(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월07일
(11) 등록번호 10-1885503
(24) 등록일자 2018년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 487/04 (2006.01) *C07C 211/01* (2006.01)
C07C 279/02 (2006.01) *C07D 251/54* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7019400
(22) 출원일자(국제) 2010년12월17일
심사청구일자 2015년12월17일
(85) 번역문제출일자 2012년07월23일
(65) 공개번호 10-2012-0124419
(43) 공개일자 2012년11월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/060985
(87) 국제공개번호 WO 2011/079041
국제공개일자 2011년06월30일
(30) 우선권주장
61/290,087 2009년12월24일 미국(US)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
US05659011 A*
US04797487 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
사우디 아람코 테크놀로지스 컴퍼니
사우디 아라비아 다란 31311 사서함 62
(72) 발명자
그리드네브 알렉세이
미국 뉴욕주 14850 이타카 스위트 198 댄비 로드 950 노보머, 인코포레이티드 내
(74) 대리인
장훈

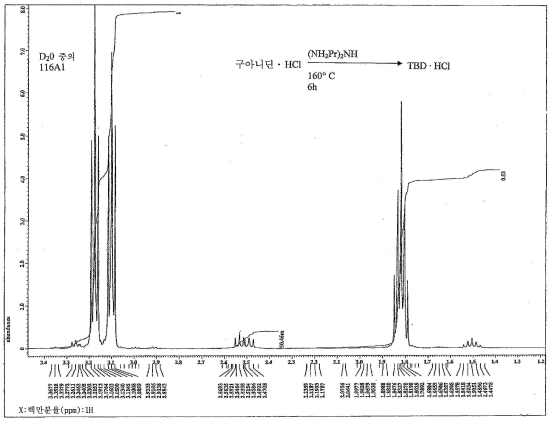
전체 청구항 수 : 총 25 항 심사관 : 김용원

(54) 발명의 명칭 **폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 합성방법**

(57) 요 약

본 발명은 폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 합성방법을 제공한다. 특정 양태에서, 제공된 방법은 기술된 시약을 트리아민 화합물과 접촉시켜 폴리사이클릭 구아니딘 화합물을 제공하는 단계를 포함한다.

대 표 도



(30) 우선권주장
61/299,047 2010년01월28일 미국(US)
61/422,492 2010년12월13일 미국(US)

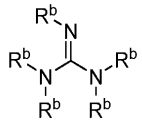
명 세 서

청구범위

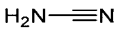
청구항 1

화학식 IV의 트리아민 화합물을, 화학식 I의 비환식 구아니딘 화합물 또는 화학식 II의 시안이미드 화합물로부터 선택된 시약과 접촉시키는 단계를 포함하는, 화학식 V의 폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 제조방법.

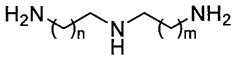
[화학식 I]



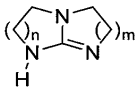
[화학식 II]



[화학식 IV]



[화학식 V]



상기 화학식 I, II, IV 및 V에서,

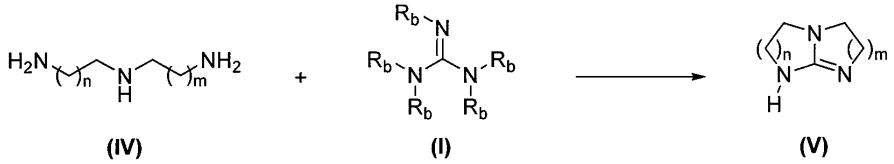
R^b는 각각 독립적으로 수소; C_{1-6} 알킬; 및 니트릴로 이루어진 그룹으로부터 선택되고;

n은 1 내지 3의 정수이며;

m은 1 내지 2의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 V의 폴리사이클릭 구아니딘 화합물이 화학식 IV의 트리아민 화합물을 화학식 I의 비환식 구아니딘 화합물과 접촉시킴으로써 제조되는, 화학식 V의 폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 제조방법.



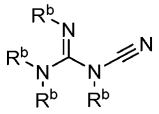
청구항 3

제2항에 있어서, R^b가 각각 수소 또는 C_{1-6} 알킬이거나, 또는 적어도 하나의 R^b가 니트릴이거나, 또는 적어도 하나의 R^b가 니트릴이고 나머지 모든 R^b가 독립적으로 수소 또는 C_{1-6} 알킬로부터 선택되는, 화학식 V의 폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 제조방법.

청구항 4

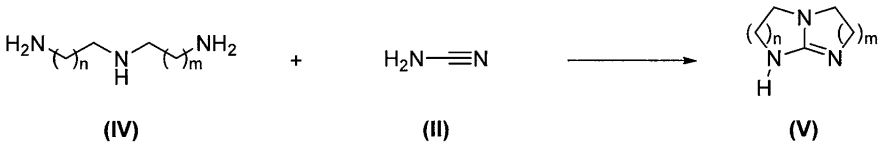
제2항에 있어서, 상기 화학식 I의 비환식 구아니딘 화합물이 구아니딘이거나, 또는 상기 화학식 I의 비환식 구아니딘 화합물이 테트라메틸 구아니딘이거나, 또는 상기 화학식 I의 비환식 구아니딘 화합물이 염 또는 부가물 형태로 존재하거나, 또는 상기 화학식 I의 비환식 구아니딘 화합물이 카보네이트 염 형태로 존재하거나, 또는 상기 화학식 I의 비환식 구아니딘 화합물이 구아니딘 카보네이트이거나, 또는 상기 화학식 I의 비환식 구아니딘 화합물이 구아니딘 하이드로클로라이드이거나, 또는 상기 화학식 I의 비환식 구아니딘 화합물이 화학식 Ia의 화합물이거나, 또는 상기 화학식 I의 비환식 구아니딘 화합물이 시아노구아니딘인, 화학식 V의 폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 제조방법.

화학식 Ia



청구항 5

제1항에 있어서, 화학식 V의 폴리사이클릭 구아니딘 화합물이 화학식 IV의 트리아민 화합물을 화학식 II의 시안이미드 화합물과 접촉시킴으로써 제조되는, 화학식 V의 폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 제조방법.



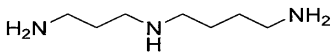
(IV) (II) (V)

청구항 6

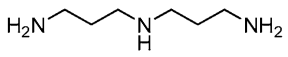
제1항에 있어서, 상기 트리아민 화합물이 비스(아미노프로필)아민이거나, 또는 상기 트리아민 화합물이 비스(아미노에틸)아민이거나, 또는 상기 트리아민 화합물이 N-(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민이거나, 또는 상기 트리아민 화합물이 N-(2-아미노프로필)-1,4-부탄디아민이거나, 또는 상기 트리아민 화합물 및 상기 시약을 용매의 존재하에 접촉시키거나, 또는 상기 트리아민 화합물 및 상기 시약을 용매의 부재하에 접촉시키는, 화학식 V의 폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 제조방법.

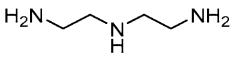
청구항 7

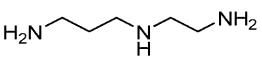
제2항 또는 제5항에 있어서, 상기 트리아민 화합물이 화학식



의 구조이거나, 또는

상기 트리아민 화합물이 화학식  의 구조이거나, 또는

상기 트리아민 화합물이 화학식  의 구조이거나, 또는

상기 트리아민 화합물이 화학식  의 구조인, 화학식 V의 폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 트리아민 화합물과 상기 시약의 혼합물을 가열하는 단계를 추가로 포함하고, 상기 혼합물을 50℃ 내지 250℃의 온도로 가열하거나, 또는 상기 혼합물을 80℃ 내지 200℃의 온도로 가열하거나, 또는 상

기 혼합물을 100℃ 내지 180℃의 온도로 가열하거나, 또는 상기 혼합물을 140℃ 내지 160℃의 온도로 가열하는, 화학식 V의 폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 트리아민 화합물 및 상기 시약을 촉진제의 존재하에 접촉시키는, 화학식 V의 폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 촉진제가 산인, 화학식 V의 폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 산이 무기산 및 설폰산으로 이루어진 그룹으로부터 선택되거나, 또는 상기 산이 인산이거나, 또는 상기 산이 황산인, 화학식 V의 폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 촉진제가 설폰산인, 화학식 V의 폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 설폰산이 메탄 설폰산, 에탄 설폰산, p-톨루엔 설폰산 및 트리플루오르메틸 설폰산으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 화학식 V의 폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 상기 시약과 상기 트리아민 화합물의 반응으로부터 생성된 조 생성물을 강염기로 처리하는 단계를 추가로 포함하는, 화학식 V의 폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 강염기가 금속 알콕사이드인, 화학식 V의 폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서, 상기 산 촉진제 대 시약의 몰 비가 2:1 내지 2:2이거나, 또는 상기 산 촉진제 대 시약의 몰 비가 1:1인, 화학식 V의 폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 제조방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 트리아민 화합물 대 시약의 몰 비가 2:1 내지 2:2이거나, 또는 상기 트리아민 화합물 대 시약의 몰 비가 1:1인, 화학식 V의 폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 제조방법.

청구항 18

구아니딘 카보네이트를 설폰산의 존재하에 비스(3-아미노프로필)아민과 접촉시키는 단계를 포함하고, 이때 상기 접촉 단계가 반응물들의 순수한 혼합물을 가열함을 포함하는, 1,5,7-트리아자바이사이클로[4.4.0]데세-5-엔(TBD)의 합성방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 혼합물이 80℃ 내지 180℃의 온도로 가열되는, 1,5,7-트리아자바이사이클로[4.4.0]데세-5-엔(TBD)의 합성방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 구아니딘 카보네이트, 비스(3-아미노프로필)아민 및 설폰산의 몰 비가 1:1:1인, 1,5,7-트리아자바이사이클로[4.4.0]데세-5-엔(TBD)의 합성방법.

청구항 21

제18항에 있어서, 상기 설폰산이 메탄 설폰산을 포함하는, 1,5,7-트리아자바이사이클로[4.4.0]데세-5-엔(TBD)의 합성방법.

청구항 22

테트라메틸구아니딘을 설폰산의 존재하에 비스(3-아미노프로필)아민과 접촉시키는 단계를 포함하고, 이때 상기 접촉 단계가 반응물들의 순수한 혼합물을 가열함을 포함하는, 1,5,7-트리아자바이사이클로[4.4.0]데세-5-엔(TBD)의 합성방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 혼합물을 80℃ 내지 180℃의 온도로 가열하는, 1,5,7-트리아자바이사이클로[4.4.0]데세-5-엔(TBD)의 합성방법.

