(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015 년 7 월 9 일 (09.07.2015)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2015/102234 A1

(51) 국제특허분류:
C07D 233/58 (2006.01) *C07D 213/24* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/011509

(22) 국제출원일: 2014 년 11 월 27 일 (27.11.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0167300 2013 년 12 월 30 일 (30.12.2013) KR

(71) 출원인: **부산대학교 산학협력단 (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION)** [KR/KR]; 609-735 부산시 금정구 부산대학로 63 번길 2 (장전동, 부산대학교), Busan (KR).

(72) 발명자: **박진균 (PARK, Jin Kyoon)**; 611-766 부산시 연제구 법원북로 16 거제 2 차현대홈타운 211 동 2604 호, Busan (KR). **김도중 (KIM, Do Joong)**; 606-806 부산시 영도구 동삼서로 61 도시아파트 1-403, Busan (KR). **오경환 (OH, Kyung Hwan)**; 606-762 부산시 영도구 상리로 1 407 동 301 호, Busan (KR).

(74) 대리인: **남건필 (NAM, Gunpil)** 등; 150-972 서울시 영등포구 경일로 775 에이스하이테크시티 2 동 508 호 (문래동 3 가), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

WO 2015/102234 A1

(54) **Title**: DEVELOPMENT OF ONE-POT SYNTHESIS OF ANHYDROUS IONIC LIQUID BY USING TRIALKYL ORTHOESTER

(54) **발명의 명칭** : 트리알킬 오르소에스테르를 이용한 무수 이온성 액체 직접 합성법 개발

(57) **Abstract**: The present invention relates to a method for preparing an ionic liquid comprising a step of reacting at least one of a nitrogen-containing heterocyclic compound and an amine compound with an anionic salt compound and a trialkyl orthoester so as to prepare a heterocyclic or amine compound containing alkylated nitrogen.

(57) **요약서**: 본 발명은, 질소함유 헤테로고리 화합물 및 아민계 화합물 중 적어도 어느 하나와 음이온염 화합물 및 트리알킬 오르소에스테르(trialkyl orthoester)을 반응시켜 알킬화된 질소를 포함하는 헤테로고리 화합물 또는 아민계 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 이온성 액체 제조 방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 트리알킬 오르소에스테르를 이용한 무수 이온성 액체 직접 합성법 개발

기술분야

[1] 본 발명은 이온성 액체 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다. 특이적으로 본 발명은 새로운 알킬화제 시약을 제공함에 의해 여러 종류의 이온성 액체를 직접(one-pot) 물 없이 합성하는 방법 및 이 방법에 의해 제공된 이온성 액체에 관한 것이다.

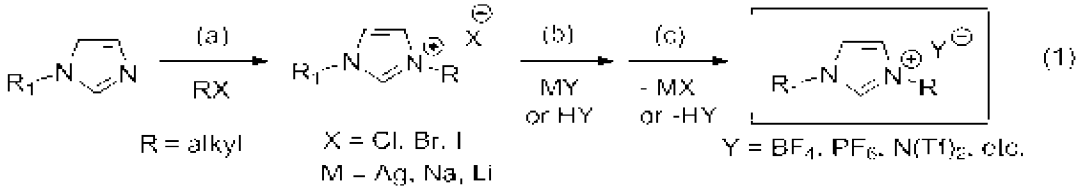
배경기술

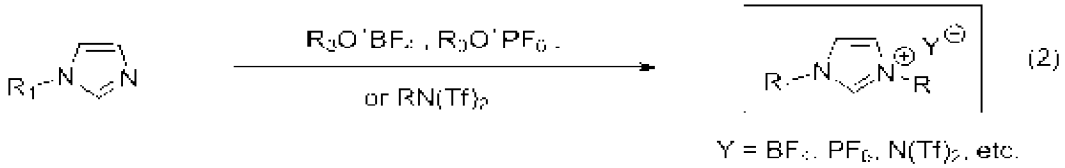
[2] 최근, 실온 이온성 액체(room temperature ionic liquids: RTILs)는 이의 특별한 성질 때문에 큰 주목을 받고 있다. 실온 이온성 액체는 예를 들어, 우수한 용매 특성, 열적 및 화학적 안정성, 높은 전도성 및 친환경적 용매로서의 재활성의 특별한 성질을 가진다.

[3] 논문 [Wilkes *et al.*]을 통해 공기 및 물에 안정한 낮은 용융 이미다졸리움 염이 공개된 이래, BF_4^-, PF_6^-, $(CF_3SO_2)_2N^-$과 같은 약 배위 음이온은 이들의 낮은 용융점치와 높은 열적 안정성 때문에 가장 주목을 받고 있다.

[4] 이의 합성을 위한 전통적 방법은 여러 단계 공정을 요구하는데, 이 공정은 알킬 할라이드 염 형성 단계, 음이온 교환 단계 및 금속 할라이드의 제거 단계를 포함한다. 아래 식 (1)이 참조된다. 그 다음에 비배위 음이온 RTILs의 직접 합성의 각 트리알킬옥소늄 BF_4 또는 PF_4 염 및 *N*-메틸 비스((트리플루오로메틸)술포닐)이미드를 사용하는 두 가지 예는 공개되었다. 아래 식 (2)가 참조된다.

[5] **Previous methods**





[6] 두 방법은 이미다졸의 메틸화 또는 에틸화에 제한된다. 그러나 지금까지 직접적이고 일반적인 합성 방법으로서 이들을 알킬화하여 배위 및 비배위 음이온 RTILs 둘 모두를 제공하는 방법은 아직 개발되지 않았다.

[7] 한편, 트리알킬 오르소포르메이트(trialkyl orthoformate)는 휘발성 시약이며 산의 존재 하에서 *O*-알킬화 및 *S*-알킬화, 헤테로시클릭 합성, 케톤의 아세탈화, 에놀레이트의 오르소에스테르 알킬화, 포르밀화 및 방향족 아민의 알킬화 및 N-헤테로시클릭 카르벤(NHC) 전구체 합성에 사용되는 것으로 알려져 있다.

[8] 본 발명자들은 트리알킬 오르소포르메이트 화합물의 새로운 특성으로서, 암모늄 염 혹은 브뢴스테드 산의 존재 하에서 간단한 알킬화가 가능함을 발견하였다. 이에 기초하여, 본 발명자들은 트리알킬 오르소에스테르를 사용하는 여러 종류의 이온 액체를 직접 물 없이 합성하는 방법을 개발하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명의 목적은 상기한 문제점을 극복하고, 간단한 원팟(one-pot) 공정을 제공하며, 물을 사용하지 않거나 물을 사용하더라도 별도의 탈수공정을 요구하지 않는 새로운 이온성 액체를 제조하는 방법을 제공함에 있다.

[10] 본 발명은 질소함유 헤테로고리 화합물 및 아민계 화합물 중 적어도 어느 하나와 음이온염 화합물 및 트리알킬 오르소에스테르(trialkyl orthoester)을 반응시켜 알킬화된 질소를 포함하는 헤테로고리 화합물 또는 아민계 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 이온성 액체 제조 방법을 제공한다.

과제 해결 수단

[11] 본 발명은 질소함유 헤테로고리 화합물 및 아민계 화합물 중 적어도 어느 하나와 음이온염 화합물 및 트리알킬 오르소에스테르(trialkyl orthoester)을 반응시켜 알킬화된 질소를 포함하는 헤테로고리 화합물 또는 아민계 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 이온성 액체 제조 방법을 제공한다.

[12]

발명의 효과

[13] 본 발명은 종래 기술의 문제점을 극복하면서, 간단한 원팟 공정을 제공하며, 물을 사용하지 않거나 물을 사용하더라도 별도의 탈수공정을 요구하지 않는 새로운 이온성 액체를 제조하는 방법을 제공한다.

[14]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[15] 본 발명은 질소함유 헤테로고리 화합물 및 아민계 화합물 중 적어도 어느 하나와 음이온염 화합물 및 트리알킬 오르소에스테르(trialkyl orthoester)을 반응시켜 알킬화된 질소를 포함하는 헤테로고리 화합물 또는 아민계 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 이온성 액체 제조 방법을 제공한다.

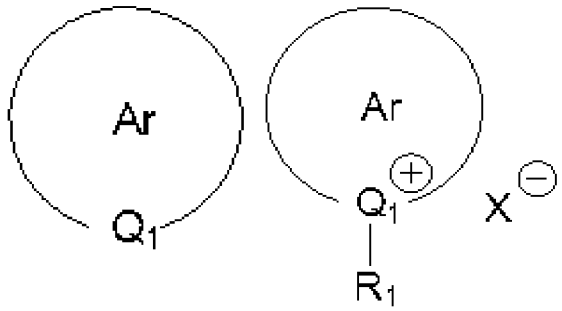
[16] 일 실시예에서, 상기 질소 함유 헤테로고리는 이미다졸계 고리, 피리딘계 고리, 피롤리딘계 고리, 티아졸계 고리, 옥사졸계 고리, 피라졸계 고리(pyrazole-based ring) 및 이소퀴놀린계 고리 중 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.

[17] 일 실시예에서, 상기 질소 함유 헤테로고리 화합물은 하기 화학식 1로

나타내고, 상기 이온성 액체는 하기 화학식 2로 나타낼 수 있다.

[18] [화학식 1] [화학식 2]

[19]

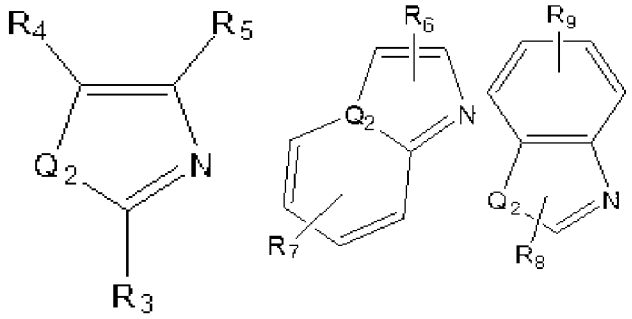


[20] 화학식 1 및 2에서, Ar은 Q_1가 -N= 또는 -NR_2-을 나타내는 탄소수 3 내지 10을 갖는 헤테로아릴 고리 또는 헤테로시클릭 고리를 나타내고, R_1은 알킬기를 나타내고, R_2는 수소, 알킬기, 알릴기, 비닐기 또는 아릴기를 나타내며, X는 Cl, Br, I, BF_4, PF_6, SbF_6, $N(Tf)_2$, OTf, OTs 또는 NO_3를 나타내고, Ar의 1개 이상의 수소 원자는 각각 독립적으로 알킬기 또는 에스테르기로 치환될 수 있다. 이때, 알킬기는 탄소수 1 내지 5의 알킬기일 수 있고, 에스테르기는 -COOR'로 나타낼 수 있고, R'는 탄소수 1 내지 5의 알킬기일 수 있다.

