



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월21일

(11) 등록번호 10-2267775

(24) 등록일자 2021년06월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 61/12 (2006.01) C08G 61/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 61/12 (2019.01)

C08G 61/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0066690

(22) 출원일자 2020년06월02일

심사청구일자 2020년06월02일

(56) 선행기술조사문헌

Macromolecules, vol.40,
pp.7437~7440(2007.09.22)PNAS, vol.116, no.20,
pp.9729~9734(2019.05.14)J. Am. Chem. Soc., vol.134,
pp.9577~9580(2012.05.31)

KR1020160065833 A

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)

(72) 발명자

윤효재

서울특별시 광진구 아차산로70길 62, 310동 1402
호

정상민

대전광역시 대덕구 계족산로 136, 507동 204호

(74) 대리인

정은열, 김태훈

전체 청구항 수 : 총 12 항

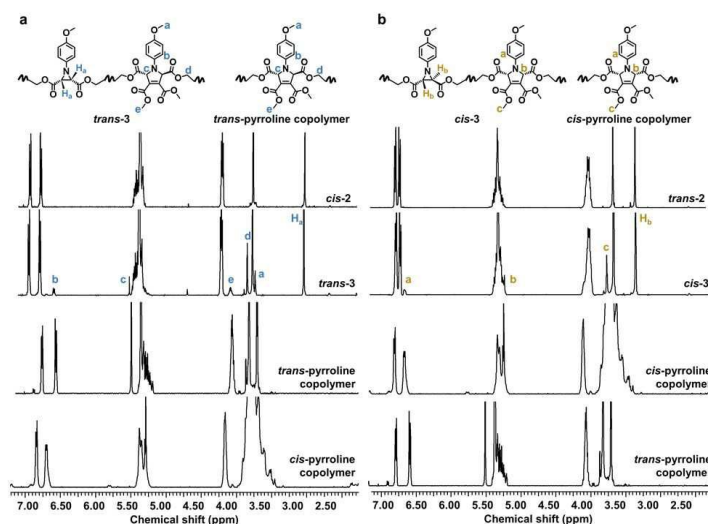
심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 기계적 힘에 의한 화학구조 변화가 가능한 아지리딘 고분자

(57) 요약

본 발명은 기계적 힘에 반응하는 고분자 신소재에 관한 것으로, 보다 구체적으로 *N*-헤테로 삼각고리 화합물인 아지리딘의 이성질체를 내포한 신규한 고분자 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 아지리딘 화합물을 메카노포어로 사용하여 기계적인 힘에 의한 고리 첨가 반응을 진행할 경우, 아지리딘의 공유 결합이 끊어지지 않고 입체 특이적 생성물을 형성함으로써 기계적인 힘에 의한 기계·화학적 반응의 생성물이 입체 특이성을 가진다는 것을 밝힌바, 본 발명에 따르면 기계적인 힘에 의한 이성질체 메카노포어의 입체 특이적 생성물을 제조할 수 있는바, 신소재 분야 등 다양한 산업 분야에서 널리 활용될 수 있다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

C08G 2261/418 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345288764
과제번호	2016R1D1A1A02937504
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업 > 이공학개인지초연구지원사업 > 기본연구지원사업 > 기본연구지원사업(SGER)
연구과제명	Chemical-free, Moisture-induced, Piezo-chemical
이를 통한 신개념 표면 물성	제어 방법론 연구
기 여 율	90/100
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2016.11.01 ~ 2019.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345301309
과제번호	2019R1A6A1A11044070
부처명	한국연구재단
과제관리(전문)기관명	교육부
연구사업명	이공분야 대학중점연구소지원(후속연구)
연구과제명	π - 전자 기반 에너지 · 환경 혁신소재 연구
기 여 율	10/100
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2019.06.01 ~ 2020.02.29

공지예외적용 : 있음

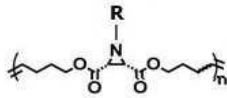
명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1-1]로 표시되는 반복 단위 및 하기 [화학식 1-2]로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 고분자 화합물:

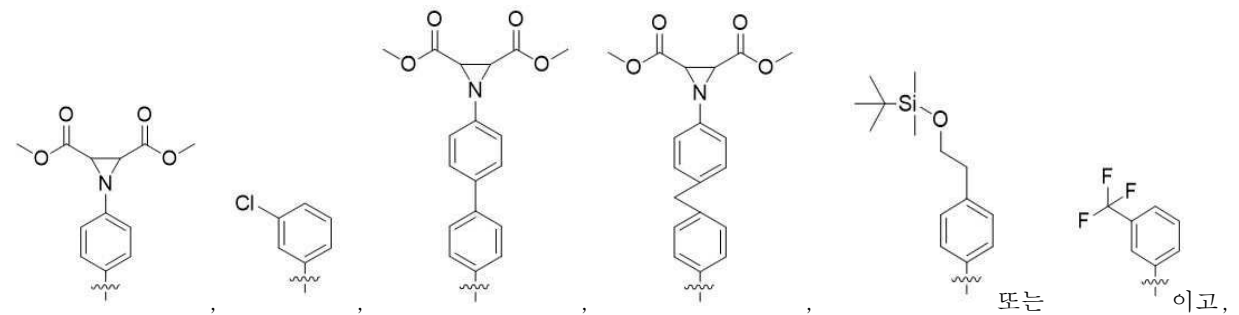
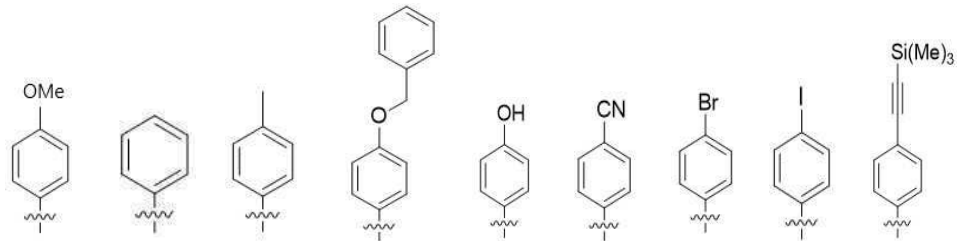
[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



상기 화학식 1-1에서 R은



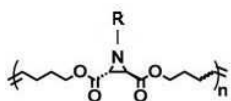
상기 화학식 1-1에서 n은 123 내지 125 중 하나의 정수이며,

상기 화학식 1-2에서 m은 123 내지 125 중 하나의 정수이다.

청구항 2

하기 [화학식 2-1]로 표시되는 반복 단위 및 하기 [화학식 2-2]로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 고분자 화합물:

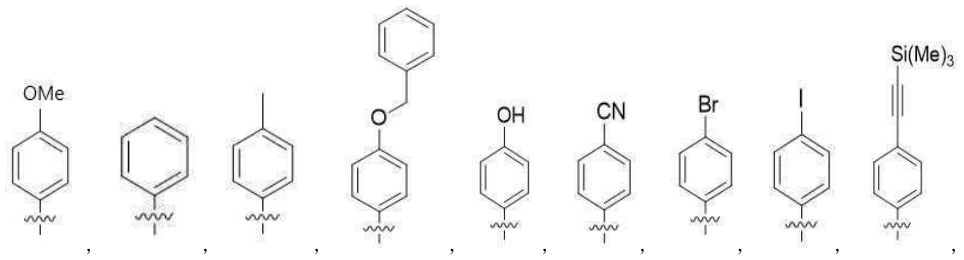
[화학식 2-1]



[화학식 2-2]



상기 화학식 2-1에서 R은



상기 화학식 2-1에서 n은 108 내지 110 중 하나의 정수이며,

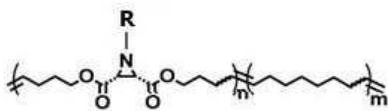
상기 화학식 2-2에서 m은 108 내지 110 중 하나의 정수이다.

청구항 3

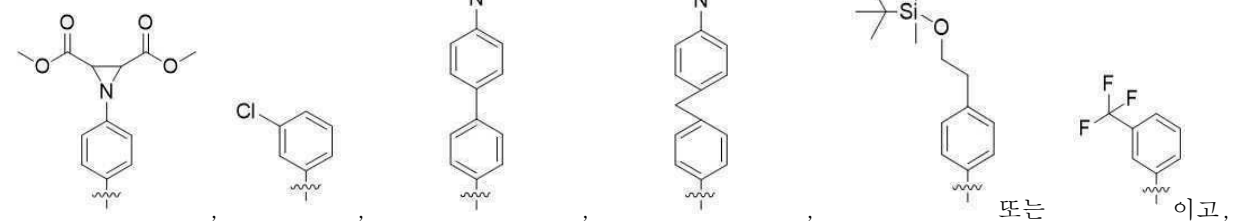
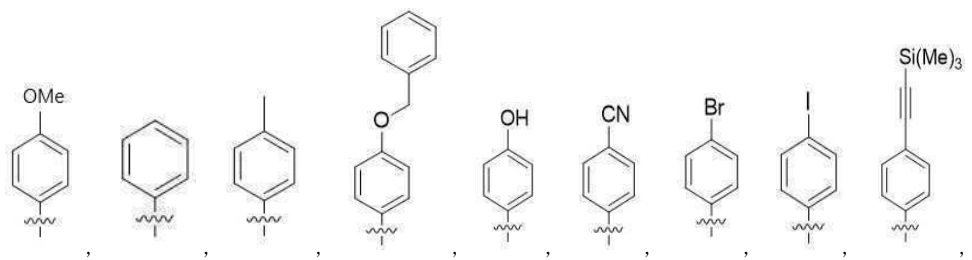
제1항에 있어서,

하기 [화학식 1]로 표시되는 고분자 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R은



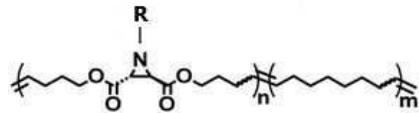
n 및 m은 각각 123 내지 125 중 하나의 정수이다.

청구항 4

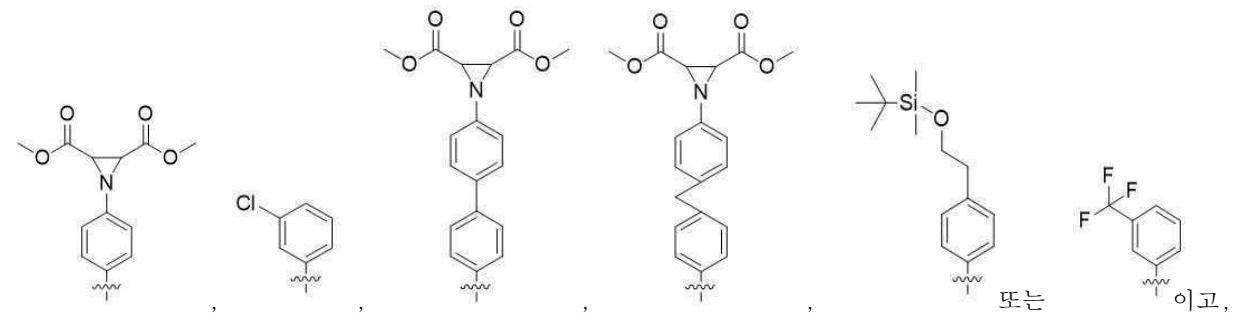
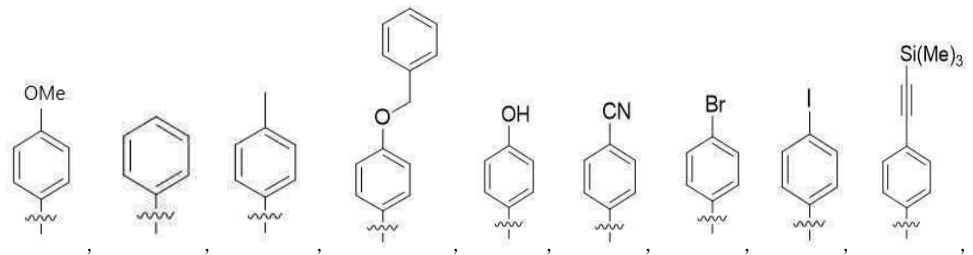
제2항에 있어서,

하기 [화학식 2]로 표시되는 고분자 화합물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R은



n 및 m은 각각 108 내지 110 중 하나의 정수이다.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고분자 화합물은 기계적인 힘에 의해 고리 첨가 반응을 하는 것을 특징으로 하는 고분자 화합물.