청구항 24

제22항에 있어서, 테트라메틸구아니딘, 비스(3-아미노프로필)아민 및 설폰산의 몰 비가 1:1:1인, 1,5,7-트리아자바이사이클로[4.4.0]데세-5-엔(TBD)의 합성방법.

청구항 25

제22항에 있어서, 상기 설폰산이 메탄설폰산을 포함하는, 1,5,7-트리아자바이사이클로[4.4.0]데세-5-엔(TBD)의 합성방법.

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

배 경 기 술

[0001] 관련 출원의 교차 참조

[0002] 본 출원은 이의 전문이 본원에 참조로 인용된, 2009년 12월 24일자로 출원된 미국 가출원 제61/290,087호, 2010년 1월 28일자로 출원된 미국 가출원 제61/299,047호 및 2010년 12월 13일자로 출원된 미국 가출원 제61/422,492호에 대한 우선권을 주장한다.

[0003] 매우 염기성인 바이사이클릭 및 트리사이클릭 구아니딘 화합물은 유기 합성 및 중합체 첨가제 분야에서의 용도가 밝혀졌다. 불행하게도, 이러한 화합물들을 합성하기 위한 현재의 방법은 유해한 부산물, 예를 들면, 황화수소를 생성하거나 매우 엄격한 조건을 필요로 한다.

[0004] 바이사이클릭 구아니딘, 예를 들면, 1,5,7-트리아자바이사이클로[4.4.0]데세-5-엔(TBD)은 트리아민을 시약, 예를 들면, CS_2 또는 디알킬 카보네이트와 함께 사용함으로써 제조되었다. CS_2 경로는 미국 특허 제4,797,487호에 기재되어 있다. 이 경로는 저렴한 출발 물질을 사용하고 고수율을 제공하는 이점을 갖는다. 그러나, 이는 또한 다량의 유독하고 악취를 풍기는 화합물인 황화수소(H_2S)를 반응 부산물로서 생성한다. H_2S의 생성은 환경으로의 이의 방출을 예방하기 위해 비싼 가스 세정기의 사용 뿐만 아니라 추가의 안전 예방 조치를 필요로 한다.

[0005] 보다 최근의 접근법은 미국 특허 공보 제2009/0281314호 및 PCT 공보 제WO2009/137728호에 기재되어 있다. 이에 기술된 경로는 하나의 탄소 공급원으로서 사이클릭 우레아를 사용한다. 이는 H_2S가 전혀 생성되지 않기 때문에 CS_2 경로 상의 개선이지만, 화학은 다단계 공정 및 엄격한 반응 조건을 필요로 한다.

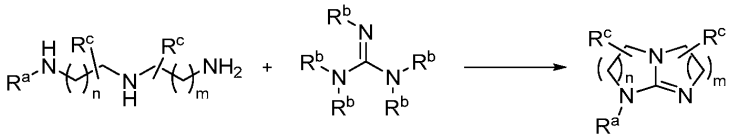
[0006] 따라서, 폴리사이클릭 구아니딘, 예를 들면, TBD로의 비용 효과적인 저렴한 경로가 여전히 필요하다.

발명의 내용

[0007] 하나의 측면에서, 본 발명은 폴리사이클릭 구아니딘 화합물을 합성하기 위한 편리한 방법을 제공한다. 특정 양태에서, 합성은 기술된 시약을 트리아민 화합물과 접촉시켜 폴리사이클릭 구아니딘 화합물을 제공하는 단계를 포함한다. 본원에서 정의된 바와 같이, 기술된 시약은 구아니딘, 비환식 구아니딘, 시안아미드, 시안이미드, 멜라민 및 멜라민 유도체를 포함한다.

[0008] 일부 양태에서, 본 발명은 구아니딘 또는 보다 일반적으로 비환식 구아니딘으로부터 폴리사이클릭 구아니딘을 합성하는 방법을 포함한다. 특정 양태에서, 당해 방법은 이하 반응식 1에 도시된 바와 같이, 비환식 구아니딘을 트리아민과 접촉시켜 폴리사이클릭 구아니딘 화합물을 제공하는 단계를 포함한다.

[0009] 반응식 1



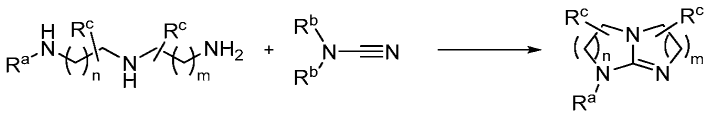
[0010]

[0011] 상기 반응식 1에서,

[0012] 변수들 및 R 그룹은 본원에서 기술된 바와 같다.

[0013] 일부 양태에서, 본 발명은 시안아미드 또는 보다 일반적으로 시안이미드로부터 폴리사이클릭 구아니딘을 합성하는 방법을 포함한다. 특정 양태에서, 당해 방법은 이하 반응식 2에 도시된 바와 같이, 시안이미드를 트리아민과 접촉시켜 폴리사이클릭 구아니딘 화합물을 제공하는 단계를 포함한다.

[0014] 반응식 2



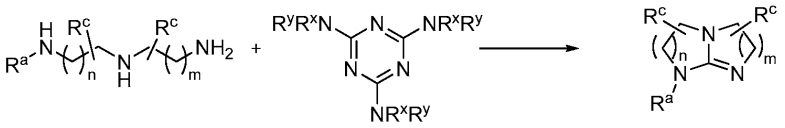
[0015]

[0016] 상기 반응식 2에서,

[0017] 변수들 및 R 그룹은 본원에서 기술된 바와 같다.

[0018] 일부 양태에서, 본 발명은 멜라민 또는 이의 유도체로부터 폴리사이클릭 구아니딘을 합성하는 방법을 포함한다. 특정 양태에서, 당해 방법은 이하 반응식 3에 도시된 바와 같이, 멜라민 또는 멜라민 유도체를 트리아민과 접촉시켜 폴리사이클릭 구아니딘 화합물을 제공하는 단계를 포함한다.

[0019] 반응식 3



[0020]

[0021] 상기 반응식 3에서,

[0022] 변수들 및 R 그룹은 본원에서 기술된 바와 같다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 방법을 사용하여 생성된 조 TBD 생성물의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 도시한다.

정의

특정의 관능성 그룹 및 화학 용어의 정의는 이하 보다 상세히 기술된다. 본 발명의 목적을 위해, 화학 원소는 문헌[참조: the Periodic Table of the Elements, CAS version, Handbook of Chemistry and Physics, 75th Ed., inside cover]에 따라 식별되고, 특정의 관능성 그룹은 일반적으로 본원에서 기술된 바와 같이 정의된다. 추가로, 유기 화학의 일반적 원리 및 특정의 관능성 잔기 및 반응성은 이의 전문이 각각 본원에 참조로 인용된 문헌[참조: Organic Chemistry, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith and March March's Advanced Organic Chemistry, 5th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001; Larock, Comprehensive Organic Transformations, VCH Publishers, Inc., New York, 1989; Carruthers, Some Modern Methods of Organic Synthesis, 3rd Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1987]에 기재되어

있다.

본 발명의 특정 화합물은 하나 이상의 비대칭 중심을 포함할 수 있고, 따라서, 각종 입체이성체 형태, 예를 들면, 에난티오머 및/또는 디아스테레오머로 존재할 수 있다. 따라서, 본 화합물 및 이의 조성물은 개별적 에난티오머, 디아스테레오머 또는 기하이성체 형태로 존재할 수 있거나, 입체이성체들의 혼합물 형태로 존재할 수 있다. 특정 양태에서, 본 발명의 화합물은 거울상 순수 화합물이다. 특정의 기타 양태에서, 에난티오머 또는 디아스테레오머의 혼합물이 제공된다.

또한, 특정 화합물은 본원에서 기술된 바와 같이, 달리 지시되지 않는 한, Z 또는 E 이성체로서 존재할 수 있는 하나 이상의 이중 결합을 가질 수 있다. 본 발명은 추가로 화합물을 실질적으로 기타 이성체들을 함유하지 않는 개별적 이성체로서, 또는 각종 이성체들의 혼합물로서, 예를 들면, 에난티오머들의 라세미 혼합물로서 포함한다. 상기한 화합물 그 자체 이외에, 본 발명은 또한 하나 이상의 화합물을 포함하는 조성물을 포함한다.

본원에 사용된 용어 "이성체"는 임의의 및 모든 기하이성체 및 입체이성체를 포함한다. 예를 들면, "이성체"는 시스- 및 트랜스-이성체, E- 및 Z-이성체, R- 및 S-에난티오머, 디아스테레오머, (D)-이성체, (L)-이성체, 이의 라세미 혼합물, 및 본 발명의 범위내에 속하는 이의 기타 혼합물을 포함한다. 예를 들면, 화합물은, 일부 양태에서, 실질적으로 하나 이상의 상응하는 입체이성체를 함유하지 않도록 제공될 수 있고, 또한 "입체화학적으로 풍부한"으로서 언급될 수도 있다.

본원에서 사용된 용어 "할로" 및 "할로겐"은 불소(플루오로, -F), 염소(클로로, -Cl), 브롬(브로모, -Br), 및 요오드(요오도, -I)로부터 선택된 원자를 의미한다.

