



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0092995
(43) 공개일자 2012년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 269/04 (2006.01) C07C 271/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0012972
(22) 출원일자 2011년02월14일
심사청구일자 2011년02월14일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
허남희
서울특별시 서초구 방배로32길 71, 302호 (방배동, 방배택슬)
이병노
경기도 용인시 기흥구 보라동 570 현대 모닝사이드 1차 301동 1604호
(74) 대리인
한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **고체 카르밤 산 유도체의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 액체 아민 유도체와 이산화탄소를 -30 ~ 500 °C, 0.3 ~ 100 MPa의 압력에서 반응시키는 것을 포함하는 카르밤 산 유도체 분말 제조 방법에 관한 것이다. 또한 본 발명은 상기 제조된 카르밤 산 유도체 분말을 용매에 용해한 후, 50 ~ 80 °C에서 환류 시키고, 상기 용매를 증발시키는 것을 포함하는 카르밤 산 유도체 분말을 액체 아민 유도체와 이산화탄소로 환원시키는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 카르밤 산 유도체 분말 제조 방법은 용매를 사용하지 않고 이산화탄소와 아민을 이산화탄소와 고압 조건에서 반응시킴으로써, 부산물 없이 순수한 고체 카르밤 산 유도체 분말로 쉽게 전환시킬 수 있으며, 고체화에 필요한 시간과 에너지를 크게 절감할 수 있다. 또한, 생성된 고체 화합물들은, 필요에 따라, 액상 아민의 대체용으로 사용하거나, 카르밤 산 유도체 형태로도 사용이 가능하다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업	
과제고유번호	2009-0018937
부처명	교육과학기술부
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	다공성 나노 자성체 재료 개발 연구
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2007.07.01 ~ 2012.06.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2010K001050
부처명	교육과학기술부
연구사업명	신기술융합형성장동력사업
연구과제명	방사성의약품 표지 원천 요소 기술 개발
주관기관	서강대학교 산학협력단
연구기간	2009.07.10 ~ 2014.06.30

특허청구의 범위

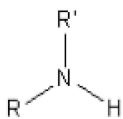
청구항 1

액체 아민 유도체와 이산화탄소를 -30 ~ 500 °C의 온도, 0.3 ~ 100 MPa의 압력에서 반응시키는 것을 포함하는 카르밤 산 유도체 분말 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 액체 아민 유도체는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 카르밤 산 유도체 분말 제조 방법.

[화학식 1]

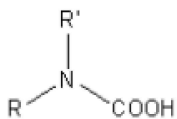


단, 상기 화학식 1에서 R과 R'은 각각 독립적으로 수소, N으로 치환 또는 비치환된 알킬기, N으로 치환 또는 비치환된 페닐기, N으로 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 N으로 치환 또는 비치환된 시클로 알킬기이다.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 제조되는 카르밤 산 유도체는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 카르밤 산 유도체 분말 제조 방법.

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 화학식 3에서 R과 R'은 각각 독립적으로 수소, N으로 치환 또는 비치환된 알킬기, N으로 치환 또는 비치환된 페닐기, N으로 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 N으로 치환 또는 비치환된 시클로 알킬기이다.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 아민 유도체에서 아민기(-NH)의 함량은 50 ~ 99 중량%인 것을 특징으로 하는 카르밤 산 유도체 분말 제조 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 온도는 0 ~ 300 °C인 것을 특징으로 하는 카르밤 산 유도체 분말 제조 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 압력은 1 ~ 50 MPa인 것을 특징으로 하는 카르밤 산 유도체 분말 제조 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 액체 아민 유도체에 에테르류, 알콜류, 지방족 탄화수소류, 탄소 고리류, 헤테로 고리류, 방향족류 또는 치환된 헤테로 방향족 고리류를 혼합한 혼합액과 이산화탄소를 반응하는 것을 특징으로 하는 카르밤 산 유도체 분말 제조 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 혼합액 중 아민 유도체의 함량이 1 ~ 99 중량% 인 것을 특징으로 하는 카르밤 산 유도체 분말 제조 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 이산화탄소와의 반응 이후, 0.01 ~ 0.1 MPa로 감압하여 잉여(excess) 이산화탄소를 증발시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 카르밤 산 유도체 분말 제조 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 제조된 카르밤 산 유도체 분말을 C₁ ~ C₁₂의 알콜, 테트라하이드로퓨란, 에테르류, 디메틸포름 아마이드류 또는 이들의 혼합액으로 세척하여 건조하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 카르밤 산 유도체 분말 제조 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 이산화탄소는 기상 이산화탄소, 액상 이산화탄소, 초임계 상태의 이산화탄소, 또는 고상의 드라이아이스인 것을 특징으로 하는 카르밤 산 유도체 분말 제조 방법.

