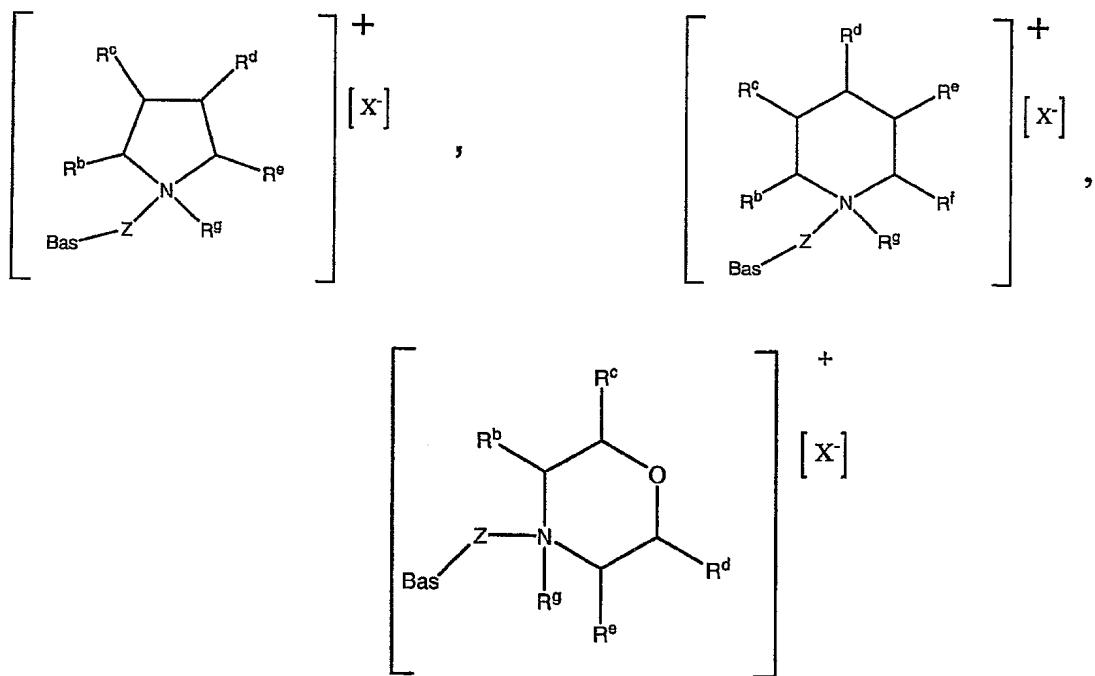
Bas 는 위에서와 동일하게 정의되는 염기성 모이어티임).

청구항 33

제32항에 있어서,

하기 식으로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 염기성 이온성 액체:



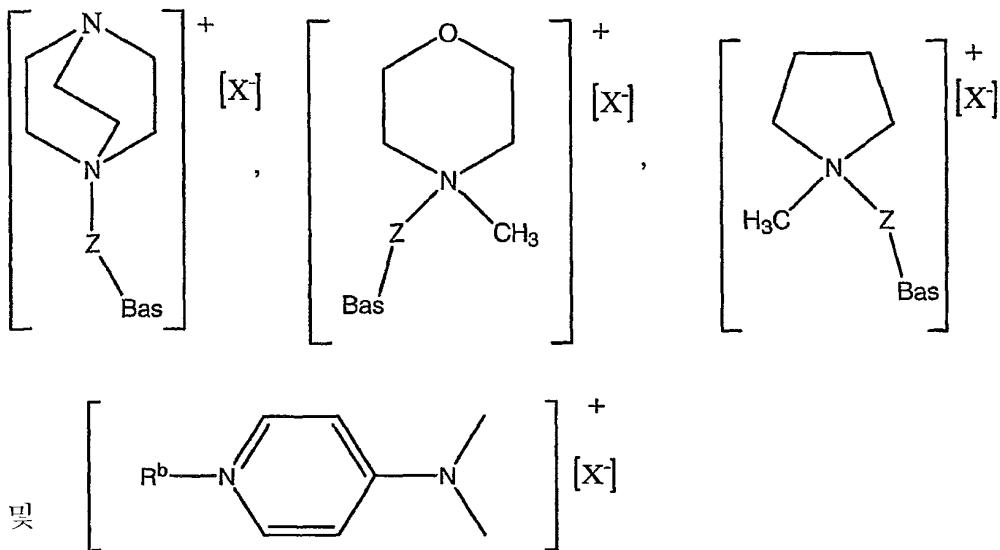


(상기 각각의 식에서, Bas, Z, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g, R^h 및 X⁻는 위에서와 동일하게 정의됨).

청구항 34

제33항에 있어서,

하기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 염기성 이온성 액체:

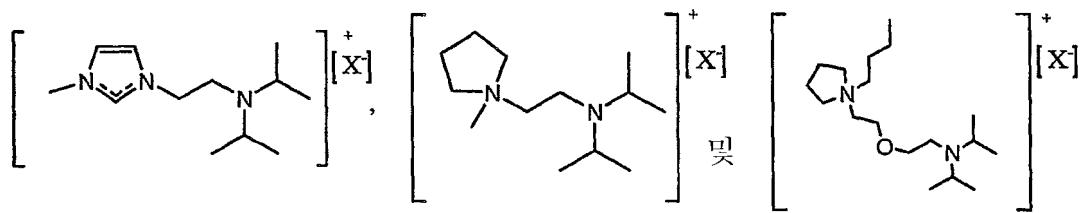


(상기 각각의 식에서, Bas, Z, X⁻ 및 R^b는 위에서와 동일하게 정의됨).

청구항 35

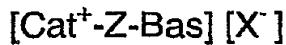
제33항에 있어서,

하기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 염기성 이온성 액체:



청구항 36

하기 식으로 표시되는 염기성 이온성 액체:



(상기 식에서,

Cat^+ = 비(非)환형 양하전된 모이어티;

$\text{Z} = \text{Cat}^+$ 과 Bas 를 연결하는 공유 결합; 또는 각각 1 내지 10개의 탄소 원자, 및 각각 선택적으로 1개, 2개 또는 3개의 산소 원자를 포함하는 1개, 2개 또는 3개의 지방족 2가 연결기;

X^- = 음이온;

$\text{Bas} = -\text{N}(\text{R}_1)(\text{R}_2)$, $-\text{P}(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)$, $-\text{PO}(\text{OR}_1)$, $\text{PO}(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)$, $-\text{S}(\text{R}_1)$, $-\text{SO}_2(\text{OR}_1)$, 및 봉소 함유기이고, 여기서, R_1 , R_2 및 R_3 는 서로 동일하거나, 상이할 수 있으며, 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형 알킬, 사이클로알킬, 아릴 및 치환된 아릴 중에서 선택되고;

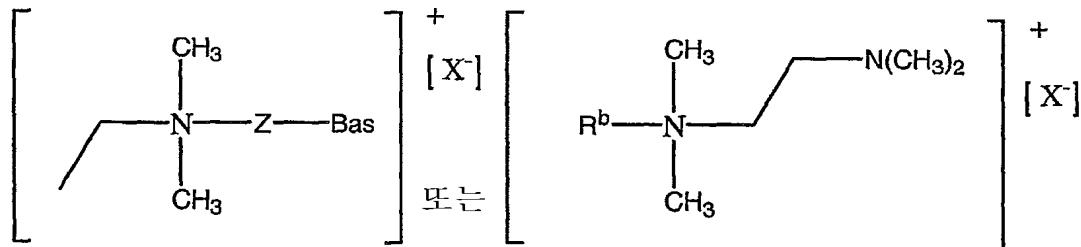
여기서, Bas 가 $-\text{NH}_2$, $-\text{NHMe}$, $\text{N}(\text{Et})_2$, 또는 보라트란(boratrane)은 아니며,

Cat^+ 가 아미노기를 포함하는 경우, 음이온 X^- 는 디시안아미드, 보레이트, 포스페이트, 나이트레이트, 셀페이트, 트리플레이트, 할로겐화 코퍼레이트, 안티모네이트, 포스파이트, 치환 및 비(非)치환된 메탈로보란, 및 이들의 혼합물 중에서 선택됨).

청구항 37

제36항에 있어서,

하기 식의 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 염기성 이온성 액체:

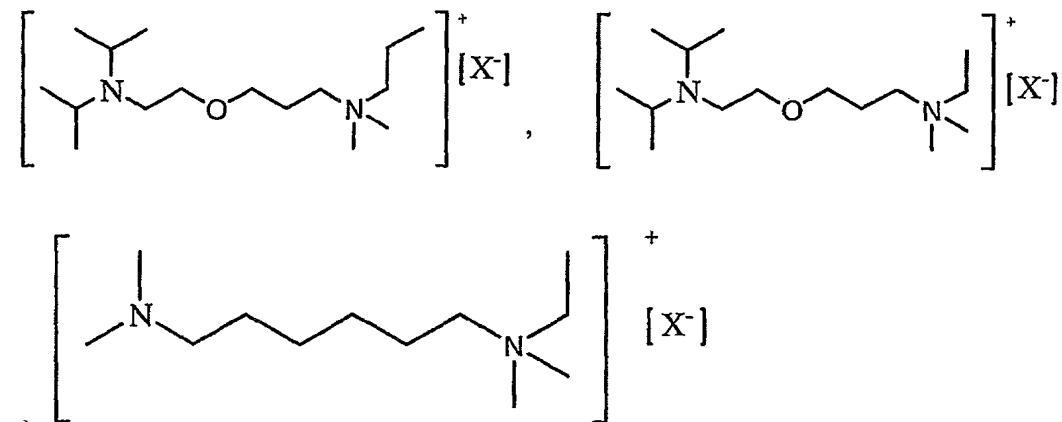


(상기 각각의 식에서, Bas , Z , X^- 및 R^b 는 위에서와 동일하게 정의됨).

청구항 38

제36항에 있어서,

하기 식의 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 염기성 이온성 액체:



(상기 각각의 식에서, \bar{X} 는 위에서와 동일하게 정의됨).

명세서

기술 분야

<1>

본 발명은 이온성 액체에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 신규한 염기성 이온성 액체, 및 화학 반응에서의 용매로서의 상기 이온성 액체의 용도에 관한 것이다. 아울러, 상기 염기성 이온성 액체는 화학 반응의 촉진, 또는 상기 화학 반응의 촉매 작용이 가능하다.

배경 기술

<2>

미국특허 제6,552,232호에는 염기에 의한 반응 촉진 또는 촉매 작용을 필요로 하는 알돌 반응에 대해서 기재되어 있으며, 전술한 미국 특허문헌에 따르면, 상기 알돌 반응에서의 용매 및/또는 촉매로서 1,2,3-트리알킬이미다졸륨염 또는 1,3-디알킬이미다졸륨염을 사용한다. 또한, 미국특허 제6,552,232호에는 이미다졸륨 이온성 액체의 합성 방법 및 상기 액체의 용도에 대해서도 기재되어 있다. 그러나, 상기 1,2,3-트리알킬이미다졸륨염 또는 1,3-디알킬이미다졸륨염은 염기성 조건에서 불안정하며, 산 또는 염기의 존재하에 BF_4^- 및 PF_6^- 음이온이 플루오라이드로 분해된다. 이러한 염기성 조건하에서의 이미다졸륨 이온성 액체의 분해에 대해서는 미국특허 제6,774,240호 및 ACS Symposium Series 856, 25 페이지에 기재되어 있다(이미다졸륨 하이드록사이드의 불안정성이 예시되어 있음). 아울러, 미국특허 제6,552,232호의 이온성 염은, 음이온성 화학종으로서 단지 하이드록시기의 존재에 의해 염기성을 나타낼 뿐이다.

<3>

M. J. Earle, K. R. Seddon, 및 P. B. McCormac, *Green Chem.*, 2000, 2, 261, 및 M. J. Earle, P. B. McCormac, 및 K. R. Seddon, *Chemical Communications*, 1998, 2245에는, 친핵성 치환 반응을 촉진하기 위해 이온성 액체 내에서 하이드록사이드 염기를 이용하는 것에 대해 기재되어 있다. 그러나, 미국특허 제6,552,232호의 경우와 마찬가지로, 그 염기성은 하이드록시기로부터 유래된 것이다.

<4>

WO 03/062171에는, 예컨대, 알코올의 실릴화(silylation)에서, 반응 혼합물로부터 산을 제거하기 위한, 중성 분자 1-메틸이미다졸의 용도에 대해 기재되어 있다. 형성된 1-메틸이미다졸/산 착물은 상기 반응 혼합물로부터 쉽게 제거될 수 있다.

<5>

WO 04/029004에는 Suzuki 커플링 반응에 이용하기 위한 염기성 이온성 액체 N-(디에틸아미노부틸)-트리메틸암모늄 비스 트리플라미드의 합성 방법에 대해 기재되어 있는데, 상기 염기성 이온성 액체는 이 반응에서의 작용이 포타슘 카르보네이트와 같은 간단한 염기에 비해 양호하지 않다. 전술한 특허문헌에 기재된 염기성 이온성 액체는 용매로서는 사용되지 않고, 액상 담체로서 이용된다. 한편, 상기 용매로서는 통상적인 비(非)염기성 이온성 액체를 이용한다.

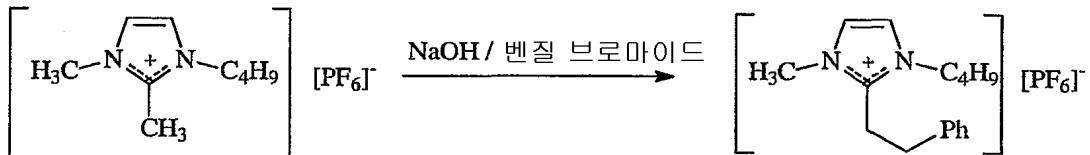
<6>

Davis의 문헌(Chemistry Letters, 2004, 33, 1072-1077)에는, 염기성 이온성 액체 1-부틸-3-아미노프로필 테트라플루오로보레이트는 이산화탄소와 반응하며, 화학적 공정에서 그 아미노기가 반응제에 화학적으로 결합될 수 있다고 기재되어 있다. 상기 문헌에 기재된 이온성 액체는, 염기 불안정성 테트라플루오로보레이트 음이온과

함께, 염기 불안정성 이미다졸 고리를 포함하기 때문에, 염기 불안정성을 나타낸다.

<7> Mateus, N. M. M. 등의 *Green Chem.* 2003, 347에는 몇몇 이미다졸륨 이온성 액체를 염기와 함께 사용할 수 있다고 기재되어 있지만, Aggarwal, V. K. 등의 *Chem. Commun.* 2002, 1612-1613에 기재된 바에 따르면, 이미다졸륨 이온성 액체의 경우, 이미다졸륨 양이온이 염기성 조건하에 사용되는 반응제와 반응하기 때문에, 염기 촉매하의 반응(특히, Baylis-Hillman 반응)에는 부적절하다. 또한, ACS 심포지엄, Washington DC 2001 (M. J. Earle, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2001, 221, 161)에서 Earle, M. J.는, 부반응에 의해 이미다졸륨 양이온이 변하기 때문에, 2-알킬화 이미다졸륨 이온성 액체가 염기 촉매하의 반응에 부적절하다는 것을 증명하였다:

<8> 염기 존재하에서의 2-알킬 이미다졸륨 이온성 액체의 반응



<9>

<10> 본 명세서에서 "이온성 액체"란, 고체를 용융시킴으로써 생성될 수 있으며, 이러한 방식으로 액체가 생성될 때, 이온만으로 이루어진 액체를 의미한다. 이온성 액체는 유기 염으로부터 유래될 수 있다.

