



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0115792
(43) 공개일자 2015년10월14일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 319/12 (2006.01) C07D 223/08 (2006.01)
C07D 241/08 (2006.01) C07D 313/04 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07D 319/12 (2013.01)
C07D 223/08 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7021473</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년02월07일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년08월07일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/052493</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/122294
국제공개일자 2014년08월14일</p> <p>(30) 우선권주장
13154707.7 2013년02월08일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
토탈 리서치 앤드 테크놀로지 펠루이
벨기에 비-7181 세네페 존 인더스트리엘르 씨</p> <p>(72) 발명자
셀스 베르트
벨기에 비-2490 발렌 질페르베르크드레프 30
뒤셀리어 미힐
벨기에 비-3010 케셀-로 빌셀세스텐벡 210 박스
00.01</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 사이클릭 에스테르 및 사이클릭 아미드의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법에 관한 것으로서,

상기 제조 방법은,

하나 이상의 하이드록시카복실산 및/또는 하나 이상의 아미노카복실산; 또는 이들의 에스테르 또는 염을,

- 2 개 또는 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 하나 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR 로 측정시 24 이상의 Si/X₂ 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템; 또는

- 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 2 개 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR 로 측정시 6 이상의 Si/X₂ 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템

을 포함하는 하나 이상의 산성 제올라이트와

접촉시키는 단계를 포함하며;

상기 하이드록시카복실산은 2-하이드록시카복실산 또는 6-하이드록시카복실산이고; 상기 아미노카복실산은 2-아미노카복실산 또는 6-아미노카복실산이고;

각각의 X 는 Al 또는 B 이고, 상기 제조 방법은 0.5 bar 와 20 bar 사이의 압력에서 수행된다.

(52) CPC특허분류

C07D 241/08 (2013.01)

C07D 313/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법으로서,

상기 제조 방법은,

하나 이상의 하이드록시카복실산 및/또는 하나 이상의 아미노카복실산; 또는 이들의 에스테르 또는 염을,

- 2 개 또는 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 하나 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR 로 측정시 24 이상의 Si/X₂ 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템; 또는

- 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 2 개 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR 로 측정시 6 이상의 Si/X₂ 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템

을 포함하는 하나 이상의 산성 제올라이트와

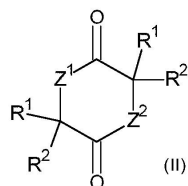
접촉시키는 단계를 포함하며;

상기 하이드록시카복실산은 2-하이드록시카복실산 또는 6-하이드록시카복실산이고; 상기 아미노카복실산은 2-아미노카복실산 또는 6-아미노카복실산이고;

각각의 X 는 Al 또는 B 이고, 상기 제조 방법은 0.5 bar 와 20 bar 사이의 압력에서 수행되는 것인 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드는 하기 식 (II) 의 화합물인 것인, 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법:



여기서,

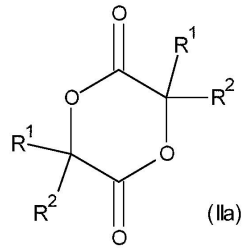
Z¹ 은 O 또는 NH 이고;

Z² 는 O 또는 NH 이고;

R¹ 및 R² 는 각각 독립적으로 수소, 또는 C₁₋₆알킬; C₂₋₆알케닐; C₆₋₁₀아릴; C₁₋₁₀알킬C₆₋₁₀아릴렌; C₆₋₁₀아릴C₁₋₆알킬렌; 또는 C₂₋₆알킬닐로부터 선택된 기이고; 여기서, 각각의 기는 C₁₋₆알킬, C₁₋₆알킬옥시로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 임의로 치환된다.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 사이클릭 에스테르는 하기 식 (IIa) 의 화합물인 것인, 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법:



여기서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 또는 C_{1-6} 알킬; C_{2-6} 알케닐; C_{6-10} 아릴; C_{1-10} 알킬 C_{6-10} 아릴렌; C_{6-10} 아릴 C_{1-6} 알킬렌; 또는 C_{2-6} 알킬닐로부터 선택된 기이고; 여기서, 각각의 기는 C_{1-6} 알킬, C_{1-6} 알킬옥시로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 임의로 치환된다.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 하이드록시카복실산은 락트산, 2-하이드록시부탄산, 2-하이드록시-3-부텐산, 2-하이드록시헥산산, 6-하이드록시헥산산 및 글리콜산을 포함하는 군으로부터 선택되는 것인, 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 사이클릭 에스테르는 락티드이고, 상기 하나 이상의 하이드록시카복실산은 락트산인 것인, 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 사이클릭 에스테르는 L-L-락티드이고, 상기 하나 이상의 하이드록시카복실산은 L-락트산인 것인, 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 사이클릭 에스테르는 D-D-락티드이고, 상기 하나 이상의 하이드록시카복실산은 D-락트산인 것인, 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 서로 연결된 비평행 채널 시스템 중 하나 이상은 12-원 이상의 고리 채널을 포함하는 것인, 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제올라이트는 0.05 mmol/g 건조 중량과 6.5 mmol/g 건조 중량 사이의 브뢴스테드 산 밀도를 가지는 것인, 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제올라이트는 BEA, MFI, FAU, MEL, FER 및 MWW 를 포함하는 군으로부터 선택된 토폴로지 (topology) 를 포함하는 것인, 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, X 는 Al 인 것인, 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제올라이트는 3 개 이상의 서로 연결된 비평행 채널 시스템을 포함하는 것인, 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하이드록시카복실산 및/또는 아미노카복실산은 상기 하이드록시카복실산 및/또는 아미노카복실산을 포함하는 조성물 중에, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 1 wt% 이상의 농도로 제공되는 것인, 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제조 방법은 물 제거의 조건 하에 수행되는 것인, 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 물 제거는 공비 증류를 통해 수행되는 것인, 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 바이오폴리머와 같은 폴리머의 제조를 위한 출발 생성물로서 사용될 수 있는 사이클릭 에스테르 및 사이클릭 아미드의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 사이클릭 에스테르는 폴리머 물질로 중합될 수 있는 유용한 화합물이다. 이러한 폴리머 물질은 생분해성 플라스틱 물질 및 기타 플라스틱 물질의 제조에 유용하다. 사이클릭 에스테르는 또한 가소제로서 및 표면 활성제 및 가소제의 제조를 위한 중간체로서 유용하다.

[0003] 사이클릭 에스테르는 통상적으로 하이드록시 산을 올리고머성 프리폴리머로 축합시킴으로써 제조된다. 이어서, 프리폴리머를 사이클릭 에스테르로 해중합시킨다. 올리고머성 프리폴리머로부터의 사이클릭 에스테르의 제조는 가끔 뒤물기 반응 (back-biting reaction) 으로도 언급된다. 뒤물기 반응은 전형적으로 느린 반응, 및 상당한 시간에 걸쳐 연장되고 원치 않는 부산물을 조래하는 배치 조작이다. 그러므로, 필요한 순도의 사이클릭 에스테르를 수득하기 위해서는 대규모 정제 공정이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그러므로, 상기 문제 중 하나 이상을 극복하는 사이클릭 에스테르의 제조 방법에 대한 필요성이 여전히 존재한다. 본 발명의 목적은 사이클릭 에스테르 및 사이클릭 아미드의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명자들은 현재 놀랍게도 이들 목적 중 하나 이상이 본 발명의 방법에 의해 수득될 수 있다는 것을 밝혀냈다.

[0006] 본 발명은 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법에 관한 것으로서,

[0007] 상기 제조 방법은,

[0008] 하나 이상의 하이드록시카복실산 및/또는 하나 이상의 아미노카복실산; 또는 이들의 에스테르 또는 염을

[0009] 하나 이상의 산성 제올라이트와

[0010] 접촉시키는 단계를 포함하며,

[0011] 상기 하이드록시카복실산은 2-하이드록시카복실산 또는 6-하이드록시카복실산이고; 상기 아미노카복실산은 2-아

미노카복실산 또는 6-아미노카복실산이고;

[0012] 상기 제올라이트는,

[0013] - 2 개 또는 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 하나 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR 로 측정시 24 이상의 Si/X₂ 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템; 또는

[0014] - 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 2 개 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR 로 측정시 6 이상의 Si/X₂ 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템

[0015] 을 포함하고;

[0016] 각각의 X 는 Al 또는 B 이다.

[0017] 바람직하게는, 본 발명은 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법에 관한 것으로서,

[0018] 상기 제조 방법은,

[0019] 하나 이상의 하이드록시카복실산 및/또는 하나 이상의 아미노카복실산; 또는 이들의 에스테르 또는 염을,

[0020] - 2 개 또는 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 하나 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR 로 측정시 24 이상의 Si/X₂ 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템; 또는

[0021] - 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 2 개 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR 로 측정시 6 이상의 Si/X₂ 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템

[0022] 을 포함하는 하나 이상의 산성 제올라이트와

[0023] 접촉시키는 단계를 포함하며;

[0024] 상기 하이드록시카복실산은 2-하이드록시카복실산 또는 6-하이드록시카복실산이고; 상기 아미노카복실산은 2-아미노카복실산 또는 6-아미노카복실산이고;

[0025] 각각의 X 는 Al 또는 B 이고, 상기 제조 방법은 0.5 bar 와 20 bar 사이의 압력에서 수행된다.

[0026] 독립항 및 종속항은 본 발명의 특별하고 바람직한 특징을 제시한다. 종속항으로부터의 특징은 독립항 또는 기타 종속항의 특징과 적절하게 조합될 수 있다.

[0027] 본 발명의 상기 특성 및 기타 특성, 특징 및 장점은 본 발명의 원리를 예로서 예시하는 하기 상세한 설명으로부터 분명해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0028] 본 발명의 특정 실시형태의 도면의 하기 설명은 실제로 단순히 예시적이며, 본 교시내용, 이들의 적용 또는 용도를 한정하는 것으로 의도되지 않는다. 도면 전체에서, 상응하는 참조 번호는 유사 또는 상응하는 부분 및 특징을 나타낸다.

도 1 은, 25 의 Si/Al₂ 골격 비를 가지는 H-BEA 제올라이트 촉매를 사용하는, 상이한 시간에 반응기에서의 락트산 올리고머, 락티드 및 락트산의 상대량을 플롯팅한 그래프이다.

도 2A 및 **도 2B** 는, 다양한 Si/Al₂ 골격 비를 가지는 ZSM-5 및 H-BEA 제올라이트에 대해, 각각 시간 당 산 부위 당 및 시간 당 제올라이트 그래프 당 락티드의 생성 속도를 프롯팅한 그래프이다.

도 3 은 각종 용매 중에서의 락티드 합성을 위해 25 의 Si/Al₂ 골격 비를 가지는 H-BEA 제올라이트로 수득된 반응 생성물의 상대량을 플롯팅한 그래프이다.

도 4 는 2-하이드록시부탄산으로부터의 에틸 글리콜리드 합성을 위해 25 및 150 의 Si/Al₂ 골격 비를 가지는 H-BEA 제올라이트로 수득된 반응 생성물의 상대량을 플롯팅한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명의 방법을 기재하기 전에, 문맥이 달리 지시되지 않는다면, 사용된 용어는 하기 정의에 따라 해석되어야

한다.