청구항 12

제 1항 내지 11항 중에서 선택된 어느 한 항의 방법으로 제조된 카르밤 산 유도체 분말을 용매에 용해한 후, 30 ~ 100 °C의 온도에서 환류시키고, 상기 용매를 증발시키는 것을 포함하는 카르밤 산 유도체 분말을 액체 아민 유도체와 이산화탄소로 환원시키는 방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 용매는 C₁ ~ C₁₂의 알콜 또는 C₂ ~ C₁₂의 에테르인 것을 특징으로 하는 카르밤 산 유도체 분말 제조 방법.

청구항 14

제 12항에 있어서, 상기 온도는 50 ~ 80 ℃인 것을 특징으로 하는 카르밤 산 유도체 분말 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 액체 상태의 아민(amine) 유도체를 이산화탄소와 반응시켜 고체 카르밤 산 유도체로 변환하는 기술에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 아민 화합물은 암모니아 분자처럼 짝짓지 않은 전자쌍을 가지는 질소 원자를 포함하고 있는 화합물로서 일반적으로 염기(basic) 특성을 갖는다. 이러한 아민 화합물은 식물과 동물 모두에서 다양하게 발견된다. 식물에서 추출한 아민 화합물로는 담배에 함유되어 있는 니코틴 그리고 환각 기능이 있는 코카인이 있다. 일 상에서 사용하고 있는 약품 중에서도 상당수가 아민 작용기를 포함하고 있는데 대표적인 약물로는 페니실린 (penicillin)을 들 수 있다. 또한 뇌신경을 자극하는 물질로 잘 알려진 도파민(dopamine) 그리고 초콜릿의 주요 성분인 페닐에틸아민(phenylethylamine)은 모두 아민 작용기가 포함된 대표적인 화합물들로 분류될 수 있다. 상대적으로 적은 분자량을 가지는 아민 화합물들은 많은 경우 상온 상압 조건에서 액상으로 존재 하며, 생선 비린내와 같은 냄새를 풍기며, 피부 알레르기를 유발시킨다. 또한 이러한 액체 아민들은 공기 중에서 산소 등과 쉽게 반응하여 변질되기 때문에 완전히 밀폐되어 있지 않으면 순도 유지가 어렵다. 따라서, 액체 아민은 운반 및 저장이 어렵고 이로 인하여 응용을 하는데 많은 제한이 따른다.

[0003] 상기 문제점을 해결하는 한 방법으로 아민을 산과 반응시켜서 고체 아민 염(amine salt)을 만들어서 아민 대용 으로 사용해 오고 있다. 이러한 아민 염은 액체 아민에 황산이나 염산과 같은 강산을 첨가해서 침전 과정을 통해서 고체 염으로 만든다. 일례로, 염산 용액을 상기한 페닐에틸아민에 넣으면 침전이 곧 생기면서 염산 페닐에틸아민으로 변환되며 실제로 액체 아민 대용으로 사용한다. 이러한 고체 아민 염들은 상온에서 안정한 고체 형태를 갖고 있으며 용액에서 분산시켜 다른 화합물과 반응할 때는 액체 아민과 유사한 특성이 있다. 또한 이러한 염들은 물에 대한 용해도가 아주 높기 때문에 아민을 활용하는데 유리하다. 특히 분자량이 커서 물에 잘 녹지 않는 아민 작용기를 가진 약의 경우 염산과 같은 산과 결합시켜서 약제로 사용하는데, 이는 염 으로 변환시키게 되면 수용액에서 용해도가 급격하게 상승해서 약물로 사용하기에 적합해 지기 때문이다.