[21] 일 실시예에서, 상기 화학식 1로 타내는 화합물은 하기 화학식 3 내지 화학식 10으로 나타내는 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

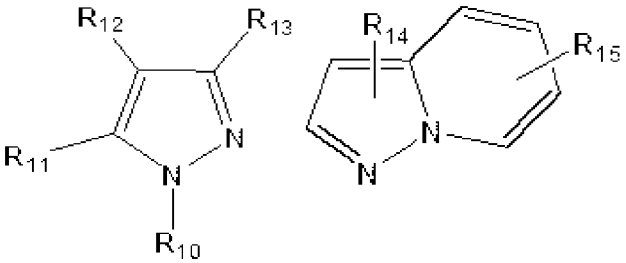
[22] [화학식 3] [화학식 4] [화학식 5]

[23]

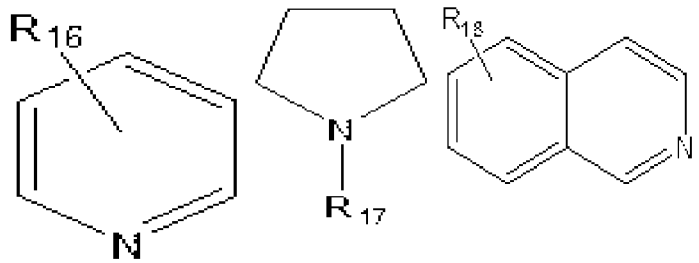


[24] [화학식 6] [화학식 7]

[25]



[26] [화학식 8] [화학식 9] [화학식 10]

[27] 

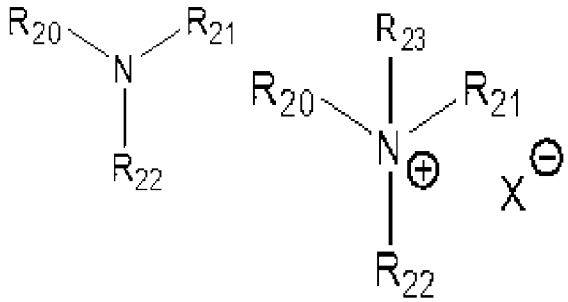
[28] 화학식 3 내지 10에서, Q_2는 S, O 또는 NR_{19}를 나타내고, R_4 내지 R_{19}는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 에스테르기 또는 아릴기를 나타낸다. 이때, 상기 아릴기는 페닐기, 나프틸기, 벤질기 등 탄소수 6 이상을 갖는 방향족 작용기를 의미하고, 탄소수 6 내지 30을 가질 수 있다. 이때, 알킬기는 탄소수 1 내지 5의 알킬기일 수 있고, 에스테르기는 -COOR'로 나타낼 수 있고, R'는 탄소수 1 내지 5의 알킬기일 수 있다.

[29] 본 발명에서 상기 트리알킬 오르소에스테르는 트리알킬 오르소포르메이트(trialkyl orthoformate)일 수 있다.

[30] 본 발명에서 음이온염 화합물은, 약 배위 음이온염 화합물임을 특징으로 한다. 바람직하게는 상기 음이온염 화합물은, Cl, Br, I, BF_4, PF_6, SbF_6, $N(Tf)_2$, OTf, OTs 또는 NO_3로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 염임일 수 있다.

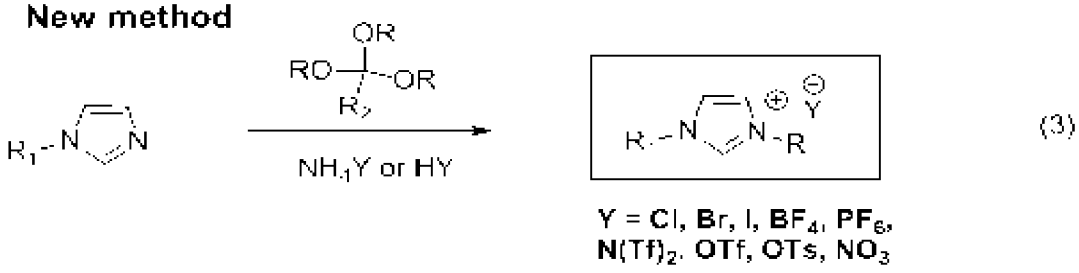
[31] 일 실시예에서, 상기 아민계 화합물은 하기 화학식 11로 나타내고, 상기 알킬화된 질소를 포함하는 아민계 화합물은 하기 화학식 12로 나타낼 수 있다.

[32] [화학식 11] [화학식 12]

[33] 

[34] 화학식 11 및 12에서, R_{20} 내지 R_{22}는 각각 독립적으로 수소, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R_{23}은 알킬기를 나타내며, X는 Cl, Br, I, BF_4, PF_6, SbF_6, $N(Tf)_2$, OTf, OTs 또는 NO_3를 나타낸다.

[35] 일 예로서, 본 발명의 질소함유 헤테로시클릭 고리 화합물이 이미다졸 화합물인 경우, 아래 식 (3)이 참조된다.

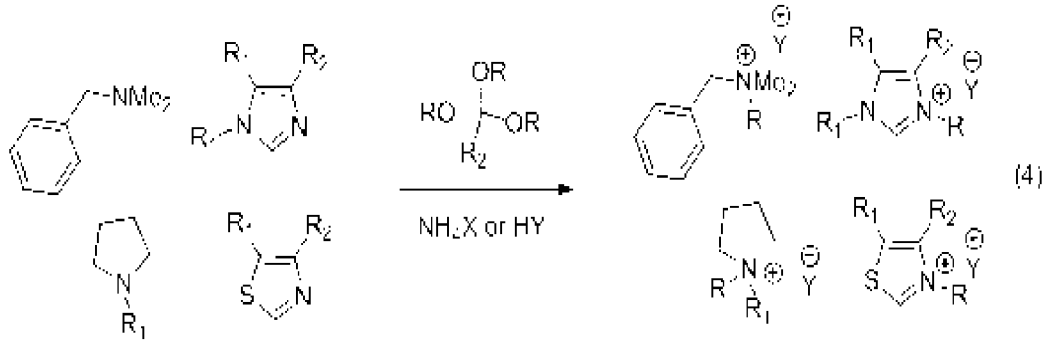
[36] 

(3)

[37] 부산물은 알코올 및 에스테르이며 이들은 반응 과정에서 증발된다. 반응 매질에서 가능한 잔여물은 트리알킬 오르소에스테르와 반응하여 동일하게 증발된다.

[38] 다른 예로서, 본 발명은 아래 식 (4)와 같은 다양한 이온성 액체를 제조할 수 있다. 즉, 질소함유 헤테로사이클릭 고리 화합물을 다양하게 하고, 트리알킬 오르소포르메이트의 종류를 다양하게 함에 의해, 다양한 이온성 액체를 제조할 수 있음은 자명할 것이다.

[39]



(4)

Y = Cl, Br, I, BF_4, PF_6, $N(Tf)_2$, OTf, OTs, NO_3

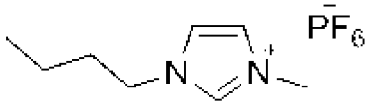
발명의 실시를 위한 형태

[40] <u>이온성 액체 1 내지 12의 제조 및 NMR 분석 결과-1</u>

[41] **[이온성 액체 1]**

[42] **1-부틸-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트**

[43]



[44] 1-부틸이미다졸 1.82 mmol(0.24 mL)과 NH_4PF_6 2.18 mmol(365 mg)과 트리메틸 오르소포르메이트 9.1mmol(1 mL)을 슈랭크 튜브(Schlenk tube)에 넣고 공기 또는 N_2 하에서 환류반응시켰다. 양성자화된 이미다졸이 사라지는 것을 확인한 후, 진공 하에서 남아있는 트리메틸 오르소포르메이트를 제거하고, 에틸 아세테이트와 소량의 메탄올에 녹인 다음, 염기성 알루미나에 통과시켜 소량의 양자화된 이미다졸을 탈양성자화하였다. 이 통과한 용액을 진공에 날린 후 NMR로 생성물을 확인하였다. 수율: 95%

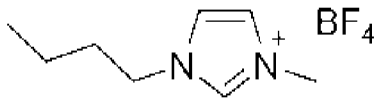
[45] ^{1}H NMR δ0.90(t,J=7.5Hz,3H) 1.28(sextet, J=7.5Hz,2H) 1.77(quintet, J=7.5Hz,2H) 3.84(s,3H) 4.15(d, J=7.5Hz,2H) 7.65(s,1H) 7.71(s,1H) 9.05(s,1H)

[46] ^{13}C NMR δ13.80 19.40 31.97 36.28 49.20 122.83 124.19 137.12

[47]

[48] **[이온성 액체 2]**

[49] **1-부틸-3-메틸이미다졸리움 테트라플루오로보레이트**

[50] 

[51] 1-부틸이미다졸 1.82 mmol(0.24 mL)과 NH_4BF_4 2.18 mmol(229 mg)과 트리메틸 오르소포르메이트 9.1mmol(1 mL)을 슈랭크 튜브에 넣고 공기 또는 N_2 하에서 환류반응시켰다. 양성자화된 이미다졸이 사라지는 것을 확인한 후, 진공 하에서 남아있는 트리메틸 오르소포르메이트를 제거하고, 에틸 아세테이트와 소량의 메탄올에 녹인 다음, 염기성 알루미나에 통과시켜 소량의 양성자화된 이미다졸을 탈양자화하였다. 이 통과한 용액을 진공에 날린 후 NMR로 생성물을 확인하였다. 수율: 98%

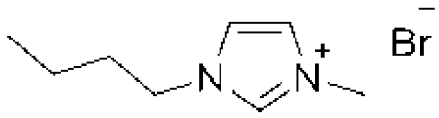
[52] ^{1}H NMR δ0.89(t, J=7.5Hz,3H) 1.24(sextet, J=7.5Hz,2H) 1.76(quintet, J=7.5Hz,2H) 3.84(s,3H) 4.16(d, J=7.5Hz,2H) 7.65(s,1H) 7.72(s,1H) 9.02(s,1H)