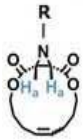
청구항 6

하기 [화학식 3]으로 표시되는 시스-사이클로옥테인 및 하기 [화학식 4]로 표시되는 아지리딘 단량체를 중합하여, 하기 [화학식 1-1]로 표시되는 반복 단위 및 하기 [화학식 1-2]로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 고분자 화합물을 제조하는 방법:

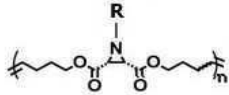
[화학식 3]



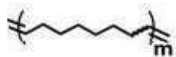
[화학식 4]



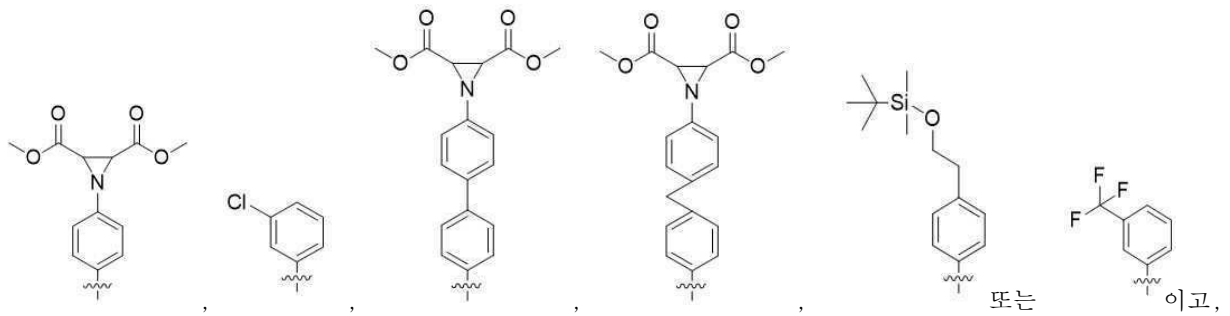
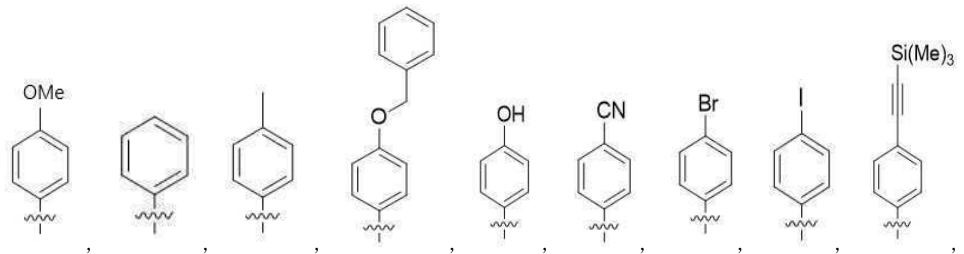
[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



상기 화학식 1-1에서 R은



상기 화학식 1-1에서 n은 123 내지 125 중 하나의 정수이며,

상기 화학식 1-2에서 m은 123 내지 125 중 하나의 정수이다.

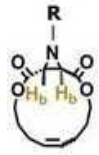
청구항 7

하기 [화학식 3]으로 표시되는 시스-사이클로옥테인 및 하기 [화학식 5]로 표시되는 아지리딘 단량체를 중합하여, 하기 [화학식 2-1]로 표시되는 반복 단위 및 하기 [화학식 2-2]로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 고분자 화합물을 제조하는 방법:

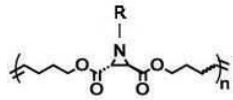
[화학식 3]



[화학식 5]



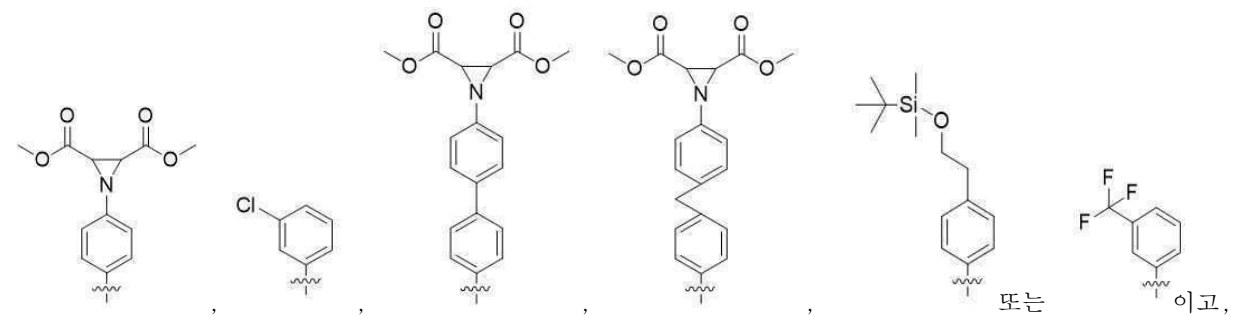
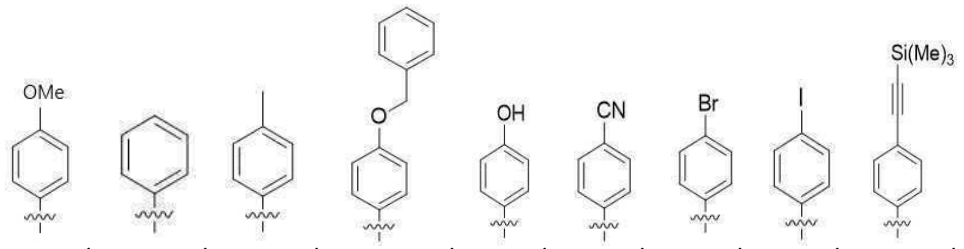
[화학식 2-1]



[화학식 2-2]



상기 화학식 2-1에서 R은



상기 화학식 2-1에서 n은 108 내지 110 중 하나의 정수이며,

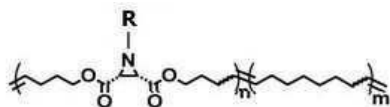
상기 화학식 2-2에서 m은 108 내지 110 중 하나의 정수이다.

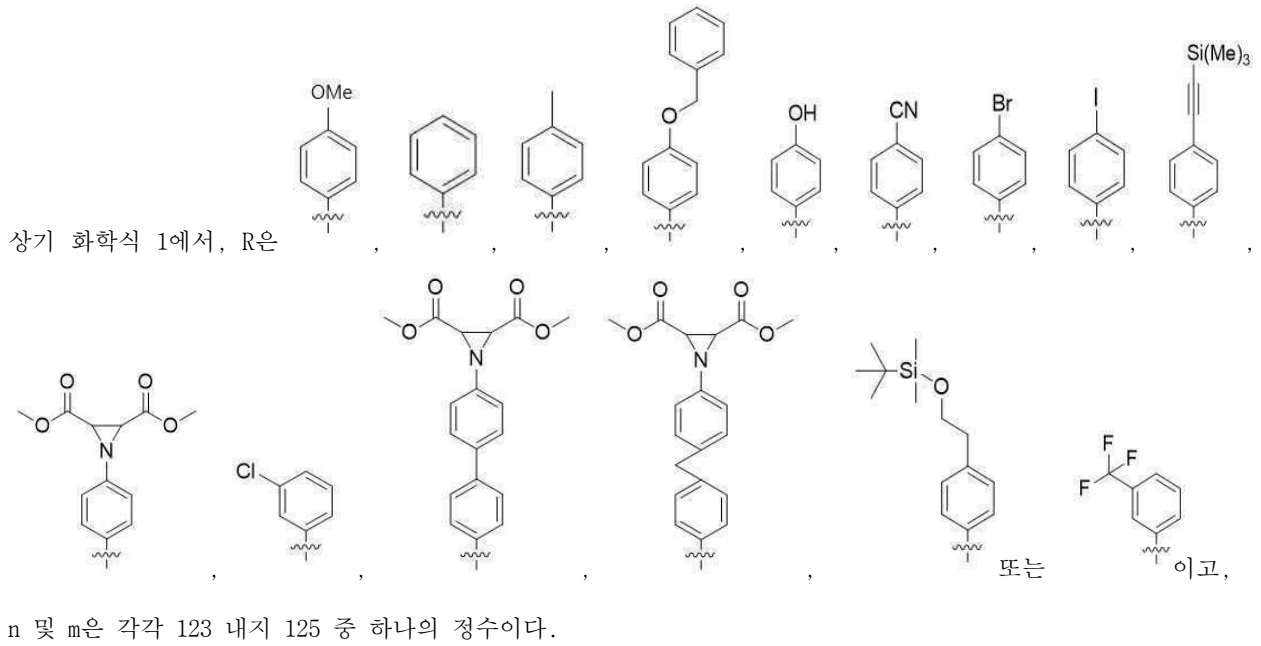
청구항 8

제6항에 있어서,

하기 [화학식 1]로 표시되는 고분자 화합물을 제조하는 방법:

[화학식 1]



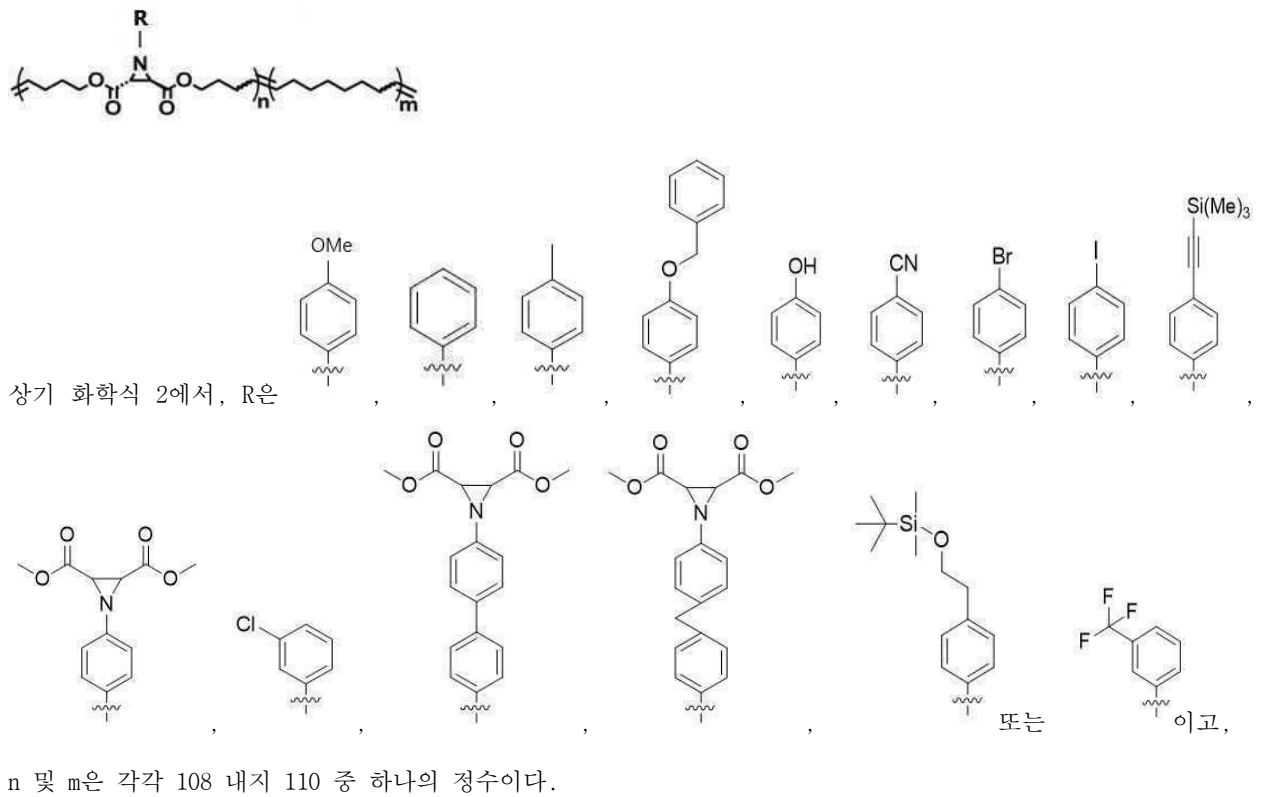


청구항 9

제7항에 있어서,

하기 [화학식 2]로 표시되는 고분자 화합물을 제조하는 방법:

[화학식 2]



청구항 10

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

엔트로피-구동된 개환 복분해 공중 고분자화 반응을 통해 중합하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 시스-사이클로옥테인 및 아지리딘 단량체는 시스-사이클로옥테인 대 아지리딘 단량체의 비율로 1:0.5 내지 1:1.5의 몰비로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

그럽스 촉매 하에서 중합하는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기계적 힘에 반응하는 고분자 신소재에 관한 것으로, 보다 구체적으로 *N*-헤테로 삼각고리 화합물인 아지리딘의 이성질체를 내포한 신규한 고분자 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 기계·화학적으로 반응하는 고분자 물질은 기계적인 힘이 고분자의 골격(backbone)을 따라 강한 인장력을 전달 하게 된다. 그로 인해 골격에 내포되어 있는 불안정한 화학구조(메카노포어, mechanophore)의 화학 결합을 선택 적으로 파괴하며 화학 반응을 유발한다. 상기 고분자는 구조 엔지니어링, 촉매, 센서, 패터닝, 자원 재활용, 재 료 이송 및 기타 반응을 조절하기 위한 게이팅(gating)을 포함한 여러 응용 분야에서 활용되었다.