[0004] 하지만 이들 아민 염들은 생성 시 용매가 필요하고, 염을 형성하면서 첨가된 불필요한 물질들 때문에 반응 후 용매를 분리해야 하고 잔여 물질을 제거하기 위한 추가 공정이 필요하다는 단점이 있다. 또한 아민 염 제조 공정에서 사용된 염산이나 황산과 같은 강한 산을 없애기 위한 중화 과정이 반드시 요구된다. 이러한 다단계 공정으로 인해서 환경오염이 발생하게 된다.

[0005] 상기한 바와 같이 액체 아민과 고체 아민 염이 가지고 있는 이러한 문제점을 해결할 수 있는 한 가지 대안은 환경 친화적인 이산화탄소를 반응물로 이용하여 액체 아민으로부터 고체 아민 유도체를 제조하는 방법이다. 액상의 아민을 이산화탄소와 반응 시키면 일반적으로 이산화탄소가 아민 분자의 N-H 결합에 삽입되어 카르밤 산 유도체로 변환된다. 이들 카르밤 산 유도체들은 대부분 공기 중에서 안정하고 고체로 존재한다. 또한 작은 외부적 변화에 의해서 쉽게 원래의 아민과 이산화탄소로 분리될 수 있기 때문에 액상 아민과 고체 아민 염 이 가지고 있는 단점을 해결하는 좋은 대안이 될 수 있다.

[0006] 지금까지 이산화탄소를 반응물로 하여 새로운 화합물을 만드는 방법이 많이 알려졌으며, 이를 이용하여 새로운 화합물들을 만드는 다양한 방법에 대한 내용이 보고된 바 있다(Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Yasyda, H. Chem. Rev. 2007, 107, 2365). 또한 아민과 이산화탄소가 반응하여 카르밤 산 유도체가 형성될 수 있다는 내용도 알려진 바 있다. 그러나 기존에 알려져 있는 아민과 이산화탄소의 반응들은 대부분 용매를 사용하여 상압에서 이산화탄소 기체를 장시간 흘려주면서 반응시켜서 반응 용기 내에서 생성하고 별도의 분리 과정 없이 다른 화합물을 만들기 위한 반응의 중간 과정으로 이용하거나, 겔(gel) 형태로 합성해서 사용하거나 (미국특허 제 3,551,226), 이온성 액체로써 극성 용매로 생성하여 사용하는 내용들이 알려진 바 있다 {1) Jessop, P. G.; Heldebrant, D. J.; Li, X.; Eckert, C. A.; Liotta, C. L. Nature, 2005, 436, 1102. 2) Lam Phan; Andreatta J. R.; Horvey, L. K.; Edie, C. F.; Luco, Aime ´e-L.; Mirchandani, A.; Darensbourg, D. J.;

Jessop, P. G. J. Org. Chem., 2008, 73, 127-132. 3) Liu, Y.; Tang, Y.; Barashkov, N. N.; Irgibaeva, I. S.; Y. Lam, J.; Hu, W. R.; Birimzhanova, D.; Yu, Y.; Tang, B. Z. J. Am. Soc. Chem., 2010, 132, 13951.}.

[0007] 미국특허 제 3,551,226 에서는 액상 아민들을 상압 이산화탄소와 저온에서 장시간 반응시켜 gel 형태로 전환하여 사용하는 내용들을 담고 있다. 이러한 gel 화합물은 아민과 이산화탄소의 비율이 일정하지 않으며, 매우 끈적끈적한 액체여서 일반적인 건조 방식을 통해서는 분말 형태의 순수한 고체 아민으로 분리하기 어렵다. 또한 상압 이산화탄소를 이용해서 아민을 고체화 시킨 경우에는 고체 분말보다는 끈적끈적한 겔 형태로 얻게 된다. 이상과 같이 아민이 이산화탄소와 반응하여 카르bam 산 유도체가 될 수 있음은 알려져 있었으나, 그 고체 카르bam 산 유도체를 분말 형태로 분리 제조한 연구결과는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상온 상압에서 액체인 아민 유도체가 가진 문제점을 해결하기 위한 것으로, 이산화탄소를 반응물로 하여 액체 아민 유도체로부터 고체 분말 형태의 카르bam 산 유도체를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명에서는 상기 제조된 카르bam 산 유도체 분말을 다시 액상의 아민 유도체와 이산화탄소로 환원시키는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 액체 아민 유도체와 이산화탄소를 -30 ~ 500 °C, 0.3 ~ 100 MPa의 압력에서 반응시키는 것을 포함하는 카르bam 산 유도체 분말 제조 방법을 제공한다.

