



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0094284
(43) 공개일자 2008년10월23일

(51) Int. Cl.

C07C 233/51 (2006.01) C07C 233/45 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0038509

(22) 출원일자 2007년04월19일

심사청구일자 2007년04월19일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제 캠퍼스내

(72) 발명자

김학원

서울 강남구 도곡동 467-29 타워팰리스 오피스텔 G동 504호

김홍두

경기 용인시 기흥구 보라동 570번지 민속마을 현대모닝사이드312동 1601호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박장원

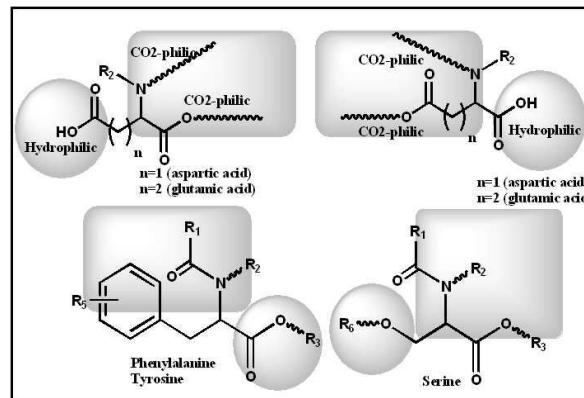
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 아미노산 유도체 계면활성제, 이의 제조 방법 및 용도

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소 유체에 상대적으로 낮은 용해도를 갖는 저분자, 고분자 극성 물질 또는 이온성 물질, 또는 금속성 물질을 잘 분산시킴으로써 이들 물질의 분리를 가능하게 하거나, 마이크로에멀전을 잘 형성함으로써 유기 또는 무기 화학 반응에 이용되거나 또는 미세 입자 형성에 이용될 수 있는, 신규 아미노산 유도체 계면활성제, 이의 제조 방법 및 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

박광현

경기 수원시 영통구 영통동 청명마을4단지아파트
431동 604호

권윤자

경기 용인시 기흥구 마북동 교동마을 쌍용2차아파
트 101동 704호

김연주

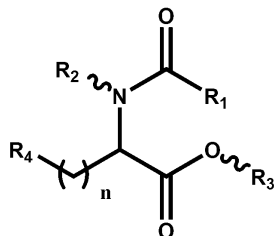
경기 용인시 기흥구 서천동 322-2 효원 305호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 아미노산 유도체 화합물:

[화학식 1]



식 중에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 H, 알킬, OH 또는 SH이거나, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알킬기인데, 상기 알킬기의 탄소-탄소 결합은 0 및 S 중에서 선택되는 1개 이상의 헤테로 원자에 의하여 중단될 수 있으며,

R₃은 R₁ 또는 R₂와 동일한 것이거나, 또는 K, Na, NH₄, 설펡산염 및 인산염으로 구성된 군에서 선택되는 무기염, 또는 옥살레이트, 숙시네이트, 타타레이트 및 말레이트로 구성된 군에서 선택되는 유기산염이며,

R₄는 R₅OCO-, R₆O-, R₆S- 또는 R₇C₆H₄-로서, R₅는 R₃과 동일한 것이고, R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로 H, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알킬기이고,

n은 0, 1, 2, 3 또는 4이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 아미노산은 아스파르트산, 글루탐산, 티로신, 페닐알라닌, 세린, 알라닌, 이소류이신, 루이신, 메티오닌 및 시스테인으로 구성된 군에서 선택되는 것인 아미노산 유도체 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, R₁은 각각 독립적으로 수소, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알킬기로서, 상기 알킬기의 탄소-탄소 결합은 0 및 S 중에서 선택되는 1개 이상의 헤테로 원자에 의하여 중단될 수 있는 것인 아미노산 유도체 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알킬기인 아미노산 유도체 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, R₅ 내지 R₇은 수소, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알킬기인 아미노산 유도체 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서, 하기 화합물로 구성된 군에서 선택되는 것인 아미노산 유도체 화합물:

4-에톡시-2-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부탄아미드)-4-옥소부탄산 (Asp 01), 4-에톡시-4-옥소-2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미드)부탄산 (Asp 02),

4-(벤질옥시)-4-옥소-2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미드)부탄산 (Asp 03),

5-(헥실옥시)-4-옥소-2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도)부탄산 (Asp 04),
 4-에톡시-3-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부탄아미드)-4-옥소부탄산 (Asp 05),
 4-에톡시-4-옥소-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도)부탄산 (Asp 06),
 4-메톡시-4-옥소-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도)부탄산 (Asp 07),
 4-(알릴옥시)-4-옥소-2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도)부탄산 (Asp 08),
 4-(벤질옥시)-2-옥탄아미도-4-옥소부탄산 (Asp 09),
 4-(알릴옥시)-2-옥탄아미도-4-옥소부탄산 (Asp 10),
 5-에톡시-2-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부탄아미드)-5-옥소펜탄산 (Glu 01),
 5-에톡시-5-옥소-2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도)펜탄산 (Glu 02),
 5-에톡시-4-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부탄아미드)-5-옥소펜탄산 (Glu 03),
 5-에톡시-5-옥소-4-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도)펜탄산 (Glu 04),
 5-메톡시-5-옥소-4-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도)펜탄산 (Glu 05),
 5-(알릴옥시)-5-옥소-2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도)펜탄산 (Glu 06),
 5-(벤질옥시)-5-옥소-2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도)펜탄산 (Glu 07),
 2-옥탄아미도-3-(4-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로 옥타노일옥시)페닐)프로판산 (Tyr 01),
 메틸 3-하이드록시-2-옥탄아미도프로파노에이트 (Ser 01) 및
 메틸3-하이드록시-2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도)프로파노에이트 (Ser 02).

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 초임계 추출용 계면활성제로 사용되는 것인 아미노산 유도체 화합물.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 계면활성제는 초임계 이산화탄소 유체에 용해되지 않은 물질의 총 중량에 대하여 0.001% 내지 25% 범위의 양으로 사용되는 것인 아미노산 유도체 화합물.

청구항 9

제7항에 있어서, 극성 물질 또는 이온성 물질의 분리, 금속 오염 물질의 추출 또는 세정, 유기 또는 무기 오염 물질의 제거, 반도체 집적 회로 또는 실리콘 기판 상에서의 오염 물질 세정, 다공성 물질, 마이크로 다공성 물질 또는 나노 다공성 물질의 세정, 포토레지스트로 도포된 표면, 광학적 계면, 광섬유 또는 금속화된 표면의 세정에 사용되는 것인 아미노산 유도체 화합물.

청구항 10

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 초임계 이산화탄소 유체에 용해되지 않은 물질과 초임계 이산화탄소 유체가 마이크로에멀전을 형성시키는 계면활성제로 작용하는 것인 아미노산 유도체 화합물.

청구항 11

제10항에 있어서, 유기 화학 반응, 무기 화학 반응 또는 미세 입자의 제조에 사용되는 것인 아미노산 유도체 화합물.

청구항 12

제10항에 있어서, 초임계 이산화탄소 유체에 용해되지 않은 물질은 물, 산성 용액, 염기성 용액 또는 산화제인 것인 아미노산 유도체 화합물.

청구항 13

제12항에 있어서, 탄소 수 8개 이하의 알코올류, 에틸 아세테이트, 헥산, 에테르, 톨루엔, 아닐린, 아니솔, 자일렌 및 나이트로 벤젠으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 유기 용매, 또는 할로겐이 치환된 유기 용매가 공용매로서 사용되는 것인 아미노산 유도체 화합물.

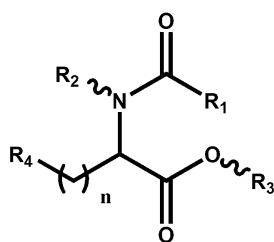
청구항 14

(1) 아미노산을 탄소 수 1 내지 12개의 알코올과 반응시켜, 아미노기가 결합되어 있는 탄소로부터 1 내지 4개의 탄소 원자만큼 떨어진 위치에 존재하는 카르복실기에 탄소 수 1 내지 12개의 알킬기를 도입하는 단계와,

(2) 단계 (1)의 생성물을 탄소 수 1 내지 12개인 카르복실산의 할로겐화물과 반응시켜 아마이드 결합을 생성시키는 단계

를 포함하는, 하기 화학식 1로 표시되는 아미노산 유도체 화합물의 제조 방법:

[화학식 1]



식 중에서,

R₁은 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알킬기이고,

R₂ 및 R₃은 수소, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알킬기이고,

R₄는 R₅OCO-이고, 여기서 R₅는 수소, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알킬기, 또는 알릴기이며,

n은 0, 1, 2, 3 또는 4이다.

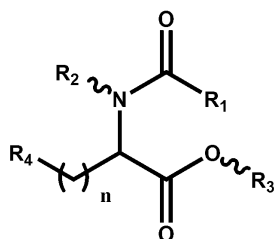
청구항 15

(1) 아미노산을 HBF₄ 에테레이트 용액 중에서 탄소 수 1 내지 12개의 알코올과 반응시켜 아미노기가 결합되어 있는 탄소로부터 1 내지 4개의 탄소 원자만큼 떨어진 위치에 존재하는 카르복실기에 탄소 수 1 내지 12개의 알킬기를 도입하는 단계와,

(2) 단계 (1)의 생성물을 탄소 수 1 내지 12개의 카르복실산 할로겐화물과 반응시키는 단계

를 포함하는, 하기 화학식 1로 표시되는 아미노산 유도체 화합물의 제조 방법:

[화학식 1]



식 중에서,

R₁은 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알킬기이고,

R_2 및 R_3 은 수소, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C_1 - C_{12} 알킬기이고,

R_4 는 R_5OCO -이고, 여기서 R_5 는 수소, 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C_1 - C_{12} 알킬기, 또는 알릴기이며,

n 은 0, 1, 2, 3 또는 4이다.

청구항 16

(1) 메탄설폰산 존재하에서 아미노산을 벤질 알코올과 반응시켜, 아미노기가 결합되어 있는 탄소로부터 1 내지 4개의 탄소 원자만큼 떨어진 위치에 존재하는 카르복실기를 벤질기로 보호하는 단계,

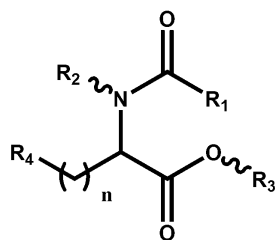
(2) 단계 (1)의 생성물을 탄소 수 1 내지 12개의 알코올과 반응시켜 아미노기에 대하여 α -위치에 존재하는 카르복실기에 탄소 수 1 내지 12개의 알킬기를 도입하는 단계,

(3) 단계 (2)의 생성물을 탄소 수 1 내지 12개인 카르복실산의 할로젠화물과 반응시켜 아마이드 결합을 생성시키는 단계, 및

(4) 수소화 반응으로 벤질 보호기를 제거하는 단계

를 포함하는, 하기 화학식 1로 표시되는 아미노산 유도체 화합물의 제조 방법:

[화학식 1]



식 중에서,

R_1 은 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C_1 - C_{12} 알킬기이고,

R_2 및 R_3 은 수소, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C_1 - C_{12} 알킬기이고,

R_4 는 R_5OCO -이고, 여기서 R_5 는 수소, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C_1 - C_{12} 알킬기, 또는 알릴기이며,

n 은 0, 1, 2, 3 또는 4이다.

청구항 17

(1) 메탄설폰산 존재 하에 아미노산을 벤질 알코올과 반응시켜, 아미노기가 결합되어 있는 탄소로부터 1 내지 4개의 탄소 원자만큼 떨어진 위치에 존재하는 카르복실기를 벤질기로 보호하는 단계,

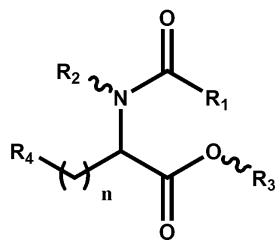
(2) 단계 (1)의 생성물을 탄소 수 1 내지 12개인 카르복실산의 할로젠화물과 반응시켜 아마이드 결합을 생성시키는 단계,

(3) 단계 (2)의 생성물을 탄산수소나트륨 존재 하에서 탄소 수 1 내지 12개의 알킬 할로젠화물과 반응시켜 α -위치의 카르복실기에 탄소 수 1 내지 12개의 알킬기를 도입하는 단계 및

(4) 수소화 반응으로 벤질 보호기를 제거하는 단계

를 포함하는, 하기 화학식 1로 표시되는 아미노산 유도체 화합물의 제조 방법:

[화학식 1]



식 중에서,

R_1 은 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C_1-C_{12} 알킬기이고,

R_2 및 R_3 은 수소, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C_1-C_{12} 알킬기이고,

R_4 는 R_5OCO- 이고, 여기서 R_5 는 수소, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C_1-C_{12} 알킬기, 또는 알릴기이며,

n 은 0, 1, 2, 3 또는 4이다.

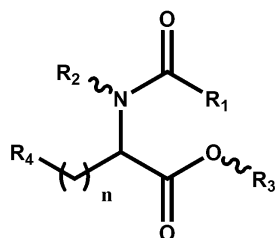
청구항 18

(1) 티로신을 NaOH 수용액 중에서 탄소 수 1 내지 12개인 카르복실산의 할로젠화물과 반응시켜 아마이드 결합을 형성시키는 단계,

(2) 단계 (1)의 생성물을 트리에틸아민 존재 하에서 탄소 수 1 내지 12개인 카르복실산의 할로젠화물과 반응시켜 벤젠 고리의 하이드록시기에 탄소 수 1 내지 12개의 알킬 에스터기를 형성시키는 단계

를 포함하는, 하기 화학식 1로 표시되는 아미노산 유도체 화합물의 제조 방법:

[화학식 1]



식 중에서,

R_1 은 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C_1-C_{12} 알킬기이고,

R_2 및 R_3 은 수소, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C_1-C_{12} 알킬기이고,

R_4 는 $R_7C_6H_4-$ 로서, R_7 은 H, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C_1-C_{12} 알킬기이고,

n 은 0, 1, 2, 3 또는 4이다.