<11> 이온성 액체는 1종의 양이온 및 1종의 음이온을 포함하는 균질한 성분으로부터 생성되거나, 1종 이상의 양이온 및/또는 음이온으로 이루어질 수 있다. 그러므로, 이온성 액체는 1종 이상의 양이온 및 1종의 음이온으로 이루어질 수 있다. 이온성 액체는 1종의 양이온 및 1종 이상의 음이온으로 이루어질 수도 있다. 따라서, 본 발명의 혼합염은 복수의 음이온 및 복수의 양이온을 포함하는 혼합염들을 포함할 수 있다.

<12> 요컨대, 본 명세서에 사용된 용어 "이온성 액체"는 단독의 염(하나의 양이온성 화학종 및 하나의 음이온성 화학종)으로 이루어진 균질 조성물, 또는 1종 이상의 양이온 및/또는 1종 이상의 음이온을 포함하는 불균질 조성물을 의미할 수 있다.

<13> 특히 주목받는 종류의 이온성 액체는 100°C보다 낮은 융점을 가지는 염 조성물(salt composition)이다. 이러한 조성물은, 경우에 따라서, 성분들 각각의 융점보다 낮은 온도에서 액체인, 성분들의 혼합물이다.

<14> Forsyth, S. A. 등의 *Chem. Commun.* 2002, 714-715에는 아세틸화 반응에 있어서, 그리고 S. Abello 등의 *Chem. Commun.* 2004, 1096-1097에는 알돌 반응에 있어서, 이온성 액체에 염기성을 제공하는 음이온에 대해 각각 기재되어 있다.

<15> 그러나, 양이온에 의해 염기성이 제공되는 이온성 액체에 있어서, 용매로서의 용도 이외에도, 반응의 촉진 또는 촉매 작용에 이용이 가능한 이온성 액체에 대해서는 공개된 바 없다.

<16> 본 명세서에서 "염기"란, 산과 반응하여(산을 중화시켜), 염을 형성할 수 있는 능력을 가지는 브뢴스테드 염기를 칭한다. 염기의 pH 범위는, 염기를 물에 용해 또는 혼탁할 때, 7.0 내지 14.0이다.

발명의 상세한 설명

<17> 본 발명은 염기성 이온성 액체의, 용매로서의 신규한 용도, 및 염기 촉매하에 또는 염기에 의해 촉진되는 화학 반응, 분리 반응 또는 공정에 이용하기 위한 신규한 용도에 관한 것이다. 이온성 액체를 반응 매질(즉, 용매) 및/또는 촉매로서 이용함으로써, 높은 선택도, 향상된 수율, 간편해진 생성물의 분리 또는 정제 공정을 제공할 수 있고, 휘발성 용매를 저감 또는 제거할 수 있다.

<18> 종래의 용매 시스템과는 달리, 본 발명의 액체는 낮은 중기압, 조절 가능한 극성 및 물성, 및 높은 열 안정성을 나타낸다. 선택한 이온성 단편(fragment)의 종류를 감안하여, 화학 공정의 촉진 및 분리를 가장 효과적인 방법으로 적절히 수행하도록, 반응 환경을 고안할 수 있다. 이온성 액체의 바람직한 점을 염기 촉매와 결부시켜, 종래의 촉매 시스템보다 우수한 선택도 및 재생성을 가지는 촉매 매체(catalyst media)를 제조할 수 있다.

<19> 본 발명의 일면으로서, 본 발명은, 염기 촉매하의 화학 반응에서의 용매로서 사용하기 위한, 이온성 액체의 용도를 제공하며, 상기 이온성 액체는 1종 이상의 양이온 및 1종 이상의 음이온으로 이루어지고, 상기 이온성 액체의 양이온은 (i) 양하전된 모이어티 및 (ii) 염기성 모이어티를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<20> 본 발명에 이용되는 이온성 액체는 하기 식으로 표시될 수 있다:

[Cat⁺-Z-Bas] [X]

<21>

(상기 식에서,

<23>

Cat⁺ = 양하전된 모이어티;

<24>

Bas = 염기성 모이어티;

<25>

Z = Cat⁺와 Bas를 연결하는 공유 결합; 또는 각각 1 내지 10개의 탄소 원자, 및 각각 선택적으로 1개, 2개 또는 3개의 산소 원자를 포함하는 1개, 2개 또는 3개의 지방족 2가 연결기(linking group); 및

<26>

X⁻ = 음이온임).

<27>

바람직하기로는, Bas는 하나 이상의 질소, 인, 황, 산소 또는 봉소 원자를 포함하며, 예컨대, Bas는 하나 이상의 1차, 2차 또는 3차 아미노기를 포함할 수 있다.

<28>

본원에서 Bas는 양성자 첨가(protonation)가 어렵기 때문에 염기성으로서 간주되지 않으며, 본 명세서에 정의된 바와 같이, Bas는 -OH를 포함하지 않는다. 보다 바람직하게는, Bas는 -OH 및 -OR₂를 포함하지 않는다.

<29>

Bas는 -N(R₁)(R₂) 및 -P(R₁)(R₂)(R₃) 중에서 선택되는 것이 바람직하고, 여기서, R₁, R₂ 및 R₃는 서로 동일하거나, 상이할 수 있으며, 각각이 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형 알킬, 사이클로알킬, 아릴 및 치환된 아릴 중에서 선택된다.

<30>

R₁, R₂ 및 R₃는 각각, 수소, 메틸, 에틸, 이소프로필, 프로필, 부틸, sec-부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 사이클로헥실, 벤질 및 페닐 중에서 선택된다.

<31>

Bas는 -N(CH₃)₂ 또는 -N(CH(CH₃)₂)₂인 것이 더욱 더 바람직하다.

<32>

본 발명의 다른 면으로서, 본 발명은, 염기성 이온성 액체인 화합물의 용도를 제공하는 것을 목적으로 하며, 여기서, Bas는 헌더드 염기성 모이어티(hindered basic moiety)이다.

<33>

"헌더드 염기성 모이어티"란, 염기로서 작용하되, 입체적 장애 때문에, 반응제 또는 생성물과는 화학적으로 결합하지 않는 작용기를 의미한다.

<34>

이러한 헌더드 염기성 이온성 액체에서, R기는 Hunig 염기 (비스-(디이소프로필)에틸아민)에 대해 기재된 바와 같은 낮은 친핵성을 가져야 한다 (Tetrahedron Letters 1981, 31, 1483 참조). 아울러, 이에 관해서는 하기 논문을 참조할 수 있다: "Hindered non-nucleophilic base with high protein affinity", Chem. Ber. 1958, 91, p380 ad Chem. Ber., 1993, 29, p1042. 다시 말하면, 상기 염기성 기 R은 유리 수소 이온(free hydrogen ion)과 화학적 결합을 형성할 수 있으나, 화학 공정에서의 반응제 또는 생성물과는 화학적 결합을 형성하지 않는다.

<35>

상기 Bas 모이어티는, 질소에 결합된 3개의 에틸기가 제공되는 경우(WO 04/029004에 기재)에 비해, 낮은 친핵성 또는 큰 입체적 장애를 가진다.

<36>

본 발명에 따르면, Z는 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₈ 알칸디일, 치환된 알칸디일, 디알카닐에테르 또는 디알카닐케톤 중에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 C₆ 내지 C₈, 더욱 바람직하게는 C₆ 내지 C₆이다.

<37>

바람직하기로는, Z는 -(CH₂-CH₂)-, -(CH₂-CH₂-CH₂)-, -(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)-, -(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)-, -(CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂)- 및 -(CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂)- 중에서 선택된다.

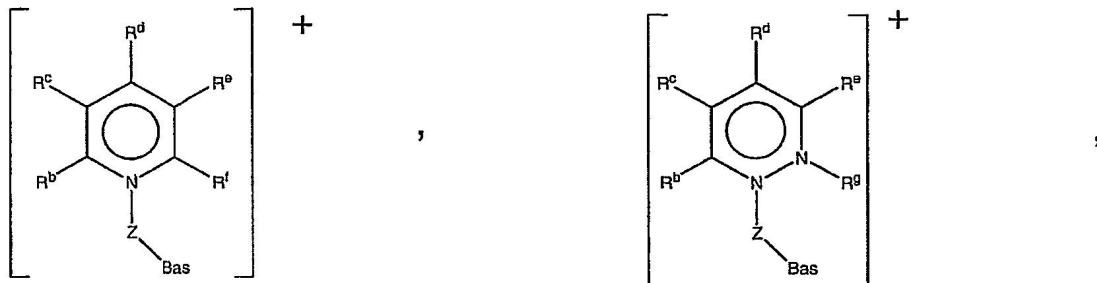
<38>

Cat⁺ 모이어티는, 이미다졸륨, 피리디늄, 피라졸륨, 티아졸륨, 이소티아졸리늄, 아자티오졸륨, 옥소티아졸륨, 옥사지늄, 옥사졸륨, 옥사보롤륨, 디티아졸륨, 트리아졸륨, 셀레노졸륨, 옥사포스톨륨, 피롤륨, 보롤륨, 퓨라늄(furanium), 티오페늄, 포스톨륨, 펜타졸륨, 인돌륨, 인돌리늄, 옥사졸륨, 이소옥사졸륨, 이소트리아졸륨, 테트라졸륨, 벤조퓨라늄(benzofuranium), 디벤조퓨라늄, 벤조티오페늄, 디벤조티오페늄, 티아디아졸륨, 피리미디늄,

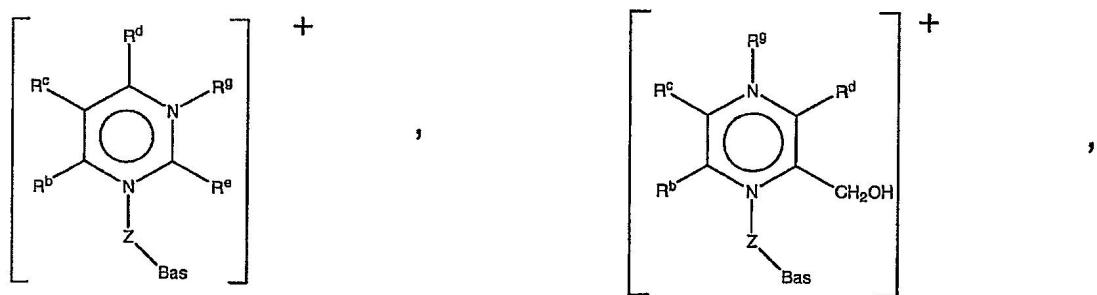
피라지늄, 피리다지늄, 피페라지늄, 피페리디늄, 모르폴리늄, 피라늄, 안놀리늄(annolinium), 프탈라지늄, 퀴나졸리늄, 퀴나잘리늄, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 타지늄(thazinium), 옥사지늄 및 아자안놀레늄(azaannulenium) 중에서 선택되는 헤테로사이클릭환(heterocyclic ring) 구조를 포함하거나, 또는 상기 구조로 이루어질 수 있다.

<39>

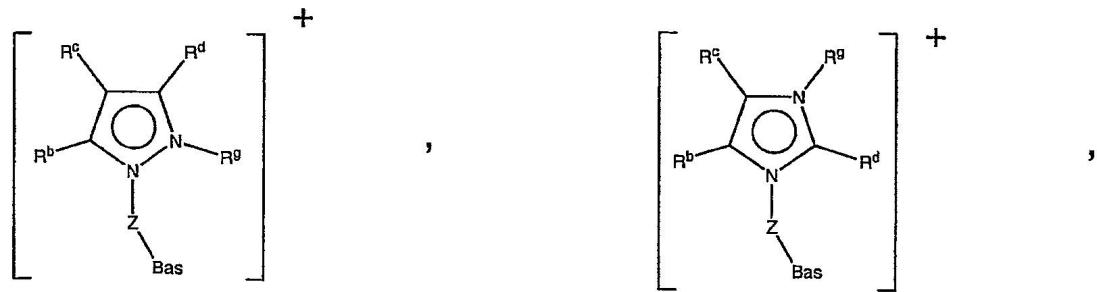
본 발명의 일 구현예에 따르면, $\text{Cat}^+ \text{-Z-Bas}$ 는 하기 식으로부터 선택될 수 있다:



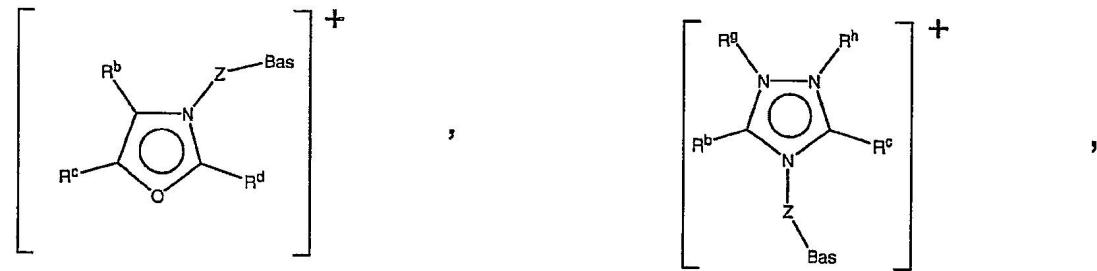
<40>



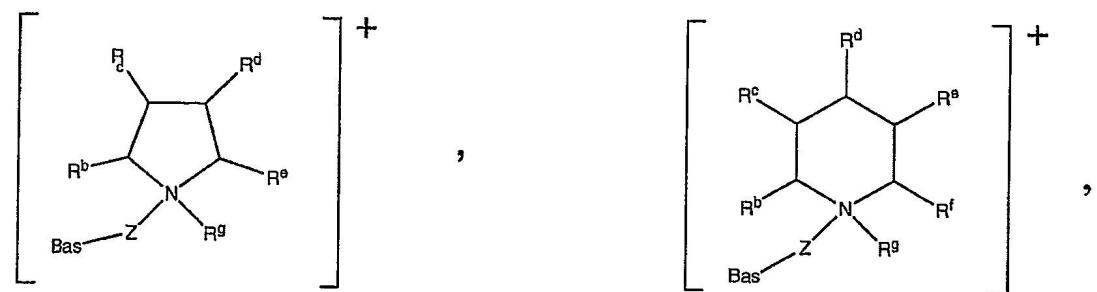
<41>



<42>

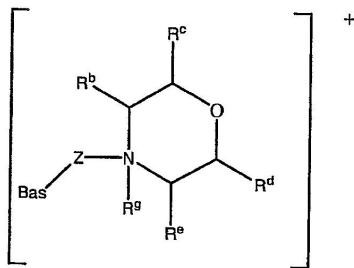


<43>



<44>

및



<45>

<46> 상기 각각의 식에서,

<47>

Bas 및 Z는 위에서와 동일하게 정의되고;

<48>

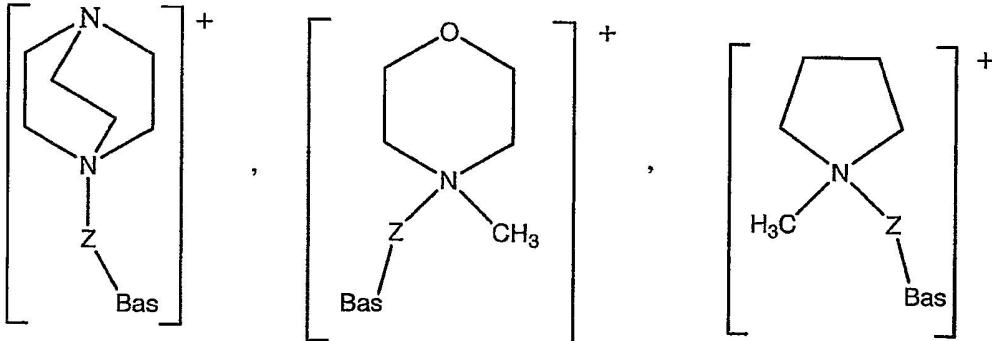
R^b , R^c , R^d , R^e , R^f , R^g 및 R^h 는 서로 동일하거나, 상이할 수 있고, 각각이 독립적으로, 수소, C_1 내지 C_{40} 의 칙쇄형 또는 분지형 알킬기, C_3 내지 C_8 사이클로알킬기, 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴기 중에서 선택되며, 여기서, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 또는 아릴기는 비(非)치환되거나, C_1 내지 C_6 알콕시, C_6 내지 C_{10} 아릴, CN, OH, NO_2 , C_7 내지 C_{30} 아랄킬(aralkyl) 및 C_7 내지 C_{30} 알카릴(alkaryl) 중에서 선택되는 1개 내지 3개의 기로 치환될 수 있고, 또는

<49>

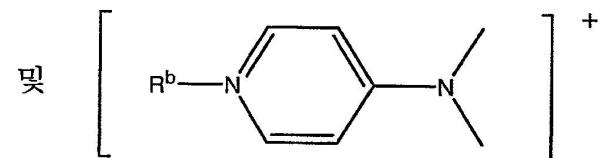
인접한 탄소 원자에 결합된 R^b , R^c , R^d , R^e 및 R^f 중 임의의 2개가 메틸렌 사슬 $-(CH_2)_q-$ (여기서, q 는 8 내지 20임)를 형성함.

