



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월06일  
(11) 등록번호 10-1784806  
(24) 등록일자 2017년09월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07D 233/54 (2006.01) B01J 31/02 (2006.01)  
C07C 247/04 (2006.01) C07D 233/58 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C07D 233/54 (2013.01)  
B01J 31/0244 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0051440
- (22) 출원일자 2016년04월27일  
심사청구일자 2016년04월27일
- (65) 공개번호 10-2016-0127685
- (43) 공개일자 2016년11월04일
- (30) 우선권주장  
1020150059251 2015년04월27일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌  
Journal of Molecular Liquids 208 (2015) 314-321  
Chinese Journal of Catalysis 35 (2014) 757-762  
Green Chem., 2009, 11, 622-629

- (73) 특허권자  
명지대학교 산학협력단  
경기도 용인시 처인구 명지로 116 (남동, 명지대학교)
- (72) 발명자  
김현  
경기도 성남시 분당구 백현로 234 (정자동, 한솔마을한일아파트) 306동 1702호  
아비나쉬 에이. 샤우굴  
경기도 용인시 처인구 명지로 116 명지대학교 제2공학관 8846호
- (74) 대리인  
특허법인다울

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 금보라

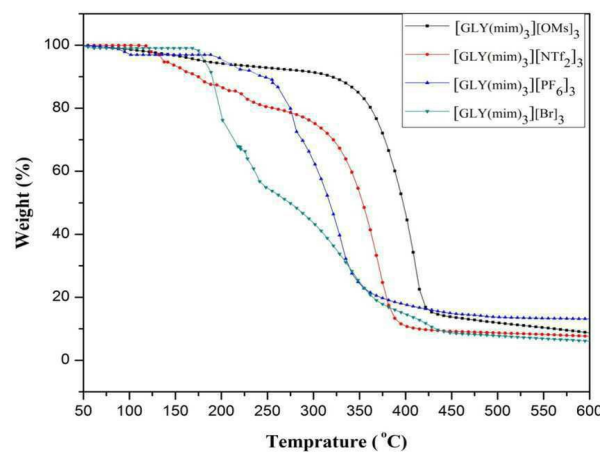
(54) 발명의 명칭 상온 이온성 액체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 2-아지도알코올의 합성방법

(57) 요약

본 발명은 글리세롤을 출발물질로 하여 트리메실레이트를 제조하는 전구체 제조단계; 및 상기 전구체와 N-메틸이미다졸륨(N-methylimidazolium)을 혼합하고 반응시켜 반응물을 제조하는 단계를 포함하는 상온 이온성 액체(room temperature ionic liquid; RTIL)의 제조방법을 제공한다.

본 발명은 무독성이고 생분해성 액체인 글리세롤을 이용하여 열적 안정성이 우수한 상온에서 액체로 존재하는 상온 이온성 액체를 제조할 수 있다. 또한 이를 에폭시드를 이용한 2-아지도알코올의 합성반응에서 촉매로 이용하여 높은 전환율과 수율로 2-아지도알코올을 합성할 수 있는 효과를 제공한다.

대표도



(52) CPC특허분류

*C07C 247/04* (2013.01)

*C07D 233/58* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A2A2A01004352

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구지원사업(핵심)

연구과제명 이산화탄소 동시 포집/전환용 이온성 액체 담지 나노복합체의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 명지대학교

연구기간 2014.05.01 ~ 2017.04.30

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

글리세롤을 출발물질로 하여 트리메실레이트를 제조하는 전구체 제조단계; 및  
상기 전구체와 *N*-메틸이미다졸륨을 혼합하고 반응시켜 반응물을 제조하는 단계를 포함하는  
상온 이온성 액체의 제조방법.

#### 청구항 2

글리세롤을 출발물질로 하여 트리메실레이트를 제조하는 전구체 제조단계;  
상기 전구체와 *N*-메틸이미다졸륨을 혼합하고 반응시키는 1차 이온성 액체 제조단계; 및  
상기 1차 이온성 액체에 음이온염을 혼합하여 음이온을 치환하는 2차 이온성 액체 제조단계를 포함하는  
상온 이온성 액체의 제조방법.

