(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0054058
(43) 공개일자 2008년06월17일

(51) Int. Cl.
C07F 7/18 (2006.01) *C07F 7/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-0126147
(22) 출원일자 2006년12월12일
심사청구일자 2006년12월12일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교내
(72) 발명자
이상기
서울 영등포구 당산동 코롱스타폴리스 607호
이방숙
서울 노원구 중계2동 시영그린아파트 116동 411호
(74) 대리인
이원희

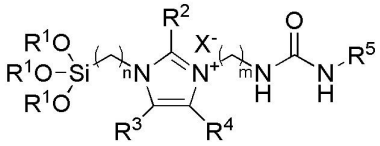
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 이중 작용기를 가지는 새로운 이온성 액체 및 그의제조방법

(57) 요 약

본 발명은 이중 작용기를 가지는 새로운 이온성 액체 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 하기 화학식 1로 표시되는 트리알콕시실릴기와 우레아 작용기를 동시에 포함하는 이미다졸염의 구조식을 가지는 새로운 이중 작용기를 가지는 이온성 액체를 개발하여, 이로써 표면이 개질된 실리카는 금속 촉매의 고정화 등 다양한 용도로 이용되어질 수 있고, 나아가, 실리카에 흡착된 이온성 액체가 녹아나오지 않는 지지형 이온성 액체상(supported ionic liquid phase) 촉매 시스템 개발함으로써 금속 촉매의 회수 및 재사용을 가능케 하여 경제성이 높다.

화학식 1



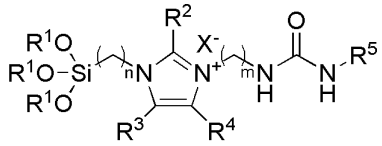
(상기 식에서, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, X, n 및 m은 명세서에 정의된 바와 같다.)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 트리알콕시실릴기와 우레아기를 동시에 포함하는 이미다졸염 구조의 이중 작용기를 가지는 이온성 액체.

<화학식 1>



(상기 식에서,

R_1은 C_1~C_4의 알킬기이고,

R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로, H 또는 C_1~C_6의 알킬기이고,

R^5는 H, C_1~C_{16}의 알킬기 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이고,

X는 BF_4, PF_6, SbF_6, NO_3, ClO_4, OSO_2CF_3 및 $N(SO_2CF_3)_2$로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이며,

n과 m은 서로 독립적으로 1~6의 정수임.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 R_1은 에틸기이고,

R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로, H, 프로필기, 부틸기 및 헥실기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이고,

R^5는 H, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이고,

X는 BF_4, PF_6, NO_3, ClO_4, OSO_2CF_3 및 $N(SO_2CF_3)_2$로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이며,

n과 m은 서로 독립적으로 1~3의 정수인 것을 특징으로 하는 이중 작용기를 가지는 이온성 액체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 화학식 1의 이미다졸염은

1-[3-(N-아미노에틸카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 헥사플루오르포스페이트;

1-[3-(N-아미노에틸카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 테트라플루오르보레이트; 또는

1-[3-(N-아미노에틸카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 비스트리플루오르메탄술포닐아미드.

1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 헥사플루오르포스페이트;

1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 테트라플루오르보레이트;

1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 비스트리플루오르메탄술포닐아미드;

1-[3-(N-아미노부틸카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 헥사플루오르포스페이트;

1-[3-(N-아미노부틸카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 테트라플루오르보레이트; 또

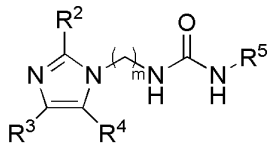
는

1-[3-(N-아미노부틸카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 비스트리플루오르메탄술포닐아미드인 것을 특징으로 하는 이중 작용기를 가지는 이온성 액체.

청구항 4

하기 화학식 2로 표시되는 제1항의 중간체 화합물(Ⅱ):

<화학식 2>



(상기 식에서,

R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로, H 또는 C_1~C_6의 알킬기이고,

R^5는 H, C_1~C_{16}의 알킬기 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이며,

m은 서로 독립적으로 1~6의 정수이임.)

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 화학식 2의 R_1은 에틸기이고,

R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로, H, 프로필기, 부틸기 및 헥실기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이고,

R^5는 H, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이며,

m은 서로 독립적으로 1~3의 정수임을 특징으로 하는 중간체 화합물(Ⅱ).

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 화학식 2의 화합물(Ⅱ)은

1-[3-(N-아미노에틸카보닐)]아미노프로필이미다졸;

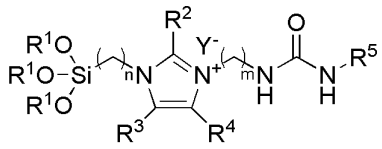
1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필이미다졸; 또는

1-[3-(N-아미노부틸카보닐)]아미노프로필이미다졸인 것을 특징으로 하는 중간체 화합물.