[0011] 또한 상기 제조된 카르bam 산 유도체 분말을 용매에 용해한 후, 50 ~ 80 °C에서 환류시키고, 상기 용매를 증발시키는 것을 포함하는 카르bam 산 유도체 분말을 액체 아민 유도체와 이산화탄소로 환원시키는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 카르bam 산 유도체 분말 제조 방법은 용매를 사용하지 않고 이산화탄소와 아민을 이산화탄소와 고압 조건에서 반응시킴으로써, 부산물 없이 순수한 고체 카르bam 산 유도체 분말로 쉽게 전환시킬 수 있으며, 고체화에 필요한 시간과 에너지를 크게 절감할 수 있다. 용매를 사용하지 않고 액상 아민 원액을 사용할 수 있으므로 용매를 사용하는 경우보다 상대적으로 작은 반응기에서도 매우 뛰어난 생산성을 나타낸다. 또한, 액체 아민 유도체에 함유되어 있는 불순물의 잔류를 최소화할 수 있어서 불순물이 거의 없는 매우 순수한 카르bam 산 유도체 분말을 제조할 수 있다.

[0013] 본 발명을 통해서 개발한 카르bam 산 유도체 분말은 액체 아민 유도체에 비해 상온에서 안정한 고체 상태로 있기 때문에 (1) 아민 증기가 발생하지 않아서 냄새가 나지 않고, (2) 공기 중에서 쉽게 산화되지 않아서 보관 및 사용이 간편하고 안전하며, (3) 반응 시 쉽게 아민과 이산화탄소로 분리되어 액체 아민 유도체와 유사한 반응성을 가지며, (4) 용매가 없는 환경에서도 사용이 가능하고, (5) 불순물을 포함하지 않고 있기 때문에 부반응을 통한 부산물 생성이 적고, (6) 액상 아민 유도체가 가지고 있는 신체에 대한 일반적인 독성들이 크게 저감 되고, (7) 인화성이 거의 없고, (8) 불순물이 적어서 매우 순도가 높은 액체 아민 유도체로 환원될 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

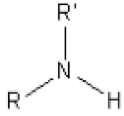
[0014] 도 1은 실시예 1 ~ 8에서 제조한 카르bam 산 유도체 분말의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명은 액체 아민 유도체와 이산화탄소를 -30 ~ 500 °C, 0.3 ~ 100 MPa의 압력에서 반응시키는 것을 포함하는 카르밤 산 유도체 분말 제조 방법에 관한 것이다.

[0016] 상기 액체 아민 유도체는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

화학식 1

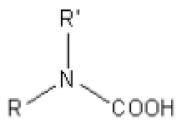


[0017]

[0018] 상기 화학식 1에서 R과 R'은 각각 독립적으로 수소, N으로 치환 또는 비치환된 알킬기, N으로 치환 또는 비치환된 페닐기, N으로 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 N으로 치환 또는 비치환된 시클로 알킬기이다.

[0019] 상기 제조되는 카르밤 산 유도체 분말은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시될 수 있다.

화학식 2



[0020]

화학식 3



[0021]

[0022] 상기 화학식 2 및 화학식 3에서 R과 R'은 각각 독립적으로 수소, N으로 치환 또는 비치환된 알킬기, N으로 치환 또는 비치환된 페닐기, N으로 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 N으로 치환 또는 비치환된 시클로 알킬기이다.

[0023] 상기 아민 유도체에서 아민기(-NH)의 함량은 50 ~ 99 중량%인 것이 바람직하다.