- [0030] 본원에서 사용되는 단수형은, 문맥이 명백히 달리 지시하지 않는다면, 단수형과 복수형 지시대상 둘 다를 포함한다.
- [0031] 본원에서 사용되는 용어 "포함하는", "포함하다" 및 "...으로 구성되는" 은 "함유하는" 또는 "함유하다" 와 동의어이고, 포함형 또는 개방형이고, 추가의 인용되지 않은 구성원, 요소 또는 방법 단계를 배제하지 않는다. 용어 "포함하는", "포함하다" 및 "...로 구성되는" 은 또한 용어 "...로 이루어지는" 을 포함한다.
- [0032] 본 명세서 전체에서의 "하나의 실시형태" 또는 "한 실시형태" 라는 언급은, 그 실시형태와 관련하여 기재된 특별한 특징, 구조 또는 특성이 본 발명의 하나 이상의 실시형태에 포함되는 것을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전체에서의 다양한 장소에서의 구절 "하나의 실시형태에서" 또는 "한 실시형태에서" 의 출현은 반드시 전부 동일한 실시형태를 언급하는 것은 아니지만, 그럴 수도 있다. 또한, 특별한 특징, 구조 또는 특성은 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있으며, 이것은 하나 이상의 실시형태에서 본 개시내용으로부터 당업자에게 명백할 것이다. 또한, 본원에 기재된 일부 실시형태는 다른 실시형태에 포함된 일부 특징을 포함하지만 다른 특징을 포함하지 않는 한편, 상이한 실시형태의 특징의 조합은 본 발명의 범위 내에 있는 것을 의미하며, 당업자가 이해하는 바와 같이 상이한 실시형태를 형성한다. 예를 들면, 하기 청구항에서, 임의의 청구된 실시형태는 임의의 조합으로 사용될 수 있다.
- [0033] 종점에 의한 수치 범위의 인용은 각각의 범위 내에 포함된 모든 숫자 및 분수 뿐만 아니라, 인용된 종점을 포함한다.
- [0034] 달리 정의되지 않는다면, 본 발명을 개시하는데 사용되는 기술 및 과학 용어를 비롯한 모든 용어는, 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자에게 통상적으로 이해되는 의미를 가진다. 추가의 안내에 의해, 설명에 사용되는 용어에 대한 정의는 본 발명의 교시를 더 잘 이해하도록 포함된다. 본원에서 사용되는 용어 또는 정의는 단지 본 발명의 이해를 돕기 위해서만 제공된다.
- [0035] 본 명세서에서 인용된 모든 문서는 전문이 본원에 참조로 도입된다.
- [0036] 본 발명의 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법은, 본원에서 정의된 바와 같은, 하나 이상의 하이드록시카복실산 및/또는 하나 이상의 아미노카복실산; 또는 이들의 에스테르 또는 염을, 본원에서 정의된 바와 같은 하나 이상의 산성 제올라이트와 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0037] 바람직하게는, 본 발명의 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아미드의 제조 방법은, 본원에서 정의된 바와 같은, 하나 이상의 하이드록시카복실산 및/또는 하나 이상의 아미노카복실산; 또는 이들의 에스테르 또는 염을, 본원에서 정의된 바와 같은 하나 이상의 산성 제올라이트와 접촉시키는 단계를 포함하며, 상기 제조 방법은 0.5 bar 와 20 bar 사이의 압력에서 수행된다.
- [0038] 본원에서 사용되는 "제올라이트" 란, X-선 회절로 측정시 뚜렷한 결정질 구조를 가지는 천연 및 합성 미세다공성 결정질 알루미늄실리케이트 물질 둘 다를 의미한다. 제올라이트는 사이드 포켓 또는 케이지와 같은 공동 또는 다른 채널 시스템과 서로 연결될 수 있는 채널 시스템을 포함한다. 채널 시스템은 3 차원, 2 차원 또는 1 차원일 수 있다. 제올라이트는 SiO_4 사면체 및 XO_4 사면체를 포함하는데, 여기서, X 는 Al (알루미늄) 또는 B (붕소) 이다. 제올라이트는 AlO_4 사면체와 BO_4 사면체의 조합을 포함할 수 있다. 바람직한 실시형태에서, X 는 Al 이고, 제올라이트는 BO_4 사면체를 포함하지 않는다. SiO_4 사면체 및 XO_4 사면체는 공통 산소 원자를 통해 이들의 코너에 연결되어 있다. 웹-기반 버전 (<http://www.iza-structure.org/databases/>) 과 함께 문헌 [C Baerlocher, LB McCusker, DH Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, 6th ed. Elsevier, Amsterdam, 2007] 은 제올라이트에 존재하는 고리 구조의 유형 및 각각의 고리 유형에 의해 정의된 채널의 치수를 비롯한 제올라이트 골격에 대한 토폴로지적 (topological) 및 구조적 상세내용의 개요이다. 제올라이트의 합성을 위한 증명된 레시피 및 양호한 실험 실습은 문헌 ["Verified synthesis of zeolitic materials" 2nd Edition 2001] 에서 발견될 수 있다. BO_4 사면체를 포함하는 상기 합성을 위한 여러 증명된 레시피는 이용가능하다. 예를 들면, MFI 토폴로지를 가지는 붕소계 제올라이트의 합성 및 특성화는 문헌 [Cichocki and Parasiewicz-Kaczmarzka, *Zeolites* 1990, 10, 577-582] 에 기재되어 있다.
- [0039] 본 발명의 방법에 사용하는데 적합한 제올라이트는 전형적으로,

- [0040] - 2 개 이상, 바람직하게는 2 개 또는 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 하나 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR 로 측정시 24 이상의 Si/X₂ 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템; 또는
- [0041] - 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 2 개 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR 로 측정시 6 이상의 Si/X₂ 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템
- [0042] 을 포함하고;
- [0043] 각각의 X 는 Al 또는 B 이다.
- [0044] 본원에서 사용되는 용어 "채널 시스템" 이란, 평행 및 결정학적 등가 채널의 시스템 (여기서, 상기 채널은 8-원 이상의 고리 채널이고, 예를 들면, 상기 채널은 10-원 고리 채널 또는 12-원 고리 채널이다) 을 의미한다. 따라서, 본원에서 사용되는 용어 "채널" 이란, 평행 및 결정학적 등가 채널의 시스템의 일부인 8-원 이상의 고리 채널을 의미한다.
- [0045] 본 발명의 방법에서 사용하는데 적합한 제올라이트는 10-원 이상의 고리 채널, 예를 들면, 10-원 이상의 고리 채널 (10MR), 12-원 고리 채널 (12MR) 그 이상을 포함한다. 각각 공지된 제올라이트 골격 유형의 고리 크기는 본원에 참조로 도입되는 문헌 [C Baerlocher, LB McCusker, DH Olson, Atlas of Framework Types, 6th ed. Elsevier, Amsterdam, 2007] 에서 제공된다.
- [0046] 본원에서 사용되는 용어 "8-원 고리 채널" 또는 "8MR" 이란, 비제한된 8-원 고리를 포함하는 채널 (여기서, 상기 8-원 고리는 채널의 최소 직경을 정의한다) 을 의미한다. 8-원 고리는 8 개의 T 원자 및 8 개의 교대 산소 원자 (고리를 형성함) 를 포함하고, 여기서, 각각의 T 는 Si, Al 또는 B 이다. 본원에서 사용되는 용어 "10-원 고리 채널" 또는 "10MR" 이란, 비제한된 10-원 고리를 포함하는 채널 (여기서, 상기 10-원 고리는 채널의 최소 직경을 정의한다) 을 의미한다. 10-원 고리는 10 개의 T 원자 및 10 개의 교대 산소 원자 (고리를 형성함) 를 포함하고, 여기서, 각각의 T 는 Si, Al 또는 B 이다. 본원에서 사용되는 용어 "12-원 고리 채널" 또는 "12MR" 이란, 비제한된 12-원 고리를 포함하는 채널 (여기서, 상기 12-원 고리는 채널의 최소 직경을 정의한다) 을 의미한다. 12-원 고리는 12 개의 T 원자 및 12 개의 교대 산소 원자 (고리를 형성함) 를 포함하고, 여기서, 각각의 T 는 Si, Al 또는 B 이다. 본원에서 사용되는 용어 "10-원 이상의 고리 채널" 이란, 10-원 고리 채널 그 이상을 의미하며, 따라서, 예를 들면, 10-원 고리 채널과 12-원 고리 채널 둘 다를 포함한다.
- [0047] Si/X₂ 골격 비는 핵 자기 공명 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) 측정, 보다 특히, ²⁹Si 및 ²⁷Al NMR 을 통해 측정될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 골격 B 는 존재하지 않으며, Si/X₂ 골격 비는 Si/Al₂ 골격 비와 동일하다. NMR 에 의한 Si/Al₂ 골격 비의 측정은 문헌 [Klinowski, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1988, 18, 189-218] 또는 [G. Engelhardt and D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*. John Wiley & Sons, Chichester 1987. xiv, 485 pp] 에서 기재된 바와 같이 수행될 수 있다. NMR 에 의한 Si/B₂ 골격 비의 측정은 문헌 [D. Trong On *et al.*, *Studies in Surface Science and Catalysis* 1995, 97, 535-541; *Journal of Catalysis*, November 1995, Volume 157, Issue 1, Pages 235-243] 에서 논의된 바와 같이 수행될 수 있다.
- [0048] 본 발명자들은, 촉매로서 특정 제올라이트를 사용함으로써, 사이클릭 에스테르 합성 또는 사이클릭 아미드 합성이 현저하게 단순화될 수 있다는 것을 밝혀냈다. 본 발명자들은, 본원에서 정의된 바와 같은 제올라이트의 사용이 락티드와 같은 사이클릭 에스테르의 제조를 단일 단계로 가능하게 하고, 따라서, 프리폴리머로의 축합 및 사이클릭 에스테르로의 해중합을 회피할 수 있게 한다는 것을 밝혀냈다. 더욱이, 본 발명자들은, 본원에서 정의된 바와 같은 제올라이트가 사이클릭 에스테르에 대한 우수한 선택성을 제공한다는 것을 밝혀냈다. 추가로, 축합-해중합 과정과 대조적으로, 촉매로서 제올라이트를 사용할 때 유의미한 라세미화는 일어나지 않고, 따라서, 대규모 정제를 회피한다. 제올라이트는 불균일 촉매이고, 따라서, 황산과 같은 고전적인 균일 촉매와 대조적으로, 반응 후 생성물로부터 용이하게 분리된다.
- [0049] 본 발명의 방법은 하나 이상의 하이드록시카복실산 및/또는 하나 이상의 아미노카복실산; 또는 이들의 에스테르 또는 염을 하나 이상의 산성 제올라이트와 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서, 상기 제올라이트는,

- [0050] - 2 개 이상, 바람직하게는 2 개 또는 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 하나 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR 로 측정시 24 이상의 Si/X₂ 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템; 또는
- [0051] - 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 2 개 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR 로 측정시 6 이상의 Si/X₂ 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템
- [0052] 을 포함하고;
- [0053] 각각의 X 는 Al 또는 B 이고;
- [0054] 상기 하이드록시카복실산은 2-하이드록시카복실산 또는 6-하이드록시카복실산이고, 상기 아미노카복실산은 2-아미노카복실산 또는 6-아미노카복실산이고,
- [0055] 바람직하게는, "채널 시스템" 이란, 평행 및 결정학적 등가 채널의 시스템 (여기서, 상기 채널은 8-원 이상의 고리 채널이다) 을 의미한다.
- [0056] 실제로, 본 발명자들은, 사이클릭 에스테르 또는 아미드로의 선택성이 제올라이트 구조에 크게 의존한다는 것을 밝혀냈다. 2 개 이상의 서로 연결된 비평행 채널 시스템 (2D 또는 3D 미세기공 기하구조) 를 포함하는 제올라이트를 사용하여 가장 양호한 결과가 취득되는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 본원에서 기재된 방법에서 사용된 제올라이트는 2D 또는 3D 미세기공 기하구조, 보다 특히, 서로 연결된 2D 또는 3D 미세기공 기하구조를 포함한다.
- [0057] 또한, 본원에서 기재된 방법에 적합한 제올라이트는 하이드록시카복실산 분자로부터 각각의 사이클릭 에스테르로의 반응의 촉매작용을 수용하기에 충분히 큰 채널을 가진다. 본 발명자들은, 가장 양호한 결과가 하나 이상의 10-원 이상의 고리 채널을 포함하는 제올라이트에 의해 취득된다는 것을 밝혀냈다.
- [0058] 본 발명자들은, 제올라이트 골격 중의 Si/X₂ 비가 하이드록시카복실산의 사이클릭 에스테르로의 반응을 촉매하는 제올라이트의 적합성에 현저하게 영향을 미친다는 것을 추가로 밝혀냈다.
- [0059] 따라서, 특정 실시형태에서, 본원에서 기재된 방법에서 사용하기 위한 제올라이트(들)는 24 이상의 Si/X₂ 골격 비, 예를 들면, 24 이상의 Si/Al₂ 골격 비를 포함하고, 여기서, 상기 제올라이트는 2 개 이상의 서로 연결된 비평행 채널 시스템을 추가로 포함하고, 여기서, 서로 연결된 비평행 채널 시스템 중 하나 이상은 10-원 이상의 고리 채널을 포함하고, 즉, 상기 채널 시스템 중 하나 이상은 10-원 이상의 고리 채널을 포함하고, 나머지 채널 시스템 중 하나 이상은 8-원 이상의 고리 채널을 포함한다. 이러한 제올라이트의 예는 FER, MFI 및 MWW 를 포함하는 군으로부터 선택된 토폴로지를 포함하는 제올라이트이다.
- [0060] 다른 추가의 실시형태에서, 2 개 이상의 채널 시스템 중 둘 다는 10-원 이상의 고리 채널을 포함한다. 특정 실시형태에서, 상기 채널 시스템 중 하나 이상은 12-원 이상의 고리 채널을 포함한다.
- [0061] 특정 실시형태에서, 본원에서 기재된 방법에서 사용하기 위한 제올라이트는 6 이상의 Si/X₂ 골격 비, 예를 들면, 6 이상의 Si/Al₂ 골격 비를 포함할 수 있고; 여기서, 상기 제올라이트는 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템을 추가로 포함하고, 여기서, 서로 연결된 비평행 채널 시스템 중 2 개 이상은 10-원 이상의 고리 채널을 포함하고, 즉, 상기 채널 시스템 중 2 개 이상은 10-원 이상의 고리 채널을 포함하고, 나머지 채널 시스템은 8-원 이상의 고리 채널을 포함한다. 이러한 제올라이트의 예는 BEA, FAU 및 MEL 을 포함하는 군으로부터 선택된 토폴로지를 포함하는 제올라이트를 포함하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] 다른 추가의 실시형태에서, 3 개의 채널 시스템은 모두 10-원 이상의 고리 채널을 포함한다. 특정 실시형태에서, 상기 채널 시스템 중 하나 이상은 12-원 이상의 채널을 포함한다. 특정 실시형태에서, 상기 채널 시스템 중 2 개 이상은 12-원 이상의 고리 채널을 포함한다. 이러한 제올라이트의 예는 BEA 및 FAU 를 포함하는 군으로부터 선택된 토폴로지를 포함하는 제올라이트를 포함하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0063] 특정 실시형태에서, 제올라이트는 2 개 이상의 서로 연결된 비평행 채널 시스템을 포함하고, 여기서, 상기 서로 연결된 비평행 채널 시스템 중 하나 이상은 10-원 이상의 고리 채널을 포함하고; 여기서, 상기 제올라이트는 24 이상, 보다 특히, 25 이상, 예를 들면, 30 이상, 예를 들면, 35 이상, 예를 들면, 40 이상, 예를 들면, 50 이상, 예를 들면, 60 이상, 예를 들면, 70 이상, 예를 들면, 80 이상, 예를 들면, 90 이상, 또는, 예를 들면,

100 이상의 Si/X_2 골격 비를 추가로 포함한다. 바람직하게는, 제올라이트는 2 개 또는 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템을 포함하고, 여기서, 상기 서로 연결된 비평행 채널 시스템 중 하나 이상은 10-원 이상의 고리 채널을 포함하고; 여기서, 상기 제올라이트는 24 이상, 보다 특히, 25 이상, 예를 들면, 30 이상, 예를 들면, 35 이상, 예를 들면, 40 이상, 예를 들면, 50 이상, 예를 들면, 60 이상, 예를 들면, 70 이상, 예를 들면, 80 이상, 예를 들면, 90 이상, 또는, 예를 들면, 100 이상의 Si/Al_2 골격 비를 추가로 포함한다.