<50>

더욱 바람직하기로는, Cat^+Z-Bas 는 하기 식으로부터 선택될 수 있다:



<51>

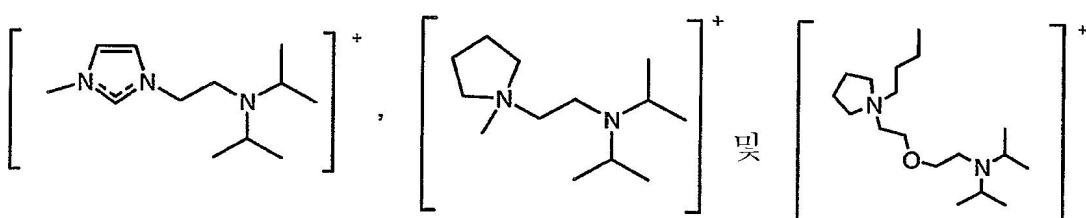


<52>

(상기 각각의 식에서, Bas, Z 및 R^b 는 위에서와 동일하게 정의됨).

<53>

더욱 바람직하기로는, Cat^+Z-Bas 는 하기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:



<55>

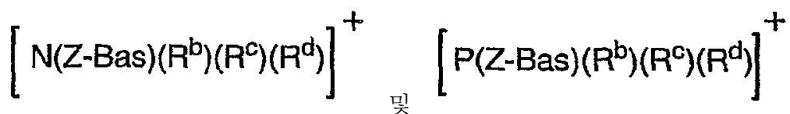
<56> (상기 모든 화합물은 "핸더드" 상태로서 간주될 수 있음).

<57> 본 발명에 이용되는 Cat^+ 모이어티는, 이미다졸, 피라졸, 티아졸, 이소티아졸, 아자티오졸, 옥소티아졸, 옥사진, 옥사졸린, 옥사조보롤(oxazaborole), 디티오졸, 트리아졸, 셀레노졸, 옥사포스폴(oxaphosphole), 피롤, 보롤, 퓨란(furan), 티오펜, 포스풀, 펜타졸, 인돌, 인돌린, 옥사졸, 이소옥사졸, 이소트리아졸, 테트라졸, 벤조퓨란, 디벤조퓨란, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 티아디아졸(thiadiazole), 피리미딘, 피라진, 피리다진, 피페라진, 피페리딘, 모르폴린, 피란, 안놀린(annoline), 프탈라진, 쿠나졸린, 쿠나잘린, 쿠놀린, 이소퀴놀린, 타진(thazine), 옥사진 및 아자안눌렌(azaannulene) 중에서 선택되는 전구체의 알킬화, 양성자 침가(protonation) 및/또는 아실화에 의해 얻어질 수 있다.

<58> 본 발명에 따르면, Cat^+ 모이어티는 비(非)환형 유기 이온일 수 있다.

<59> 상기 Cat^+ 모이어티가 비환형인 경우, 상기 Cat^+ 모이어티는 아미노 아미디노, 이미노, 구아니디노, 포스피노, 아르시노(arsino), 스티비노(stibino), 알콕시알킬, 알킬티오, 알킬셀레노 및 포스피니미노(phosphinimino) 중에서 선택되는 기를 포함하거나, 또는 상기 기로 이루어진 것이 바람직하다.

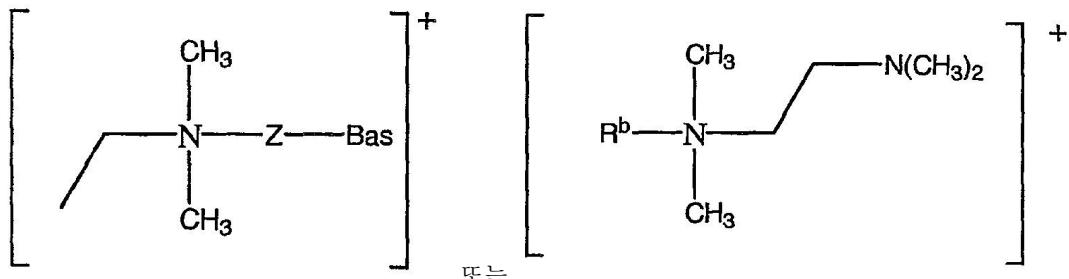
<60> 상기 Cat^+ 모이어티가 비환형인 경우, $\text{Cat}^+Z\text{-Bas}$ 는 하기 구조로부터 선택된다:



<62> 상기 각각의 식에서, Bas, Z, R^b , R^c 및 R^d 는 위에서와 동일하게 정의됨.

<63> 상기 Cat^+ 가 비환형 모이어티인 경우, Bas는 본 발명의 이온성 액체의 의미를 고려할 때, 기로서, $-\text{OH}$ 가 아닌 것이 바람직하며, 염기성이 아닌 것으로 여겨진다.

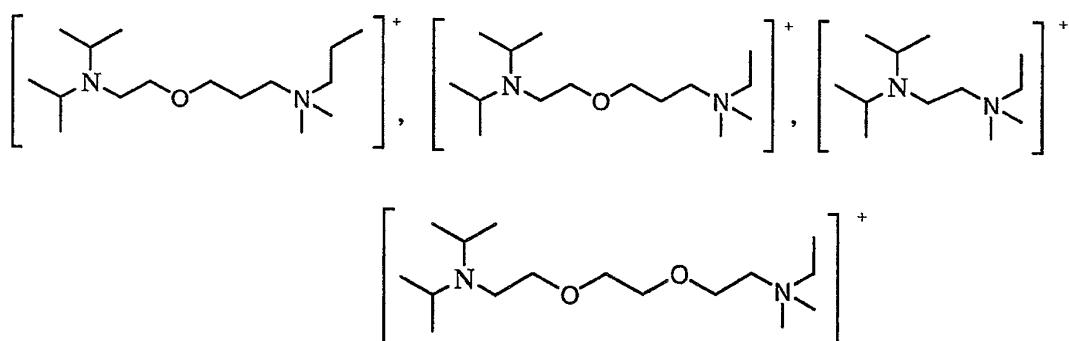
<64> 더욱 바람직하기로는, $\text{Cat}^+Z\text{-Bas}$ 는 하기 식으로부터 선택된다:



<65> 또는

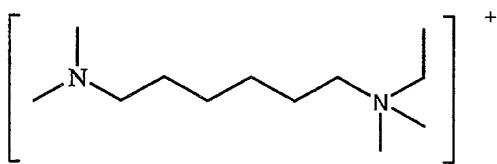
<66> 상기 각각의 식에서, Bas, Z 및 R^b 는 위에서와 동일하게 정의됨.

<67> 더욱 더 바람직하기로는, $\text{Cat}^+Z\text{-Bas}$ 는 하기 식으로부터 선택된다:



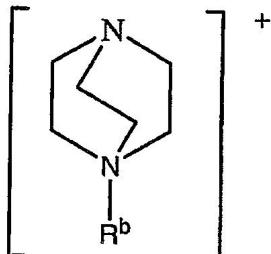
<68>

<70> (상기 모든 화합물은 "핸더드" 염기성 이온성 액체로서 간주됨), 및



<71>

또한, 본 발명의 다른 구현예에 따르면, $\text{Cat}^{\ddagger}\text{-Bas}$ 는 하기 식으로 표시되는 화합물일 수 있다:



<73>

상기 식에서, R^{b} 는 위에서와 동일하게 정의됨.

<75>

본 발명의 일면에 따르면, 음이온 X^- 는 IB족, IIIA족, IVA족, VA족, VIA족 또는 VIIA족 원소의 알킬화염 또는 할로겐화염일 수 있다.

<76>

바람직하기로는, X^- 는 하이드록사이드, 알콕사이드, 페녹사이드, 디시안아미드, 보레이트, 포스페이트, 나이트레이트, 설페이트, 트리플레이트(triflate), 할로겐화 코퍼레이트(halogenated copperate), 안티모네이트, 포스파이트, 치환 및 비(非)치환된 메탈로보란(metallocborane), 치환 및 비치환된 카르복실레이트 및 트리플레이트; 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된다.

<77>

더욱 바람직하기로는, X^- 는 BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , CF_3COO^- , SbF_6^- , CuCl_2^- , A_5F_6^- , SO_4^- , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2$ 및 금속 무기 음이온 중에서 선택된다.

<78>

더욱 더 바람직하기로는, X^- 는 할라이드, 트리플레이트, 비스트리플루오로메탄설포닐아미드 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ 및 알킬설포네이트 $[\text{RSO}_3^-]$ 중에서 선택된다.

<79>

전술한 바와 같이, 상기 이온성 액체는, 염기성 모이어티 및 양하전된 모이어티를 가지는 하나 이상의 양이온의 혼합물을 포함할 수 있다.

<80>

상기 이온성 액체는 하나 이상의 음이온의 혼합물을 더 포함할 수 있다.

<81>

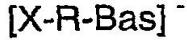
상기 이온성 액체는 양이온 및 음이온으로 이루어진 하나 이상의 이온성 액체의 혼합물을 더 포함할 수 있다.

<82>

본 발명의 다른 면에 따르면, 상기 이온성 액체는 하나 이상의 염기성 음이온을 더 포함할 수 있다.

<83>

상기 염기성 음이온은 하기 식으로 표시될 수 있다:



<84>

상기 식에서,

<85>

X 및 Bas 는 위에서와 동일하게 정의되고;

<87>

R 은 X 와 Bas 를 연결하는 공유 결합이거나, 1개 내지 10개의 탄소 원자, 및 선택적으로 1개, 2개 또는 3개의 산소 원자를 포함하는 연결기임.

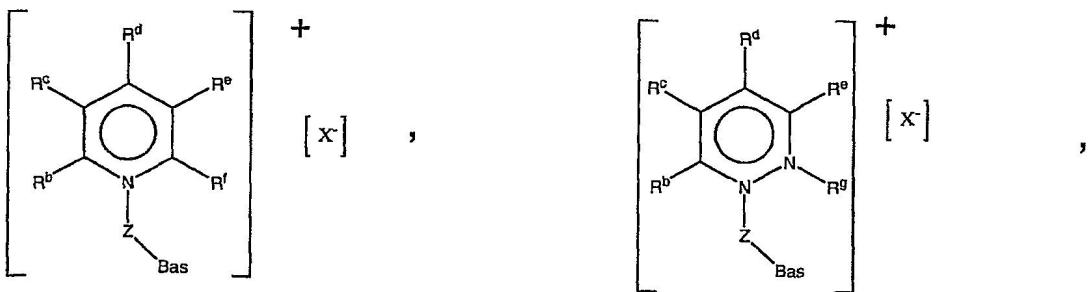
<88>

바람직하기로는, R 은 $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2)-$ 및 $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)-$ 중에서 선택된다.

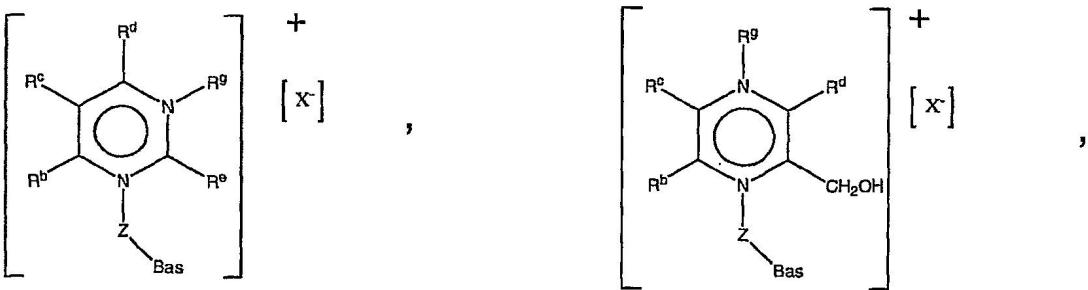
- <89> 본 발명의 다른 면에 따르면, 상기 Cat^+ 모이어티는 전술한 것들 중에서 선택될 수 있고, 상기 음이온성 화학종 X^- 는 역시 염기성 이온일 수 있다.
- <90> 동 기술분야의 당업자들에게 알려진 바와 마찬가지로, 이러한 염기성 이온성 액체는 통상적으로, 염의 손실과 함께, 용매 매질 중에서 이온성 액체 전구체를 알칼리 금속 하이드록사이드 또는 알칼리 토금속 하이드록사이드와 반응시킴으로써, 얻어진다. 가장 바람직한 음이온성 화학종은 포타슘 하이드록사이드 또는 소듐 하이드록사이드로부터 제조되는 화학종이다.
- <91> 본 발명의 염기성 이온성 액체는 다양한 화학 반응에 사용될 수 있다. 상기 화학 반응으로서는, Heck 반응, Suzuki 커플링 반응, 친핵성 치환 반응, 가수분해 반응, 에스테르화 반응, 에스테르 교환 알돌 반응, 에폭시화 반응, 수소화 반응, 축합 반응, 산화 환원 반응, 수화 반응, 탈수 반응, 치환 반응, 방향족 치환 반응, 부가 반응(카르보닐기에 대한 부가 반응을 포함), 제거 반응, 중합 반응, 해중합 반응, 올리고머화(oligomerisation) 반응, 이량체화 반응, 커플링 반응, 전기 고리화 반응(electrocyclic reaction), 이성질화 반응, 카르벤 생성 반응, 에피머화(epimerisation) 반응, 전환(inversion) 반응, 자리옮김(rearrangement) 반응, 광화학 반응, 마이크로웨이브 보조하의(microwave assisted) 반응, 열 반응, 초음파 화학(sonochemical) 반응 및 불균등화(disproportionation) 반응을 포함한다.
- <92> 또한, 본 발명의 염기성 이온성 액체는 전술한 바와 같은 반응들의 촉매 작용 또는 촉진에 사용될 수 있다.
- <93> 본 명세서에서 용어 "촉매"는, 통상적인 개시제, 공개시제(co-initiator), 공촉매(co-catalyst), 활성화 기법 등을 포함하는 모든 형태의 촉매 반응을 포괄하여 사용된다.
- <94> 전술한 반응들은 통상적으로 약 1 atm(대기압) 내지 약 1,000 atm(고압)의 압력에서 수행될 수 있다. 상기 반응은 폭넓은 온도에서 수행될 수 있으며, 온도 범위가 특별히 한정되지는 않는다. 일반적으로 상기 반응 온도는 약 -50°C 내지 400°C 범위이며, 더욱 통상적으로는, 20°C 내지 150°C와 같은, 0°C 내지 250°C 범위이다.
- <95> 일례로서, 상기 알돌 축합 반응은 약 0.01 내지 1,000 시간 동안, 바람직하게는 약 0.1 내지 100 시간 동안, 가장 바람직하게는 약 1 내지 10 시간 동안 수행될 수 있다.
- <96> 본 발명의 다른 면에 따르면, 본 발명은 하기 식으로 표시되는 염기성 이온성 액체를 제공하는 것을 목적으로 한다:
- [Cat⁺-Z-Bas] [X⁻]**
- <97>
- <98> 상기 식에서,
- <99> Cat^+ 는, 피리디늄, 피라졸륨, 티아졸륨, 이소티아졸리늄, 아자티오졸륨, 옥소티아졸륨, 옥사지늄, 옥사졸륨, 옥사보롤륨, 디티아졸륨, 트리아졸륨, 셀레노졸륨, 옥사포스톨륨, 피롤륨, 보롤륨, 퓨라늄, 티오페늄, 포스톨륨, 웬타졸륨, 인돌륨, 인돌리늄, 옥사졸륨, 이소옥사졸륨, 이소트리아졸륨, 테트라졸륨, 벤조퓨라늄, 디벤조퓨라늄, 벤조티오페늄, 디벤조티오페늄, 티아디아졸륨, 피리미디늄, 피라지늄, 피리다지늄, 피페라지늄, 피페리디늄, 모르폴리늄, 피라늄, 안놀리늄, 프탈라지늄, 퀴나졸리늄, 퀴나잘리늄, 퀴놀리늄, 이소퀴놀리늄, 타지늄, 옥사지늄 및 아자안눌레늄 중에서 선택되는 헤테로사이클릭환 구조를 포함하거나, 또는 상기 구조로 이루어진 양하전된 모이어티이고;
- <100> Z 는, Cat^+ 와 Bas를 연결하는 공유 결합; 또는 각각 1개 내지 10개의 탄소 원자, 및 각각 선택적으로 1개, 2개 또는 3개의 산소 원자를 포함하는 1개, 2개 또는 3개의 지방족 2가 연결기이고;
- <101> X^- 는, 알콕사이드, 페녹사이드, 디시안아미드, 보레이트, 나이트레이트, 살레이트, 트리플레이트, 할로겐화 코퍼레이트, 안티모네이트, 포스파이트, 치환 및 비(非)치환된 메탈로보란, 치환 및 비치환된 카르복실레이트 및 트리플레이트, 또는 이들의 혼합물 중에서 선택되고;
- <102> Bas는 위에서와 동일하게 정의되는 염기성 모이어티임.
- <103> 여기서, Z 는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_6 알칸디일, 치환된 알칸디일, 디알카닐에테르 또는 디알카닐케톤 중에서 선택될 수 있다. 바람직하기로는, Z 는 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