[0024] 상기 온도는 너무 낮거나 높으면, 낮은 온도를 유지하거나 높은 온도를 유지함에 있어 불필요한 설비 또는 비용이 많이 소모될 수 있다. 따라서 상기의 반응 온도는 -30 ~ 500 °C가 바람직하나 더욱 바람직하게는 0 ~ 300 °C가 될 수 있다.

[0025] 상기 압력은 0.3 ~ 100 MPa 인 것이 바람직한데, 0.3 MPa 미만에서는 본 발명과 같이 카르밤 산 유도체 분말이 형성되지 않고, 겔 형태가 형성되게 되는 문제가 있기 때문이다. 더욱 바람직하게는 1 ~ 50 MPa가 될 수 있다.

[0026] 또한 상기 제조 방법과 같이 액체 아민 유도체에 이산화탄소를 가하여 반응시킬 수도 있으나, 액체 아민 유도체 외에 별도의 용매로 넣고 이산화탄소를 가하는 경우에도 용매 없이 액체 아민 유도체와 반응했을 때와 동일하게 순수한 고체상의 카르밤 산 유도체 분말을 제조할 수 있다. 상기 별도의 용매에는 에테르류, 알콜류, 지방족 탄화수소류, 탄소 고리류, 헤테로 고리류, 방향족류, 치환된 헤테로 방향족 고리류 등이 될 수 있다. 상기기와 같이 액체 아민 유도체 외에 별도의 용매가 투입될 때 아민 유도체의 함량은 1 ~ 99 중량%가 되는 것이 바람직하다.

- [0027] 상기 제조 방법에서 이산화탄소와의 반응 이후, 0.01 ~ 0.1 MPa로 감압하여 잉여(excess) 이산화탄소를 증발시키는 단계를 추가로 포함 시킬 수 있다.
- [0028] 또한 상기 제조 방법에서 제조된 카르밤 산 유도체 분말을 C₁ ~ C₁₂의 알콜류, 테트라하이드로퓨란, 에테르류, 디메틸포름아마이드류 또는 이들의 혼합액으로 세척하여 건조하는 단계를 추가로 포함 시킬 수 있다. 상기 단계를 추가로 포함 시킬 시 액체 아민 유도체 내의 불순물이 제거되어 더욱 높은 순도의 카르밤 산 유도체 분말을 제조할 수 있다.
- [0029] 상기 이산화탄소는 기상 이산화탄소, 액상 이산화탄소, 초임계 상태의 이산화탄소, 또는 고상의 드라이아이스를 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0030] 또한 본 발명은 상기 방법으로 제조된 카르밤 산 유도체 분말을 용매에 용해한 후, 30 ~ 100 °C의 온도에서 환류시키고, 상기 용매를 증발시키는 것을 포함하는 카르밤 산 유도체 분말을 액체 아민 유도체와 이산화탄소로 환원시키는 방법에 관한 것이다.
- [0031] 상기 용매는 고체상의 카르밤 산 유도체를 용해할 수 있는 것이며, 제조되는 액체 아민 유도체와 분리가 용이한 것이면 특별히 제한하지 않으나, C₁ ~ C₁₂의 알콜, C₂ ~ C₁₂의 에테르 등이 될 수 있다.
- [0032] 상기 온도는 50 ~ 80 °C인 것이 더욱 바람직하다.
- [0033] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 하나, 하기한 실시예는 본 발명을 예증하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 제한하는 것은 아님을 이해하여야 할 것이다.
- [0034] **실시예 1**
- [0035] 용량 고압 45 mL 반응기 (Parr 4714)에 용매 없이 에틸렌다이아민(H₂NCH₂CH₂NH₂) 3 g (50.0 mmol)을 사용하고, 이산화탄소의 압력이 3 MPa, 온도는 50 °C 에서 5시간 반응시켜 고체 에틸렌다이아민 유도체를 얻었다. 온도는 고압 반응기를 오일 배스(oil bath)에 넣고 조절하였다. 반응 후, 잔류 이산화탄소는 제거하고 남은 고체를 20 mL의 에탄올과 20 mL의 디에틸에테르로 5회 세척하고, 진공에서 3시간 건조시켜서 고체상의 카르밤 산 유도체 분말을 얻었다.
- [0036] 이 고체 분말은 원소 분석 및 질량 분석 결과 2-aminoethyl carbamic acid 였으며, 화학식으로는 H₂NCH₂CH₂NHCOOH로 표시할 수 있는 화합물였다. 사용한 에틸렌다이아민 기준으로 얻은 H₂NCH₂CH₂NHCOOH의 수율은 98% 이상이다. 생성물인 H₂NCH₂CH₂NHCOOH에 대한 원소분석 (단위 %) 결과는 원소 (계산치, 실험치): C (34.61, 34.68), H (7.75, 7.71), N (26.91, 26.93) ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD, 27 °C) δ = 4.659 (s, 3 H, -NH₃) 3.005 (t, 2 H, -CH₂NHCOO-), 2.765 (t, 2 H, -CH₂NH₃), 2.681 (s, 1 H, -NH) 이었다.
- [0037] **비교 실시예 1**
- [0038] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 에틸렌다이아민 3 g (50.0 mmol)을 사용하고, 상압의 기압, 0 °C에서 이산화탄소를 16 시간 동안 흘려(bubbling) 주었다.
- [0039] 이때 에틸렌다이아민은 투명하고 점도가 매우 높은 겔(gel) 상태로 변환되었으며, 고체가 생성되지는 않았다. 이는 미국 특허 3,551,226에서 언급한 바와 일치하며, 단일 생성물이 아닌 혼합 생성물로 판단되었다.
- [0040] **실시예 2**
- [0041] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 디에틸에테르 (2 mL) 를 용매로 사용하고, 에틸렌다이아민 2 g (33.3 mmol)을 사용하여 고체상의 카르밤 산 유도체 분말을 얻었다.
- [0042] 이 고체 분말은 원소 분석 (단위 %) 결과는 실시예 1와 거의 동일하였으며, ¹H NMR 결과는 정확히 일치 하였다.

