(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0066889
(43) 공개일자 2025년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 263/24 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 263/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0152972
(22) 출원일자 2023년11월07일
심사청구일자 2023년11월07일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
강은주
서울특별시 광진구 아차산로78가길 3, 302호(광장동, 워커힐리버빌)
최준현
서울특별시 마포구 월드컵로3길 64, 302호(합정동, 현대하이츠빌라)
(74) 대리인
특허법인 천지

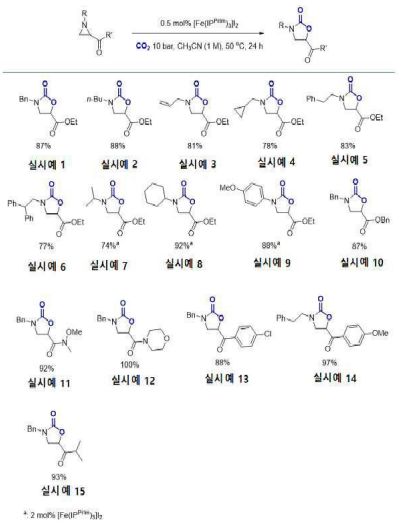
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로 아지리딘계 화합물과 이산화탄소를 특정한 촉매 하에서 반응시켜 온화한 조건으로 위치특이적인 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1055001190
과제번호	2022M3J3A104601912
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	탄소자원화 플랫폼 화합물 제조기술개발
연구과제명	유기성 폐자원 및 이산화탄소 동시활용 플랫폼 화합물 제조기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2023.02.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

아지리딘계 화합물이 이산화탄소와 반응하여 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법에 있어서,

상기 반응에서 하기의 화학식 1을 갖는 Fe-이미노피리딘 착물이 촉매로 사용되는 것인 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법:

[화학식 1]

$[Fe(IP^{R})_a](X)_{5-a}$

상기 화학식 1에서,

상기 a는 1 내지 4의 정수이며,

상기 IP는 2-이미노피리딘(2-iminopyridine)이고,

상기 R은 EtOH, PrOH, $Pr(OH)_2$, PrIm(propyl-1H-imidazole) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나이며,

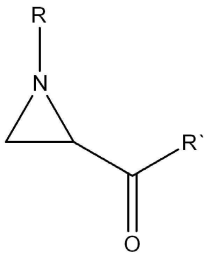
상기 X는 Cl, Br, I 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 아지리딘계 화합물은 하기의 화학식 2로 표시되는 것인 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

상기 R은 수소, 탄소수 1 내지 6의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 탄소수 2 내지 6의 치환 또는 비치환된 알케닐기, 또는 탄소수 1 내지 6의 치환 또는 비치환된 알릴기이며,

상기 R`은 수소, 탄소수 1 내지 6의 비환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 비환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 4 내지 12의 비환 또는 비치환된 알릴기, 모르폴린기, 또는 $-NR_1R_2$이고,

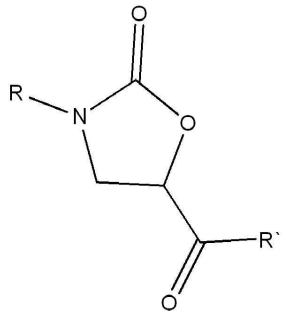
상기 R_1 및 R_2 각각은 수소 탄소수 1 내지 6의 치환 비치환된 알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 비환 또는 비치환된 알콕시기이며, 상기 R_1 및 R_2은 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, 상기 고리는 N 또는 O 원자를 포함할 수 있다.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 옥사졸리디논계 화합물은 하기의 화학식 3으로 표시되는 것인 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

상기 R은 수소, 탄소수 1 내지 6의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 탄소수 2 내지 6의 치환 또는 비치환된 알케닐기, 또는 탄소수 1 내지 6의 치환 또는 비치환된 알릴기이며,

상기 R`은 수소, 탄소수 1 내지 6의 비환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 비환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 4 내지 12의 비환 또는 비치환된 알릴기, 모르폴린기, 또는 $-NR_1R_2$이고,

상기 R_1 및 R_2 각각은 수소 탄소수 1 내지 6의 치환 비치환된 알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 비환 또는 비치환된 알콕시기이며, 상기 R_1 및 R_2은 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, 상기 고리는 N 또는 O 원자를 포함할 수 있다.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서 $(IP^{R})_3$은 적어도 하나의 IP^{PrIm}을 포함하는 것인 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 화학식 1은 하기의 화학식 1-1로 표시되는 것인 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법:

[화학식 1-1]

$[Fe(IP^{R})_3](X)_2$.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 화학식 1은 하기의 화학식 1-2로 표시되는 것인 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법:

[화학식 1-2]

$[Fe(IP^{PrIm})_3]I_2$.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 반응에서 상기 촉매의 함량은 상기 아지리딘계 화합물 100 몰부에 대하여 0.1 몰부 이상 5.0 몰부 이하인 것인 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 반응은 5 기압 내지 15 기압의 압력을 갖는 이산화탄소 분위기 및 25 ℃ 이상 100 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것인 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로 아지리딘계 화합물과 이산화탄소를 특정한 촉매 하에서 반응시켜 온화한 조건으로 위치특이적인 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 산업적으로 매력적인 화학 물질, 플라스틱 전구체 및 연료의 생산을 위한 화학 원료로 CO_2를 재활용할 수 있는 화학 반응을 조사하는 것은 대기 중에 방출되는 인위적 CO_2의 총량을 줄이는 데 기여할 수 있는 실용적인 방법으로 간주되어 왔다.

