

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0117367 (43) 공개일자 2016년10월10일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07F 9/54 (2006.01) D01F 2/02 (2006.01)		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(52) CPC특허분류 C07F 9/54 (2013.01) C07F 9/5407 (2013.01)		(72) 발명자 구윤모 서울특별시 서초구 서초중앙로 200 (서초동, 삼풍아파트) 삼풍아파트 16동 1203호
(21) 출원번호	10-2016-0039415	마이란 인천광역시 남구 용현1.4동 253 인하대학교 2남 113호
(22) 출원일자	2016년03월31일	(74) 대리인
심사청구일자	2016년03월31일	이원희
(30) 우선권주장	1020150045019 2015년03월31일 대한민국(KR)	
전체 청구항 수 : 총 7 항		
(54) 발명의 명칭 포스포늄 알콕시알카노에이트계 이온성 액체 및 이의 제조방법		

(57) 요약

본 발명은 포스포늄 알콕시알카노에이트계 이온성 액체 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 포스포늄 알콕시알카노에이트계 이온성 액체가 점도가 현저히 낮고, 셀룰로오스 용해능이 우수하므로, 용매, 촉매, 분리, 전기화학, 신소재 나노융합 분야 등 광범위한 화학분야에 유용하게 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C07F 9/5428 (2013.01)

D01F 2/02 (2013.01)

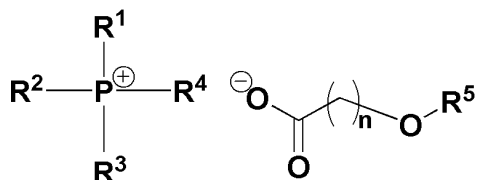
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 포스포늄 알콕시알카노에이트계 이온성 액체:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R^1 , R^2 및 R^3 는 각각 독립적으로 C_{1-3} 의 직쇄 또는 측쇄의 알킬이고;

R^4 는 C_{1-3} 의 직쇄 또는 측쇄의 알킬, C_{2-5} 의 직쇄 또는 측쇄의 알케닐, 또는 C_{1-5} 의 직쇄 또는 측쇄의 알콕시알킬이고;

R^5 는 C_{1-3} 의 직쇄 또는 측쇄의 알킬이고;

n 은 1 내지 3의 정수이다).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R^1 , R^2 및 R^3 는 각각 독립적으로 메틸, 에틸 또는 프로필이고;

R^4 는 메틸, 에틸, 프로필, 알릴, 바이닐, 메톡시메틸, 에톡시메틸 또는 프로폭시메틸인 것을 특징으로 하는 이온성 액체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 R^5 는 메틸, 에틸 또는 프로필이고; n 은 1 내지 2의 정수인 것을 특징으로 하는 이온성 액체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체는 메톡시메틸 트라이메틸 포스포늄 메톡시아세테이트 또는 알릴 트라이메틸 포스포늄 메톡시아세테이트인 것을 특징으로 하는 이온성 액체.

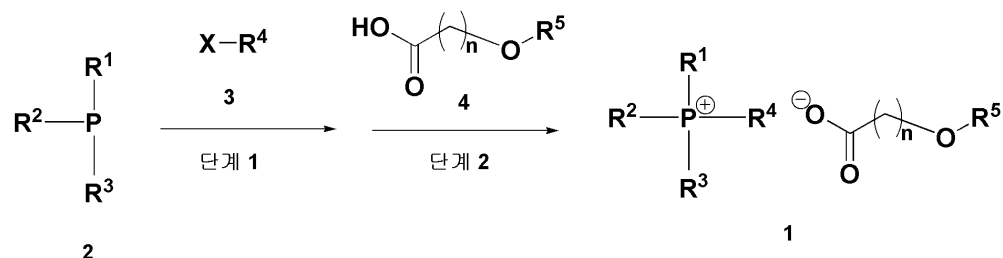
청구항 5

하기 반응식 1로 나타낸 바와 같이,

화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시켜 반응 혼합물을 제조하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 제조된 반응 혼합물에 화학식 4로 표시되는 화합물을 첨가하여 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 2);를 포함하는 제1항의 포스포늄 알콕시알카노에이트계 이온성 액체의 제조방법:

[반응식 1]



(상기 반응식 1에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 n은 제1항에서 정의한 바와 같고, X는 할로젠이다).