[0064]

특정 실시형태에서, 상기 제올라이트는 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템을 포함하고, 여기서, 상기 서로 연결된 비평행 채널 시스템 중 2 개 이상은 10-원 이상의 고리 채널을 포함하고; 여기서, 상기 제올라이트는 6 이상, 보다 특히 8 이상, 예를 들면, 10 이상, 예를 들면, 15 이상, 예를 들면, 20 이상, 예를 들면, 25 이상, 예를 들면, 30 이상, 예를 들면, 35 이상, 예를 들면, 40 이상, 예를 들면, 50 이상, 예를 들면, 60 이상, 예를 들면, 70 이상, 예를 들면, 80 이상, 예를 들면, 90 이상, 또는, 예를 들면, 100 이상의 Si/X_2 골격 비를 추가로 포함한다. 바람직하게는, 상기 제올라이트는 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템을 포함하고, 여기서, 상기 서로 연결된 비평행 채널 시스템 중 2 개 이상은 10-원 이상의 고리 채널을 포함하고; 여기서, 상기 제올라이트는 6 이상, 보다 특히 8 이상, 예를 들면, 10 이상, 예를 들면, 15 이상, 예를 들면, 20 이상, 예를 들면, 25 이상, 예를 들면, 30 이상, 예를 들면, 35 이상, 예를 들면, 40 이상, 예를 들면, 50 이상, 예를 들면, 60 이상, 예를 들면, 70 이상, 예를 들면, 80 이상, 예를 들면, 90 이상, 또는, 예를 들면, 100 이상의 Si/Al_2 골격 비를 추가로 포함한다.

[0065]

대부분의 실시형태에서, Si/X_2 골격 비가 증가하고, 바람직하게는 Si/Al_2 골격 비가 증가함에 따라, 하이드록시 카복실산 및/또는 아미노카복실산의 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아마이드로의 전환율은 증가한다. 일부 실시형태에서, 높은 Si/X_2 골격 비에서, Si/X_2 골격 비가 더 증가함에 따라, 전환율은 감소할 수 있는 것으로 관찰된다. 이론에 제한되고자하지 않고, 이것은 높은 Si/X_2 골격 비를 가지는 제올라이트 중의 낮은 양의 산 부위와 관련되는 것으로 믿어진다. 그러므로, 특정 실시형태에서, 제올라이트는 280 미만의 Si/X_2 골격 비를 가진다. 추가의 실시형태에서, 제올라이트는 200 미만의 Si/X_2 골격 비를 가진다. 바람직하게는, 제올라이트는 280 미만의 Si/Al_2 골격 비를 가진다. 추가의 실시형태에서, 제올라이트는 200 미만의 Si/Al_2 골격 비를 가진다.

[0066]

본원에서 기재된 방법에서 사용된 제올라이트는 AlO_4 사면체, BO_4 사면체 또는 둘 다를 포함할 수 있다. 따라서, 일부 실시형태에서, X_2 는 $(\text{Al}_2 + \text{B}_2)$ 이다. 따라서, 주어진 제올라이트의 경우, Si/X_2 골격 비는 B 에 의한 골격 Al 의 치환시 여전히 동일하게 유지하거나, 그 반대도 동일하다. 그러나, 특정 실시형태에서, 제올라이트는 BO_4 사면체 또는 이의 무의미한 양 (예를 들면, 100 이상의 Al/B 비) 을 포함할 수 없는 것으로 예상된다. 따라서, 특정 실시형태에서, X_2 는 Al_2 일 수 있다.

[0067]

본원에서 언급된 Si/X_2 골격 비는, 달리 명시되지 않는다면, NMR 을 통해 측정된 몰 비이다. 당업자는, 본원에서 언급된 Si/X_2 골격 비가 $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$ 몰 비와 동일하고, 여기서, X_2O_3 은 $(\text{Al}_2\text{O}_3$ 및/또는 $\text{B}_2\text{O}_3)$ 인 것을 이해할 것이다. 더욱이, 당업자는, Si/X_2 골격 비를 2 로 나눔으로써, Si/X 몰 비가 수득되고, 여기서, X 는 (Al 및/또는 B) 인 것을 이해할 것이다.

[0068]

바람직하게는, 제올라이트 토폴로지로 정의된 채널은 모노머에 접근가능할 정도로 충분히 크지만, 삼량체 또는 더 높은 차수의 올리고머의 유의미한 형성 및/또는 확산을 방지하기에 충분히 작다. 따라서, 특정 실시형태에서, 제올라이트는 최대 18 개, 바람직하게는 최대 14 개, 예를 들면, 최대 12 개의 고리 크기를 가지는 채널만을 포함한다.

[0069]

바람직한 실시형태에서, 본원에서 기재된 방법에서 사용하기에 적합한 제올라이트는 BEA, MFI, FAU, MEL, FER 및 MWW 를 포함하는 군으로부터 선택된 토폴로지를 포함한다. 본 발명자들은, 이들 제올라이트가 사이클릭 에스테르로의 특히 높은 선택성을 제공한다는 것을 밝혀냈다. 특정 실시형태에서, 제올라이트(들)는 BEA, MFI, FAU 및 MWW 로 이루어진 군으로부터 선택된 토폴로지를 포함한다. 특정 실시형태에서, 제올라이트(들)는 BEA 토폴로지를 가지는 제올라이트를 포함한다.

[0070]

본원에서 기재된 방법에서 사용하기에 적합한 시판되는 제올라이트의 예는 베타 다형체 A (BEA 토폴로지), ZSM-

5 (Mobil; MFI 토폴로지), Y 제올라이트 (FAU 토폴로지) 및 MCM-22 (Mobil; MWW 토폴로지) 를 포함하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0071] 특정 실시형태에서, 제올라이트는 4.5 Å 의 평균 (등가) 직경을 가지는 채널을 포함한다. 보다 구체적으로, 제올라이트는 4.5 Å 이상의 평균 직경을 가지는 2 개 이상의 비평행 채널을 포함할 수 있다. 채널 직경은, 당업자에게 공지되어 있듯이, 제올라이트 골격 유형의 지식을 통해, 또는 x-선 회절 (XRD) 측정을 통해 이론적으로 결정될 수 있다. 바람직하게는, 제올라이트는, 4.5 Å 과 13.0 Å 사이, 보다 바람직하게는 4.5 Å 과 8.5 Å 사이의 평균 (등가) 직경을 가지는 2 개 이상의 비평행 및 서로 연결된 채널을 포함한다. 바람직하게는, 적절한 토폴로지를 위한 직경은 상기에서 언급된 국제 표준 문헌 [Atlas of Zeolite structures] 또는 <http://www.iza-structure.org/databases/> 에서 발견되는 상응하는 온라인 데이터베이스로부터 취득된다. 채널의 (등가) 직경은 또한, 예를 들면, 문헌 [Groen *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials* 2003, 60, 1-17; Storck *et al.*, *Applied Catalysis A: General* 1998, 174, 137-146; 및 Rouquerol F, Rouquerol J and Sing K, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*, Academic Press, London, 1999] 에서 논의된 바와 같이, N₂ 흡착을 통해 실험적으로 측정될 수 있다.

[0072] 일부 실시형태에서, 제올라이트는 메조기공을 추가로 포함할 수 있다. 메조기공의 존재는 미세기공에 대한 하이드록시카복실산의 접근성을 증가시킬 수 있고, 따라서, 반응 속도를 추가로 증가시킬 수 있다. 그러나, 제올라이트는 메조기공을 포함할 수 없는 것으로도 또한 예상된다.

[0073] 본원에서 사용되는 용어 "메조기공" 이란, 2.0 nm 내지 50 nm 의 평균 직경을 가지는 제올라이트 결정에서의 기공을 의미한다. 실린더로부터 이탈하는 기공 형상의 경우, 메조기공의 직경의 상기 범위는 등가의 실린더 기공을 참조한다. 메조기공 평균 직경은 N₂ 흡착과 같은 기체 수착 기법에 의해 결정될 수 있다.

[0074] 제올라이트(들)는 그대로, 예를 들면, 분말로서 사용될 수 있다. 특정 실시형태에서, 제올라이트(들)는, 추가의 정도 또는 촉매 활성을 최종 촉매 생성물에 제공하는 다른 물질과 조합함으로써, 촉매로 제형화될 수 있다. 제올라이트와 블렌딩될 수 있는 물질은 각종 불활성 또는 촉매 활성 물질, 또는 각종 바인더 물질일 수 있다. 이들 물질은 조성물, 예를 들면, 카올린 및 기타 점토, 포스페이트, 알루미나 또는 알루미나 졸, 티타니아, 금속 산화물, 예를 들면, 지르코니아, 석영, 실리카 또는 실리카 졸, 금속 실리케이트, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이들 성분은 촉매를 조밀화하고 제형화된 촉매의 강도를 증가시키는데 효과적이다. 각종 형태의 회토류 금속도 또한 촉매 제형에 첨가될 수 있다. 촉매는 펠릿, 구체로 제형화되거나, 다른 형상으로 압출되거나, 분무 건조 입자로 형성될 수 있다. 최종 촉매 생성물 중에 함유되는 제올라이트의 양은, 촉매 생성물의 총 중량을 기준으로 한 중량% 로, 전체 촉매의 0.5 중량% 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 2.5 중량% 내지 99.5 중량%, 바람직하게는 2.5 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게는 전체 촉매의 2.5 중량% 내지 90 중량%, 가장 바람직하게는 2.5 중량% 내지 80 중량%; 예를 들면, 20 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게는 20 중량% 내지 90 중량%, 가장 바람직하게는 20 중량% 내지 80 중량% 의 범위일 수 있다.

[0075] 일부 실시형태에서, 본원에서 기재된 방법에서 사용하기 위한 제올라이트(들)는 Si/X₂ 골격 비를 증가시키는 (합성 후) 처리에 노출될 수 있다. 제올라이트의 Si/Al₂ 골격 비의 증가 방법은 당업계에 공지되어 있으며, (수)열 처리를 통한 골격의 탈알루미늄, 산에 의한 골격 알루미늄의 추출, 및 실리콘 할로겐화물 또는 헥사플루오로실리케이트와의 반응에 의한 골격 알루미늄의 실리콘으로의 대체를 포함한다. 탈알루미늄 방법의 예는 문헌 [Remy *et al.*, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 12440-12447; 본원에 참조로 도입됨] 에 기재되어 있다.

[0076] 본원에서 기재된 방법에서 사용하기 위한 제올라이트는 바람직하게는 브뢴스테드 산성 제올라이트, 즉, 미세기공에서 양성자 공여 부위를 가지는 제올라이트이다. 일부 실시형태에서, 제올라이트는 0.05 mmol/g 건조 중량과 6.5 mmol/g 건조 중량 사이의 브뢴스테드 산 밀도를 가진다. 모든 Al T-부위가 산성 양성자 (양이온과 반대됨) 와 균형을 이룰 때, 브뢴스테드 산 밀도는, 예를 들면, 문헌 [G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth and J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, second edition, Wiley 2008] 에서 논의된 바와 같이, Si/Al₂ 골격 비로부터 직접 유도될 수 있다.

[0077] 본원에서 기재된 방법에서 사용하기 위한 제올라이트는 산성 형태 (산성 H-형 제올라이트) 로 취득될 수 있거나, H⁺ 이외의 양이온으로 (부분) 교환될 수 있다. 일부 실시형태에서, 산성 H-형 제올라이트는 그대로 사용될 수 있다. 일부 다른 실시형태에서, 본원에서 기재된 방법에서 사용하기 위한 제올라이트는 브뢴스테드

드 산 밀도를 증가시키는 (합성 후) 처리에 노출될 수 있다. 제올라이트 중의 브뢴스테드 산 부위는 암모늄 염에 의한 수성 이온 교환 후, 제올라이트 내부의 암모늄 이온의 열 분해에 의해 용이하게 생성될 수 있다.

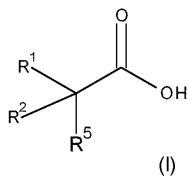
다르게는, 산 부위는 다가 금속 양이온 (예를 들면, Mg^{2+} , Ca^{2+} , La^{3+} 또는 혼합 희토류 양이온)의 염에 의한 수성 이온 교환 후, 열 탈수 [J. Weitkamp, *Solid State Ionics* 2000, 131, 175-188; 본원에 참조로 도입됨]에 의해 생성될 수 있다.

[0078] 폴리머성 촉매 (예를 들면, Amberlyst™)와 대조적으로, 본원에서 기재된 제올라이트 촉매는 본 발명의 방법에서 재생 및 재사용될 수 있다. 따라서, 본원에서 기재된 방법의 특정 실시형태는 제올라이트 촉매를 재생하는 단계를 포함할 수 있다. 제올라이트 촉매의 재생은 세척 또는 하소를 통해 수행될 수 있다. 바람직하게는, 제올라이트 촉매의 재생은, 예를 들면, 150℃ 이상의 온도에서 하소를 통해 수행된다. 특정 실시형태에서, 하소 온도는 200℃ 이상, 예를 들면, 300℃ 이상, 예를 들면, 400℃ 이상, 예를 들면, 약 450℃ 이다.