[0003] 아지리딘(Aziridine)의 첨가 반응으로 고리형 카바메이트(Carbamate)의 합성은 CO_2를 사용하는 몇 가지 공정 중 하나를 대표하며, 이 반응은 아지리딘의 개환(ring open)으로 고리-변형 에너지를 방출하므로 열역학적으로 선호된다.

[0004] 또한 포름산(formic acid), 메탄올(methanol), 우레아(urea), 카르복실레이트류(carboxylate), 폴리카보네이트(polycarbonate)류 및 폴리우레탄류(polyurethane)와 같은 유용한 화합물로의 상기 이산화탄소(CO_2)의 효율적 변환(transformation)은, CO_2가 유기 합성에서 잠재적으로 저렴하며 풍부한 C1 빌딩 블록(building block)이기 때문에 매우 매력적이다.

[0005] 이러한 화합물들 중에서, 아지리딘에 대한 CO_2의 고리화 첨가반응(cycloaddition)에 의하여 생성된 환형 카바메이트류는 매력적인 화학물질이다.

[0006] 옥사졸리디논(oxazolidinone)은 유기화학 및 의약화학에서 중요한 오각 헤테로고리 화합물로, 카이랄 보조제, 유기합성 중간체 및 생물학적 활성 약제의 빌딩 블록으로 널리 사용되어 왔다.

[0007] 환경 오염과 지속 가능한 개발에 대한 인식으로 최근 몇 년 동안 독성, 부식성 포스겐(phosgene) 및 일산화탄소 경로의 대안으로 CO_2를 원료로 사용하여 2-옥사졸리디논(2-oxazolidinone)을 합성하는 데 많은 노력이 기울여졌다.

[0008] 녹색 화학의 전망에서 CO_2를 공급원료로 활용하는 2-옥사졸리디논의 합성은 포스겐 또는 CO를 사용한 1,2-아미노 알코올(1,2-amino alcohol)의 카르보닐화 및 CO_2를 사용한 프로파르질아민(propargylamine)의 카르복실화 고리화와 같은 다른 공정과 비교할 때 더 매력적이다.

[0009] 에폭사이드(epoxide)의 질소 유사체인 아지리딘은 높은 고리 변형률을 가지며 CO_2와 쉽게 반응하여 2-옥사졸리디논을 생성할 수 있다.

[0010] 한편, 살렌-Cr(III)/DMAP, 페놀/DMAP, 알칼리금속 할로겐화물, 테트라알킬암모늄 할로겐화물 시스템, 아이오다이드를 포함한 다양한 균질 촉매가 아지리딘의 카르복실화를 위해 개발되었다.

[0011] 그러나 일반적으로 높은 촉매 효율을 달성하려면 유기용매, 촉매 및/또는 조촉매가 필요하다.

[0012] 이러한 화합물들은 카이랄 보조제, 항균제 및 Linezolid(Zyvox), Posizolid, Torezolid, DUP105 와 DUP721과 같은 기타 생물학적으로 중요한 화합물과 같은 약물의 합성에 필요한 활성 제약 중간체 생산을 위한 유용한 구성 요소이다. 통상적으로, 이러한 화합물들은 포스겐과 같은 독성이며 위험한 시약을 이용하여 합성된다.

[0013] 그러므로, 이산화탄소의 변환을 위한 상기 효율적인 촉매의 수요가 증가되고 있다. 다양한 금속-기반 촉매들이

아지리딘과 이산화탄소의 커플링에 대한 활성을 나타내었다.

[0014] 고리형 카바메이트 합성을 위한 촉매 시스템에서, 금속-유기 착체 또는 수소 결합 공여체와 같은 루이스 산성 화합물은 반응 속도의 현저한 촉진으로 아지리딘 고리 개방을 활성화시킨다. 동시에, 4차 암모늄 또는 포스포늄 염 및 이온성 액체 내의 친핵성 상대 음이온은 친핵성 공격에 의해 아지리딘 개환을 진행시킨다.

[0015] 개환(ring-opening)의 협동단계(cooperative step)에 이어서, CO_2는 금속 알킬 아마이드 결합을 삽입하여 고리화가 환형 카바메이트 생성물을 산출하는 아마이드 카바메이트 중간체를 제공한다. 결과적으로, 아지리딘에 대한 이산화탄소의 고리첨가(cycloaddition)를 위한 대부분의 촉매는 루이스 산성분 ("촉매")과 친핵성 성분 ("조촉매제")으로 구성된 이원계로 알려져왔다.

[0016] 지금까지는 Al, Cr, Mn, Co 또는 Zn의 메탈로살렌계착물(metalosalen complexes)은 살렌-리간드(salen-ligand)의 근본적인 특징, 즉 반응용이성, 대부분의 금속 이온에 의한 킬레이트 가능성 및 축방향에 아지리딘 활성화를 위한 빈공간을 갖는 평면 지오메트리(geometry)에 관하여 많은 주목을 끌었다.

[0017] PEG(poly ethylene glycol)에 관능화된 4차 암모늄 또는 포스포늄, 알칼리 금속 할로겐화물을 이용하여 합성하는 방법이 사용되었고, Sugarcane Bagasse 와 알칼리 금속 할로겐화물을 같이 이용하는 방법도 사용되었고 또한 알킬 암모늄, N,N-다이 알킬 카바메이트와 Fe, Nb를 조합하여 사용하였다. 지르코닐 클로라이드, 아이오딘을 사용했다.