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 단계 1의 반응 온도는 40 내지 120 °C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항의 이온성 액체를 포함하는 셀룰로오스 용해용 용매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 포스포늄 알콕시알카노에이트계 이온성 액체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이온성 액체란 낮은 용해점, 무증기압, 높은 열 안정성을 지닌 유기성 염이며 동시에 이온성 화합물이다. 소금과 같이 금속 양이온과 비금속 음이온으로 이루어진 이온성 염 화합물이 통상 800°C 이상의 고온에서 녹는 것에 비해 이온성 액체는 100°C 이하의 온도에서 액체로 존재한다.

[0005] 이온성 액체는 비휘발성, 무독성, 비가연성의 성질을 가지고 있으며 우수한 열적 안정성 및 이온 전도도를 지니고 있을 뿐만 아니라 극성이 커서 무기 및 유기 금속 화합물을 잘 용해시키고 넓은 온도범위에서 액체로 존재하는 독특한 특성을 갖고 있어 촉매, 분리, 전기화학, 신소재 나노융합 분야 등 광범위한 화학분야에 응용될 수 있다. 이온성 액체의 물리화학적 성질은 이온성 액체를 구성하는 양이온과 음이온의 구조를 변화시킴으로써 조절이 가능하기 때문에 사용 목적에 부합하는 이온성 액체를 용이하게 합성할 수 있어 이온성 액체를 흔히 디자인 용매(designer solvent)라고 한다.

[0007] 상술한 바와 같이, 이온성 액체의 광범위한 분야 중, 예를 들면, 이온성 액체는 수소(H₂), 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 산소(O₂) 등의 저분자 물질을 잘 용해시키는 성질이 있어 수소화반응(hydrogenation), 하이드로포밀화반응(hydroformylation), 카보닐화반응(carbonylation), 산화반응(oxidation) 등에 용매로 사용 시 반

응속도를 증진시키는 촉매 역할을 할 수 있다.

[0009] 또한, 이온성 액체는 나노 화학 분야에서 광범위하게 사용되는 에어로겔(aerogel)의 합성에도 유용하게 사용될 수 있다. 통상적으로, 에어로겔은 졸-겔(sol-gel) 과정을 통해 얻어지는 데, 건조 단계에서 용매가 증발하는 속도가 너무 빨라지게 되면 불안정한 겔 네트워크(gel network)가 형성되거나 졸-겔 과정에 이온성 액체를 도입하는 경우에는 용매의 증발 속도를 제어할 수 있어 완전한 겔 네트워크가 얻어질 수 있다. 또한, 에어로겔 합성의 마지막 단계인 초임계적 건조(supercritical drying) 공정을 생략할 수 있어 경비를 절감하는 효과가 있는 것으로 알려져 있다.

[0011] 나아가, 이온성 액체는 전해질로도 사용될 수 있다. 이온성 액체가 갖는 전해질로서의 성질은 80년대 초반부터 전기 화학자들의 관심을 끌게 되어 연료전지, 폴리머겔-이온성 액체 전해질, 리튬-이온 액체 배터리, 광전지 등 다양한 분야에서 많은 연구가 이루어져 왔다. 이러한 연구 배경에는 이온성 액체가 전해질로서의 적합한 성질들, 즉, 넓은 전기화학적 윈도우(wide electrochemical window), 높은 이온 전도도, 넓은 액체 온도 범위, 비휘발성, 비폭발성을 갖추고 있는 것에 기인한다.