#### 청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,  
상기 전구체 제조단계는,  
글리세롤, 트리메틸 아민 및 메탄 설포닐 클로라이드를 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 하는  
상온 이온성 액체의 제조방법.

#### 청구항 4

청구항 2에 있어서,  
상기 2차 이온성 액체 제조단계는 상온에서 이루어지는 것을 특징으로 하는  
상온 이온성 액체의 제조방법.

#### 청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,  
상기 *N*-메틸이미다졸륨은,  
3-메틸이미다졸륨인 것을 특징으로 하는  
상온 이온성 액체의 제조방법.

#### 청구항 6

청구항 2에 있어서,  
상기 1차 이온성 액체는,

글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 트리메실레이트인 것을 특징으로 하는  
상온 이온성 액체의 제조방법.

**청구항 7**

청구항 2에 있어서,

상기 2차 이온성 액체는,

글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 헥사플루오로포스페이트 및 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 브로마이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을  
특징으로 하는

상온 이온성 액체의 제조방법.

**청구항 8**

글리세롤을 출발물질로 하여 제조된 트리메실레이트 전구체와 N-메틸이미다졸륨의 반응에 의해 제조된  
상온 이온성 액체.

**청구항 9**

청구항 8에 있어서,

상기 전구체는,

글리세롤, 트리메틸 아민 및 메탄 설포닐 클로라이드를 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 하는

상온 이온성 액체.

**청구항 10**

청구항 8에 있어서,

상기 N-메틸이미다졸륨은,

3-메틸이미다졸륨인 것을 특징으로 하는

상온 이온성 액체.

**청구항 11**

청구항 8에 있어서,

상기 상온 이온성 액체에서 양이온은

3중 양이온인 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨)인 것을 특징으로 하는

상온 이온성 액체.

**청구항 12**

청구항 8에 있어서,

상기 상온 이온성 액체에서 음이온인 트리메실레이트가

비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 헥사플루오로포스페이트 및 브로마이드로 이루어진 군으로부터 선택되는  
음이온으로 치환되는 것을 특징으로 하는

상은 이온성 액체.

**청구항 13**

에폭시드 유도체, 아지드화 나트륨 및 상기 청구항 8 내지 청구항 12 중 어느 하나의 상온 이온성 액체를 반응시키는 단계를 포함하고,

상기 에폭시드 유도체는

사이클로헥세인 옥사이드, 스티렌 옥사이드 및 사이클로펜테인 옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는

2-아지도알코올의 합성방법.

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

청구항 13에 있어서,

상기 상온 이온성 액체는

글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 트리메실레이트, 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 비스 (트리플루오로메탄 설포닐) 이미드, 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 헥사플루오로포스페이트 및 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 브로마이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는

2-아지도알코올의 합성방법.

**청구항 16**

청구항 13에 있어서,

상기 2-아지도알코올은

2-아지도사이클로헥사놀, 2-아지도-2-페닐에탄올 및 2-아지도사이클로펜타놀로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는

2-아지도알코올의 합성방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 상온 이온성 액체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 2-아지도알코올의 합성방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 3중 양이온을 갖는 이미다졸계 상온 이온성 액체 및 이의 제조 방법, 그리고 이를 이용한 2-아지도알코올의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 최근 이온성 액체는 학문적으로나 산업적 연구에서 많은 주목을 받고 있다. 이온성 액체는 녹색화학에 있어서 강한 장점을 나타내고 이로 인해 잠재력을 갖는 매우 유망한 물질로 부상하고 있다. 일반적으로 유기 합성에서 휘발성 유기용매를 사용하는데, 휘발성 유기용매는 공기 중에 유해가스의 형태로 존재할 수 있어 독성을 나타내는 문제점이 있었다. 이러한 유기 합성에서 이온성 물질은 휘발성 유기용매에 대한 대체품으로 이용될 수 있다.