[0004] 상기 시스템은 공유 및 배위 결합을 활성화하고 전기 및 광학 특성을 변경할 수 있다. 메카노포어의 활성화는 기존의 열 및 광화학 반응 조건에서 접근할 수 없는 경로로 화학 반응을 유도할 수 있게 한다. 기계·화학적 반 응의 연구에 대한 일반적인 접근법은 약한 결합 에너지 또는 높은 변형률을 갖는 화합물을 이용하는 것이다. 따 라서, 기존에 알려진 메카노포어들은 기계적인 힘에 노출될 때 결합 절단 및 이성질화가 일어난다.

[0005] 그러나, 현재까지 알려진 메카노포어들은 기계적인 힘의 벡터 성질에 의해 화학 반응이 진행되기 때문에 입체 특이성을 잃으며 편향된 화학 반응이 일어난다. 즉, 편향된 화학 반응의 원인은 공유 결합이 절단되는 것으로부 터 야기된다. 따라서, 기존에 알려진 메카노포어들에 비해 화학 구조적으로 안정하여 기계적인 힘에 의해 입체 특이적 생성물이 형성되는 메카노포어는 알려지지 않았다.

[0006] 클루코비히(Klukovich) 등은 아지리딘과 유사한 헤테로 원자 기반의 고리 화합물인 에폭사이드(epoxide)를 폴리 노보넨(polynorbonene)에 도입하였다. 도입된 에폭사이드를 기계적인 힘에 의해 이성질화 반응, 고리 열림 반응 과 고리 첨가 반응을 구현한 것을 개시한 바 있다(Hope M. Klukovich, et. al., J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 9577-9580). 그러나, 상기 화합물은 고리 첨가 반응의 입체 특이성(stereospecificity)을 보이지 못했다.

[0007] 히킨보스(Hickenboth) 등은 사각 고리 화합물인 시스- 및 트랜스-벤조사이클로뷰텐 말단에 폴리에틸렌 글라이콜 (polyethylene glycol)을 도입하였다. 도입된 시스- 및 트랜스-벤조사이클로뷰텐이 기계적인 힘에 의해 동일한 구조인 E,E-올쏘-퀴노다이메타이드 다이엔(E,E-ortho-quinodimethide diene) 중간체를 형성한다는 것을 개시한 바 있다(Jeremy M. Lenhardt, et. al., Science 2010, 329, 1057-1060). 그러나, 상기 사각 고리 화합물은 기 계적인 힘에 의해 이성질체의 종류와 상관없이 동일한 중간체를 형성하게 되며 고리 첨가 반응으로 하나의 입체 구조 생성물이 형성되었다.

[0008] 즉, 이성질체 메카노포어는 기계적인 힘에 의해 약한 화학 결합이 끊어지게 되어 동일한 구조의 이성질체가 형 성되며, 입체 특이성을 잃는 하나의 생성물을 선택적으로 합성하게 된다. 현재까지, 이성질체 메카노포어의 공 유 결합이 끊어지지 않으며 입체 특이적 생성물이 형성되는 것은 아직까지 없었다.

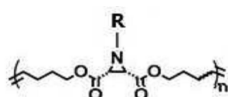
[0009] 본 발명자들은 기계적인 힘에 의해 화학 결합이 끊어지지 않으며 입체 특이적 생성물을 형성할 수 있는 신규한 고분자를 개발하기 위하여 예의 노력한 결과, *N*-헤테로 삼각고리 화합물인 아지리딘의 시스(cis) 및 트랜스(trans) 이성질체를 메카노포어로 사용하여 기계적인 힘을 가할 경우 아지리딘의 공유 결합이 끊어지지 않는 것을 확인하고, 아울러 각각의 이성질체에 대해 고리 첨가 반응을 진행할 경우 입체 특이적 생성물을 형성할 수 있다는 것을 발견함으로써, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 내용

해결하려는 과제

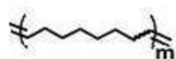
[0011] 본 발명의 목적은 하기 [화학식 1-1]로 표시되는 반복 단위 및 하기 [화학식 1-2]로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 고분자 화합물을 제공하는데 있다.

[0012] [화학식 1-1]



[0013]

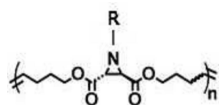
[0014] [화학식 1-2]



[0015]

[0016] 본 발명의 다른 목적은 하기 [화학식 2-1]로 표시되는 반복 단위 및 하기 [화학식 2-2]로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 고분자 화합물을 제공하는데 있다.

[0017] [화학식 2-1]



[0018]

[0019] [화학식 2-2]



[0020]

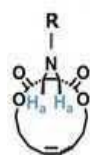
[0021] 본 발명의 다른 목적은 하기 [화학식 3]으로 표시되는 시스-사이클로옥테인 및 하기 [화학식 4]로 표시되는 아지리딘 단량체를 중합하여, 하기 [화학식 1-1]로 표시되는 반복 단위 및 하기 [화학식 1-2]로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 고분자 화합물을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

[0022] [화학식 3]



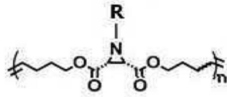
[0023]

[0024] [화학식 4]



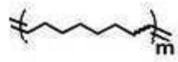
[0025]

[0026] [화학식 1-1]



[0027]

[0028] [화학식 1-2]



[0029]

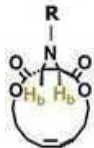
[0030] 본 발명의 다른 목적은 하기 [화학식 3]으로 표시되는 시스-사이클로옥테인 및 하기 [화학식 5]로 표시되는 아지리딘 단량체를 중합하여, 하기 [화학식 2-1]로 표시되는 반복 단위 및 하기 [화학식 2-2]로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 고분자 화합물을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

[0031] [화학식 3]



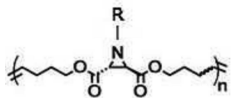
[0032]

[0033] [화학식 5]



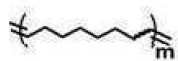
[0034]

[0035] [화학식 2-1]



[0036]

[0037] [화학식 2-2]

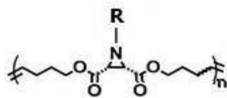


[0038]

과제의 해결 수단

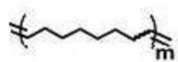
[0040] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 [화학식 1-1]로 표시되는 반복 단위 및 하기 [화학식 1-2]로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 고분자 화합물을 제공한다.

[0041] [화학식 1-1]



[0042]

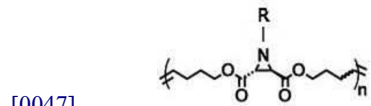
[0043] [화학식 1-2]



[0044]

[0045] 본 발명은 또한 하기 [화학식 2-1]로 표시되는 반복 단위 및 하기 [화학식 2-2]로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 고분자 화합물을 제공한다.

[0046] [화학식 2-1]



[0048] [화학식 2-2]

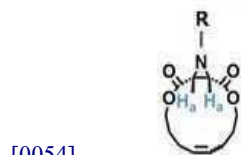


[0050] 본 발명은 또한 하기 [화학식 3]으로 표시되는 시스-사이클로옥테인 및 하기 [화학식 4]로 표시되는 아지리딘 단량체를 중합하여, 하기 [화학식 1-1]로 표시되는 반복 단위 및 하기 [화학식 1-2]로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 고분자 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

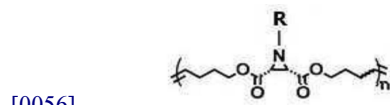
[0051] [화학식 3]



[0053] [화학식 4]



[0055] [화학식 1-1]



[0057] [화학식 1-2]

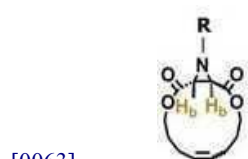


[0059] 본 발명은 또한 하기 [화학식 3]으로 표시되는 시스-사이클로옥테인 및 하기 [화학식 5]로 표시되는 아지리딘 단량체를 중합하여, 하기 [화학식 2-1]로 표시되는 반복 단위 및 하기 [화학식 2-2]로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 고분자 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

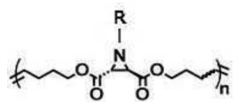
[0060] [화학식 3]



[0062] [화학식 5]

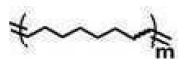


[0064] [화학식 2-1]



[0065]

[0066] [화학식 2-2]



[0067]

발명의 효과

[0069] 본 발명은 아지리딘 화합물을 메카노포어로 사용하여 기계적인 힘에 의한 고리 첨가 반응을 진행할 경우, 아지리딘의 공유 결합이 끊어지지 않고 입체 특이적 생성물을 형성함으로써 기계적인 힘에 의한 기계·화학적 반응의 생성물이 입체 특이성을 가진다는 것을 밝힌바, 본 발명에 따르면 기계적인 힘에 의한 이성질체 메카노포어의 입체 특이적 생성물을 제조할 수 있는바, 신소재 분야 등 다양한 산업 분야에서 널리 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0071] 도 1은 단량체(*cis*-1 및 *trans*-1으로 표시)로부터 엔트로피-구동된 개환 복분해 공중 고분자화 반응을 통해 N-(4-메톡시페닐) 시스- 및 트랜스-아지리딘 공중합체(*cis*-2 및 *trans*-2로 표시)의 합성 반응식을 나타낸다.

도 2는 단량체(*cis*-1 및 *trans*-1) 및 고분자(*cis*-2 및 *trans*-2)의 ^1H NMR 스펙트럼을 비교하여 나타낸 것이다.

도 3은 시스-2 및 트랜스-2의 크기 배제 크로마토그래피(SEC) 결과를 나타내며, 삽화는 전체 SEC 도표를 나타낸다.

도 4는 30% 진폭에서 2시간 동안의 초음파 처리 전후의 시스-2 및 트랜스-2의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 5는 톨루엔에서 110℃에서 0시간, 및 2시간 및 16시간 동안 가열한 후, 시스-아지리딘 모델 화합물(대분자 골격이 없는 상응하는 소분자)의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타내는데, ^1H NMR 분석에 따르면, 트랜스 대 시스 이성질체의 비는 2시간 및 16시간 후 각각 1:20 및 2:1이었다.

도 6은 시스-3의 분자구조 및 상응하는 모델 화합물(트랜스-피롤린)을 나타내며, 또한 기계·화학적 반응의 반응물(시스-2) 및 산물(시스-3)과 피롤린 모델 화합물의 ^1H NMR 스펙트럼을 비교하여 나타낸 것이다.

도 7은 트랜스-3의 분자구조 및 상응하는 모델 화합물(시스-피롤린)을 나타내며, 또한 기계·화학적 반응의 반응물(트랜스-2) 및 산물(트랜스-3)과 피롤린 모델 화합물의 ^1H NMR 스펙트럼을 비교하여 나타낸 것이다.

도 8은 시스-2 및 트랜스-2 반응물로부터 형성된 기계·화학적 산물(*cis*-3 및 *trans*-3로 표시)의 분자 구조와 이에 상응하는 열 생성물(*cis*-3-heat 및 *trans*-3-heat), 및 이들의 ^1H NMR 스펙트럼을 비교하여 나타낸 것이다.

도 9는 동일한 조건 하에서 2시간 동안의 초음파 처리 전후의 시스- 및 트랜스-아지리딘 모델 화합물(대분자 골격이 없는, 상응하는 소분자)의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타낸다.

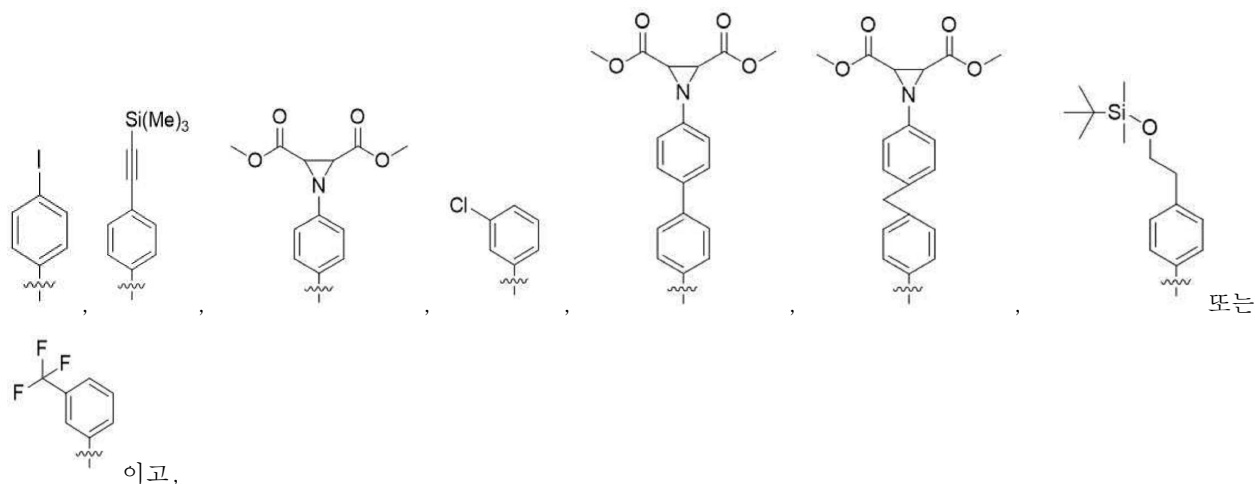
도 10은 인장 응력의 시뮬레이션을 위한 최적화된 시스- 및 트랜스-아지리딘의 구조이다. 메톡시기 사이의 직선 거리(Δd , Å)는 시스-와 트랜스-아지리딘 모두 동일하게 0.0에서 2.05Å로 증가시키며 계산하였다.