[0013] 현재 석유 화학 및 의학 산업에서만 약 7억불에 달하는 유기 용매가 사용되고 있으며 이온성 액체가 이들 유기 용매를 대체할 수 있다면, 최대 7억불 시장을 형성할 수 있으므로 이온성 액체의 시장 잠재력은 매우 클 것으로 예상된다. 이온성 액체는 휘발성 유기 화합물을 대체할 수 있을 뿐만 아니라 고가의 귀금속 촉매를 이온성 액체 층에 고정화시킬 수 있어 촉매의 회수 및 재사용을 용이하게 하며 촉매의 활성도, 안정도 및 선택도까지도 획기적으로 증가시킬 수 있으므로 환경적 측면은 물론, 경제적인 관점에서도 바람직한 청정 용매로 알려져 있다.

[0015] 상술한 바와 같이, 이온성 액체는 촉매, 분리, 전기화학, 신소재 나노융합 분야 등 광범위한 화학분야에 응용될 수 있으며, 이러한 분야에 응용하기 위한 신규한 화학구조를 가지는 이온성 액체에 대하여 활발히 연구가 진행되고 있다.

[0017] 이에, 본 발명자들은 신규한 이온성 액체를 연구하던 중, 본 발명에 따른 포스포늄 알콕시알카노에이트계 이온성 액체가 점도가 현저히 낮고, 셀룰로오스 용해능이 우수하므로, 용매, 촉매, 분리, 전기화학, 신소재 나노융합 분야 등 광범위한 화학분야에 유용하게 사용될 수 있음을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0019] (특허문헌 0001) 미국특허공개공보 20130078170 A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 본 발명의 목적은 포스포늄 알콕시알카노에이트계 이온성 액체를 제공하는데 있다.

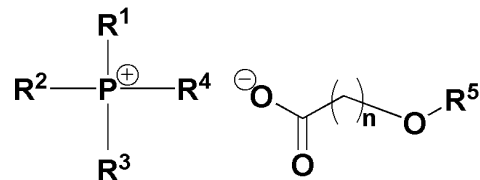
[0022] 본 발명의 다른 목적은 상기 포스포늄 알콕시알카노에이트계 이온성 액체의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0024] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0025] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 포스포늄 알콕시알카노에이트계 이온성 액체를 제공한다.

[0026] [화학식 1]



[0028] 상기 화학식 1에서,

[0029] R^1 , R^2 및 R^3 는 각각 독립적으로 C_{1-3} 의 직쇄 또는 측쇄의 알킬이고;

[0030] R^4 는 C_{1-3} 의 직쇄 또는 측쇄의 알킬, C_{2-5} 의 직쇄 또는 측쇄의 알케닐, 또는 C_{1-5} 의 직쇄 또는 측쇄의 알콕시알킬이고;

[0031] R^5 는 C_{1-5} 의 직쇄 또는 측쇄의 알킬이고;

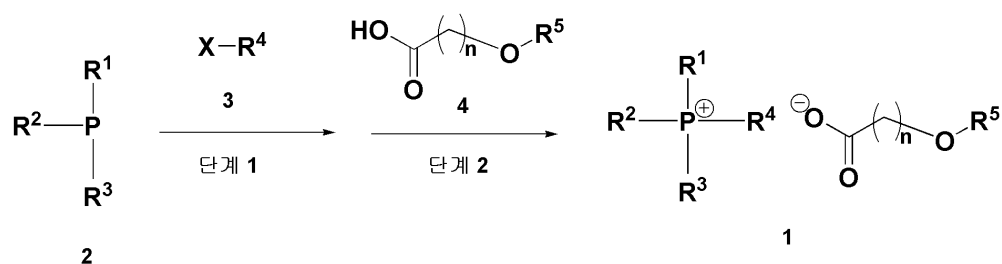
[0032] n 은 1 내지 3의 정수이다.