CH_2-CH_2- , $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$ 및 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$ 중에서 선택된다.

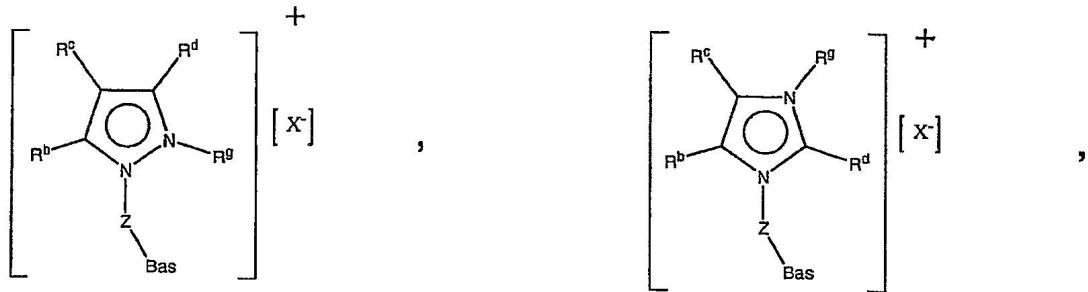
<104> 상기 염기성 이온성 액체는 하기 식으로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것이 바람직하다:



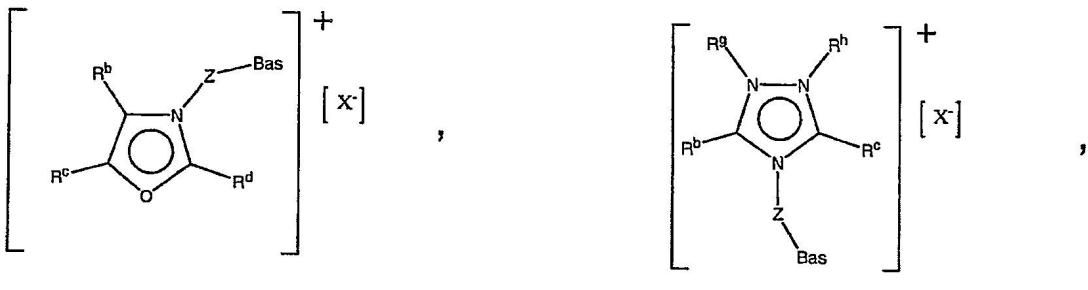
<105>



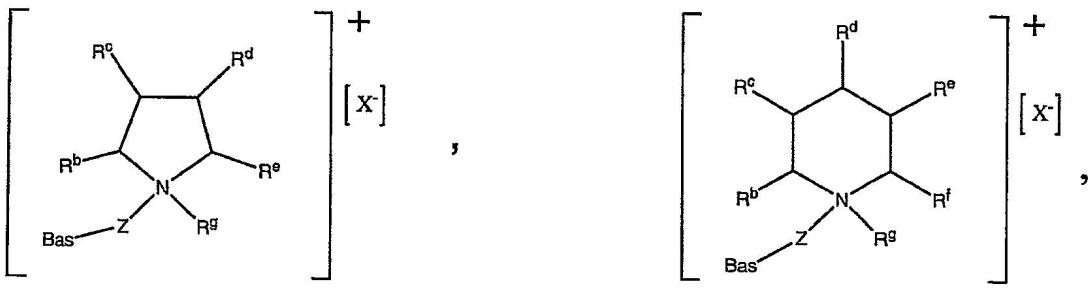
<106>



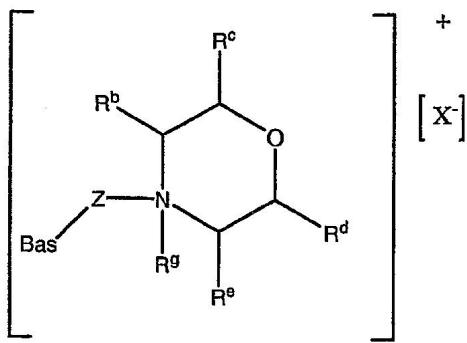
<107>



<108>



<109>



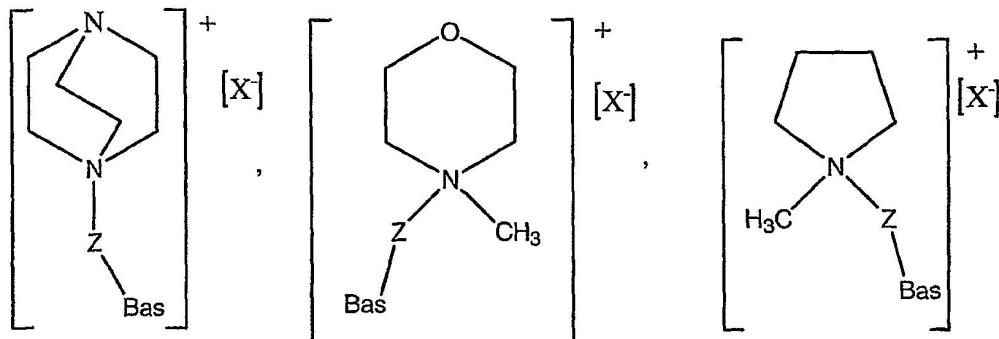
<110>

상기 각각의 식에서, Bas, Z 및 \bar{X} 는 위에서와 동일하게 정의되고;

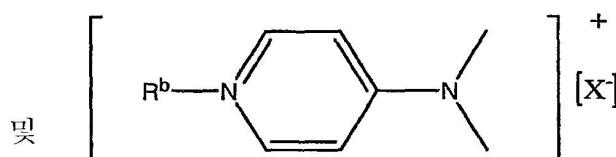
<112> R^b , R^c , R^d , R^e , R^f , R^g 및 R^h 는 서로 동일하거나, 상이할 수 있고, 각각이 독립적으로, 수소, C_1 내지 C_{40} 의 직쇄형 또는 분지형 알킬기, C_3 내지 C_8 사이클로알킬기, 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴기 중에서 선택되며, 여기서, 상기 알킬기, 사이클로알킬기, 또는 아릴기는 비(非)치환되거나, C_1 내지 C_6 알콕시, C_6 내지 C_{10} 아릴, CN, OH, NO_2 , C_7 내지 C_{30} 아랄킬 및 C_7 내지 C_{30} 알카릴 중에서 선택되는 1개 내지 3개의 기로 치환될 수 있고, 또는

<113> 인접한 탄소 원자에 결합된 R^b , R^c , R^d , R^e 및 R^f 중 임의의 2개가 메틸렌 사슬 $-(CH_2)_q-$ (여기서, q는 8 내지 20임)를 형성함.

<114> 바람직하기로는, 상기 염기성 이온성 액체는 하기 식으로부터 표시된다:



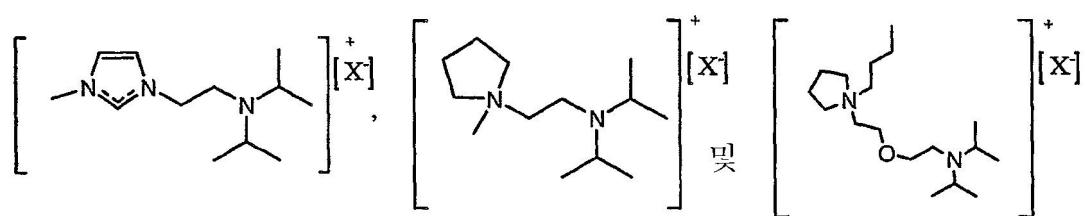
<115>



<116>

상기 각각의 식에서, Bas, Z, \bar{X} 및 R^b 는 위에서와 동일하게 정의됨.

보다 바람직하기로는, 상기 염기성 이온성 액체는 하기 식의 화합물 중에서 선택된다:



<119>

본 발명의 일면으로서, 상기 열기성 이온성 액체는 하기 식으로 표시되는 화합물 중에서 선택된다:

[Cat⁺-Z-Bas] [X⁻]

상기 식에서,

Cat^+ = 비(非)환형 양하전된 모이어티;

$Z = \text{Cat}^+$ 와 Bas 를 연결하는 공유 결합; 또는 각각 1개 내지 10개의 탄소 원자, 및 각각 선택적으로 1개, 2개 또는 3개의 산소 원자를 포함하는 1개, 2개 또는 3개의 지방족 2가 연결기;

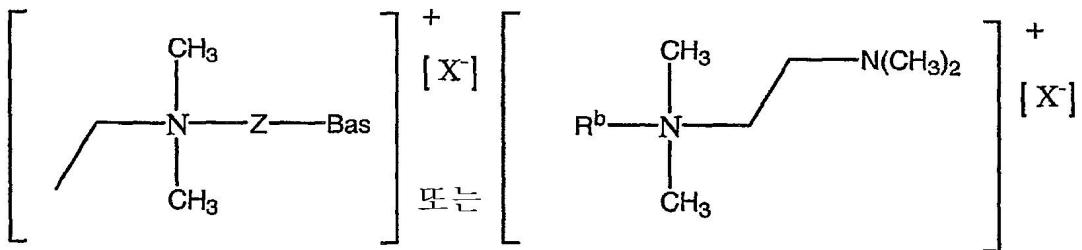
X⁻ = 음이온;

Bas = $-N(R_1)(R_2)$, $-P(R_1)(R_2)(R_3)$, $-PO(OR_1)$, $PO(OR_1)(OR_2)$, $-S(R_1)$, $-SO_2(OR_1)$, 및 붕소 함유기이고, 여기서, R_1 , R_2 및 R_3 은 서로 동일하거나, 상이할 수 있으며, 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형 알킬, 사이클로알킬, 아릴 및 치환된 아릴 중에서 선택되고;

여기서, Bas가 $-\text{NH}_2$, $-\text{NHMe}$, $\text{N}(\text{Et})_2$, 또는 보라트란(boratrane)은 아니고,

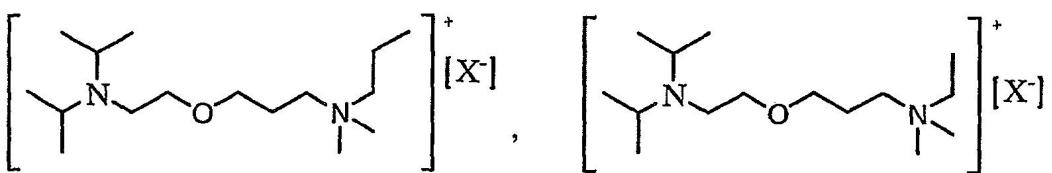
Cat^+ 가 아미노기를 포함하는 경우, 음이온 X^- 는 디시안아미드, 보레이트, 포스페이트, 나이트레이트, 셀페이트, 트리플레이트, 할로겐화 코퍼레이트, 안티모네이트, 포스파이트, 치환 및 비(非)치환된 메탈로보란, 및 이들의 혼합물 중에서 선택됨.

바람직하기로는, 상기 비환형 이온성 액체는 하기 식으로 표시되는 화합물 중에서 선택된다:

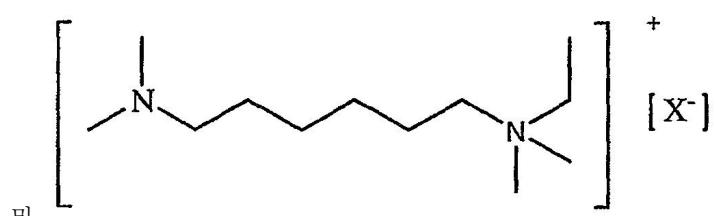


(각각의 식에서, Bas, Z, \bar{X} 및 R^b 는 위에서와 동일하게 정의됨).

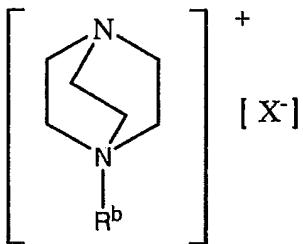
보다 바람직하기로는, 상기 이윤성 액체는 하기로부터 선택된다:



(상기 학습물 둘 다 "희데드" 열기성 이온성 액체로서 갖춰짐)



<136> 본 발명의 다른 면으로서, 본 발명은 하기 식의 염기성 이온성 액체를 제공하는 것을 목적으로 한다:



<137>

<138> (상기 식에서, X^- 및 R^b 는 위에서와 동일하게 정의됨).

<139> 본 발명의 일면에 따르면, 상기 양이온 중심과 상기 염기성 기 사이의 거리를 조절함으로써, 상기 염기성 이온성 액체의 염기도(또는 염기 강도)를 변화시킬 수 있다. (약) 2개의 메틸렌기에 상응하는 거리를 둘으로써, 순한 염기성 이온성 액체를 얻을 수 있다. 6개의 메틸렌기에 상응하는 거리(또는 하나의 메틸렌기 또는 6개의 메틸렌기의 거리와 유사한 거리)를 둘으로써, 강한 염기성 이온성 액체를 얻을 수 있다. 그러므로, 본 발명에 따르면, 상기 이온성 액체의 염기 강도를 조절할 수 있다.