도 11은 Δd 의 함수로서, 메톡시기 사이의 거리 변화에 따른 분자의 에너지를 나타낸 도표이다.

도 12는 Δd 의 함수로서 메톡시기 사이의 직선 거리 메톡시기 사이의 직선거리 변화에 따른 아지리딘 탄소 사이(각각 시스- 및 트랜스-아지리딘에 대해 C1-C2 및 C3-C4)의 거리 변화의 도표이다.

도 13은 Δd 의 함수로서 메톡시기 사이의 직선 거리 메톡시기 사이의 직선거리 변화에 따른 아지리딘 탄소 사이(각각 시스- 및 트랜스-아지리딘에 대해 C1-C2 및 C3-C4)의 natural atomic charge의 변화에 대한 도표이다.

도 14는 Δd 의 함수로서 메톡시기 사이의 직선 거리 변화에 따른 아지리딘 질소의 natural atomic charge의 변

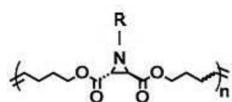


[0085] 상기 화학식 1-1에서 n은 바람직하게는 123 내지 125 중 하나의 정수이며,

[0086] 상기 화학식 1-2에서 m은 바람직하게는 123 내지 125 중 하나의 정수이다.

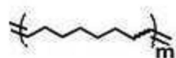
[0087] 본 발명은 다른 관점에서, 하기 [화학식 2-1]로 표시되는 반복 단위 및 하기 [화학식 2-2]로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 고분자 화합물에 관한 것이다.

[0088] [화학식 2-1]

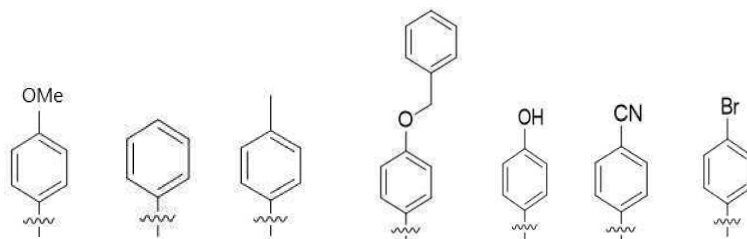


[0089]

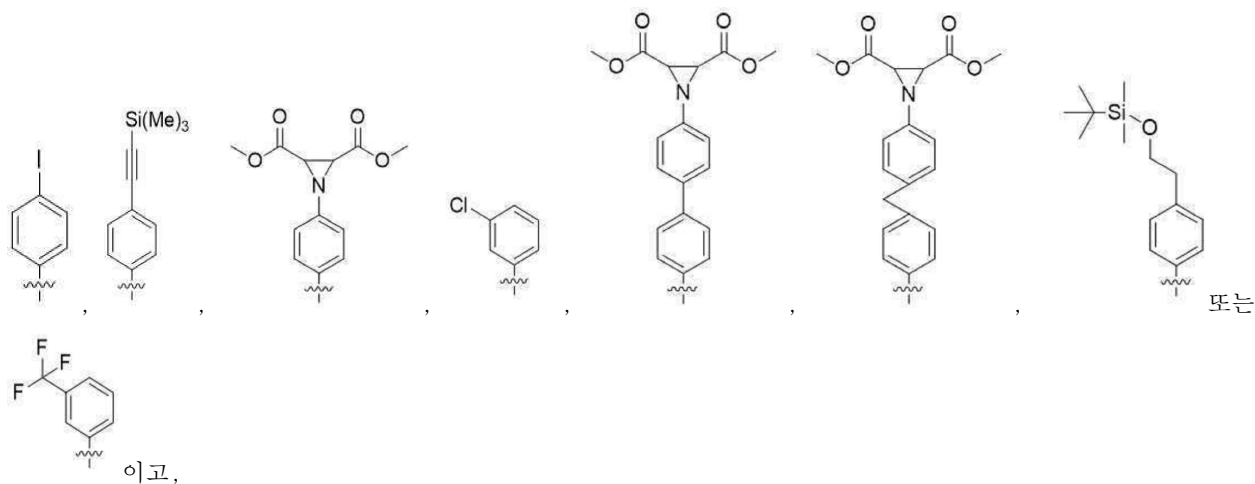
[0090] [화학식 2-2]



[0091]



[0092] 상기 화학식 2-1에서 R은 바람직하게는



[0093] 상기 화학식 2-1에서 n은 바람직하게는 108 내지 110 중 하나의 정수이며,

[0094] 상기 화학식 2-2에서 m은 바람직하게는 108 내지 110 중 하나의 정수이다.

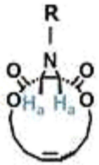
[0095] 본 발명은 또 다른 관점에서, 하기 [화학식 3]으로 표시되는 시스-사이클로옥테인 및 하기 [화학식 4]로 표시되는 아지리딘 단량체를 중합하여, 하기 [화학식 1-1]로 표시되는 반복 단위 및 하기 [화학식 1-2]로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 고분자 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0096] [화학식 3]



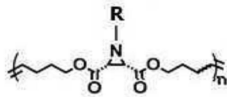
[0097]

[0098] [화학식 4]



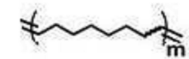
[0099]

[0100] [화학식 1-1]



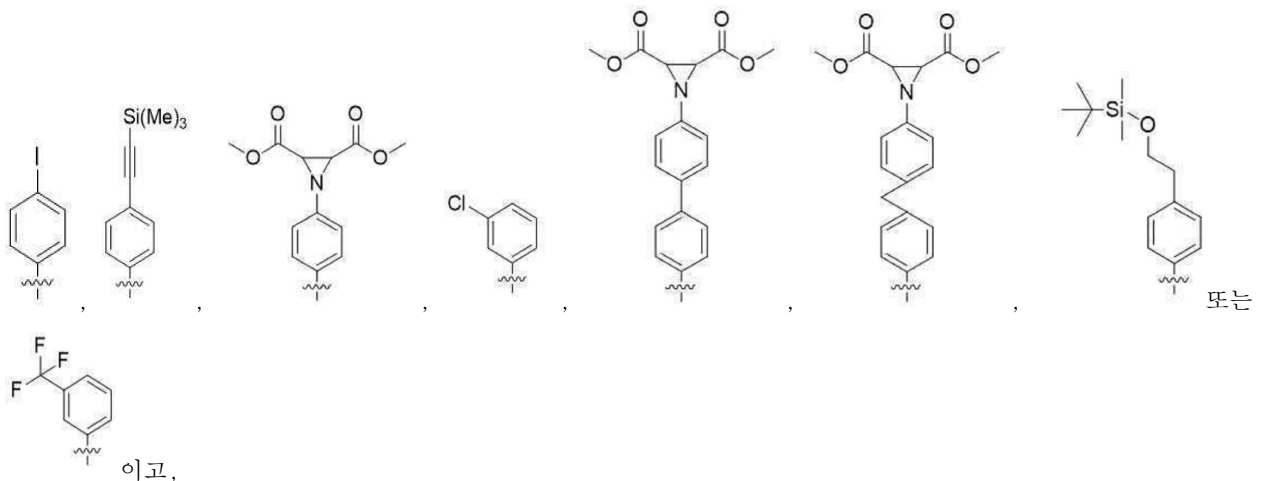
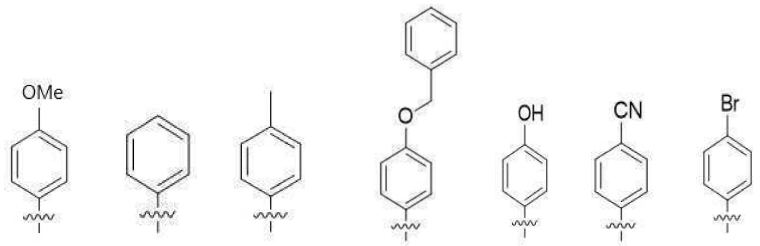
[0101]

[0102] [화학식 1-2]



[0103]

[0104] 상기 화학식 1-1에서 R은 바람직하게는



[0105] 상기 화학식 1-1에서 n은 바람직하게는 123 내지 125 중 하나의 정수이며,

[0106] 상기 화학식 1-2에서 m은 바람직하게는 123 내지 125 중 하나의 정수이다.

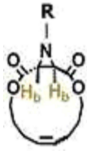
[0107] 본 발명은 다른 관점에서, 하기 [화학식 3]으로 표시되는 시스-사이클로옥테인 및 하기 [화학식 5]로 표시되는 아지리딘 단량체를 중합하여, 하기 [화학식 2-1]로 표시되는 반복 단위 및 하기 [화학식 2-2]로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 고분자 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0108] [화학식 3]



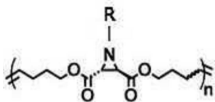
[0109]

[0110] [화학식 5]



[0111]

[0112] [화학식 2-1]



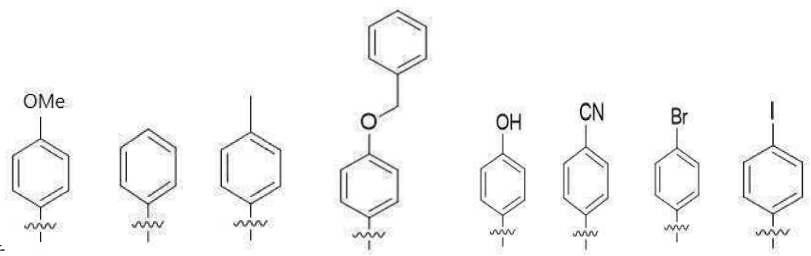
[0113]

[0114] [화학식 2-2]

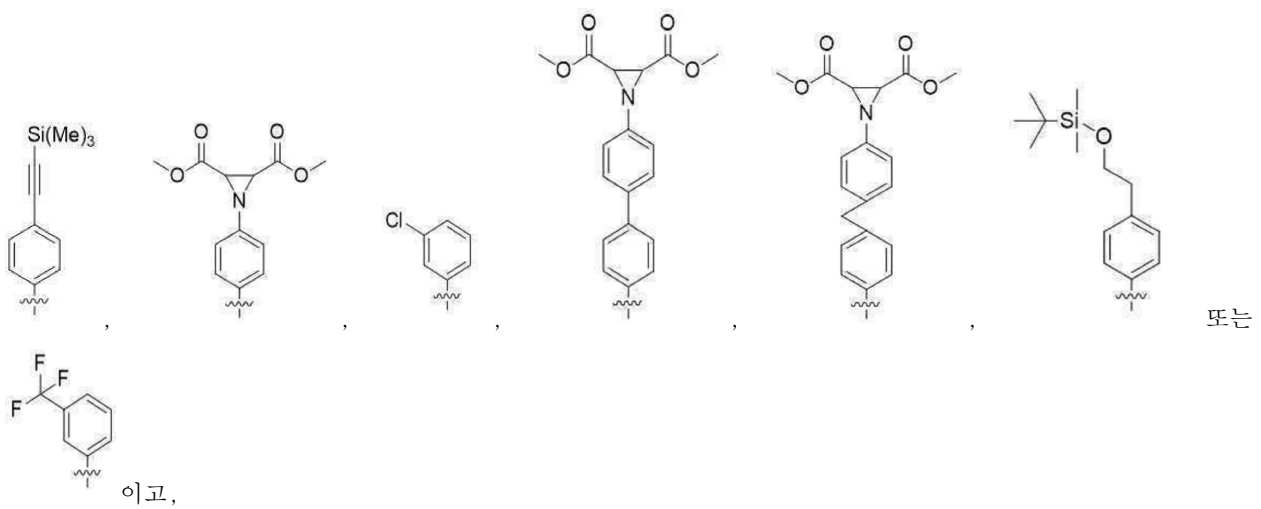


[0115]

[0116] 상기 화학식 2-1에서 R은 바람직하게는



[0116]

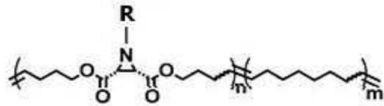


[0117] 상기 화학식 2-1에서 n은 바람직하게는 108 내지 110 중 하나의 정수이며,

[0118] 상기 화학식 2-2에서 m은 바람직하게는 108 내지 110 중 하나의 정수이다.