사용한 에틸렌다이아민을 기준으로 생성물의 수율은 98% 이상이다. 생성물에 대한 원소분석 및 ¹H NMR 조사 결과 실시예 1과 동일한 물질인 H₂NCH₂CH₂NHCOOH로 판명되었다.

[0043] **실시예 3**

[0044] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 이산화탄소의 소스를 기상 이산화탄소 대신에 고체 이산화탄소(Dry ice) 10 g 을 사용하여 에틸렌다이아민과 반응해서 고체상의 카르bam 산 유도체 분말을 얻었다.

[0045] 이 고체 생성물에 대한 원소분석 및 ¹H NMR 조사 결과 실시예 1과 동일한 물질인 H₂NCH₂CH₂NHCOOH로 판명되었다.

[0046] **실시예 4**

[0047] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 온도가 25 °C 에서, 반응물을 에틸렌다이아민 대신 알릴아민 (CH₂=CHCH₂NH₂) 3 g (52.5 mmol)을 사용하여 고체상의 카르bam 산 유도체 분말을 얻었다

[0048] 이 고체 분말은 원소 분석 및 질량 분석 결과 prop-2-en-1-aminium allylcarbamate ([CH₂=CHCH₂NH₂]₂CO₂)로 표현되는 화합물이었다. 사용한 알릴 아민 기준으로 얻은 고체 수율은 96% 이상이었다. 원소분석(단위 %) 결과는 원소(계산치, 실험치): C(53.14, 53.09), H(8.92, 8.97), N(17.71, 17.65) 이었다.

[0049] **실시예 5**

[0050] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 반응물을 에틸렌다이아민 대신 벤질아민 (C₆H₅CH₂NH₂) 3 g (28.0 mmol)을 사용하여 고체상의 카르bam 산 유도체 분말을 얻었다.

[0051] 이 고체 분말은 원소 분석 및 질량 분석 결과 phenylmethanaminium benzylcarbamate ((C₆H₅CH₂NH₂)₂CO₂) 로 표현되는 화합물이었다. 사용한 벤질 아민 기준으로 얻은 고체 수율은 98% 이상이었다. 원소분석(단위 %) 결과는 원소(계산치, 실험치): C (69.74, 69.91), H (7.02, 7.18), N (10.85, 10.82) 이었다.