본원에 사용된 용어 "지방족" 또는 "지방족 그룹"은 직쇄(즉, 분지되지 않음), 측쇄 또는 사이클릭(융합된, 브릿징 및 스피로-융합된 폴리사이클릭 포함)일 수 있고, 완전히 포화될 수 있거나 하나 이상의 불포화 단위를 함유할 수 있지만 방향족은 아닌 탄화수소 잔기를 의미한다. 달리 구체화되지 않는 한, 지방족 그룹은 1 내지 30개의 탄소원자를 함유한다. 특정 양태에서, 지방족 그룹은 1 내지 12개의 탄소원자를 함유한다. 특정 양태에서, 지방족 그룹은 1 내지 8개의 탄소원자를 함유한다. 특정 양태에서, 지방족 그룹은 1 내지 6개의 탄소원자를 함유한다. 일부 양태에서, 지방족 그룹은 1 내지 5개의 탄소원자를 함유하고, 일부 양태에서, 지방족 그룹은 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하고, 기타 양태에서, 지방족 그룹은 1 내지 3개의 탄소원자를 함유하고, 기타 양태에서, 지방족 그룹은 1 내지 2개의 탄소원자를 함유한다. 적합한 지방족 그룹은 직쇄 또는 측쇄 알킬, 알케닐, 및 알키닐 그룹, 및 이의 하이브리드, 예를 들면, (사이클로알킬)알킬, (사이클로알케닐)알킬 또는 (사이클로알킬)알케닐을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

본원에 사용된 용어 "헤테로지방족" 또는 "헤테로지방족 그룹"은 탄소원자 이외에, 1 내지 5개의 헤테로원자를 갖는, 직쇄(즉, 분지되지 않음), 측쇄 또는 사이클릭("헤테로사이클릭")일 수 있고, 완전히 포화될 수 있거나 하나 이상의 불포화 단위를 함유할 수 있지만 방향족은 아닌 임의로 치환된 탄화수소 잔기를 의미한다. 용어 "헤테로원자"는 질소, 산소 또는 황을 의미하고, 질소 또는 황의 임의의 산화된 형태 및 염기성 질소의 임의의 4급화된 형태를 포함한다. 용어 "질소"는 또한 치환된 질소를 포함한다. 달리 구체화되지 않는 한, 헤테로지방족 그룹은 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하고, 여기서 1 내지 3개의 탄소원자는 임의로 그리고 독립적으로 산소, 질소 및 황으로부터 선택된 헤테로원자로 치환된다. 일부 양태에서, 헤테로지방족 그룹은 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하고, 여기서 1 내지 2개의 탄소원자는 임의로 그리고 독립적으로 산소, 질소 및 황으로부터 선택된 헤테로원자로 치환된다. 기타 양태에서, 헤테로지방족 그룹은 1 내지 3개의 탄소원자를 함유하고, 여기서 1개의 탄소원자는 임의로 그리고 독립적으로 산소, 질소 및 황으로부터 선택된 헤테로원자로 치환된다. 적합한 헤테로지방족 그룹은 직쇄 또는 측쇄 헤테로알킬, 헤테로알케닐 및 헤테로알키닐 그룹을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

본원에서 사용된 용어 "불포화된"은 잔기가 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합을 갖는다는 것을 의미한다.

단독으로 또는 큰 잔기의 일부로서 사용된 용어 "지환족", "카보사이클" 또는 "카보사이클릭"은 3 내지 20개의 구성원을 갖는, 본원에서 기술된 바와 같은 포화되거나 부분 불포화된 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 폴리사이클릭 환 시스템을 의미하고, 여기서 지방족 환 시스템은 상기 정의된 바와 같고 본원에서 기술된 바와 같이 임의로 치환된다. 지환족 그룹은, 제한 없이, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로펜테닐, 사이클로헥실, 사이클로헥세닐, 사이클로헵틸, 사이클로헵테닐, 사이클로옥틸, 사이클로옥테닐, 바이사이클로[2.2.1]헵틸, 노르보르닐, 스피로[4.5]데실 및 사이클로옥타디에닐을 포함한다. 일부 양태에서, 사이클로알킬은 3 내지 6개의 탄소를 갖는다. 용어 "지환족", "카보사이클" 또는 "카보사이클릭"은 또한 하나 이상의 방향

족 또는 비방향족 환에 융합된 지방족 환, 예를 들면, 데카하이드로나프틸 또는 테트라하이드로나프틸을 포함하고, 여기서 부착 라디칼 또는 부착점은 지방족 환 상이다. 일부 양태에서, 카보사이클릭 그룹은 바이사이클릭이다. 일부 양태에서, 카보사이클릭 그룹은 트리사이클릭이다. 일부 양태에서, 카보사이클릭 그룹은 폴리사이클릭이다. 특정 양태에서, 용어 "3원 내지 14원 카보사이클" 및 "C_{3-14} 카보사이클"은 3원 내지 8원 포화 또는 부분 불포화 모노사이클릭 카보사이클릭 환, 또는 7원 내지 14원 포화 또는 부분 불포화 폴리사이클릭 카보사이클릭 환을 의미한다.

본원에 사용된 용어 "알킬"은 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 지방족 잔기로부터 단일 수소원자를 제거함으로써 유도되는 포화된 직쇄 또는 측쇄 탄화수소 라디칼을 의미한다. 달리 구체화되지 않는 한, 알킬 그룹은 1 내지 12개의 탄소원자를 함유한다. 특정 양태에서, 알킬 그룹은 1 내지 8개의 탄소원자를 함유한다. 특정 양태에서, 알킬 그룹은 1 내지 6개의 탄소원자를 함유한다. 일부 양태에서, 알킬 그룹은 1 내지 5개의 탄소원자를 함유한다. 일부 양태에서, 알킬 그룹은 1 내지 4개의 탄소원자를 함유한다. 일부 양태에서, 알킬 그룹은 1 내지 3개의 탄소원자를 함유한다. 일부 양태에서, 알킬 그룹은 1 내지 2개의 탄소원자를 함유한다. 알킬 라디칼의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소-부틸, 2급-부틸, 2급-펜틸, 이소-펜틸, 3급-부틸, n-펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 2급-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-운데실, 도데실 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

본원에 사용된 용어 "알케닐"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 측쇄 지방족 잔기로부터 단일 수소원자를 제거함으로써 유도되는 1가 그룹을 나타낸다. 달리 구체화되지 않는 한, 알케닐 그룹은 2 내지 12개의 탄소원자를 함유한다. 특정 양태에서, 알케닐 그룹은 2 내지 8개의 탄소원자를 함유한다. 특정 양태에서, 알케닐 그룹은 2 내지 6개의 탄소원자를 함유한다. 일부 양태에서, 알케닐 그룹은 2 내지 5개의 탄소원자를 함유한다. 일부 양태에서, 알케닐 그룹은 2 내지 4개의 탄소원자를 함유한다. 일부 양태에서, 알케닐 그룹은 2 내지 3개의 탄소원자를 함유한다. 일부 양태에서, 알케닐 그룹은 2개의 탄소원자를 함유한다. 알케닐 그룹은, 예를 들면, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 1-메틸-2-부텐-1-일 등을 포함한다.

본원에 사용된 용어 "알키닐"은 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 측쇄 지방족 잔기로부터 단일 수소원자를 제거함으로써 유도되는 1가 그룹을 의미한다. 달리 구체화되지 않는 한, 알키닐 그룹은 2 내지 12개의 탄소원자를 함유한다. 특정 양태에서, 알키닐 그룹은 2 내지 8개의 탄소원자를 함유한다. 특정 양태에서, 알키닐 그룹은 2 내지 6개의 탄소원자를 함유한다. 일부 양태에서, 알키닐 그룹은 2 내지 5개의 탄소원자를 함유하고, 일부 양태에서, 알키닐 그룹은 2 내지 4개의 탄소원자를 함유하고, 기타 양태에서, 알키닐 그룹은 2 내지 3개의 탄소원자를 함유하고, 기타 양태에서, 알키닐 그룹은 2개의 탄소원자를 함유한다. 대표적인 알키닐 그룹은 에티닐, 2-프로피닐(프로파길), 1-프로피닐 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

단독으로 또는 "아르알킬", "아르알콕시" 또는 "아릴옥시알킬"에서와 같이 큰 잔기의 일부로서 사용된 용어 "아릴"은 총 5 내지 20개의 환 구성원을 갖는 모노사이클릭 및 폴리사이클릭 환 시스템을 의미하고, 여기서 시스템 중의 하나 이상의 환은 방향족이고, 시스템 중의 각 환은 3 내지 12개의 환 구성원을 함유한다. 용어 "아릴"은 용어 "아릴 환"과 상호교환적으로 사용될 수 있다. 본 발명의 특정 양태에서, "아릴"은 하나 이상의 치환체를 포함할 수 있는, 페닐, 바이페닐, 나프틸, 안트라실 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는 방향족 환 시스템을 의미한다. 방향족 환이 하나 이상의 추가의 환에 융합된 그룹, 예를 들면, 벤조푸라닐, 인다닐, 프탈이미딜, 나프티미딜, 펜안트리이디닐 또는 테트라하이드로나프틸 등이 본원에 사용된 바와 같은 용어 "아릴"의 범위내에 또한 포함된다. 특정 양태에서, 용어 "6원 내지 10원 아릴" 및 "C_{6-10} 아릴"은 페닐 또는 8원 내지 10원 폴리사이클릭 아릴 환을 의미한다. 특정 양태에서, 용어 "6원 내지 14원 아릴" 및 "C_{6-14} 아릴"은 페닐 또는 8원 내지 14원 폴리사이클릭 아릴 환을 의미한다.

단독으로 또는 큰 잔기, 예를 들면, "헤테로아르알킬" 또는 "헤테로아르알콕시"의 일부로서 사용되는 용어 "헤테로아릴" 및 "헤테로아르-"는 5 내지 14개의 환 원자, 바람직하게는 5, 6 또는 9개의 환 원자를 갖고, 사이클릭 배열로 공유된 6, 10 또는 14개의 π 전자를 갖고, 탄소원자 이외에, 1 내지 5개의 헤테로원자를 갖는 그룹을 의미한다. 용어 "헤테로원자"는 질소, 산소 또는 황을 의미하고, 질소 또는 황의 산화된 형태 및 염기성 질소의 임의의 4급화 형태를 포함한다. 헤테로아릴 그룹은, 제한 없이, 티에닐, 푸라닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 옥사졸릴, 이속사졸릴, 옥사디아졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 티아디아졸릴, 피리딜, 피리다지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 인돌리지닐, 푸리닐, 나프티리디닐, 벤조푸라닐 및 프테리디닐을 포함한다. 본원에 사용된 용어 "헤테로아릴" 및 "헤테로아르-"는 또한 헤테로방향족 환이 하나 이상의 아릴, 지환족 또는 헤테로사이클릴 환에 융합된 그룹을 포함하고, 여기서 부착 라디칼 또는 부착점은 헤

테로방향족 환 상이다. 비제한적인 예는 인돌릴, 이소인돌릴, 벤조티에닐, 벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 인다졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈티아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 프탈라지닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 4H-퀴놀리지닐, 카바졸릴, 아크리디닐, 페나지닐, 페노티아지닐, 페녹사지닐, 테트라하이드로퀴놀리닐, 테트라하이드로이소퀴놀리닐 및 피리도[2,3-b]-1,4-옥사진-3(4H)-온을 포함한다. 헤테로아릴 그룹은 모노사이클릭 또는 바이사이클릭일 수 있다. 용어 "헤테로아릴"은 용어 "헤테로아릴 환", "헤테로아릴 그룹", 또는 "헤테로방향족"과 상호교환적으로 사용될 수 있고, 이 용어들은 임의로 치환된 환을 포함한다. 용어 "헤테로아르알킬"은 헤테로아릴로 치환된 알킬 그룹을 의미하고, 여기서, 알킬 및 헤테로아릴 부분은 독립적으로 임의로 치환된다. 용어 "헤테로아르알킬"은 헤테로아릴로 치환된 알킬 그룹을 의미하고, 여기서, 알킬 및 헤테로아릴 부분은 독립적으로 임의로 치환된다. 특정 양태에서, 용어 "5원 내지 10원 헤테로아릴"은 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 갖는 5원 내지 6원 헤테로아릴 환, 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 8원 내지 10원 바이사이클릭 헤테로아릴 환을 의미한다. 특정 양태에서, 용어 "5원 내지 14원 헤테로아릴"은 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 갖는 5원 내지 6원 헤테로아릴 환, 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 8원 내지 14원 폴리사이클릭 헤테로아릴 환을 의미한다.