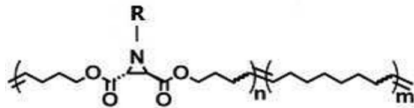
[0119] 본 발명에 있어서, 상기 고분자 화합물은 하기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표시되는 고분자 화합물인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0120] [화학식 1]



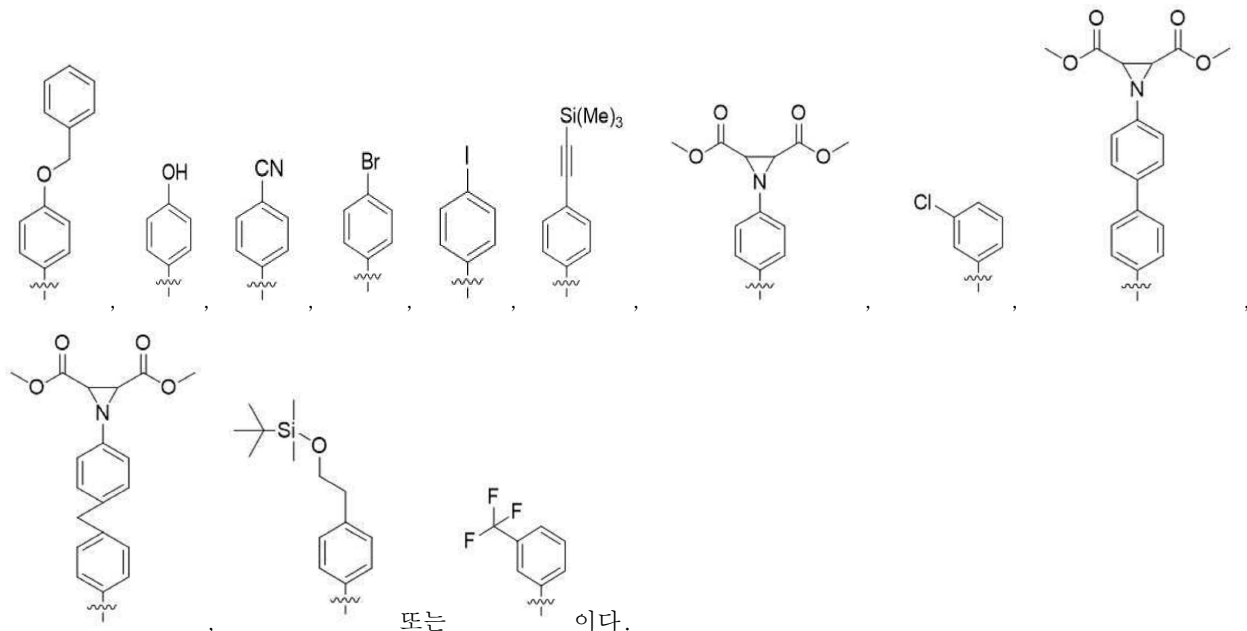
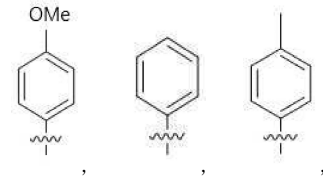
[0121]

[0122] [화학식 2]



[0123]

[0124] 본 발명에 있어서, 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, R은 바람직하게는



[0125] 본 발명에 있어서, 상기 화학식 1에서, n 및 m은 바람직하게는 각각 123 내지 125 중 하나의 정수이고, 상기 화학식 2에서, n 및 m은 바람직하게는 각각 108 내지 110 중 하나의 정수이다.

[0126] 본 발명에 있어서, 상기 고분자 화합물은 기계적인 힘에 의해 고리 첨가 반응을 하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0127] 본 발명에 있어서, 상기 방법은 엔트로피-구동된 개환 복분해 공중 고분자화 반응을 통해 중합하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0128] 본 발명에 있어서, 상기 시스-사이클로옥테인 및 아지리딘 단량체는 바람직하게는 시스-사이클로옥테인 대 아지리딘 단량체의 비율로 1:0.5 내지 1:1.5, 더욱 바람직하게는 1:1의 몰비로 사용되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0129] 본 발명에 있어서, 상기 고분자 화합물을 제조하는 방법은 그립스 촉매 하에서 중합하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0131] [실시예]

[0132] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물

에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[0134] **실시예 1: 실험 방법**

[0135] 1-1: 재료

[0136] 달리 명시되지 않는 한, 모든 시약은 공급된 대로 사용하였다. 모든 유기 용매는 대정에서 구매하였고, 물은 Aqua MAX-Basic System(탈이온수, 전기저항 $\sim 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)을 이용하여 정제하였다.

[0137] 1-2: 특성규명

[0138] 용매로 CDCl_3 및 내부 표준으로 잔류 용매를 사용하여 Bruker FT-NMR Advance-500 상에서 ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼을 기록하였다. 화학적 이동은 내부 TMS와 관련하여 ppm(parts per million)으로 표시하였고, 결합 상수(J)는 헤르츠(Hertz)로 표시하였다. ESI 질량 분석 측정은 Bruker compat Q-TOF MS 상에서 기록하였다.

[0139] 1-3: 크기 배제 크로마토그래피

[0140] 35°C 에서 THF 내에서 Agilent 1100 펌프, RI 검출기, Agilent G1362A RID 간섭 굴절계(RI) 및 일련의 2개의 Agilent PL 겔 컬럼($7.5 \times 300 \text{ mm}$, $20 \mu\text{m}$ MIXED-A) 및 $10 \mu\text{m}$ MIXED-A를 이용하여, 크기 배제 크로마토그래피(Size exclusion chromatography, SEC) 분석을 수행하였다. dn/dc 값을 이용하여 분자량을 계산하였고, 이를 컬럼으로부터 100% 질량 용리를 가정하여 각각의 주입에 대해 얻었다.

[0141] 1-4: 초음파추출

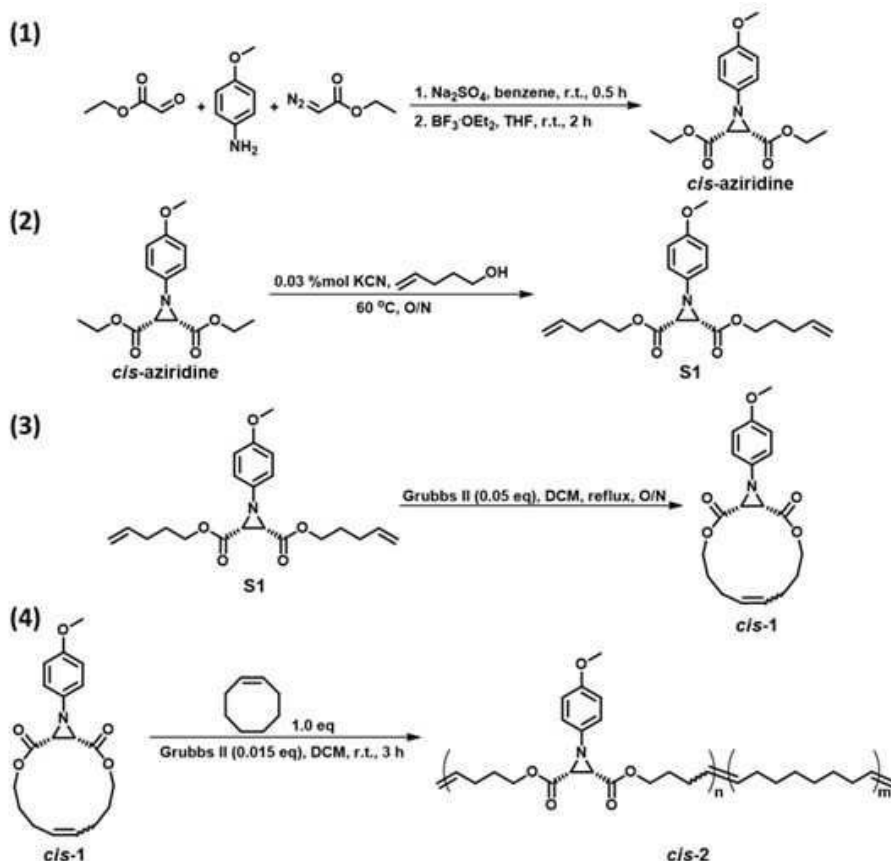
[0142] Sonics and Materials(<http://www.sonics.biz/>)의 25.0 mm 의 교체가능한 티타늄 팁 프로브를 사용하여 20kHz 에서 작동하는 Vibracell Model VCX500 상에서 억제제가 없는 THF에서, 초음파 실험을 수행하였다. 각각의 초음파 처리는 초음파 처리 전 30분 동안 버블링 N_2 로 탈산소화된 억제제가 없는 THF 내 1 mg/mL 고분자 또는 소분자 용액에서 수행하였다. 빙수조에서 온도를 $4-8^\circ\text{C}$ 로 유지하였고, 초음파 펄스 시퀀스를 1초 켜짐/1초 꺼짐으로 설정하였다.

[0144] **실시예 2: 아지리딘 고분자 화합물의 합성**

[0145] 2-1: 시스-N-(4-메톡시페닐) 아지리딘 공중합체(*cis*-N-(4-methoxyphenyl) aziridine copolymer; *cis*-2)의 합성

[0146] 하기 [반응식 1]에 따른 단계를 통하여 시스-N-(4-메톡시페닐) 아지리딘 공중합체(*cis*-2)를 합성하였다.

[0147] [반응식 1]



[0148]

[0149] (1) ((2*R*,3*S*)-디에틸 1-(4-메톡시페닐) 아지리딘-2,3-디카르복실레이트 ((2*R*,3*S*)-diethyl 1-(4-methoxyphenyl)aziridine-2,3-dicarboxylate; *cis*-aziridine)의 합성

[0150] 둥근 바닥 플라스크에서, 벤젠(200mL)에 용해되어 있는 4-메톡시아닐린(1.08 g, 8.8 mmol), 알킬 글리옥실레이트(1.34 g, 13.2 mmol)과 무수 Na_2SO_4 (9.00 g) 혼합물을 30분 동안 교반시킨다. Na_2SO_4 를 압착 여자로 제거한 후, 냉각 트랩이 장착된 오일 펌프로 용매를 제거하였다. 잔여물을 다시 에테르(180 ml)에 용해시킨 후 0.5 mL의 삼불화 붕소 에테레이트(boron trifluoride etherate)를 첨가하였다. 알킬 디아조아세테이트(1.10 g, 9.4 mmol)용액을 한 방울씩 첨가한 후 2시간 동안 교반하였다. 이후, 1.0 mL의 트리에틸아민으로 킨칭하였다. 혼합물을 물로 희석시킨 후, 유기층을 DCM으로 추출하고 Mg_2SO_4 상에서 건조시켰다. 조 생성물은 실리카 겔 크로마토그래피(용리액: 헥산 중 25 % EtOAc)에 의해 정제하여 시스-아지리딘(*cis*-aziridine)을 90 % 수율로 수득하였다.

[0151] 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.96 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 6.80 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 4.28 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 3.76 (s, 3H), 3.02 (s, 2H), 1.32 (t, J = 7.2 Hz, 6H).

[0152] ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 14.12, 43.27, 55.48, 61.80, 114.37, 120.92, 144.18, 156.24, 167.07 ppm.

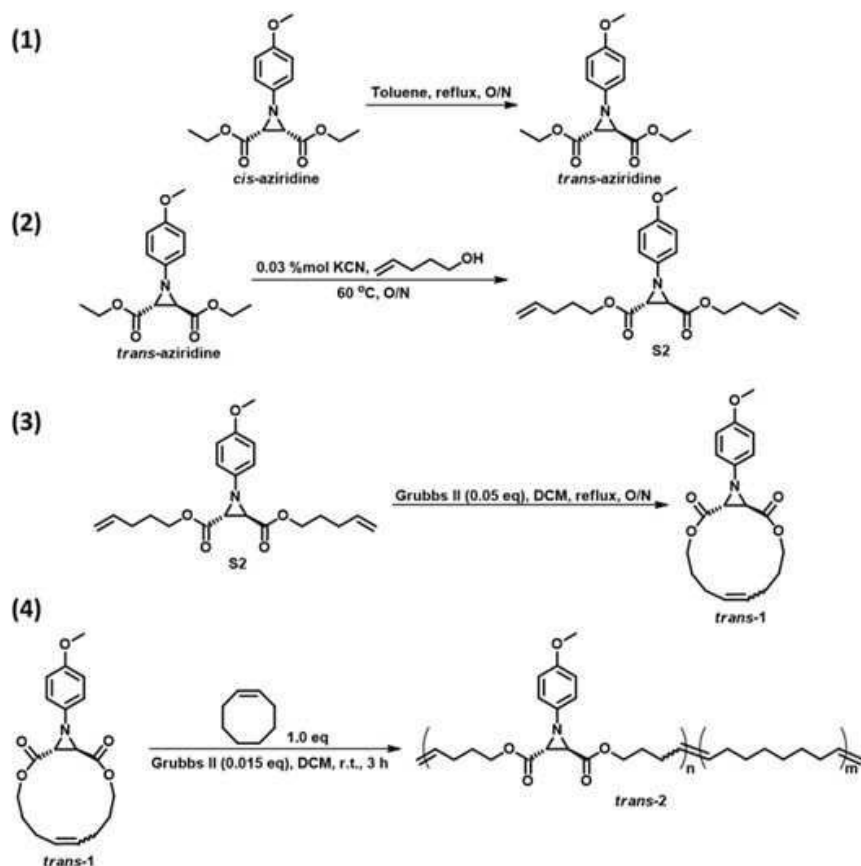
[0153] HRMS (ESI) m/z : $[M+Na]^+$ calcd for $C_{15}H_{19}NNaO_5$: 316.1161; found: 316.1155.