[0004] 이온성 액체는 자연계에서 유기 또는 무기일 수 있는 음이온과 대칭으로 한 쌍인 벌키한 유기 양이온으로 구성

된다. 또한 이온성 액체의 물리적, 화학적 특성은 양이온과 음이온 성분의 구조에 의해 발현되는 것으로 알려져 있다. 이 구조적 신축성 때문에 이온성 액체는 전기화학, 생물학, 바이오소재 과학 및 화학과 같은 과학의 몇몇의 분야에서 주목받고 있다. 용해된 염은 화학반응에 대한 용매, 운할제, 크로마토그래피 컬럼에 대한 조건제, 촉매 및/또는 넓은 촉매담체로서 광범위하게 이용될 수 있다. 게다가 이온성 액체는 합성물질에 대한 산성 촉매 반응과 공업 화학에서 빈번하게 사용된다. 지난 몇 년 동안 할로젠화 이온성 액체는 산성과 높은 용해 특성 때문에 대체 무기염류와 고형 산 촉매에 대한 대체물질로 연구되었다. 그러나 할로젠화 이온성 액체는 미량의 수분으로도 염의 성분과 양성자의 농도가 변화할 수 있기 때문에 가수분해에 대해 매우 섬세하다. 그러므로 수분 안정성이 발달되고 효율적인 비-할로젠화 산성 이온성 액체가 적합하다.

[0005] 이러한 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드(1-butyl-3-methylimidazolium chloride; [BMIm]Cl)와 황산수소( $H_2SO_4$ ) 사이의 이온교환에 의해 술포산기 기능화된 이온성 액체와 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 황산 수소염과 같은 비할로젠화 상온 산성 이온성 액체와 같은 다양한 타입이 알려져 있다. 2중 양이온과 3중 양이온을 갖는 이온성 액체와 같은 멀티 양이온을 갖는 이온성 액체는 향상된 열적 안정성, 넓은 액체 범위, 높은 점도 및 생물학적 활성을 나타내는 이온성 액체의 새로운 계층으로서 부상하고 있다. 디아토닉 이온성 액체, 특히 이미다졸륨 또는 피리디늄 양이온을 기본으로 하는 이온성 액체는 다양한 약제에 응용될 수 있다. 반면에 3중 양이온을 갖는 이온성 액체는 단단한 결합구조를 갖는다. 아주 가까이에서 서로서로 모이어서 전달하는 세 개의 전하가 존재하므로 높은 극성을 나타낸다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1304892호
- (특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-1130793호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명은 비휘발성이고 비가연성으로서 독성, 휘발성 및 폭발성을 가진 유해 유기용매를 대체할 수 있는 열적 안정성과 촉매활성을 나타내는 상온 이온성 액체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 2-아지도알콜의 합성방법을 제공하는데 목적이 있다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 본 발명은 글리세롤을 출발물질로 하여 트리메실레이트를 제조하는 전구체 제조단계; 및 상기 전구체와 N-메틸 이미다졸륨(N-methylimidazolium)을 혼합하고 반응시켜 반응물을 제조하는 단계를 포함하는 상온 이온성 액체(room temperature ionic liquid; RTIL)의 제조방법을 제공한다.

[0011] 또한 본 발명은 글리세롤을 출발물질로 하여 트리메실레이트를 제조하는 전구체 제조단계; 상기 전구체와 N-메틸이미다졸륨을 혼합하고 반응시키는 1차 이온성 액체 제조단계; 및 상기 1차 이온성 액체에 음이온염을 혼합하여 음이온을 치환하는 2차 이온성 액체 제조단계를 포함하는 상온 이온성 액체의 제조방법을 제공한다.

[0012] 상기 전구체 제조단계는, 글리세롤, 트리메틸 아민 및 메탄 설포닐 클로라이드를 혼합하여 전구체로서 트리메실레이트를 제조하는 것이 특징이고 상기 N-메틸이미다졸륨은, 3-메틸이미다졸륨인 것이 특징이다.

[0013] 이때 상기 2차 이온성 액체 제조단계는 상온에서 이루어지는 것이 특징이다.