[53] ^{13}C NMR δ13.83 19.40 31.99 36.29 49.18 122.86 124.19 137.10

[54]

[55] **[이온성 액체 3]**

[56] **1-부틸-3-메틸이미다졸리움 브로마이드**

[57] 

[58] 1-부틸이미다졸 1.82 mmol(0.24 mL)과 NH_4Br 2.18 mmol(214 mg)과 트리메틸 오르소포르메이트 9.1mmol(1 mL)을 슈랭크 튜브에 넣고 공기 또는 N_2 하에서 환류반응시켰다. 양성자화된 이미다졸이 사라지는 것을 확인한 후, 진공 하에서 남아있는 트리메틸 오르소포르메이트를 제거하고, 에틸 아세테이트에 녹인 다음, 염기성 알루미나에 통과시켜 소량의 양성자화된 이미다졸을 탈양성자화하였다. 이 통과한 용액을 진공에 날린 후 NMR로 생성물을 확인하였다. 수율: 95%

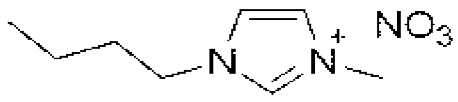
[59] ^{1}H NMR δ0.89(t,J=7.5Hz,3H) 1.22(sextet, J=7.5Hz,2H) 1.74(quintet, J=7.5Hz.2H) 3.88(s,3H) 4.21(t, J=7.5Hz,2H) 7.82(s,1H) 7.91(s,1H) 9.45(s,1H)

[60] ^{13}C NMR δ13.94 19.40 32.08 36.49 49.09 122.92 124.16 137.21

[61]

[62] **[이온성 액체 4]**

[63] **1-부틸-3-메틸이미다졸리움 니트레이트**

[64] 

[65] 1-부틸이미다졸 1.82 mmol(0.24 mL)과 NH_4NO_3 2.18 mmol(175 mg)과 트리메틸 오르소포르메이트 9.1mmol(1 mL)을 슈랭크 튜브에 넣고 공기 또는 N_2 하에서 환류반응시켰다. 양성자화된 이미다졸이 사라지는 것을 확인한 후, 진공 하에서

남아있는 트리메틸 오르소포르메이트를 제거하고, 에틸 아세테이트와 소량의 메탄올에 녹인 다음, 염기성 알루미나에 통과시켜 소량의 양성자화된 이미다졸을 탈양성자화하였다. 이 통과한 용액을 진공에 날린 후 NMR로 생성물을 확인하였다. 수율: 94%

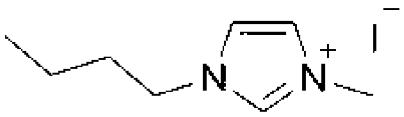
[66] ^{1}H NMR δ0.86(t, J=7.5Hz,3H) 1.21(sextet, J=7.5Hz,2H) 1.74(quintet, J=7.5Hz.2H) 3.85(s,3H) 4.17(t, J=7.5Hz,2H) 7.72(s,1H) 7.80(s,1H) 9.24(s,1H)

[67] ^{13}C NMR δ13.85 19.43 32.05 36.27 49.15 122.95 124.25 137.37

[68]

[69] **[이온성 액체 5]**

[70] **1-부틸-3-메틸이미다졸리움 이오다이드**

[71] 

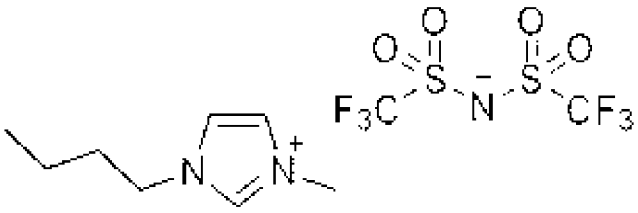
[72] 1-부틸이미다졸 1.82 mmol(0.24 mL)과 NH_4I 2.18 mmol(317 mg)과 트리메틸 오르소포르메이트 9.1mmol(1 mL)을 슈랭크 튜브에 넣고 공기 또는 N_2 하에서 환류반응시켰다. 양성자화된 이미다졸이 사라지는 것을 확인한 후, 진공 하에서 남아있는 트리메틸 오르소포르메이트를 제거하고, 에틸 아세테이트와 소량의 메탄올에 녹인 다음, 염기성 알루미나에 통과시켜 소량의 양성자화된 이미다졸을 탈양성자화하였다. 이 통과한 용액을 진공에 날린 후 NMR로 생성물을 확인하였다. 수율: 98%

[73] ^{1}H NMR δ0.88(t, J=7.5Hz,3H) 1.23(sextet, J=7.5Hz,2H) 1.74(quintet, J=7.5Hz.2H) 3.85(s,3H) 4.17(t, J=7.5Hz,2H) 7.71(s,1H) 7.78(s,1H) 9.13(s,1H)

[74]

[75] **[이온성 액체 6]**

[76] **1-부틸-3-메틸이미다졸리움**

[77] 

[78] 1-부틸이미다졸 1.28 mmol(0.168 mL)과 비스(트리플루오로메탄)술폰이미드 1.28 mmol(360 mg)을 슈랭크 튜브에 넣어 30분간 교반시켰다. 그 다음 잔여물에 트리메틸 오르소포르메이트 9.1mmol(0.7 mL)을 N_2 하에서 환류 반응시켰다. 양성자화된 이미다졸이 사라지는 것을 확인한 후, 진공 하에서 남아있는 트리메틸 오르소포르메이트를 제거하고, 에틸 아세테이트와 소량의 메탄올에 녹인 다음, 염기성 알루미나에 통과시켜 소량의 양성자화된 이미다졸을 탈양성자화하였다. 이 통과한 용액을 진공에 날린 후 NMR로 생성물을 확인하였다. 수율: 95%

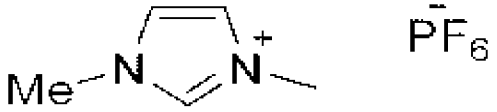
[79] ^{1}H NMR δ0.89(t, J=7.5Hz,3H) 1.24(sextet, J=7.5,2H) 1.76(quintet, J=7.5Hz.2H) 3.84(s,3H) 4.15(t, J=7.5Hz,2H) 7.68(s,1H) 7.75(s,1H) 9.08(s,1H)

[80] ^{13}C NMR 13.69 19.38 31.99 36.30 49.23 113.78 118.78 122.31 122.87 124.22 126.57 137.17

[81]

[82] **[이온성 액체 7]**

[83] **1,3-디메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트**

[84] 

[85] 1-메틸이미다졸 1.82 mmol(0.145 mL)과 NH_4PF_6 2.18 mmol(365 mg)과 트리메틸 오르소포르메이트 9.1mmol(1 mL)을 슈랭크 튜브에 넣고 공기 또는 N_2 하에서 환류반응시켰다. 양성자화된 이미다졸이 사라지는 것을 확인한 후, 진공 하에서 남아있는 트리메틸 오르소포르메이트를 제거하고, 에틸 아세테이트와 소량의 메탄올에 녹인 다음, 염기성 알루미나에 통과시켜 소량의 양성자화된 이미다졸을 탈양성자화하였다. 이 통과한 용액을 진공에 날린 후 NMR로 생성물을 확인하였다. 수율: 97%

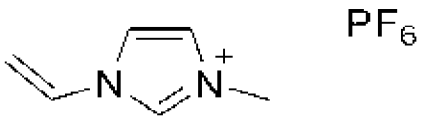
[86] ^{1}H NMR δ3.84(s,6H) 7.64(s,2H) 8.99(s,1H)

[87] ^{13}C NMR δ36.28 124.08 137.69

[88]

[89] **[이온성 액체 8]**

[90] **1-비닐-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트**

[91] 

[92] 1-비닐이미다졸 1.82 mmol(0.164 mL)과 NH_4PF_6 2.18 mmol(365 mg)과 트리메틸 오르소포르메이트 9.1mmol(1 mL)을 슈랭크 튜브에 넣고 공기 또는 N_2 하에서 환류반응시켰다. 양성자화된 이미다졸이 사라지는 것을 확인한 후, 진공 하에서 남아있는 트리메틸 오르소포르메이트를 제거하고, 에틸 아세테이트와 소량의 메탄올에 녹인 다음, 염기성 알루미나에 통과시켜 소량의 양성자화된 이미다졸을 탈양성자화하였다. 이 통과한 용액을 진공에 날린 후 NMR로 생성물을 확인하였다. 수율: 98%

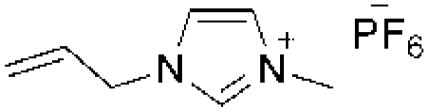
[93] ^{1}H NMR δ3.88(s,3H) 3.39(d, J=8.8Hz,1H) 5.90(d, J=15.7Hz,1H) 7.26(dd, J1=15.7Hz, J2=8.8Hz) 7.82(s,1H) 8.15(s,1H) 9.44(s,1H)

[94] ^{13}C NMR δ36.57 109.10 119.51 124.97 129.409 136.65

[95]

[96] **[이온성 액체 9]**

[97] **1-알릴(allyl)-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트**

[98] 

[99] 1-알릴이미다졸 1.82 mmol(0.194 mL)과 NH_4PF_6 2.18 mmol(365 mg)과 트리메틸 오르소포르메이트 9.1mmol(1 mL)을 슈랭크 튜브에 넣고 공기 또는 N_2 하에서 환류반응시켰다. 양성자화된 이미다졸이 사라지는 것을 확인한 후, 진공 하에서 남아있는 트리메틸 오르소포르메이트를 제거하고, 에틸 아세테이트와 소량의 메탄올에 녹인 다음, 염기성 알루미나에 통과시켜 소량의 양성자화된 이미다졸을 탈양성자화하였다. 이 통과한 용액을 진공에 날린 후 NMR로 생성물을 확인하였다. 수율: 98%

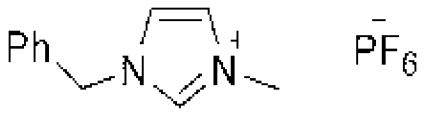
[100] ^{1}H NMR δ3.86(s,3H) 4.83(d, J=6Hz,2H) 5.28(d, J=17,1H) 5.39(d, J=11.5,1H) 7.66(s,2H) 9.06(s,1H)