[0018] 한편, 금속이 함유되지 않은 시스템의 사용도 광범위하게 연구되어 왔다. 그 중에서 4차 암모늄을 형성할 수 있는 방법들이 있는데, 대표적으로 4차 알킬 암모늄 할라이드가 있다. 그 외에도 천연 아미노산, 이미다졸륨 염(imidazolium salts), 피리디늄 염(pyridinium salts), 다브코 염(DABCO, 1,4-diazabicyclo[2,2,2] octane salts)이 있다.

[0019] 그러나 유기물을 이용한 시스템은 고온상태 및 고농도의 기질이 필요하기 때문에 보다 온화한 조건에서 반응을 수행하기 위해 강한 루이스 산도를 보이는 금속 기반 시스템에 대한 지속적인 연구가 진행되었으며, 최근 몇 년간, 루이스 산성 및 친핵성 성분을 모두 보여주는 다기능 단일 성분 촉매의 연구는 온화한 조건에서 CO_2 전환에 대한 지속 가능한 접근법인 것으로 간주되어 왔다.

[0020] 금속계 단일 성분 촉매에 관해서, 널리 개발된 방법으로는 리간드에 연결된 4차 오늄염(onium salt)으로서 친핵성 성분을 도입하는 것이다. 암모늄 또는 피리디늄 할라이드를 갖는 이관능성 Al(salen), Co(salen) 착체는 이원촉매 유사체와 비교하여 보다 활성인 것으로 보고되었다. 브롬화된 암모늄(ammonium bromide), 포스포늄(phosphonium bromide) 또는 이미다졸리움 염(imidazolium bromide)을 갖는 Co 및 Cu의 금속포르피린(Metalloporphyrin)은 또한 임의의 조촉매 없이 더 높은 촉매 활성을 나타내기 위해 개발되었다.

[0021] 또한, 아민-관능화된 MCM-41에서 아민이 CO_2에 친핵성 공격을 함으로써 카바메이트 이온을 형성하는 것 촉진시켰다. 포스포레인(phosphorane)이 Co(salen)의 금속 중심을 공격함으로써 금속의 루이스 산도를 높여주도록 고안되었다.

[0022] 또한 철 촉매에 대한 관심이 증가하고 있음에도 불구하고 도전할 만한 가치가 있는 이산화탄소 전환에 대한 지속 가능하고 탄소 균형을 이룬 접근법(carbon-balanced approach)에 대한 기능화 철-리간드 시스템에 관한 보고는 거의 없었다.

[0023] 본 발명은 다기능 및 지속 가능한 Fe 촉매의 사용은 50 ℃ 및 10 bar 압력의 온화한 조건에서 아지리딘 및 이산화탄소로부터 고리형 카바메이트를 형성시키는 촉매에 대한 발명이다. 본 발명에서는 최적의 촉매를 위해 아지리딘 고리 개방을 활성화시키는 할라이드 상대 음이온(counter anion)을 보유하고, 조촉매 없이 단일 성분 촉매 시스템을 제공하는 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0024] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이산화탄소를 재활용하도록 아지리딘계 화합물과 고리첨가반응을 통하여 유기화학 및 의약화학에서 널리 사용할 수 있는 위치특이적인 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법을 제공하는 것이다.

[0025] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0026] 본 발명의 일 실시상태는 아지리딘계 화합물이 이산화탄소와 반응하여 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법에 있어서, 상기 반응에서 하기의 화학식 1을 갖는 Fe-이미노피리딘 착물이 촉매로 사용되는 것인 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법을 제공한다.

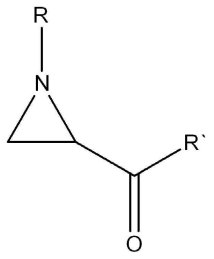
[0027] [화학식 1]

[0028] $[Fe(IP^{R})_a](X)_{5-a}$

[0029] 상기 화학식 1에서, 상기 a는 1 내지 4의 정수이며, 상기 IP는 2-이미노피리딘(2-iminopyridine)이고, 상기 R은 EtOH, PrOH, $Pr(OH)_2$, PrIm(propyl-1H-imidazole) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나이며, 상기 X는 Cl, Br, I 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나이다.

[0030] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 아지리딘계 화합물은 하기의 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

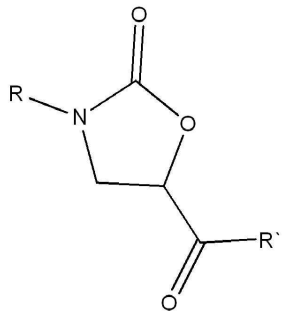
[0031] [화학식 2]

[0032] 

[0033] 상기 화학식 2에서 상기 R은 수소, 탄소수 1 내지 6의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 탄소수 2 내지 6의 치환 또는 비치환된 알케닐기, 또는 탄소수 1 내지 6의 치환 또는 비치환된 알릴기이며, 상기 R`은 수소, 탄소수 1 내지 6의 비환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 비환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 4 내지 12의 비환 또는 비치환된 알릴기, 모르폴린기, 또는 $-NR_1R_2$이고, 상기 R_1 및 R_2 각각은 수소 탄소수 1 내지 6의 치환 비치환된 알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 비환 또는 비치환된 알콕시기이며, 상기 R_1 및 R_2은 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, 상기 고리는 N 또는 O 원자를 포함할 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 옥사졸리디논계 화합물은 하기의 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