[0014] 상기 1차 이온성 액체는, 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 트리메실레이트(Glycerol-tri (3-methylimidazolium) trimesylate; 이하 [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub>)이고, 상기 2차 이온성 액체는, 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 비스 (트리플루오로메탄설포닐) 이미드(Glycerol-tri (3-methylimidazolium) bis(trifluoromethanesulfonyl)imide; 이하 [GLY(mim)<sub>3</sub>][NTf<sub>2</sub>]<sub>3</sub>), 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 헥사플루오로포스페이트(Glycerol-tri (3-methylimidazolium) hexafluorophosphate; 이하 [GLY(mim)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>) 및 글리세롤

-트리 (3-메틸이미다졸륨) 브로마이드(Glycerol-tri (3-methylimidazolium) bromide; 이하  $[GLY(mim)_3][Br]_3$ )로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 특징이다. 바람직하게는 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 트리메실레이트의 음이온인  $[OMs]$ 가 각각  $[PF_6]$ ,  $[Br]$  및  $[NTf_2]$ 로 치환되어 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 헥사플루오로포스페이트 및 글리세롤-트리(3-메틸이미다졸륨) 브로마이드를 제조할 수 있다. 이때 제조된 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 트리메실레이트, 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 비스 (트리플루오로메탄설포닐) 이미드, 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 헥사플루오로포스페이트 및 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 브로마이드는 상온에서 액체상태로 존재할 수 있다.

[0016] 본 발명은 글리세롤을 출발물질로 하여 제조된 트리메실레이트 전구체와 *N*-메틸이미다졸륨의 반응에 의해 제조된 상온 이온성 액체를 제공한다.

[0017] 상기 전구체는 글리세롤, 트리메틸 아민 및 메탄 설포닐 클로라이드를 혼합하여 제조된 트리메실레이트이고, 상기 *N*-메틸이미다졸륨은 3-메틸이미다졸륨인 것이 바람직하다.

[0018] 상기 상온 이온성 액체는 양이온으로 3중 양이온인 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨)( $[GLY(mim)_3]$ )과 트리메실레이트, 비스 (트리플루오로메탄설포닐) 이미드, 헥사플루오로포스페이트 및 브로마이드( $[OMs]^-$ ,  $[PF_6]^-$ ,  $[Br]^-$  및  $[NTf_2]^-$ )로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온의 결합일 수 있다. 바람직하게는 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 트리메실레이트의 음이온인  $[OMs]$ 가 각각  $[PF_6]$ ,  $[Br]$  및  $[NTf_2]$ 로 치환되어 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 헥사플루오로포스페이트 및 글리세롤-트리(3-메틸이미다졸륨) 브로마이드를 제조할 수 있다.

[0020] 본 발명은 에폭시드 유도체, 아지드화 나트륨 및 상기 상온 이온성 액체를 반응시키는 단계를 포함하는 2-아지도알코올의 합성방법을 제공한다.

[0021] 상기 에폭시드 유도체는 사이클로헥세인 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 3-클로로-1,2-에폭시프로판, 1,2-에폭시부탄, 사이클로프로필메탄올 및 사이클로펜테인 옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 특징이고, 상기 상온 이온성 액체는 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 트리메실레이트, 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 비스 (트리플루오로메탄설포닐) 이미드, 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 헥사플루오로포스페이트 및 글리세롤-트리 (3-메틸이미다졸륨) 브로마이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 특징이다.

[0022] 이렇게 합성된 2-아지도알코올은 2-아지도사이클로헥사놀, 2-아지도-2-페닐에탄올 및 2-아지도사이클로펜타놀일 수 있다.

**발명의 효과**

[0024] 본 발명에 따르면 무독성이고 생분해성 액체인 글리세롤을 이용하여 열적 안정성이 우수한 상온에서 액체로 존재하는 상온 이온성 액체를 제조할 수 있다. 또한 이를 에폭시드를 이용한 2-아지도알코올의 합성반응에서 촉매로 이용하여 높은 전환율과 수율로 2-아지도알코올을 합성할 수 있는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0026] 도 1은 제조된 상온 이온성 액체의 열중량 분석을 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 제조된 상온 이온성 액체의 시차주사열량측정을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 제조된 상온 이온성 액체의 각기 다른 온도에서의 점도를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 그래프로, (A)는 순수한 피리딘, (B)는 피리딘과  $[GLY(mim)_3][Br]_3$ 를 1:5의 비율로 혼합, (C)는 피리딘과  $[GLY(mim)_3][NTf_2]_3$ 를 1:5의 비율로 혼합, (D)는 피리딘과  $[GLY(mim)_3][PF_6]_3$ 를 1:5의 비율로 혼합 및 (E)는 피리딘과  $[GLY(mim)_3][OMs]_3$ 를 1:5의 비율로 혼합한 것이다.
- 도 5는 사이클로헥세인 옥사이드를 이용한 2-아지도사이클로헥사놀의 제조에 있어서 5번의 연속적인 사이클에 대한  $[GLY(mim)_3][OMs]_3$  상온 이온성 액체의 재사용가능성을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 트리메실레이트 전구체의  $^1H$  NMR을 나타낸 그래프이다.