[0034] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1로 나타낸 바와 같이,

[0035] 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시켜 반응 혼합물을 제조하는 단계(단계 1); 및

[0036] 상기 단계 1에서 제조된 반응 혼합물에 화학식 4로 표시되는 화합물을 첨가하여 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 2);를 포함하는 상기 화학식 1의 포스포늄 알콕시알카노에이트계 이온성 액체의 제조방법을 제공한다:

[0037] [반응식 1]



[0039] 상기 반응식 1에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 n 은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, X는 할로젠이다.

발명의 효과

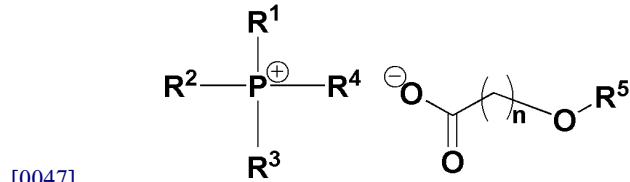
[0041] 본 발명에 따른 포스포늄 알콕시알카노에이트계 이온성 액체가 점도가 현저히 낮고, 셀룰로오스 용해능이 우수하므로, 용매, 촉매, 분리, 전기화학, 신소재 나노융합 분야 등 광범위한 화학분야에 유용하게 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0045] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 포스포늄 알콕시알카노에이트계 이온성 액체를 제공한다.

[0046] [화학식 1]



[0048] 상기 화학식 1에서,

[0049] R^1 , R^2 및 R^3 는 각각 독립적으로 C_{1-3} 의 직쇄 또는 측쇄의 알킬이고;

[0050] R^4 는 C_{1-3} 의 직쇄 또는 측쇄의 알킬, C_{2-5} 의 직쇄 또는 측쇄의 알케닐, 또는 C_{1-5} 의 직쇄 또는 측쇄의 알콕시알킬이고;

[0051] R^5 는 C_{1-5} 의 직쇄 또는 측쇄의 알킬이고;

[0052] n 은 1 내지 3의 정수이다.

[0054] 바람직하게는 상기 화학식 1에서,

[0055] R^1 , R^2 및 R^3 는 각각 독립적으로 메틸, 에틸 또는 프로필이고;

[0056] R^4 는 메틸, 에틸, 프로필, 알릴, 바이닐, 메톡시메틸, 에톡시메틸 또는 프로폭시메틸이다.

[0058] 바람직하게는 상기 화학식 1에서,

[0059] R^5 는 메틸, 에틸 또는 프로필이고; n 은 1 내지 2의 정수이다.

[0061] 본 발명에 따른 이온성 액체의 구체적인 예시로는 메톡시메틸 트라이메틸 포스포늄 메톡시아세테이트 또는 알릴 트라이메틸 포스포늄 메톡시아세테이트이다.

[0063] 본 발명에 따른 이온성 액체의 셀룰로오스 용해도를 평가한 결과, 본 발명에 따른 이온성 액체는 150 이하의 매우 낮은 점도를 나타내고, 30 % 이상의 우수한 셀룰로오스 용해도를 나타냄을 알 수 있다(실험예 1 및 표 1 참조).

[0065] 일반적으로 이온성 액체의 셀룰로오스 용해능은 주로 음이온의 성질에 의존하며, 점도가 낮은 이온성 액체일수록 셀룰로오스의 용해도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 본 발명에 따른 이온성 액체는 포스포늄계 양이온과 알콕시알카노에이트계 음이온으로 구성되어 있으며, 알콕시알카노에이트계 음이온에 의해 셀룰로오스 용해능을 나타낼 수 있다. 또한, 포스포늄계 양이온에 치환된 알콕시 알킬 또는 알케닐에 의하여 매우 낮은 점도를 나타낼 수 있다.

[0066] 이로 인하여, 본 발명에 따른 포스포늄 알콕시알카노에이트계 이온성 액체는 낮은 점도를 가지므로, 매우 우수한 셀룰로오스 용해능을 나타내는 것이다.