청구항 7

하기 화학식 3으로 표시되는 제1항의 중간체 화합물(Ⅲ):

<화학식 3>



(상기 식에서,

R_1은 C_1~C_4의 알킬기이고,

R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로, H 또는 C_1~C_6의 알킬기이고,

R^5는 H, C_1~C_{16}의 알킬기 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이고,

Y는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이며,

n과 m은 서로 독립적으로 1~6의 정수임.)

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 화학식 3의 R_1은 에틸기이고,

R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로, H, 프로필기, 부틸기 및 헥실기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이고,

R^5는 H, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이고,

Y는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이며,

n과 m은 서로 독립적으로 1~3의 정수인 것을 특징으로 하는 중간체 화합물(Ⅲ).

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 화학식 2의 화합물(Ⅲ)은

1-[3-(N-아미노에틸카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 클로라이드;

1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 클로라이드; 또는

1-[3-(N-아미노부틸카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 클로라이드인 것을 특징으로 하는 중간체 화합물.

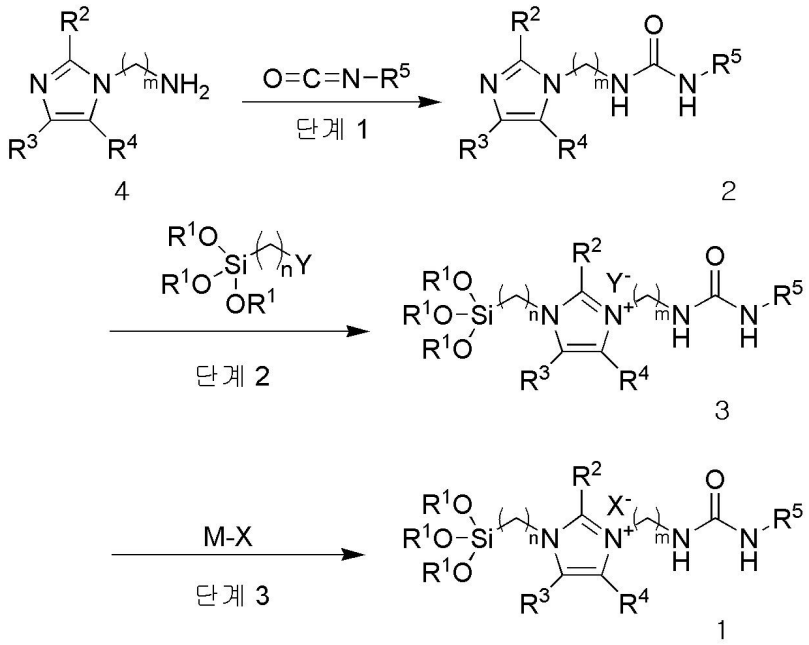
청구항 10

하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 2,4,5 위치에 R^2, R^3 및 R^4 가 치환된 아미노 알킬 이미다졸과 이소시아테이트(R^5-N=C=O)를 반응시켜 화합물(Ⅱ)를 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조한 화합물(Ⅱ)에 트리알콕시실릴기를 도입하여 화합물(Ⅲ)을 제조하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 제조한 화합물(Ⅲ)의 Y를 X로 치환시켜 트리알콕시실릴기와 우레아기를 동시에 포함하는 이미다졸염을 제조하는 단계(단계 3)를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 제1항 내지 제3항의 화학식 1의 이중 작용기를 갖는 이온성 액체의 제조방법:

<반응식 1>



(상기 식에서, R_1은 C_1~C_4의 알킬기이고,

R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로, H 또는 C_1~C_6의 알킬기이고,

R^5는 H, C_1~C_{16}의 알킬기 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이고,

X는 BF_4, PF_6, SbF_6, NO_3, ClO_4, OSO_2CF_3 및 $N(SO_2CF_3)_2$로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이고,

Y는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이며,

n과 m은 서로 독립적으로 1~6의 정수임.)

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<1> 본 발명은 이중 작용기를 가지는 새로운 이온성 액체 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

<2> 소금과 같이 금속 양이온과 비금속 음이온으로 이루어진 이온성 염 또는 염 화합물이 통상적으로 800 ℃ 이상의 고온에서 녹는 것과는 달리, 100 ℃ 이하의 온도에서 융점이 형성되어 있는 염이나 염 화합물을 이온성 액체(Ionic Liquids; ILs)라고 하며, 특히 상온에서 액체로 존재하는 이온성 액체를 상온 이온성 액체(room temperature ionic liquids; RTILs)라고 한다. 이러한 이온성 액체는 유기 양이온과 음이온으로 구성되어 있는 유기 염이며, 그 양이온으로는 이미다졸륨(imidazolium), 피리디늄(alkylpyridinium), 4급 암모늄 및 4급 포스포늄 등이 있고, 음이온으로는 NO_3^-, BF_4^-, $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, AcO^-, PF_6^-, TfO^-(trifluoromethanesufonate, $CF_3SO_3^-$), Tf_2N^-(bistrifluoromethanesulfonylamide, $(CF_3SO_2)_2N$), $CH_3CH(OH)CO_2^-$(L-lactate), 및 SbF^- 등이 있다. 다양한 양이온과 음이온의 조합이 가능하여 현재까지 1000 여종 이상의 이온성 액체들이 알려져 있다.