- 도 7은 트리메실레이트 전구체의 <sup>13</sup>C NMR을 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub>의 <sup>1</sup>H NMR을 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub>의 <sup>13</sup>C NMR을 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 [GLY(mim)<sub>3</sub>][NTf<sub>2</sub>]<sub>3</sub>의 <sup>1</sup>H NMR을 나타낸 그래프이다.
- 도 11은 [GLY(mim)<sub>3</sub>][NTf<sub>2</sub>]<sub>3</sub>의 <sup>13</sup>C NMR을 나타낸 그래프이다.
- 도 12는 [GLY(mim)<sub>3</sub>][Br]<sub>3</sub>의 <sup>1</sup>H NMR을 나타낸 그래프이다.
- 도 13은 [GLY(mim)<sub>3</sub>][Br]<sub>3</sub>의 <sup>13</sup>C NMR을 나타낸 그래프이다.
- 도 14는 [GLY(mim)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>의 <sup>1</sup>H NMR을 나타낸 그래프이다.
- 도 15는 [GLY(mim)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>의 <sup>13</sup>C NMR을 나타낸 그래프이다.
- 도 16은 C<sub>4</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>S<sub>3</sub>의 원소분석을 나타낸 그래프이다.
- 도 17은 [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub>의 원소분석을 나타낸 그래프이다.
- 도 18은 [GLY(mim)<sub>3</sub>][NTf<sub>2</sub>]<sub>3</sub>의 원소분석을 나타낸 그래프이다.
- 도 19는 [GLY(mim)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>의 원소분석을 나타낸 그래프이다.
- 도 20은 [GLY(mim)<sub>3</sub>][Br]<sub>3</sub>의 원소분석을 나타낸 그래프이다.
- 도 21은 본 발명에 따른 상온 이온성 액체의 촉매 활성을 나타내는 개요도이다.

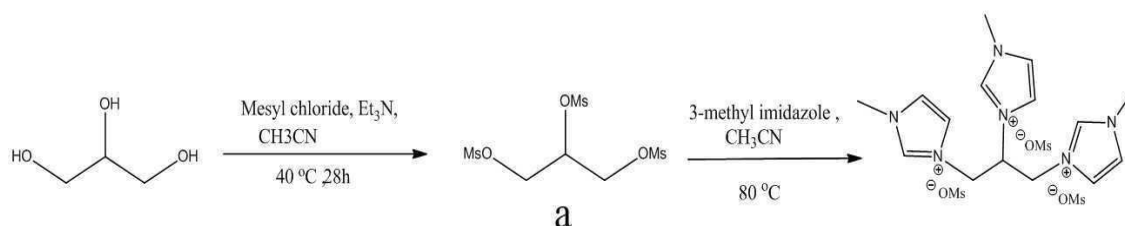
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0027] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 도면 및 실시예를 통하여 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명되는 도면 및 실시예에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수 있다. 여기서 소개되는 도면 및 실시예는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위하여 제공되는 것이다. 따라서, 이하의 도면 및 실시예에 의하여 본 발명의 권리범위가 제한되어서는 안 된다.