[101] ^{13}C NMR δ36.38 51.48 120.91 122.93 124.38 132.19 137.27

[102]

[103] **[이온성 액체 10]**

[104] **1-벤질-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트**

[105] 

[106] 1-벤질이미다졸 1.82 mmol(288 mg)과 NH_4PF_6 2.18 mmol(365 mg)과 트리메틸 오르소포르메이트 9.1mmol(1 mL)을 슈랭크 튜브에 넣고 공기 또는 N_2 하에서 환류반응시켰다. 양성자화된 이미다졸이 사라지는 것을 확인한 후, 진공 하에서 남아있는 트리메틸 오르소포르메이트를 제거하고, 에틸 아세테이트와 소량의 메탄올에 녹인 다음, 염기성 알루미나에 통과시켜 소량의 양성자화된 이미다졸을 탈양성자화하였다. 이 통과한 용액을 진공에 날린 후 NMR로 생성물을 확인하였다. 수율: 93%

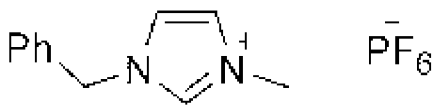
[107] ^{1}H NMR δ3.83(s,3H) 5.39(s,2H) 7.40(s,5H) 7.67(s,1H) 7.75(s,1H) 9.17(s,1H)

[108] ^{13}C NMR δ36.53 25.60 123.03 124.68 128.93 129.42 129.67 135.48 137.35

[109]

[110] **[이온성 액체 11]**

[111] **1-페닐-3-메틸이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트**

[112] 

[113] 1-페닐이미다졸 1.82 mmol(0.23 mL)과 NH_4PF_6 2.18 mmol(365 mg)과 트리메틸 오르소포르메이트 9.1mmol(1 mL)을 슈랭크 튜브에 넣고 N_2 하에서 환류반응시켰다. 양성자화된 이미다졸이 사라지는 것을 확인한 후, 진공 하에서

남아있는 트리메틸 오르소포르메이트를 제거하고, 에틸 아세테이트와 소량의 아세톤에 녹인 다음, 염기성 알루미나에 통과시켜 소량의 양성자화된 이미다졸을 탈양성자화하였다. 이 통과한 용액을 진공에 날린 후 NMR로 생성물을 확인하였다. 수율: 91%

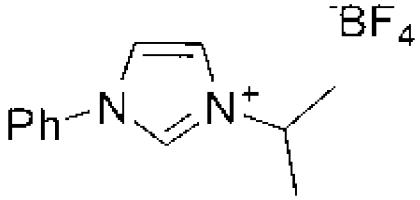
[114] ^{1}H NMR δ3.94(s,1H) 7.59(d, J=7.2Hz,1H) 7.65(t, J=7.2Hz,2H) 7.80(d, J=7.2Hz,2H) 7.95(s,1H) 8.29(s,1H) 9.74(s,1H)

[115] ^{13}C NMR δ36.80 121.70 122.53

[116]

[117] **[이온성 액체 12]**

[118] **1-페닐-3-이소프로필이미다졸리움 헥사플루오로포스페이트**

[119] 

[120] 1-페닐이미다졸 0.9 mmol(1eq, 0.24 mL)과 NH_4BF_4 1.08 mmol(1.2eq, 115 mg)과 트리이소프로필 오르소포르메이트 4.5 mmol(0.5 mL)을 슈랭크 튜브에 넣고 N_2 하에서 환류 반응시켰다. 양성자화된 이미다졸이 사라지는 것을 확인한 후, 진공하에서 남아있는 트리이소프로필 오르소포르메이트를 제거하고, 에틸 아세테이트와 소량의 메탄올에 녹인 다음, 염기성 알루미나에 통과시켜 소량의 양성자화된 이미다졸을 탈양성자화하였다. 이 통과한 용액을 진공에 날린 후 NMR로 생성물을 확인하였다. 수율: 90%

[121] ^{1}H NMR δ1.55(d, J=6.9Hz,6H) 4.70(S, J=6.9Hz,1H) 7.59(d, J=7.2Hz,1H) 7.65(t, J=7.2Hz,2H) 7.80(d, J=7.2Hz,2H) 8.16(s,1H) 8.35(s,1H) 9.69(s,1H)

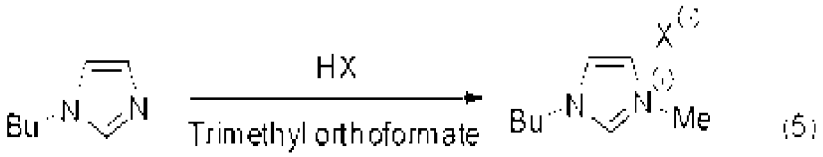
[122] ^{13}C NMR 122.87 53.68 121.99 122.17 122.64 130.40 130.78 134.84 135.55

[123]

[124] **<u>이온성 액체 13 내지 22의 제조 및 수율-1</u>**

[125] 1-부틸이미다졸과 여러 가지 산 소스(HX)를 이용하여 1-부틸-3-메틸이미다졸리움을 포함하는 이온성 액체를 아래 식(5)와 같은 반응으로, 표 1에 표시한 산 소스들을 이용하여 제조하였다. 1-부틸이미다졸과 산 소스는 0 ℃에서 혼합하였고, 포스포러스 펜톡사이드(phosphorus pentoxide)를 이용하여 감압 조건하에서 물을 제거한 후, 소정의 온도에서 트리메틸 오르소포르메이트를 첨가하여 소정 시간동안 반응시키고 감압 조건에서 남아있는 트리이소프로필 오르소포르메이트를 제거함으로써 이온성 액체 13 내지 22 각각을 제조하였다. 이온성 액체 13 내지 22 각각의 제조에 이용된 산 소스, 반응 온도 및 반응 시간과 그에 따라 제조된 이온성 액체의 수율을 표 1에 나타낸다.

[126]



[127] 표 1

[Table 1]

이온성 액체	산 소스(HX)	반응 온도	반응시간	이온성 액체[BMIM][X]	수율[a]
13	NH_4Cl	110℃	24 시간	[BMIM][Cl]	50 %
14	NH_4Br	110℃	22 시간	[BMIM][Br]	96 %
15	NH_4I	110℃	20 시간	[BMIM][I]	97 %
16	NH_4NO_3	110℃	48 시간	[BMIM][NO_3]	96 %
17	NH_4BF_4	110℃	17 시간	[BMIM][BF_4]	97 %
18	NH_4PF_6	110℃	17 시간	[BMIM][PF_6]	88 %
19	HBF_4	110℃	20 시간	[BMIM][BF_4]	96 %
20	HPF_6	110℃	20 시간	[BMIM][PF_6]	95 %
21	$HN(Tf)_2$	110℃	20 시간	[BMIM][$N(Tf)_2$]	99 %
22	CF_3SO_3H	110℃	20 시간	[BMIM][CF_3COO]	95 %
23	p-TsOH	110℃	20 시간	[BMIM][OTs]	94 %

[128] [a] 수율은 ^1H NMR에 의했음

[129] 표 1에서, "Bu"는 부틸기를 나타내고, "Me"는 메틸기를 나타낸다.

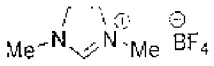
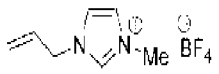
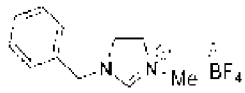
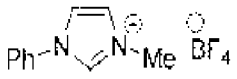
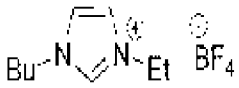
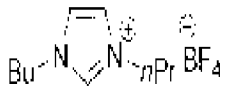
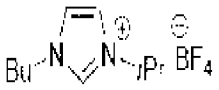
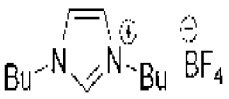
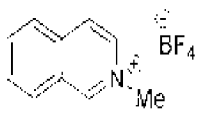
[130]

[131] **이온성 액체 24 내지 33의 제조 및 수율-2**

[132] 1-알킬이미다졸과 산 소스(HX) 및 트리알킬 오르소에스테르를 이용하여 이온성 액체 24 내지 33을 제조하였다. 또한, 이소퀴놀린과 산 소스 및 트리알킬 오르소에스테를 이용하여 이온성 액체 34를 제조하였다. 각각의 제조 공정은 이온성 액체 13 내지 23을 제조한 공정과 실질적으로 동일하되, 차이가 있는 이용한 산 소스와 반응시간, 반응 온도 및 수율과, 제조된 이온성 액체 24 내지 34는 표 2에 나타낸다.

[133] 표 2

[Table 2]

이온성 액체	산 소스(HX)	반응온도	반응시간	이온성 액체 화학식	수율[a]
24	NH_4BF_4	110℃	20시간		94 %
25	NH_4BF_4	110℃	22시간		96 %
26	NH_4BF_4	110℃	19시간		97 %
27	NH_4BF_4	110℃	20시간		96 %
28	NH_4BF_4	110℃	22시간		96 %
29	HBF_4	120℃	25시간		91 %
30	HBF_4	130℃	28시간		93 %
31	HBF_4	130℃	24시간		79 %
32	HBF_4	140℃	24시간		94 %
33	NH_4BF_4	110℃	24시간		N.R
34	NH_4BF_4	110℃	24시간		89 %

[134] [a] 수율은 ^1H NMR에 의했음

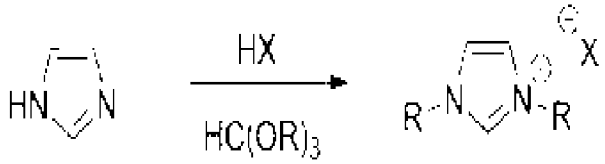
[135] 표 2에서, "Me"는 메틸기를, "Ph"는 페닐기를, "Bu"는 부틸기를, "Et"는 에틸기를 나타내고, "iPr"는 이소프로필기, "nPr"은 n-프로필기를 나타낸다.

[136]

[137] **이온성 액체 35 내지 38의 제조 및 수율-3**

[138] 이미다졸과 산 소스(HX) 및 트리알킬 오르소에스테르를 이용하여 아래 식(6)과 같은 반응으로 이온성 액체 35 내지 38을 제조하였다. 각각의 제조 공정은 이온성 액체 13 내지 23을 제조한 공정과 실질적으로 동일하되, 차이가 있는 이용한 산 소스와 반응시간, 반응 온도 및 수율과, 제조된 이온성 액체 35 내지 38은 표 3에 나타낸다.