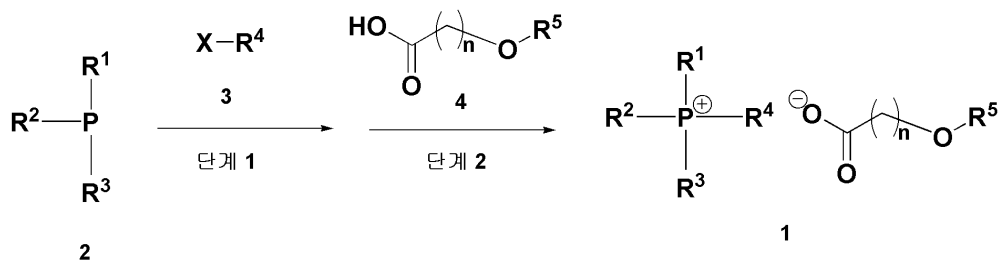
[0068] 따라서, 본 발명에 따른 포스포늄 알콕시알카노에이트계 이온성 액체는 점도가 현저히 낮고, 셀룰로오스 용해능이 우수하므로, 용매, 촉매, 분리, 전기화학, 신소재 나노융합 분야 등 광범위한 화학분야에 유용하게 사용될 수 있다.

[0070] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1로 나타낸 바와 같이,

[0071] 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시켜 반응 혼합물을 제조하는 단계(단계 1); 및

[0072] 상기 단계 1에서 제조된 반응 혼합물에 화학식 4로 표시되는 화합물을 첨가하여 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 2);를 포함하는 포스포늄 알콕시알카노에이트계 이온성 액체의 제조방법을 제공한다:

[0073] [반응식 1]



[0074]

[0075] 상기 반응식 1에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, X는 할로젠이다.

[0077] 이하, 본 발명에 따른 제조방법을 단계별로 구체적으로 설명한다.

[0079] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시켜 반응 혼합물을 제조하는 단계이다.

[0080] 구체적으로, 상기 단계 1은 화학식 2로 표시되는 3차 포스핀 화합물과 화학식 3으로 표시되는 알킬할라이드 화합물을 반응시켜 4차 포스포늄인 양이온을 포함하는 반응 혼합물을 제조하는 단계이다.

[0081] 이때, 상기 화학식 3으로 표시되는 할라이드 화합물에서 할라이드는 플루오라이드, 브로마이드, 클로라이드 등 일 수 있고, 클로라이드가 바람직하다.

[0082] 상기 단계 1의 반응 온도는 특별히 제한되지 않으나, 40 내지 120 ℃에서 수행하는 것이 바람직하고, 80 내지 100℃에서 수행하는 것이 보다 바람직하다.

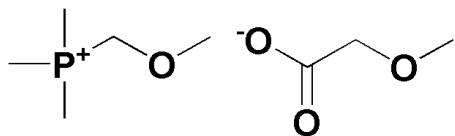
[0084] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 반응 혼합물에 화학식 4로 표시되는 화합물을 첨가하여 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계이다.

[0085] 구체적으로, 상기 단계 1에서 제조된 4차 포스포늄인 양이온을 포함하는 반응 혼합물에 화학식 4로 표시되는 알콕시알킬카르복실산을 첨가하여 알콕시알카노에이트인 음이온을 포함하는 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계이다.

[0087] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.