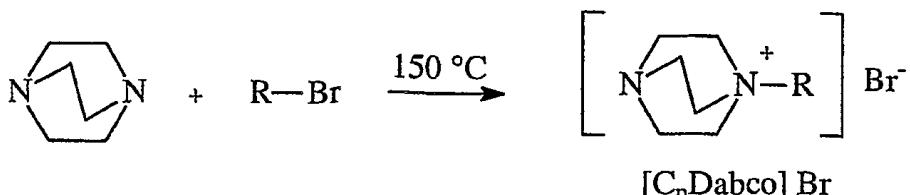
<140> 본 발명에 따르면, 상기 이온성 액상을 동 기술분야에 공지된 방법에 따라 재생하여, 생성물 생성용 반응 매질로서 적용할 수 있다. 또한, 상기 이온성 액체 매질은 다른 반응에 이용하기 위해 재생될 수도 있다.

실시예

<145> 이하, 하기 실시예를 들어, 본 발명에 대해 보다 상세하게 설명한다.

실시예 1 - DABCO 이온성 액체

<147> 알킬 할라이드와 과량의 디아자비사이클로[2,2,2]옥탄의 반응에 의해, 염기성을 가지는 일련의 이온성 액체를 얻었다:



<148>

<149> 모노 알킬 DABCO 브로마이드는 상당히 높은 용점을 가지지만, 헥실, 옥틸 및 테실 DABCO 브로마이드는 이온성 액체 ($m.p. < 100^\circ\text{C}$)이다. DSC에 의해 측정된 분해 온도는 모두 $220\sim 250^\circ\text{C}$ 범위이다. C_6 DABCO 브로마이드 이온성 액체의 용점(95°C)은 25°C 로 낮아졌으며, $[\text{C}_6\text{DABCO}][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ 의 경우에는 이 온도에서 겔을 형성하였다 (도 1 참조).

<150> 또한, DABCO와 에틸메탄설포네이트 또는 헥실메탄설포네이트를 반응시켜, 에틸 DABCO 메탄설포네이트 $[\text{C}_2\text{DABCO}][\text{OSO}_2\text{CH}_3]$ ($m.p. 81^\circ\text{C}$) 및 헥실 DABCO 메탄설포네이트를 합성하였다.

통상적인 실험 절차

<152> $[\text{C}_n\text{DABCO}]Br$

<153> 디아조비사이클로-[2,2,0]-옥텐(1.13 g, 12.5 mmol) 및 알킬 브로마이드(10 mmol)를 환류 상태에서(또는, 환류 온도 및 150°C 중, 낮은 온도에서) 1 내지 24시간 동안 가열하였다. 냉각 시, 침전물이 생성되었다. 이 침전물을, C_2 내지 C_{10} DABCO 브로마이드의 경우에는 비등하는 최소량의 에틸 아세테이트/이소프로판올에, C_{12} 내지 C_{18} DABCO 브로마이드의 경우에는 비등하는 최소량의 톨루엔/에틸 아세테이트에 용해하였다. 냉각 시 생성된 결정을 여과에 의해 제거한 다음, 진공(1 mmHg)하에 80°C 에서 4시간 동안 가열하여, 건조하였다. 이렇게 하여 얻어진 화합물을 NMR 및 DSC에 의해 분석하였다. 수율은 통상적으로 60~80%였다.

<154> $[C_nDABCO][OSO_2CH_3]$

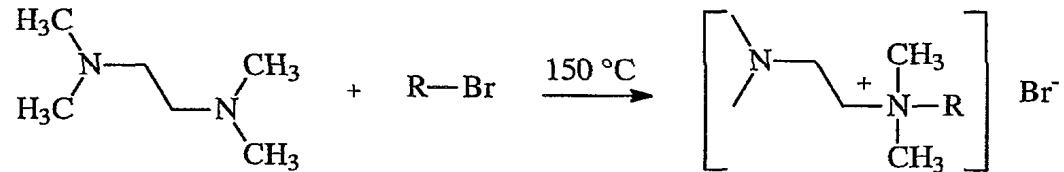
<155> 디아조비사이클로-[2,2,0]-옥텐(1.13 g, 12.5 mmol) 및 알킬 메탄설포네이트(10 mmol)를 100°C에서 1시간 동안 가열하였다. 냉각 시, 침전물이 생성되었다. 비등하는 최소량의 에틸 아세테이트/이소프로판올에 이 침전물을 용해하였다. 냉각시 생성된 결정을 여과에 의해 제거한 다음, 진공(1 mmHg) 하에 80°C에서 4시간 동안 가열하여 건조하였다. 이렇게 하여 얻어진 화합물을 NMR 및 DSC에 의해 분석하였다. 수율은 통상적으로 70~80%였다.

<156> $[C_nDABCO][N(SO_2CF_3)_2]$

<157> $[C_6DABCO]Br$ (2.75 g, 10.0 mmol) 및 리튬 비스프티플루오로메탄설펀이미드(lithium bis trifluoromethanesulfonimidate)(3.15 g, 11 mmol)를 각각 물(10 cm³)에 용해하였다. 얻어진 두 용액을 혼합한 결과, 밀집한 이온성 액상(dense ionic liquid phase)이 생성되었다. 상기 액상을 디클로로메탄(3×10 cm³)으로 추출한 다음, Na_2SO_4 상에서 건조한 후, 여과한 다음, 상기 용매를 증발시킴으로써, 무색의 페이스트가 얻어졌으며, 상기 페이스트는 25°C에서 액체가 되었다. 이 페이스트를 진공(1 mmHg) 하에 80°C에서 4시간 동안 가열하여, 건조하였다. 이렇게 하여 얻어진 화합물을 NMR 및 DSC에 의해 분석하였다.

<158> 실시예 2 - TMEDA액

<159> 하기 반응 도식에서와 같이, 테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA) 및 알킬 브로마이드로부터, TMEDA 이온성 액체를 합성하였다. 먼저, C_2 , C_5 , C_6 , C_8 , C_{12} 및 C_{18} 알킬 브로마이드를 제조하였으며, $[C_nTMEDA]Br$ (여기서, n= 5, 6, 8, 10)은 실온 이온성 액체이다(room temperature ionic liquid).



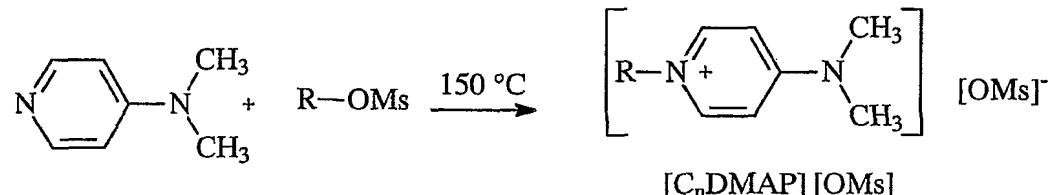
<161> TMEDA 이온성 액체의 합성

<162> $[C_nTMEDA]Br$

<163> 테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA)(2.32 g, 20 mmol) 및 알킬 브로마이드(25 mmol)를 환류 상태에서(또는, 환류 온도 및 130°C 중, 낮은 온도에서) 1시간 동안 가열함으로써, 밀집상(dense phase)이 생성되었다. 생성된 밀집상을 실온으로 냉각하였다. $[C_2TMEDA]Br$ 및 $[C_4TMEDA]Br$ 의 경우에는 결정성 고체가 생성되었으며, $[C_{18}TMEDA]Br$ 의 경우에는 액정 물질이 생성되었다. 이를 생성물을 사이클로헥산으로 세척한 다음, 진공 하에 건조하였다(80°C, 1 mmHg에서 24시간). 수율은 통상적으로 60~80%였다.

<164> 실시예 3 - DMAP액

<165> 하기 반응 도식에서와 같이, N,N-디메틸아미노피리딘(DMAP) 및 알킬 메탄설포네이트로부터 DMAP 이온성 액체를 합성하였다.



<167> 신규한 DMAP 이온성 액체의 합성

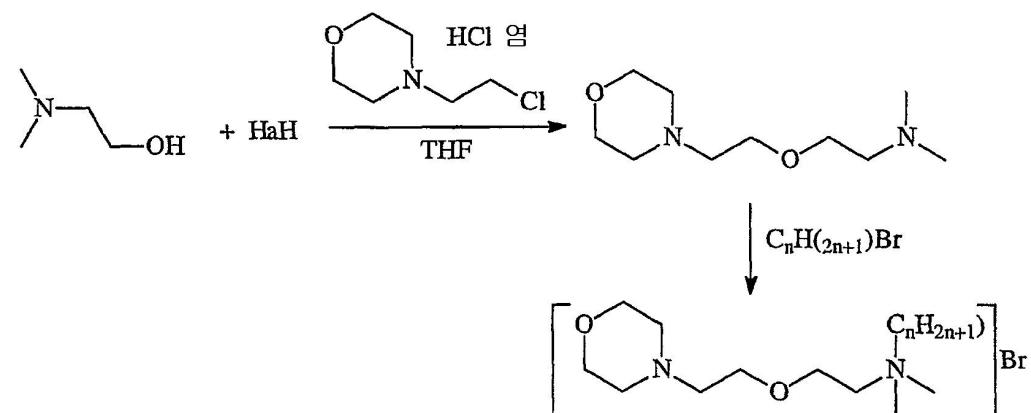
<168> 디메틸아미노피리딘(DMAP)(2.443 g, 20 mmol) 및 에틸 또는 헥실 브로마이드(25 mmol)를 환류 상태에서(또는, 환류 온도 및 130°C 중, 낮은 온도에서) 1시간 동안 가열하였다. 냉각 시, 침전물이 생성되었다. C_2 내지 C_6 DMAP 브로마이드의 경우, 비등하는 최소량의 에틸 아세테이트/이소프로판올에 이 침전물을 용해하였다. 냉각시

생성된 결정을 여과에 의해 제거한 다음, 진공(1 mmHg) 하에 80°C에서 4시간 동안 가열하여 건조하였다. 이렇게 하여 얻어진 화합물을 NMR 및 DSC에 의해 분석하였다. 수율은 통상적으로 60~80%였다.

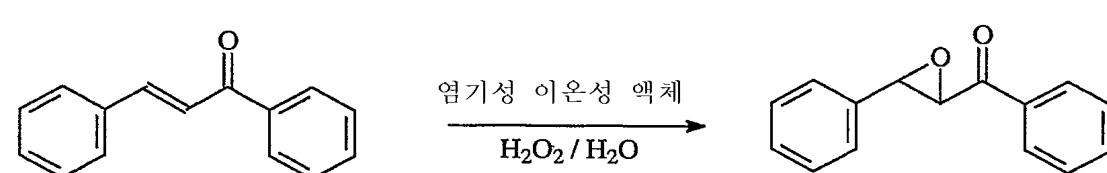
<169> 디메틸아미노페리딘(DMAP) (2.443 g, 20 mmol) 및 에틸 또는 헥실 메탄설포네이트(25 mmol)를 100°C에서 1시간 동안 가열하였다. 냉각 시, 침전물이 생성되었다. C₂ 내지 C₆ DMAP 메탄설포네이트의 경우, 비등하는 최소량의 에틸 아세테이트/이소프로판올에 이 침전물을 용해하였다. 냉각시 생성된 결정을 여과에 의해 제거한 다음, 진공(1 mmHg) 하에 80°C에서 4시간 동안 가열하여 건조하였다. 이렇게 하여 얻어진 화합물을 NMR 및 DSC에 의해 분석하였다. 수율은 통상적으로 80~85%였다.

실시예 4

<171> THF(100 cm³)와 N,N-디메틸에탄올아민(20 mmol, 1.78 g)의 용액에 소듐 하이드라이드(오일 중의 60% 분산액) (45 mmol, 1.80 g)를 부분적으로 첨가하였다. 이렇게 하여 얻어진 슬러리를 60°C에서 1시간 동안 가열한 다음, 냉각시켰다. 1-(N-모르폴리노)-2-클로로에탄 하이드로클로라이드(20 mmol, 3.72 g)를 부분적으로 첨가한 다음, 상기 슬러리를 25°C에서 18시간 동안 교반하였다. 에탄올(100 cm³) 및 물(100 cm³)을 순차로 첨가한 다음, 얻어진 생성물을 디클로로메탄(3×50 cm³)으로 추출하였다. 그런 다음, 디클로로메탄 추출물을 Na₂SO₄ 상에서 건조한 후, 여과한 다음, 회전 증발기에 의해 농축시켰다. 얻어진 생성물을, Kugelröhre 증발기를 이용하여, 110~120°C 및 1 mmHg에서 증발시킴으로써, 2.3 g의 무색 오일 (N-모르폴리노에틸 디메틸아미노에틸 에테르)가 얻어졌다.

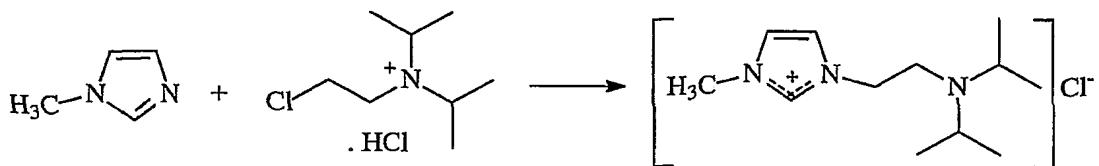


실시예 5



<174> DABCO계 염기성 이온성 액체를 염기로서 사용하는, 칼콘(chalcone)의 에폭시화 반응(위의 반응 도식 참조)은 상당히 느린 반응을 나타내었다. 상기 반응에서, 상기 이온성 액체의 트리알킬아민기는 친핵성이며, 브뢴스테드 염기로서 작용하는 과산화수소의 존재 하에 N-옥사이드를 생성한다고 가정하였다. 디이소프로필아민(Huenig 염기)은 비(非)친핵성 염기로서 알려져 있으며, 이 작용기가 이온성 액체에 배합되었다. 1-클로로-2-(디이소프로필아민)에탄 하이드로클로라이드는 상업적으로 입수 가능하며, 메틸이미다졸을 4급화(quaternisation)하여, 측쇄에 디이소프로필아민기를 가지는 이미다졸륨 양이온을 생성하는 데 사용되었다(하기 반응 도식 참조):

<176> 메틸-(2-디이소프로필아미노)-이미다졸륨 클로라이드의 합성 및 구조



<177>

<178> 리튬 비스트리플이미드(lithium bistriflimide)와의 복분해 반응에 의해, 불수용성을 가지는 실온 이온성 액체가 얻어졌다. 상기 이온성 액체는 순한 염기(mild base)로서 작용하였다.