[139]



(6)

[140] 표 3

[Table 3]

이온성액체	산 소스(HX)	R	반응온도	반응시간	수율[a]
35	HBF_4	메틸기	110℃	20시간	84 %
36	HBF_4	에틸기	130℃	20시간	68 %
37	HBF_4	이소프로필기	130℃	40시간	31 %
38	p-TsOH	에틸기	130℃	24시간	89 %

[141] [a] 수율은 ^{1}H NMR에 의했음

[142]

[143] **이온성 액체 39 내지 51의 제조 및 NMR 분석 결과-2**

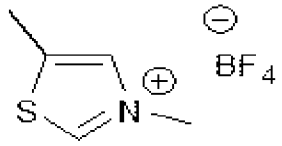
[144] 이온성 액체 39 내지 51 각각을 다음과 같이 준비하였고, 벤조인 농축 반응(benzoin condensation reaction) 공정은 모두 동일하게 다음과 같이 수행하였다.

[145] 자석 스트링 바가 구비된 화염-건조 슈렝크 튜브(flame-dried Schlenk tube)에, 4-클로로벤즈알데히드(4-chlorobenzaldhyde) 0.50 mmol(70.3 mg, 1.0 eq.), 인디케이티드 티아졸리움 전촉매(indicated thiazolium precatalyst) 0.05 mmol(1.0 eq.) 및 DBU 또는 Et_3N 0.10 mmol(0.2 eq.)를 건식 가스가 제거된(dry degassed) MeOH 2 mL이나 MeOH/H_2O(0.5 mL/1.5 mL)에 용해시켰다. 반응 혼합물을 아르곤 분위기 하에서 교반시키고, 반응이 종료된 후 용매를 진공에서 증발시켰다. 잔여물을 $CDCl_3$ (1 mL)에 용해시키기 위해서, ^{1}H NMR 수율 결정을 위한 표준으로서 디브로모메탄 0.25 mmol(0.5 eq.)을 첨가하였다.

[146]

[147] **[이온성 액체 39]**

[148] **3,5-디메틸티아졸-3-이움 테트라플루오로보레이트**

[149] 

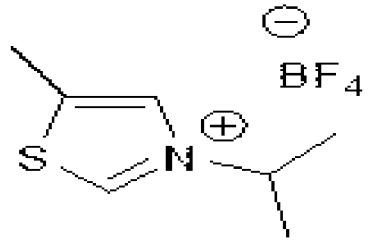
[150] 액상의 테트라플루오로붕산(Aqueous tetrafluoroboric acid) 1.82(0.237 mL)을 0 °C에서 5-메틸티아졸(5-methylthiazole) 1.82 mmol(0.16 mL)에 첨가하고, 이어서 감압 조건에서 포스포러스 펜톡사이드(phosphorus pentoxide)를 이용하여 물을 제거하였다. 트리메틸 오르소포르메이트 9.1 mmol(1 mL)을 110℃로 가열된 상기 반응물에 첨가하고 이 온도를 유지하면서 24 시간동안 반응시켰다. 이후, 트리메틸 오르소포르메이트를 감압 조건에서 제거하였고, 잔여물을 아세토니트릴(acetonitrile)에 용해시키고 혼합물을 염기성 알루미나를 통해서 여과하고 농축시켜 1.73 mmol(347 mg)의 3,5-디메틸티아졸-3-이움 테트라플루오로보레이트로 이루어진 이온성 액체 39를 제조하였고(수율: 95%) NMR로 생성물을 확인하였다.

[151] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.54 (s, 3H) 4.12 (s, 3H) 8.21 (s, 1H) 9.9 (s, 1H) ^{13}CNMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.42 135.73 139.62 158.42

[152]

[153] **[이온성 액체 40]**

[154] **3-이소프로필-5-메틸티아졸-3-이움 테트라플루오로보레이트**

[155] 

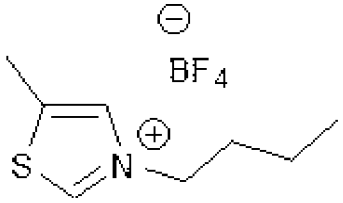
[156] 트리이소프로필 오르소포르메이트 9.1 mmol(2 mL)을 130℃로 가열된 반응물에 첨가하고 이 온도를 유지하면서 25 시간동안 반응시키고, 잔여물을 에틸 아세테이트(ethyl acetate) 및 메탄올(methanol)에 용해시키고 여과한 것을 제외하고는 이온성 액체 39를 제조하는 방법과 실질적으로 동일한 공정을 통해서 1.73 mmol(396 mg)의 이온성 액체 40으로서 3-이소프로필-5-메틸티아졸-3-이움 테트라플루오로보레이트를 제조하였고(수율: 94%) NMR로 생성물을 확인하였다.

[157] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.55 (d, J=6.6, Hz, 6H) 2.59 (s, 3H) 4.87 (septet, J=6.6 Hz, 1H) 8.04 (s, 1H) 10.21 (s, 1H) ^{13}CNMR(75 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.74 22.51 59.00 132.67 140.40 156.41

[158]

[159] **[이온성 액체 41]**

[160] **3-부틸-5-메틸티아졸-3-이움 테트라플루오르보레이트**

[161] 

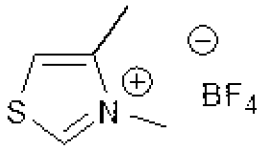
[162] 트리부틸 오르소포르메이트 9.1 mmol(2.4 mL)을 140℃로 가열된 반응물에 첨가하고 이 온도를 유지하면서 48 시간동안 반응시킨 것을 제외하고는 이온성 액체 39를 제조하는 방법과 실질적으로 동일한 공정을 통해서, 이온성 액체 41로서 3-부틸-5-메틸티아졸-3-이움 테트라플루오르보레이트 1.78 mmol(433 mg)을 제조하였고(수율: 98%) NMR로 생성물을 확인하였다.

[163] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ0.90 (t, J=7.3 Hz, 3H) 1.25 (sextet, J=7.3 Hz, 2H) 1.82 (quintet, J=7.3 Hz, 2H) 2.55 (s, 3H) 4.46 (t, J=7.3 Hz, 2H) 8.34 (s, 1H) 10.00 (s, 1H) ^{13}CNMR(75 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.59 13.69 19.22 31.83 134.58 140.22 157.77

[164]

[165] **[이온성 액체 42]**

[166] **3,4-디메틸티아졸-3-이움 테트라플루오로보레이트**

[167] 

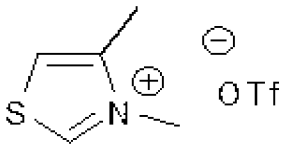
[168] 트리메틸 오르소포르메이트 9.1 mmol(1 mL)을 110℃로 가열된 반응물에 첨가하고 이 온도를 유지하면서 23 시간동안 반응시키고 잔여물을 메탄올에 용해시키고 여과한 것을 제외하고는 이온성 액체 39를 제조하는 방법과 실질적으로 동일한 공정을 통해서, 이온성 액체 42으로서 3,4-디메틸티아졸-3-이움 테트라플루오로보레이트 1.76 mmol(355 mg)을 제조하였고(수율: 97%) NMR로 생성물을 확인하였다.

[169] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.48 (s, 3H) 4.05 (s, 3H) 7.93 (s, 1H) 10.00 (s, 1H) ^{13}CNMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.03 121.53 146.67 1259.69

[170]

[171] **[이온성 액체 43]**

[172] **3,4-디메틸티아졸-3-이움 트리플루오로메탄술포네이트**

[173] 

[174] 4-메틸티아졸(4-methylthiazole) 1.82 mmol(0.166 mL)과 트리플루오로메탄술폰산(trifluoromethanesulfonic acid) 1.82 mmol(0.159 mL)을,

트리메틸 오르소포르메이트 9.1 mmol(1 mL)과 혼합하였다. 상기 혼합물을 110℃로 가열하고 이 온도를 유지하면서 23 시간동안 반응시키고 트리메틸 오르소포르메이트를 감압 조건에 제거하였다. 크루드 제품을 에틸 아세테이트(ethyl acetate)와 디에틸에테르(diethyl ether)를 이용하여 재결정화하여 이온성 액체 43으로서 3,4-디메틸티아졸-3-이움 트리플루오로메탄술포네이트 1.72 mmol(453 mg)을 제조하였고(수율 95%) NMR로 생성물을 확인하였다.

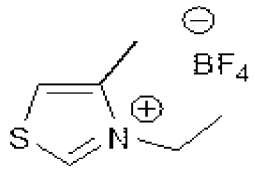
[175] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.48 (s, 3H) 4.06 (s, 3H) 7.94 (s, 1H) 10.02 (s, 1H) ^{13}CNMR(75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.06 47.27 114.67 118.94 121.57 123.21 127.48 146.83 159.73

[176]

[177] **[이온성 액체 44]**

[178] **3-이소프로필-4-메틸티아졸-3-이움 테트라플루오르보레이트**

[179]



[180] 트리이소프로필 오르소포르메이트 9.1 mmol(2 mL)을 130℃로 가열된 반응물에 첨가하고 이 온도를 유지하면서 25 시간동안 반응시키고, 잔여물을 에틸 아세테이트(ethyl acetate) 및 메탄올(methanol)에 용해시키고 여과한 것을 제외하고는 이온성 액체 39를 제조하는 방법과 실질적으로 동일한 공정을 통해서 1.71 mmol(391 mg)의 이온성 액체 44로서 3-이소프로필-4-메틸티아졸-3-이움 테트라플루오로보레이트를 제조하였고(수율: 94%) NMR로 생성물을 확인하였다.