[0029] 3-메틸이미다졸(순도 99%), 메탄 설포닐 클로라이드(순도 99%), 트리메틸 아민(순도 99%), 글리세롤(순도 99%), 포타슘 브로마이드(순도 99%), 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 리튬염(순도 99.95%), 포타슘 헥사플루오로포스페이트(순도 99%), 소듐 설페이트(순도 99%) 및 에폭시 반응을 이용한 아지도알코올 합성에서 사용된 모든 기질은 순도 99%로 시그마 알드리치사(Sigma Aldrich, USA)에서 구매하였다. TLC 분석은 실리카-겔(SIL G/UV 254) 플레이트(plate)에서 반응을 모니터링하며 수행하였다.

[0031] 상온 이온성 액체의 제조에 대한 합성경로를 하기 반응식 1에 나타내었다.

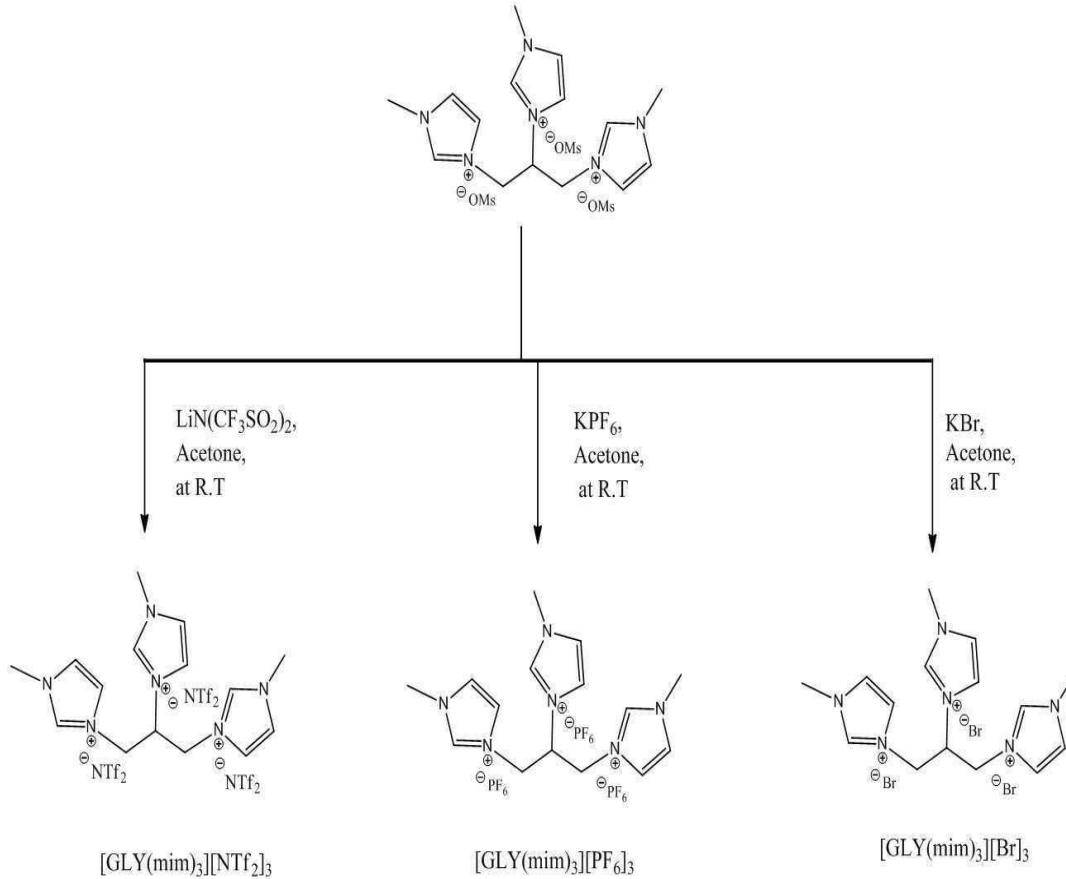
[0032] [반응식 1]



[0033]

[0034] 상기 반응식 1을 살펴보면 메탄 설포닐 클로라이드(mesylyl chloride)를 하이드록실기의 보호기로 하여 글리세롤의 하이드록실기가 보호된 트리메실레이트 전구체를 제조하였다. 상기 트리메실레이트 전구체에 3-메틸이미다졸륨염을 혼합하여 [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub>을 제조하였다. 상기 [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub>의 [OMs]<sub>3</sub><sup>-</sup>를 [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [Br]<sup>-</sup> 및 [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>과 같은 다양한 음이온염으로 치환하여 상온 이온성 액체를 제조하였다(반응식 2).