[0035] [화학식 3]

[0036] 

[0037] 상기 화학식 3에서 상기 R은 수소, 탄소수 1 내지 6의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 탄소수 2 내지 6의 치환 또는 비치환된 알케닐기, 또는 탄소수 1 내지 6의 치환 또는 비치환된 알릴기이며, 상기 R`은 수소, 탄소수 1 내지 6의 비환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 비환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 4 내지 12의 비환 또는 비치환된 알릴기, 모르폴린기, 또는 $-NR_1R_2$이고,

상기 R_1 및 R_2 각각은 수소 탄소수 1 내지 6의 치환 비치환된 알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 비환 또는 비치환된 알콕시기이며, 상기 R_1 및 R_2은 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, 상기 고리는 N 또는 O 원자를 포함할 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에서 $(IP^{R})_3$은 적어도 하나의 IP^{PrIm}을 포함하는 것일 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1은 하기의 화학식 1-1로 표시되는 것일 수 있다.

[0040] [화학식 1-1]

[0041] $[Fe(IP^{R})_3](X)_2$

[0042] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1은 하기의 화학식 1-2로 표시되는 것일 수 있다.

[0043] [화학식 1-2]

[0044] $[Fe(IP^{PrIm})_3]I_2$

[0045] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 반응에서 상기 촉매의 함량은 상기 아지리딘계 화합물 100 몰부에 대하여 0.1 몰부 이상 5.0 몰부 이하인 것일 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 반응은 5 기압 내지 15 기압의 압력을 갖는 이산화탄소 분위기 및 25 ℃ 이상 100 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0047] 본 발명의 일 실시상태에 따른 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법은 온화한 조건에서 옥사졸리디논계 화합물을 합성할 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시상태에 따른 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법은 방출되는 인위적 CO_2의 총량을 감소시킬 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시상태에 따른 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법은 조촉매가 필요하지 않은 단일분자촉매 시스템으로, 경제적이며 효율적인 CO_2 변환반응을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0050] 도 1은 본 발명의 일 실시상태에 따른 실시예 1 내지 15를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] 본 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0052] 본 명세서에 있어서, "A 및/또는 B"는 "A 및 B, 또는 A 또는 B"를 의미한다.

[0053] 본 명세서에서, "탄소수 1 내지 6의 알킬(렌)"은 탄소수가 1 내지 6개인 직쇄 또는 분지쇄 알킬을 의미할 수 있고, 여기에서 탄소수는 1 내지 5개이거나 1 내지 4개일 수 있다. 상기 알킬의 구체적인 예로서, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 및 tert-부틸 등이 있다.

[0054] 본 명세서에서 "탄소수 2 내지 10의 알켄닐"은 탄소수가 2 내지 10개인 직쇄 또는 분지쇄 알켄닐을 의미할 수 있고, 여기에서 탄소수는 2 내지 6개이거나 2 내지 5개일 수 있다. 상기 알케닐의 구체적인 예로서, 비닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 2-메틸부트-2-에닐 등이 있다.

[0055] 본 명세서에서 "치환"은 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 페닐기, 탄소수 1 내지 6의 알킬콕시기 또는 할로겐 등이 치환된 것을 의미하는 것일 수 있다.

[0056] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0057] 본 발명의 일 실시상태는 아지리딘계 화합물이 이산화탄소와 반응하여 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법

에 있어서, 상기 반응에서 하기의 화학식 1을 갖는 Fe-이미노피리딘 착물이 촉매로 사용되는 것인 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법을 제공한다.

[0058] [화학식 1]

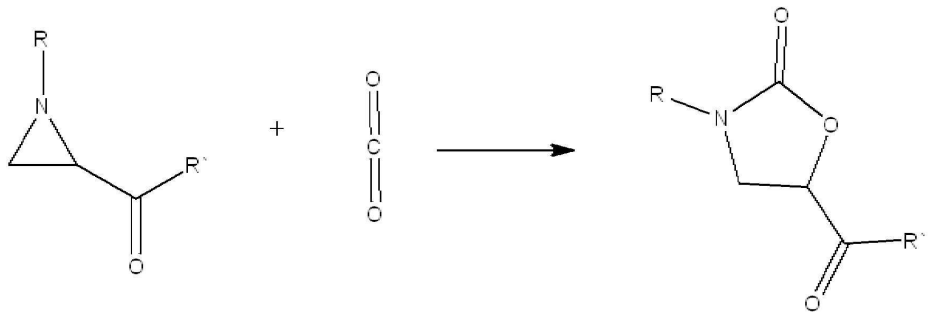
[0059] $[Fe(IP^{R})_{a}](X)_{5-a}$

[0060] 상기 화학식 1에서, 상기 a는 1 내지 4의 정수이며, 상기 IP는 2-이미노피리딘(2-iminopyridine)이고, 상기 R은 EtOH, PrOH, $Pr(OH)_2$, PrIm(propyl-1H-imidazole) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나이며, 상기 X는 Cl, Br, I 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나이다.