[0088] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0090] <실시예 1> 메톡시메틸 트라이메틸 포스포늄 메톡시아세테이트의 제조

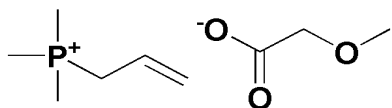


[0091]

[0092] 트라이메틸포스핀(10.0 g, 0.13 mol)를 어댑터와 연결되는 결가지 및 감압을 위한 마개가 있는 둥근바닥 플라스크에서 건조시켰다. 상기 플라스크에 N₂를 주입한 다음 오일 수조 (90℃)에 위치시켰다. 클로로메틸 메틸에테르 (10.6 g, 0.13 mol)를 실린지로 첨가하고, 상기 혼합물을 90℃에서 24시간동안 교반하였다. 상기 혼합물을 실온으로 냉각한 후, 50℃에서 감압 하에서 밤샘 건조시켰다. 메톡시아세트산(10 ml, 0.13 mol)을 넣고, 상기 혼합물을 실온에서 12시간 교반하고, 디에틸에테르로 씻어준 후 50℃, 감압 하에 밤샘 건조시킨 후, 목적하는 화합물을 얻었다.

[0093] ¹H-NMR (400 MHz, Methanol-d₄): 1.89-1.93 (9H, d), 3.38 (3H, s), 3.57 (3H, s), 3.82 (2H, s), 4.24-4.25 (2H, s, s)

[0095] <실시예 2> 알릴 트라이메틸 포스포늄 메톡시아세테이트의 제조



[0096]

[0097] 트라이메틸포스핀(10.0 g, 0.13 mol)를 어댑터와 연결되는 결가지 및 감압을 위한 마개가 있는 둥근바닥 플라스크에서 건조시켰다. 상기 플라스크에 N₂를 주입한 다음 오일 수조 (90℃)에 위치시켰다. 알릴 클로라이드 (10.1 g, 0.13 mol)를 실린지로 첨가하고, 상기 혼합물을 90℃에서 24시간 동안 교반하였다. 상기 혼합물을 실온으로 냉각한 후, 50℃에서 감압 하에서 밤샘 건조시켰다. 메톡시아세트산(10 ml, 0.13 mol)을 넣고, 상기 혼합물을 실온에서 12시간 교반하고, 디에틸에테르로 씻어준 후 50℃, 감압 하에 밤샘 건조시킨 후, 목적하는 화합물을 얻었다.

[0098] ¹H-NMR (400 MHz, Methanol-d₄): 1.85 (9H, d), 3.09-3.10 (2H, d, d), 3.36 (3H, s), 3.79 (2H, s), 5.48 (2H, d), 5.49 (1H, q).

[0100] <실험예 1> 셀룰로오스 용해도 측정

[0101] 본 발명에 따른 실시예 1 및 2에서 얻은 이온성 액체의 셀룰로오스 용해도를 측정하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다. 그 결과는 표 1에 나타내었다.

[0102] 구체적으로, 시그마 알드리치에서 구입한 중합도(Degree of Polymerization) 225의 아비셀 셀룰로오스 (Avicel cellulose)를 본 발명에 따른 실시예 1 및 2의 이온성 액체 1g에 시간당 20mg씩 점진적으로 용해시켰다. 이때, 용해 온도조건은 100 ℃이며, VARIOMAG reaction block,(H+P Labortechnik AG, Germany)을 사용해서 500 rpm의 속도로 교반시켰다.

표 1

이온성 액체	점도 (Viscosity) (mPa.s)	함수량 (Water content) (ppm)	셀룰로오스 용해도 (wt% - g cellulose/100g IL)
실시예 1	102	30	36 %
실시예 2	145	19	31 %

[0104]

- [0106] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 및 2의 이온성 액체는 150 이하의 낮은 점도를 나타내고, 특히 실시예 1의 경우 약 100의 점도를 나타냄을 알 수 있었다. 또한, 본 발명에 따른 실시예 1 및 2 모두 30 % 이상의 우수한 셀룰로오스 용해도를 나타냄을 알 수 있었다.
- [0108] 따라서, 본 발명에 따른 포스포늄 알콕시알카노에이트계 이온성 액체는 점도가 현저히 낮고, 셀룰로오스 용해능이 우수하므로, 용매, 촉매, 분리, 전기화학, 신소재 나노융합 분야 등 광범위한 화학분야에 유용하게 사용될 수 있다.