<3> 일반적으로 이온성 액체는 비휘발성, 비가연성, 높은 이온 전도성을 가질 뿐만 아니라 열적으로도 매우 안정한 화합물이다. 이들 이온성 액체의 친수성, 소수성 및 녹는점 등과 같은 물리적 성질은 이미다졸 고리의 질소 원자에 치환된 치환체 및 음이온의 선택에 따라 조절이 가능하기 때문에 맞춤 용매(designer solvent)로 불려지기

도 한다. 이와 같이 물리적 성질의 조절이 가능한 이온성 액체, 특히 이미다졸 양이온을 가지는 이온성 액체는 기존의 화학반응에서 이용되는 유기용매를 대체 할 수 있는 환경 친화성 용매로 최근 많은 관심의 대상이 되고 있다. 또한 이온성 액체는 금속촉매의 분리, 회수 및 재사용 뿐만 아니라 전기화학의 전해질 및 액상 추출 용매 등 다양한 분야에 이용되어지고 있다[(a) Keim, W.; Wasserscheid, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, *39*, 3772.; (b) *Ionic Liquids in Synthesis* Wasserscheid, P.; Welton, T., Eds. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003.; (c) *Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry* Roger, R. D.; Seddon, K. R. Eds, ACS Symposium Series 818, American Chemical Society, Washing DC. 2002.; (d) Bonhte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grtzel, M. *Inorg. Chem.* 1996, *35*, 1168.; (e) Vieer, A. E.; Reichert, W. M.; Swatloski, R. P.; Willauer, H. D.; Huddleston, J. G.; Rogers, R. D. *Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry* Roger, R. D.; Seddon, K. R. Eds, ACS Symposium Series 818, American Chemical Society, Washing DC. 2002. 289-308.; (f) Seddon, K. R.; Stark, A. Torres, M.-J. In *Clean Solvents: Alternative media for Chemical Reactions and Processing* Abraham, M. A.; Moens, L. Eds, ACS Symposium Series 819, American Chemical Society, Washing DC. 2002. 34-49].

<4> 최근에는 이온성 액체의 독특한 물리화학적 성질을 이용하여 나노입자 및 탄소나노 튜브 등과 같은 나노소재를 비롯하여 실리카 등과 같은 고체 표면의 물성 조절을 위한 연구가 활발히 진행하고 있다. 이와 같은 연구를 수행하기 위해서는 기존의 이온성 액체와는 달리 황, 아민 등과 같은 작용기를 포함하는 새로운 이온성 액체를 필요로 한다. 특히 실리카 고체 표면을 이온성 액체로 개질하는 것은 금속 촉매의 회수 및 재사용을 위한 새로운 소재의 개발에 있어서 매우 중요하다. 이온성 액체로 표면 개질된 실리카는 지지형 이온성 액체상(supported ionic liquid phase; 이하 SILP로 약칭) 촉매반응 시스템을 구형하기 위해서 이용된다. SIPL 촉매반응 시스템은 이온성 액체로 표면 개질된 실리카에 작용기를 포함하지 않는 이온성 액체와 금속 촉매를 흡착함으로써 이온성 액체 사용량의 최소화, 촉매의 회수 및 재사용 효율을 증가시키는 새로운 촉매 고정화 기술이다. 그러나 지금까지 개발된 SILP 촉매반응 시스템의 한계성은 흡착된 이온성 액체가 반응 생성물의 분리시 녹아 나오는 단점을 가지고 있다.

<5> 이에 본 발명자들은 흡착된 이온성 액체가 녹어나오지 않는 효율적인 SIPL 촉매 시스템의 개발로 보다 경제적이며, 효율적인 금속 촉매의 회수 및 재사용을 가능케 하는 소재를 연구하던 중, 실리카의 표면 개질이 용이한 트리알콕시실릴기와 수소 결합이 용이한 우레아기를 동시에 가지는 새로운 이중 작용기 이온성 액체를 개발함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<6> 본 발명의 목적은 알콕시실릴기(alkoxysilyl group)와 우레아기(urea group)를 동시에 포함하는 이미다졸 염의 구조를 가지는 새로운 이온성 액체를 제공하는 데 있다.