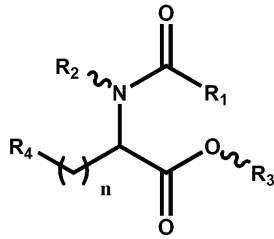
청구항 19

(1) 세린을 탄소 수 1 내지 12개의 알코올과 반응시켜 카르복실기에 탄소 수 1 내지 12개의 알킬기를 도입하는 단계,

(2) 단계 (1)의 생성물을 트리에틸아민 존재 하에서 탄소 수 1 내지 12개인 카르복실산의 할로젠화물과 반응시켜 아마이드 결합을 생성시키는 단계

를 포함하는, 하기 화학식 1로 표시되는 아미노산 유도체 화합물의 제조 방법:

[화학식 1]



식 중에서,

R₁은 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알킬기이고,

R₂ 및 R₃은 수소, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알킬기이고,

R₄는 R₆O- 또는 R₆S-로서 R₆은 H, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알킬기이며,

n은 0, 1, 2, 3 또는 4이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <25> 본 발명은 아미노산 유도체 계면활성제, 이의 제조 방법 및 용도에 관한 것이다.
- <26> 이산화탄소는 비교적 낮은 임계 온도(Tc=31)와 임계 압력(Pc=73.8 bar)을 가지며, 무독성, 비발화성이고, 가격이 저렴하며(\$ 0.5/ Kg), 특히 유기 용매를 대체할 수 있는 좋은 용매이기 때문에 미래의 환경 문제를 극복할 수 있는 매우 관심 있는 물질이다. 하지만, 이산화탄소는 화합물의 구조상 유전상수(dielectric constant, ε)와 극성도(polarizability per volume, α/v)가 상대적으로 낮아서, 다양한 물질을 위한 용매로 사용하는 데에는 한계가 있다. 이러한 문제를 극복하는 한 가지 방법은 이산화탄소에 용해되지 않는 계면활성제를 이용하여, 역마이셀(reverse micelles) 형태의 마이크로에멀전(microemulsion)을 형성시키는 것이다.
- <27> 산업화 과정에서 오염 물질을 발생시키지 않는 것뿐 아니라, 이미 발생된 오염 물질을 환경 친화적으로 전환시키거나 제거하는 일이 중요하게 요구되는 현실이다.
- <28> 이산화탄소는 풍부하고, 독성이 없고, 불연성이며, 경제적인 용매로서, 잔류 시에도 인체에 대하여 독성이 없으므로 모든 산업 분야에서 안전한 용매로 사용될 수 있다. 이산화탄소는 낮은 임계 온도(31.1℃)와 임계 압력(73.8 bar)을 가지고 있어서 쉽게 초임계 상태에 도달할 수 있고, 초임계 상태에서 압축성이 높아서 압력 변화에 따라 밀도 및 용매의 세기가 변하는(tunable) 성질을 가지며, 사용된 이산화탄소는 압력 제거에 의하여 쉽게 제거될 수 있으므로 일반적인 잔류 유기 용매의 문제점이 발생하지 않으며, 재사용이 가능하기 때문에 산업 폐기물의 발생 및 처리가 필요하지 않은 환경 친화적인 물질이다(Beckman E. J. J. of Supercritical Fluid, 2004, 28, 121, Kirby C. F. 외, Chem. Rev. 1999.99).
- <29> 이산화탄소는 반도체 미세 오염 물질 세정, 원자력 폐기물의 방사성 금속 및 오염 물질 제거, 특정 물질의 추출과 코팅, 중합체의 생산 및 가공을 비롯한 다수의 응용 분야, 마이크로에멀전을 형성하여 나노 입자 합성, 유기 반응 및 효소 전환 그리고 염료 분야 등 다양한 분야에서 공업적으로 응용되고 있다(Fulton 외, Langmuir 1995, 11, 4241, Hoefling 외, Fluid Phase Equilibria 1993, 83, 203, Jacobson, 외, J. Org. Chem. 1999, 64, 1201, Sawada, K. 외, Dyes and Pigments, 2005, 65, 67, Gao Yanan 외, Fluid Phase Equilibria, 2004, 226, 301 등 참조).
- <30> 그러나 이산화탄소는 비극성이어서 대부분의 극성 물질, 고분자 물질, 이온 물질, 금속 물질 등을 잘 용해시키

지 못하기 때문에 광범위하게 응용되지 못하고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해서는 이산화탄소 유체와 위에 언급한 극성 물질의 섞이지 않는 계면을 활성화하는 계면활성제를 개발하는 것이 필요하다.

<31> 초기에는 기존에 개발된 계면활성제를 초임계 이산화탄소용 계면활성제로 사용하려는 시도가 있었다(Consani, K. A. 외, J. of Supercritical Fluids, 1990, 3, 51). 그 과정에서 초임계 이산화탄소 유체에 적용 가능한 화합물의 구조가 조금씩 밝혀졌고, 현재는 많은 연구 그룹이 이산화탄소 내에서 효과적으로 용해되어 계면활성제로 사용될 수 있는 화합물을 새롭게 개발하고 있으나, 아직은 일부 화합물만이 제한적으로 사용되고 있다(Woods H. M. 외, J. Mater. Chem. 2004, 14, 1663. Desimone J. M. 외, Curr. Opin. Solid. State Materi. Sci. 2001, 5, 333, Johnston K.P 외, Science 1996, 217, 624, Harrison, K 외, Langmuir 1994, 10, 3536, Liu Juncheng 외, Langmuir 2002, 18, 3086, Eastoe J. 외, Current Opinon in Colloid and Interface Science 2003, 8, 267. Lehmler, H-J. Chemosphere 2005, 58, 1471. H-S, Hwang 외, Macromolecules 2005, 00, 00, D. Bonafoux 외, J. of Fluorine chemistry 2001, 11, 101. Eastoe J. 등. Phys. Chem. 2000, 2, 5235, Lee Jr. 외, J. Phys. Chem. B 2001, 105, 3540 및 Liu, Z.-T. 외, Langmuir 2001, 17, 274 등 참조).

<32> 이러한 과정을 거쳐 개발된 이산화탄소용 계면활성제는 그 역할에 따라 크게 마이크로에멀전형 과 킬레이트형으로 구분된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<33> 본 발명의 목적은 초임계 이산화탄소 유체에 대한 용해도가 낮은 저분자, 고분자 극성 물질 또는 이온성 물질, 또는 금속성 물질을 초임계 이산화탄소 유체에 잘 분산시키거나 또는 초임계 이산화탄소 유체 내에서 마이크로에멀전을 잘 형성하도록 함으로써, 물질의 분리, 유기 또는 무기 화학 반응 또는 미세 입자 형성에 이용될 수 있는, 신규 아미노산 유도체 계면활성제, 이의 제조 방법 및 용도를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<34> 아미노산은 양쪽성(zwitterionic)이어서 친수성계와 소수성계 양쪽 모두에서 마이크로에멀전을 형성할 수 있고, 구조 변경에 의하여 친수성계와 소수성계 중 어느 한쪽에 친화력이 더 큰 물질로 변형시킬 수 있으므로 다양하게 연구되고 있는 물질이다.

<35> 본 발명에 따른 신규 아미노산 계면활성제는 이산화탄소 유체 내에 전체 또는 일부가 녹아들어갈 수 있는데, 이들은 이산화탄소 유체 내에서 저분자 또는 고분자 극성 물질, 이온성 또는 금속성 물질과 에멀전, 마이크로에멀전, 현탁액, 분산액 등의 형태로 존재할 수 있다. 마이셀 또는 역마이셀 형태의 마이크로에멀전을 형성하는 것이 가장 바람직하다.

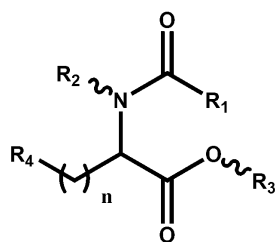
<36> 본 발명에 있어서 "마이크로에멀전"이라는 용어는 역마이셀을 의미한다. 역마이셀은 예를 들면, 물과 극성 물질이 마이셀의 내부에 존재하고, 계면활성제의 한 부분인 이산화탄소 친화성 부분이 외부에 위치하여 이산화탄소와 단일 상(single phase)을 이루는 형태이다.

<37> 본 발명에 따른 신규 아미노산 유도체 계면활성제는 이산화탄소에 대하여 불용성인 극성 물질이 이산화탄소 내에서 마이크로에멀전을 형성하도록 하므로, 초임계 추출에 의한 금속 이온 물질 추출, 실리콘 기관상의 오염 물질 세정, 미세 입자 형성 등에 응용될 수 있다.

<38> 본 발명에 따른 아미노산 유도체 계면 활성제는 이산화탄소 유체 내에서 마이크로에멀전 형성할 수 있도록 이산화탄소 친화성(CO_2 -philic) 부분과 극성 수용액에 친화력이 있는 친수성(hydrophilic) 부분을 함께 가지고 있으며, 수용액을 잘 감싸서 물방울(water core)을 형성할 수 있는 극성의 머리 부분(head group)이 형성되어 있고, 이산화탄소에 대한 친화성이 좋고 역 마이셀을 잘 형성할 수 있는 사슬 구조의 꼬리 부분(tail group)이 형성되어 있으며, 산성의 극성 물질에서도 안정한 아마이드 결합 구조를 가지고 있는 것이 특징이다.

<39> 따라서, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 신규 아미노산 유도체 계면활성제, 이의 제조 방법 및 용도에 관한 것이다.

화학식 1



<40>

<41>

식 중에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 H, 알릴, OH 또는 SH이거나, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알킬기로서 O 및 S 중에서 선택되는 1개 이상의 헤테로 원자에 의하여 탄소-탄소 결합이 중단될 수도 있는 것이고,

<42>

R₃은 R₁ 또는 R₂와 동일한 것이거나, 또는 K, Na, NH₄, 설펜산염 및 인산염 으로 구성된 군에서 선택되는 무기염, 또는 옥살레이트, 숙시네이트, 타타레이트 및 말레이트로 구성된 군에서 선택되는 유기산염이며,

<43>

R₄는 H, 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알킬기, R₅OCO-, R₆O-, R₆S- 또는 R₇C₆H₄-로서, 이때 R₅는 R₃과 동일한 것이고, R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로 H, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알킬기이고,

<44>

n은 0, 1, 2, 3 또는 4이다.

<45>

상기 화학식 1의 아미노산 유도체 계면활성제는 예를 들면 아스파르트산, 글루탐산, 티로신, 페닐알라닌, 세린, 알라닌, 이소류이신, 루이신, 메티오닌, 시스테인, 등으로부터 선택되는 아미노산의 아미노기에 R₁CO-기를 도입하고, 아미노기의 α- 또는 β-위치의 COOH기에 다양한 기를 도입하는 방법으로 제조될 수 있다.

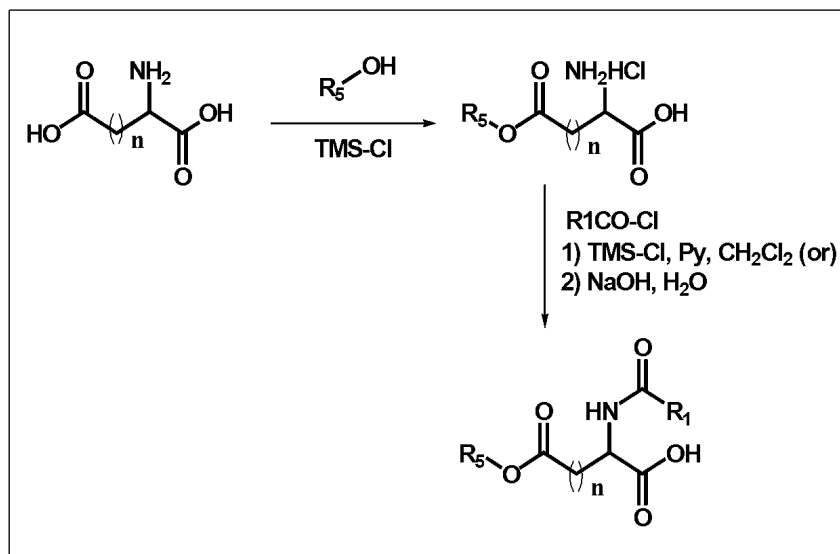
<46>

이하에서는 본 발명에 따른 아미노산 유도체 계면활성제를 제조하는 방법을 설명한다.

<47>

반응식 1은 아스파르트산(aspartic acid) 또는 글루탐산(glutamic acid)을 출발 물질로 사용하여 아미노산 유도체 계면 활성제를 제조하는 합성 경로를 예시한 것이다.

반응식 1



<48>

<49>

반응식 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 아스파르트산 또는 글루탐산을 알코올과 트리메틸실릴 클로라이드(TMSCl) 존재 하에서 반응시켜 아스파르트산의 β-위치 또는 글루탐산의 γ-위치의 COOH에 선택적으로 알킬기를 도입한다. 에탄올을 용매로 사용하는 경우, 아스파르트산의 β-에틸 에스터 또는 글루탐산의 γ-에틸 에스터의 염화수소(HCl) 염이 얻어진다(Beshaw1, P. J. 외, *Synth. Commun.* 1990, 20, 3157). 에탄올 대신 다른 알코올, 예를

들면 메탄올, 알릴 알코올 등을 사용하는 경우에는 아스파르트산 β-메틸 에스터, 아스파르트산 β-알릴 에스터, 글루탐산 γ-메틸 에스터, 글루탐산 γ-알릴 에스터 등을 각각 HCl 염의 형태로 얻을 수 있다.

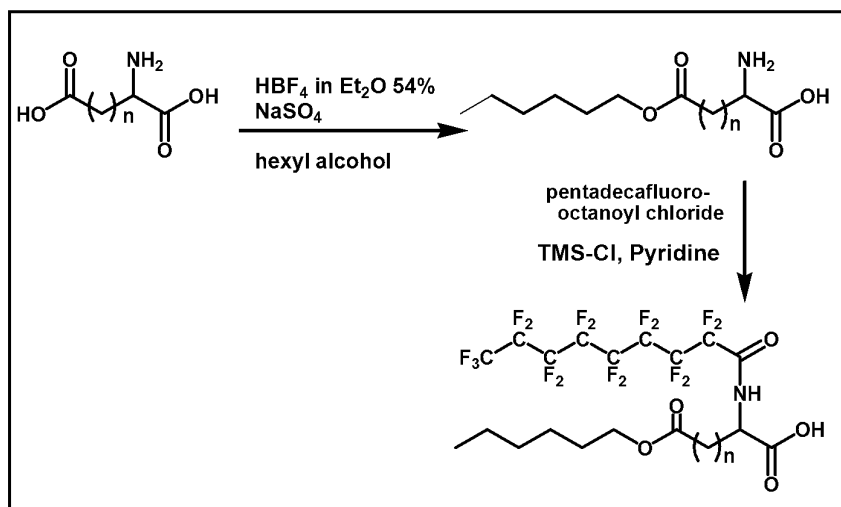
<50>

그 다음, Roque, J. P 외, *J. Med. Chem.* 1996, 39, 1626에 기술된 방법에 따라 트리메틸클로로실란(TMSCl)과 피리딘을 이용하여 R₁COC1을 아민기와 반응시켜 2차 아마이드 결합을 갖는 아스파르트산 에스터 또는 글루탐산 에스터를 얻는다. R₁이 불소로 치환되지 않은 기인 경우에는 아마이드 결합을 생성시키는 단계에서 트리메틸클로로실란(TMSCl)과 피리딘 대신에 수산화나트륨 수용액을 이용하여 아스파르트산의 β-알킬 에스터 또는 글루탐산의 γ-알킬 에스터를 간편하게 얻을 수도 있다(Nagasawa, T. 외, Japan Kokai 7493,521, Sept. 5, 1974 참조).

<51>

하기 반응식 2는 아스파르트산의 β-COOH 또는 글루탐산의 γ-COOH에 탄소 수가 3개 이상인 알킬기의 예로서 헥실기가 도입된 아미노산 유도체 계면활성제의 합성 경로를 예시한 것이다.

반응식 2



<52>

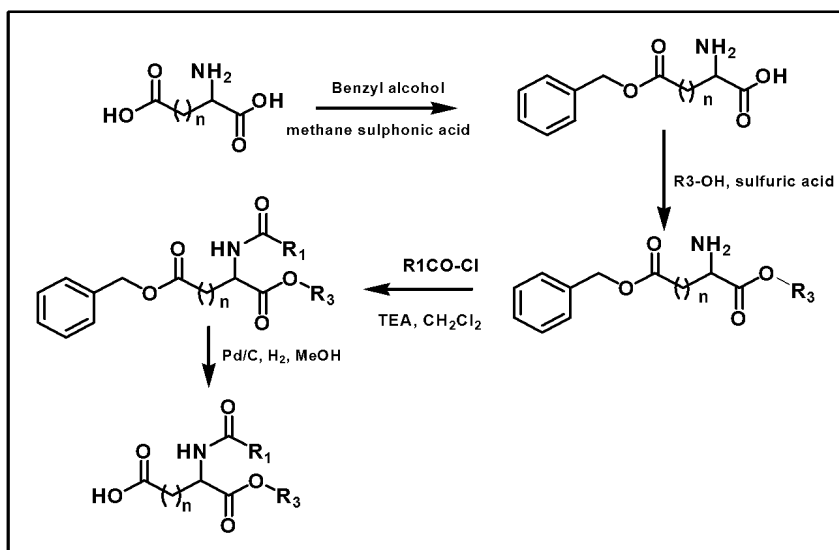
<53>

반응식 2에 제시된 합성 경로는 *Synth. Commun.* 1987, 635에 설명되어 있다. 구체적으로 보면, HBF₄ 에테레이트 (etherate) 용액 중에서 아미노기와 α-COOH를 결합시킨 후에 아미노산을 헥실 알코올과 반응시키면 아미노기를 보호하지 않고도 직접 선택적으로 아미노산의 헥실 에스터를 얻을 수 있다. 헥산을 대신에 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알칸올을 사용하는 경우 이에 상응하는 C₁-C₁₂ 알킬 에스터를 얻을 수 있다.