[0061] 본 발명의 일 실시상태에 따른 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법은 온화한 조건에서 옥사졸리디논계 화합물을 합성할 수 있으며, 방출되는 인위적 CO_2의 총량을 감소시킬 수 있다. 나아가, 본 발명의 일 실시상태에 따른 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법은 조촉매가 필요하지 않은 단일분자촉매 시스템으로, 경제적이며 효율적인 CO_2 변환반응을 구현할 수 있다.

[0062] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법은 아지리딘계 화합물이 이산화탄소와 반응하는 것이다. 구체적으로 상기 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법은 상기 아지리딘과 상기 이산화탄소의 고리첨가반응(cycloaddition)에 의하여 오각고리 화합물이 형성되는 것이다. 보다 구체적으로 상기 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법은 상기 아지리딘과 상기 이산화탄소의 하기 반응식 1의 고리첨가반응(cycloaddition)에 의하여 오각고리 화합물이 형성되는 것이다. 상술한 것과 같이 상기 옥사졸리디논계 화합물을 합성하기 위하여 상기 아지리딘계 화합물이 상기 이산화탄소와 반응함으로써, 특정한 화합물이 주된 생성물로 생성되며, 용이하게 옥사졸리디논계 화합물을 형성할 수 있다.

[0063] [반응식 1]

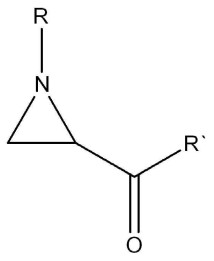


[0064]

[0065] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법은 상기 반응에서 상기 화학식 1을 갖는 Fe-이미노피리딘 착물이 촉매로 사용된다. 상술한 것과 같이 상기 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 과정에서 상기 화학식 1을 갖는 Fe-이미노피리딘 착물을 촉매로 사용함으로써, 온화한 조건에서 옥사졸리디논계 화합물을 형성할 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 아지리딘계 화합물은 하기의 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0067] [화학식 2]



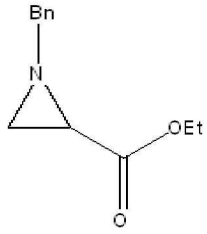
[0068]

[0069] 상기 화학식 2에서 상기 R은 수소, 탄소수 1 내지 6의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 탄소수 2 내지 6의 치환 또는 비치환된 알케닐기, 또는 탄소수 1 내지 6의 치환 또는 비치환된 알릴기이며, 상기 R`은 수소, 탄소수 1 내지 6의 비환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 6의

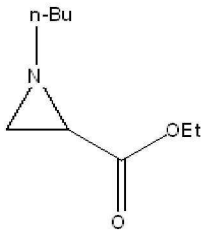
비환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 4 내지 12의 비환 또는 비치환된 알릴기, 모르폴린기, 또는 $-NR_1R_2$이고, 상기 R_1 및 R_2 각각은 수소 탄소수 1 내지 6의 치환 비치환된 알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 비환 또는 비치환된 알콕시기이며, 상기 R_1 및 R_2은 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, 상기 고리는 N 또는 O 원자를 포함할 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 상기 아지리딘계 화합물로 선택함으로써, 고리의 스트레인(strain)으로 인하여 용이하게 고리첨가반응을 수행할 수 있으며, 특정한 화합물이 주된 화합물로 생성되도록 할 수 있다.

[0070] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 아지리딘계 화합물은 하기의 화학식 2-1 내지 2-15 중 하나 이상인 것일 수 있다.

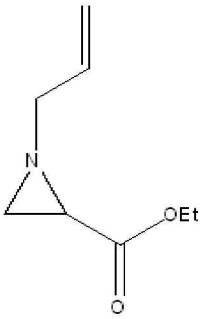
[0071]



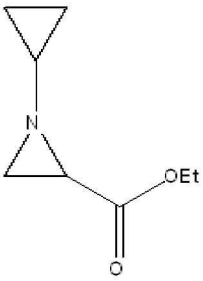
2-1



2-2

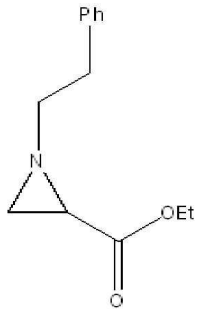


2-3

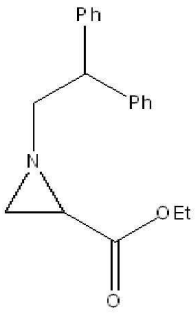


2-4

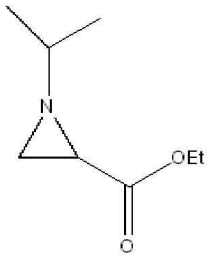
[0072]



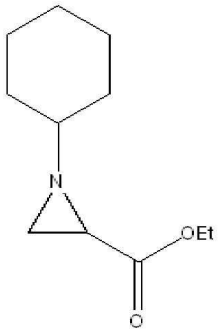
2-5



2-6

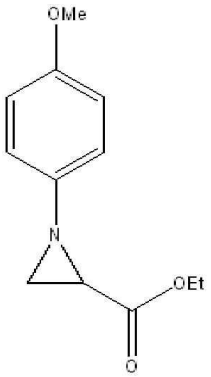


2-7

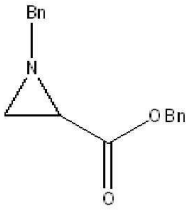


2-8

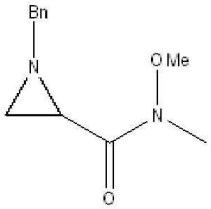
[0073]