<7> 또한, 본 발명의 다른 목적은 알콕시실릴기와 우레아 작용기를 동시에 포함하는 이미다졸 염의 구조를 가지는 새로운 이온성 액체의 제조방법을 제공하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

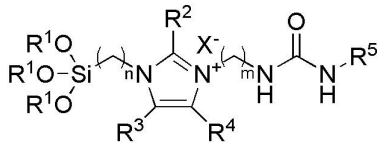
<8> 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 알콕시실릴기와 우레아기를 동시에 포함하는 이중 작용기를 가지는 새로운 이온성 액체를 제공한다.

<9> 또한, 본 발명은 알콕시실릴기와 우레아 작용기를 동시에 포함하는 이미다졸염의 구조를 가지는 새로운 이온성 액체의 제조방법을 제공한다.

<10> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

<11> 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 트리알콕시실릴기와 우레아기를 동시에 포함하는 이미다졸염 구조의 이중 작용기를 가지는 새로운 이온성 액체를 제공한다.

화학식 1



<12>

<13> 상기 식에서,

<14> R_1은 C_1~C_4의 알킬기이고,

<15> R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로, H 또는 C_1~C_6의 알킬기이고,

<16> R^5는 H, C_1~C_{16}의 알킬기 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이고,

<17> X는 BF_4, PF_6, SbF_6, NO_3, ClO_4, OSO_2CF_3 및 $N(SO_2CF_3)_2$로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이며,

<18> n과 m은 서로 독립적으로 1~10의 정수이다.

<19> 바람직하게는, R_1은 에틸기이고,

<20> R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로, H, 프로필기, 부틸기 및 헥실기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이고,

<21> R^5는 H, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이고,

<22> X는 BF_4, PF_6, NO_3, ClO_4, OSO_2CF_3 및 $N(SO_2CF_3)_2$로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이며,

<23> n과 m은 서로 독립적으로 1~6의 정수이다.

<24> 본 발명의 트리알콕시실릴기와 우레아기를 동시에 포함하는 화학식 1의 바람직한 이미다졸륨 유도체는 다음과 같다.

<25> 1-[3-(N-아미노에틸카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 헥사플루오르포스페이트;

<26> 1-[3-(N-아미노에틸카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 테트라플루오르보레이트;

<27> 1-[3-(N-아미노에틸카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 비스트리플루오르메탄술포닐아미드;

<28> 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 헥사플루오르포스페이트;

<29> 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 테트라플루오르보레이트;

<30> 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 비스트리플루오르메탄술포닐아미드;

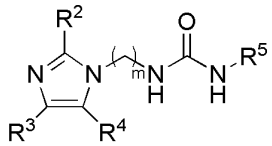
<31> 1-[3-(N-아미노부틸카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 헥사플루오르포스페이트;

<32> 1-[3-(N-아미노부틸카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 테트라플루오르보레이트; 또는

<33> 1-[3-(N-아미노부틸카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 비스트리플루오르메탄술포닐아미드.

<34> 본 발명의 트리알콕시실릴기와 우레아기를 동시에 포함하는 이미다졸염의 구조를 가지는 이온성 액체의 중간체 화합물은 하기 화학식 2 ~ 화학식 3으로 표시된다.

화학식 2

<35> 

<36> 상기 화학식 2에서,

<37> R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로, H 또는 C_1~C_6의 알킬기이고,

<38> R^5는 H, C_1~C_{16}의 알킬기 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이며,

<39> m은 서로 독립적으로 1~10의 정수이다.

<40> 바람직하게는, R_1은 에틸기이고,

<41> R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로, H, 프로필기, 부틸기 및 헥실기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이고,

<42> R^5는 H, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이며,

<43> m은 서로 독립적으로 1~6의 정수이다.

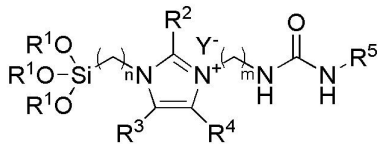
<44> 본 발명의 우레아기를 포함하는 이미다졸염의 구조를 가지는 화학식 2의 바람직한 중간체 화합물(Ⅱ)은 다음과 같다.

<45> 1-[3-(N-아미노에틸카보닐)]아미노프로필이미다졸;

<46> 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필이미다졸; 또는

<47> 1-[3-(N-아미노부틸카보닐)]아미노프로필이미다졸.

화학식 3

<48> 

<49> 상기 화학식 3에서,

<50> R_1은 C_1~C_4의 알킬기이고,

<51> R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로, H 또는 C_1~C_6의 알킬기이고,

<52> R^5는 H, C_1~C_{16}의 알킬기 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이고,

<53> Y는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이며,

<54> n과 m은 서로 독립적으로 1~10의 정수이다.

<55>

<56> 바람직하게는, R_1은 에틸기이고,

<57> R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로, H, 프로필기, 부틸기 및 헥실기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이고,

<58> R^5는 H, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이고,

<59> Y는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이며,

<60> n과 m은 서로 독립적으로 1~6의 정수이다.