[0052] **실시예 6**

[0053] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 반응물을 에틸렌다이아민 대신 벤질아민 ((C₆H₅CH₂)₂NH) 3 g (15.2 mmol)을 사용하여 고체상의 카르bam 산 유도체 분말을 얻었다.

[0054] 이 고체 분말은 원소 분석 및 질량 분석 결과 dibenzylammonium dibenzylcarbamate ({(C₆H₅CH₂)₂NH}₂CO₂) 로 표현되는 화합물이었다. 사용한 다이 벤질 아민 기준으로 얻은 고체 수율은 98% 이상이었다. 원소분석(단위 %) 결과는 원소(계산치, 실험치): C (79.42, 79.45), H (6.90, 7.08), N (6.39, 6.43) 이었다.

[0055] **실시예 7**

[0056] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 반응물을 에틸렌다이아민 대신 1,4-(bis-aminopropyl)piperazine 3 g (14.9 mmol)을 사용하여 고체상의 카르bam 산 유도체 분말을 얻었다. 이 고체 분말은 원소 분석 및 질량 분석 결과 3-(4-(4-(carboxyamino)butyl)piperazin-1-yl)propan-1-aminium 로 표현되는 화합물이었다. 사용한 아민 기준으로 얻은 고체 수율은 98% 이상이었다. 원소분석(단위 %) 결과는 원소(계산치, 실험치): C (54.07, 54.37), H (9.90, 10.10), N (22.94, 23.18) 이었다.

[0057] **실시예 8**

[0058] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 반응물을 에틸렌다이아민 대신 phenylethylamine (C₆H₅CH₂CH₂NH₂) 3 g (24.7 mmol)을 사용하여 고체상의 카르bam 산 유도체 분말을 얻었다. 이 고체 분말은 원소 분석 및 질량 분석 결과 2-phenylethylaminium phenethylcarbamate 로 표현되는 화합물이었다. 사용한 아민 기준으로 얻은 고체 수율은 98% 이상이었다. 원소분석(단위 %) 결과는 원소(계산치, 실험치): C (71.30, 71.21), H (7.74, 7.82), N (11.17, 10.98).

[0059] 실시예 9

[0060] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 반응물을 에틸렌다이아민 대신 diethylamine ((CH₃CH₂)₂NH) 3 g (41.0 mmol)을 사용하여 고체상의 카르bam 산 유도체 분말을 얻었다. 이 고체 분말은 원소 분석 및 질량 분석 결과 diethylammonium diethylcarbamate 로 표현되는 화합물이었다. 사용한 아민 기준으로 얻은 고체 수율은 93% 이상이었다. 원소분석(단위 %) 결과는 원소(계산치, 실험치): C (56.80, 57.01), H (11.65, 11.81), N (16.82, 17.01) 이었다.

[0061] 하기 표 1은 상기 실시예 1 ~ 9 에서 제조한, 액체 아민을 이산화탄소와 반응시켜 생성되는 고체 카르bam 산 유도체 분말의 구조와 반응 시간 그리고 수율을 모은 표이다.

[0062] 그리고 도 1은 상기 실시예 1 ~ 8에서 제조한 고체 카르bam 산 유도체들의 사진이다. 도 1에서 나타나듯이 분말형태의 고체 카르bam 산 유도체가 제조됨을 확인할 수 있다.

[0063] [표 1]

	액체 아민 유도체	카르bam 산 유도체	반응 온도*(°C)	압력 (MPa)	수율 ^b (%)	비고
실시예 1			50	3	> 98	white powder
비교 실시예 1 ^c		-	0	0.1	-	transparent gel
실시예 2 ^d			50	3	> 98	white powder
실시예 3 ^e			50	3	> 98	white powder
실시예 4			25	3	>98	white powder
실시예 5			50	3	>98	needle crystal
실시예 6			50	3	>98	needle crystal
실시예 7			50	3	>98	white crystalline
실시예 8			50	3	>98	white crystalline powder
실시예 9			50	3	>95	white powder ^f

a. reaction time: 5 h, P_{CO₂} = 3 MPa
 b. isolation yield, no purification, based on amine.
 c. CO₂: bubbling (1 atm)
 d. di-ethyl ether: 2 mL
 e. dry ice: 10g
 f. isolated at < 10 °C, unstable at > 10 °C

[0064]

[0065] 이상과 같이 액상의 아민 유도체로 부터 고체상의 카르밤 산 유도체를 합성하였으며, 하기의 실시예 10 - 12 및 비교 실시예 2는 상기 실시예에서 제조한 카르밤 산 유도체 분말이 액상 아민 유도체와 유사한 반응성을 보여주는 예이다.