본원에 사용된 용어 "헤테로사이클", "헤테로사이클릴", "헤테로사이클릭 라디칼", 및 "헤테로사이클릭 환"은 상호교환적으로 사용되고, 포화되거나 부분 불포화되고, 상기한 바와 같이, 탄소원자 이외에, 하나 이상, 바람직하게는 1 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 안정한 3원 내지 7원 모노사이클릭 또는 7원 내지 14원 바이사이클릭 헤테로사이클릭 잔기를 의미한다. 헤테로사이클의 환 원자와 관련하여 사용될 경우, 용어 "질소"는 치환된 질소를 포함한다. 예로써, 산소, 황 또는 질소로부터 선택된 0 내지 3개의 헤테로원자를 갖는 포화되거나 부분 불포화된 환 중에서, 질소는 N(3,4-디하이드로-2H-피롤릴의 경우), NH(피롤리디닐의 경우), 또는 $^{+}$NR(N-치환된 피롤리디닐의 경우)일 수 있다. 일부 양태에서. 용어 "3원 내지 7원 헤테로사이클릭"은 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 2개의 헤테로원자를 갖는 3원 내지 7원 포화 또는 부분 불포화 모노사이클릭 헤테로사이클릭 환을 의미한다. 일부 양태에서, 용어 "3원 내지 8원 헤테로사이클"은 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 2개의 헤테로원자를 갖는 3원 내지 8원 포화 또는 부분 불포화 모노사이클릭 헤테로사이클릭 환을 의미한다. 일부 양태에서, 용어 "3원 내지 12원 헤테로사이클릭"은 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 또는 2개의 헤테로원자를 갖는 3원 내지 8원 포화 또는 부분 불포화 모노사이클릭 헤테로사이클릭 환, 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 갖는 7원 내지 12원 포화 또는 부분 불포화 폴리사이클릭 헤테로사이클릭 환을 의미한다. 일부 양태에서, 용어 "3원 내지 14원 헤테로사이클"은 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 2개의 헤테로원자를 갖는 3원 내지 8원 포화 또는 부분 불포화 모노사이클릭 헤테로사이클릭 환, 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 갖는 7원 내지 14원 포화 또는 부분 불포화 폴리사이클릭 헤테로사이클릭 환을 의미한다.

헤테로사이클릭 환은 안정한 구조를 유도하는 임의의 헤테로원자 또는 탄소원자에서 이의 펜던트 그룹에 부착될 수 있고, 임의의 환 원자는 임의로 치환될 수 있다. 이러한 포화 또는 부분 불포화 헤테로사이클릭 라디칼의 예는, 제한 없이, 테트라하이드로푸라닐, 테트라하이드로티에닐, 피롤리디닐, 피롤리도닐, 피페리디닐, 피롤리닐, 테트라하이드로퀴놀리닐, 테트라하이드로이소퀴놀리닐, 데카하이드로퀴놀리닐, 옥사졸리디닐, 피페라지닐, 디옥사닐, 디옥솔라닐, 디아제피닐, 옥사제피닐, 티아제피닐, 모르폴리닐 및 퀴누클리디닐을 포함한다. 용어 "헤테로사이클", "헤테로사이클릴", "헤테로사이클릴 환", "헤테로사이클릭 그룹", "헤테로사이클릭 잔기", 및 "헤테로사이클릭 라디칼"은 본원에서 상호교환적으로 사용되고, 또한 헤테로사이클릴 환이 하나 이상의 아릴, 헤테로아릴 또는 지환족 환에 융합된 그룹, 예를 들면, 인돌리닐, 3H-인돌릴, 크로마닐, 펜안트리디닐 또는 테트라하이드로퀴놀리닐을 포함하고, 여기서, 부착 라디칼 또는 부착점은 헤테로사이클릴 환 상이다. 헤테로사이클릴 그룹은 모노사이클릭 또는 바이사이클릭일 수 있다. 용어 "헤테로사이클릴알킬"은 헤테로사이클릴에 의해 치환된 알킬 그룹을 의미하고, 여기서, 알킬 및 헤테로사이클릴 부분은 독립적으로 임의로 치환된다.

본원에 사용된 용어 "부분 불포화된"은 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합을 포함하는 환 잔기를 의미한다. 용어 "부분 불포화된"은 다수의 불포화 위치를 갖는 환을 포함하지만, 본원에서 정의된 바와 같이, 아릴 또는 헤테로아릴 잔기를 포함하는 것으로 의도되지 않는다.

본원에서 기술된 바와 같이, 본 발명의 화합물은 "임의로 치환된" 잔기를 함유할 수 있다. 일반적으로, 용어 "임의로"가 선행되든 되지 않든, 용어 "치환된"은 지정된 잔기의 하나 이상의 수소가 적합한 치환체로 치환된다는 것을 의미한다. 달리 지시되지 않는 한, "임의로 치환된" 그룹은 그룹의 각각 치환가능한 위치에서 적합

한 치환체를 가질 수 있고, 소정의 구조에서 하나 이상의 위치가 특정 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있는 경우, 치환체는 모든 위치에서 동일하거나 상이할 수 있다. 본 발명에 의해 예상되는 치환체의 조합은 바람직하게는 안정하거나 화학적으로 실행가능한 화합물을 형성시키는 것들이다. 본원에 사용된 용어 "안정한"은 이들의 생산, 검출 및 특정 양태에서 이들의 회수, 정제 및 본원에서 기술된 하나 이상의 목적을 위한 용도에 허용되는 조건에 적용될 경우 실질적으로 변경되지 않는 화합물을 의미한다.

본원의 일부 화학식에서, 치환체는 묘사된 분자의 쇄 또는 환 중의 결합을 교차하는 결합에 부착되는 것으로 도시된다. 이는 하나 이상의 치환체가 임의의 사용가능한 위치에서(일반적으로 모 구조식의 수소원자 대신에) 환 또는 쇄에 부착될 수 있다는 것을 지시한다고 이해된다. 이렇게 치환된 환 또는 쇄 중의 하나의 원자가 2개의 치환가능한 위치를 가질 경우, 두 그룹은 동일 환 원자 상에 존재할 수 있다. 달리 지시되지 않는 한, 하나 이상의 치환체가 존재할 경우, 각각은 서로 독립적으로 정의되고, 각각 상이한 구조를 가질 수 있다. 환의 결합을 교차하여 도시된 치환체가 -R일 경우, 이는 환이 선행 단락에서 기술된 바와 같이 "임의로 치환된"것으로 간주되는 것과 동일한 의미를 갖는다.

"임의로 치환된" 그룹의 치환가능한 탄소원자 상의 적합한 1가 치환체는 독립적으로 할로겐; $-(CH_2)_{0-4}R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}OR^\circ$; $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}CH(OR^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}SR^\circ$; R°로 치환될 수 있는 $-(CH_2)_{0-4}Ph$; R°로 치환될 수 있는 $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}Ph$; R°로 치환될 수 있는 -CH=CHPh; $-NO_2$; -CN; $-N_3$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}N^+(R^\circ)_3$, $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)C(S)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)C(S)NR^\circ_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)OR^\circ$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^\circ$; $-C(S)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR^\circ_3$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R^\circ$; $-OC(O)(CH_2)_{0-4}SR-$, SC(S)SR°; $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR^\circ_2$; $-C(S)NR^\circ_2$; $-C(S)SR^\circ$; $-SC(S)SR^\circ$, $-(CH_2)_{0-4}OC(O)NR^\circ_2$; $-C(O)N(OR^\circ)R^\circ$; $-C(O)C(O)R^\circ$; $-C(O)CH_2C(O)R^\circ$; $-C(NOR^\circ)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}SSR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}OS(O)_2R^\circ$; $-S(O)_2NR^\circ_2$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)S(O)_2NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)S(O)_2R^\circ$; $-N(OR^\circ)R^\circ$; $-C(NH)NR^\circ_2$; $-P(O)_2R^\circ$; $-P(O)R^\circ_2$; $-OP(O)R^\circ_2$; $-OP(O)(OR^\circ)_2$; SiR°_3; $-(C_{1-4}$ 직쇄 또는 측쇄 알킬렌)O-$N(R^\circ)_2$; 또는 $-(C_{1-4}$ 직쇄 또는 측쇄 알킬렌)C(O)O-$N(R^\circ)_2$이고, 여기서, 각각의 R°는 이하 정의된 바와 같이 치환될 수 있고, 독립적으로 수소, C_{1-8} 지방족, $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5 내지 6원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 환이거나, 상기 정의에도 불구하고, 2개의 독립적인 R°는 이들의 개재된 원자(들)와 함께, 이하 정의된 바와 같이 치환될 수 있는, 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 3 내지 12원의 포화, 부분 불포화 또는 아릴 모노- 또는 폴리사이클릭 환을 형성한다.