<61> 본 발명의 트리알콕시실릴기와 우레아기를 동시에 포함하는 이미다졸염의 구조를 가지는 화학식 3의 바람직한 중간체 화합물(Ⅲ)은 다음과 같다.

<62> 1-[3-(N-아미노에틸카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 클로라이드;

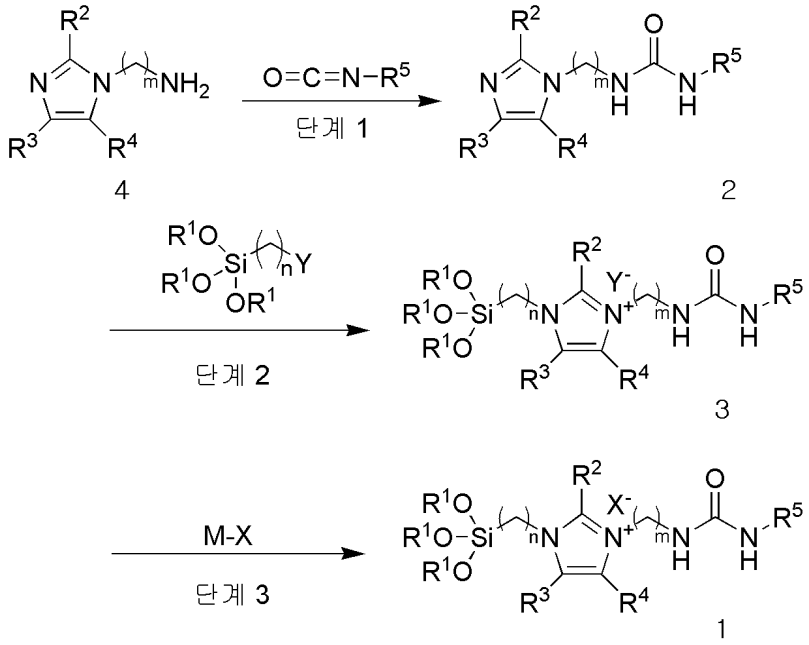
<63> 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 클로라이드; 또는

<64> 1-[3-(N-아미노부틸카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 클로라이드.

<65> 또한, 본 발명은 알콕시실릴기와 우레아 작용기를 동시에 포함하는 이미다졸염의 구조를 가지는 새로운 이온성 액체의 제조방법을 제공한다.

<66> 구체적으로, 본 발명에 따른 이미다졸염의 구조를 가지는 이온성 액체의 제조방법은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 2,4,5 위치에 R^2, R^3 및 R^4가 치환된 아미노 알킬 이미다졸과 화합물 이소시아테이트(R^5-N=C=O)를 반응시켜 화합물(Ⅱ)를 제조하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 제조한 화합물(Ⅱ)에 트리알콕시실릴기를 도입하여 화합물(Ⅲ)을 제조하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2에서 제조한 화합물(Ⅲ)의 Y를 X로 치환시켜 트리알콕시실릴기와 우레아기를 동시에 포함하는 이미다졸염을 제조하는 단계(단계 3)을 포함하여 이루어진다.

반응식 1



4 2 3 1

<67>

<68> 상기 반응식에서,

<69> R_1은 C_1~C_4의 알킬기이고,

<70> R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로, H 또는 C_1~C_6의 알킬기이고,

<71> R^5는 H, C_1~C_{16}의 알킬기 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이고,

<72> X는 BF_4, PF_6, SbF_6, NO_3, ClO_4, OSO_2CF_3 및 $N(SO_2CF_3)_2$로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이고,

<73> Y는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이며,

<74> n과 m은 서로 독립적으로 1~10의 정수이다.

<75> 이하, 본 발명의 제조방법을 단계별로 설명한다.

<76> 상기 단계 1은, 상기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 2,4,5 위치에 R^2, R^3 및 R^4가 치환된 아미노 알킬 이미다졸과 당량의 이소시아테이트(R^5-N=C=O)를 디클로로메탄에 녹인 후, 실온에서 5시간 동안 교반하여 우레아 화합물(Ⅱ)를 제조하는 단계이다.

<77> 상기 단계 2는, 상기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 상기 단계 1에서 제조한 우레아 화합물(Ⅱ)과 당량의 트리알콕시실릴 화합물을 아세토니트릴에 녹인 후, 12시간 동안 가열 환류하여 이미다졸륨 화합물(Ⅲ)을 제조하는 단계이다.