<54>

하기 반응식 3은 아스파르트산 또는 글루탐산의 α-COOH에 알킬기가 도입된 α-알킬 에스터 화합물의 합성 경로를 보여주는 것이다.

반응식 3



<55>

<56>

먼저, 벤질 알코올과 메탄설폰산을 이용하여 아스파르트산의 β -COOH를 벤질기로 보호하고(미국 특허출원 공개 공보 제2004/013303호 참조), 반응식 1에 설명된 방법으로 α -COOH에 알킬기를 도입한 다음, 트리에틸아민 존재 하에서 다양한 사슬 구조를 갖는 $R_1\text{COCl}$ 을 아민기와 반응시켜 α, β -디에스터 아마이드 화합물을 얻는다. 이어서, 수소화 반응으로 벤질 보호기를 선택적으로 제거하면 α -알킬 에스터 아마이드 화합물이 얻어진다.

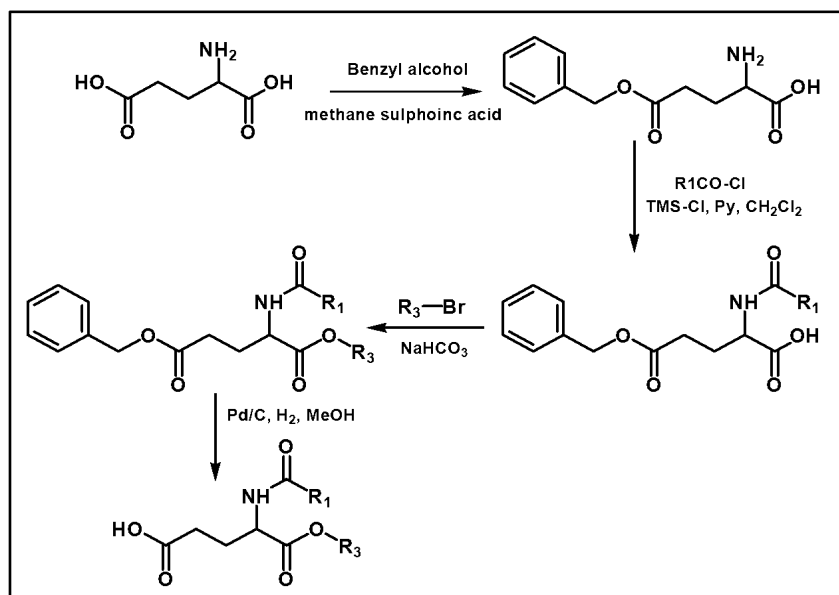
<57>

글루탐산의 경우, β -벤질 에스터 결합을 생성시킨 후에 강산 조건에서 α -COOH에 알킬기를 도입하는 과정에서 벤질이 제거되어, 벤질기와 알킬기를 동시에 갖는 디에스터 화합물을 순수하게 얻을 수 없다. 얻어진 혼합물을 분리하는 경우 목적 화합물이 50% 이하의 낮은 수율로 얻어진다.

<58>

이하의 반응식 4는 반응식 3에 제시된 합성 경로에 비하여 정량적인 수율과 용이한 합성 경로로 α -알킬 아마이드 결합 글루타메이트를 얻기 위한 새로운 합성 경로이다. 이때 아마이드 결합 및 에스터의 알킬기는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C_1 - C_{12} 알킬이다.

반응식 4



<59>

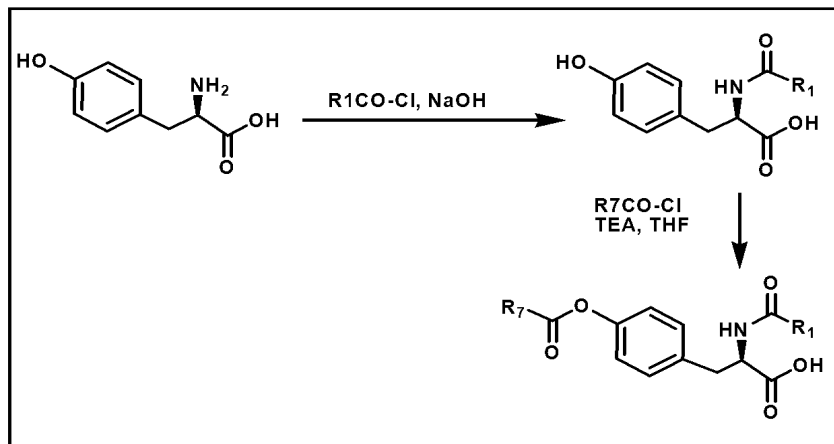
<60>

반응식 3에 제시된 방법으로 글루탐산의 γ -COOH를 벤질기로 보호하고, 반응식 1에서와 같이 TMSCl 및 피리딘을 사용하여 $R_1\text{CO}$ -아미드 결합을 형성시킨다. 이어서, 탄산수소나트륨(NaHCO_3) 존재 하에서 C_1 - C_{12} 알킬 할라이드,

에컨대, 브로마이드, 클로라이드 또는 요오드와 반응시켜, α -COOH에 원하는 알킬 에스터 글루탐산을 형성시킨 다음, 수소화 반응으로 벤질 보호기를 제거하면 α -알킬 에스터 글루탐산을 얻을 수 있다. 이때 상기 알킬기는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 직선형 또는 분지형 C_1 - C_{12} 알킬이다.

<61> 이하의 반응식 5는 티로신을 이용한 아미노산 유도체 계면활성제의 합성 경로를 예시한 것이다.

반응식 5

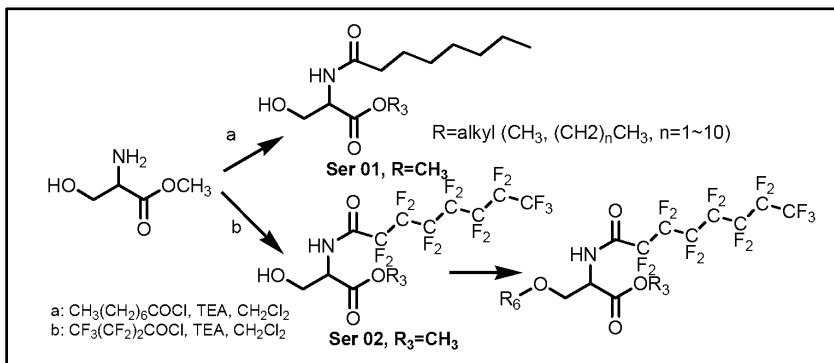


<62>

<63> NaOH 수용액 중에서 티로신을 R_1COCl 과 반응시켜 아마이드 결합을 형성시키고, 이어서 트리에틸아민 존재 하에서 R_7COCl 과 반응시켜 벤젠 고리의 하이드록시기에 알킬 에스터기를 형성시켜, 초임계 이산화탄소에 용해되어 있는 티로신 유도체 계면활성제를 얻는다.

<64> 이하의 반응식 6은 세린을 이용한 아미노산 유도체 계면활성제의 합성 경로를 예시한 것이다.

반응식 6



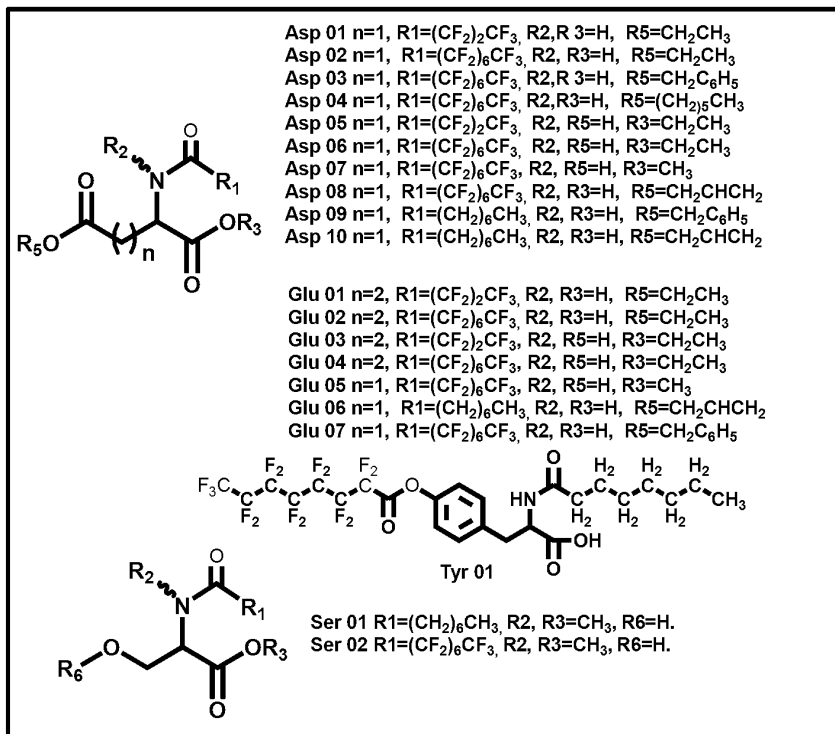
<65>

<66> 먼저 반응식 4에 설명된 방법에 따라 세린의 COOH기에 벤질기 또는 알킬기를 도입한다. 이어서, 반응식 6에 나타난 방법 a 또는 b에 따라 화합물 Ser 01 및 Ser 02를 얻는다. 친수성을 증가시키기 위하여 하이드록시기를 염으로 전환시키거나, 또는 이산화탄소 내에서의 극성 물질의 분산력을 증가시키기 위하여 하이드록시기를 에테르 또는 에스터로 전환시킬 수도 있다.

<67> 상기 반응식 1 내지 6에 있어서 R_1 내지 R_7 은 화학식 1에 대하여 앞에서 정의한 것과 동일한 것이다.

<68> 아래의 표 1은 상기 반응식 1 내지 6에 예시된 방법으로 제조되는 아미노산 유도체 계면활성제 화합물을 예시한 것이다.

卅 1



<69>

<70>

본 발명에서는 반응식 1 내지 6에 예시된 방법으로 합성된 화합물의 이산화탄소 내에서의 용해도, 운점, 마이크로에멀전 형성도, 금속 이온 추출 실험, 실리콘 기판상의 오염 물질 세정 실험 등을 실시하였다. 또한, 이들 신규 계면활성제를 물에 용해시키고 초입계 이산화탄소 유체 내에서 마이크로에멀전을 형성시켜 새로운 형태의 결정화(미세 입자 형성) 실험을 실시하였다.

<71>

이하에서는 본 발명에 따른 아미노산 유도체 계면활성제의 특성 검사 및 응용 방법을 설명한다.

<72>

1. 계면활성제의 초임계 이산화탄소 유체에 대한 용해도 및 마이크로에멀전 형성

<73>

도 2는 본 발명에 따른 아미노산 유도체 계면활성제의 초임계 이산화탄소 내에서의 용해도 및 운점(cloud point)을 측정하기 위하여 본 발명자들이 자체적으로 고안한 장치이다. 내부를 관찰할 수 있도록 제작된 고압 부피 조절 뷰(view) 용기(4)에 본 발명에 따른 아미노산 유도체 계면활성제 시료 및 이산화탄소를 교반하기 위한 자석 교반 막대를 넣고, 부피 조절 장치(5)를 사용하여 초임계 이산화탄소 유체에 대한 계면활성제의 용해도와 운점을 측정하고, 마이크로에멀전 형성을 관찰하였다. 구체적인 절차는 다음과 같다.

<74>

이산화탄소를 정량 가압 펌프(2)와, 압력 및 온도 관독을 위한 온도, 압력 변화 측정기(3)를 작동시켜 압력과 온도를 일정하게 유지하거나 또는 일정하게 변화시킬 수 있도록 한 다음, 측정하고자 하는 계면활성제의 양을 마이크로에멀전을 형성시키기 위한 물과 함께 고압 부피 조절 뷰(view) 용기(4)에 가한 뒤, 이산화탄소로 일정하게 가압한다. 용해도 측정 장치에 사용된 가변 부피 용해도 측정 장치의 초기 부피는 10 ml이다. 반응 용기 내의 부피는 부피 조절 장치(5)가 한 바퀴 회전할 때 0.2 ml의 단위로 변한다. 항온조를 이용하여 용해도 측정 장치의 온도를 유지한다. 온도 오차는 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 미만이다. 부피 조절 장치(5)를 이용하여 부피를 증가시켜 반응 용기 내 시료의 물분율을 변화시킴으로써 넓은 범위의 물분율을 갖는 시료의 용해도 및 운점을 측정한다. 용해 유무 판단을 위해서는 운점(cloud point)을 관찰하는 것이 필요한데, 운점은 완전히 용해되기 직전에 갑자기 어두워지는 온도를 의미한다. 운점이 관찰된 후 압력이 미세하게 상승하면 완전하게 용해된 투명한 단일 상이 관찰된다. 이러한 과정을 반복하면서 각각 다른 물분율에서의 용해도를 측정할 수 있다. 컴퓨터에 연결된 카메라로부터 입력된 시료의 상변화를 관찰하므로 정확한 관찰이 가능하다. 용해도 측정이 마무리 된 후 출구 밸브를 이용하여 압축된 이산화탄소와 이산화탄소 내에 용해되어 있는 시료를 방출시키고, 방출된 시료를 포집 장치(8)를 이용하여 포집한다.

<75>

계면활성제를 일정한 몰수배의 물에 용해시킨 수용액이 마이크로에멀전 형성으로 인하여 초임계 이산화탄소에 완전히 용해되는지를 관찰함으로써, 계면활성제의 마이크로에멀전 형성 여부를 확인한다. 다양한 용도로 응용하

기 위해서는 계면활성제가 극성 물질, 산성 수용액, 염기성 수용액, 또는 수용액성 물질과 유기 물질의 혼합물 등과도 마이크로에멀전을 형성하는지 여부를 확인하는 것이 필요하다. 이를 위해서는 제거 또는 분리하고자 하는 표적 물질에 대한 자세한 실험이 필요할 것이다. 다른 용도로의 응용 가능성을 확인하기 위한 실험 절차는 이하에서 설명된다.

<76> 계면활성제가 수용할 수 있는 물분자의 수는 물의 분자수와 계면활성제의 분자수를 계산하여 $W = [H_2O]$ 의 몰수 / [계면활성제]의 몰수로 나타낼 수 있다.

<77> 2. 초임계 이산화탄소 유체를 이용하는 금속 이온 추출

<78> 도 3은 본 발명에 따른 아미노산 유도체 계면활성제의 금속염 추출 성능을 확인하기 위한 장치이다. 금속염으로 오염된 실리콘 기판을 모의 시편으로 하여 추출 실험을 수행한다. 구체적인 절차는 다음과 같다.

<79> 코발트, 구리 및 세슘 이온이 함유된 용액(Co: 2000 ppm, Cu: 2000 ppm, Cs: 2000 ppm)을 준비하여 이 용액 10 μ l를 $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$ 크기의 실리콘 기판 표면에 얇게 오염시키고 이를 건조하여 시편을 준비한다. 고압용 용기(10 ml)에 계면활성제를 넣고, 계면활성제에 대하여 몰수로 10배($W=10$)에 해당하는 양의 물을 가한 다음, 자석 교반 막대와 거치대를 넣고, 거치대 위에 실리콘 기판을 평행하게 장착시킨다. 용기의 온도를 40℃로 유지하면서 200 bar의 압력 조건에서 1시간 동안 교반한다. 상압으로 감압시킨 후, 실리콘 기판을 질산에 넣어 금속 이온을 용출시키고, 용출된 양을 유도결합쌍 플라즈마 원자분광계(ICP-AES)를 이용하여 농도를 분석하고, 기준 실리콘 기판과 금속 추출 후의 실리콘 기판의 금속 이온 잔류량을 비교함으로써, 실리콘 기판상의 금속 이온의 제거 효율을 구한다.