R° (또는 2개의 독립적인 R°를 이들의 개재된 원자들과 함께 취하여 형성된 환) 상의 적합한 1가 치환체는 독립적으로 할로겐, $-(CH_2)_{0-2}R^\bullet$, -(할로$R^\bullet$), $-(CH_2)_{0-2}OH$, $-(CH_2)_{0-2}OR^\bullet$, $-(CH_2)_{0-2}CH(OR^\bullet)_2$; -O(할로$R^\bullet$), -CN, $-N_3$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)R^\bullet$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)OH$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)OR^\bullet$, $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-2}SR^\bullet$, $-(CH_2)_{0-2}SH$, $-(CH_2)_{0-2}NH_2$, $-(CH_2)_{0-2}NHR^\bullet$, $-(CH_2)_{0-2}NR^\bullet_2$, $-NO_2$, $-SiR^\bullet_3$, $-OSiR^\bullet_3$, $-C(O)SR^\bullet$, $-(C_{1-4}$ 직쇄 또는 측쇄 알킬렌)C(O)$OR^\bullet$, 또는 $-SSR^\bullet$이고, 여기서, 각각의 $R^\bullet$는 치환되지 않거나 "할로"가 선행될 경우, 하나 이상의 할로겐으로만 치환되고, 독립적으로 C_{1-4} 지방족, $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5 내지 6원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 환으로부터 선택된다. R°의 포화된 탄소원자 상의 적합한 2가 치환체는 =O 및 =S를 포함한다.

"임의로 치환된" 그룹의 포화된 탄소원자 상의 적합한 2가 치환체는 다음 =O, =S, $=NNR^*_2$, $=NNHC(O)R^*$, $=NNHC(O)OR^*$, $=NNHS(O)_2R^*$, $=NR^*$, $=NOR^*$, $-O(C(R^*_2))_{2-3}O-$ 또는 $-S(C(R^*_2))_{2-3}S-$를 포함하고, 여기서 각각 독립적인 R^*는 수소, 이하 정의된 바와 같이 치환될 수 있는 C_{1-6} 지방족, 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 치환되지 않은 5 내지 6원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 환으로부터 선택

된다. "임의로 치환된" 그룹의 근접한 치환가능한 탄소에 결합된 적합한 2가 치환체는 $-O(CR^{*}_{2})_{2-3}O-$를 포함하고, 여기서 각각의 독립적인 R^{*}는 수소, 이하 정의된 바와 같이 치환될 수 있는 C_{1-6} 지방족, 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 치환되지 않은 5 내지 6원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 환으로부터 선택된다.

R^{*}의 지방족 그룹 상의 적합한 치환체는 할로겐, $-R^{\bullet}$, -(할로$R^{\bullet}$), -OH, $-OR^{\bullet}$, -O(할로$R^{\bullet}$), -CN, -C(O)OH, $-C(O)OR^{\bullet}$, $-NH_2$, $-NHR^{\bullet}$, $-NR^{\bullet}_{2}$, 또는 $-NO_2$를 포함하고, 여기서 각각의 $R^{\bullet}$는 치환되지 않거나, "할로"가 선행될 경우, 단지 하나 이상의 할로겐으로 치환되고, 독립적으로 C_{1-4} 지방족, $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5 내지 6원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 환이다.

"임의로 치환된" 그룹의 치환가능한 질소 상의 적합한 치환체는 $-R^{\dagger}$, $-NR^{\dagger}_{2}$, $-C(O)R^{\dagger}$, $-C(O)OR^{\dagger}$, $-C(O)C(O)R^{\dagger}$, $-C(O)CH_2C(O)R^{\dagger}$, $-S(O)_2R^{\dagger}$, $-S(O)_2NR^{\dagger}_{2}$, $-C(S)NR^{\dagger}_{2}$, $-C(NH)NR^{\dagger}_{2}$, 또는 $-N(R^{\dagger})S(O)_2R^{\dagger}$를 포함하고, 여기서, 각각의 $R^{\dagger}$는 독립적으로 수소, 이하 정의되는 바와 같이 치환될 수 있는 C_{1-6} 지방족, 치환되지 않은 -OPh, 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 치환되지 않은 5 내지 6원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 환이거나, 상기 정의에도 불구하고 2개의 독립적인 $R^{\dagger}$가 이들의 개재된 원자(들)와 함께, 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 치환되지 않은 3 내지 12원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 모노- 또는 바이사이클릭 환을 형성한다. 치환가능한 질소는 3개의 $R^{\dagger}$ 치환체로 치환되어 하전된 암모늄 잔기 $-N^{+}(R^{\dagger})_3$를 제공할 수 있고, 여기서 상기 암모늄 잔기는 적합한 카운터이온에 의해 추가로 착화된다.

$R^{\dagger}$의 지방족 그룹 상의 적합한 치환체는 독립적으로 할로겐, $-R^{\bullet}$, -(할로$R^{\bullet}$), -OH, $-OR^{\bullet}$, -O(할로$R^{\bullet}$), -CN, -C(O)OH, $-C(O)OR^{\bullet}$, $-NH_2$, $-NHR^{\bullet}$, $-NR^{\bullet}_{2}$ 또는 $-NO_2$이고, 여기서 각각의 $R^{\bullet}$는 치환되지 않거나, "할로"가 선행될 경우에는 단지 하나 이상의 할로겐으로 치환되고, 독립적으로 C_{1-4} 지방족, $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, 또는 질소, 산소 또는 황으로부터 독립적으로 선택된 0 내지 4개의 헤테로원자를 갖는 5 내지 6원 포화, 부분 불포화 또는 아릴 환이다.

본원에서 사용된 구문 "기술된 시약"은 트리아민과 반응하여 폴리사이클릭 구아니딘 화합물을 제공할 수 있는 화합물을 포함한다. 예시적인 이러한 화합물은 구아니딘, 비환식 구아니딘, 시안아미드, 시안이미드, 멜라민 및 멜라민 유도체를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 구문 "기술된 시약"은 또한 상기 언급된 화합물의 염 형태를 고려한다. 비제한적인 예로써, 구아니딘의 염 형태는 구아니딘 카보네이트, 구아니딘 설페이트, 구아니딘 아세테이트, 구아니딘 니트레이트, 구아니딘 p-톨루엔 설포네이트, 구아니딘 하이드로클로라이드, 구아니딘 포스페이트 등을 포함할 수 있다.

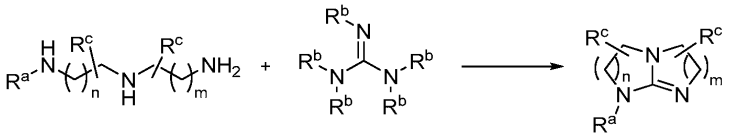
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 발명의 상세한 설명

[0025] 본 발명은 폴리사이클릭 구아니딘 화합물의 제조방법을 제공한다. 특정 양태에서, 제공된 방법은 기술된 시약을 트리아민 화합물과 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0026] 일부 양태에서, 본 발명은 구아니딘 또는 보다 일반적으로 비환식 구아니딘으로부터 폴리사이클릭 구아니딘을 합성하는 방법을 포함한다. 특정 양태에서, 당해 방법은 이하 반응식 1에 도시된 바와 같이 비환식 구아니딘을 트리아민과 접촉시켜 폴리사이클릭 구아니딘 화합물을 제공하는 단계를 포함한다.

[0027] 반응식 1



[0028]

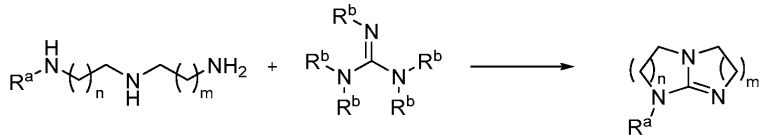
[0029] 상기 반응식 1에서,

[0030] 변수들 및 R 그룹은 본원에서 기술된 바와 같다.

[0031] 일부 양태에서, R^b는 각각 수소이다.

[0032] 일부 양태에서, 당해 방법은 이하 반응식 1a에 도시된 바와 같이 비환식 구아니딘과 트리아민을 접촉시켜 폴리사이클릭 구아니딘 화합물을 제공하는 단계를 포함한다.

[0033] [반응식 1a]



[0034]

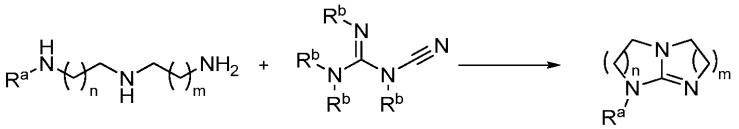
[0035] 상기 반응식 1a에서,

[0036] 변수들 및 기타 R 그룹은 본원에서 기술된 바와 같다.

[0037] 일부 양태에서, R^b는 각각 수소이다.

[0038] 일부 양태에서, 당해 방법은 이하 반응식 1b에 도시된 바와 같이 비환식 구아니딘과 트리아민을 접촉시켜 폴리사이클릭 구아니딘 화합물을 제공하는 단계를 포함한다.

[0039] [반응식 1b]



[0040]

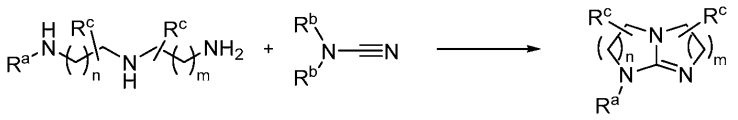
[0041] 상기 반응식 1b에서,

[0042] 변수들 및 R 그룹은 본원에서 기술된 바와 같다.

[0043] 일부 양태에서, R^b는 각각 수소이다.

[0044] 일부 양태에서, 본 방법은 시안아미드 또는 보다 일반적으로 시안이미드로부터 폴리사이클릭 구아니딘을 합성하는 방법을 포함한다. 특정 양태에서, 당해 방법은 이하 반응식 2에 도시된 바와 같이, 시안이미드를 트리아민과 접촉시켜 폴리사이클릭 구아니딘 화합물을 제공하는 단계를 포함한다.

[0045] 반응식 2



[0046]

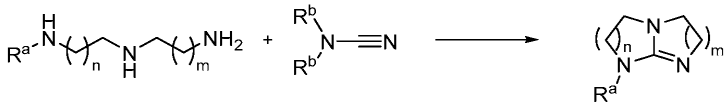
[0047] 상기 반응식 2에서,

[0048] 변수들 및 R 그룹은 본원에서 기술된 바와 같다.

[0049] 일부 양태에서, R^b는 각각 수소이다. 일부 양태에서, R^b는 각각 수소 또는 알킬 그룹이다.

[0050] 일부 양태에서, 당해 방법은 이하 반응식 2a에 도시된 바와 같이 시안이미드와 트리아민을 접촉시켜 폴리사이클릭 구아니딘 화합물을 제공하는 단계를 포함한다.

[0051] [반응식 2a]

[0052] 

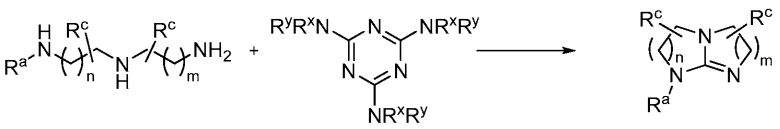
[0053] 상기 반응식 2a에서,

[0054] 변수들 및 기타 R 그룹은 본원에서 기술된 바와 같다.