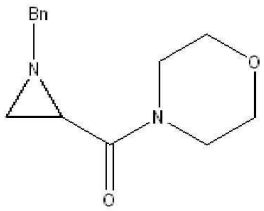
2-9



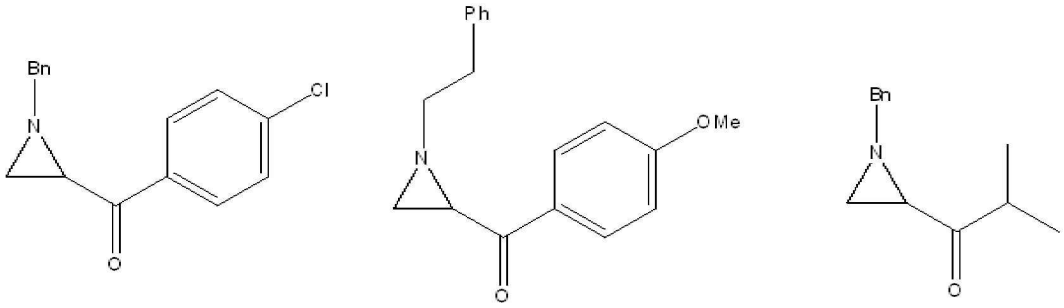
2-10



2-11



2-12

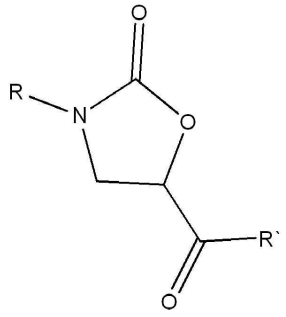


2-13 2-14 2-15

[0074]

[0075] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 옥사졸리디논계 화합물은 하기의 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

[0076] [화학식 3]



[0077]

[0078] 상기 화학식 3에서 상기 R은 수소, 탄소수 1 내지 6의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 탄소수 2 내지 6의 치환 또는 비치환된 알케닐기, 또는 탄소수 1 내지 6의 치환 또는 비치환된 알릴기이며, 상기 R`은 수소, 탄소수 1 내지 6의 비환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 비환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 4 내지 12의 비환 또는 비치환된 알릴기, 모르폴린기, 또는 $-NR_1R_2$이고, 상기 R_1 및 R_2 각각은 수소 탄소수 1 내지 6의 치환 비치환된 알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 비환 또는 비치환된 알콕시기이며, 상기 R_1 및 R_2은 연결되어 고리를 형성할 수 있으며, 상기 고리는 N 또는 O 원자를 포함할 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 옥사졸리디논계 화합물을 상기 화학식 3으로 표시되는 것을 선택함으로써, 방출되는 인위적 CO_2의 총량을 감소시킬 수 있다.

[0079] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 반응에서 하기의 화학식 1을 갖는 Fe-이미노피리딘 착물이 촉매로 사용된다.

[0080] [화학식 1]

[0081] $[Fe(IP^{R})_a](X)_{5-a}$

[0082] 상기 화학식 1에서, 상기 a는 1 내지 4의 정수이며, 상기 IP는 2-이미노피리딘(2-iminopyridine)이고, 상기 R은 EtOH, PrOH, $Pr(OH)_2$, PrIm(propyl-1H-imidazole) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나이며, 상기 X는 Cl, Br, I 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나이다. 상술한 것과 같이 상기 반응에서 하기의 화학식 1을 갖는 Fe-이미노피리딘 착물이 촉매로 사용됨으로써, 온화한 조건에서 상기 옥사졸리디논계 화합물을 합성할 수 있으며, 조촉매 없이 단일 성분 촉매 시스템을 제공할 수 있다.

[0083] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에서 $(IP^{R})_3$은 적어도 하나의 IP^{PrIm}을 포함하는 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 화학식 1에서 $(IP^{R})_3$이 적어도 하나의 IP^{PrIm}을 포함함으로써, 특정한 구조를 갖는 화합물이 주된 화합물이 되도록 할 수 있으며, 주된 화합물의 비율을 증가시킬 수 있다.

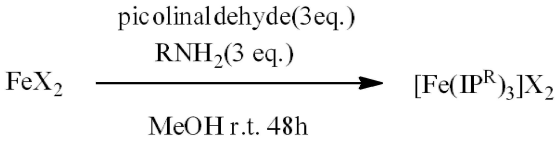
[0084] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1은 하기의 화학식 1-1로 표시되는 것일 수 있다.

[0085] [화학식 1-1]

[0086] $[Fe(IP^{R})_3](X)_2$

[0087] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1-1의 촉매는 하기의 반응식 2로 합성될 수 있다.

[0088] [반응식 2]

[0089] 

[0090] 상술한 것과 같이 상기 화학식 1-1의 촉매를 하기의 반응식 2로 합성함으로써, 용이하게 촉매를 제조할 수 있으며, 아지리딘 고리 개방을 활성화시키는 할라이드 상대 음이온(counter anion)을 보유하고, 조촉매 없이 단일 성분 촉매 시스템을 제공할 수 있다.

[0091] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1은 하기의 화학식 1-2로 표시되는 것일 수 있다.

[0092] [화학식 1-2]

[0093] $[Fe(IP^{PrIm})_3]I_2$

[0094] 상술한 것과 같이 상기 화학식 1-1 또는 화학식 1-2와 같은 구조를 갖는 촉매를 반응에서 사용함으로써, 온화한 조건에서 상기 옥사졸리디논계 화합물을 합성할 수 있으며, 조촉매 없이 단일 성분 촉매 시스템을 제공할 수 있다.