<80> 3. 초임계 이산화탄소 유체를 이용하는 미세 구조물의 세정

<81> 본 발명에 따른 아미노산 유도체 계면활성제는 이산화탄소의 높은 분산력과 낮은 표면 장력을 이용하여 미세 구조물의 습식 세정에 있어서의 한계를 극복하는 데에 이용될 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 아미노산 유도체 계면활성제는 극미량의 수분을 사용하여 에멀전 또는 마이크로에멀전을 형성시킬 수 있으므로, 일반 습식 세정에 비하여 높은 효율로 세정을 할 수 있다. 세정 목적에 따라, 순수한 물 대신에 산성, 염기성 용액, 부식제, 산화제, 또는 다양한 공용매, 예를 들면, 메탄올, 에탄올을 비롯한 탄소 수 8개 이하의 알코올류, 클로로포름 등의 할로젠이 치환된 유기 용매, 에틸 아세테이트, 헥산, 에테르, 톨루엔, 아닐린, 아니솔, 자일렌, 나이트로벤젠 등을 사용할 수 있다. 이때 모든 첨가제는 이산화탄소와 단일 상을 이루도록 적용되어야 한다. 상기 미세 구조물은 반도체 소자, 마이크로 기전 복합소자(MEMs), 디스플레이, 광전 소자 등의 미세한 구조물을 갖는 산업 분야에 응용 가능한 것들을 포함한다. 이러한 응용에 있어서 첨가되는 계면활성제의 양은 사용하는 용매의 전체 중량에 대하여 0.001% 내지 25% 범위일 수 있고, 에멀전, 마이크로에멀전 또는 분산액 형태로 사용할 수 있는데, 바람직하게는 역마이스셀 형태를 이룬다.

<82> 4. 초임계 이산화탄소 유체를 이용하는 미세 입자 형성

<83> 도 6은 계면활성제로 마이크로에멀전 형성시켜 미세 입자를 얻는 과정을 도시한 것이다.

<84> 초임계 이산화탄소를 이용하여 무기물 또는 유기물 등의 미세 입자를 형성시키는 데에는 여러 가지 방법이 사용되고 있다. 대표적인 것으로는 SAS(Supercritical AntiSolvent process, E. Reverchon 외, *J. Supercrit. Fluids*, **2004**, 31, 207. L.S. Tu 외, *Powder Technol.*, **2002**, 126, 134), ASES(Aerosol Solvent Extraction System, S. Kunastitchai 외, *International J. of Pharmaceutics*, **2006**, 316, 93) 및 RESS(Rapid Expansion from Supercritical Solution, D. Kayrak 외, *J. Supercrit. Fluids* **2003**, 26, 17. M. Turk 외, *J. Supercrit. Fluids*, **2002**, 22, 75. M. Rehman 외, *J. Pharm. Sci.* **2001**, 90, 1570. B. Helfgen 외, *Powder Technol.* **2000**, 110, 22.) 등이 있다.

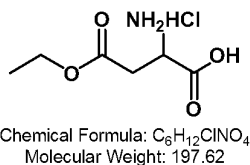
<85> 본 발명에 따른 아미노산 유도체 계면활성제는 이산화탄소에 용해되지 않는 극성, 이온성 또는 고분자 물질을 초임계 이산화탄소 유체 내에서 마이크로에멀전을 형성하도록 하여 미세 입자로 만들고, 생성된 미세 입자를 즉시 분리하거나, 압력을 조절하여, 계면활성제와 미세 입자를 각각 분리하여 독립적으로 얻거나, 또는 마이크로에멀전을 형성시킨 후, 화학 반응, 예컨대 산화, 환원, 축매 반응 등을 이용하여 미세 입자 형태의 유기물 또는 무기물을 얻는 데에 사용될 수 있다.

<86> 실시예

<87> 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 실시예는 본 발명의 예시에 불과할 뿐,

본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<88> 실시예 1. 2-아미노-4-에톡시-4-옥소부탄산 하이드로클로라이드(β -아스파르트산 에틸 에스터 HCl 염) 합성

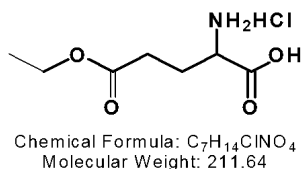


<89>

<90> 아스파르트산 7.5 g (56.3 mmol)을 무수 에탄올 50 ml에 가하고, 0℃로 냉각시킨 다음, TMS-Cl 18 ml (2.5 당량, 0.14 mol)를 첨가 깔때기(dropping funnel)를 이용하여 서서히 가하고, 상온에서 10시간 동안 교반하였다. 반응물을 냉각시킨 후, 감압하여 에탄올을 제거하고, 에틸 아세테이트(EA) 100 ml를 가하여 결정을 생성시켰다. 생성된 결정을 1시간 동안 성숙시킨 다음 여과하고, EA/헥산(1:1) 50 ml로 세척한 다음, 건조하여 백색 고체 9.4 g (85%)을 얻었다.

<91> 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) 8.69 (br s, 1H), 4.16 (q, $J=7.3$, 2H), 3.89-3.81 (m, 1H), 2.90-2.88 (m, 2H), 1.93 (t, $J=7.4$, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, D_2O) 172.1, 171.6, 63.4, 50.1, 34.8, 14.0.

<92> 실시예 2. 2-아미노-5-에톡시-5-옥소펜탄산 하이드로클로라이드(γ -글루탐산 에틸 에스터 HCl 염) 합성

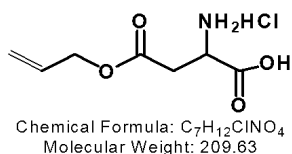


<93>

<94> 글루탐산 8.3 g (56.3 mmol)을 사용하여 실시예 1에서와 동일한 방법으로 β -글루탐산 에틸 에스터 HCl 염 20.0 g (84%)을 백색 고체로 얻었다.

<95> 1H NMR (300 MHz, D_2O) 3.90-3.86 (m, 2H), 3.84-3.76 (m, 1H), 2.36-2.31 (m, 2H), 1.98-1.93 (m, 2H), 0.99-0.93 (t, $J=7.6$, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, D_2O) 175.2, 172.2, 62.8, 52.9, 30.5, 25.7, 14.1

<96> 실시예 3. 4-(알릴옥시)-2-아미노-4-옥소부탄산 하이드로클로라이드(β -아스파르트산 알릴 에스터 HCl 염) 합성

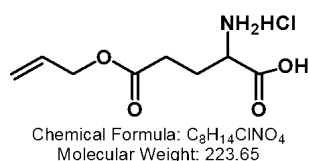


<97>

<98> 아스파르트산 5.0 g (37.5 mmol)을 무수 알릴 알코올 30 ml에 가하고, 0℃ 냉각 하에서 TMS-Cl 12 ml (2.5 당량, 93.7 mmol)를 첨가 깔때기를 이용하여 서서히 가하고, 상온에서 8시간 동안 교반하였다. 반응물을 냉각한 상태에서 결정을 생성시키고, 에틸 에테르 50 ml와 헥산 50 ml를 가하고, 생성된 결정을 1시간 동안 성숙시킨 다음 여과하고, EA/헥산 (1:1) 50 ml로 세척하고 건조하여 백색 고체 6.7 g (86%)을 얻었다.

<99> 1H NMR (300 MHz, D_2O) 5.72-5.63 (m, 1H), 5.11-4.99 (m, 2H), 4.45 (d, $J=5.4$, 2H), 2.90-2.87 (m, 2H).

<100> 실시예 4. 5-(알릴옥시)-2-아미노-5-옥소펜탄산 하이드로클로라이드(γ -글루탐산 알릴 에스터 HCl 염) 합성

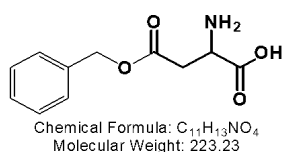


<101>

<102> 글루탐산 6.7 g (45.5 mmol)을 사용하여 실시예 1에서와 동일한 방법을 이용하여 β -글루탐산 에틸 에스터 HCl 염 8.5 g (84%)을 백색 고체로 얻었다.

<103> 1H NMR (300 MHz, D_2O) 5.82-5.71 (m, 1H), 5.18-5.07 (m, 2H), 4.44 (d, $J=5.7$, 2H), 3.88 (m, 1H), 2.49-2.41 (m, 2H), 2.12-1.95 (m, 2H).

<104> 실시예 5. 2-아미노-4-(벤질옥시)-4-옥소부탄산(β -아스파르트산 벤질 에스터) 합성

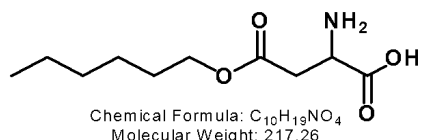


<105>

<106> 아스파르트산 20 g (0.15 mol, 1 당량)에 벤질 알코올 32 g (2 당량)을 가하고, 메탄설폰산 9.7 ml (1 당량)를 서서히 가한다. 반응물의 온도를 60°C로 올려서 8시간 동안 반응시키고, 온도를 상온으로 내린 다음, 반응물에 에탄올 60 ml를 가하고, 2N NaOH 수용액으로 pH 7로 맞추어 결정을 생성시키고, 50°C에서 2시간 이상 교반하였다. 10°C로 냉각하고 10분 동안 서서히 교반하여 결정을 숙성시켜서 여과하고, 여과된 결정을 물 200 ml와 에탄올 200 ml로 차례로 세정하고 건조하여 β -아스파르트산 벤질 에스터 26 g (수율 78%)을 얻었다.

<107> 1H NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$) 8.62 (br s, 1H), 7.39-7.36 (m, 5H), 5.12 (s, 2H), 4.20-4.17 (m, 1H), 3.03 (br s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, D_2O) 171.7, 171.4, 135.7, 129.5, 129.0, 68.3, 50.0, 34.6.

<108> 실시예 6. 2-아미노-4-(헥실옥시)-4-옥소부탄산(β -아스파르트산 n-헥실 에스터) 합성

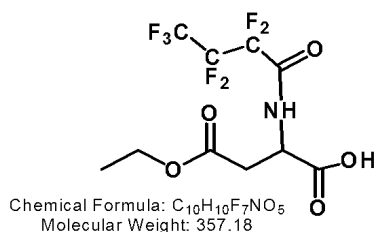


<109>

<110> 아스파르트산 3.5 g (26.3 mmol)에 무수 Na_2SO_4 4.0 g을 넣고, 헥실 알코올 (20 ml)를 가한 다음, 상온에서 30분 동안 교반하고, 테트라플루오로보산(tetrafluoroboric acid) 에테레이트 6 ml (54%, 44 mmol)를 서서히 가한 다음, 상온에서 15시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물에 무수 THF 75 ml와 활성탄 2 g을 넣고, 반응 혼합물을 셀라이트(셀라이트)를 통과시켜 여과하였다. 여액에 트리에틸아민(TEA) 8.2 ml (58 mmol)를 가하고, 감압 하에서 용매를 제거하였다. 점성이 있는 농축액에 에틸 아세테이트를 가하여 결정을 생성시키고 여과 및 건조하여 백색 고체 β -아스파르트산 n-헥실 에스터를 3.5 g (61%) 얻었다.

<111> 1H NMR (300 MHz, D_2O) 3.95 (m, 2H), 3.56-3.48 (m, 1H), 2.61-2.58 (m, 2H), 1.49-1.41 (m, 2H), 1.28-1.10 (m, 6H), 0.68 (t, $J=7.3$, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, D_2O) 172.0, 171.4, 66.8, 50.0, 34.6, 31.8, 28.7, 25.8, 22.9, 14.2.

<112> 실시예 7. 4-에톡시-2-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부탄아미드)-4-옥소부탄산 합성 (Asp 01).



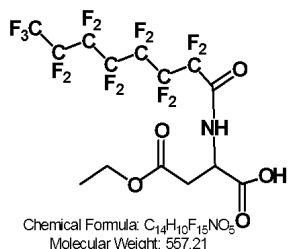
<113>

<114> β -아스파르트산 에틸 에스터.HCl 염 화합물 3.8 g (19.2 mmol)에 무수 디클로로메탄 50 ml를 가하고, TEA (트리에틸 아민) 5.8 ml (42.2 mmol)을 가하고 반응물을 0℃로 냉각한 후, 헵타플로로옥타노일 클로라이드 4.5 g (19.2 mmol)을 서서히 가하였다. 반응물의 온도를 30분에 걸쳐 서서히 상온으로 올리고, 추가로 상온에서 1시간 동안 교반하여 반응을 완결시켰다. 유기 용매를 감압하여 제거한 후, 에틸아세테이트 (30 ml)를 가하고, 유기층을 1N HCl (10 ml), H₂O (30 mL) 및 브라인 (10 ml, 염화나트륨 포화 수용액)으로 차례로 세정하고, 남아있는 수분을 MgSO₄로 완전히 제거하였다. 농축한 유기층을 실리카겔 크로마토그래피를 이용하여 EA:헥산;(1:8) 조건에서 순수하게 분리하여 67% 수율로 4-에톡시-2-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부탄아미드)-4-옥소부탄산을 얻었다.

<115> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 8.90 (br s, 1H), 7.70 (d, *J*=7.2, 1H), 4.92-4.90 (m, 1H), 4.29-4.19 (m, 2H), 3.16-2.86 (m, 2H), 1.26 (t, *J*=7.3, 3H).

<116> ¹⁹F NMR (376.1 MHz, CDCl₃) -81.6 (s, 3F, CF₃). -122.0 (s, 2F, CF₂). -128.0 (s, 2F, CF₂).

<117> 실시예 8. 4-에톡시-4-옥소-2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미드) 부탄산 합성 (Asp 02).

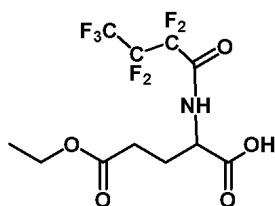


<118>

<119> β -아스파르트산 에틸 에스터.HCl 염 화합물 1.9 g (9.6 mmol)에 무수 디클로로메탄 25 ml를 가하고, TEA (트리에틸 아민) 2.9 ml (21.1 mmol)을 가하고 반응물을 0℃로 냉각한 후, 펜타데카플로로옥타노일 클로라이드 1.2 ml (9.6 mmol)를 서서히 가하였다. 반응물의 온도를 30분에 걸쳐 서서히 상온으로 올리고, 추가로 상온에서 1시간 동안 교반하여 반응을 완결시켰다. 실시예 7에 설명한 것과 동일한 방법으로 후속 반응을 수행하여, 목적 화합물을 3.9 g, 73% 수율로 얻었다.

<120> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 9.84 (br s, 1H), 7.78 (d, *J*=7.2, 1H), 4.91-4.85 (m, 1H), 4.20-4.13 (q, *J*=7.2, 2H), 3.16-2.92 (m, 2H), 1.25 (t, *J*=7.2, 3H). ¹⁹F NMR (376.1 MHz, CDCl₃) -81.6 (s, 3F, CF₃), -120.8 (s, 2F, CF₂), -122.3 (s, 2F, CF₂), -122.8 (s, 2F, CF₂), -123.3 (s, 2F, CF₂), -123.5 (s, 2F, CF₂), -126.9 (s, 2F, CF₂)

<121> 실시예 9. 5-에톡시-2-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부탄아미드)-5-옥소펜탄산 합성 (Glu 01).



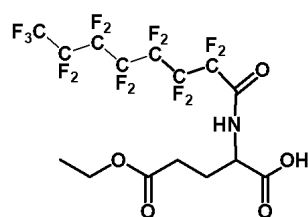
Chemical Formula: $C_{11}H_{12}F_7NO_5$
Molecular Weight: 371.21

<122>

<123> 실시예 2에서 합성한 γ -글루탐산 에틸 에스터.HCl 염을 출발 물질로 사용하고, 실시예 7에 설명된 것과 동일한 방법을 이용하여, 목적 화합물을 69% 수율로 얻었다.

<124> 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) 9.1 (s, 1H), 7.79 (d, $J=7.8$, 1H), 4.67-4.62 (m, 1H), 4.28-4.24 (m, 2H), 2.48-2.42 (m, 2H), 2.27-2.17 (m, 2H), 1.25 (t, $J=7.2$, 3H). ^{19}F NMR (376.1 MHz, $CDCl_3$) -81.6 (s, 3F, CF_3), -121.7 (s, 2F, CF_2), -127.9 (s, 2F, CF_2).

<125> 실시예 10. 5-에톡시-5-옥소-2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도)펜탄산 합성 (Glu 02).