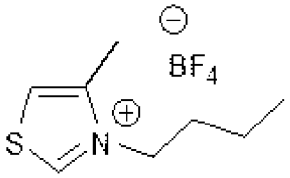
[181] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.54 (d, J=6.6, Hz 6H) 2.56 (s, 3H) 4.98 (septet, J=6.6 Hz, 1H) 8.49 (s, 1H) 10.02 (s, 1H) ^{13}CNMR(75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.28 22.64 55.81 122.14 146.30 157.07

[182]

[183] **[이온성 액체 45]**

[184] **3-부틸-4-메틸티아졸-3-이움 테트라플루오르보레이트**

[185]



[186] 트리부틸 오르소포르메이트 9.1 mmol(2.4 mL)을 140℃로 가열된 반응물에 첨가하고 이 온도를 유지하면서 30 시간동안 반응시킨 것을 제외하고는 이온성 액체 39를 제조하는 방법과 실질적으로 동일한 공정을 통해서, 이온성 액체

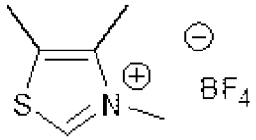
45로서 3-부틸-4-메틸티아졸-3-이움 테트라플루오르보레이트 1.76 mmol(429 mg)을 제조하였고(수율: 97%) NMR로 생성물을 확인하였다.

[187] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.92 (t, J=7.3 Hz, 3H) 1.32 (sextet, J=7.3 Hz, 2H) 1.79 (quintet, J=7.3 Hz, 2H) 2.55 (s, 3H) 4.43 (t, J=7.3 Hz, 2H) 8.01 (s, 1H) 10.10 (s, 1H) ^{13}CNMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.03 13.77 19.37 31.23 52.55 122.34 146.30 159.40

[188]

[189] **[이온성 액체 46]**

[190] **3,4,5-트리메틸티아졸-3-이움 테트라플루오로보레이트**

[191] 

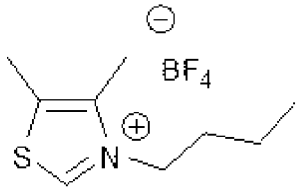
[192] 액상의 테트라플루오로붕산 1.82(0.237 mL)을 0 °C에서 4,5-디메틸티아졸(4,5-dimethylthiazole) 1.82 mmol(0.19 mL)에 첨가하고, 이어서 감압 조건에서 포스포러스 펜톡사이드를 이용하여 물을 제거하였다. 트리메틸 오르소포르메이트 9.1 mmol(1 mL)을 110℃로 가열된 상기 반응물에 첨가하고 이 온도를 유지하면서 24 시간동안 반응시켰다. 이후, 트리메틸 오르소포르메이트를 감압 조건에서 제거하였고, 크루드 제품을 에틸 아세테이트와 헥산(hexane)을 이용하여 재결정화하고 감압 조건에서 용매를 제거하여 이온성 액체 46으로서 3,4,5-트리메틸티아졸-3-이움 테트라플루오로보레이트 1.74 mmol(374 mg)을 제조하였고(수율 96%) NMR로 생성물을 확인하였다.

[193] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.37 (s, 3H) 2.46 (s, 3H) 4.04 (s, 3H) 9.87 (s, 1H) ^{13}CNMR(75 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.28 12.23 132.77 142.62 156.04

[194]

[195] **[이온성 액체 47]**

[196] **3-부틸-4,5-디메틸티아졸-3-이움 테트라플루오로보레이트**

[197] 

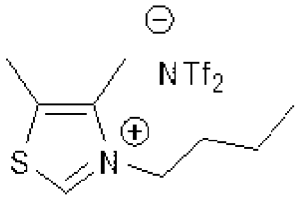
[198] 트리부틸 오르소포르메이트 9.1 mmol(2.4 mL)을 140℃로 가열된 반응물에 첨가하고 이 온도를 유지하면서 24 시간동안 반응시키고 잔여물을 아세토니트릴에 용해시킨 것을 제외하고는 이온성 액체 39를 제조하는 방법과 실질적으로 동일한 공정을 통해서, 이온성 액체 47로서 3-부틸-4,5-디메틸티아졸-3-이움 테트라플루오로보레이트 1.76 mmol(452 mg)을 제조하였고(수율: 97%) NMR로 생성물을 확인하였다.

[199] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.93 (t, J=7.5 Hz, 3H) 1.33 (sextet, J=7.5 Hz, 2H) 1.78 (quintet, J=7.5 Hz, 2H) 2.44 (s, 3H) 2.47 (s, 3H) 4.44 (d, J=7.5 Hz, 2H) 9.56 (s, 1H) ^{13}CNMR(75 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.33 12.34 13.77 19.33 31.20 39.10 53.13 133.57 142.04 155.69

[200]

[201] **[이온성 액체 48]**

[202] **3-부틸-4,5-디메틸티아졸-3-이움 비스(트리플루오로메틸)술포닐아미드**

[203] 

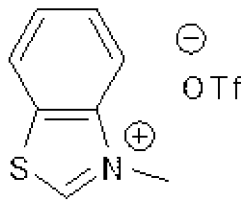
[204] 4,5-디메틸티아졸(4,5-dimethylthiazole) 1.58 mmol(0.166 mL)와 비스(트리플루오르메탄)술폰이미드 (bis(trifluoromethane)sulfonimide) 1.58 mmol(448 mg)을 트리부틸 오르소포르메이트 7.9 mmol(2.1 mL)와 혼합하였다. 반응 혼합물을 140 °C로 가열하고 이 온도에서 48 시간동안 반응시켰다. 트리부틸 오르소포르메이트를 감압 조건에서 제거하고, 잔여물을 에틸 아세테이트와 메탄올의 혼합 용액에 용해시켰다. 염기성 알루미나를 통해 여과하고 농축시켜 이온성 액체 48로서 1.53 mmol(690 mg)의 3-부틸-4,5-디메틸티아졸-3-이움 비스(트리플루오로메틸)술포닐아미드를 제조하였고(수율: 97%) NMR로 생성물을 확인하였다.

[205] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, J=7.5 Hz, 3H) 1.30 (sextet, J=7.5 Hz, 2H) 1.75 (quintet, J=7.3 Hz, 2H) 2.41(s, 3H) 2.47 (s, 3H) 4.42 (d, J=7.5 Hz, 2H) 9.56 (s, 1H) ^{13}CNMR(75 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.28 12.30 19.31 31.21 53.15 113.52 117.78 122.05 126.31 133.55 142.03 155.70

[206]

[207] **[이온성 액체 49]**

[208] **3-메틸벤조[*d*]티아졸-3-이움 트리플루오로메탄술포네이트**

[209] 

[210] 벤조티아졸(Benzothiazole) 1.82 mmol(0.198 mL)과 트리플루오로메탄술폰산(trifluoromethanesulfonic acid) 1.82 mmol(0.159 mL)을 트리메틸 오르소포르메이트 9.1 mmol(1 mL)과 혼합하였고, 반응 혼합물을 110 °C로 가열하고 이 온도에서 24 시간동안 반응시켰다. 트리메틸 오르소포르메이트를 감압 조건에서 제거하였고, 크루드 제품을 에틸

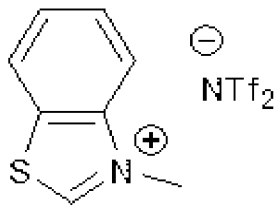
아세테이트와 디에틸 에테르의 혼합 용액을 이용하여 재결정화하여 이온성 액체 49로서 1.72 mmol(516 mg)의 3-메틸벤조[d]티아졸-3-이움 트리플루오로메탄술포네이트를 제조하였고(수율 96%), NMR로 생성물을 확인하였다.

[211] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.40 (s, 3H) 7.85 (t, J=7.5 Hz, 1H) 7.94 (t, J=7.5 Hz, 1H) 8.31(d, J=7.5 Hz, 1H) 8.49 (d, J=7.5 Hz, 1H) 10.51 (s, 1H) ^{13}CNMR(75 MHz, $CDCl_3$): δ = 114.78 117.55 118.97 123.25 125.41 128.82 129.91 131.61 141.46 165.36

[212]

[213] **[이온성 액체 50]**

[214] **3-메틸벤조[*d*]티아졸-3-이움 비스((트리플루오로메틸)술포닐)아미드**

[215] 

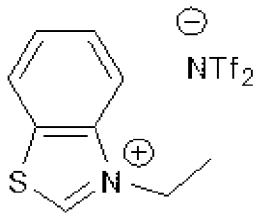
[216] 벤조티아졸 1.35 mmol(0.147 mL)과 비스(트리플루오로메탄)술폰이미드(bis(trifluoromethane)sulfonimide) 1.34 mmol(378 mg)을 트리메틸 오르소포르메이트 9.1 mmol(1 mL)과 혼합하였고, 반응 혼합물을 110 °C로 가열하고 이 온도에서 24 시간동안 반응시켰다. 트리메틸 오르소포르메이트를 감압 조건에서 제거하였고, 잔여물을 에틸 아세테이트와 디에틸 에테르의 혼합 용액을 이용하여 재결정화하여 이온성 액체 50으로서 1.29 mmol(558 mg)의 3-메틸벤조[d]티아졸-3-이움 비스((트리플루오로메틸)술포닐)아미드를 제조하였고(수율 96%), NMR로 생성물을 확인하였다.

[217] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.40 (s, 3H) 7.88 (t, J=7.5 Hz, 1H) 7.94 (t, J=7.5 Hz, 1H) 8.31(d, J=7.5 Hz, 1H) 8.49 (d, J=7.5 Hz, 1H) 10.52 (s, 1H) ^{13}CNMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 113.51 117.53 117.77 122.04 125.39 126.30 128.79 129.87 131.61 141.46 165.36

[218]

[219] **[이온성 액체 51]**

[220] **3-이소프로필벤조[*d*]티아졸-3-이움 비스((트리플루오로메틸)술포닐)아미드**

[221] 

[222] 벤조티아졸 2.02 mmol(0.22 mL)과 비스(트리플루오로메탄)술폰이미드 2.02

mmol(568 mg)을 트리이소프로필 오르소포르메이트 9.1 mmol(2.2 mL)과 혼합하였고, 반응 혼합물을 130 °C로 가열하고 이 온도에서 26 시간동안 반응시켰다. 트리이소프로필 오르소포르메이트를 감압 조건에서 제거하였고, 잔여물을 에틸 아세테이트와 디에틸 에테르의 혼합 용액을 이용하여 재결정화하여 이온성 액체 51로서 1.87 mmol(861 mg)의 3-이소프로필벤조[d]티아졸-3-이움 비스((트리플루오로메틸)술포닐)아미드를 제조하였고(수율 93%), NMR로 생성물을 확인하였다.