[0079] 본원에서 기재된 방법에서, 하나 이상의 하이드록시카복실산 및/또는 하나 이상의 아미노카복실산을 출발 물질로서 사용한다.

[0080] 본원에서 기재된 방법의 문맥에서 사용되는 하이드록시카복실산은 2-하이드록시카복실산 또는 6-하이드록시카복실산으로부터 선택된다. 또한, 이러한 화합물의 염 또는 에스테르도 사용될 수 있다. 특정 실시형태에서, 하나의 하이드록시카복실산만이 본 발명의 방법에서 사용된다. 일부 실시형태에서, 2 개의 상이한 하이드록시카복실산은, 예를 들면, 비대칭 이량체성 사이클릭 에스테르의 제조를 위해, 사용될 수 있는 것으로 예상된다. 특정 실시형태에서, 상기 2-하이드록시카복실산은 3 개 이상의 탄소 원자를 포함한다.

[0081] 일부 실시형태에서, 제올라이트는 하나 이상의 하기 식 (I)의 화합물:



[0082]

[0083]로서, 여기서,

[0084] R^5 는 OH 또는 NH_2 이고;

[0085] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 또는 C_{1-6} 알킬; C_{2-6} 알케닐; C_{6-10} 아릴; C_{1-10} 알킬 C_{6-10} 아릴렌; C_{6-10} 아릴 C_{1-6} 알킬렌; 또는 C_{2-6} 알킬닐로부터 선택된 기이고; 여기서, 각각의 기는 C_{1-6} 알킬, C_{1-6} 알킬옥시로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 임의로 치환되는 것인 식 (I)의 화합물

[0086] 또는 이의 염 또는 에스테르와 접촉된다. 추가의 실시형태에서, R^1 및 R^2 는 수소, 또는 C_{1-4} 알킬, C_{2-4} 알케닐 또는 C_{2-4} 알킬닐로부터 선택된 기로부터 각각 독립적으로 선택되고; 여기서, 각각의 기는 C_{1-6} 알킬, C_{1-6} 알킬옥시로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 임의로 치환되고; 바람직하게는 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-6} 알킬, C_{2-6} 알케닐, C_{6-10} 아릴, C_{1-10} 알킬 C_{6-10} 아릴렌, C_{6-10} 아릴 C_{1-6} 알킬렌 또는 C_{2-6} 알킬닐로부터 선택된다. 추가의 실시형태에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-4} 알킬 또는 C_{2-4} 알케닐로부터 선택된다.

[0087] 특정 실시형태에서, R^1 및 R^2 중 하나 이상은 수소가 아니다. 달리 명백히 명시되지 않는다면, 하기 용어의 각각은 명시된 의미를 가진다:

[0088] 기 또는 기의 일부분으로서의 " C_{1-6} 알킬"이란, 식 C_nH_{2n+1} (여기서, n은 1 내지 6의 범위의 수이다)의 하이드로카빌 라디칼을 의미한다. 일반적으로, 알킬기는 1 개 내지 6 개의 탄소 원자, 예를 들면, 1 개 내지 4 개의 탄소 원자를 포함한다. 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있으며, 본원에서 명시된 바와 같이 치환될 수 있다. 아래첨자가 본원에서 탄소 원자 뒤에서 사용될 때, 아래첨자란, 명명된 기가 함유할 수 있는 탄소 원자의 수를 의미한다. 따라서, 예를 들면, C_{1-4} 알킬은 1 개 내지 4 개의 탄소 원자의 알킬을 의미한다. 알

킬기의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 2 차 부틸, 3 차 부틸, 펜틸 및 이의 사슬형 이성질체, 헥실 및 이의 사슬형 이성질체이다.

[0089] 그 자체 또는 다른 치환기의 일부로서의 용어 " C_{2-6} 알케닐" 이란, 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는, 선형 또는 분지형일 수 있는 불포화 하이드로카빌기를 의미한다. 따라서, 바람직한 알케닐기는 2 개 내지 6 개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 개 내지 4 개의 탄소 원자를 포함한다. C_{2-6} 알케닐기의 비제한적인 예는 에테닐, 2-프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 2-펜테닐 및 이의 사슬형 이성질체, 2-헥세닐 및 이의 사슬형 이성질체, 2,4-펜타디에닐 등을 포함한다.

[0090] 그 자체 또는 다른 치환기의 일부로서의 용어 " C_{2-6} 알킬닐" 이란, 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하는, 선형 또는 분지형일 수 있는 불포화 하이드로카빌기를 의미한다. 따라서, 바람직한 알킬닐기는 2 개 내지 6 개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 개 내지 4 개의 탄소 원자를 포함한다. C_{2-6} 알킬닐기의 비제한적인 예는 에티닐, 2-프로피닐, 2-부티닐, 3-부티닐, 2-펜티닐 및 이의 사슬형 이성질체, 2-헥시닐 및 이의 사슬형 이성질체 등을 포함한다.

[0091] 그 자체 또는 다른 치환기의 일부로서의 본원에서 사용되는 용어 " C_{6-10} 아릴" 이란, 전형적으로 6 개 내지 10 개의 원자를 함유하는, 단일 고리(즉, 페닐), 또는 함께 융합(예를 들면, 나프탈렌)되거나 공유적으로 연결된 다중 방향족 고리(여기서, 하나 이상의 고리는 방향족이다)를 가지는 다중 불포화 방향족 하이드로카빌기를 의미한다. C_{6-10} 아릴의 예는 페닐, 나프틸, 인다닐 또는 1,2,3,4-테트라하이드로-나프틸을 포함한다.

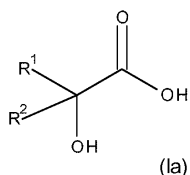
[0092] 본원에서 사용되는 용어 " C_{1-6} 알콕시" 또는 " C_{1-6} 알킬옥시"란, 식 $-OR^d$ (여기서, R^d 는 C_{1-6} 알킬이다)를 가지는 라디칼을 의미한다. 적합한 알콕시의 비제한적인 예는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, 2 차 부톡시, 3 차 부톡시, 펜틸옥시 및 헥실옥시를 포함한다.

[0093] 그 자체 또는 다른 치환기의 일부로서의 본원에서 사용되는 용어 " C_{1-6} 알킬렌" 이란, 2 가인 C_{1-6} 알킬기, 즉 2 개의 다른 기에 결합하기 위한 2 개의 단일 결합을 가지는 C_{1-6} 알킬기를 의미한다. 알킬렌기는 선형 또는 분지형일 수 있으며, 본원에서 명시된 바와 같이 치환될 수 있다. 알킬렌기의 비제한적인 예는 메틸렌 ($-\text{CH}_2-$), 에틸렌 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 메틸메틸렌 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-$), 1-메틸-에틸렌 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$), n-프로필렌 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2-메틸프로필렌 ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$), 3-메틸프로필렌 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$), n-부틸렌 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2-메틸부틸렌 ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 4-메틸부틸렌 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$), 펜틸렌 및 이의 사슬형 이성질체, 헥실렌 및 이의 사슬형 이성질체를 포함한다.

[0094] 기 또는 기의 일부로서의 용어 " C_{6-10} 아릴 C_{1-6} 알킬렌" 이란, 본원에서 정의된 바와 같은 C_{1-6} 알킬 (여기서, 수소 원자는 본원에서 정의된 바와 같은 C_{6-10} 아릴에 의해 대체된다)을 의미한다. C_{6-10} 아릴 C_{1-6} 알킬 라디칼의 예는 벤질, 펜에틸, 디벤질메틸, 메틸페닐메틸, 3-(2-나프틸)-부틸 등을 포함한다.

[0095] 그 자체 또는 다른 치환기의 일부로서의 본원에서 사용되는 용어 " C_{1-6} 알킬 C_{6-10} 아릴렌" 이란, 본원에서 정의된 바와 같은 C_{6-10} 아릴기 (여기서, 수소 원자는 본원에서 정의된 바와 같은 C_{1-6} 알킬에 의해 대체된다)를 의미한다.

[0096] 일부 실시형태에서, 하이드록시카복실산은 2-하이드록시카복실산, 보다 구체적으로는 하기 식 (Ia)의 화합물:



[0097] 로서, 여기서,

[0098]

[0099] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 또는 C_{1-6} 알킬; C_{2-6} 알케닐; C_{6-10} 아릴; C_{1-10} 알킬 C_{6-10} 아릴렌; C_{6-10} 아릴 C_{1-6} 알킬렌; 또는 C_{2-6} 알킬닐로부터 선택된 기이고; 여기서, 각각의 기는 C_{1-6} 알킬, C_{1-6} 알킬옥시로부터 선

택된 하나 이상의 치환기에 의해 임의로 치환되는 것인 식 (Ia) 의 화합물

[0100] 또는 이의 염 또는 에스테르이다. 추가의 실시형태에서, R^1 및 R^2 는 수소; 또는 C_{1-4} 알킬, C_{2-4} 알케닐 또는 C_{2-4} 알킬닐로부터 선택된 기로부터 각각 독립적으로 선택되고; 여기서, 각각의 기는 C_{1-6} 알킬, C_{1-6} 알킬옥시로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 임의로 치환되고; 바람직하게는 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-6} 알킬, C_{2-6} 알케닐, C_{6-10} 아릴, C_{1-10} 알킬 C_{6-10} 아릴렌, C_{6-10} 아릴 C_{1-6} 알킬렌 또는 C_{2-6} 알킬닐로부터 선택된다. 추가의 실시형태에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-4} 알킬 또는 C_{2-4} 알케닐로부터 선택된다.으로도 칭함

[0101] 특정 실시형태에서, R^1 및 R^2 중 하나 이상은 수소가 아니다.

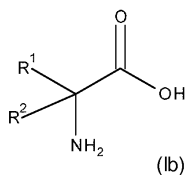
[0102] 특정 실시형태에서, 2-하이드록시카복실산 ("α-하이드록시카복실산"으로도 칭함) 은, R^1 이 수소이고, R^2 가 C_{1-6} 알킬; C_{2-6} 알케닐; C_{6-10} 아릴; C_{1-10} 알킬 C_{6-10} 아릴렌; C_{6-10} 아릴 C_{1-6} 알킬렌; 또는 C_{2-6} 알킬닐로부터 선택된 기이고; 여기서, 각각의 기는 C_{1-6} 알킬, C_{1-6} 알킬옥시로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 임의로 치환되고; 바람직하게는 R^2 가 C_{1-6} 알킬; C_{2-6} 알케닐; 또는 C_{2-6} 알킬닐로부터 선택되고; 바람직하게는 R^2 가 C_{1-4} 알킬 또는 C_{2-4} 알케닐인 것인 식 (Ia) 의 화합물이다.

[0103] 바람직한 실시형태에서, 식 (I) 또는 식 (Ia) 의 화합물은 락트산, 2-하이드록시부탄산, 2-하이드록시-3-부텐산 및 2-하이드록시헥산산을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 식 (I) 또는 식 (Ia) 의 화합물은 락트산이다.

[0104] 일부 실시형태에서, 하이드록시카복실산은 할로, C_{1-4} 알킬, C_{2-4} 알케닐 또는 C_{2-4} 알킬닐로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기에 의해 임의로 치환된 6-하이드록시카복실산, 예를 들면, 6-하이드록시헥산산이다. 6-하이드록시카복실산은 ε-락톤, 예를 들면, 카프로락톤의 제조에 특히 유용하다.

[0105] 바람직하게는, 상기 하이드록시카복실산은 락트산, 2-하이드록시부탄산, 2-하이드록시-3-부텐산, 2-하이드록시헥산산, 6-하이드록시헥산산 및 글리콜산을 포함하는 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 상기 하이드록시카복실산은 락트산이다.

[0106] 일부 실시형태에서, 아미노카복실산은 2-아미노카복실산, 보다 구체적으로는 하기 식 (Ib) 의 화합물:



[0107] [0108] 로서, 여기서,

[0109] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 또는 C_{1-6} 알킬; C_{2-6} 알케닐; C_{6-10} 아릴; C_{1-10} 알킬 C_{6-10} 아릴렌; C_{6-10} 아릴 C_{1-6} 알킬렌; 또는 C_{2-6} 알킬닐로부터 선택된 기이고; 여기서, 각각의 기는 C_{1-6} 알킬, C_{1-6} 알킬옥시로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 임의로 치환되는 것인 식 (Ib) 의 화합물

[0110] 또는 이의 염 또는 에스테르이다. 추가의 실시형태에서, R^1 및 R^2 는 수소, 또는 C_{1-4} 알킬, C_{2-4} 알케닐 또는 C_{2-4} 알킬닐로부터 선택된 기로부터 각각 독립적으로 선택되고; 여기서, 각각의 기는 C_{1-6} 알킬, C_{1-6} 알킬옥시로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 임의로 치환되고; 바람직하게는 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-6} 알킬, C_{2-6} 알케닐, C_{6-10} 아릴, C_{1-10} 알킬 C_{6-10} 아릴렌, C_{6-10} 아릴 C_{1-6} 알킬렌 또는 C_{2-6} 알킬닐로부터 선택된다. 추가의 실시형태에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-4} 알킬 또는 C_{2-4} 알케닐로부터 선택된다.

[0111] 특정 실시형태에서, R^1 및 R^2 중 하나 이상은 수소가 아니다.