[0154] (2) ((2*R*,3*S*)-디(펜트-4-엔-1-일) 1-(4-메톡시페닐)아지리딘-2,3-디카르복실레이트((2*R*,3*S*)-di(pent-4-en-1-yl) 1-(4-methoxyphenyl)aziridine-2,3-dicarboxylate; S1)의 합성

[0155] 둥근 바닥 플라스크에서, 펜트-4-엔-1-올(20 mL)에 용해되어 있는 시스-아지리딘(1.25 g, 4.26 mmol)과 시안화 칼륨(0.03 mol%) 혼합물을 60°C에서 18시간 동안 교반시켰다. 혼합물을 물로 희석시킨 후, 유기층을 DCM으로 추출하고 Mg_2SO_4 상에서 건조시켰다. 조 생성물은 실리카 겔 크로마토그래피(용리액: 헥산 중 20 % EtOAc)에 의해 정제하여 S1을 47 % 수율로 수득하였다.

- [0156] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.95 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.80 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 5.81 (m, 2H), 5.04 (m, 4H), 4.22 (t, 4H), 3.76 (s, 3H), 3.03 (s, 2H), 2.15 (m, 4H), 1.80 (m, 4H).
- [0157] ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 27.61, 29.67, 43.25, 55.49, 65.25, 114.39, 115.43, 120.89, 137.25, 144.20, 156.25, 167.05 ppm.
- [0158] HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NNaO}_5$: 396.1787; found: 396.1781.
- [0159] (3) (1*R*,14*S*)-15-(4-메톡시페닐)-3,12-디옥사-15-아자바이사이클로[12.1.0]펜타데크-7-엔-2,13-디온 ((1*R*,14*S*)-15-(4-methoxyphenyl)-3,12-dioxa-15-azabicyclo[12.1.0]pentadec-7-ene-2,13-dione; *cis*-1)의 합성
- [0160] 둥근 바닥 플라스크에서, Si(0.40 g, 1.0 mmol)을 DCM (100 mL)에 용해시켰다. 용액을 상온에서 30분 동안 N_2 로 버블링시켰다. N_2 하에서 그럽스 2세대 촉매(Grubbs second generation catalyst; 0.04 g, 0.05 mmol)을 첨가시켰다. 반응 용액을 18시간 동안 환류시켰다. 반응을 종결시키기 위해, 1 mL의 에틸 비닐 에테르를 첨가하여 퀀칭시킨 후, 30분 동안 교반시켰다. 반응 용액을 상온으로 시킨 후, 냉각 트랩이 장착된 오일 펌프로 용매를 제거하였다. 혼합물을 물로 희석시킨 후, 유기층을 DCM으로 추출하고 Mg_2SO_4 상에서 건조시켰다. 조 생성물은 실리카 겔 크로마토그래피(용리액: 헥산 중 25 % EtOAc)에 의해 정제하여 *cis*-1을 80 % 수율로 수득하였다.
- [0161] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.95 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.79 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 5.36 (m, 2H), 4.19 (m, 4H), 3.75 (s, 3H), 3.04 (s, 2H), 2.12 (m, 4H), 1.67 (m, 4H).
- [0162] ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 22.98, 28.07, 43.35, 55.44, 63.97, 114.34, 120.76, 129.46, 144.12, 156.16, 166.87 ppm.
- [0163] HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NNaO}_5$: 368.1474; found: 368.1468.
- [0164] (4) 시스-*N*-(4-메톡시페닐) 아지리딘 공중합체(*cis-N*-(4-methoxyphenyl) aziridine copolymer; *cis*-2)의 합성
- [0165] 둥근 바닥 플라스크에서, *cis*-1(0.14 g, 0.4 mmol)와 *cis*-사이클로옥테인(0.044 g, 0.4 mmol)을 0.1 mL의 DCM에 용해시켰다. 1.64 mg의 그럽스 2세대 촉매를 1 mL의 DCM에 용해시켰다. 0.1 mL의 그럽스 2세대 촉매 용액을 반응 용액에 첨가시켰다. 30분 후 점도가 증가한 반응 용액에 0.1 mL의 DCM을 첨가시켰다. 반응 용액을 18시간 동안 교반시켰다. 반응 용액에 메탄올을 첨가하여 고분자를 침전시킨 후, 다시 DCM으로 용해하였다. 추가로 메탄올로 재침전시킨 후, 냉각 트랩이 장착된 오일 펌프로 용매를 제거하였다. 0.16 g의 polymer를 합성하였다.
- [0166] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.95 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.80 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 5.38 (m, 5H), 4.20 (m, 4H), 3.76 (s, 3H), 3.02 (s, 2H), 1.96 (m, 10H), 1.75 (m, 4H), 1.30 (m, 13H).
- [0167] ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : ppm.
- [0168] M_n = 58.5 kDa, PDI = 1.89
- [0169] 2-2: 트랜스-*N*-(4-메톡시페닐) 아지리딘 공중합체(*trans-N*-(4-methoxyphenyl) aziridine copolymer; *trans*-2)의 합성
- [0170] 하기 [반응식 2]에 따른 단계를 통하여 트랜스-*N*-(4-메톡시페닐) 아지리딘 공중합체(*trans*-2)를 합성하였다.

[0171] [반응식 2]



[0172]

[0173] (1) (2R,3R)-디에틸 1-(4-메톡시페닐)아지리딘-2,3-디카르복실레이트((2R,3R)-diethyl 1-(4-methoxyphenyl)aziridine-2,3-dicarboxylate; *trans*-aziridine)의 합성

[0174] 둥근 바닥 플라스크에서, 트랜스-아지리딘(*trans*-aziridine; 1.29 g, 4.4 mmol)을 20 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 반응 용액을 24시간 동안 환류시켰다. 반응 용액을 상온으로 시킨 후, 각 트랩이 장착된 오일 펌프로 용매를 제거하였다. 혼합물을 물로 희석시킨 후, 유기층을 DCM으로 추출하고 Mg_2SO_4 상에서 건조시켰다. 조 생성물은 실리카 겔 크로마토그래피(용리액: 헥산 중 20 % EtOAc)에 의해 정제하여 *trans*-aziridine을 65 % 수율로 수득하였다.

[0175] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.84 (m, 2H), 6.77 (m, 2H), 4.16 (m, 4H), 3.74 (s, 3H), 3.42 (s, 2H), 1.21 (t, $J = 7$ Hz, 6H).

[0176] ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 14.02, 42.30, 55.37, 61.76, 114.18, 120.70, 140.32, 155.83 ppm.

[0177] HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{NO}_5$: 294.1341; found: 294.1336.

[0178] (2) (2R,3R)-디(펜트-4-엔-1-일) 1-(4-메톡시페닐)아지리딘-2,3-디카르복실레이트((2R,3R)-di(pent-4-en-1-yl) 1-(4-methoxyphenyl)aziridine-2,3-dicarboxylate; S2)의 합성

[0179] 둥근 바닥 플라스크에서, 펜트-4-엔-1-올(20 mL)에 용해되어 있는 트랜스-아지리딘(0.6 g, 2.05 mmol)과 시안화칼륨(0.03 mol%) 혼합물을 60 °C에서 18시간 동안 교반시켰다. 혼합물을 물로 희석시킨 후, 유기층을 DCM으로 추출하고 Mg_2SO_4 상에서 건조시켰다. 조 생성물은 실리카 겔 크로마토그래피(용리액: 헥산 중 20 % EtOAc)에 의해 정제하여 S2를 54 % 수율로 수득하였다.

[0180] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.84 (m, 2H), 6.78 (d, 2H), 5.77 (ddt, $J = 17, 10.3, 6.7\text{X}(2)$ Hz, 2H), 5.01 (m, 4H), 4.11 (m, 4H), 3.75 (s, 3H), 3.43 (s, 2H), 2.06 (m, 4H), 1.69 (m, 4H).

[0181] ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 27.63, 29.83, 42.33, 55.38, 65.22, 114.27, 115.45, 120.64, 137.15, 155.89

ppm.

- [0182] HRMS (ESI) m/z : $[M+Na]^+$ calcd for $C_{21}H_{27}NNaO_5$: 396.1787; found: 396.1781.
- [0183] (3) (1*R*,14*R*)-15-(4-메톡시페닐)-3,12-디옥사-15-아자바이사이클로[12.1.0]펜타데크-7-엔-2,13-디온((1*R*,14*R*)-15-(4-methoxyphenyl)-3,12-dioxo-15-azabicyclo[12.1.0]pentadec-7-ene-2,13-dione; *trans*-1)의 합성
- [0184] 둥근 바닥 플라스크에서 S2(0.33 g, 0.8 mmol)을 DCM(100 mL)에 용해시켰다. 용액을 상온에서 30분동안 N_2 로 버블링 시켰다. N_2 하에서 그룹스 2세대 촉매(0.04 g, 0.05 mmol)를 첨가시켰다. 반응 용액을 18시간 동안 환류 시켰다. 반응을 종결시키기 위해, 1 mL의 에틸 비닐 에테르를 첨가하여 켄칭시킨 후, 30분 동안 교반시켰다. 반응 용액을 상온으로 시킨 후, 냉각 트랩이 장착된 오일 펌프로 용매를 제거하였다. 혼합물을 물로 희석시킨 후, 유기층을 DCM으로 추출하고 Mg_2SO_4 상에서 건조시켰다. 조 생성물은 실리카 겔 크로마토그래피(용리액: 헥산 중 20 % EtOAc)에 의해 정제하여 *trans*-1을 50 % 수율로 수득하였다.
- [0185] 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.82 (m, 2H), 6.76 (d, 2H), 5.45 (m, 2H), 4.09 (m, 4H), 3.74 (s, 3H), 3.40 (s, 2H), 2.03 (m, 4H), 1.68 (m, 4H).
- [0186] ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 23.57, 28.12, 28.56, 42.26, 55.34, 64.95, 114.20, 120.59, 129.35, 129.91, 137.10, 140.23, 155.81, 167.00 ppm.
- [0187] HRMS (ESI) m/z : $[M+Na]^+$ calcd for $C_{19}H_{23}NNaO_5$: 368.1474; found: 368.1468.
- [0188] (4) 트랜스-*N*-(4-메톡시페닐) 아지리딘 공중합체(*trans*-*N*-(4-methoxyphenyl) aziridine copolymer; *trans*-2)의 합성
- [0189] 둥근 바닥 플라스크에서, *trans*-1(0.14 g, 0.4 mmol)와 *cis*-사이클로옥테인(0.044 g, 0.4 mmol)을 0.1 mL의 DCM에 용해시켰다. 1.64 mg의 그룹스 2세대 촉매를 1 mL의 DCM에 용해시켰다. 0.1 mL의 그룹스 2세대 촉매 용액을 반응 용액에 첨가시켰다. 30분 후 점도가 증가한 반응 용액에 0.1 mL의 DCM을 첨가시켰다. 반응 용액을 18시간 동안 교반시켰다. 반응 용액에 메탄올을 첨가하여 고분자를 침전시킨 후, 다시 DCM으로 용해하였다. 추가로 메탄올로 재침전 시킨 후, 냉각 트랩이 장착된 오일 펌프로 용매를 제거하였다. 0.16 g의 고분자를 합성하였다.
- [0190] 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.82 (m, 2H), 6.77 (m, 2H), 5.38 (m, 5H), 4.10 (m, 4H), 3.74 (s, 3H), 3.42 (s, 2H), 1.95 (m, 10H), 1.63 (m, 4H), 1.30 (m, 10H).
- [0191] ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 23.39, 27.19, 28.12, 28.23, 28.59, 28.64, 29.01, 29.48, 29.60, 29.71, 32.53, 32.57, 42.33, 55.35, 65.32, 114.24, 120.63, 128.27, 129.00, 129.74, 130.31, 131.75, 140.36, 155.86, 167.09 ppm.
- [0192] M_n = 51.8 kDa, PDI = 2.74.
- [0194] **실시예 3: 아지리딘 고분자 화합물의 기계·화학적 이성질화 반응**
- [0195] 3-1: 아지리딘 고분자 화합물의 기계·화학적 이성질화 반응
- [0196] *cis*-2 및 *trans*-2이 각각 THF(1 mg/mL)에 용해되어 있는 용액을 고강도 프로브(20kHz, 30 % 진폭; 펄스 시퀀스: 1 초 켜짐 및 1 초 꺼짐)를 사용하여 4-8℃의 N_2 하에서 초음파 처리하였다. 2시간의 초음파 처리 후, *cis*-2 및 *trans*-2에 대한 1H NMR 스펙트럼의 변화가 일어나지 않은 것을 확인하였다(도 4). 대조적으로, *cis*-aziridine(즉, 고분자 골격이 없는 시스-*N*-(4-메톡시페닐; 도 5)이 열 조건(톨루엔에서 110 ℃)에 노출된 경우, 이성질화 반응이 진행되는 것을 관찰하였다. 가열 시, *trans*-aziridine을 나타내는 3.42 ppm의 새로운 양성자 공명이 1H NMR 스펙트럼에 나타났으며, *cis*-및 *trans*-aziridine의 혼합물이 형성된 것을 확인하였다(*trans*:*cis* = 1:20 및 2:1, 각각 2시간 및 16시간; 도 5). 이를 통해 열 조건 하에서는 아지리딘의 상당한 이성질화 반응이 일어나는 것을 입증하였고, 기계·화학적 조건 하에서는 이성질화 반응이 일어나지 않는 것을 확인하였다.
- [0197] 3-2: 아지리딘 고분자 화합물의 기계·화학적 고리 첨가 반응
- [0198] 본 발명자들은 '아지리딘 고분자의 기계·화학적 이성질화 반응'을 통해 아지리딘이 좋은 메카노포어가 아님을 가정했다. 해당 가설을 증명하기 위해 각각의 *cis*-및 *trans*-2를 기계·화학적 이성질화 반응에 사용된 동일한