[0095] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 반응에서 상기 촉매의 함량은 상기 아지리딘계 화합물 100 몰부에 대하여 0.1 몰부 이상 5.0 몰부 이하인 것일 수 있다. 구체적으로 상기 반응에서 상기 촉매의 함량은 상기 아지리딘계 화합물 100 몰부에 대하여 0.1 몰부 이상 5.0 몰부 이하, 0.2 몰부 이상 4.0 몰부 이하, 0.3 몰부 이상 3.0 몰부 이하, 1.0 몰부 이상 3.0 몰부 이하, 0.4 몰부 이상 0.6 몰부 이하 또는 0.1 몰부 이상 0.5 몰부 이하인 것일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 반응에서 상기 촉매의 함량을 조절함으로써, 특정한 구조를 갖는 상기 옥사졸리디논계 화합물을 생성비율을 향상시킬 수 있다.

[0096] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 반응은 5 기압 내지 15 기압의 압력을 갖는 이산화탄소 분위기 및 25 ℃ 이상 100 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 반응은 6 기압 내지 14 기압, 7 기압 내지 13 기압, 8 기압 내지 12 기압 또는 9 기압 내지 11 기압의 압력을 갖는 이산화탄소 분위기 및 25 ℃ 이상 100 ℃ 이하, 30 ℃ 이상 90 ℃ 이하, 40 ℃ 이상 80 ℃ 이하 또는 45 ℃ 이상 60 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 반응조건을 조절함으로써, 온화한 조건으로 상기 옥사졸리디논계 화합물을 합성할 수 있으며, 특정한 구조를 갖는 상기 옥사졸리디논계 화합물을 생성비율을 향상시킬 수 있다.

[0098] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0099] **<실시예 1 내지 실시예 15>**

[0100] 상기 화학식 2-1 내지 2-15로 표시되는 아지리딘 1.00 당량(eq/mol, 0.2 mmol)에, 촉매로 Fe-이미노피리딘 착물(Fe-iminopyridine complexes)로 구성된 철 착물 촉매 $[Fe(IP^{prim})_3]I_2$를 0.005 당량(eq/mol, 0.5 mol%) 및 용매로 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN) 1 몰 농도(mol/L)을 제공하고, 50 ℃에서 24 시간 동안 10 bar의 압력으로 이산화탄소를 제공하고, 상기 이산화탄소를 포집시켜 2-옥사졸리디논을 합성하였다. 실시예 1 내지 실시예 15는 도 1에 정리하였다.

[0101] 도 1은 본 발명의 일 실시상태에 따른 실시예 1 내지 15를 나타낸 도면이다. 상기 도 1을 참고하면, 아지리딘계

화합물이 이산화탄소와 반응하여 옥사졸리디논계 화합물이 합성된 것을 확인하였다.

[0102] **<실험예 1 내 8>**

[0103] 실시예 1을 합성하는 과정에서 촉매를 하기의 표 1과 같이 변화시키며 반응 생성물의 비율을 확인하였다. 구체적으로 하기의 반응식 3과 같이 반응이 진행되었으며, 그에 따른 화합물의 비율을 하기 표 1에 정리하였다.

[0104] [반응식 3]

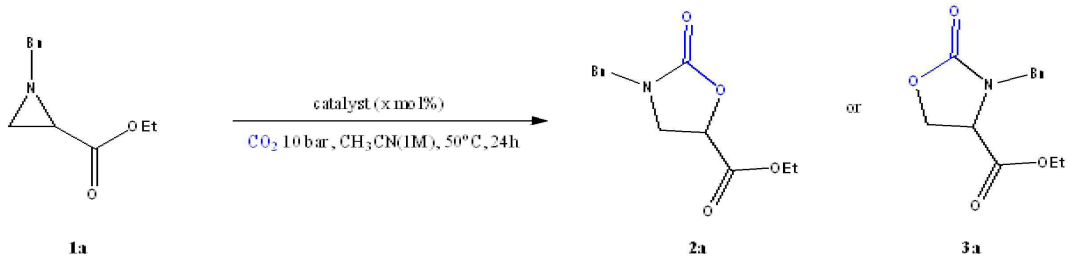
[0105] 

표 1

[0107]