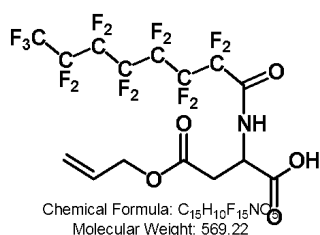
Chemical Formula: $C_{15}H_{12}F_{15}NO_5$
Molecular Weight: 571.24

<126>

<127> 실시예 2에서 합성한 γ -글루탐산 에틸 에스터 HCl 염을 출발 물질로 사용하고, 실시예 8에 설명된 것과 동일한 방법을 이용하여, 목적 화합물을 71% 수율로 얻었다.

<128> 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) 9.92 (br s, 1H), 7.86 (d, $J=7.2$, 1H), 4.69-4.63 (m, 1H), 4.16 (q, $J=7.2$, 2H), 2.58-2.50 (m, 2H), 2.23-2.12 (m, 2H), 1.25 (t, $J=7.2$, 3H). ^{19}F NMR (376.1 MHz, $CDCl_3$) -81.6 (s, 3F, CF_3), -120.6 (s, 2F, CF_2), -122.3 (s, 2F, CF_2), -122.8 (s, 2F, CF_2), -123.2 (s, 2F, CF_2), -123.5 (s, 2F, CF_2), -126.9 (s, 2F, CF_2).

<129> 실시예 11. 4-(알릴옥시)-4-옥소-2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도)부탄산 합성 (Asp 08).



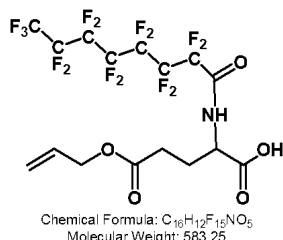
Chemical Formula: $C_{15}H_{10}F_{15}NO_5$
Molecular Weight: 569.22

<130>

<131> 실시예 3에서 합성한 β -아스파르트산 알릴 에스터.HCl 염을 출발 물질로 사용하고, 실시예 8에 설명된 것과 동일한 방법을 이용하여, 목적 화합물을 69% 수율로 얻었다.

<132> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 8.52 (br s, 1H), 7.69 (d, $J=7.8$, 1H), 5.94-5.81 (m, 1H), 5.28 (dd, $J=16.4$, 11.2, 2H), 4.94-4.91 (m, 1H), 4.61 (d, $J=5.7$, 2H), 3.21-2.95 (m, 2H), ^{19}F NMR (376.1 MHz, CDCl_3) -81.6 (s, 3F, CF_3), -120.6 (s, 2F, CF_2), -122.3 (s, 2F, CF_2), -122.7 (s, 2F, CF_2), -123.2 (s, 2F, CF_2), -123.5 (s, 2F, CF_2), -126.9 (s, 2F, CF_2).

<133> 실시예 12. 5-(알릴옥시)-5-옥소-2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도) 펜탄산 합성 (Glu 06).

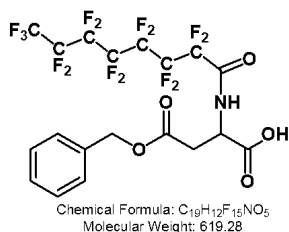


<134>

<135> 실시예 4에서 합성한 γ -글루탐산 알릴 에스터.HCl 염을 출발 물질로 사용하고, 실시예 8에 설명된 것과 동일한 방법을 이용하여, 목적 화합물을 72% 수율로 얻었다.

<136> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 11.60 (br s, 1H), 8.98 (d, $J=7.2$, 1H), 5.94-5.85 (m, 1H), 5.26 (dd, $J=16.4$, 11.2, 2H), 4.59-4.54 (m, 2H), 4.52-4.50 (m, 1H), 2.48-2.41 (m, 2H), 2.35-2.11 (m, 2H), 1.25 (t, $J=7.2$, 3H).

<137> 실시예 13. 4-(벤질옥시)-4-옥소-2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도)부탄산 합성 (Asp 03).

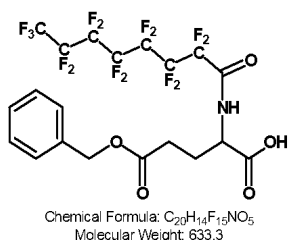


<138>

<139> 실시예 5에서 합성한 β -아스파르트산 벤질 에스터를 출발 물질로 사용하고, 실시예 8에 설명된 것과 동일한 방법을 이용하여, 목적 화합물을 76% 수율로 얻었다.

<140> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.51-7.48 (m, 1H), 7.35-7.26 (m, 5H), 5.16 (s, 2H), 4.96-4.91 (m, 1H), 3.26-2.95 (m, 2H), ^{19}F NMR (376.1 MHz, CDCl_3) -81.6 (s, 3F, CF_3), -120.8 (s, 2F, CF_2), -122.3 (s, 2F, CF_2), -122.8 (s, 2F, CF_2), -123.3 (s, 2F, CF_2), -123.5 (s, 2F, CF_2), -126.9 (s, 2F, CF_2).

<141> 실시예 14. 5-(벤질옥시)-5-옥소-2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도)펜탄산 합성 (Glu 07).

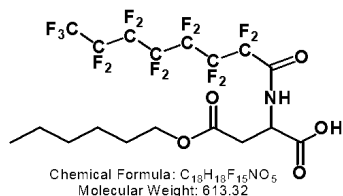


<142>

<143> 글루탐산을 이용하여 실시예 5에 설명된 것과 동일한 방법으로 γ -글루탐산 벤질 에스터를 합성한 후, 실시예 8에 설명된 것과 동일한 방법으로 목적 화합물을 73% 수율로 얻었다.

<144> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 8.31 (br s, 1H), 7.80 (m, 1H), 7.34-7.26 (m, 5H), 5.11 (s, 2H), 4.64-4.60 (m, 1H), 2.59-2.45 (m, 2H), 2.30-2.14 (m, 2H).

<145> 실시예 15. 5-(헥실옥시)-4-옥소-2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도)부탄산 (Asp 04) 합성.

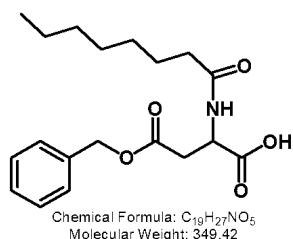


<146>

<147> 실시예 6에서 합성한 β -아스파르트산 n-헥실 에스터를 출발 물질로 사용하고, 실시예 7에 설명된 것과 동일한 방법을 이용하여, 목적 화합물을 68% 수율로 얻었다.

<148> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.63 (d, $J=7.8$, 1H), 6.61 (br s, 1H), 4.92-4.89 (m, 1H), 4.11 (t, $J=6.8$, 2H), 3.13-2.92 (m, 2H), 1.62-1.59 (m, 2H), 1.29-1.25 (m, 6H), 0.88 (t, $J=6.7$, 3H). ^{19}F NMR (376.1 MHz, CDCl_3) -81.6 (s, 3F, CF_3), -120.7 (s, 2F, CF_2), -122.3 (s, 2F, CF_2), -122.7 (s, 2F, CF_2), -123.3 (s, 2F, CF_2), -123.5 (s, 2F, CF_2), -126.8 (s, 2F, CF_2).

<149> 실시예 16. 4-(벤질옥시)-2-옥탄아미도-4-옥소부탄산 합성 (Asp 09)

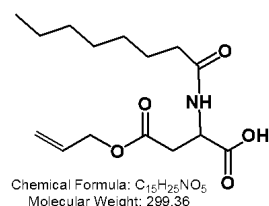


<150>

<151> 실시예 5에서 합성한 β -아스파르트산 벤질 에스터 2.3 g (10.1 mmol)을 0°C 로 냉각시킨 다음, 1 당량의 NaOH 수용액 15ml에 녹이고, pH를 7.5-8.5로 유지하면서 옥타노일 클로라이드 1.74 ml (1 당량)와 1.2 당량의 NaOH 수용액을 동시에 서서히 가한 다음, 0°C 를 유지하면서, 추가로 1시간 동안 교반하여 반응을 완결시켰다. 반응 혼합물에 에틸 아세테이트 50 ml를 가하고, 1N HCl 30 ml를 가하여 반응물을 pH 2로 산성화한 후, 분리한 유기층을 H_2O , 브라인의 순서로 세정하고, 건조하여 목적 화합물 3.0 g (85 %)을 얻었다.

<152> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.76 (br s, 1H), 7.35-7.30 (m, 5H), 6.67 (d, $J=7.2$, 1H), 5.12 (s, 2H), 4.90-4.87 (m, 1H), 3.14-2.88 (m, 2H), 2.20 (t, $J=7.2$, 2H), 1.58-1.52 (m, 2H), 1.28-1.23 (m, 6H), 0.86 (t, $J=7.2$, 3H).

<153> 실시예 17. 4-(알릴옥시)-2-옥탄아미도-4-옥소부탄산 합성 (Asp 10).

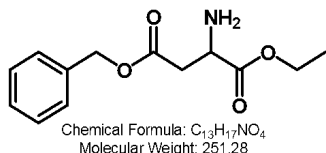


<154>

<155> 실시예 3에서 합성한 β -아스파르트산 알릴 에스터.HCl 염을 출발 물질로 사용하고, 실시예 16에 설명된 것과 동일한 방법을 이용하여, 목적 화합물을 89% 수율로 얻었다.

<156> ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) 9.24 (br s, 1H), 6.70 (d, $J=7.5$, 1H), 5.95-5.84 (m, 1H), 5.34-5.23 (dd, $J=16.4$, 11.5, 2H), 4.90-4.87 (m, 1H), 4.63-4.59 (m, 2H), 3.13-2.87 (m, 2H), 2.25 (t, $J=7.8$, 2H), 1.63 (m, 2H), 1.28 (m, 6H), 0.87 (t, $J=7.6$, 3H).

<157> 실시예 18. 4-벤질 1-에틸 2-아미노숙시네이트 합성.

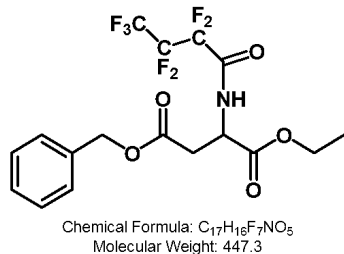


<158>

<159> 실시예 5에서 합성한 β -아스파르트산 벤질 에스터 3.1 g (13.8 mmol)에 에탄올 20 ml와 벤젠 30 ml를 가하고, 상온에서 황산 1.47 ml (27.6 mmol)을 가하였다. 딘스타크(dean-stark) 장치를 설치하고, 서서히 온도를 올려 환류하고, 딘스타크 장치로 2-4시간 동안 물과 용매를 10 ml씩 2번 제거하고, 무수 에탄올 20 ml와 무수 벤젠 30 ml를 추가로 가하여 다시 환류하고, 물을 제거하는 과정을 반복하였다. 상온으로 냉각시키고, 용매를 완전히 제거한 후, EA (30 ml)와 2N NaOH (20 ml)를 가하고, 유기층을 분리하여, 브라인으로 세정하고, 건조시켜 목적 화합물을 89% 수율로 얻었다.

<160> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.24-7.21 (m, 5H), 5.03 (s, 2H), 4.08-4.01 (m, 2H), 3.72-3.68 (m, 1H), 2.73-2.66 (m, 2H), 2.10 (br s, 2H), 1.19-1.10 (t, $J=7.6$, 3H).

<161> 실시예 19. 4-벤질 1-에틸 2-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부탄아미드)숙시네이트 합성.

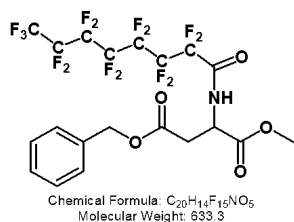


<162>

<163> 실시예 18에서 합성한 4-벤질-1-에틸 2-아미노숙시네이트를 출발 물질로 사용하고, 실시예 7에 설명된 것과 동일한 방법을 이용하여, 목적 화합물을 78% 수율로 얻었다.

<164> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.51 (d, $J=7.2$, 1H), 7.38-7.26 (m, 5H), 5.14 (s, 2H), 4.85-4.82 (m, 1H), 4.21 (q, $J=7.2$, 2H), 3.21-2.89 (m, 2H), 1.28-1.21 (t, $J=7.2$, 3H).

<165> 실시예 20. 4-벤질 1-메틸 2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미드) 숙시네이트 합성.



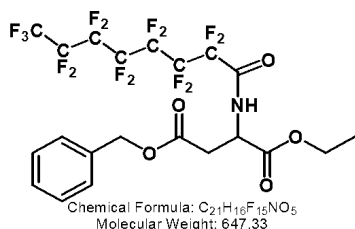
<166>

<167> 실시예 13에서 합성한 *N*-펜타데카플루오로-옥탄아미도- β -아스파르트레이트 벤질 에스터 1.2 g (1.94 mmol)을 CH_2Cl_2 30 ml에 녹이고, 0°C에서 1,8-디아자바이사이클로[5,4,0]운데스-7-엔 (DBU) 1.1 당량과 디메틸설페이트

1.1 당량을 가하고, 상온에서 5시간 동안 교반한 후, 물 20 ml를 가하여 부생성물을 씻어내고, 유기층을 건조시키고, EA:헥산(1:8) 조건으로 실리카겔 크로마토그래피하여 순수한 목적 화합물을 95% 수율로 얻었다.

<168> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.60 (d, $J=7.5$, 1H), 7.33-7.30 (m, 5H), 5.25 (s, 2H), 4.87-4.84 (m, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.16-2.88 (m, 2H).

<169> 실시예 21. 4-벤질 1-에틸 2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도)숙시네이트 합성.

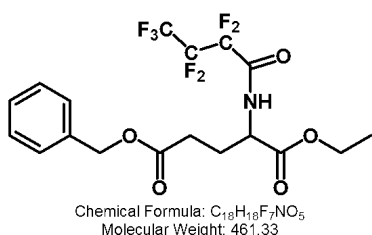


<170>

<171> 실시예 18에서 합성한 4-벤질 1-에틸 2-아미노숙시네이트 1.2 g (4.77 mmol)을 출발 물질로 사용하고, 실시예 8에 설명된 것과 동일한 방법을 이용하여 목적 화합물을 81% 수율로 얻었다.

<172> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.52 (d, $J=7.2$, 1H), 7.39-7.26 (m, 5H), 5.18-5.09 (m, 2H), 4.86-4.83 (m, 1H), 4.20 (q, $J=7.2$, 2H), 3.21-2.89 (m, 2H), 1.22 (t, $J=7.3$, 3H).

<173> 실시예 22. 5-벤질 1-에틸 2-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부탄아미드)펜탄디오에이트 합성.

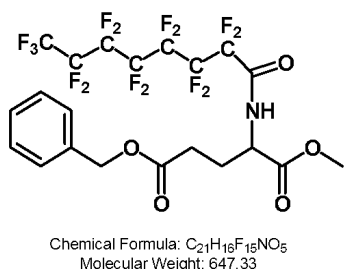


<174>

<175> 실시예 14에 설명된 것과 동일한 방법으로 제조한 *N*-헵타플루오로 글루타메이트 γ -벤질 에스터 1.5 g (3.46 mmol)을 DMF 3ml에 녹이고, NaHCO_3 2 당량과 요오드화에탄 1.5 당량을 가하고, 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 완결을 확인하고, 반응물에 에틸 아세테이트 (30 ml)를 가하고, 유기층을 1N HCl (10 ml), H_2O (30 ml), 마지막으로 브라인 (10 ml, 염화나트륨 포화 수용액)으로 차례로 세정한 다음, 남아있는 수분을 MgSO_4 로 완전히 제거하였다. 농축한 유기층을 실리카겔 크로마토그래피를 이용하여 EA:헥산 (1:8) 조건에서 분리하여 91% 수율로 순수한 목적 화합물을 얻었다.

<176> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 8.14 (br s, 1H), 7.84 (d, $J=7.2$, 1H), 7.36-7.28 (m, 5H), 5.12 (s, 2H), 4.68-4.62 (m, 1H), 4.13 (q, $J=7.2$, 2H), 2.57-2.50 (m, 2H), 2.36-2.13 (m, 2H), 1.25 (t, $J=7.3$, 3H).