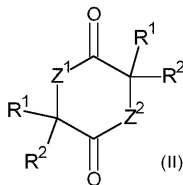
[0112] 특정 실시형태에서, 아미노카복실산은, R^1 이 수소이고, R^2 가 C_{1-6} 알킬; C_{2-6} 알케닐; C_{6-10} 아릴; C_{1-10} 알킬 C_{6-10} 아릴렌; C_{6-10} 아릴 C_{1-6} 알킬렌; 또는 C_{2-6} 알킬닐로부터 선택된 기이고; 여기서, 각각의 기는 C_{1-6} 알킬, C_{1-6} 알킬옥시로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 임의로 치환되고; 바람직하게는 R^2 가 C_{1-6} 알킬; C_{2-6} 알케닐; 또는 C_{2-6} 알킬닐로부터 선택되고; 바람직하게는 R^2 가 C_{1-4} 알킬 또는 C_{2-4} 알케닐인 것인 식 (Ib) 의 화합물이다.

[0113] 바람직한 실시형태에서, 식 (I) 또는 식 (Ib) 의 화합물은 알라닌일 수 있다.

[0114] 일부 실시형태에서, 아미노카복실산은 할로, C_{1-4} 알킬, C_{2-4} 알케닐 또는 C_{2-4} 알킬닐로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기에 의해 임의로 치환된 6-아미노카복실산, 예를 들면, 6-아미노헥산산이다. 6-아미노카복실산은 카프로락탐 및 이의 유도체의 제조에 특히 유용하다.

[0115] 본원에서 기재된 방법은 각종 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아마이드, 예를 들면, 이량체성 사이클릭 에스테르, 락톤, 이량체성 사이클릭 아마이드 또는 락탐의 제조에 사용될 수 있다.

[0116] 바람직한 실시형태에서, 본원에서 기재된 방법에 의해 제조된 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아마이드는 하기 식 (II) 의 화합물:



[0117]

[0118]로서, 여기서,

[0119] Z^1 은 O 또는 NH 이고;

[0120] Z^2 는 O 또는 NH 이고;

[0121] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 또는 C_{1-6} 알킬; C_{2-6} 알케닐; C_{6-10} 아릴; C_{1-10} 알킬 C_{6-10} 아릴렌; C_{6-10} 아릴 C_{1-6} 알킬렌; 또는 C_{2-6} 알킬닐로부터 선택된 기이고; 여기서, 각각의 기는 C_{1-6} 알킬, C_{1-6} 알킬옥시로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 임의로 치환된다. 추가의 실시형태에서, R^1 및 R^2 는 수소, 또는 C_{1-4} 알킬, C_{2-4} 알케닐 또는 C_{2-4} 알킬닐로부터 선택된 기로부터 각각 독립적으로 선택되고; 여기서, 각각의 기는 C_{1-6} 알킬, C_{1-6} 알킬옥시로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 임의로 치환되고; 바람직하게는 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-6} 알킬, C_{2-6} 알케닐, C_{6-10} 아릴, C_{1-10} 알킬 C_{6-10} 아릴렌, C_{6-10} 아릴 C_{1-6} 알킬렌 또는 C_{2-6} 알킬닐로부터 선택된다. 추가의 실시형태에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-4} 알킬 또는 C_{2-4} 알케닐로부터 선택된다.

[0122] 특정 실시형태에서, R^1 및 R^2 중 하나 이상은 수소가 아니다.

[0123] 식 (II) 의 화합물은 본원에서 기재된 하나 이상의 식 (I) 의 화합물의 반응에 의해 수득될 수 있다.

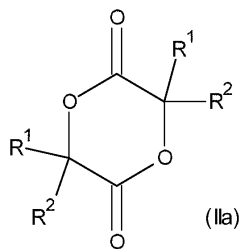
[0124] 바람직한 실시형태에서, 본원에서 기재된 방법에 의해 제조된 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아마이드는 대칭이다.

[0125] 일부 실시형태에서, 이량체성 사이클릭 에스테르 또는 사이클릭 아마이드는 비대칭인 것으로도 또한 예상된다. 식 (II) 의 비대칭 화합물의 제조를 위해서, 2 개의 상이한 식 (I) 의 화합물이 요구된다.

[0126] 바람직하게는, 본 발명의 방법은 하나 이상의 식 (I) 의 화합물, 또는 이의 염 또는 에스테르를

[0127] 하나 이상의 산성 제올라이트와 접촉시켜 식 (II) 의 화합물을 수득하는 단계를 포함하며,

- [0128] 상기 제올라이트는,
- [0129] - 2 개 이상의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 하나 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR 로 측정시 24 이상의 Si/X₂ 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템; 또는
- [0130] - 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 2 개 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR 로 측정시 6 이상의 Si/X₂ 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템
- [0131] 을 포함하고;
- [0132] 각각의 X 는 Al 또는 B 이다.
- [0133] 바람직하게는, 본 발명의 방법은 하나 이상의 식 (I) 의 화합물, 또는 이의 염 또는 에스테르를
- [0134] 하나 이상의 산성 제올라이트와 접촉시켜 식 (II) 의 화합물을 수득하는 단계를 포함하며,
- [0135] 상기 제올라이트는,
- [0136] - 2 개 또는 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 하나 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR 로 측정시 24 이상의 Si/Al₂ 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템; 또는
- [0137] - 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 2 개 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR 로 측정시 6 이상의 Si/Al₂ 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템
- [0138] 을 포함한다.
- [0139] 바람직한 실시형태에서, 본원에서 기재된 방법에 의해 제조된 사이클릭 에스테르는 하기 식 (IIa) 의 화합물:



- [0140]
- [0141] 로서, 여기서,
- [0142] R¹ 및 R² 는 각각 독립적으로 수소, 또는 C₁₋₆알킬; C₂₋₆알케닐; C₆₋₁₀아릴; C₁₋₁₀알킬C₆₋₁₀아릴렌; C₆₋₁₀아릴C₁₋₆알킬렌; 또는 C₂₋₆알킬닐로부터 선택된 기이고; 여기서, 각각의 기는 C₁₋₆알킬, C₁₋₆알킬옥시로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 임의로 치환되고; R¹ 및 R² 중 하나 이상은 수소가 아니다. 추가의 실시형태에서, R¹ 및 R² 는 수소, 또는 C₁₋₄알킬, C₂₋₄알케닐 또는 C₂₋₄알킬닐로부터 선택된 기로부터 각각 독립적으로 선택되고; 여기서, 각각의 기는 C₁₋₆알킬, C₁₋₆알킬옥시로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 임의로 치환되고; 여기서, R¹ 및 R² 중 하나 이상은 수소가 아니고; 바람직하게는 R¹ 및 R² 는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₆알킬, C₂₋₆알케닐, C₆₋₁₀아릴, C₁₋₁₀알킬C₆₋₁₀아릴렌, C₆₋₁₀아릴C₁₋₆알킬렌 또는 C₂₋₆알킬닐로부터 선택되고; 여기서, R¹ 및 R² 중 하나 이상은 수소가 아니다. 추가의 실시형태에서, R¹ 및 R² 는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₄알킬 또는 C₂₋₄알케닐로부터 선택되고, R¹ 및 R² 중 하나 이상은 수소가 아니다.
- [0143] 식 (IIa) 의 화합물은 본원에서 기재된 하나 이상의 식 (Ia) 의 화합물의 반응에 의해 수득될 수 있다.
- [0144] 특정 실시형태에서, 하이드록시카복실산은, R¹ 이 수소이고, R² 가 C₁₋₆알킬; C₂₋₆알케닐; C₆₋₁₀아릴; C₁₋₁₀알킬C₆₋₁₀아릴렌; C₆₋₁₀아릴C₁₋₆알킬렌; 또는 C₂₋₆알킬닐로부터 선택된 기이고; 여기서, 각각의 기는 C₁₋₆알킬, C₁₋₆알킬옥시

로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 임의로 치환되고; 바람직하게는 R^2 가 C_{1-6} 알킬; C_{2-6} 알케닐; 또는 C_{2-6} 알키닐로부터 선택되고; 바람직하게는 R^2 가 C_{1-4} 알킬 또는 C_{2-4} 알케닐인 것인 식 (IIa)의 화합물이다.

[0145]

바람직한 실시형태에서, 본원에서 기재된 방법에 의해 제조된 식 (IIa)의 화합물은 대칭이다.

[0146]

일부 실시형태에서, 식 (IIa)의 화합물은 비대칭인 것으로도 또한 예상된다. 식 (IIa)의 비대칭 화합물의 제조를 위해서, 2개의 상이한 식 (Ia)의 화합물이 요구된다.

[0147]

일부 실시형태에서, 사이클릭 에스테르는 하이드록시헥산산으로서 6-하이드록시카복실산을 사용하여 제조될 수 있는 락톤, 보다 구체적으로는 ϵ -락톤이다.

[0148]

바람직하게는, 사이클릭 에스테르의 제조 방법은 하나 이상의 식 (Ia)의 화합물을 하나 이상의 산성 제올라이트와 접촉시켜 식 (IIa)의 화합물을 수득하는 단계를 포함하며,

[0149]

상기 제올라이트는,

[0150]

- 2개 이상의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 하나 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR로 측정시 24 이상의 Si/ X_2 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템; 또는

[0151]

- 3개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 2개 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR로 측정시 6 이상의 Si/ X_2 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템

[0152]

을 포함하고;

[0153]

각각의 X는 Al 또는 B이다.

[0154]

보다 바람직하게는, 사이클릭 에스테르의 제조 방법은 하나 이상의 식 (Ia)의 화합물을 하나 이상의 산성 제올라이트와 접촉시켜 식 (IIa)의 화합물을 수득하는 단계를 포함하며,

[0155]

상기 제올라이트는,

[0156]

- 2개 또는 3개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 하나 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR로 측정시 24 이상의 Si/ Al_2 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템; 또는

[0157]

- 3개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 2개 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR로 측정시 6 이상의 Si/ Al_2 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템

[0158]

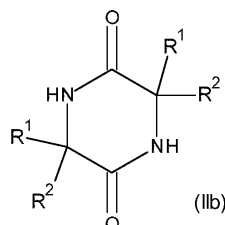
을 포함한다.

[0159]

바람직한 실시형태에서, 락트산은 락티드를 생성하기 위해서 본원에서 정의된 바와 같은 하나 이상의 제올라이트의 존재 하에 사용된다. 바람직하게는, L-락트산은 L-L-락티드를 생성하기 위해서 본원에서 정의된 바와 같은 하나 이상의 제올라이트의 존재 하에 사용된다. 바람직하게는, D-락트산은 D-D-락티드를 생성하기 위해서 본원에서 정의된 바와 같은 하나 이상의 제올라이트의 존재 하에 사용된다.

[0160]

일부 실시형태에서, 본원에서 기재된 방법에 의해 제조된 사이클릭 아마이드는 하기 식 (IIb)의 화합물:



[0161]

[0162]

로서, 여기서,

[0163]

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 또는 C_{1-6} 알킬; C_{2-6} 알케닐; C_{6-10} 아릴; C_{1-10} 알킬 C_{6-10} 아릴렌; C_{6-10} 아릴 C_{1-6} 알킬렌; 또는 C_{2-6} 알키닐로부터 선택된 기이고; 여기서, 각각의 기는 C_{1-6} 알킬, C_{1-6} 알킬옥시로부터 선

택된 하나 이상의 치환기에 의해 임의로 치환된다. 추가의 실시형태에서, R^1 및 R^2 는 수소, 또는 C_{1-4} 알킬, C_{2-4} 알케닐 또는 C_{2-4} 알키닐로부터 선택된 기로부터 각각 독립적으로 선택되고; 여기서, 각각의 기는 C_{1-6} 알킬, C_{1-6} 알킬옥시로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 임의로 치환되고; 바람직하게는 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-6} 알킬, C_{2-6} 알케닐, C_{6-10} 아릴, C_{1-10} 알킬 C_{6-10} 아릴렌, C_{6-10} 아릴 C_{1-6} 알킬렌 또는 C_{2-6} 알키닐로부터 선택된다. 추가의 실시형태에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-4} 알킬 또는 C_{2-4} 알케닐로부터 선택된다.

[0164] 특정 실시형태에서, R^1 및 R^2 중 하나 이상은 수소가 아니다.

[0165] 식 (IIb) 의 화합물은 본원에서 기재된 하나 이상의 식 (Ib) 의 화합물의 반응에 의해 수득될 수 있다.

[0166] 특정 실시형태에서, 하이드록시카복실산은, R^1 이 수소이고, R^2 가 C_{1-6} 알킬; C_{2-6} 알케닐; C_{6-10} 아릴; C_{1-10} 알킬 C_{6-10} 아릴렌; C_{6-10} 아릴 C_{1-6} 알킬렌; 또는 C_{2-6} 알키닐로부터 선택된 기이고; 여기서, 각각의 기는 C_{1-6} 알킬, C_{1-6} 알킬옥시로부터 선택된 하나 이상의 치환기에 의해 임의로 치환되고; 바람직하게는 R^2 가 C_{1-6} 알킬; C_{2-6} 알케닐; 또는 C_{2-6} 알키닐로부터 선택되고; 바람직하게는 R^2 가 C_{1-4} 알킬 또는 C_{2-4} 알케닐인 것인 식 (IIb) 의 화합물이다.

[0167] 바람직한 실시형태에서, 본원에서 기재된 방법에 의해 제조된 식 (IIb) 의 화합물은 대칭이다.

[0168] 일부 실시형태에서, 식 (IIb) 의 화합물은 비대칭인 것으로도 또한 예상된다. 식 (IIb) 의 비대칭 화합물의 제조를 위해서, 2 개의 상이한 식 (Ib) 의 화합물이 요구된다.