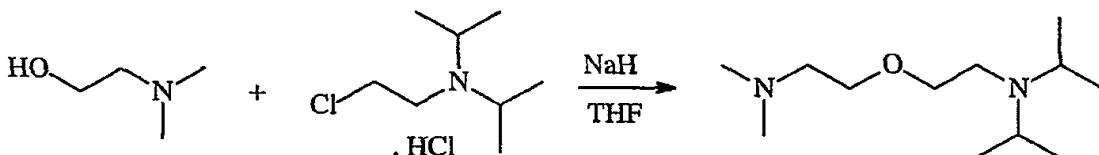
<179>

실시예 6

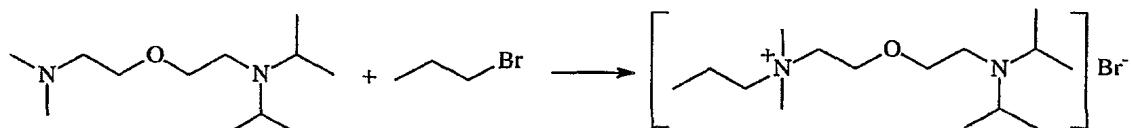
<180> 양이온 중심과 헌더드 염기(hindered base) 사이의 거리를 증가시킴으로써, 상기 이온성 액체의 염기성을 증가시킬 수 있다. 이러한 염기성의 증가는 하기 반응 순서에 따라 달성될 수 있다:

<181>

양이온과 염기성 기 사이의 거리가 긴 이온성 액체의 합성

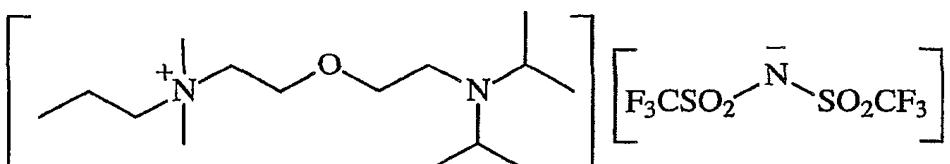


<182>



<183>

<184> 1-클로로-2-(디이소프로필아미노)에탄 하이드로클로라이드를 사용하여, 디메틸아미노에탄올을 알킬화하였고, 얻어진 디아민을 프로필 브로마이드로 알킬화하였다. 4급화 반응 자체는 위치특이성 반응이고, 상기 디이소프로필아미노기는 비(非)친핵성 기이며, 상기 적용 조건에서는 4급화될 수 없다. 얻어진 염은 상기 양이온과 상기 염기성 디이소프로필아미노기 사이에 5원자 사슬(five atom chain)이 존재한다. 리튬 비스트리플이미드와의 복분해 반응에 의해, 실온 이온성 액체가 얻어졌다. 이 실온 이온성 액체의 구조는 다음과 같다:



<185>

<186> 상기 이온성 액체 내에서 칼콘의 에폭시화 반응을 수행하여, 100% 전환율이 얻어졌다. 상기 기재를 상기 이온성 액상에 용해하고, 과산화수소를 함유하는 수성 상(aqueous phase)을 첨가하였다.

<187>

실시예 7

<188>

브뢴스테드 염기도 스케일은 물을 매질로서 사용하여 정한 것이기 때문에, 이온성 액체의 절대 염기도(absolute basicity)를 측정하는 것은 중요하다. 건조 이온성 액체는 물을 전혀 포함하지 않지만, 산 또는 염기로서 작용할 수 있다. 이온성 액체를 비교하기 위해, 색상 지시기(color indicator)를 사용하여, 상대 염기도를 평가하였다. pH 시험지로서 사용한 Universal Indicator TM는 용액으로서도 이용 가능하다. 상기 색상 지시기는, 양성자 첨가 여부에 따라서 색상이 변하는 각종 지시 분자(indicator molecule)를 포함하며, 이러한 지시 분자에 의해, 수중에서 pH 전 범위에 걸쳐, 해당 pH에 상응하는 특정 색상이 나타난다. 상기 지시 분자가 물의 부재하에 이온성 액체에 용해된 경우에도 상기 지시 분자는 색상이 변하지만, 이 때의 색상은 통상적인 pH값에 상응하지 않는다. 그러나, 청색을 나타내는 이온성 액체는 황색 또는 오렌지색을 나타내는 이온성 액체에 비해 보다 큰 염기성을 띠 수 있다. 도 2는 소정량의 지시제를 첨가한 다음, 용매를 증발시킨 경우의 서로 다른 3종의 비스트리플이미드 이온성 액체의 사진을 나타낸다. 좌측의 샘플은 $[bmim][NTf_2]$ 를 나타내고, 가운데는 메틸-

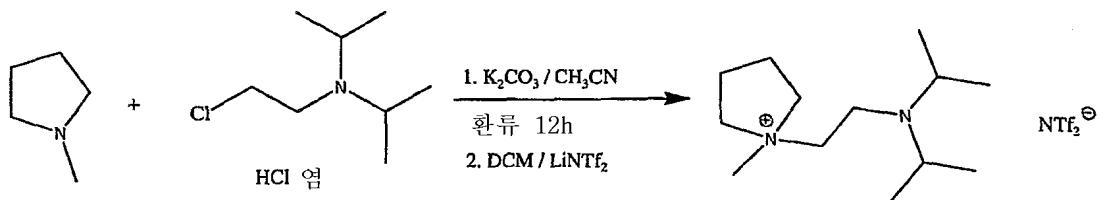
(2-디이소프로필아미노)-이미다졸륨 $[NTf_2]$ 을 나타내며, 이들은 둘 다 동일한 농도의 지시제를 포함한다. 상기 샘플들의 색상을 고려할 때, 이들은 유사한 염기도를 가진다고 여겨진다.

<189> 도 2에는 상기 염기와 상기 양이온 사이에 5원자 사슬을 가지는 이온성 액체에서의 지시제가 도시되어 있으며, 상기 지시제의 색상이 청색쪽으로 변동하는 것으로 보아, 상기 이온성 액체가 강한 염기성을 가진다는 것을 알 수 있다. 상기 이온성 액체는 상기 칼콘의 에폭시화 반응에서 양호한 염기성 액체(아울러, 용매)로서 작용하였다.

<190> 실시예 8

<191> 메틸피롤리딘계 염기성 이온성 액체의 합성 반응은 하기 반응 도식에 도시된 바와 같다:

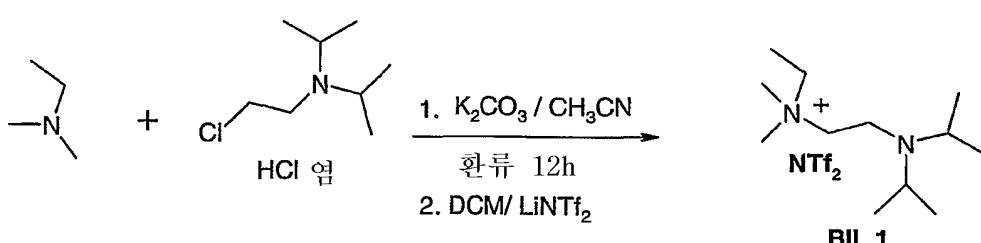
<192> 헌더드 염기성 이온성 액체 N -메틸- N -(비스디이소프로필)아미노에틸 피롤리디늄 비스트리플아미드의 합성



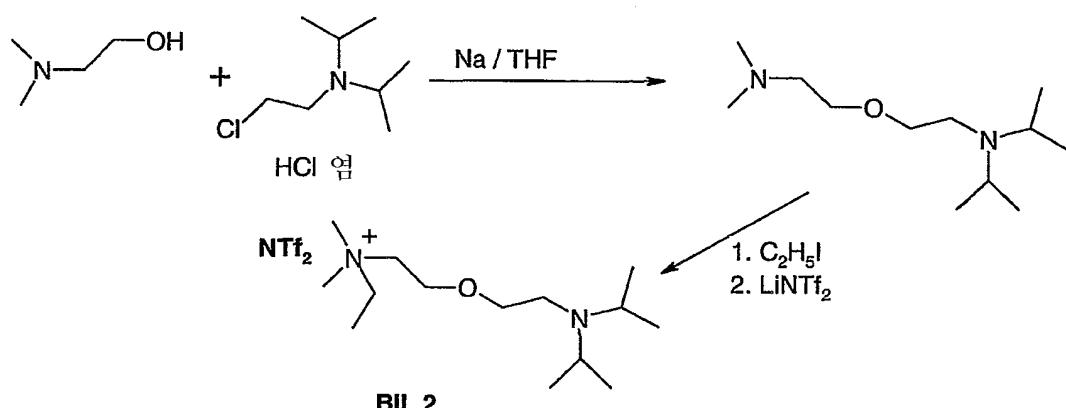
<193>

<194> 상기 반응 도식은, 4급 질소와 염기성 질소 사이에 2개의 탄소 원자를 포함하는 스페이서(two carbon spacer)를 가지는 이온성 액체의 합성 반응을 나타낸다. 상기 염기성 이온성 액체의 DSC 분석에 의해, 상기 이온성 액체의 용점이 -27°C 임을 확인하였다.

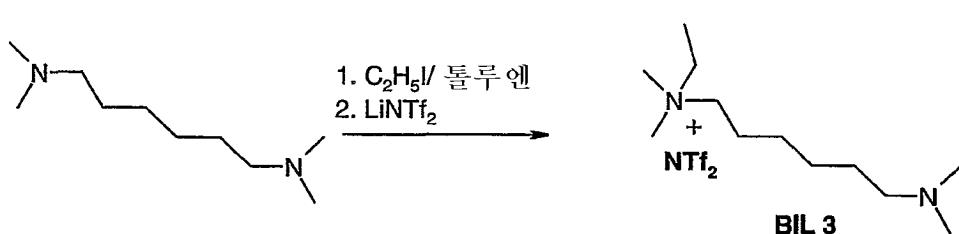
<195> 실시예 9



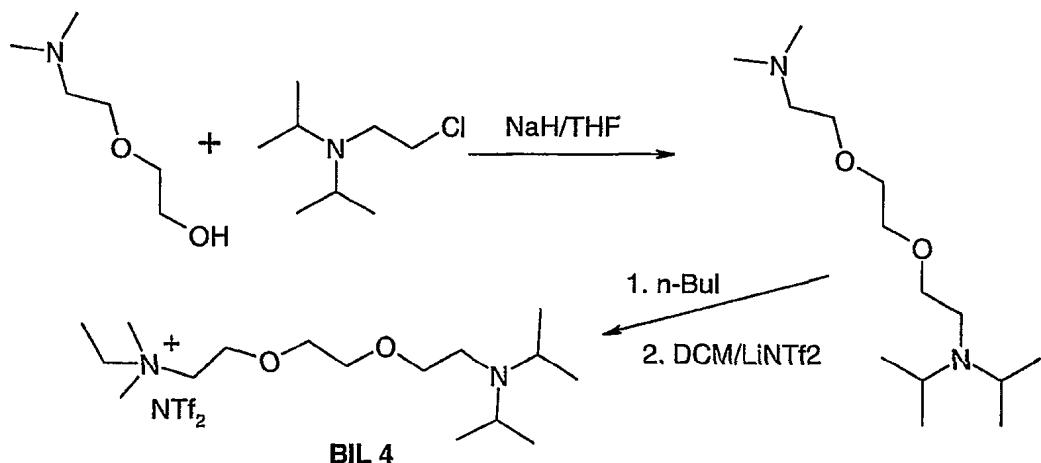
<196>



<197>



<198>



<199>

<200>

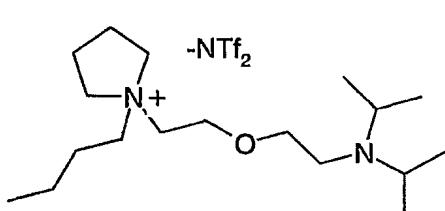
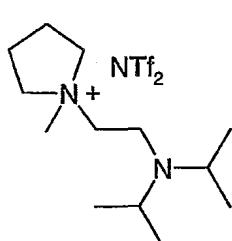
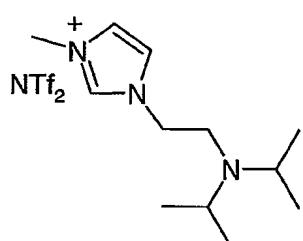
상기 반응 도식은 각종 염기성 이온성 액체, 예를 들면, 4급 질소와 염기성 질소 사이에 5원자 스페이서를 가지는 염기성 이온성 액체의 합성 반응을 나타낸다. BIL 1~4를 제조하기 위한 통상적인 합성 방법은 간단하고, 여러 용도에 적합하게 이용되며, 상기 반응 도식에 도시되어 있다. 염기성을 가지는 이온성 액체의 합성에 있어서 필수적인 부분으로서는, 소정의 친핵성 반응제와 반응하는 2-디이소프로필아미노에틸 클로라이드를 이용하는 것을 포함하며, 이러한 합성 반응은, 상기 디이소프로필아미노 모이아티로부터 그 인접기(neighboring group)가 반응에 참여함으로써 촉진된다. BIL 1, 2 및 4를 제조하기 위한 합성 방법에서는, 근본적으로 비(非)친핵성을 가지는 상기 디이소프로필알킬아미노기에 비해, 선택적으로 펜던트(pendant) 아미노기, 이미다졸릴기 또는 피리딜기를 4급화할 수 있는 능력을 고려한다. BIL 3을 제조하기 위한 합성 방법에서는 모노-4급화된 디아민의 불용성을 이용하여, 상기 모노-4급화된 디아민을 톨루엔(용매)으로부터 침전시킴으로써, 상기 알킬 할라이드와 추가로 반응하는 것을 억제할 수 있다. 상기 합성 방법의 모든 경우에 있어서, 상기 4급 암모늄염에 결합된 할라이드 음이온은 리튬 비스-트리플이미드와 복분해됨으로써, 염기성을 가지는 이온성 액체 BIL1-4가 생성된다.

<201>

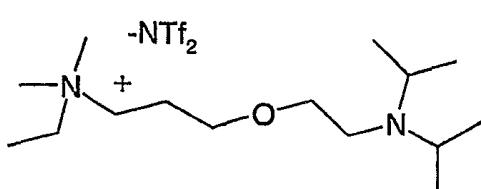
실시예 10

<202>

실시예 9에서와 유사한 일군의 이온성 액체는 다음과 같다:



<203>



<204>

이들 이온성 액체의 물리적 물성을 하기 표에 나타낸다. 상기 이온성 액체들은 모두 실온에서 점성을 가지는 이온성 액체이며, 옅은 황색 색상을 나타낸다.

이온성 액체	BIL 1	BIL 1a	BIL 1b	BIL 2	BIL 2a	BIL 2b	BIL 3	BIL 4
융점	-73 °C	33 °C*	-28 °C	-77 °C	-77 °C	-73 °C	-59 °C	-82 °C
점도/cP	540	417	313	398	330	310	475	195
밀도 /g cm ⁻³	1.300	1.354	1.311	1.277	1.245	1.242	1.319	1.247

<206>

<207> *이온성 액체 BIL 1a는 -10 °C의 빙점으로 과냉각됨.

<208>

염기성을 가지는 이온성 액체 BIL 1-4의 점도 및 밀도 데이터는 25 °C에서의 값임.

<209>

Universal Indicator를 이용하여, 상기 이온성 액체들의 상대 염기 강도를 측정하였다. 디시안아미드 이온성 액체의 염기도를 측정하기 위해, 일련의 유사한 지시제를 먼저 사용하였다. 도 3은, 상기 염기성 이온성 액체의 특성에 따라, Universal Indicator의 UV/Vis 스펙트럼 특성이 변화하는 방식을 도시한 도면이다.

<210>

이들 UV/Vis 스펙트럼으로부터, 사슬 길이 및/또는 상기 사슬 내 원자의 특성에 따라서 상기 펜던트 아미노기의 염기 강도가 변하는 방식을 확인할 수 있다. 이러한 염기 강도의 변화는, 사슬 길이가 증가함에 따라, 두 개의 양이온(양성자 첨가된 상태) 사이에서의 전자적 반발이 감소되어, 염기성이 커지기 때문에 나타난다는 사실을 토대로 설명 가능하다. 단파장 밴드(~400-460 nm)는 '양성자 결합된 형태'의 지시제 염료를 나타내며, 장파장 밴드(~620-640 nm)는 '양성자 제거된 형태'의 염료를 나타낸다. 두 개의 질소 원자 사이의 사슬 길이가 증가함에 따라, 상기 장파장 밴드의 성장이 증대된다. 아울러, 장파장 밴드는 약간의 장파장측 이동(bathochromic shift)과도 관련이 있다. 이상, 디알킬아미노기의 특성을 변화시키지 않으면서, 간단히 상기 2개의 질소 원자 사이의 거리를 변화시킴으로써, 이온성 액체의 염기도를 소정 수준으로 조정할 수 있는 방법에 대해 정성적으로 설명하였다.

<211>

도 4는, Universal Indicator와 염기성 이온성 액체가 상호 반응하는 경우, 육안으로 식별 간능한 색상 변화를 도시한 도면이다.