<177> 실시예 23. 5-벤질 1-메틸 2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도) 펜탄디오에이트 합성.

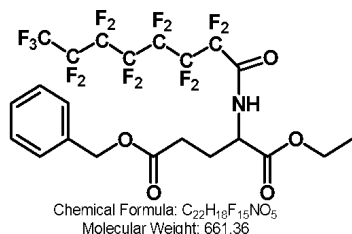


<178>

<179> 실시예 14에서 합성한 N-펜타데카플루오로-옥탄아미도 γ -글루타메이트 벤질 에스터 1.6 g (2.47 mmol)을 이용하여, 실시예 20에 설명된 것과 같은 방법으로 목적 화합물을 90% 수율로 얻었다.

<180> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 7.97 (d, *J*=7.2, 1H), 7.30-7.24 (m, 5H), 5.02 (s, 2H), 4.60-4.56 (m, 1H), 3.63 (s, 3H), 2.43-2.38 (m, 2H), 2.25-2.09 (m, 2H).

<181> 실시예 24. 5-벤질 1-에틸 2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도) 펜탄디오에이트 합성.

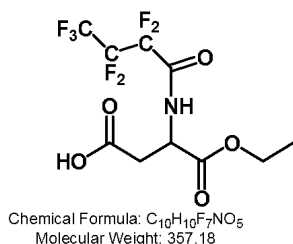


<182>

<183> 실시예 14에서 합성한 *N*-펜타데카폴루오로 글루타메이트 γ -벤질 에스터를 출발 물질로 사용하고, 실시예 22에서와 동일한 방법을 이용하여 목적 화합물을 92% 수율로 얻었다.

<184> ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 8.12 (br s, 1H), 7.90 (d, *J*=7.2, 1H), 7.34-7.29 (m, 5H), 5.28 (s, 2H), 4.68-4.62 (m, 1H), 4.12 (q, *J*=7.2, 2H), 2.56-2.49 (m, 2H), 2.33-2.15 (m, 2H), 1.25 (t, *J*=7.3, 3H).

<185> 실시예 25. 4-에톡시-3-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부탄아미드)-4-옥소부탄산 합성 (Asp 05).

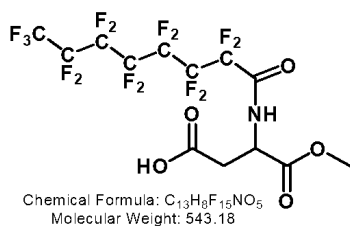


<186>

<187> 실시예 19에서 합성한 *N*-헵타플루오로부탄아미드-아스파르테이트 β-벤질 α-에틸 디에스터 1.4 g (3.13 mmol)을 무수 메탄올 25 ml에 녹이고, 상온에서 Pd/C (10 %) 0.14 g을 넣어준 후, 1시간 동안 H₂ 가스를 흘려주었다. 반응의 완결을 확인하고, 셀라이트 3 g을 여과지 위에 고정시키고, 무기물을 제거한 다음, 메탄올 10 ml로 여과물을 씻어주었다. 메탄올을 감압 하에서 제거하고, 건조시켜 목적 화합물 1.09 g (98 %)을 흰색 고체로 얻었다.

<188> ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) 9.99 (d, *J*=7.8, 1H), 4.71-4.68 (m, 1H), 4.14-4.07 (m, 2H), 2.92-2.68 (m, 2H), 1.15 (t, *J*=7.2, 3H). ¹⁹F NMR (376.1 MHz, CDCl₃) -81.6 (s, 3F, CF₃), -121.9 (s, 2F, CF₂), -128.0 (s, 2F, CF₂)

<189> 실시예 26. 4-메톡시-4-옥소-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-헵타데카플루오로-옥탄아미도)부탄산 합성 (Asp 07).



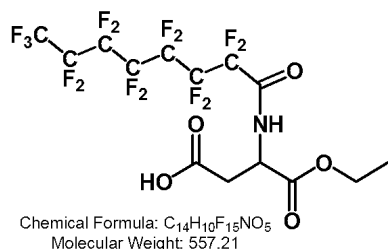
<190>

<191> 실시예 20.에서 합성한 *N*-펜타데카플루오로부탄아미드-아스파르테이트 β-벤질 α-메틸 디에스터를 출발 물질로

사용하고, 실시예 25에서와 동일한 방법을 이용하여 목적 화합물을 99% 수율로 얻었다.

<192> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 8.64 (d, $J=7.8$, 1H), 4.89-4.84 (m, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.07-2.84 (m, 2H). ^{19}F NMR (376.1 MHz, CDCl_3) -81.6 (s, 3F, CF_3), -120.8 (s, 2F, CF_2), -122.4 (s, 2F, CF_2), -122.8 (s, 2F, CF_2), -123.4 (s, 2F, CF_2), -123.5 (s, 2F, CF_2), -126.9 (s, 2F, CF_2).

<193> 실시예 27. 4-에톡시-4-옥소-3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도)부탄산 합성 (Asp 06).

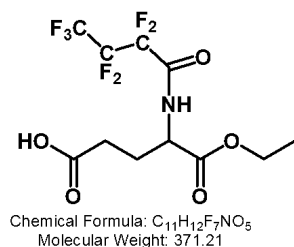


<194>

<195> 실시예 21에서 합성한 *N*-펜타데카플루오로부탄아미드-아스파르테이트 β -벤질 α -에틸 디에스터를 출발 물질로 사용하고, 실시예 25에 설명된 방법을 이용하여, 벤질보호기가 제거된 목적 화합물을 98% 수율로 얻었다.

<196> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.52 (d, $J=7.5$, 1H), 4.88-4.84 (m, 1H), 4.30-4.20 (q, $J=7.2$, 2H), 3.22-2.99 (m, 2H), 1.28 (t, $J=7.2$, 3H). ^{19}F NMR (376.1 MHz, CDCl_3) -81.6 (s, 3F, CF_3), -120.8 (s, 2F, CF_2), -122.3 (s, 2F, CF_2), -122.8 (s, 2F, CF_2), -123.3 (s, 2F, CF_2), -123.5 (s, 2F, CF_2), -126.9 (s, 2F, CF_2).

<197> 실시예 28. 5-에톡시-4-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부탄아미드)-5-옥소펜탄산 합성 (Glu 03).

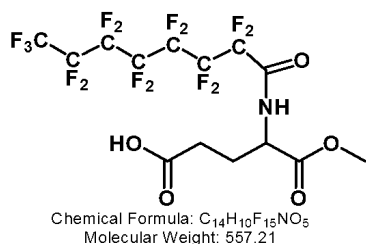


<198>

<199> 실시예 22에서 합성한 5-벤질 1-에틸 2-(2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로 부탄아미드)펜탄디오에이트를 사용하고, 실시예 25에 설명된 방법을 이용하여, 벤질보호기가 제거된 목적 화합물을 98% 수율로 얻었다.

<200> ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) 7.41 (d, $J=7.4$, 1H), 4.70-4.63 (m, 1H), 4.25 (q, $J=7.2$, 2H), 2.52-2.42 (m, 2H), 2.35-2.07 (m, 2H), 1.30 (t, $J=7.2$, 3H). ^{19}F NMR (376.1 MHz, CDCl_3) -81.6 (s, 3F, CF_3), -121.8 (s, 2F, CF_2), -127.9 (s, 2F, CF_2)

<201> 실시예 29. 5-메톡시-5-옥소-4-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도) 펜탄산 합성 (Glu 05).



<202>

<203>

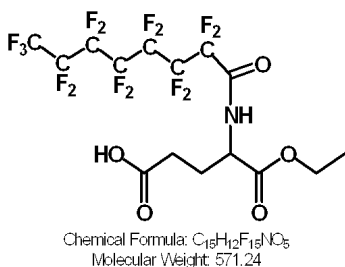
실시예 23에서 합성한 5-벤질 1-메틸 2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도)펜탄디 오에이트를 출발 물질로 사용하고, 실시예 25에 설명된 방법을 이용하여, 벤질보호기가 제거된 목적 화합물을 98% 수율로 얻었다.

<204>

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) 7.90 (d, $J=7.3$, 1H), 4.71-4.65 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.51-2.47 (m, 2H), 2.35-2.11 (m, 2H). ^{19}F NMR (376.1 MHz, $CDCl_3$) -81.6 (s, 3F, CF_3), -120.6 (s, 2F, CF_2), -121.3 (s, 2F, CF_2), -121.5 (s, 2F, CF_2), -122.3 (s, 2F, CF_2), -123.2 (s, 2F, CF_2), -126.9 (s, 2F, CF_2).

<205>

실시예 30. 5-에톡시-5-옥소-4-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도) 펜탄산 합성 (Glu 04).



<206>

<207>

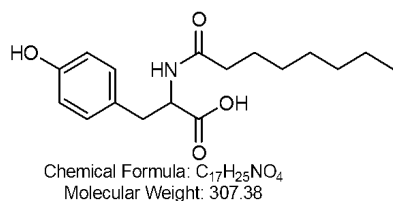
실시예 24에서 합성한 5-벤질 1-에틸 2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도) 펜탄디 오에이트를 출발 물질로 사용하고, 실시예 25에 설명된 방법을 이용하여, 벤질보호기가 제거된 목적 화합물을 100% 수율로 얻었다.

<208>

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) 7.43 (d, $J=7.4$, 1H), 4.70-4.63 (m, 1H), 4.26 (q, $J=7.2$, 2H), 2.51-2.41 (m, 2H), 2.35-2.07 (m, 2H), 1.30 (t, $J=7.2$, 3H). ^{19}F NMR (376.1 MHz, $CDCl_3$) -81.6 (s, 3F, CF_3), -120.6 (s, 2F, CF_2), -122.3 (s, 2F, CF_2), -122.8 (s, 2F, CF_2), -123.2 (s, 2F, CF_2), -123.5 (s, 2F, CF_2), -126.9 (s, 2F, CF_2).

<209>

실시예 31. 3-(4-하이드록시페닐)-2-옥탄아미도프로판산 합성.



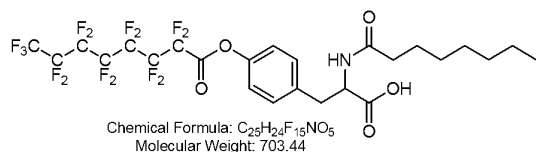
<210>

<211>

티로신을 출발 물질로 사용하고, 실시예 7과 동일한 방법을 이용하여, 목적 화합물을 78% 수율로 얻었다.

<212>

실시예 32. 2-옥탄아미도-3-(4-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로 옥타노일옥시)페닐)프로판산 합성 (Tyr 01).



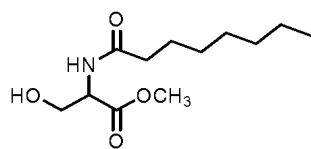
<213>

<214>

실시예 31에서 합성한 3-(4-하이드록시페닐)-2-옥탄아미도프로판산을 출발 물질로 사용하고, 실시예 8과 동일한 방법을 이용하여, 목적 화합물 Tyr01을 85% 수율로 얻었다.

<215>

실시예 33. 메틸 3-하이드록시-2-옥탄아미도프로파노에이트 합성 (Ser 01).



<216>

<217>

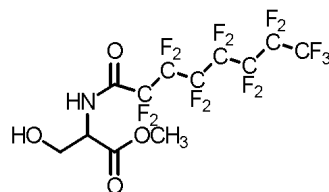
세린 메틸 에스터 HCl 염과 옥타노일클로라이드를 출발 물질로 사용하고, 실시예 8과 동일한 방법을 이용하여, 목적 화합물 **Ser 01**을 합성하였다.

<218>

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) 7.29 (d, $J=7.4$, 1H), 4.74-4.70 (m, 1H), 4.17-3.94 (m, 2H), 3.84 (s, 3H)

<219>

실시예 34. 메틸 3-하이드록시-2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로-옥탄아미도)프로파노에이트 합성 (Ser 02).



<220>

<221>

세린 메틸 에스터 HCl 염을 출발 물질로 사용하고, 동일한 방법을 이용하여, 목적 화합물 **Ser 02**를 합성하였다.

<222>

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) 7.29 (d, $J=7.4$, 1H), 4.74-4.70 (m, 1H), 4.17-3.94 (m, 2H), 3.84 (s, 3H)

<223>

실시예 35. 아스파르트산 유도체의 용해도 및 마이크로에멀전 형성 측정

<224>

표 1에 정리되어 있는 화합물 중 아스파르트산 유도체의 초임계 이산화탄소 유체에 대한 용해도 및 마이크로에멀전 형성도를 도 2에 나타난 장치를 이용하여 앞에서 설명한 절차에 따라 측정하였다. 각각의 화합물을 8-15 mM 농도로 하였고, 가변 부피 용기의 부피는 10 ml이었다. 측정 결과를 도 7에 제시하였다. 도 7에 있어서 W 값은 물의 몰수/계면활성제의 몰수를 의미한다. 도 8은 초임계 이산화탄소 유체 내에서 계면활성제 (Asp01)가 용해되는 과정을 보여주는 사진이다.

<225>

실시예 36. 글루탐산 유도체의 용해도 및 마이크로에멀전 형성 측정

<226>

도 2에 나타난 장치를 이용하여 앞에서 설명한 절차에 따라 초임계 이산화탄소 유체에 대한 글루탐산 유도체의 용해도를 측정하고, 물분자의 분산력을 알아보기 위해 W=10과 동일한 환경, 농도 조건에서 각각의 마이크로에멀전 형성도를 측정하였다. 결과는 도 9에 제시되어 있다.

<227>

실시예 37. 티로신 유도체의 용해도 및 마이크로에멀전 형성 측정

<228>

도 2에 나타난 장치를 이용하여 앞에서 설명한 절차에 따라 티로신 유도체 **Tyr 02**의 초임계 이산화탄소 유체에 대한 용해도를 측정하고, 물분자의 분산력을 알아보기 위해 W=10과 동일한 환경, 농도 조건에서 각각의 마이크로에멀전 형성도를 측정하였다. 15mg의 Tyr 02는 40℃, 10 ml 부피에서, 210 bar의 압력에서부터 녹기 시작하였

고, 부피를 늘릴수록 더 낮은 압력에서 녹아들어가는 것을 확인하였다. 하지만, 다른 유도체에 비하여 약간 높은 압력에서 용해되었고, W=10 조건의 물분산도를 알아보는 마이크로에멀전 측정에서는 불소 치환 알킬 사슬이 도입되었음에도, 분자량이 큰 **Tyr 02**는 물 (W=10)을 완전히 단일 상이 되도록 분산시키지 못하였다.

<229> 실시예 38. 세린 유도체의 용해도 및 마이크로에멀전 형성 측정

<230> 도 2에 나타난 장치를 이용하여 앞에서 설명한 절차에 따라 초임계 이산화탄소 유체에 대한 세린 유도체 계면활성제 **Ser 02**의 용해도를 측정하고, 물분자의 분산력을 알아보기 위해 W=10과 동일한 환경, 농도 조건에서 각각의 마이크로에멀전 형성도를 측정하였다. 결과는 도 10에 제시되어 있다.

<231> 실시예 39. 아스파르트산 유도체 계면활성제를 이용한 코발트 (Co), 스트론튬 (Sr) 및 세슘 (Cs) 금속 이온 추출 실험 (1)

<232> 도 3에 나타난 금속 이온 추출 장치를 이용하여 아스파르트산 유도체 계면활성제 **Asp 02**의 이산화탄소 내에서 금속염 추출효율을 평가하였다.