[223] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.70 (d, J=6.6 Hz 6H) 5.44 (septet, J=6.6 Hz, 1H) 7.87 (t, J=7.5 Hz, 1H) 7.96 (t, J=7.5 Hz, 1H) 8.48 (d, J=7.5 Hz, 1H) 8.53 (d, J=7.5 Hz, 1H) 10.60 (s, 1H) ^{13}CNMR(75 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.79 56.39 113.50 117.80 122.03 125.76 126.30 129.04 130.07 132.04 140.48 162.57

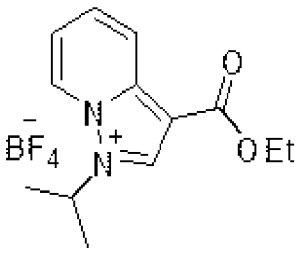
[224]

[225] **<u>이온성 액체 52 내지 56의 제조 및 NMR 분석 결과-3</u>**

[226] **[이온성 액체 52]**

[227] **3-(에톡시카르복실)-1-이소프로필피라졸로[1,5-a]피리딘-1-이움 테트라플루오로보레이트**

[228]



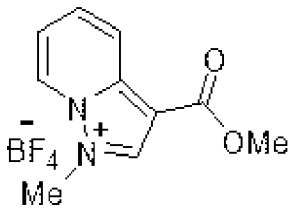
[229] 에틸 피라졸로[1,5-a]피리딘-3-카르복실레이트 (ethyl pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-carboxylate) 0.28 mmol(53 mg, 1 eq)에 HBF_4 48 wt% 수용액 0.28 mmol(36 ㎕, 1 eq.) 0℃에서 적가(dropwise)한 후 상온에서 30분간 혼합하였다. 수분을 증발시킨 후, 트리이소프로필 오르소포메이트 1.4 mmol(0.3 mL, 5 eq)를 넣고 N_2하에서 환류시켰다. 양성자화된 피라졸이 사라진 것을 확인한 후 진공 하에서 남아있는 트리이소프로필 오르소포메이트를 제거하고 메틸렌클로라이드와 메탄올로 녹인 후 염기성 알루미나에 통과시켰다. 통과한 용액을 진공에 날린후 NMR로 생성물을 확인 하였다. 수율 : 95 %

[230] ^{1}H NMR(DMSO-d6) δ1.38(t, J=7.5 Hz, 3H) 1.63(d, J=6.3 Hz, 6H) 4.44(q, J=7.5 Hz, 2H) 5.37(septet, J=6.3, 1H) 7.84(t, J=6.9 Hz, 1H) 8.17(t, J=8.0 Hz, 1H) 8.52(d, J=9.0 Hz, 1H) 9.50(d, J=6.9 Hz, 1H) 9.54(s, 1H)

[231]

[232] **[이온성 액체 53]**

[233] **3-(메톡시카르보닐)-1-메틸피라졸로[1,5-a]피리딘-1-이움 테트라플루오로보레이트**

[234] 

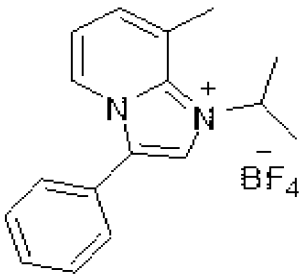
[235] 메틸 피라졸로[1,5-a]피리딘-3-카르복실레이트0.32 mmol(53 mg, 1 eq)에 HBF_4 48 wt% 수용액 0.32 mmol(41 ㎕, 1 eq.) O℃에서 적가한 후 상온에서 30분간 혼합하였다. 수분을 증발시킨 후, 트리메틸 오르소포메이트 1.6 mmol(0.8 mL, 5 eq)를 넣고 N_2하에서 환류시켰다. 양성자화된 피라졸이 사라진 것을 확인 한 후 진공 하에서 남아있는 트리메틸 오르소포메이트를 제거하고 메틸렌클로라이드와 메탄올로 녹인 후 염기성 알루미나에 통과시켰다. 통과한 용액을 진공에 날린후 NMR로 생성물을 확인 하였다. 수율 : 96 %

[236] ^{1}H NMR(DMSO-d6) δ3.93(s, 3H) 4.30(s, 3H) 7.84(t, J=6.9 Hz, 1H) 8.16(t, J=8.0 Hz, 1H) 8.48(d, J=9.0 Hz, 1H) 9.30(d, J=6.9 Hz, 1H) 9.48(s, 1H)

[237]

[238] **[이온성 액체 54]**

[239] **1-이소프로필-8-메틸-3-페닐이미다졸[1,2-a]피리딘-1-이움 테트라플루오로보레이트**

[240] 

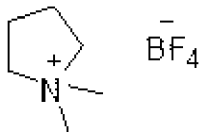
[241] 8-메틸-3-페닐이미다조[1,2-a]피리딘 0.48 mmol(100 mg, 1 eq)에 HBF_4 48 wt% 수용액 0.48 mmol(62 ㎕, 1 eq.) O℃에서 적가한 후 상온에서 30분간 혼합하였다. 수분을 증발시킨 후, 트리이소프로필 오르소포메이트 1.6 mmol(0.5 mL, 5 eq)를 넣고 N_2하에서 환류시켰다. 양성자화된 피라졸이 사라진 것을 확인 한 후 진공 하에서 남아있는 트리이소프로필 오르소포메이트를 제거하고 메탄올로 녹인 후 염기성 알루미나에 통과시켰다. 통과한 용액을 진공에 날린후 NMR로 생성물을 확인 하였다. 수율 : 93 %

[242] ^{1}H NMR($CDCl_3$) δ1.68(d,J=6.3Hz, 6H) 5.19(septet, J=6.3,1H)7.24(d, J=7.2Hz,1H) 7.59(s,5H) 7.79(s,1H) 8.02(s,J=7.2Hz,1H) 8.35(d,1H)

[243]

[244] **[이온성 액체 55]**

[245] **1,1-디메틸피롤리디니움 테트라플루오로보레이트**

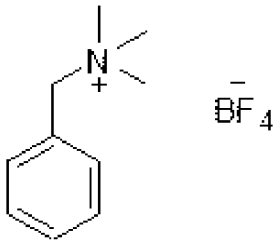
[246] 

[247] 1-메틸피롤리딘 4.80 mmol(0.5 mL, 1 eq)에 HBF_4 48 wt% 수용액 4.80 mmol(0.63 mL, 1 eq.) O℃에서 적가한 후 상온에서 30분간 혼합하였다. 수분을 증발시킨 후, 제조된 1-메틸리롤리디늄 테트라플루오로보레이트 4.7 mmol (410 mg, 1 eq)를 바이알에 넣고 트리메틸오르소포메이트 23.5 mmol (2.5 ml, 5 eq)를 넣고 마이크로웨이브 반응기에서 130 ℃로 3시간동안 반응시켰다. 양성자화된 1-메틸피롤리딘이 사라진 것을 확인 한 후 진공 하에서 남아있는 트리메틸프로필 오르소포메이트를 제거하고 메틸렌클로라이드와 디에틸에테르에서 재결정화하여 생성물을 얻고, 재결정화시킨 고체는 건조시킨 후 NMR로 생성물을 확인 하였다. 수율 : 94 %

[248] ^{1}H NMR(DMSO-d6) δ2.07(br, 4H) 3.05(s, 6H) 3.42(br, 4H)

[249]

[250] **[이온성 액체 56]**

[251] 

[252] N,N-디메틸벤질아민(N,N-dimethylbenzylamine) 3.64 mmol(0.55 mL, 1 eq)에 HBF_4 48 wt% 수용액 3.64 mmol(0.48 mL, 1 eq.) O℃에서 적가한 후 상온에서 30분간 혼합하였다. 수분을 증발시킨 후, 제조된 N,N-디메틸-1-페닐메탄암모늄 테트라플루오로보레이트 1.62 mmol (362 mg, 1 eq)를 바이알에 넣고 트리메틸 오르소포메이트 8.1 mmol (0.9 ml, 5 eq)를 넣고 마이크로웨이브 반응기에서 130 ℃로 3시간동안 반응시켰다. 양성자화된 아민이 사라진 것을 확인 한 후 진공 하에서 남아있는 트리메틸프로필 오르소포메이트를 제거하고 아세톤에 다시 녹인후 염기성 알루미나에 통과시킨 후 통과한 용액을 진공에 날리고 NMR로 생성물을 확인 하였다. 수율 : 97 %

[253] ^{1}H NMR(DMSO-d6) δ2.99(s, 9H) 4.49(s, 2H) 7.51(s, 5H)

산업상 이용가능성

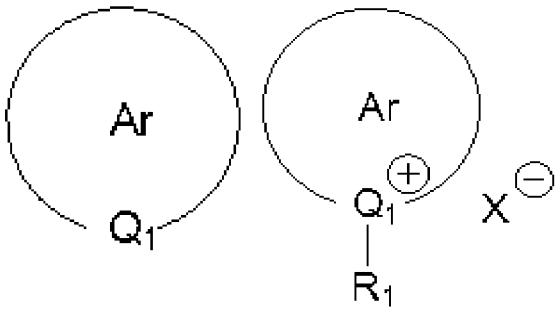
[254] 본 발명에 따르면, 간단한 원팟 공정을 통해 물을 사용하지 않거나 물을 사용하더라도 별도의 탈수공정을 요구하지 않는 새로운 이온성 액체를 제조하는 방법을 다양한 기술 분야에 적용할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 질소함유 헤테로고리 화합물 및 아민계 화합물 중 적어도 어느 하나와 음이온염 화합물 및 트리알킬 오르소에스테르(trialkyl orthoester)을 반응시켜 알킬화된 질소를 포함하는 헤테로고리 화합물 또는 아민계 화합물을 제조하는 단계를 포함하는,
이온성 액체 제조 방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 질소 함유 헤테로고리는
이미다졸계 고리, 피리딘계 고리, 피롤리딘계 고리, 티아졸계 고리, 옥사졸계 고리, 피라졸계 고리(pyrazole-based ring) 및
이소퀴놀린계 고리 중 선택된 어느 하나를 포함하는 것을
특징으로 하는,
이온성 액체의 제조 방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 질소 함유 헤테로고리 화합물은 하기 화학식 1로 나타내고,
상기 이온성 액체는 하기 화학식 2로 나타내는 것을 특징으로 하는,
이온성 액체의 제조 방법;
[화학식 1] [화학식 2]

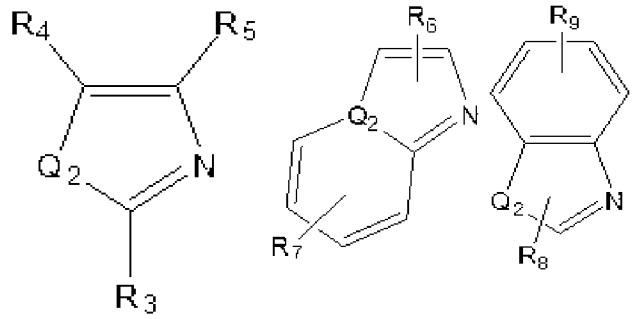


화학식 1 및 2에서,
Ar은 Q_1가 -N= 또는 -NR_2-을 나타내는 탄소수 3 내지 10을 갖는 헤테로아릴 고리 또는 헤테로시클릭 고리를 나타내고,
R_1은 알킬기를 나타내고,
R_2는 수소, 알킬기, 알릴기, 비닐기 또는 아릴기를 나타내며,
X는 Cl, Br, I, BF_4, PF_6, SbF_6, $N(Tf)_2$, OTf, OTs 또는 NO_3를 나타내고,
Ar의 1개 이상의 수소 원자는 각각 독립적으로 알킬기 또는 에스테르기로 치환될 수 있다.