<78> 상기 단계 3은, 상기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 상기 단계 2에서 제조한 이미다졸륨 화합물(Ⅲ)을 과량의 M-X를 사용하여 Y를 X로 치환시켜 트리알콕시실릴기와 우레아기를 동시에 포함하는 이미다졸염을 제조하는 단계이다. 이때, M-X의 M은 Na, K 또는 Li의 알칼리 금속이며, X는 BF_4, PF_6, SbF_6, NO_3, ClO_4, OSO_2CF_3 및 $N(SO_2CF_3)_2$로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 1종이다.

<79> 본 발명의 이온성 액체는 트리알콕시실릴기와 우레아기를 동시에 포함하는 이미다졸염의 구조를 가지고 있으므로 나노실리카 표면에 개질이 용이하다.

<80> 또한, 실리카에 개질된 이온성 액체는 지지형 이온성 액체상(SILP) 촉매 반응 시스템에 적용할 수 있다. 촉매로 사용된 실리카에 개질된 이온성 액체는 반응 후, 회수가 용이하고, 분리시 실리카로부터 잘 녹아나오지 않는다. 따라서, 반복하여 사용할 수 있다.

<81> 본 발명에 따른 이중 작용기를 갖는 이온성 액체로 개질된 실라카-팔라듐 촉매를 이용하여 탄소-탄소 결합을 위한 스즈끼 반응(Suzuki reaction)을 수행한 결과, 90% 이상의 반응 수득율을 나타내었으며, 반응 종결 후 실리카에 고정화된 팔라듐 금속 촉매는 여과에 의해서 회수가 가능할 뿐만 아니라 반복 사용하여도 촉매 효능이 유지되어, 이중 작용기를 갖는 이온성 액체로 개질된 실라카-금속 촉매의 회수 및 재사용이 용이함을 알 수 있었다(**표 1** 참조).

<82> 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 건은 아니다.

<83> <실시예 1> 이중 작용기 이온성 액체의 제조

<84> **단계 1. 우레아이미다졸의 제조**

<85> 1-1. 1-[3-(N-아미노에틸카보닐)]아미노프로필이미다졸의 제조

<86> 1-(3-아미노프로필)이미다졸(100 mmol)과 당량의 에틸이소시아네이트를 디클로로메탄에 녹인 후, 반응 혼합물을 실온에서 5시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 용매를 감압증류로 제거하여 1-[3-(N-아미노에틸카보닐)]아미노프로필이미다졸(Ⅱ- 98%, 19.2 g)을 얻었다.

<87> ^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.39 (s, 1H), 6.92(s, 1H), 6.87 (s, 1H), 6.09 (bs, 1H), 5.61 (bs, 1H), 3.91 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 3.09 (m, 4H), 1.85 (m, 2H), 1.0 (t, J = 7.5 Hz, 3H);

<88> ^{13}C-NMR (63 MHz,$CDCl_3$) δ: 159.1, 136.9, 128.8, 119.0, 44.1, 36.5, 34.6, 31.7, 15.3.

<89> 1-2. 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필이미다졸의 제조

<90> 1-(3-아미노프로필)이미다졸(100 mmol)과 당량의 프로필 이소시아네이트를 디클로로메탄에 녹인 후, 반응 혼합물을 실온에서 5시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 용매를 감압증류로 제거하여 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필이미다졸(Ⅱ- 98%, 21.1 g)을 얻었다.

<91> ^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.46 (s, 1H), 7.01(s, 1H), 6.96 (s, 1H), 5.88 (bs, 1H), 5.48 (bs, 1H), 4.00 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 3.12 (m, 4H), 1.94 (m, 2H), 1.49 (m, 2H), 0.88 (t, J = 7.5 Hz, 3H);

<92> ^{13}C NMR (63 MHz,$CDCl_3$) δ: 159.1, 137.0, 129.0, 119.0, 44.3, 41.8, 36.7, 31.7, 23.4, 11.2.

<93> 1-3. 1-[3-(N-아미노부틸카보닐)]아미노프로필이미다졸의 제조

<94> 1-(3-아미노프로필)이미다졸(100 mmol)과 당량의 부틸 이소시아네이트를 디클로로메탄에 녹인 후, 반응 혼합물을 실온에서 5시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 용매를 감압증류로 제거하여 1-[3-(N-아미노부틸카보닐)]아미노프로필이미다졸(Ⅱ- 98%, 22.4 g)을 얻었다.

<95> ^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ:7.49 (s, 1H), 7.00(s, 1H), 6.97 (s, 1H), 5.80 (bs, 1H), 5.40 (bs, 1H), 4.00 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 3.14 (m, 4H), 1.93 (m, 2H), 1.49 (m, 2H), 1.32 (m, 2H), 0.89 (t, J = 7.5 Hz, 3H);

<96> ^{13}C-NMR (63 MHz,$CDCl_3$) δ: 157.6, 135.3, 127.2, 117.4, 42.6, 38.0, 34.9, 30.6, 30.2, 18.2, 12.0.