<233> 실리콘 기판에 코발트 (Co), 스트론튬 (Sr) 및 세슘 (Cs)을 각각 2000 ppm의 농도로 오염시키고, 10 ml 고압용 반응용기 (도 3, (8))에 아스파르트산 유도체 계면활성제 **Asp 02** 87 mg과 물 28 μ L (W=10)를 가하여 금속으로 오염된 시편을 얻고, 이 시편을 거치대 위에 평행하게 장착한 후, 온도를 40℃로 유지하면서, 초임계 이산화탄소 압력 200 bar에서 1시간 동안 교반하였다. 상압으로 감압한 후, 오염된 기판에 잔류하는 금속 이온을 잔류 금속 이온 측정기 (ICP)로 분석하여, 그 결과를 도 11에 제시하였다. 도 11에서 볼 수 있는 바와 같이, 스트론튬 (Sr)에 대해서는 90% 정도의 추출 효과가 있었고, 코발트 (Co)에 대해서도 상당한 추출 효율이 얻어졌다.

<234> 실시예 40. 아스파르트산 유도체 계면활성제를 이용한 코발트 (Co), 스트론튬 (Sr) 및 세슘 (Cs) 금속 이온 추출 실험 (2)

<235> 본 발명에 따른 아스파르트산 유도체 계면활성제 **Asp 02**를, 금속 이온 추출 효과를 높이기 위하여 사용되는 퍼플루오로-1-옥탄설폰산 (PFOSA.NET₄) 리간드와 동일한 **물비**로 혼합하여, 초임계 이산화탄소 유체 내에서의 코발트 (Co), 스트론튬 (Sr) 및 세슘 (Cs) 금속염의 추출 효율을 조사하였다. **Asp 02** 87 mg, 물 28 μ L, **Asp 02**와 동일한 물수의 PFOSA.NET₄를 사용한 것을 제외하면, 구체적인 실험 절차는 실시예 39에서와 동일하였다. 오염된 기판의 ICP 분석 결과, 전체적으로 추출 효과가 크지는 않았으나, 스트론튬(Sr)에 대해서는 선택적인 추출 효과가 있었다. 실험 결과는 도 12에 제시되어 있다.

<236> 실시예 41. 초임계 이산화탄소를 이용한 실리콘 웨이퍼 미세 패턴의 세정 효율 실험 (1).

<237> 본 발명에 따른 아미노산 유도체 계면활성제의 초임계 이산화탄소를 이용하는 실리콘 웨이퍼 미세 패턴의 세정 효율 실험을 아래와 같은 절차에 따라 실시하였다.

<238> 4인치 실리콘 웨이퍼를 건식 세정 실험 목적에 맞도록 1cm x 1cm 크기로 자른 다음, 헥사메틸-디실란을 웨이퍼에 몇 방울 떨어뜨리고, 5000 rpm의 속도로 7초 동안 코팅한 후, 상용 감광제 AZ1512를 이용하여 포토레지스트를 5000 rpm의 속도로 30초 동안 코팅하였다. 90℃에서 30분 동안 소프트 베이킹(soft bake)하여, 포토레지스트(PR)를 고형화하고, 본 발명의 발명자가 자체적으로 제작한 100-200 nm 크기의 마스크(mask) 이미지를 이용하여, 1Kw Hg 아크 램프로 20초 동안 UV-노광을 실시하였다. AZ1512 현상액(developer) 5ml에 노광시킨 실리콘 웨이퍼를 40초-60초 동안 흔들어 감광된 부분을 제거하고, 3차 초순수로 잔류물과 현상액을 씻어내었다.

<239> 건조시킨 웨이퍼를 14 ml 고압 용기에 넣고, 본 발명에 따른 글루탐산 유도체 계면활성제 **Glu 02** 52 mg과 3차 초순수 16 μ L를 가한 다음, 이산화탄소를 넣어 압력을 180 bar로 유지하고, 온도를 40℃로 유지하면서 10분 동안 교반한 후, 압력을 180 bar로 유지하면서 14ml/min 속도로 20 ml의 이산화탄소를 흘려주었다. 다시 1분 정체 후, 10ml/min 속도로 15ml의 이산화탄소를 흘려주고, 같은 방법으로 1-2 차례 반복하여 이산화탄소 흘려주었다. 그 다음, 계면활성제와 물에 녹은 이물질을 완전히 제거하고, 압력을 낮추어, 고압 용기로부터 세정된 PR-패턴 실리콘 웨이퍼를 얻었다. 도 13은 이와 같은 절차를 이용하여 세정한 실리콘 웨이퍼의 PR-패턴을 보여주는 사진이다. 도 13에서 볼 수 있는 바와 같이 패턴이 보이고, 잘 모양이 형성되어 있다. 패터닝을 하는 과정에서 패턴 사이의 굴곡 부분이 깨끗하게 마무리되어 있다.

<240> 따라서, 본 발명에 따른 아미노산 유도체 계면활성제를 이용하는 경우, 16 μ L라는 소량의 초순수로 세정 효과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 흘려주는 물의 세정에서 작은 선폭 사이의 세정의 한계를 분산력이 좋은 이산화탄소 세정으로 극복할 수 있다.

실시예 42. 초임계 이산화탄소를 이용한 실리콘 웨이퍼 미세 패턴의 세정 효율 실험 (2).

4인치 실리콘 웨이퍼의 건식 세정 실험 목적에 맞도록 1cm x 1cm 크기로 자른 다음, 실시예 41에서와 유사한 절차에 따라 전자빔 석판술(e-beam lithography)로 금속 전극 패턴을 제작하였다. 금속 패턴을 만들기 위한 전처리 과정으로 사용한 잔류 레지스트(ER)를 제거하기 위한 리프트 오프(lift off) 단계에서는 폴리머의 제거에 일반적으로 사용되는 아세톤과 디클로로에탄 혼합 용매 (부피비 9:1)를 사용하였다. 1cm x 1cm 크기의 웨이퍼를 60℃에서 1시간 30분 정도 흔들어 세정하고, 새로운 용액으로 1-2회 교체하여 각각 20분씩 세정한 다음, 이소프로판올, 에탄올, 탈이온수의 순으로 세정하여 실리콘 웨이퍼 표면의 잔류 ER 물질을 제거하였다.

그 다음, 건조 전의 웨이퍼를 고압용 용기에 장착하고, 이산화탄소와 본 발명에 따른 글루탐산 유도체 계면활성제 **Glu 02** 85 mg을 200 bar의 압력 및 40℃의 온도로 유지하면서 20분 동안 교반한 후, 14ml/min의 속도로 20 ml의 이산화탄소를 흘려주었다. 1분 정체 후, 10ml/min 속도로 15ml의 이산화탄소를 흘려주고, 같은 방법으로 1-2 차례 반복하여 이산화탄소 흘려주었다. 계면활성제와 물에 녹은 이물질을 완전히 제거하고, 압력을 낮추어, 고압 용기로부터 세정된 금속-패턴 실리콘 웨이퍼를 얻었다.

도 14는 이와 같은 절차를 이용하여 세정한 실리콘 웨이퍼의 AFM-이미지 (표면 분석)를 보여준다.

따라서, 본 발명에 따른 아미노산 유도체 계면활성제를 이용하는 경우, 계면활성제의 마이크로에멀전 형성 효과로 건조전의 웨이퍼로부터 물을 완전히 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 이산화탄소의 분산력이 향상됨으로써, 일반 습식 세정에서는 표면 장력에 기인하여 미세 패턴의 웨이퍼에서 제거되지 않는 물질까지 제거할 수 있다.

실시예 43. 마이크로에멀전을 이용한 미세 입자 형성 (1).

도 2에 제시된 것과 같은 14 ml 고압 용기(4)에 세프테졸 (ceftezole) Na염의 수용액 32 μ L와 본 발명에 따른 아스파르트산 유도체 계면활성제 **Asp 02** 100 mg을 함께 넣고, 이산화탄소 압력 180 bar, 온도 40℃의 초임계 상태를 형성한 후, 20분 교반하여, 계면활성제와 세프테졸 Na염 수용액이 완전히 단일 상이 되도록 하였다. 20분 후에 압력을 낮추고, 이산화탄소에 용해된 계면활성제를 외부로 배출시키고, FE-SEM 분석을 실시하여 석출된 고체의 입자의 형태 및 크기를 측정하였다.

도 15a 및 15b는 초임계 이산화탄소로 처리하기 전후의 세프테졸 Na염의 결정 구조 (FE-SEM 이미지)이다. 이산화탄소 처리 전의 사진인 도 15a에 비하여 이산화탄소 처리 후의 사진인 도 15b에서 결정의 크기가 많이 작아진 것을 볼 수 있다. 그러므로, 본 발명에 따른 아미노산 유도체 계면활성제를 이용하는 경우, 계면활성제의 마이크로에멀전 형성 효과로 인하여 입자 크기가 작아지고, 엉겨있는 결정을 분산시키는 효과를 얻을 수 있다.

실시예 44. 마이크로에멀전을 이용한 미세 입자 형성 (2).

본 발명에 따른 아스파르트산 유도체 계면활성제를 이용하여 도 3에 제시된 장치로 이하에 설명된 절차에 따라 수소 반응을 실시하였다.

먼저 첫 번째 100 ml 고압 용기 (9)에 12 bar 압력의 수소 기체를 가하고, 압력이 262 bar가 될 때까지 이산화탄소를 채워 넣었다. 두 번째 10 ml 고압 용기에 아스파르트산 유도체 계면활성제 **Asp 02** 108 mg과 0.04 M Na_2PdCl_4 수용액 35 μ l와 공용매 부탄올 300 μ l를 가하였다. 거치대를 이용하여 1cm x 1cm크기의 실리콘 웨이퍼를 평행하게 올려놓고, 40℃로 온도를 유지하면서 압력이 200 bar가 될 때까지 이산화탄소를 채워 넣었다. 계면활성제와 Pd^{2+} 수용액이 고압 용기 내에서 완전히 단일 상이 되게 한 후, 첫 번째 용기의 수소 기체가 압력 차이에 의하여 두 번째 반응물이 들어있는 용기로 주입되도록 하여 30분 동안 교반하였다. 두 고압 용기의 연결 밸브를 막고, 계면활성제로 인해 마이크로에멀전이 형성되어 이산화탄소 내에 녹아들어갔던 Pd^{2+} 이온이 수소 반응으로 계면활성제에 둘러싸인 내부에서 환원되어 금속으로 침전되는 미세 입자를 고압 용기에 넣은 실리콘 기판에 떨어지도록 하고, 이산화탄소에 녹은 계면활성제 공용매를 외부로 제거하였다.

이 실험은 이산화탄소에 녹지 않는 수용액을 계면활성제를 이용하여 이산화탄소 내에 분산시키고, 기체를 사용하는 다른 상들의 반응에서 분산력이 좋은 초임계 유체 상태의 이산화탄소가 기체 상태의 수소를 잘 분산시키도록 하여 반응성이 향상되고, 계면활성제가 마이크로에멀전을 형성시켜 나노 크기의 독립된 금속 입자를 생성시킬 수 있다는 것을 보여준다. 도 16은 실시예 44에서 얻어진 나노 크기 팔라듐 금속 입자의 FE-SEM 이미지이다.

발명의 효과

본 발명에 따라 이산화탄소 유체에 대한 용해도가 상대적으로 낮은 저분자 또는 고분자 극성 물질, 이온성

물질, 또는 금속성 물질을 잘 분산시킴으로써 이들 물질의 분리를 가능하게 하거나, 마이크로에멀전을 잘 형성함으로써 유기 또는 무기 화학 반응에 이용되거나 또는 미세 입자 형성에 이용될 수 있는, 신규 아미노산 유도체 계면활성제, 그 제조 방법 및 이의 응용 방법이 제공되었다.

- <254> 도 7 및 9 내지 16에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 아미노산 유도체 계면활성제는 초임계 이산화탄소 유체에 대한 용해도, 초임계 이산화탄소 유체 내에서의 마이크로에멀전 형성 능력이 우수하므로, 반도체 미세 오염 물질의 세정, 원자력 폐기물의 방사성 금속 및 기타 오염 물질의 제거, 특정 물질의 추출 또는 코팅, 중합체의 생산 및 가공을 비롯한 다수의 응용 분야, 마이크로에멀전 형성을 이용하는 나노 입자 합성, 유기 또는 무기 화학 반응, 효소 전환 등에 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- <1> 도 1은 이산화탄소의 상태 변화와 초임계 영역을 도시한 것이다.
- <2> 도 2는 본 발명에 따른 아미노산 유도체 계면활성제의 이산화탄소에 대한 용해도 측정 및 마이크로에멀전의 생성 여부를 관찰하기 위한 장치이다.
- <3> 도 3은 본 발명에 따른 아미노산 유도체 계면활성제에 의하여 초임계 이산화탄소 유체 내에서 생성시킨 마이크로에멀전을 이용하여 금속염, 극성 물질, 오염 물질 등을 추출 및 세정하기 위한 장치이다.
- <4> 도 4는 계면활성제의 적용 원리 및 구조를 도시한 것이다.
- <5> 도 5는 본 발명에 따라 고안된 이산화탄소 친화성 아미노산 계면활성제의 구조를 도시한 것이다.
- <6> 도 6은 마이크로에멀전 형성에 의한 미세 입자 형성 과정을 도시한 것이다.
- <7> 도 7은 본 발명에 따른 아스파르트산 유도체의 초임계 이산화탄소 유체에 대한 용해도 및 마이크로에멀전 형성도 측정 결과를 도시한 것이다.
- <8> 도 8은 초임계 이산화탄소 유체 내에서 계면활성제(Asp 01)가 용해되는 과정을 보여주는 사진이다.
- <9> 도 9는 본 발명에 따른 글루탐산 유도체의 초임계 이산화탄소 유체에 대한 용해도 및 마이크로에멀전 형성도 측정 결과를 도시한 것이다.
- <10> 도 10은 본 발명에 따른 세린 유도체 계면활성제 Ser 02의 초임계 이산화탄소 유체에 대한 용해도 및 마이크로에멀전 형성도 측정 결과를 도시한 것이다.
- <11> 도 11은 본 발명에 따른 아스파르트산 유도체 계면활성제 Asp 02를 이용한 금속 이온의 추출 실험 결과를 도시한 것이다.
- <12> 도 12는 본 발명에 따른 아스파르트산 유도체 계면활성제 Asp 02를 퍼플루오로-1-옥탄설폰산(PFOSA.NEt₄) 리간드와 동일한 분자비로 함께 사용한 경우의 금속 이온의 추출 실험 결과를 도시한 것이다.
- <13> 도 13은 본 발명에 따른 글루탐산 유도체 계면활성제 Glu 02를 이용하여 이산화탄소 내에서 건식 세정한 실리콘 웨이퍼의 PR 패턴 사진이다.
- <14> 도 14는 본 발명에 따른 글루탐산 유도체 계면활성제 Glu 02를 이용하여 이산화탄소 내에서 건식 세정한 실리콘 웨이퍼의 AFM-이미지(표면 분석)이다.
- <15> 도 15a 및 15b는 초임계 이산화탄소로 처리하기 전후의 세프테졸 Na염의 결정 구조(FE-SEM 이미지)이다.
- <16> 도 16은 본 발명의 실시예 44에서 얻어진 나노 크기 팔라듐 금속 입자의 사진(FE-SEM 이미지)이다.
- <17> * 도면 부호에 대한 설명 *
- | | |
|------------------------|------------------------|
| <18> (1) 이산화탄소 공급 용기 | (2) 이산화탄소 정량 가압 펌프 |
| <19> (3) 온도, 압력 변화 측정기 | (4) 고압-부피 조절 뷰(view)용기 |
| <20> (5) 부피 조절 장치 | (6) 모니터 |
| <21> (7) 출구 밸브 | (8) 포집장치 |
| <22> (9) 고압 반응 용기 | (10) 항온 장치 |