[0169] 일부 실시형태에서, 사이클릭 아미드는 아미노핵산으로서 6-아미노카복실산을 사용하여 제조될 수 있는 락탐, 보다 구체적으로는 ϵ -락탐, 예를 들면, 카프로락탐이다.

[0170] 바람직하게는, 사이클릭 아미드의 제조 방법은 하나 이상의 식 (Ib) 의 화합물을 하나 이상의 산성 제올라이트와 접촉시켜 식 (IIb) 의 화합물을 수득하는 단계를 포함하며,

[0171] 상기 제올라이트는,

[0172] - 2 개 또는 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 하나 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR 로 측정시 24 이상의 Si/ X_2 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템;

[0173] - 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템으로서, 상기 채널 시스템 중 2 개 이상은 10-원 이상의 고리 채널; 및 NMR 로 측정시 6 이상의 Si/ X_2 골격 비를 포함하는 것인 채널 시스템

[0174] 을 포함하고;

[0175] 각각의 X 는 Al 또는 B 이다.

[0176] 하이드록시카복실산 및/또는 아미노카복실산은 용액 또는 유화액으로, 바람직하게는 용액으로 제공된다.

[0177] 적절한 용매는, 본원에서 기재된 반응 생성물이 가용성이고 적절한 비점을 가지는 용매일 수 있다. 보다 구체적으로, 비점은 바람직하게는 비점 온도에서 허용가능한 반응 속도가 달성되도록 충분히 높지만, 분해 생성물의 형성이 회피되거나 최소화될 수 있도록 충분히 낮다. 바람직하게는, 용매는 물과 공비혼합물을 형성하고, 따라서, 공비 증류를 통한 물의 제거를 가능하게 한다. 공비 용매는 수 비혼화성 방향족 용매, 수 비혼화성 지방족 또는 사이클릭 탄화수소 용매, 수용성 용매, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 수 비혼화성 공비 용매가 바람직한데, 이는 증류 후, 이들을 재생될 용매와 용이하게 분리할 수 있고, 물을 시스템으로부터 제거할 수 있기 때문이다. 더욱이, 반응 과정 동안 수득된 잠재적 부생성물 (예를 들면, 하이드록시카복실산 및/또는 아미노카복실산의 수용성의 짧은 올리고머) 은 전형적으로 수 상에 용해하는 반면, 관심 대상의 사이클릭 에스테르 및/또는 사이클릭 아미드는 전형적으로 여전히 유기 용매 상에 유지된다. 이것은 추출을 통한 관심 대상의 생성물로부터 부생성물의 분리, 및 반응 과정에서 후속적인 수용성 생성물 (가수분해 후) 의 재진입을 용이하게 한다.

[0178] 사이클릭 에스테르와의 잠재적인 반응성 때문에 바람직하지 않은 용매는, 알코올, 유기산, 알코올을 함유하는

에스테르 및 에테르, 과산화물 및/또는 산 불순물, 적합한 엔올 형태를 가지는 케톤 및 알데하이드, 및 아민을 포함한다.

[0179] 적합한 용매는 방향족 탄화수소 용매, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 트리메틸벤젠 (예를 들면, 1,3,5-트리메틸벤젠), 메틸에틸벤젠, n-프로필벤젠, 이소프로필벤젠, 디에틸벤젠, 이소부틸벤젠, 트리에틸벤젠, 디이소프로필벤젠, n-아밀나프탈렌 및 트리메틸벤젠; 에테르 용매, 예를 들면, 에틸 에테르, 이소프로필 에테르, n-부틸 에테르, n-헥실 에테르, 2-에틸헥실 에테르, 에틸렌 옥사이드, 1,2-프로필렌 옥사이드, 디옥솔란, 4-메틸디옥솔란, 1,4-디옥산, 디메틸디옥산, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디-n-부틸 에테르, 테트라하이드로푸란 및 2-메틸테트라하이드로푸란; 지방족 탄화수소 용매, 예를 들면, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 이소헥산, n-헵탄, 이소헵탄, 2,2,4-트리메틸펜탄, n-옥탄, 이소옥탄, 사이클로헥산 및 메틸사이클로헥산; 및 케톤 용매, 예를 들면, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 n-프로필 케톤, 메틸 n-부틸 케톤, 디에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 n-펜틸 케톤, 에틸 n-부틸 케톤, 메틸 n-헥실 케톤, 디이소부틸 케톤, 트리메틸노나논, 사이클로헥사논, 2-헥사논, 메틸사이클로헥사논, 2,4-펜타디온, 아세토닐아세톤, 아세토페논 및 펜콘을 포함할 수 있다.

[0180] 특히 바람직한 용매는 톨루엔, 오르토-자일렌, 메타-자일렌, 파라-자일렌, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 트리메틸벤젠, 아니솔 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0181] 본원에서 기재된 방법에서, 하이드록시카복실산(들) 및/또는 아미노카복실산(들)은 하이드록시카복실산(들) 및/또는 아미노카복실산(들)을, 고농도로, 예를 들면, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 1 중량% (wt%) 이상, 예를 들면, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 3 중량% (wt%) 이상, 예를 들면, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 5 중량% (wt%) 이상, 예를 들면, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 10 wt% 이상, 예를 들면, 15 wt% 이상, 예를 들면, 20 wt% 이상, 예를 들면, 25 wt% 이상, 예를 들면, 30 wt% 이상, 예를 들면, 35 wt% 이상, 예를 들면, 40 wt% 이상, 예를 들면, 45 wt% 이상, 또는, 예를 들면, 50 wt% 이상의 농도로 포함하는 조성물로, 예를 들면, 용매 또는 희석제로 제공될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 하이드록시카복실산 (또는 이의 염 또는 에스테르) 은 하이드록시카복실산 (또는 이의 염, 에스테르 또는 아미드) 을, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 1 중량% 이상의 농도로 포함하는 조성물로 제공될 수 있다. 추가의 실시형태에서, 조성물은 하이드록시카복실산, 바람직하게는 락트산을, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 5 wt% 이상, 예를 들면, 5 wt% 이상, 예를 들면, 10 wt% 이상, 예를 들면, 15 wt% 이상, 예를 들면, 20 wt% 이상, 예를 들면, 25 wt% 이상, 예를 들면, 30 wt% 이상, 예를 들면, 35 wt% 이상, 예를 들면, 40 wt% 이상, 예를 들면, 45 wt%, 또는, 예를 들면, 50 wt% 이상의 농도로 포함할 수 있다.

[0182] 본원에서 기재된 방법은 바람직하게는 물 제거의 조건 하에 수행된다. 이것은 각종 방법, 예를 들면, 공비 증류, 증발을 통해, 분자체 또는 삼투막을 사용함으로써, 물과 수화 결정을 형성하는 무수 염을 사용함으로써, 공급물 스트림을 물 흡수성 물질, 예를 들면, 다당류 또는 실리카와 접촉시킴으로써 취득될 수 있다. 바람직하게는, 공비 증류를 사용한다. 바람직한 실시형태에서, 물은 공비 증류에 의해, 예를 들면, Dean-Stark 장치를 통해 반응 혼합물로부터 적어도 부분적으로 제거된다.

[0183] 본원에서 기재된 방법은 대기압에서 또는 대기압 부근에서 수행될 수 있으며, 전형적으로는 0.5 bar 와 20 bar 사이의 압력에서 수행된다. 특정 실시형태에서, 방법은 0.5 bar 와 5 bar 사이, 보다 구체적으로는 0.9 bar 와 1.1 bar 사이의 압력에서 수행된다.

[0184] 반응은 비교적 낮은 온도에서 수행될 수 있고, 따라서, 당업계에서 공지된 다른 방법 보다 에너지를 덜 필요로 할 수 있다. 특정 실시형태에서, 반응은 반응 혼합물의 비점에서 수행된다. 특정 실시형태에서, 반응에 사용되는 가열 장치의 온도는 50℃ 내지 300℃ 의 범위일 수 있다. 한 실시형태에서, 가열 장치의 보다 높은 온도는 반응 혼합물의 동일한 비점 온도에서 증가된 환류력 (reflux power) 을 초래할 것이다.

[0185] 특정 실시형태에서, 하이드록시카복실산 또는 아미노카복실산의 순수 이성질체 형태를 사용할 수 있다. 그러나, 특정 실시형태에서, 하이드록시카복실산 또는 아미노카복실산의 라세미 혼합물을 사용할 수 있는 것으로도 또한 예상된다. 순수한 이성질체 형태는 동일한 기본 분자 구조의 다른 거울상 이성질체 또는 부분입체 이성질체 형태를 실질적으로 포함하지 않는 이성질체로서 정의한다. 특히, 용어 "입체이성질체적으로 순수한" 또는 "키랄적으로 순수한" 은 약 80% 이상 (즉, 90% 이상의 한 이성질체 및 최대 10% 의 가능한 나머지 이성질체), 바람직하게는 90% 이상, 보다 바람직하게는 94% 이상, 가장 바람직하게는 97% 이상의 입체이성질체 과량을 가지는 화합물에 관한 것이다. 용어 "거울상 이성질체적으로 순수한" 및 "부분입체 이성질체적으로 순수한" 은 유사한 방식으로 문제의 혼합물의 거울상 이성질체 과량에 관하여, 각각 부분입체 이성질체 과량을 가

지는 화합물에 관한 것으로 이해되어야 한다.

[0186] 본원에서 사용되는 용어 "거울상 이성질체 과량" 또는 "% ee" 란, 서로에 대한 거울상 이성질체의 양을 의미한다. 이것은 다음과 같이 계산될 수 있다:

[0187] $\% ee = \frac{([A]-[B])}{([A]+[B])} \times 100$,

[0188] 여기서, [A] 는 하나의 거울상 이성질체의 농도이고, [B] 는 나머지 거울상 이성질체의 농도이다. 물론, 각각의 거울상 이성질체의 농도는 동일한 기준으로 표현되며, 몰 기준의 중량으로 표현될 수 있는데, 이는 거울상 이성질체가 동일한 분자량을 가지기 때문이다.

[0189] 결론적으로, 거울상 이성질체의 혼합물이 하기 제조 방법 중의 임의의 제조 방법 동안 수득되는 경우, 이것은 적합한 키랄 정지상을 사용하여 액체 크로마토그래피로 분리될 수 있다. 적합한 키랄 정지상은, 예를 들면, 다당류, 특히, 셀룰로오스 또는 아밀로오스 유도체이다. 키랄 정지상을 기반으로 하는 시판되는 다당류는 ChiralCel™ CA, OA, OB, OC, OD, OF, OG, OJ 및 OK, 및 Chiralpak™ AD, AS, OP(+) 및 OT(+) 이다. 상기 다당류 키랄 정지상과 조합하여 사용하기 위한 적절한 용리액 또는 이동상은 알코올, 예를 들면, 에탄올, 이소프로판올 등으로 개질된 hexan 등이다.

[0190] 그러므로, 본원에서 기재된 방법은 거울상 이성질체적으로 순수한 사이클릭 에스테르의 제조에 사용될 수 있다. 실제로, 본 발명자들은, 상기 방법 동안 어떠한 유의미한 라세미화도 일어나지 않는다는 것을 밝혀냈다. 이것은, 거울상 이성질체적으로 순수한 출발 생성물 (하이드록시카복실산) 을 사용하는 경우, 생성된 사이클릭 에스테르도 또한 추가의 정제 없이도 거울상 이성질체적으로 순수할 것이라는 것을 의미한다. 따라서, 특정 실시형태에서, 본원에서 기재된 방법에서 사용되는 하이드록시카복실산(들)은 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상의 거울상 이성질체 과량으로 거울상 이성질체적으로 순수하다.

[0191] 락티드는 2 개의 비대칭 탄소 원자를 가지므로, 이것은 3 개의 입체이성질체 형태로 수득될 수 있다: 두 비대칭 탄소 원자가 L (또는 S) 배치를 가지는 L-L-락티드; 두 비대칭 탄소 원자가 D (또는 R) 배치를 가지는 D-D-락티드; 및 하나의 비대칭 탄소 원자가 L-배치를 가지고, 나머지가 D-배치를 가지는 메조-락티드 (D-L-락티드).

[0192] 본원에서 기재된 방법의 특정 실시형태에서, 하이드록시카복실산은 L-락트산 (90% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 보다 바람직하게는 98% 이상의 거울상 이성질체 과량을 가짐) 이고, 상응하는 사이클릭 에스테르는 L-L-락티드이다.

[0193] 본원에서 기재된 방법의 특정 실시형태에서, 하이드록시카복실산은 D-락트산 (90% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 보다 바람직하게는 98% 이상의 거울상 이성질체 과량을 가짐) 이고, 상응하는 사이클릭 에스테르는 D-D-락티드이다.

[0194] 본 발명은 본 발명의 특정 실시형태의 하기 비제한적인 예시에 의해 지금 설명할 것이다.

[0195] 실시예

[0196] 실시예 1: 락트산으로부터의 락티드의 제조

[0197] 본 실시예에서, 몇 개의 제올라이트를 L-락트산으로부터의 L-L-락티드의 합성을 위한 촉매로서 테스트하였다.

[0198] 다음과 같은 제올라이트를 사용하였다: CBV500, CBV600, CBV720, CBV760, 및 CBV780 (Zeolyst International 사로부터 구입가능, NH₄ 또는 H-형); H-BEA (Sud-Chemie 사로부터 구입가능), 다양한 Si/Al₂ 비를 가지는 NH₄-ZSM-5 (Zeolyst International 사로부터 구입가능); H-MOR (Sud-Chemie 사로부터 구입가능); H-FER (Zeolyst International 사로부터 구입가능); H-MCM-22 (ACSMaterial 사로부터 구입가능); LaX 및 LaY (문헌 [C. F. Heylen and P. A. Jacobs, Advances in Chemistry Series, 1973, 121, 490-500] 에 따라 NaY 또는 NaX 를 출발 물질로 하여 제조함, Evonik 사로부터 구입가능).