반응 조건 하에서 DMAD(dimethyl acetylenedicarboxylate)와 반응시켰다. 2시간 동안 초음파를 처리한 후 ^1H NMR 스펙트럼을 분석한 결과, 새로운 공명의 화학적 이동이 나타났음을 확인하였다. *cis*-2의 반응에서, $\delta = 6.61, 5.52, 4.07, 3.83$ 및 3.72 ppm에서 새로운 공명의 화학적 이동이 나타났다 (도 6); 유사하게, *trans*-2의 반응에 대한 ^1H NMR 스펙트럼은 $\delta = 6.71, 5.29$ 및 3.83 ppm에서 새로운 양성자 공명을 나타냈다(도 7). 기계·화학적 반응 후, 아지리딘 고분자의 ^1H NMR 스펙트럼은 별도로 합성된 피롤린 모델 화합물(*cis*-및 *trans*-pyrroline으로 표시됨)과의 비교를 통해 반응 여부를 확인하였다. 이 비교를 통해 반응 생성물(*cis*- 및 *trans*-3으로 표시됨)에서 새로 형성된 양성자 공명이 [3+2] 고리 첨가 생성물에 해당함을 나타내었다. *cis*-및 *trans*-생성물의 혼합물은 두 반응 모두에서 관찰되지 않았으며, 이는 기계·화학적 반응이 매우 입체 특이적임을 나타내었다(도 8). 기계·화학적 이성질화 반응의 관찰과 함께, 본 발명의 결과는 기계적인 힘이 C-C 또는 C-N 결합 절단으로 인한 아조메틴 일라이드(azomethine ylide)의 형성 없이 활성화되지 않은 아지리딘의 고리 첨가를 유도함을 의미한다. 온전한 아지리딘의 고리 첨가는 이전에 보고된 바가 없다는 점에서 주목할 만한 결과이다.

[0199] 소분자 시스템에 대해서도 대조 실험을 수행하였다. 큰 인장 응력은 펄스 초음파에 의해 생성되며, 이는 대개 고분자 골격에 의해 촉진된다. 고분자 시스템과 동일한 초음파 처리 조건 하에서, 시스- 및 트랜스-*N*-(4-메톡시페닐) 아지리딘 소분자(시스-아지리딘 및 트랜스-아지리딘으로 표시됨)는 DMAD와 반응하지 않았으며, ^1H NMR 스펙트럼에서 검출가능한 변화가 없음을 통해 증명되었다(도 9). 이러한 결과를 통해 아지리딘 공중합체의 펄스 초음파에 의한 고리 첨가 반응이 초음파에 의해 생성된 고압 에너지 및 증가된 온도에 의한 것이 아니라, 고분자 골격에 따른 인장 응력에 의해 야기된 것임을 확인하였다.

[0200] 3-3: 아지리딘 고분자 화합물의 기계적인 힘에 의한 입체 특이적 화학 반응 메커니즘의 규명

[0201] 기계·화학적 고리 첨가 반응의 메커니즘을 설명하기 위해, B3LYP / 6-31G^{*}에서 밀도 기능 이론(density functional theory)을 사용하여 CoGEF(Constrained Geometries for simulating External Force) 계산을 수행하였다. 기계적인 힘에 의해 유도된 아지리딘의 구조적 변화를 시뮬레이션하기 위해, 메톡시 치환기 사이의 거리(Δd , Å)를 도 10 표시된 것처럼 점차 증가시켰다. *cis*-및 *trans*-아지리딘 모델 화합물의 고리 구조에서 C-C 결합은 Δd 가 각각 1.70 및 $1.65\text{\AA}$ 에서 끊어진다. 그러나, 이는 아지리딘 고리가 기계적 힘에 의해 열리지 않는다는 실험적 결과와 반대되는 계산 결과이다.

[0202] 증가된 Δd 에 따른 아지리딘의 분자 에너지 변화를 계산하였다. 도 11에 도시된 바와 같이, 아지리딘의 상대적 에너지가 증가한다. 아지리딘 탄소(각각 *cis*-및 *trans*-aziridine에 대한 C1-C2 및 C3-C4)의 상대적 길이는 도 12에서 강조된 바와 같이 변화하였다. 도 13과 14는 메톡시기 사이의 길이 변화에 따른 아지리딘 탄소와 질소의 natural atomic charge 변화를 나타낸다.

[0203] 본 시뮬레이션 결과를 통해서는 아지리딘 고리의 기계-화학적 고리 첨가반응의 메커니즘을 명확하게 설명하지 못한다. 하지만 실험적 결과를 통해 아지리딘의 고리는 기계적인 힘에 의해 열리지 않고 고리 첨가 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 기계적인 힘에 의해 아지리딘의 탄소 결합이 끊어지지 않고 활성화된 아지리딘은 DMAD와 반응하여 피롤린 생성물을 생성한 것으로 확인되었다(도 8). 생성물의 입체 특이성이 실험적으로 관찰된 것과 일치하지 않기 때문에 반응 메커니즘에서 다음의 가능성이 제거되었다: i) 활성화된 아지리딘이 합동[3+2] 고리 첨가 반응 경로를 따르는 경우, *cis*-및 *trans*-아지리딘은 각각 *cis*- 및 *trans*-피롤린으로 전환되었을 것이다(도 15). 또한, ii) 기계-화학적 조건 하에서 아지리딘이 일라이드로 전환되는 경우(본 발명에 따라 사실이 아님), *cis*-및 *trans*-아지리딘의 반대방향 및 동일방향 회전식 개환은 동일한 W-형 아조메틴 일라이드를 생성하고, [3 +2] 고리 첨가 반응으로 *cis*-피롤린만이 형성되었을 것이다(도 16). 마지막으로 iii) 기계적인 힘에 의해 전자가 풍부한 질소의 lone pair electron이 탄소에 밀리고 탄소-탄소 시그마 결합이 DMAD를 공격한다면 dipolar 중간체는 동일한 입체화학적 구조를 갖게 된다. 이로 인해 *cis*-피롤린만이 형성되었을 것이다(도 17).

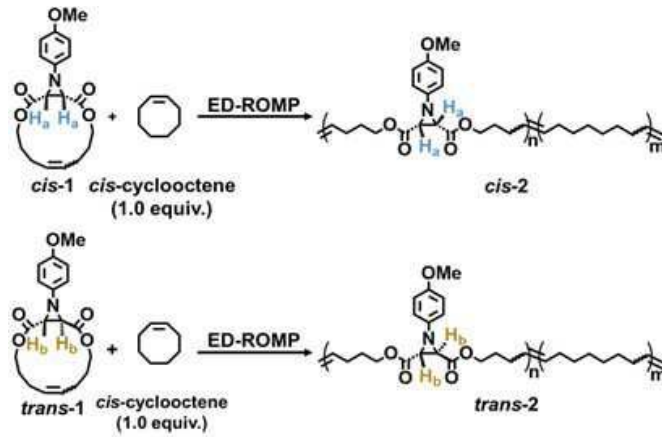
[0205] 본 발명은 아지리딘의 강력한 고리 구조가 기계·화학적 조건 하에서 이극성 물질과 반응한다는 것을 증명하였다. 이전에 보고된 바 없는 결과는 취약하지 않은 화학 구조가 취약성 메카노포어와의 기계·화학적 반응의 문제를 해결하기 위한 메카노포어로 간주될 수 있을 뿐만 아니라 기존의 반응 조건에서 접근할 수 없는 반응 경로를 반응이 진행될 수 있음을 시사한다. 아지리딘의 질소 원자는 *N*-치환기의 화학적 및 전자적 구조 제어가 가능하므로, 아지리딘 메카노포어의 기계-화학적 반응성을 조절할 수 있을 것으로 예상된다.

[0207] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은

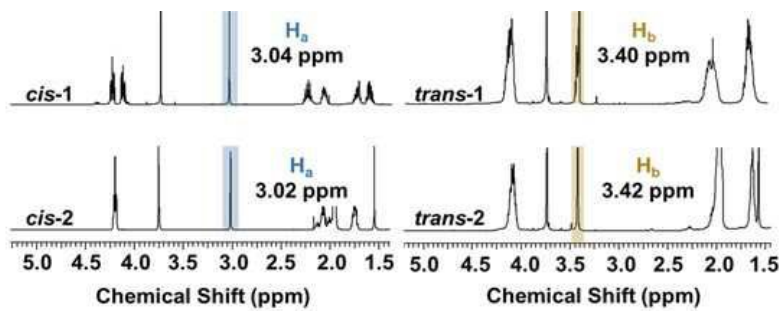
명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