[0066] **실시예 10 : 고체 카르밤 산 유도체 분말의 액상 아민 유도체로의 환원**

[0067] 상기 실시예 7에서 제조한 고체상의 카르밤 산 유도체 분말인 3-(4-(4-(carboxyamino)butyl)piperazin-1-yl)propan-1-aminium 1g 을 메탄올 용매 3 mL에 녹이고 2시간 동안 65 ~ 70 °C 로 환류한 후에 남은 잔류 용액을 0°C에서 0.1 MPa로 감압하여 메탄올을 증류시켜 제거하고 액상의 화합물을 얻었으며, 이 화합물은 ¹H NMR 조사 및 원소 분석을 한 결과 상기 실시예 7에서 반응물로 사용한 액상 아민 유도체인 1,4-(bis-aminopropyl)piperazine 이었으며, 사용한 고체 화합물 기준으로 수율은 98 % 이상, 순도는 99.8% 이상이었다.

[0068] **실시예 11: 고체 카르밤 산 유도체 분말의 액상 아민 유도체로의 환원**

[0069] 기 실시예 9에서 제조한 고체상의 카르밤 산 유도체 분말인 diethylammonium diethylcarbamate 1g 을 메탄올 용매 3 mL에 녹이고 2시간 동안 60 ~ 65 °C 로 환류한 후에 남은 잔류 용액을 0 °C에서 0.1 MPa로 감압 증류하여 액상의 화합물을 얻었으며, 이 화합물은 ¹H NMR 및 원소 분석 결과 상기 실시예 9에서 반응물로 사용한 액상 아민인 diethylamine 이었으며, 사용한 고체 화합물 기준으로 수율은 95 % 이상이었으며, 순도는 99.9 % 이상이었다.

[0070] **실시예 12: 고체 카르밤 산 유도체 분말의 벤즈 알데히드와의 반응**

[0071] 기 실시예 4에서 제조한 고체상의 카르밤 산 유도체 prop-2-en-1-aminium allylcarbamate ($[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2]_2\text{CO}_2$) 0.791g (5 mmol) 을 ether 용매 30 mL에 녹이고 benzaldehyde (C₆H₅CHO) 1.06 g (10 mmol)과 반응한 후, 0.1 MPa로 감압 증류하여 액상의 화합물을 얻었으며, 이 화합물은 ¹H 및 ¹³C NMR 분석 결과 N-benzylideneprop-2-en-1-amine이었으며, 사용한 고체 화합물 기준으로 수율은 97 % 이상이었으며, 순도는 99.5 % 정도이다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 27 °C) δ = 8.28 (s, 1 H, CH=N), 7.76 (m, 2 H, phenyl), 7.40 (m, 3 H, phenyl), 6.07 (m, 1 H, CH=CH₂), 5.23 (dd, 1 H, CH₂a=), 5.14 (dd, 1 H, CH₂b=), 4.25 (dd, 2H, CH₂-N).

[0072] **비교 실시예 2: 고체 카르밤 산 유도체 분말의 벤즈 알데히드와의 반응**

[0073] 실시예 12에서 고체 카르밤 산 유도체 대신 알릴아민 0.57 g (CH₂=CHCH₂NH₂, 10 mmol)을 사용 하였으며 나머지는 동일하다. 반응한 후, 0.1 MPa로 감압 증류하여 액상의 화합물을 얻었으며, 이 화합물은 실시예 12에서 얻어진 화합물과 동일 하였으며, 사용한 알릴아민 기준으로 수율은 97 % 이상이었으며, 순도는 99.3 % 정도이다.

도면

도면1