<97> **단계 2. 트리알콕시실릴-우레아이미다졸륨의 제조**

<98> 2-1. 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 클로라이드의 제조

<99> 상기 실시예 1-2에서 제조한 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필이미다졸(0.247 mmol)과 당량의 트리에톡시실리 프로필 클로라이드를 아세토니트릴 용매 하에서 12시간 동안 가열 환류하였다. 반응 종결 후, 용매를 감압증류로 제거하여 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 클로라이드(Ⅲ- 99%, 0.11 g)를 얻었다.

<100> ^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ: 10.42 (s, 1H), 7.87(s, 1H), 7.35 (s, 1H), 5.92 (bs, 1H), 5.64 (bs, 1H), 4.43 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 4.25 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 3.74 (q, J = 7.2 Hz, 6H), 3.11 (m, 4H), 2.11 (m, 2H),1.94 (m, 4H), 1.49 (m, 2H), 1. 15 (t, J = 7.2 Hz, 9H), 0.88 (t, J = 7.5 Hz, 3H);

<101> ^{13}C-NMR (63 MHz,$CDCl_3$) δ: 159.1, 137.1, 122.9, 121.4, 78.7, 58.3, 51.4, 46.9, 36.3, 30.4, 28.1, 24.0, 23.4, 11.2, 6.8.

<102> **단계 3. 트리알콕시실릴-우레아이미다졸 화합물의 제조**

<103> 3-1. 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 헥사플루오르포스페이트의 제조

<104> 상기 실시예 2-1에서 제조한 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 클로라이드(0.22 mmol)와 3 당량의 소듐헥사플루오르포스페이트($NaPF_6$)를 아세톤 용매 하에서 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 고체 침전물인 염화나트륨을 여과하였다. 여과 후, 그 여액을 감압 증류하여 클로라이드 음이온을 PF_6 음이온으로 치환하여 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 헥사프루오르포스페이트(Ⅰ- 99%, 0.12 g)를 얻었다.

<105> ^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ: 10.21 (s, 1H), 7.70(s, 1H), 7.30 (s, 1H), 5.92 (bs, 1H), 5.64 (bs, 1H), 4.43 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 4.25 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 3.74 (q, J = 7.2 Hz, 6H), 3.11 (m, 4H), 2.11 (m, 2H),1.94 (m, 4H), 1.49 (m, 2H), 1. 15 (t, J = 7.2 Hz, 9H), 0.88 (t, J = 7.5 Hz, 3H).

<106> 3-2. 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 테트라플루오르보레이트의 제조

<107> 상기 실시예 2-1에서 제조한 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 클로라이드(0.22 mmol)와 3 당량의 소듐테트라플루오르보레이트($NaBF_4$)를 아세톤 용매 하에서 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 고체 침전물인 염화나트륨을 여과하여 제거하였다. 여과 후, 그 여액을 감압 증류하여 클로라이드 음이온을 BF_4 음이온으로 치환하여 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 테트라플루오르보레이트(Ⅰ- 99%, 0.11 g)를 얻었다.

<108> ^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ: 10.01 (s, 1H), 7.77(s, 1H), 7.45 (s, 1H), 5.92 (bs, 1H), 5.64 (bs, 1H), 4.43 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 4.25 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 3.74 (q, J = 7.2 Hz, 6H), 3.11 (m, 4H), 2.11 (m, 2H),1.94 (m, 4H), 1.49 (m, 2H), 1. 15 (t, J = 7.2 Hz, 9H), 0.88 (t, J = 7.5 Hz, 3H).

<109> 3-3. 1-[3-(N-아미노프로필카르닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 비스트리플루오르메탄술포닐아미드의 제조

<110> 상기 실시예 2-1에서 제조한 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 클로라이드(0.22 mmol)와 3 당량의 리튬비스트리플루오르메탄술포닐아미드($LiN(SO_2CF_3)_2$)를 아세톤 용매 하에서 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 고체 침전물인 염화나트륨을 여과하여 제거하였다. 여과 후, 그 여액을 감압 증류하여 클로라이드 음이온을 NTf_2 음이온으로 치환하여 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 비스트리플루오르메탄술포닐아미드(I - 99%, 0.13 g)를 얻었다.

<111> ^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ: 10.21 (s, 1H), 7.67(s, 1H), 7.60 (s, 1H), 5.92 (bs, 1H), 5.64 (bs, 1H), 4.43 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 4.25 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 3.74 (q, J = 7.2 Hz, 6H), 3.11 (m, 4H), 2.11 (m, 2H), 1.94 (m, 4H), 1.49 (m, 2H), 1. 15 (t, J = 7.2 Hz, 9H), 0.88 (t, J = 7.5 Hz, 3H).