[0199] 제올라이트를 이들의 브뢴스테드 산성 형태 (H-형) 로 사용하였다. 일반적으로, 다른 양이온 (예를 들면, 나트륨 양이온) 과 (부분) 교환된 제올라이트가 제공되었을 때, 이들을 교환하고 하소시켜 산성을 최대화하고 H-형을 달성하였다. 전형적으로, 습식 기준으로 제올라이트 (예를 들면, Na) 1.0 g 당 100 mL 의 0.5 M NH₄Cl 수용액을 첨가하였다. 혼합물을 환류 조건 하에 4 시간 동안 가열하였다. 이어서, 제올라이트를

여과로 분리하고, 교환 절차를 반복하였다. 제올라이트를 다시 분리하고, 1L 의 물로 세척하였다. 이러한 방식으로, 제올라이트의 NH_4 -형을 수득한다. 이러한 암모늄 교환된 형태를 브뢴스테드 산성 형태로 변형시키기 위해서, 제올라이트를 전형적으로 450℃ 의 온도에서 12 시간 동안 하소시켰다. 3 ℃/분의 온도 경사를 적용하였다. 수득된 제올라이트를 공기와 접촉시키면서 실온에서 보관하였다.

[0200]

전형적인 실험에서, 반응 플라스크에 톨루엔 중의 약 10 wt% L-락트산 (L-LA) 의 혼합물을 주입하였다. 달리 언급되지 않는다면, 1 g 의 90 wt% L-LA (수정, Acros Organics 사로부터 수득함) 를 10 ml 의 톨루엔과 혼합함으로써 용액을 제조하였다. 하나의 실험 (촉매로서 H-FER 제올라이트를 사용함) 에서, 1.65 g 의 50 wt% L-LA (수정, Sigma-Aldrich 사로부터 수득함) 를 10 ml 의 톨루엔과 혼합함으로써 용액을 제조하였다. 본원에서 실험을 위해 사용된 조건에서, 이들 조건 하에 이들 출발 용액 사이에서 어떠한 유의미한 차이도 관찰되지 않았다.

[0201]

제올라이트를 반응 혼합물에 첨가하고 (10 mL 의 용액 당 약 0.5 g 의 제올라이트), 반응 플라스크를 약 130℃ 의 온도의 고온 오일 욕에 넣음으로써 혼합물을 가열하고, 계속하여 혼합하고, 반응 혼합물의 온도는 사용된 용매 및 조성물에 의존적이었다. 반응 혼합물로부터 물을 제거하기 위해 Dean-Stark 포획을 사용하였다. 전형적으로, 반응 혼합물을 교반 하에 약 3 시간 동안 가열한 후, 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 3 시간 후의 반응 혼합물 중의 락트산 올리고머, 락트산 및 락티드의 상대량은 각각의 촉매로 수득가능한 수율을 나타내는데, 이는 반응 혼합물이 양호한 촉매에 대해 3 시간 후에 유의미하게 변하지 않기 때문이다. 이것은 도 1로부터 이해할 수 있는데, 도 1 은 25 의 Si/Al₂ 골격 비를 가지는 H-BEA 제올라이트 촉매를 사용하는, 다양한 시간에서 반응기에서의 반응 생성물의 상대량을 나타낸다. 그러나, 일부 촉매의 경우, 최대 농도가 더 빨리 수득될 수 있다는 것을 유의한다.

[0202]

기준 실험은 공지된 황산 촉매 (10 mL 의 용액 당 0.01 g) 및 Amberlyst® 15 Wet (10 mL 의 용액 당 약 0.5 g) 를 사용하여 수행하였다. 기준 촉매의 양은 산 부위의 총량이 제올라이트의 산 부위의 양과 비슷하도록 선택되고, 따라서, 공정한 비교를 가능하게 한다.

[0203]

각각의 실험의 경우, 락트산의 총 전환율 및 락티드 수율은 ¹H NMR 을 통해 측정하였다. 또한, 불꽃 이온화 검출기를 가지는 기체 크로마토그래피 (GC/FID) 및 uv-가시광선 검출기를 가지는 고압 액체 크로마토그래피 (HPLC) 를 사용하여 대조군 측정도 수행하였다. 락트산의 총 전환율은 락티드, 삼량체 또는 기타 올리고머로 반응된 락트산의 분율을 포함한다. 락티드 수율은 락티드로 반응된 공급 락트산의 분율만을 포함한다.

[0204]

2 개 또는 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템을 가지는 모든 제올라이트 (여기서, 상기 시스템 중 하나 이상은 10-원 이상의 고리 채널 및 24 이상의 Si/Al₂ 골격 비를 포함한다) 및 3 개의 서로 연결된 비평행 채널 시스템을 가지는 모든 제올라이트 (여기서, 상기 채널 시스템 중 2 개 이상은 10-원 이상의 고리 채널 및 6 이상의 Si/Al₂ 골격 비를 포함한다) 는 락티드 수율을 20% 초과, 약 70% 이하로 제공하였다.

[0205]

각종 실험의 결과를 표 1 에 요약한다. 일부 제올라이트의 경우, Si/Al₂ 골격 비는 Si/Al₂ 벌크 비와 다를 수 있다는 것을 유의한다. 모든 제올라이트의 경우, Si/Al₂ 골격 비를 제공하는데, 이는 이것이 촉매작용에 대해 가장 관련된 비율이기 때문이다. 일부 제올라이트의 경우, Si/Al₂ 벌크 비도 또한 제공한다 (괄호 사이).

표 1

촉매명	토폴로지	고리 크기	서로 연결된 비평행 채널 시스템의 수	Si/Al ₂ 골격 비	LA 전환율 (%)	락티드 수율(%)
H-FER*	FER	10-8	2 개의 시스템 (10-원 고리 채널을 갖는 1 개의 시스템 포함)	25	78.0*	25.1*
H-MCM-22	MWW	10-10	10-원 고리 채널을 갖는 2 개의 시스템	25	84.7	31.4
LaY	FAU	12-12-12	12-원 고리 채널을 갖는 3 개의 시스템	5.2	72.4	10.5
LaX	FAU	12-12-12	12-원 고리 채널을 갖는 3 개의 시스템	2.4	85.5	12
H-MOR	MOR	12-8	서로 연결되지 않은 채널 시스템 (12- 및 8-원 고리를 갖는 평행 채널 시스템)	22	71.5	18.4
H-BEA	BEA	12-12-12	12-원 고리 채널을 갖는 3 개의 시스템	150	98.0	59.1
H-BEA	BEA	12-12-12	12-원 고리 채널을 갖는 3 개의 시스템	25	94.4	67.9
HCBV 780	FAU	12-12-12	12-원 고리 채널을 갖는 3 개의 시스템	75 (74)	93.3	45.7
HCBV 760	FAU	12-12-12	12-원 고리 채널을 갖는 3 개의 시스템	60 (54.6)	97.0	52.4
HCBV 600	FAU	12-12-12	12-원 고리 채널을 갖는 3 개의 시스템	19 (5.6)	89.9	53.4
HCBV 500	FAU	12-12-12	12-원 고리 채널을 갖는 3 개의 시스템	9 (5.2)	85.7	21.2
H-ZSM 5	MFI	10-10	10-원 고리 채널을 갖는 2 개의 시스템	280	56.2	20.3
H-ZSM 5	MFI	10-10	10-원 고리 채널을 갖는 2 개의 시스템	160	88.5	52.6
H-ZSM 5	MFI	10-10	10-원 고리 채널을 갖는 2 개의 시스템	80	78.8	42.7
H-ZSM 5	MFI	10-10	10-원 고리 채널을 갖는 2 개의 시스템	50	71.5	27.8
H-ZSM 5	MFI	10-10	10-원 고리 채널을 갖는 2 개의 시스템	23	61.1	9.4
H ₂ SO ₄	na	na	na	na	100	8.1
Amberlyst 15	na	na	na	na	94.4	20.2
촉매 없음	na	na	na	na	52.1	8.1

na: 해당 없음

* 출발 용액은 1.65g 의 50 wt% L-LA (수성) 와 10 ml 톨루엔을 혼합하여 제조함

[0206]

[0207]

각각의 실험에서 수득된 락티드의 양, 사용된 제올라이트의 총 (건조) 중량 및 제올라이트의 산 부위 밀도로부터, 각각의 제올라이트에 대해 산 부위 당 락티드의 형성 속도를 계산하는 것이 가능하다. 산 부위 밀도는, 제올라이트의 각각의 골격 Al 원자가 산 부위와 상응한다고 가정함으로써, 추정될 수 있다. 이들 추정치는 일반적으로 피리딘 수착을 통해 측정된 산도에 대한 값과 잘 상응한다.

[0208]

도 2A 는 다양한 Si/Al₂ 비를 가지는 ZSM-5 및 H-BEA 제올라이트에 대해 시간 당 산 부위 당 락티드의 생성 속도 (Si/Al₂ 골격 비로부터 계산함) 를 나타낸다. H-BEA (150) 를 제외한 모든 제올라이트의 경우, 상기 속도를 3 시간 후에 형성된 락티드의 양을 고려하여 계산하였다. 150 의 Si/Al₂ 비를 가지는 H-BEA 제올라이트 (H-BEA (150)) 의 경우, 상기 속도는 1.5 시간 후에 형성된 락티드의 양을 고려하여 계산하였는데, 이는 이러한 촉매가 다른 촉매 보다 현저하게 더 빠른 것으로 증명되었기 때문이다. 이것을 고려해 보면, H-BEA (150) 제올라이트가 산 부위 당 최고 속도를 제공하는 것은 명백하다.

[0209]

제올라이트의 g 당 락티드의 형성 속도는 락티드 형성 (또는 일반적으로 사이클릭 에스테르 형성) 의 촉매작용에 대한 제올라이트의 적합성을 위한 적절한 지표이다. 도 2B 는 도 2A 에서와 동일한 제올라이트에 대해

시간 당 제올라이트 g 당 락티드의 생성 속도를 나타낸다. 비록, 예를 들면, ZSM-5 (160) 제올라이트가 H-BEA (25) 제올라이트 보다 더 빠른 산 부위 당 속도를 제공하지만, 후자가 여전히 촉매의 g 당 더 빠른 속도를 제공하는 것은 명백하다.

[0210] 중합도

[0211] 반응 생성물의 HPLC 분석을 통해, 제올라이트 촉매를 사용하여 형성된 올리고머의 평균 중합도 (degree of polymerization: DP) 는 전형적으로 기준 촉매 (Amberlyst 및 황산) 를 사용하여 형성된 올리고머의 DP 보다 더 작은 것으로 밝혀졌다. 표 2 는 유사한 반응 조건 (130℃ 의 오일 욕; 3 시간; 10 mL 의 톨루엔 중의 1g 의 L-LA 90 wt% (수성)) 하에 4 개의 상이한 촉매로 수득된 반응 생성물 및 올리고머의 평균 DP 를 나타낸다.

그 결과는 제올라이트 촉매와 비교하여 Amberlyst 및 황산 촉매를 사용하는 올리고머의 훨씬 더 높은 평균 DP 를 나타낸다. 이것은 촉매로서 제올라이트를 사용하는 추가의 이점이고, 부생성물 형성은 덜 두드러지고, 부생성물 올리고머의 평균 길이는 매우 짧아서 이들을 수용성으로 만든다. 제올라이트 촉매로 수득된 이러한 소형 올리고머는 기준 촉매로 수득된 더 긴 올리고머 보다, 예를 들면, 락트산으로의 간단한 가수분해를 통해, 추가의 사이클로의 재도입에 더 적합하다. 더 긴 올리고머 (DP > 5-6) 는 전형적으로 사이클릭 에스테르와 부생성물의 분리를 복잡하게 하는 유기 상에 관여하는 경향이 있다.

표 2

촉매	건조 촉매량 (g)	LA (%)	락티드 (%)	올리고머 (%)	DP
황산	0.031	0.5	6.9	92.6	8.3
Amberlyst 15 wet	0.5	2	20.2	77.8	10
H-BEA (Si/Al ₂ = 25)	0.45	5.6	67.9	26.5	3.4
ZSM-5 (Si/Al ₂ = 80)	0.45	6.1	64.3	29.7	3.4
ZSM-5 (Si/Al ₂ = 160)	0.475	11.5	52.6	35.9	3.4

[0212] 촉매의 재생

[0213] 촉매의 재사용 가능성을 촉매의 재사용에 대한 일련의 4 개의 동일한 실험에서 평가하였다. 반응 조건은 다음과 같았다: 130℃ 의 오일 욕; 7 시간의 반응 시간; 10 ml 의 톨루엔 중의 1.65 g 의 50 wt% L-LA (수성); 0.5 g 의 H-BEA (Si/Al₂ = 25). 반응 혼합물로부터 물을 제거하기 위해 Dean-Stark 포획을 사용하였다. 동일한 촉매를 4 개의 연속 실험에서 재사용하였다. 제 1 실험 후, 여과 및 실온에서의 건조 후에 촉매를 다음 실험에서 재사용하였다. 이것을 제 3 실험을 위해 반복하였다. 제 3 실험 후, 3 ℃/분의 온도 경사를 사용하여 촉매를 450℃ 의 공기 중에서 12 시간 동안 하소시켰다. 반응의 결과를 표 3 에 요약한다.