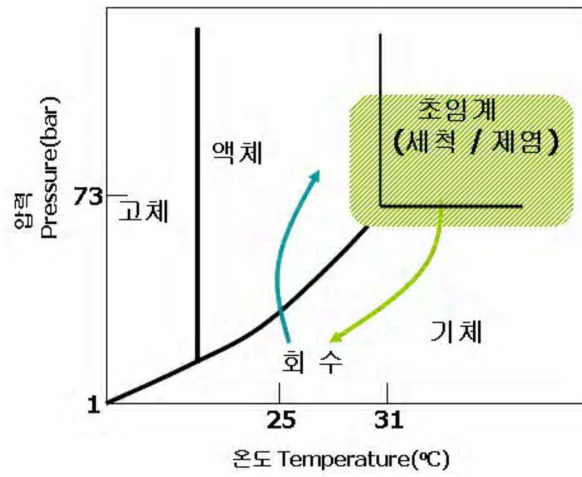
<23> (11) 포집 용기

(12) 교반기

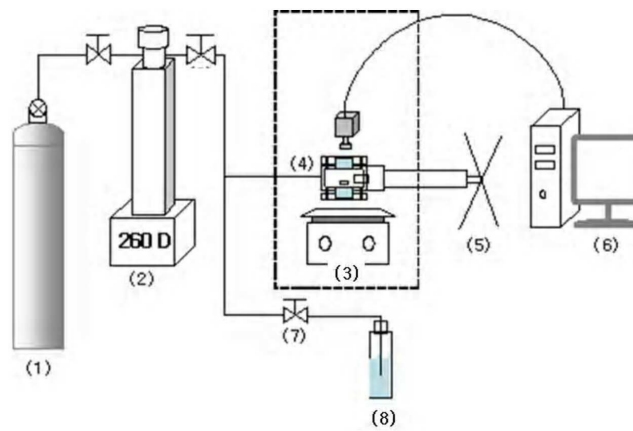
<24> (13) 시편

도면

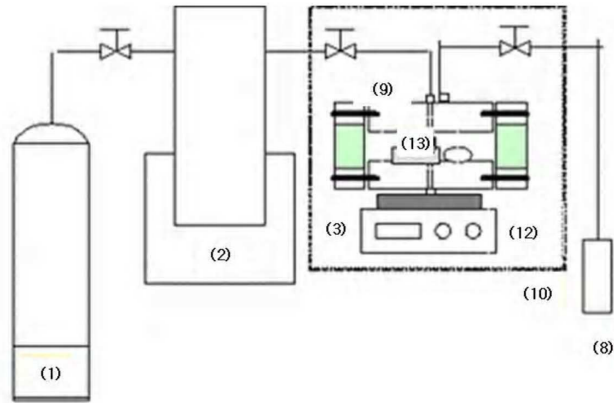
도면1



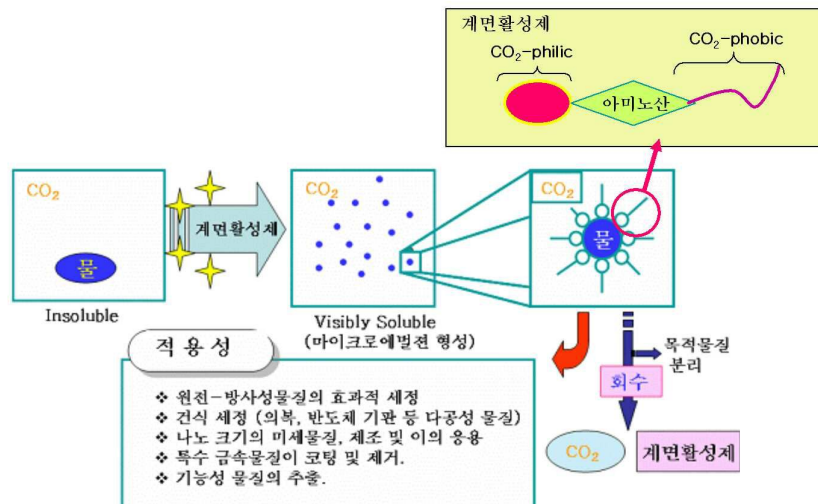
도면2



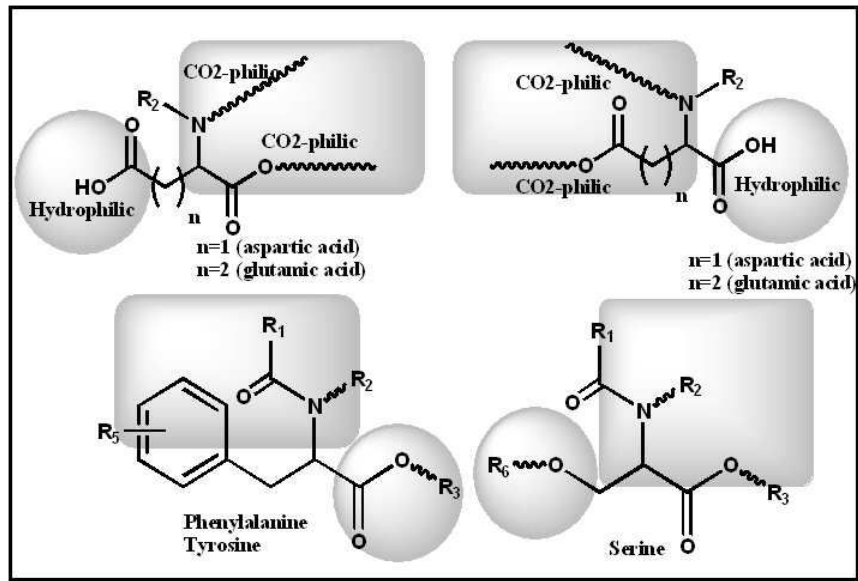
도면3



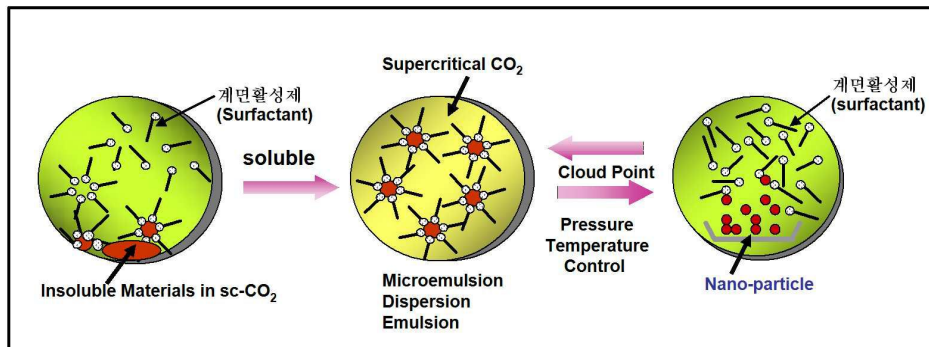
도면4



도면5

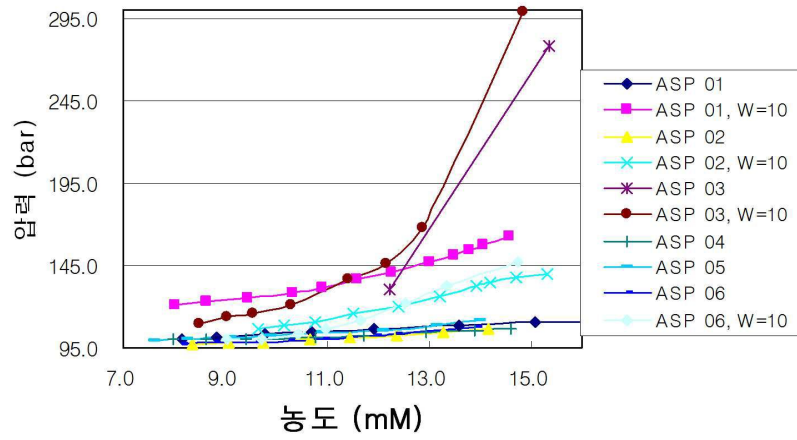


도면6

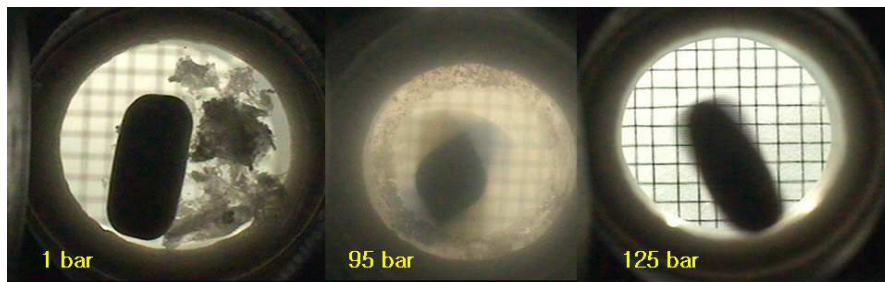


도면7

용해도 및 마이크로에멀전 형성

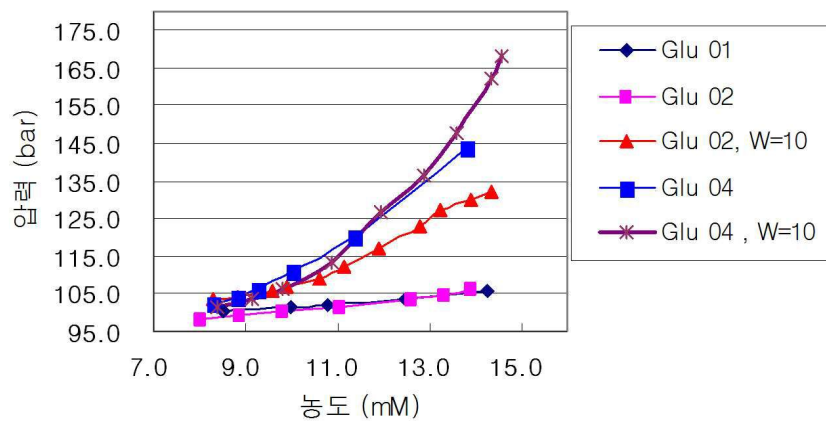


도면8

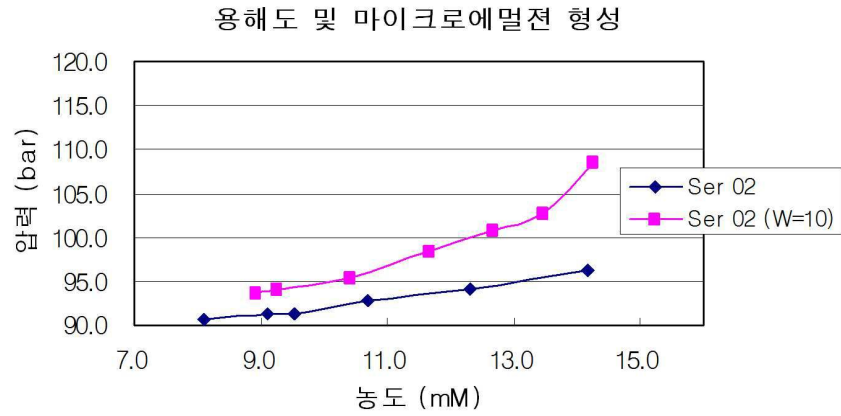


도면9

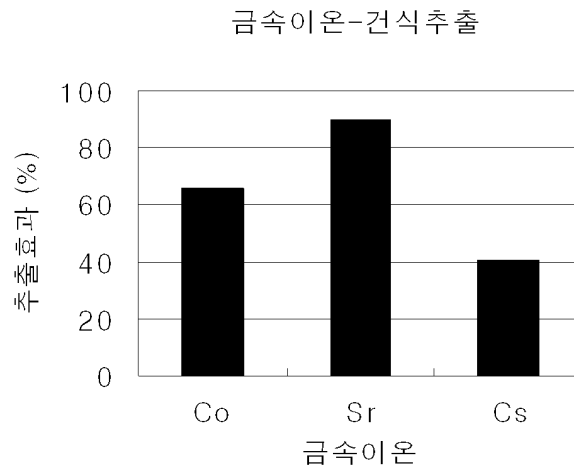
용해도 및 마이크로에멀전형성도



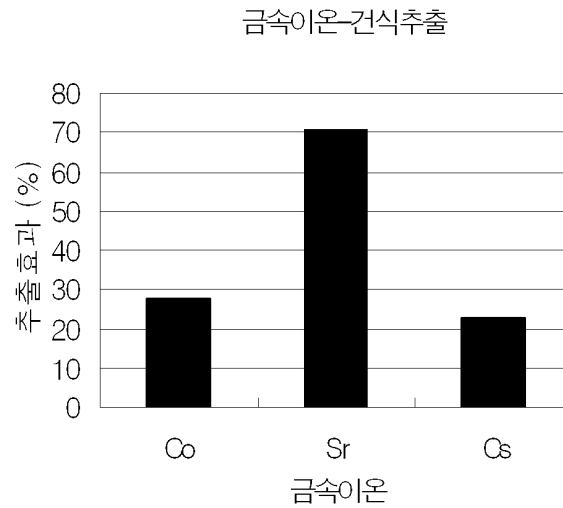
도면10



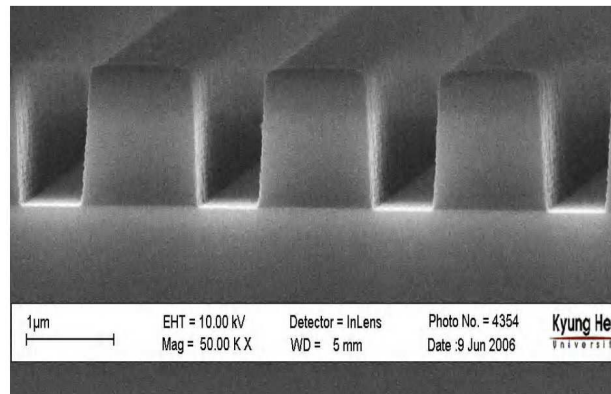
도면11



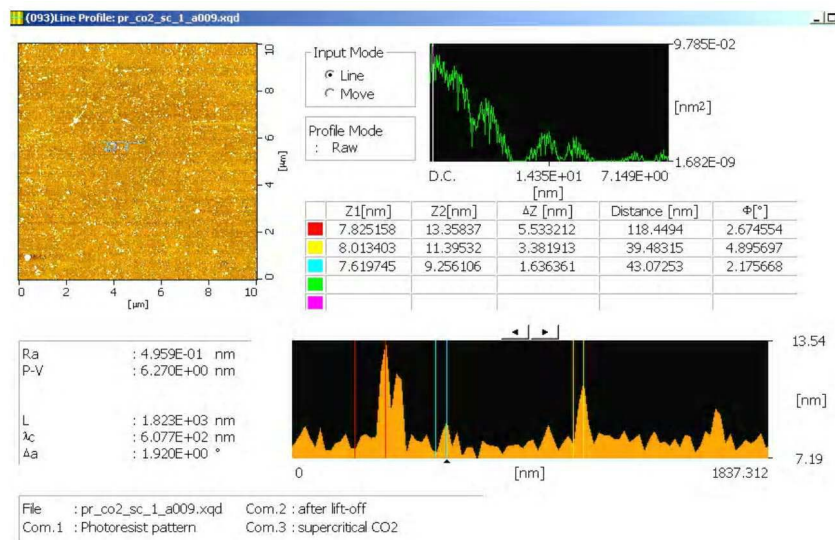
도면12



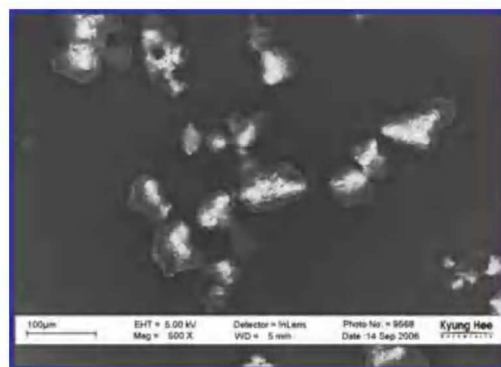
도면13



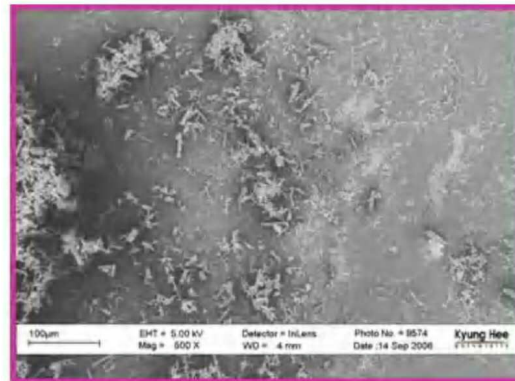
도면14



도면15a



도면15b



도면16