[0055] 일부 양태에서, R^b는 각각 수소이다.

[0056] 일부 양태에서, 본 발명은 멜라민 또는 이의 유도체로부터 폴리사이클릭 구아니딘을 합성하는 방법을 포함한다. 특정 양태에서, 당해 방법은 이하 반응식 3에 도시된 바와 같이 멜라민 또는 멜라민 유도체와 트리아민을 접촉시켜 폴리사이클릭 구아니딘 화합물을 제공하는 단계를 포함한다.

[0057] 반응식 3

[0058] 

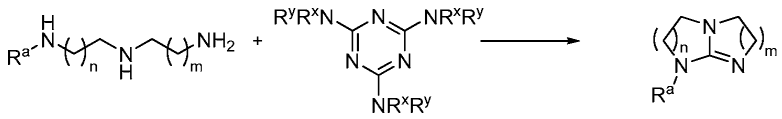
[0059] 상기 반응식 3에서,

[0060] 변수들 및 기타 R 그룹은 본원에서 정의된 바와 같다.

[0061] 일부 양태에서, R^x 및 R^y는 각각 수소이다. 일부 양태에서, R^x 및 R^y는 각각 독립적으로 수소 또는 알킬 그룹이다.

[0062] 일부 양태에서, 당해 방법은 반응식 3a에 도시된 바와 같이 멜라민 또는 멜라민 유도체와 트리아민을 접촉시켜 폴리사이클릭 구아니딘 화합물을 제공하는 단계를 포함한다.

[0063] [반응식 3a]

[0064] 

[0065] 상기 반응식 3a에서,

[0066] 변수들 및 기타 R 그룹은 본원에서 정의된 바와 같다.

[0067] 일부 양태에서, R^x 및 R^y는 각각 수소이다.

[0068] 특정 양태에서, 제공된 방법은 기술된 시약과 트리아민을 촉진제의 존재하에 접촉시킴을 포함한다.

[0069] 특정 양태에서, 촉진제는 산이다. 적합한 산은 무기산, 예를 들면, 염산, 황산 또는 인산, 및 유기 산(예: 설폰산)을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 적합한 설폰산은 다수가 숙련가에게 공지된 알킬 또는 아릴 설폰산을 포함한다. 예시적 설폰산은 메탄 설폰산, 트리플루오로메탄 설폰산 및 p-톨루엔 설폰산을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 특정 양태에서, 산 촉진제는 고체 지지된 산을 포함할 수 있다. 고체 지지된 산은 산 교환 수지(예: 설폰산 수지, 예를 들면, 도웩스(Dowex™) 및 엠버리스트(Amberlyst™) 수지) 및 무기 지지체, 예를 들면, 실리카 또는 알루미나 위에 지지된 산 및/또는 당해 분야에 익히 공지된 기타의 것들을

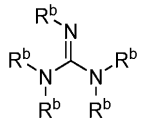
포함할 수 있다.

[0070] 특정 양태에서, 촉진제는 염기이다. 특정 양태에서, 촉진제는 강염기이다. 적합한 염기는 하나 이상의 금속 하이드록사이드 또는 알콕사이드를 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 특정 양태에서, 하나 이상의 I족 또는 II족 금속의 알콕사이드가 사용된다. 특정 양태에서, 나트륨 알콕사이드, 예를 들면, 나트륨 메톡사이드, 나트륨 에톡사이드, 나트륨 이소프로폭사이드, 나트륨 t-부톡사이드 등이 사용된다. 특정 양태에서, 리튬 알콕사이드, 예를 들면, 리튬 메톡사이드, 리튬 에톡사이드, 리튬 이소프로폭사이드, 리튬 t-부톡사이드 등이 사용된다. 특정 양태에서, 칼륨 알콕사이드, 예를 들면, 칼륨 메톡사이드, 칼륨 에톡사이드, 칼륨 이소프로폭사이드, 칼륨 t-부톡사이드 등이 사용된다.

[0071] 시약

[0072] 일부 양태에서, 본 발명의 방법에서 트리아민 화합물과 함께 사용하기에 적합한 기술된 시약은 구아니딘 또는 보다 일반적으로 화학식 I의 비환식 구아니딘을 포함할 수 있다.

[0073] [화학식 I]

[0074] 

[0075] 상기 화학식 I에서,

[0076] R^b는 각각 독립적으로 수소, 임의로 치환된 C_{1-20} 지방족, 임의로 치환된 아릴 및 니트릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

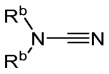
[0077] 일부 양태에서, 화학식 I의 비환식 구아니딘은 본원에서 기술된 바와 같이 염 또는 부가물로서 존재한다.

[0078] 특정 양태에서, R^b는 각각 수소이고, 시약은 구아니딘이다. 특정 양태에서, R^b는 각각 수소 또는 알킬 그룹이다. 특정 양태에서, 본 발명의 기술된 비환식 구아니딘은 테트라알킬 구아니딘이다. 특정 양태에서, 본 발명의 기술된 비환식 구아니딘은 테트라메틸 구아니딘이다.

[0079] 특정 양태에서, R^b는 1번의 경우, 니트릴(-C≡N)이다. 특정 양태에서, R^b는 1번의 경우, 니트릴이고, 나머지 모든 R^b의 경우 수소 또는 알킬 그룹이다. 특정 양태에서, 화학식 I의 기술된 비환식 구아니딘은 시아노구아니딘 또는 이의 유도체이다.

[0080] 일부 양태에서, 본 발명의 방법에서 트리아민 화합물과 함께 사용하기에 적합한 기술된 시약은 시안아미드 또는 보다 일반적으로 화학식 II의 시안이미드를 포함할 수 있다.

[0081] [화학식 II]

[0082] 

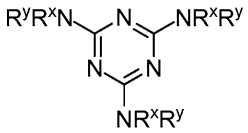
[0083] 상기 화학식 II에서,

[0084] R^b는 각각 독립적으로 수소, 임의로 치환된 C_{1-20} 지방족, 및 임의로 치환된 아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 일부 양태에서, 화학식 II의 시안이미드는 염 또는 부가물로서 존재한다.

[0085] 특정 양태에서, R^b는 각각 수소이고, 시약은 시안아미드이다. 특정 양태에서, R^b는 각각 수소 또는 알킬 그룹이다.

[0086] 일부 양태에서, 본 발명의 방법에서 트리아민 화합물과 함께 사용하기에 적합한 기술된 시약은 멜라민 또는 화학식 III의 멜라민 유도체를 포함할 수 있다.

[0087] [화학식 III]



[0088]

[0089] 상기 화학식 III에서,

[0090] R^x 및 R^y는 각각 독립적으로 수소, 임의로 치환된 C_{1-20} 지방족, 및 임의로 치환된 아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 일부 양태에서, 화학식 III의 멜라민 유도체는 염 또는 부가물로서 존재한다.

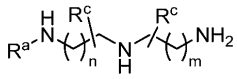
[0091] 특정 양태에서, R^x 및 R^y는 각각 수소이고, 시약은 멜라민이다. 특정 양태에서, R^x 및 R^y는 각각 수소 또는 알킬 그룹이다.

[0092] 특정 양태에서, 기술된 시약의 염 또는 부가물이 본 발명의 방법에 사용될 수 있다. 일부 양태에서, 기술된 시약의 염 또는 부가물은 비환식 구아니딘을 포함한다. 일부 양태에서, 기술된 시약의 염 또는 부가물은 구아니딘을 포함한다. 특정 양태에서, 본 발명의 방법은 구아니딘의 염, 예를 들면, 구아니딘 카보네이트, 구아니딘 설페이트, 구아니딘 아세테이트, 구아니딘 니트레이트, 구아니딘 p-톨루엔 설포네이트, 구아니딘 하이드로클로라이드, 구아니딘 포스페이트 등을 사용한다. 일부 양태에서, 기술된 시약의 염 또는 부가물은 시안이미드를 포함한다. 일부 양태에서, 기술된 시약의 염 또는 부가물은 시안아미드를 포함한다. 일부 양태에서, 기술된 시약의 염 또는 부가물은 멜라민 유도체를 포함한다. 일부 양태에서, 기술된 시약의 염 또는 부가물은 멜라민을 포함한다.

[0093] 트리아민

[0094] 특정 양태에서, 본 방법에 사용된 트리아민은 화학식 IV를 갖는다.

[0095] [화학식 IV]



[0096]

[0097] 상기 화학식 IV에서,

[0098] R^a는 수소, 임의로 치환된 지방족, 임의로 치환된 헤테로지방족, 임의로 치환된 아릴, 및 임의로 치환된 헤테로아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택되고;

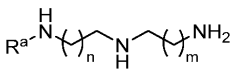
[0099] R^c는 임의로 존재하고, 여기서, R^c는 각각 독립적으로 할로겐, 임의로 치환된 지방족, 임의로 치환된 헤테로지방족, 임의로 치환된 아릴, 및 임의로 치환된 헤테로아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서, 둘 이상의 R^c 그룹은 임의로, 개재된 원자들과 함께, 산소, 질소 또는 황으로부터 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 임의로 함유하는 하나 이상의 임의로 치환된 환을 형성할 수 있고;

[0100] n은 1 내지 4의 정수이고;

[0101] m은 1 내지 4의 정수이다.

[0102] 특정 양태에서, 제공된 방법은 화학식 IV의 트리아민을 사용한다.