[0215] 그 결과는 실험 2 및 실험 3 에서의 촉매의 재사용이 락티드 형성의 작은 감소를 초래하는 것을 나타낸다. 그러나, 촉매의 하소 후 (실험 4), 초기 실험 1 에서와 비슷한 락티드 형성이 수득된다. 이것은 촉매가 하소를 통해 충분히 재사용될 수 있다는 것을 나타낸다.

표 3

실험	락티드 (%)	올리고머 (%)	락트산 (%)
1	75.1	23.2	1.7
2	70.1	26.3	3.6
3	64.8	27.9	7.4
4	75.8	23.3	1.0

[0216] 용매의 영향

[0217] 용매를 제외하고 동일한 조건 하에 일련의 반응에서 락트산 수율에 대한 용매의 영향을 평가하였다. 반응 조건은 다음과 같다: 3 시간의 반응 시간; 10 ml 의 용매 중의 1g 의 90 wt% L-LA (수성); 0.5 g 의 H-BEA

(Si/Al₂ = 25). 반응은 전형적으로 반응 혼합물의 비점에서 수행되었다. 반응 혼합물로부터 물을 제거하기 위해 Dean-Stark 포획을 사용하였다.

테스트된 용매 (및 이의 비점) 는 다음과 같았다: 사이클로헥산 (81℃), 톨루엔 (111℃), 에틸벤젠 (136℃), p-자일렌 (138℃), m-자일렌 (139℃), o-자일렌 (143℃), 아니솔 (154℃), 프로필벤젠 (158℃), 메시틸렌 (163℃). 반응의 결과를 도 3 에 플롯팅한다. 따라서, 일부 실시형태에서, 대기압에서의 적합한 용매는 물 제거의 조건 하에서 81℃ 초과이지만 163℃ 미만인 반응 온도를 허용하는 용매일 수 있다

실시예 2: 락티드 이외의 대칭 사이클릭 에스테르의 제조

3,6-디에틸-1,4-디옥산-2,5-디온 (에틸 글리콜리드)

170℃ 의 오일 욕 온도에서 H-BEA 의 존재 하에 10 ml 의 o-자일렌 중의 2-하이드록시부탄산 (2-HBA) 을 사용하여 3,6-디에틸-1,4-디옥산-2,5-디온을 제조하였다. 반응 혼합물로부터 물을 제거하기 위해 Dean-Stark 포획을 사용하였다. ¹H-NMR 및 기체 크로마토그래피 (GC) 로 측정된 반응물 및 결과를 표 4 에 나타낸다.

표 4

하이드록시카복실산 및 양	H- BEA	반응 시간	시클릭 에스테르	수율 (NMR) %	수율 (GC) %
라세미 2- 하이드록시부탄산 0.5g	H- BEA (Si/Al ₂ : 25) 0.25g	3h	R,S 및 메조	45.4	46.9
(R)- 2- 하이드록시부탄산 0.5g	H- BEA (Si/Al ₂ : 25) 0.25g	1h	R,R	56.8	nd
(S)- 2- 하이드록시부탄산 0.5g	H- BEA (Si/Al ₂ : 150) 0.25 g	1h	S,S	75.5	77.6

nd: 측정되지 않음

그 결과는 H-BEA 가 라세미성 또는 거울상 이성질체적으로 순수한 에틸 글리콜리드의 제조에 적합한 촉매이라는 것을 나타낸다. 150 의 Si/Al₂ 비를 가지는 제올라이트는 더 빠르고 더 선택적인 것으로 보인다. 이것은 추가의 실험에서 확인되었는데, 여기서, 25 및 150 의 Si/Al₂ 비를 가지는 H-BEA 를 R,R-에틸 글리콜리드의 제조에 대해 테스트하였다 (도 4; 반응 조건: 0.5 g 의 (R)-2-HBA; 0.25 g 의 H-BEA; 10 mL 의 o-자일렌; 170℃ 의 오일 욕 온도; 1 시간 또는 3 시간의 반응 시간).

이어서, 생성된 에틸 글리콜리드를 사용하여, 주석-2-옥타노에이트/네오펜틸 알코올 (촉매:개시제의 비율 1:1) 의 존재 하에 고리 열림 중합 (문헌 [Yin et al., (1999), Macromolecules, 32(23), 7711-7718] 에서 기재된 바와 같음) 에 의해 폴리(에틸 글리콜리드) 를 제조할 수 있었으며, 모노머:촉매의 비율은 100:1 이었다. 헬륨의 광압 하에 130℃ 에서 2.5 시간 동안 중합을 수행하였다. 2.5 시간의 반응 후, 약 3000 g/mol 의 폴리머를 수득하였다.

3,6,-디비닐-1,4-디옥산-2,5-디온

130℃ 의 오일 욕 온도에서 H-BEA (Si/Al₂: 25) (0.25 g) 의 존재 하에 10 ml 의 톨루엔 중의 0.5 g 의 (DL)2-하이드록시-3-부탄산을 사용하여 3,6-디비닐-1,4-디옥산-2,5-디온을 제조하였다. 반응 혼합물로부터 물을 제거하기 위해 Dean-Stark 포획을 사용하였다. 24 시간의 반응 후, 수율은 24% 이었다.

3,6-디부틸-1,4-디옥산-2,5-디온

170℃ 의 오일 욕 온도에서 H-BEA (Si/Al₂: 25) (0.25g) 의 존재 하에 10 ml 의 o-자일렌 중의 2-하이드록시헥산산 (0.5g) 을 사용하여 3,6-디부틸-1,4-디옥산-2,5-디온을 제조하였다. 반응 혼합물로부터 물을 제거하기

위해 Dean-Stark 포획을 사용하였다. 3 시간의 반응 후, NMR 로 측정된 수율은 9.5% 이었다.

[0230] 1,4-디옥산-2,5-디온 (글리콜리드)

[0231] 170℃ 의 온도에서 오일 욕을 사용하여, ZSM-5 (Si/Al₂: 160) (0.5 g) 의 존재 하에 10 ml 의 톨루엔 중의 70 wt% 글리콜산 (수성) (1 g) 을 사용하여 글리콜리드를 제조하였다. 반응 혼합물로부터 물을 제거하기 위해 Dean-Stark 포획을 사용하였다. 3 시간의 반응 후, 수율은 31.1% 이었다.

[0232] 실시예 3: 비대칭 사이클릭 에스테르의 제조

[0233] 등몰량의 D-2-하이드록시부티르산 및 L-락트산을 o-자일렌 중에서 혼합하고, H-BEA (Si/Al₂: 25) (0.25 g) 의 존재 하에 170℃ 의 오일 욕 온도에서 반응시켰다. 반응 혼합물로부터 물을 제거하기 위해 Dean-Stark 포획을 사용하였다. 3 시간의 반응 후, H¹-NMR 로 측정되고 GC 로 확인되는 표 5 에서 열거된 생성물을 수득하였다.

표 5

사이클릭 에스테르	GC 수율 (%)	NMR 수율 (%)
L-L-락티드	29	22
D-D-에틸 글리콜리드	23.8	21.5
비대칭 메조 사이클릭 에스테르	46.5	42

[0235] 실시예 4: 카프로락톤

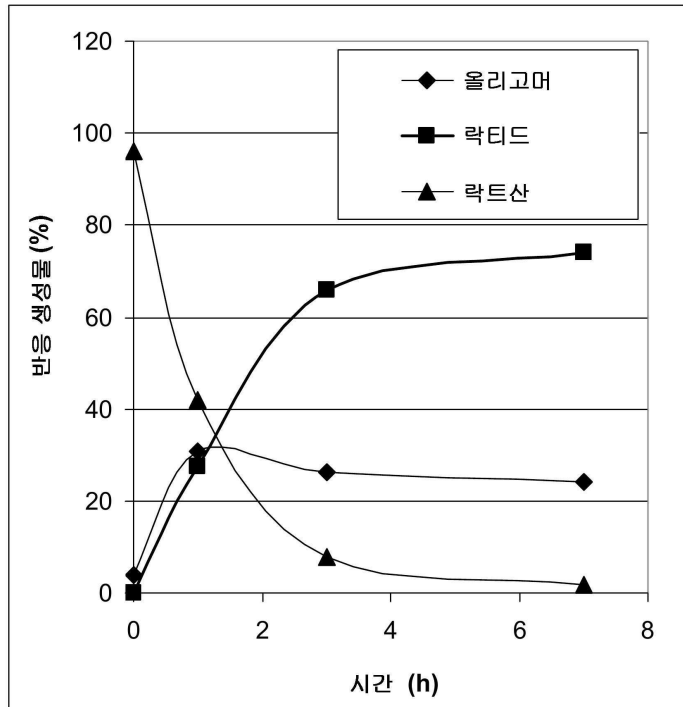
[0236] 130℃ 의 온도에서 오일 욕을 사용하여, H-BEA (Si/Al₂: 25) (0.2g) 의 존재 하에 10 ml 의 톨루엔 중의 6-하이드록시헥산산 (0.5g) 을 사용하여 카프로락톤을 제조하였다. 반응 혼합물로부터 물을 제거하기 위해 Dean-Stark 포획을 사용하였다. 3 시간의 반응 후, GC 로 측정된 수율은 99% 이었다.

[0237] 실시예 5: 카프로락탐

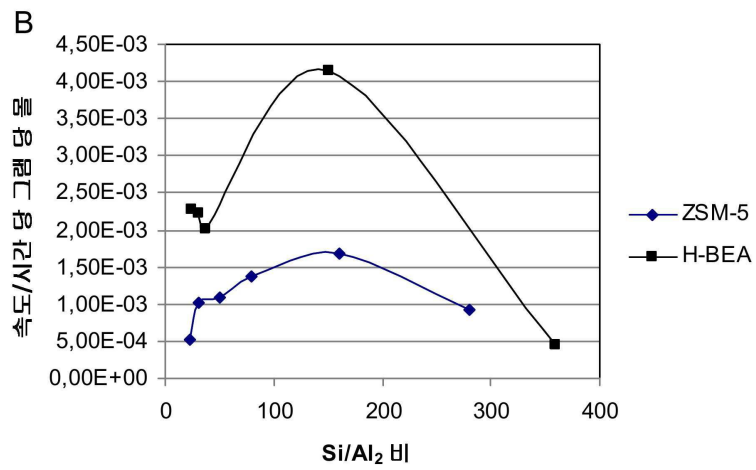
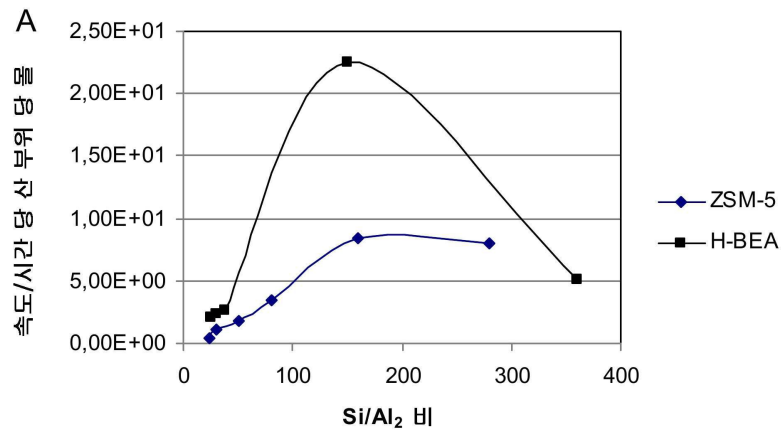
[0238] 130℃ 의 온도에서 오일 욕을 사용하여, H-BEA (Si/Al₂: 25) (0.5 g) 의 존재 하에 10 ml 의 톨루엔 중의 6-아미노헥산산 (1 g) 을 사용하여 카프로락탐을 제조하였다. 반응 혼합물로부터 물을 제거하기 위해 Dean-Stark 포획을 사용하였다. 3 시간의 반응 후, 수율은 5% 이었다.

도면

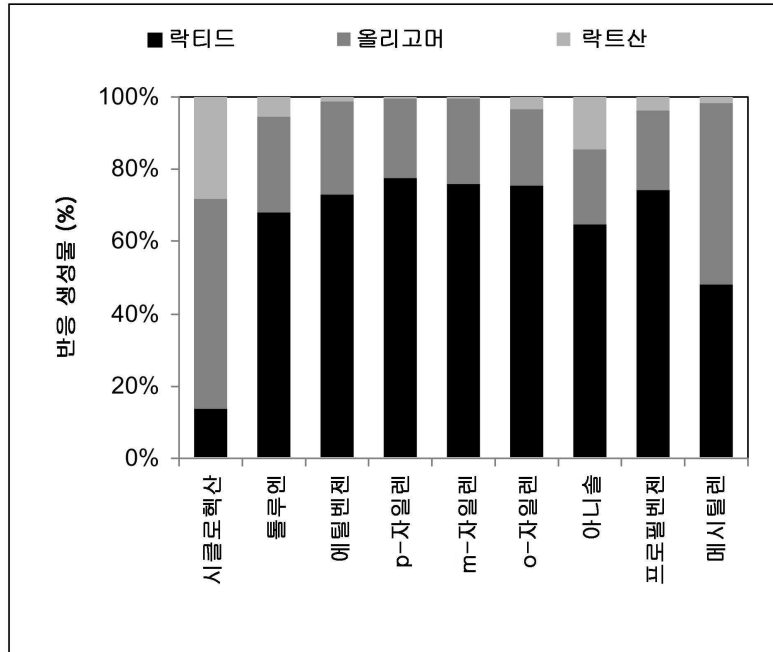
도면1



도면2



도면3



도면4