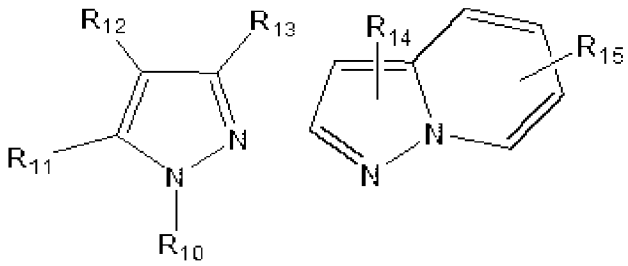
[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 화학식 1로 타내는 화합물은

하기 화학식 3 내지 화학식 10으로 나타내는 화합물 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는,
이온성 액체의 제조 방법;

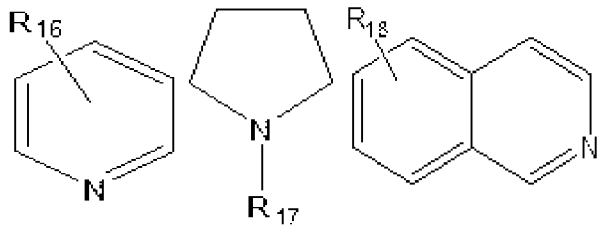
[화학식 3] [화학식 4] [화학식 5]



[화학식 6] [화학식 7]



[화학식 8] [화학식 9] [화학식 10]



화학식 3 내지 10에서, Q_2는 S, O 또는 NR_{19}를 나타내고,
R_4 내지 R_{19}는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 에스테르기 또는 아릴기를 나타낸다.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 트리알킬 오르소에스테르는 트리알킬 오르소포르메이트(trialkyl orthoformate)임을 특징으로 하는,
이온성 액체 제조 방법.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 음이온염 화합물은, 약 배위 음이온염 화합물임을 특징으로 하는,
이온성 액체 제조 방법.

[청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 음이온염 화합물은, Cl, Br, I, BF_4, PF_6, SbF_6, $N(Tf)_2$, OTf, OTs 또는 NO_3로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 염임을

특징으로 하는,
이온성 액체 제조 방법.

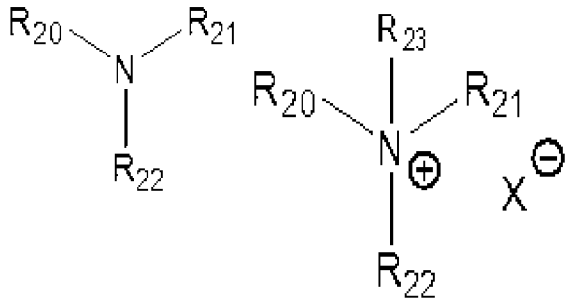
[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 알킬화된 질소를 포함하는 헤테로고리 화합물을 제조하는 단계는
물이 없는 환경 수행되고 별도의 탈수 공정을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는,
이온성 액체 제조 방법.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 알킬화된 질소를 포함하는 헤테로고리 화합물을 제조하는 단계는 원팟(one-pot) 반응인 것을 특징으로 하는,
이온성 액체 제조 방법.

[청구항 10] 제1항의 방법에 의해 제조된 이온성 액체.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 아민계 화합물은 하기 화학식 11로 나타내고,
상기 알킬화된 질소를 포함하는 아민계 화합물은 하기 화학식 12로 나타내는 것을 특징으로 하는,
이온성 액체 제조 방법;

[화학식 11] [화학식 12]



화학식 11 및 12에서, R_{20} 내지 R_{22}는 각각 독립적으로 수소, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고,
R_{23}은 알킬기를 나타내며,
X는 Cl, Br, I, BF_4, PF_6, SbF_6, $N(Tf)_2$, OTf, OTs 또는 NO_3를 나타낸다.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2014/011509

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 233/58(2006.01)i, C07D 213/24(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D 233/58; C07D 213/16; C07C 303/24; H01G 9/035; C07C 303/02; H01M 8/14; B01J 19/12; C07D 213/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: orthoester, ionic liquid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00-72956 A1 (PERSONAL CHEMISTRY I UPPSALA AB et al.) 07 December 2000 See examples 5-6.	10
A		1-9,11
X	US 2011-0053034 A1 (MITSUI, Hitoshi et al.) 03 March 2011 See paragraphs [0103]-[0107].	10
A		1-9,11
A	JP 2012-072130 A (NIPPON NYUKAZAI KK) 12 April 2012 See the entire document.	1-11
A	YOSHINO, T. et al., "Efficient esterification of carboxylic acids and phosphonic acids with trialkyl orthoacetate in ionic liquid", Tetrahedron, 2006, Vol. 62, pages 1309-1317. See the entire document.	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 MARCH 2015 (05.03.2015)	**05 MARCH 2015 (05.03.2015)**

Name and mailing address of the ISA/**KR**
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea
Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

International application No.
PCT/KR2014/011509

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 00-72956 A1	07/12/2000	AT 276043 T	15/10/2004
		AU 2000-46046 A1	18/12/2000
		AU 2000-46046 B2	24/06/2004
		AU 774290 B2	24/06/2004
		CA 2374251 A1	07/12/2000
		CA 2374251 C	27/11/2007
		CN 1188211 C0	09/02/2005
		CN 1361716 A0	31/07/2002
		DE 60013832 D1	21/10/2004
		DE 60013832 T2	29/09/2005
		EP 1194227 A1	10/04/2002
		EP 1194227 B1	15/09/2004
		ES 2228518 T3	16/04/2005
		JP 2003-500460 A	07/01/2003
		JP 2003-500460 U	07/01/2003
		NO 20015578 A	24/01/2002
		NO 20015578 D0	15/11/2001
		NO 321962 B1	31/07/2006
		US 2002-0056633 A1	16/05/2002
		US 6596130 B2	22/07/2003
US 2011-0053034 A1	03/03/2011	CN 101679292 A	24/03/2010
		CN 101679292 B	14/11/2012
		EP 2163545 A1	17/03/2010
		EP 2163545 A4	30/03/2011
		EP 2163545 B1	29/10/2014
		JP 5463140 B2	09/04/2014
		KR 10-1475889 B1	23/12/2014
		KR 10-2010-0041768 A	22/04/2010
		WO 2008-153045 A1	18/12/2008
JP 2012-072130 A	12/04/2012	JP 2014-167003 A	11/09/2014
		JP 5579677 B2	27/08/2014

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2014/011509

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07D 233/58(2006.01)i, C07D 213/24(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07D 233/58; C07D 213/16; C07C 303/24; H01G 9/035; C07C 303/02; H01M 8/14; B01J 19/12; C07D 213/24

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: orthoester, ionic liquid

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 00-72956 A1 (PERSONAL CHEMISTRY I UPPSALA AB 외 1명) 2000.12.07. 실시예 5-6 참조.	10
A		1-9,11
X	US 2011-0053034 A1 (MITSUI HITOSHI 외 3명) 2011.03.03. 단락 [0103]-[0107] 참조.	10
A		1-9,11
A	JP 2012-072130 A (NIPPON NYUKAZAI KK) 2012.04.12. 문헌 전체 참조.	1-11
A	YOSHINO, T. 외 2명, 'Efficient esterification of carboxylic acids and phosphonic acids with trialkyl orthoacetate in ionic liquid'. Tetrahedron, 2006, Vol. 62, pages 1309-1317. 문헌 전체 참조.	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2015년 03월 05일 (05.03.2015)	2015년 03월 05일 (05.03.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 ++82 42 472 7140

심사관
유준석
전화번호 +82-42-481-5782

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/011509

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 00-72956 A1	2000/12/07	AT 276043 T	2004/10/15
		AU 2000-46046 A1	2000/12/18
		AU 2000-46046 B2	2004/06/24
		AU 774290 B2	2004/06/24
		CA 2374251 A1	2000/12/07
		CA 2374251 C	2007/11/27
		CN 1188211 C0	2005/02/09
		CN 1361716 A0	2002/07/31
		DE 60013832 D1	2004/10/21
		DE 60013832 T2	2005/09/29
		EP 1194227 A1	2002/04/10
		EP 1194227 B1	2004/09/15
		ES 2228518 T3	2005/04/16
		JP 2003-500460 A	2003/01/07
		JP 2003-500460 U	2003/01/07
		NO 20015578 A	2002/01/24
		NO 20015578 D0	2001/11/15
		NO 321962 B1	2006/07/31
		US 2002-0056633 A1	2002/05/16
		US 6596130 B2	2003/07/22
US 2011-0053034 A1	2011/03/03	CN 101679292 A	2010/03/24
		CN 101679292 B	2012/11/14
		EP 2163545 A1	2010/03/17
		EP 2163545 A4	2011/03/30
		EP 2163545 B1	2014/10/29
		JP 5463140 B2	2014/04/09
		KR 10-1475889 B1	2014/12/23
		KR 10-2010-0041768 A	2010/04/22
		WO 2008-153045 A1	2008/12/18
JP 2012-072130 A	2012/04/12	JP 2014-167003 A	2014/09/11
		JP 5579677 B2	2014/08/27