[0103] [화학식 IVa]



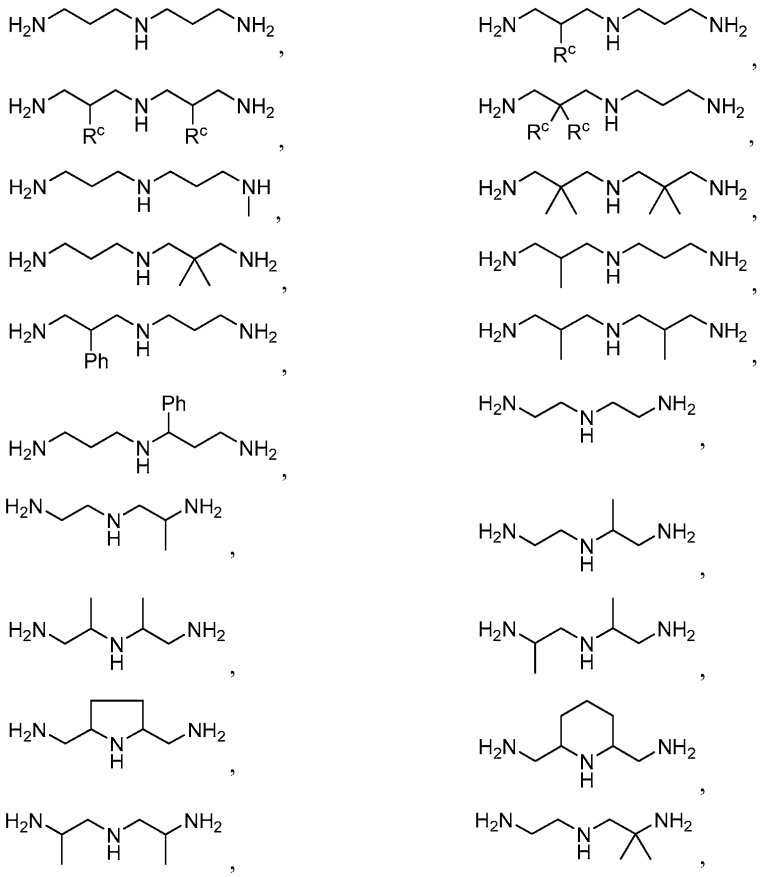
[0104]

[0105] 상기 화학식 IVa에서,

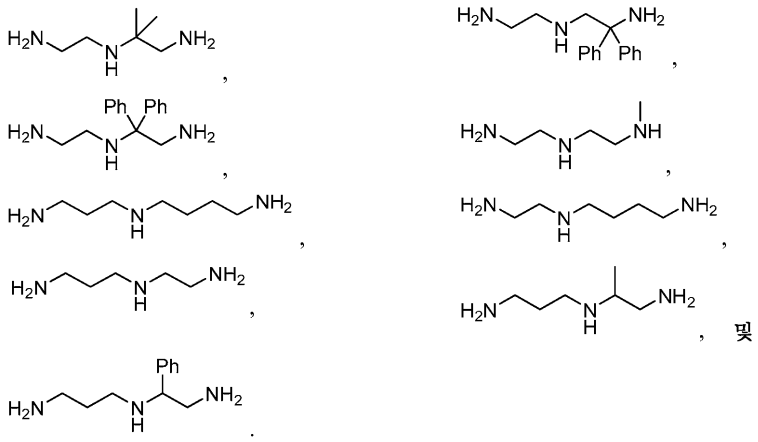
[0106] R^a, n 및 m은 상기 정의된 바와 같다.

[0107] 특정 양태에서, 트리아민은 임의로 치환된 비스(아미노프로필)아민이다. 특정 양태에서, 트리아민은 임의로 치환된 비스(아미노에틸)아민이다. 특정 양태에서, 트리아민은 임의로 치환된 2,6-비스(아미노메틸)피페리딘이다. 특정 양태에서, 트리아민은 임의로 치환된 2,6-비스(아미노에틸)피페리딘이다. 특정 양태에서, 트리아민은 임의로 치환된 2,5-비스(아미노메틸)피롤리딘이다. 특정 양태에서, 트리아민은 임의로 치환된 2,5-비스(아미노에틸)피롤리딘이다. 특정 양태에서, 트리아민은 임의로 치환된 N-(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민이다. 특정 양태에서, 트리아민은 임의로 치환된 N-(2-아미노에틸)-1,4-부탄디아민이다. 특정 양태에서, 트리아민은 임의로 치환된 N-(2-아미노프로필)-1,4-부탄디아민이다.

[0108] 특정 양태에서, 본 발명에 따라 사용된 트리아민은 이하 묘사된 것들 중의 어느 것으로부터 선택된다:

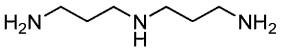


[0109]

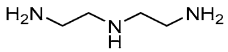


[0110]

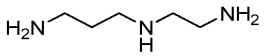
[0111] 특정 양태에서, 트리아민은 다음 구조를 갖는다:

[0112] 

[0113] 특정 양태에서, 트리아민은 다음 구조를 갖는다:

[0114] 

[0115] 특정 양태에서, 트리아민은 다음 구조를 갖는다:

[0116] 

[0117] 방법

[0118] 본 발명의 방법은 용매의 존재하에 또는 시약의 순수한 혼합물을 사용하여 수행할 수 있다. 적합한 용매는 통상의 유기 용매, 예를 들면, 탄화수소, 에테르, 에스테르, 니트릴, 설폭사이드, 아미드, 염소화 탄화수소 및/또는 상기한 용매들 중의 임의의 하나의 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 당해 방법은 용매의 첨가 없이 수행된다.

[0119] 일부 양태에서, 방법은 반응물을 가열하는 단계를 포함한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 약 40℃ 내지 약 300℃로 가열한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 약 50℃ 내지 약 250℃로 가열한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 약 80℃ 내지 약 200℃로 가열한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 약 100℃ 내지 약 180℃로 가열한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 약 110℃ 내지 약 180℃로 가열한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 약 110℃ 내지 약 170℃로 가열한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 약 120℃ 내지 약 170℃로 가열한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 약 130℃ 내지 약 170℃로 가열한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 약 130℃ 내지 약 160℃로 가열한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 약 140℃ 내지 약 170℃로 가열한다. 특정 양태에서, 반응 혼합물은 약 140℃ 내지 약 160℃로 가열한다.

[0120] 당해 기술 분야의 숙련가는 반응을 진행시키는 온도 및 시간의 길이를 조정하여 목적하는 생성물의 수율을 최대화하고, 부산물을 최소화하고/하거나 실험실 장비를 가장 효율적으로 사용할 수 있다는 것을 인지한다. 본원의 교시 및 명세서에 기초하여, 제시된 방법에 대한 상기한 변형 및 조정이 숙련가에게 쉽게 명백할 것이고, 이러한 파라미터의 조정은 통상적인 실험의 문제일 수 있다. 이러한 변형은 인지되고, 구체적으로 본 발명의 범위에 포함된다.

[0121] 제공된 방법이 산성 촉진제를 사용하는 본 발명의 상기 양태에서, 제공된 방법으로 생성된 폴리사이클릭 구아니딘은 산 염으로서 존재할 수 있다. 특정 양태에서, 본 발명의 방법은 반응 생성물을 염기로 처리하여 상기한 산 염을 중화시키는 단계를 추가로 포함한다. 일부 양태에서, 중화 단계는 하나 이상의 강염기의 사용을 포함한다. 특정 양태에서, 하나 이상의 금속 하이드록사이드 또는 알콕사이드가 사용된다. 특정 양태에서, 하나 이상의 I족 또는 II족 금속의 알콕사이드가 사용된다. 특정 양태에서, 나트륨 알콕사이드, 예를 들면, 나트륨 메톡사이드, 나트륨 에톡사이드, 나트륨 이소프로폭사이드, 나트륨 t-부톡사이드 등이 사용된다. 특정 양태에서, 고체 지지체 및/또는 중합성 염기가 사용된다. 특정 양태에서, 음이온 교환 수지가 본 발명의 방법을 사용하여 생성된 생성물을 중화시키고/시키거나 분리하는데 사용될 수 있다.

[0122] 반응물들의 비는 본 발명의 취지 또는 범위로부터 벗어나지 않고 당해 분야에서 통상적인 바와 같이 다양할 수 있다. 본원의 명세서 및 교시에 기초하여, 반응물들(예: 트리아민 및 기술된 시약)의 비의 변형은 당해 분야의 숙련가에게 통상적인 실험의 문제일 수 있다. 일부 양태에서, 트리아민 및 기술된 시약은 약 4:1 내지 약 1:4 범위의 몰 비로 존재한다. 특정 양태에서, 이들은 약 2:1 내지 약 1:2의 몰 비로 존재한다. 특정 양태에서, 이러한 반응물들은 대략 등몰량으로 존재한다. 특정 양태에서, 트리아민 및 기술된 시약의 비는 기술된 시약이 구아니딘 형성을 위해 제공할 수 있는 탄소원자의 수와 대략적으로 서로 관련되도록 선택된다. 예를 들면, 기술된 시약이 구아니딘 유도체인 양태에서, 구아니딘 유도체 대 트리아민의 비 약 1:1이 사용될 수 있다. 또한, 기술된 시약이 시아노구아니딘 (또는 이의 유도체) 또는 멜라민 (또는 멜라민 유도체)일 경우, 기술된 시약 대 트리아민의 비는 각각 약 1:2 또는 약 1:3일 수 있다.

[0123] 또한, 촉진제의 양은 가변적일 수 있다. 특정 양태에서, 촉진제는 기타 반응물들 중의 하나 또는 둘 다에 대해 약 1:10 내지 약 10:1의 비로 존재한다. 특정 양태에서, 기술된 시약 및 트리아민 및 산 촉진제는 약 등몰량으로 존재한다.

[0124] 일부 양태에서, 본 발명은 구아니딘 카보네이트를 설폰산의 존재하에 비스(3-아미노프로필)아민과 접촉시키는 단계를 포함하는 TBD의 합성방법을 포함한다. 특정 양태에서, 이는 첨가된 용매의 부재하에 수행된다. 특정 양태에서, 반응물은 약 80℃ 내지 약 180℃로 가열한다. 특정 양태에서, 반응물은 약 12시간 미만의 기간 동안 가열한다. 특정 양태에서, 구아니딘 카보네이트 및 비스(3-아미노프로필)아민은 메탄 설폰산의 존재하에 가열한다. 특정 양태에서, 구아니딘 카보네이트, 트리아민 및 설폰산 사이의 몰 비는 약 1:1:1이다.

[0125] 일부 양태에서, 본 발명은 테트라메틸구아니딘을 설폰산의 존재하에 비스(3-아미노프로필)아민과 접촉시키는 단계를 포함하는 TBD의 합성방법을 포함한다. 특정 양태에서, 이는 첨가된 용매의 부재하에 수행된다. 특정 양태에서, 반응물은 약 80℃ 내지 약 180℃로 가열한다. 특정 양태에서, 반응물은 약 12시간 미만의 기간 동안 가열한다. 특정 양태에서, 테트라메틸구아니딘 및 비스(3-아미노프로필)아민은 메탄 설폰산의 존재하에 가열한다. 특정 양태에서, 테트라메틸구아니딘, 트리아민 및 설폰산 사이의 몰 비는 약 1:1:1이다.