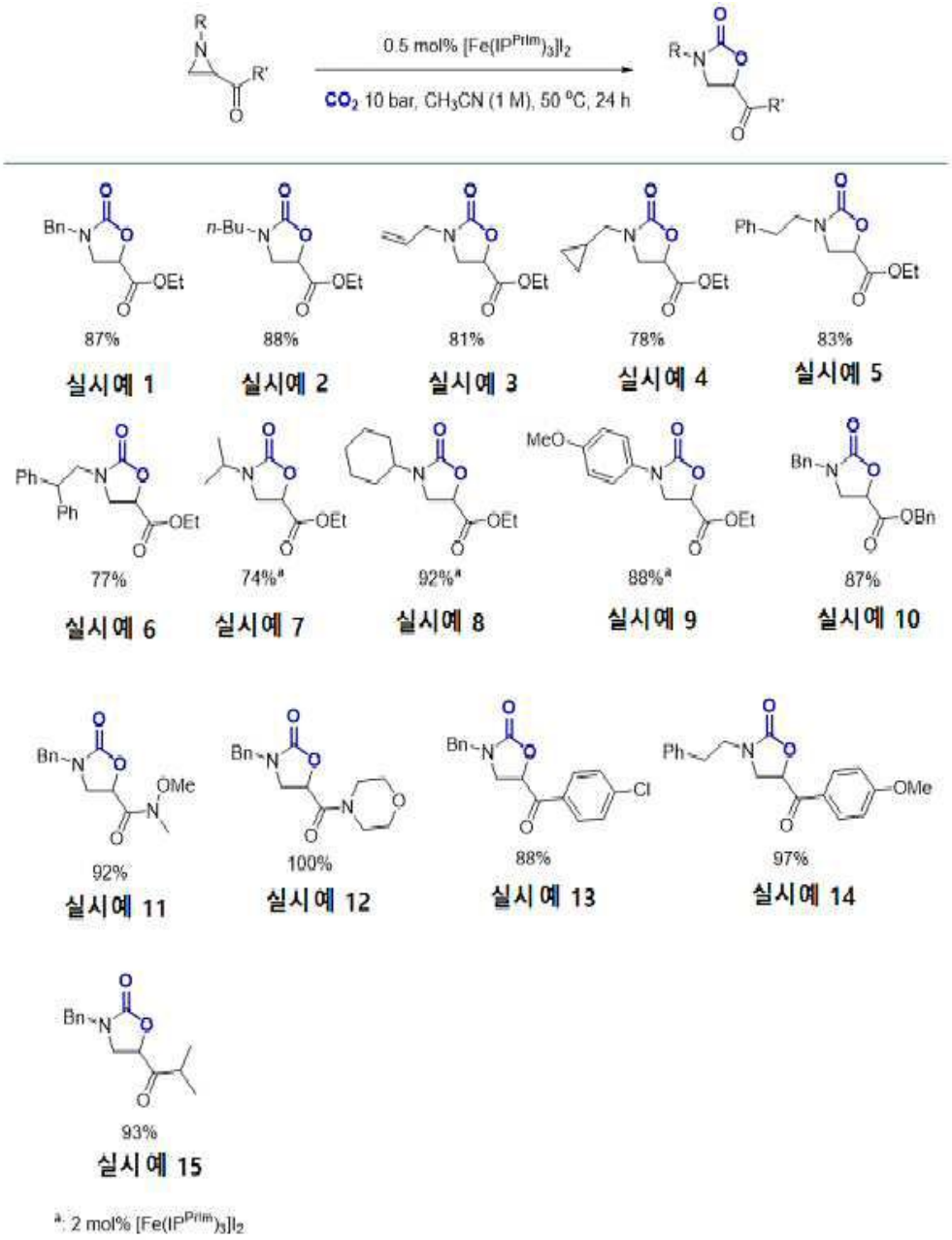
항목	촉매(X mol%)	2a 화합물(%)	2a 화합물:3a 화합물	1a 화합물(%)
1[a]	$[Fe(IP^{Prim})_2(IP^{PrOH})]I_2$(3)	85		-
2[a]	$[Fe(IP^{Prim})_2(IP^{PrOH})]I_2$(1)	82		-
3[a]	$[Fe(IP^{Prim})_2(IP^{PrOH})]I_2$(0.5)	62		-
4[a]	$[Fe(IP^{Prim})_2(IP^{PrOH})]I_2$(0.1)	29		58
5[b]	$[Fe(IP^{Pr(OH)2})_3]I_2$(0.5)	11	5.5:1	80
6[b]	$[Fe(IP^{PrOH})_3]I_2$(0.5)	3	3:1	83
7[b]	$[Fe(IP^{Prim})(IP^{PrOH})_2]I_2$(0.5)	79	9.9:1	-
8[b]	$[Fe(IP^{Prim})_2(IP^{PrOH})]I_2$(0.5)	85	10.6:1	-
9[b]	$[Fe(IP^{Prim})_3]I_2$(0.5)	93	10.9:1	-
[a]: 1a를 0.5 mmol로 사용한 것 [b]: 1a를 0.2 mmol로 사용한 것				

[0108] 상기 표 1을 참고하면, 상기 촉매의 농도가 증가함에 따라 위치특이적인 생성물의 비율이 증가하는 것을 확인하였다. 나아가, IP^{Prim} 리간드의 수가 증가함에 따라 위치특이적인 생성물의 비율이 증가하는 것을 확인하였다.

[0109] 본 발명의 일 실시상태에 따른 옥사졸리디논계 화합물을 합성하는 방법은 아지리딘계 화합물과 이산화탄소 간의 고리첨가반응으로 온화한 조건으로 옥사졸리디논계 화합물을 합성할 수 있으며, 반응에 포함되는 촉매의 리간드를 조절하여 위치특이적인 화합물의 생성 비율을 향상시킬 수 있다.

도면

도면1


0.5 mol% [Fe(IP^Prim)3]I2
CO2 10 bar, CH3CN (1 M), 50 °C, 24 h
87%
실시예 1
88%
실시예 2
81%
실시예 3
78%
실시예 4
83%
실시예 5
77%
실시예 6
74%a
실시예 7
92%a
실시예 8
88%a
실시예 9
87%
실시예 10
92%
실시예 11
100%
실시예 12
88%
실시예 13
97%
실시예 14
93%
실시예 15
a: 2 mol% [Fe(IP^Prim)3]I2