<112> <실험예 1> 이온성 액체 이용 구형 나노실리카의 표면 개질

<113> 상기 실시예 3-3에서 합성한 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 비스트리플루오르메탄술포닐아미드(0.1 g)와 직경 200 nm의 구형 실리카를 1 : 1 무게 비로 혼합하여 1 M 농도의 클로르포름 용액을 제조하였다. 상기 클로로포름 용액을 24시간 동안 가열 환류한 후, 실리카를 감압 여과하였다. 고체 실리카를 디클로로 메탄과 에탄올로 여러 번 반복해서 씻어 준 다음 감압 건조하였다.

<114> 원소 분석 결과 실리카 1 g 당 20 mmol의 우레아 작용기를 포함하는 이미다졸 염이 실리카 표면에 개질된 구형 나노실리카를 얻었다.

<115> <실험예 2> 개질된 구형 나노실리카를 이용한 금속 촉매의 고정화

<116> 실험예 1에서 제조한 1-[3-(N-아미노프로필카보닐)]아미노프로필-3-[3-(트리에톡시실릴)]프로필이미다졸륨 비스트리플루오르메탄술포닐아미드로 표면 개질된 직경 200 nm 구형 실리카(0.1 g, 우레아 작용기의 함량: 20 mmol/g)와 우레아 작용기에 해당하는 당량의 팔라듐아세테이트[$Pd(OAc)_2$](5 g)를 디클로로메탄 용매에서 혼합한 다음 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후, 고체 실리카를 여과 포집한 다음, 디클로르메탄과 메탄올을 이용하여 차례로 씻어주고 상온에서 감압건조시켜 7 mmol/g의 농도로 팔라듐이 실리카에 고정화된 팔라듐 촉매를 얻었다.

<117> <실험예 3> 개질된 구형 나노실리카를 이용한 금속 촉매의 촉매반응

<118> 실험예 2에서 제조한 실리카에 고정화된 팔라듐 촉매를 사용하여 페닐보로닉산과 파라-브로모아세토페닐의 탄소-탄소 결합을 위한 스즈끼 반응(Suzuki reaction)을 하기와 같이 수행하였다(반응식 2 참조).

<119> 5 mL의 디메틸 포름 아미드에 녹인 페닐보로닉산(0.017 g, 0.14 mmol)과 파라-브로모아세토페닐(0.028g, 0.14 mmol)의 혼합물에 1.5 당량의 포타슘 아세테이트(0.02 g) 및 실험예 2에서 제조한 실리카에 고정화된 팔라듐 촉매(0.1 g, 5 mol% Pd)을 상온에서 참가한 후, 120 ℃에서 5시간 동안 가열 환류하였다. 반응이 종결된 후, 반응 온도를 실온으로 냉각한 다음, 고체 실리카를 여과 회수하였다. 여액으로부터 용매를 제거한 후 반응 생성물을 관 크로마토그래피를 수행하여에 분리, 정제하였다(0.026g, 95%). 여과에 의해서 회수된 실리카에 고정화된 촉매는 물과 메탄올로 차례로 씻어 준 다음 감압에서 건조한 후 회수하여 스즈키 반응을 반복 수행하였다.

반응식 2

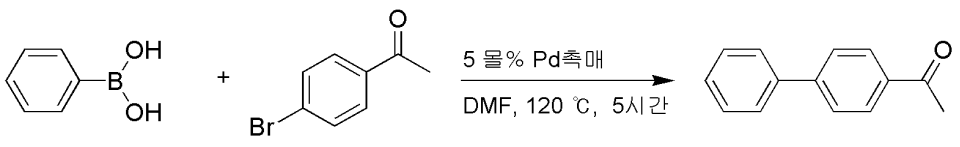
<120> 

표 1

<121>

반응	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
수득률 (%)	95	94	96	93	92	94	93	92	93	91

<122> 표 1에 나타난 바와 같이, 상기 실험예 2에서 제조한 고정화된 팔라듐 촉매를 이용하여 페닐보로닉산과 파라-브로모아세토페닐의 탄소-탄소 결합을 위한 스즈끼 반응(Suzuki reaction)을 수행한 결과 90% 이상의 반응 수득률을 나타내었으며, 반응 종결 후 실리카에 고정화된 팔라듐 금속 촉매는 여과에 의해서 회수가 가능할 뿐만 아니라 반복 사용하여도 촉매 효능이 유지됨을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

<123> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 의하면 트리에톡시실릴기와 우레아기를 동시에 가지는 이중 작용기 이온성 액체을 제조함으로써, 이미디졸염의 구조를 가지고 있으므로 실리카 표면을 쉽게 개질 할 수 있다. 표면이 개질된 실리카는 금속 촉매의 고정화 등 다양한 용도로 이용되어질 수 있고, 또한, 실리카에 흡착된 이온성 액체가 녹아나오지 않는 지지형 이온성 액체상(supported ionic liquid phase) 촉매 시스템 개발로, 금속 촉매의 회수 및 재사용을 가능케 하여 경제성이 높다.