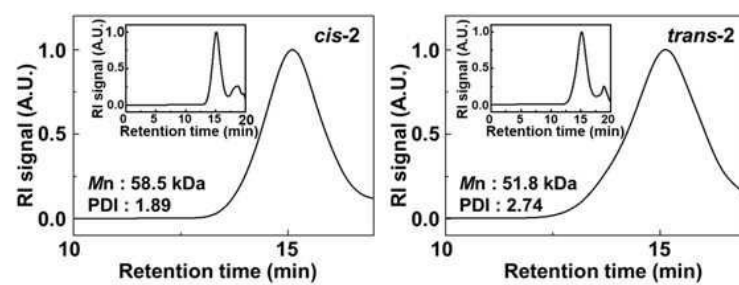
도면1



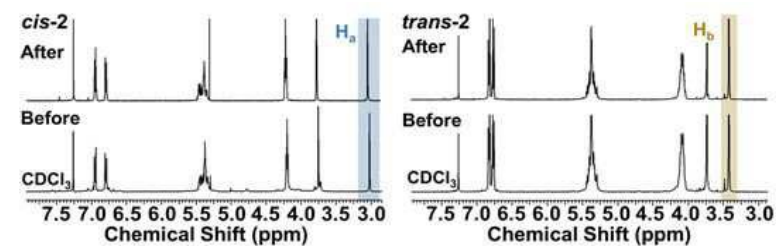
도면2



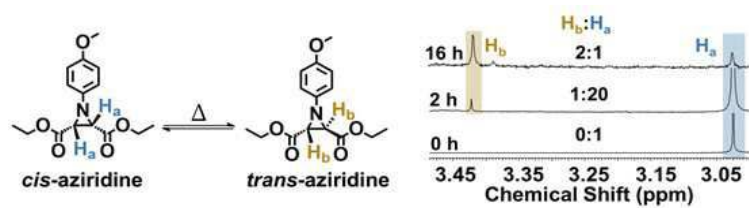
도면3



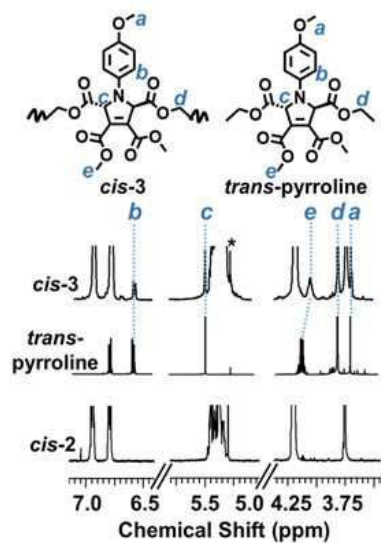
도면4



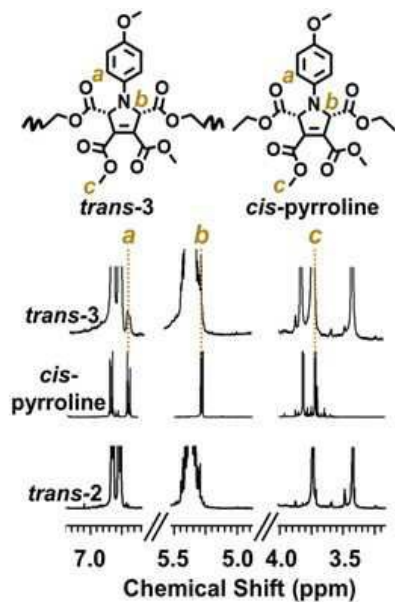
도면5



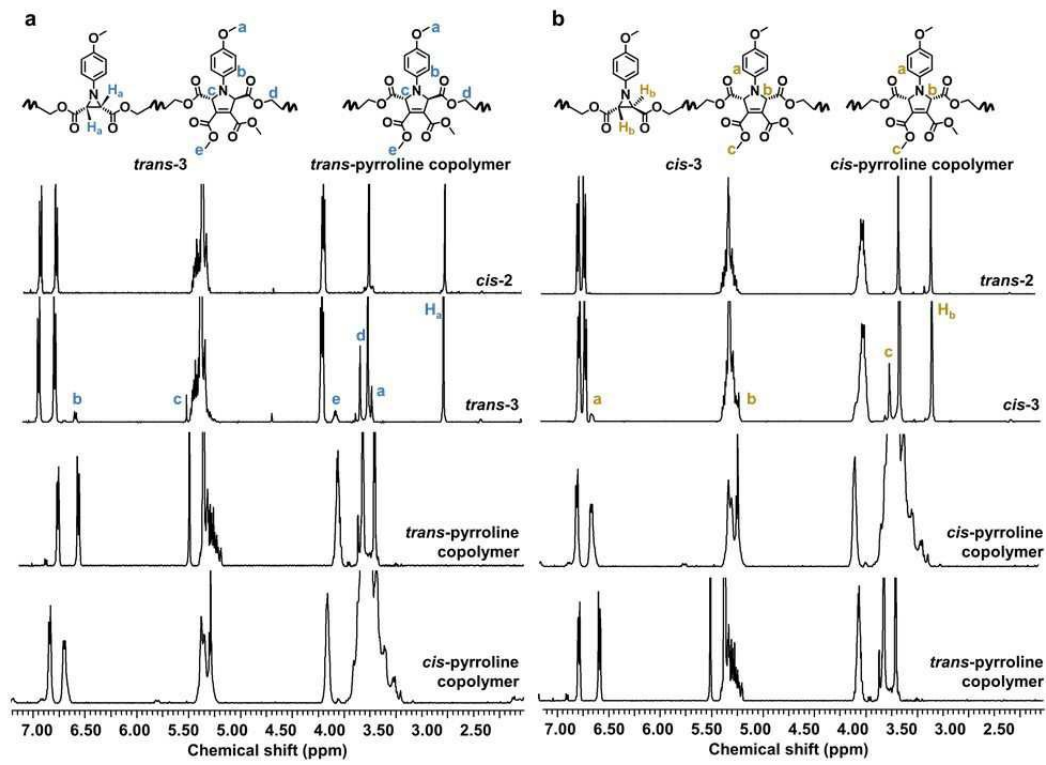
도면6



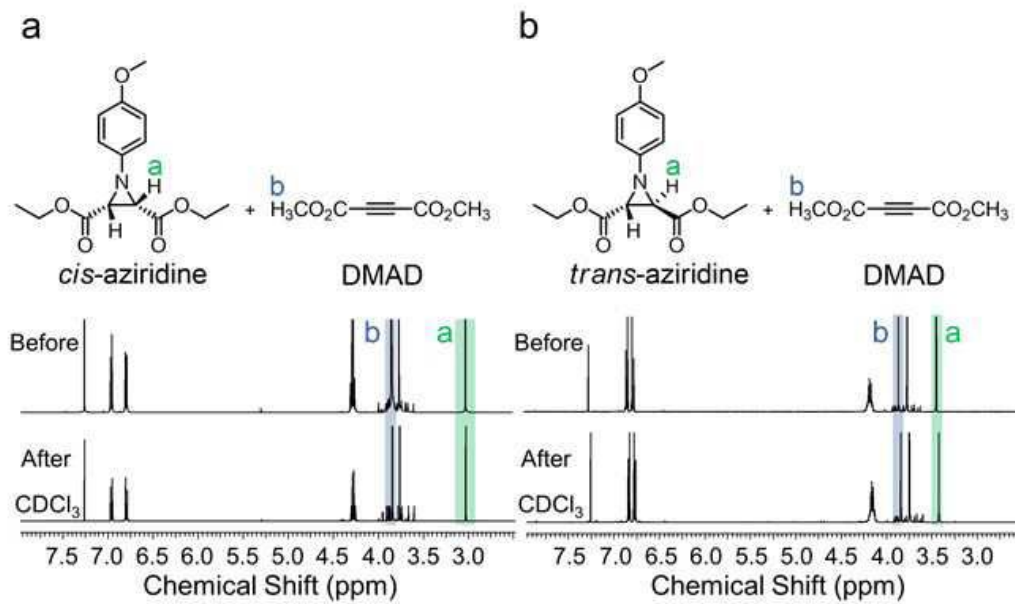
도면7



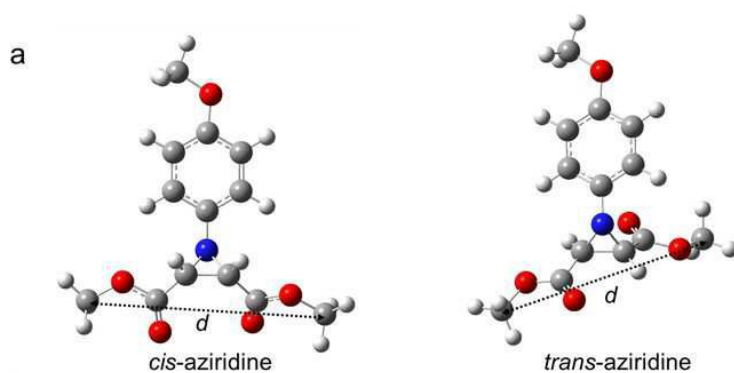
도면8



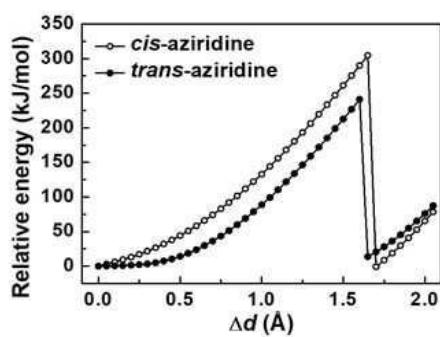
도면9



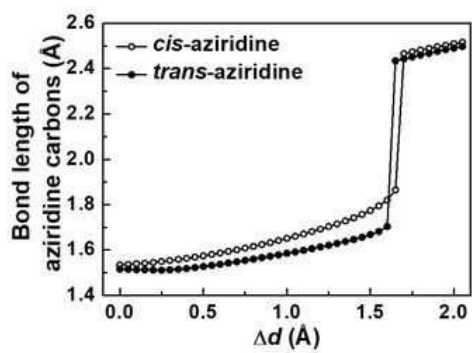
도면10



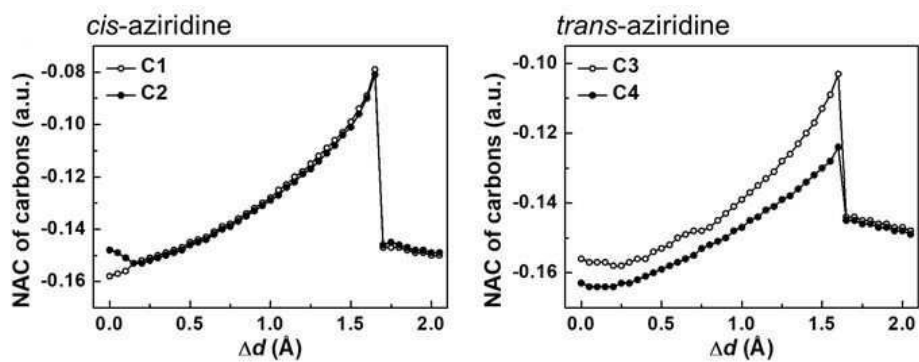
도면11



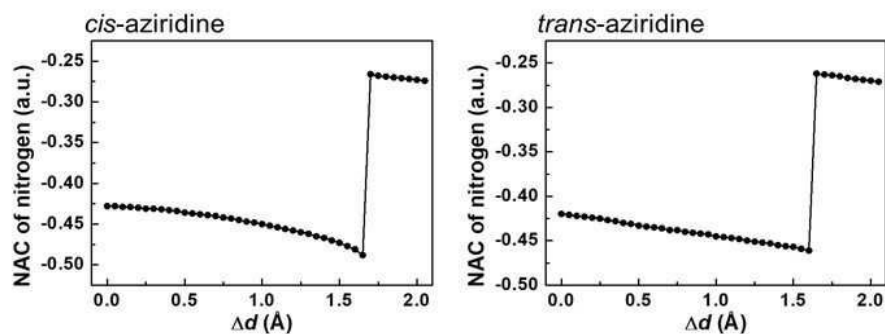
도면12



도면13

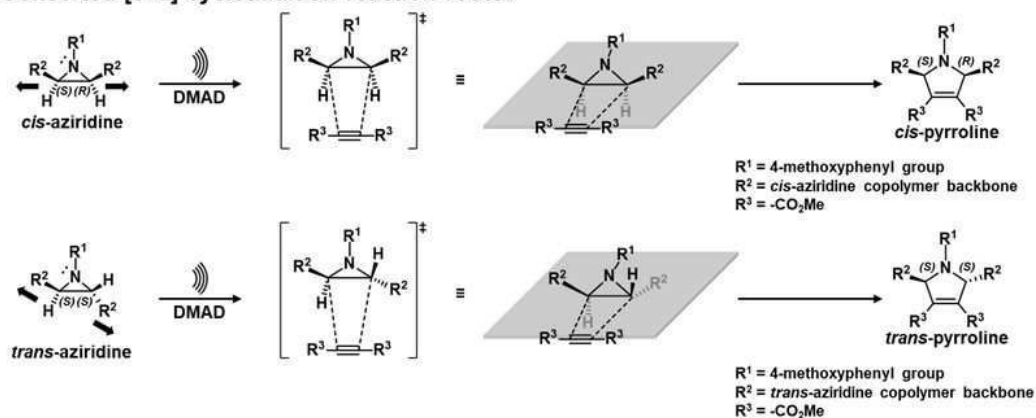


도면14



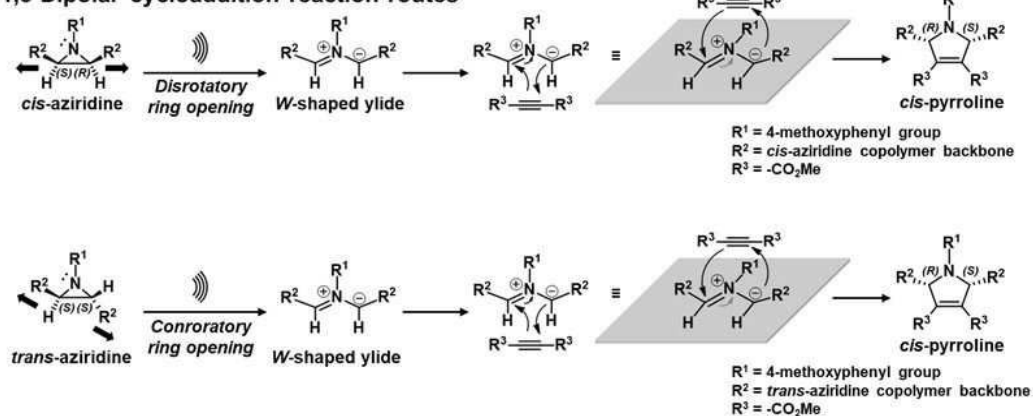
도면15

Concerted [3+2] cycloaddition reaction routes



도면16

1,3-Dipolar cycloaddition reaction routes



도면17

Stepwise cycloaddition reaction routes