[0126] 일부 양태에서, 본 발명은 멜라민, 또는 이의 유도체를 설폰산의 존재하에 비스(3-아미노프로필)아민과 접촉시키는 단계를 포함하는 TBD의 합성방법을 포함한다. 특정 양태에서, 이는 첨가된 용매의 부재하에 수행된다. 특정 양태에서, 반응물은 약 80℃ 내지 약 180℃로 가열한다. 특정 양태에서, 반응물은 약 12시간 미만의 기간 동안 가열한다. 특정 양태에서, 멜라민 또는 이의 유도체 및 비스(3-아미노프로필)아민은 메탄 설폰산의 존재하에 가열한다. 특정 양태에서, 멜라민, 트리아민 및 설폰산 사이의 몰 비는 약 1:1:1이다. 특정 양태에서, 멜라민, 트리아민 및 설폰산 사이의 몰 비는 약 1:2:2이다. 특정 양태에서, 멜라민, 트리아민 및 설폰산 사이의 몰 비는 약 1:3:3이다.

[0127] 실시예

[0128] 다음 실시예는 본 발명의 특정 양태의 비제한적인 실증으로서 제공된다.

[0129] 실시예 1. 구아니딘 카보네이트를 사용하는 TBD 메실레이트의 합성

[0130] 플라스크에 1.9g의 메탄 설폰산(0.02mol) 및 3.6g의 구아니딘 카보네이트(0.02mol)를 충전시키고, 150℃ 욕에 위치시켰다. 10분 후, 2.6g의 비스(3-아미노프로필)아민(0.02mol)을 첨가했다. 6시간 후, 반응 혼합물을 냉각시키고, 클로로포름으로 추출시켰다. 클로로포름 용액을 증발시켜 TBD 메실레이트를 함유하는 1.1g의 백색 고체 괴상(mass)을 수득했다.

[0131] ^{1}H NMR ($CDCl_3$): 8.39 (s, 2H), 3.25 (m, 8H), 2.72 (s, 3H), 1.93 (m, 4H).

[0132] 실시예 2. 구아니딘 카보네이트를 사용하는 TBD 메실레이트의 또 다른 합성

[0133] 플라스크에 4.5g의 구아니딘 카보네이트(0.025mol)를 충전시키고, 4.9g의 메탄 설폰산(0.05mol)을 첨가했다. 혼합물을 150℃ 오일 욕에서 가열했다. 5분 가열 후, 6.5g의 비스(3-아미노프로필)아민(0.05mol)을 첨가했다. 2시간 후, 반응 혼합물을 냉각시켜 백색 고체의 괴상(13.9g)을 수득했다. NMR을 사용하여, 약 70%의 비스(3-아미노프로필)아민이 TBD 메실레이트로 전환되었다는 것을 밝혀냈다.

[0134] 실시예 3. 테트라메틸 구아니딘을 사용하는 TBD 메실레이트의 또 다른 합성

[0135] 0.98g의 메탄 설폰산(0.01mol)을 1.16g의 테트라메틸 구아니딘(0.01mol) 및 1.3g의 비스(3-아미노프로필)아민(0.01mol)의 혼합물에 첨가하고, 140℃ 욕에 위치시켰다. 3시간 후, 반응 혼합물을 냉각시키고, 클로로포름으로 추출시켰다. 클로로포름 용액을 증발시켜 백색 고체 괴상을 수득했다. 조 생성물의 NMR 분석은 비스(3-아미노프로필)아민이 TBD 메실레이트로 79% 전환되었음을 나타냈다.

[0136] 실시예 4. 구아니딘 하이드로클로라이드를 사용하는 TBD 하이드로클로라이드의 합성

[0137] 4.8g의 구아니딘 클로라이드(0.05mol) 및 6.5g의 비스(3-아미노프로필)아민(0.05mol)을 160℃에서 6시간 동안 질소하에 교반시켰다. 조 생성물의 양성자 NMR 스펙트럼(도 1 참조)은 비스(3-아미노프로필)아민이 TBD 하이드로클로라이드로 80% 전환되었음을 나타냈다.

[0138] 실시예 5. 구아니딘 카보네이트를 사용하는 TBD 카보네이트의 합성

[0139] 2.76g의 구아니딘 카보네이트(0.012mol) 및 3.25g의 비스(3-아미노프로필)아민(0.025mol)을 160℃에서 6시간 동안 질소하에 교반시켰다. 조 생성물의 양성자 NMR 스펙트럼은 비스(3-아미노프로필)아민이 TBD 카보네이트로 약 60% 전환되었음을 나타냈다.

[0140] 실시예 6. 시아노구아니딘을 사용하는 TBD 메실레이트의 또 다른 합성

[0141] 0.98g의 메탄 설폰산(0.01mol)을 4.2g의 시아노구아니딘(0.05mol) 및 1.3g의 비스(3-아미노프로필)아민(0.01mol)의 혼합물에 첨가하고, 160℃ 욕에 6시간 동안 위치시켰다. 조 생성물의 양성자 NMR 스펙트럼은 비스(3-아미노프로필)아민이 TBD 메실레이트로 88% 전환되었음을 나타냈다.

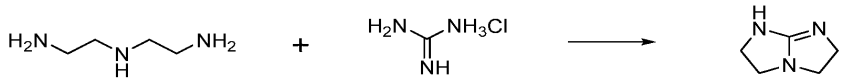
[0142] 실시예 7. 시안아미드를 사용하는 TBD 메실레이트의 또 다른 합성

[0143] 1.9g의 메탄 설폰산(0.02mol)을 0.84g의 시안아미드(0.02mol) 및 2.6g의 비스(3-아미노프로필)아민(0.02mol)의 혼합물에 서서히 첨가했다. 반응 혼합물을 150℃에서 5시간 동안 유지시켰다. 조 생성물의 양성자 NMR 스펙트럼은 비스(3-아미노프로필)아민이 TBD 메실레이트로 약 83% 전환되었음을 나타냈다.

[0144] 실시예 8. TBD의 분리

[0145] TBD 메실레이트는 클로로포름에 가용화시켜 정제시킬 수 있다. 유리 TBD는 등몰량의 칼륨 또는 나트륨 메실레이트를 TBD 메실레이트의 메탄올 용액에 첨가함으로써 수득할 수 있다. TBD는 또한 당해 기술 분야에 공지된 방법을 사용하여 기타 TBD 염으로부터 분리할 수도 있다.

[0146] 실시예 9. 구아니딘 하이드로클로라이드를 사용하는 2,3,5,6-테트라하이드로-1H-이미다조[1,2-a]이미다졸의 합성

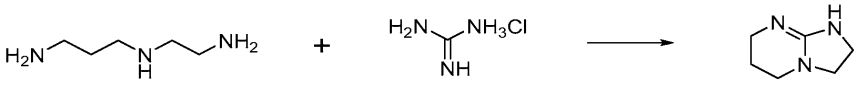
[0147] 

[0148] 밀폐된 용기에서, 디에틸렌 트리아민(0.56mL, 5.2mmol) 및 구아니딘 하이드로클로라이드(0.50g, 5.2mmol)를 170℃에서 6시간 동안 교반시켰다. 이후, 용융물을 주위 온도로 냉각시켰다. 백색 고체가 수득되었다.

[0149] ^{1}H NMR (400 MHz, D_2O) δ 3.33 (m, 4H), 3.52 (m, 2H), 3.62 (m, 2H).

[0150]

[0151] 실시예 10. 구아니딘 하이드로클로라이드를 사용하는 1,2,3,5,6,7-헥사하이드로이미다조[1,2-a]피리미딘의 합성

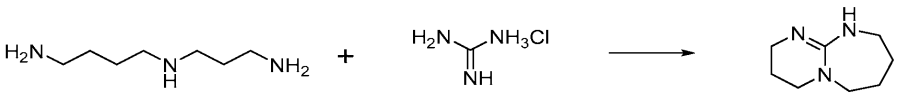
[0152] 

[0153] 밀폐된 용기에서, N-(2-아미노에틸)-1,3-프로판디아민(0.65mL, 5.2mmol) 및 구아니딘 하이드로클로라이드

(0.50g, 5.2mmol)를 170℃에서 6시간 동안 교반시켰다. 이후, 용융물을 주위 온도로 냉각시켰다. 백색 고체가 수득되었다.

[0154] ^{1}H NMR (400 MHz, D_2O) δ 1.80 (p, 2H, J = 6 Hz), 3.12 (t, 4H, J = 5.9 Hz), 3.37 (m, 2H), 3.47 (m, 2H).

[0155] 실시예 11. 구아니딘 하이드로클로라이드를 사용하는 2,3,4,6,7,8,9,10-옥타하이드로피리미도[1,2-a][1,3]디아제핀의 합성

[0156] 

[0157] 밀폐된 용기에서, 스페르미딘(0.82mL, 5.2mmol) 및 구아니딘 하이드로클로라이드(0.50g, 5.2mmol)를 170℃에서 6시간 동안 교반시켰다. 이후, 용융물을 주위 온도로 냉각시켰다.

[0158] ^{1}H NMR (400 MHz, D_2O) δ 1.47 (m, 2H), 1.57 (m, 2H), 1.75 (p, 2H, J = 5.7 Hz), 2.97 (t, 2H, J = 5.5 Hz), 3.03 (t, 2H, J = 5.8 Hz), 3.23 (m, 4H).

[0159]

[0160] 등가물

[0161] 이에 제한되지 않지만, 특허 및 특허 출원을 포함하는 본 출원에서 인용된 모든 자료는, 이러한 문헌 및 유사 자료의 포멧과 무관하게 이들의 전문이 명백하게 참고로 인용된다. 하나 이상의 인용된 문헌 및 유사 자료가 정의된 용어, 용어 사용, 기술된 기술 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는 본 출원과 상이하거나 모순될 경우, 본 출원이 우선된다.

[0162] 본원에 사용된 섹션 표제는 단지 조직화 목적을 위한 것이고, 어떤 방식으로도 기술된 주제를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0163] 본 명세서는 특정의 예시적 양태를 참고로 특별히 제시되고 기술되는 반면, 형태 및 상세함에서의 각종 변화가 본 명세서의 취지 및 범위로부터 벗어나지 않고 수행될 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 따라서, 본 명세서의 범위 및 취지에 속하는 모든 양태들 및 이의 등가물이 특허청구되어야 한다. 본 명세서의 특허청구범위 및 상세한 설명은 달리 기술되지 않는 한 요소들의 기술된 정도로 제한되는 것으로 해석되어서는 안된다.

도면

도면1