<212>

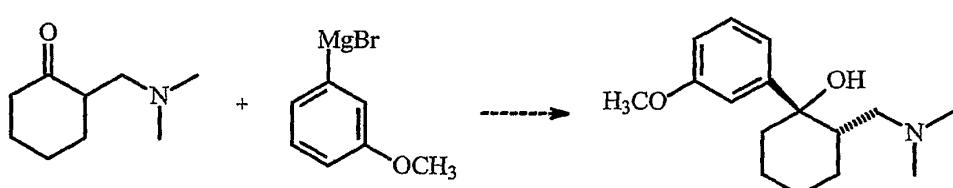
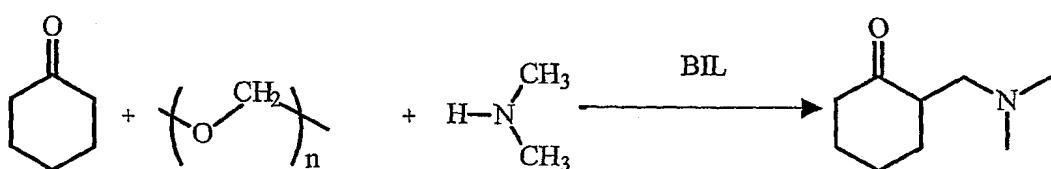
염기 촉매하 또는 염기에 의해 촉진되는 반응

<213>

실시예 11

<214>

이온성 액체에서의 Mannich 반응은 트라마돌(Tramadol)(진통제)의 합성에 이용된다:



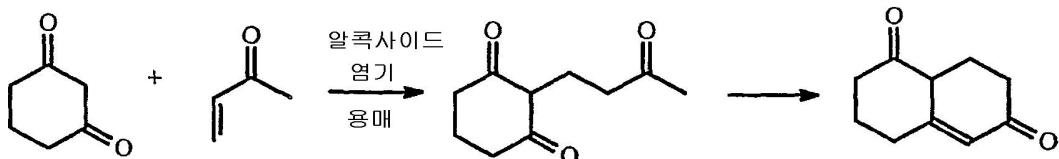
<216>

실시예 12

<217>

또 다른 전형적인 반응으로서는 Robinson 고리화 반응이 있다. 상기 Robinson 고리화 반응은 미반응 케톤과 케톤의 Michael 반응, 및 Michael 반응 이후에 수행되는, 내부의 알돌 축합 반응을 포함한다. 상기 반응은 통상적으로 알코올과 같은 용매 내에서, 경우에 따라서는, DMF 또는 DMSO와 같은 쌍극성 비양성자성 용매 내에서 수행된다. 상기 Robinson 고리화 반응은 2단계 반응이며, 중간생성물인 Michael 반응 생성물을 일반적으로 분리

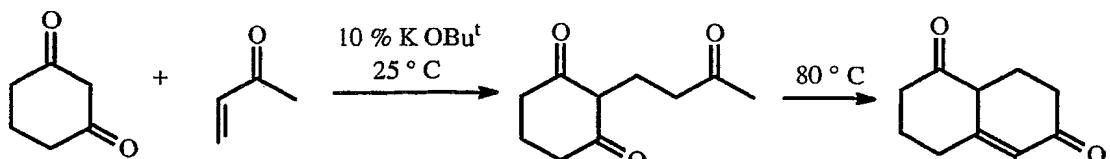
되지 않는다:



<219>

<220>

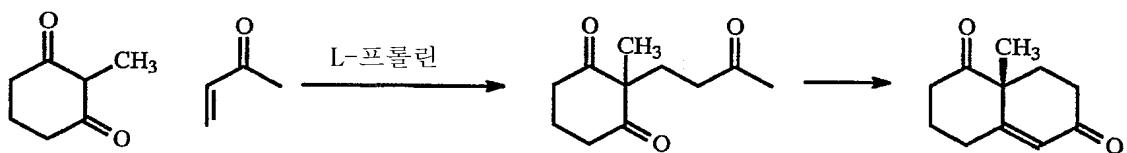
염기성 이온성 액체를 사용하여, 상기 Robinson 고리화 반응을 수행하였다. 실온에서 5분 이내에 Michael 반응 생성물이 고수율로 얻어졌다. 이는 에탄올에서 수행된 유사 반응보다 상당히 빠르게 수행되었다. 온도를 80°C로 상승시켰을 때, 상기 이온성 액체 내에서는 알돌 축합 반응만이 일어났다. 상기 반응은, 실시예 1~4에 기재된 염기성 이온성 액체를 포함하나, 이것으로 제한되지는 않는 염기성 이온성 액체와 함께 수행될 수도 있다:



<221>

<222>

실시예 13



<223>

<224>

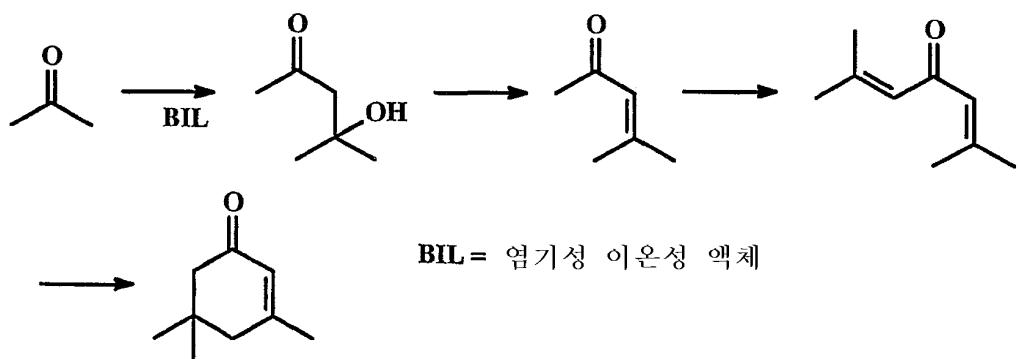
프롤린은 2-메틸사이클로헥사1,3-디온과 MVK의 반응을 촉진한다고 알려져 있으며, 보고에 따르면, 35°C의 DMSO 중에서 고리화된 생성물(70% ee)이 49% 수율로 얻어진다고 한다. 이 반응은 염기성 이온성 액체 중에서 수행되었으며, 상기 Michael 반응이 효과적으로 수행되었다. 또한, 상기 반응은, 실시예 1~4에 기재된 염기성 이온성 액체를 포함하나, 이것으로 제한되지는 않는 염기성 이온성 액체와 함께 수행될 수도 있다.

<225>

실시예 14

<226>

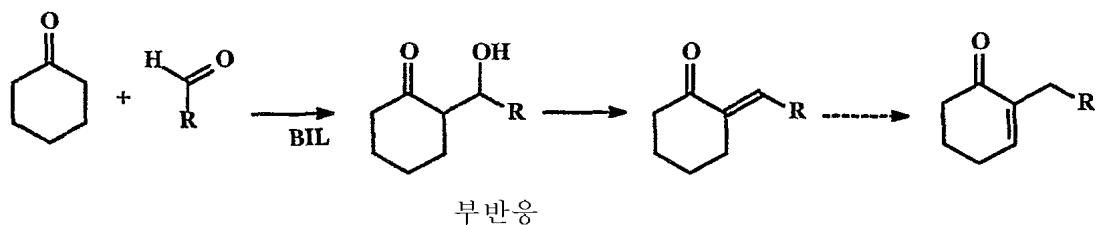
이소포론을 생성하기 위한 아세톤의 축합 반응을 염기성 이온성 액체 내에서 수행할 수 있다:



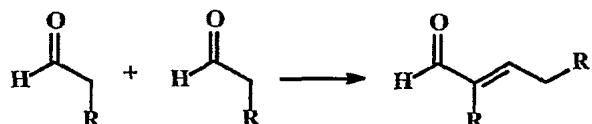
<227>

<228>

사이클로헥산온의 축합 반응은 보다 복잡하다:

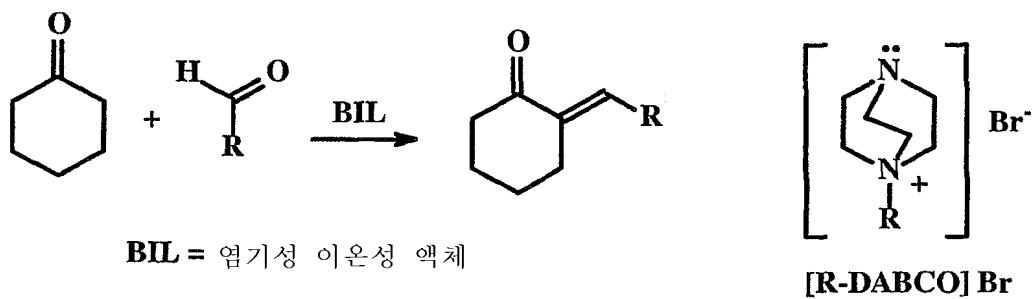


BIL = 염기성 이온성 액체



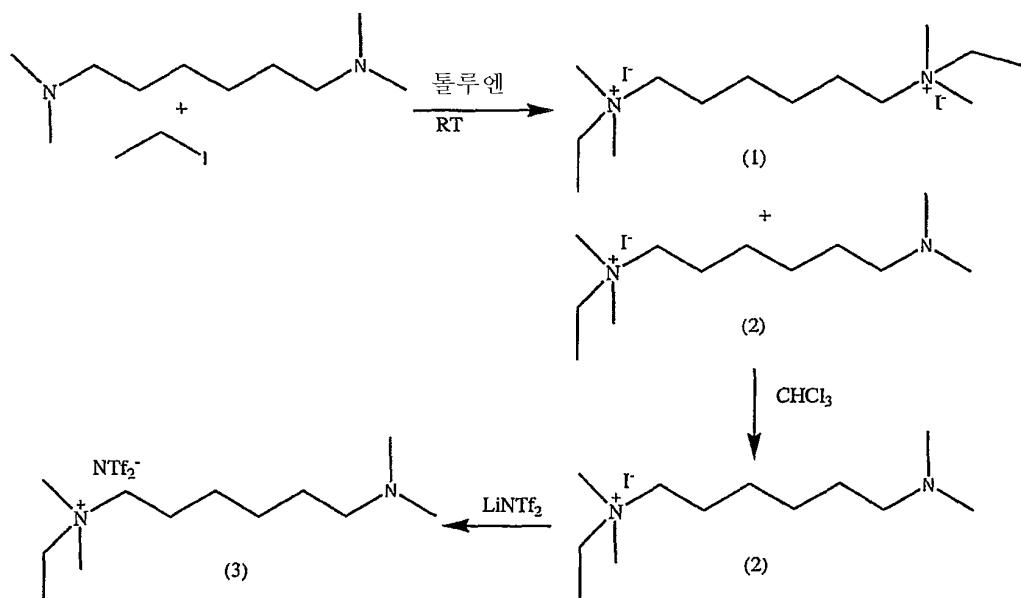
<229>

<230> 상기 염기성 이온성 액체는 촉매이자 용매로서 작용한다:



<231>

<232> 실시예 15



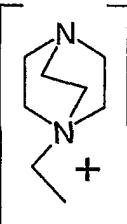
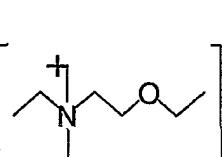
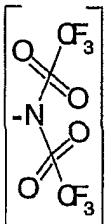
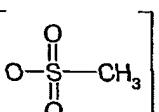
<233>

<234>

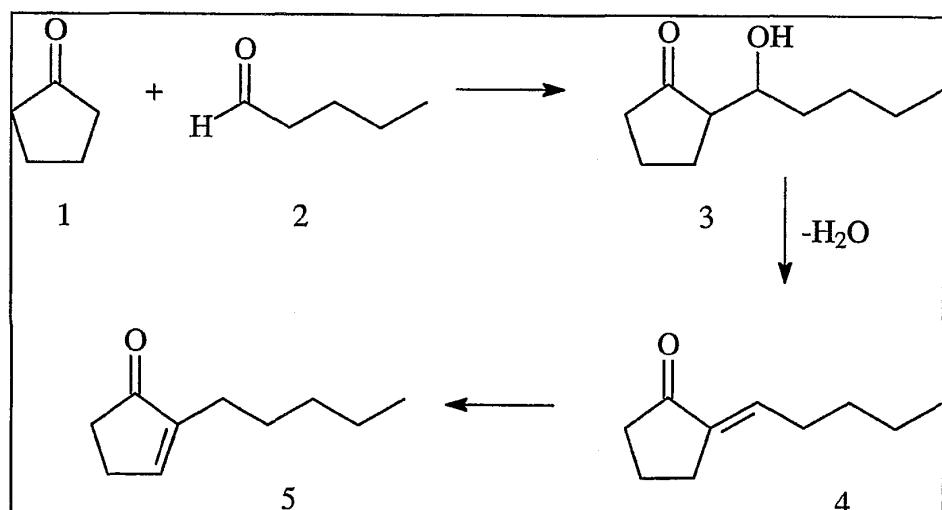
테트라메틸헥산-1,6-디아민계 염기성 이온성 액체를 전술한 합성 방법에 따라 합성하였다. 이들 이온성 액체는 양이온 중심과 염기성 작용기 사이의 거리가 길기 때문에, 상기 DABCO 이온성 액체 또는 상기 DMAP 이온성 액체보다 강한 염기이다.

<235>

실시예 16

	Br^-			
[C₂DABCO] 브로마이드	C ₂ 디 메틸에 텔로아민 트리플아미드 [C ₂ DMEA][NTf ₂]	C ₂ 디 메틸아미노피리딘 메탄설포네이트 [C ₂ DMAP][OMs]		

<236>



<237>

<238>

통상적인 절차에 따라, 사이클로펜타논(cyclopentanone)(10 mmol), 이온성 액체 1 g 및 촉매(염기 또는 산)를 적절한 온도에서 함께 교반하고, 원하는 온도에 도달한 후에는 반응성 알데하이드의 자가 축합 반응을 피하기 위해, 공지된 양의 펜타날(pentanal)을 적하 첨가하였다. 샘플의 소량의 분취물을 취하여, 물-헥산 혼합물로 추출하였다. 그런 다음, MgSO₄ 플러그를 통해 유기층을 통과시킨 후, 가스 크로마토그래피로 분석하였다. 표준 또는 GC-MS에 의해, 상기 화합물을 동정하였다. 불균질 염기성 촉매 HT[하이드로탈시트(hydrotalcite)(Mg/Al 원자비=2)] 및 Zn(프롤린)₂를 각각, [Tichit 등, J. Catal., 219 (2003) 167] 및 [Darbre et al., Chem. Commun., 2003, 1090]에 보고된 절차에 따라 합성하였다.

실험	이온성 액체	케톤/알돌, mol	촉매	반응		Wt%	
				온도 C	시간 h	전환율	선택도
SA4	-	1	2M NaOH	80	3	85	85
SA23	-	4	Ca(OH) ₂	80	3	80	70
SA1	[C ₂ DABCO] Br	1	-	80	3	99	90
SA5	[C ₂ DABCO] Br	1	-	80	18	85	85
SA6	[C ₂ DMAP][OMs]	1	-	80	3	30	60

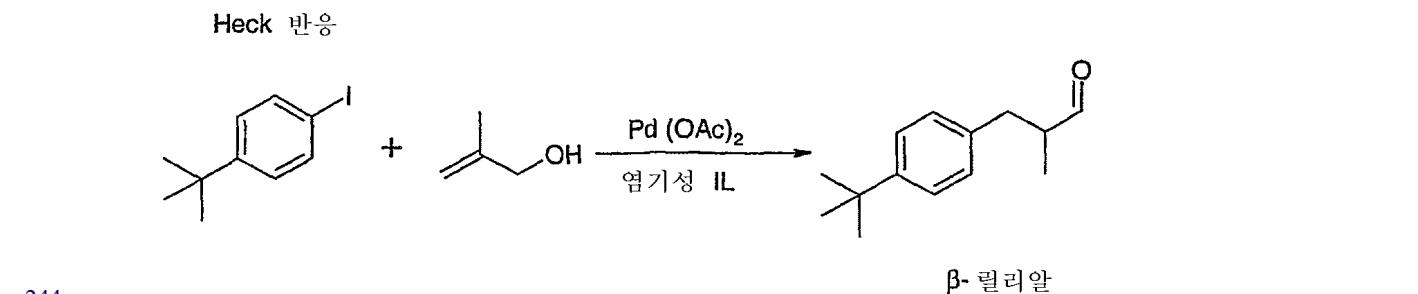
<239>

<240> 전술한 실험에 사용된 이온성 액체들은 친핵성 질소의 존재에 의해, 그리고 근본적으로 친수성을 가지며, 아울러, 알돌 축합 반응을 촉진할 수 있다. 이들 이온성 액체를 NMR 분광분석법에 의해 분석한 결과, 상기 이온성 액체는 반응 후에도 변하지 않으므로, 생성물을 증류에 의해 분리하는 경우, 후속적인 사이클에 재사용될 수 있다. 또한, 상기 이온성 액체의 Br^- 또는 $[\text{OMs}]^-$ 음이온을 $[\text{NTf}_2]^-$ 음이온으로 대체함으로써, 상기 이온성 액체에 소수성을 부여할 수도 있다. 상기 염기성 이온성 액체를 이용하는 경우, 교차 알돌 반응에서 우수한 수율 및 선택도가 얻어진다.

<241> 따라서, 프롤린의 촉매 작용하에 수행되는 이온성 액체 내에서 디하이드로자스몬(dihydrojasnone)의 합성을 위한 알돌 화학 경로에 의해, 우수한 수율의 MDJ-1이 얻어졌다. 또한, 접촉식 증류(catalytic distillation)에 의해 MDJ-2를 얻을 수 있으며, 이러한 합성은 하나의 용기 내에서의 합성(one pot synthesis)으로서 간주할 수 있다.

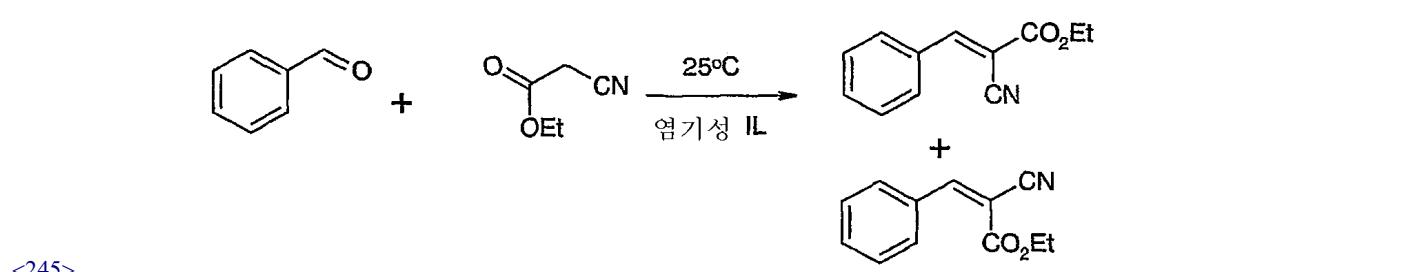
<242> 실시예 17

<243> 릴리알(lilial)을 제조하기 위한 Heck 커플링 반응을 대단히 성공적으로 수행하였다:



<244>

Knoevenagel 반응

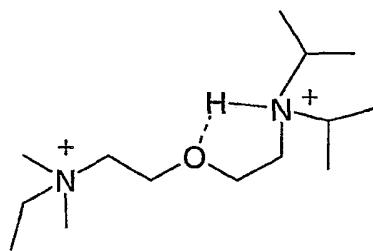


<245>

<246> 팔라듐 아세테이트를 촉매로 이용하여, 95°C에서 b-메타알릴 알코올과 4-t-부틸아이오도벤젠(4-t-butyl iodobenzene)의 반응을 수행하였다. 4-t-부틸아이오도벤젠(5 mM), b-메타알릴 알코올(5.1 mM) 및 Pd(OAc)_2 (0.05 mM)를, 슬렌크튜브(Schlenk tube) 내의 BIL 2(10 mM)에 첨가하였다. 상기 반응 용기를 밀폐하고, 상기 반응 혼합물을 교반하면서 95°C에서 10시간 동안 가열하였다. 상기 반응 혼합물을 냉각시킨 다음, 사이클로헥산($4 \times 5 \text{ ml}$)으로 추출하여, 상기 이온성 액체로부터 생성물을 분리하였다. 사이클로헥산 추출물을 모은 후, 상기 추출물로부터 상기 용매를 증발시켜, 생성물을 얻었다.

<247> BIL 1을 반응 매질로서 사용한 경우, 릴리알로의 전환율은 ~32%였다. 이는, 4급 질소 원자와의 근접성으로 인해, 상기 펜던트 디이소프로필아미노기의 염기성이 감소하였기 때문에 얻어지는 결과라고 추측된다. 그러나, 동일 조건하에 BIL 2 내에서 Heck 커플링 반응을 수행하는 경우에는 릴리알로의 전환율이 84%로 크게 증가하였다. 이러한 결과는, 4급 질소와 염기성 질소 사이의 길이가 길어진 것, 및 상기 사슬의 중간에 존재하는 산소 원자가 상기 펜던트 아미노기의 전체적인 염기도에 미치는 영향으로 인한 것이라고 설명할 수 있다(하기 참조):

<248> 사슬 중의 산소 원자에 의한 양성자 첨가된 염기의 안정화



<249>

<250>

마찬가지로, 상기 반응 도식에 나타낸 Knoevenagel 반응을 BIL 1 중에서 수행하여, 정량적인 수율에 근사한 값을 얻었다. 벤즈알데하이드(4 mM) 및 에틸시아노 아세테이트(4.1 mM)를, 슬랭크 튜브 내의 BIL 1 (1 mL)에 첨가한 다음, 상기 튜브를 마개로 막은 후, 실온에서 하룻밤 동안 교반하였다. 얻어진 생성물을 사이클로헥산(4 × 4 mL) 내로 추출한 후, 사이클로헥산 추출물을 모은 다음, 상기 추출물로부터 상기 용매를 증발시켜, 생성물을 얻었다.

<251>

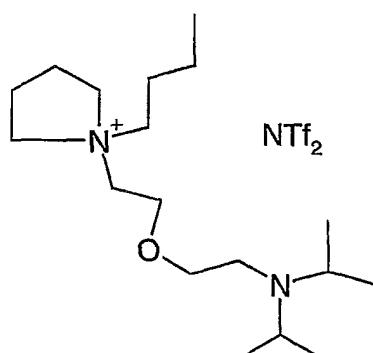
생성될 수 있는 2종의 생성물의 비율이 99:1인 것으로 보아, 상기 반응에 대한 선택도 역시 우수하였다. 단지 2개의 탄소를 포함하는 사슬에 의해 두 개의 질소가 분리되는 경우라도, BIL 1의 염기도는 상기 Knoevenagel 반응을 수행하기에 충분하였다. 또한, BIL 1은 Universal Indicator 내에 포함된 염료를 탈양성자화(deprotonation)할 수 없다는 결과 역시 주목할 만하다.

<252>

실시예 18

<253>

N-부틸-N-((N',N'-디이소프로필아미노에톡시)-에틸)-페롤리디늄 비스트리플루오로메탄설포닐아미드:



<254>

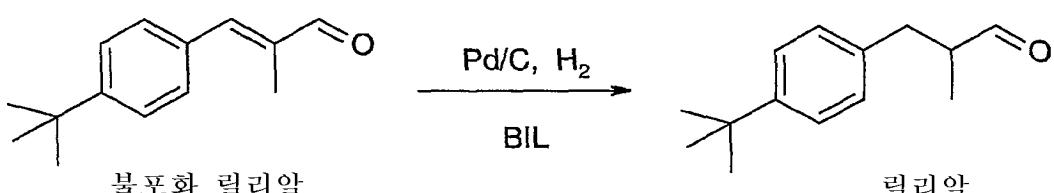
실시예 19

<256>

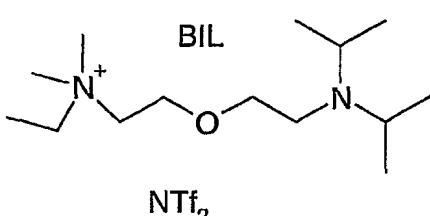
수소화 반응의 향상

<257>

수소화(BIL 사용한 경우):



<258>



<259>

<260> [mbpyrr][NTf₂] 내에서 통상적인 염기를 사용한 경우:

<261>

염기	수율 %
염기 사용 안 함	62
Et ₃ N	55
Hunig's	97
2,6-디메틸모르폴린	85 [*]

<262> * 럴리알이 전부 펜프로피모르프(Fenpropimorph)로 전환되었음.

<263> 염기성 이온성 액체를 사용한 경우:

<264>

BIL	아이오다이드	IL	수율 %
100%	-	-	52
50%	-	50%	93
-	50%	50%	28
1%	-	99%	89

<265> 염기성 이온성 액체를 사용한 경우, 수율이 향상되었다.

도면의 간단한 설명

<141> 도 1은, 알킬 사슬 길이를 증가시킴에 따라 다양하게 나타나는 N-알킬 DABCO 브로마이드의 용점을 도시한 도면이다.

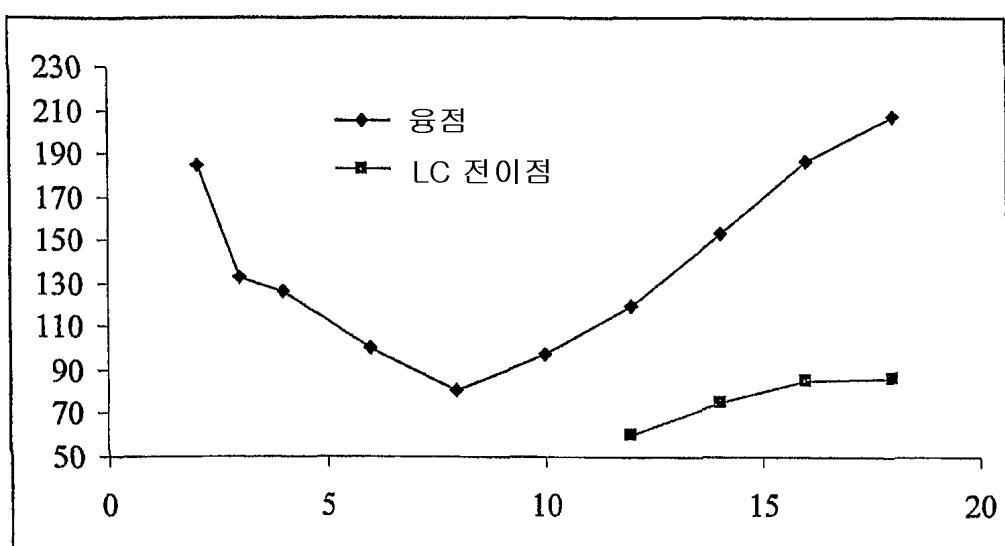
<142> 도 2는, 소정량의 지시제를 첨가한 다음, 용매를 증발시킨 경우의 3종의 상이한 비스트리풀이미드 이온성 액체의 사진을 나타내는 도면이다.

<143> 도 3은, 상기 염기성 이온성 액체의 특성에 따라, Universal Indicator의 UV/Vis 스펙트럼 특성이 변화하는 방식을 도시한 도면이다.

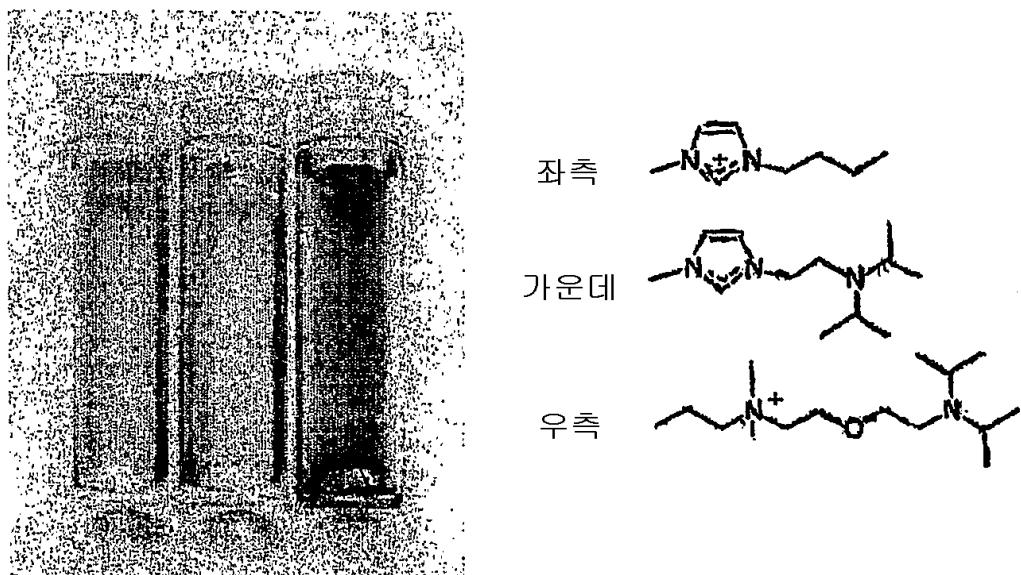
<144> 도 4는, Universal Indicator와 염기성 이온성 액체가 상호 반응하는 경우, 육안으로 식별 가능한 색상 변화를 도시한 도면이다.

도면

도면1

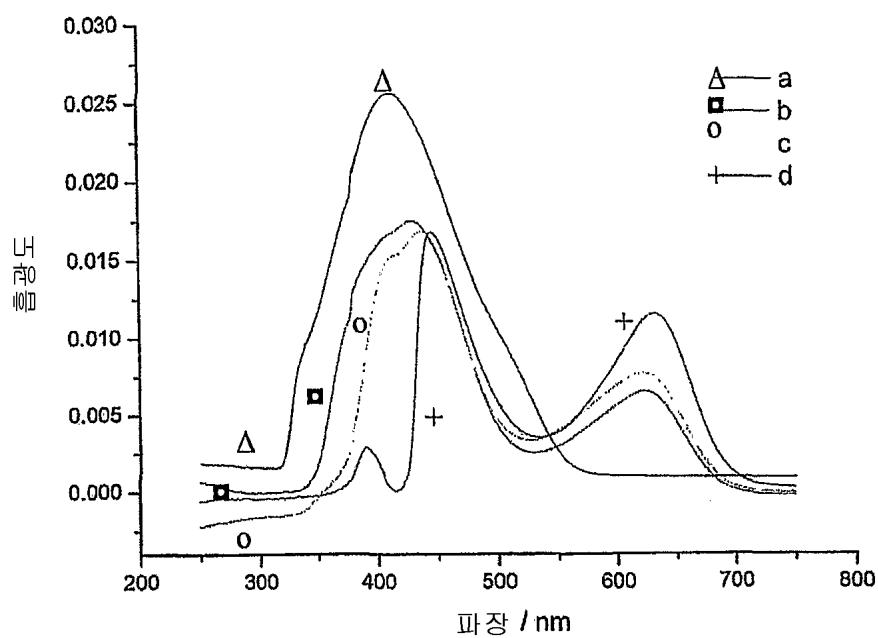


도면2



상이한 비스트리플이미드 이온성 액체 내의 Universal Indicator TM

도면3



(a) BIL 1; (b) BIL 2; (c) BIL 2a; (d) BIL 4; 모든 이온성 액체에서의 UI의 농도는 동일함.

도면4