[0035] [반응식 2]



[0036]

[0038] <실시예 1> 전구체인 트리메실레이트의 제조

[0039] 글리세롤 1.0mmol과 트리메틸 아민 3.5mmol을 둥근바닥 플라스크에 디클로로메탄을 과잉공급하며 첨가하였다. 상기 혼합물을 0℃의 아이스 베스에서 냉각시키고, 계속 교반하였다. 상기 교반된 용액에 메탄 설포닐 클로라이드 3.5mmol을 10분 동안 한 방울씩 천천히 떨어트리며 첨가하고 상온에서 12시간 동안 계속 교반하였다. 반응이 종료됨과 동시에 TLC(30% 아세테이트:헥산)분석을 수행하였다. 이 후, 반응물은 물과 디클로로메탄을 이용하여 추출하였다. 유기층을 물로 3번 세척하고 소듐 설페이트로 건조한 뒤 진공회전농축기(rotary evaporator)를 이용하여 농축하였다. 상온에서 24시간 동안 보존하여 고체상의 트리메실레이트를 제조하였다(수율 89%).

[0041] <실시예 2> 상온 이온성 액체의 제조

[0042] 실시예 2-1: 글리세롤-트리(3-메틸이미다졸륨)트리메실레이트(Glycerol-tri (3-methylimidazolium) trimesylate; [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub>) 상온 이온성 액체의 제조

[0043] 상기 제조된 트리메실레이트 1.0mmol과 3-메틸이미다졸륨 3.0mmol을 75℃에서 28시간 동안 아세트니트릴과 함께 환류시켰다. 반응이 종료된 후 얻어진 혼합물은 상온으로 냉각시키고 과잉 용매는 진공회전농축기를 이용해 제거하였다. 반응되지 않은 초기 물질을 제거하기 위해 남겨진 혼합물을 에틸 아세테이트로 3회 세척하여 [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub> 상온 이온성 액체를 제조하였다(수율 91.25%).

[0045] 실시예 2-2: 글리세롤-트리(3-메틸이미다졸륨)비스(트립플루오로메탄설포닐)이미드(Glycerol-tri (3-methylimidazolium) bis(trifluoromethanesulfonyl)imide; [GLY(mim)<sub>3</sub>][NTf<sub>2</sub>]<sub>3</sub>) 상온 이온성 액체의 제조

- [0046] [GLY(mim)<sub>3</sub>][NTf<sub>2</sub>]<sub>3</sub>는 [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub>의 음이온인 [OMs]<sub>3</sub>을 [NTf<sub>2</sub>]<sub>3</sub>로 치환하여 제조할 수 있다. 상기 실시예 2-1에서 제조된 [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub> 0.17mol과 비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드 리튬염 0.52mol을 둥근바닥 플라스크에 첨가하고 상온에서 28시간 동안 아세톤에 반응시켰다. 그 다음 상기 반응물을 여과하여 염을 제거하고 아세톤으로 3회 세척하였다. 그 후 진공에서 아세톤을 증발시켜 [GLY(mim)<sub>3</sub>][NTf<sub>2</sub>]<sub>3</sub> 상온 이온성 액체를 제조하였다(수율 91.96%).
- [0048] 실시예 2-3: 글리세롤-트리(3-메틸이미다졸륨)헥사플루오로포스페이트(*Glycerol-tri (3-methylimidazolium) hexafluorophosphate*; [GLY(mim)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>) 상온 이온성 액체의 제조
- [0049] [GLY(mim)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>는 [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub>의 음이온인 [OMs]<sub>3</sub>을 [PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>로 치환하여 제조할 수 있다. 상기 실시예 2-1에서 제조된 [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub> 0.17mol과 포타슘 헥사플루오로포스페이트 0.52mol을 둥근바닥플라스크에 첨가하고 상온에서 28시간 동안 아세톤에 반응시켰다. 그 다음 상기 반응물을 여과하여 염을 제거하고 아세톤으로 3회 세척하였다. 그 후 감압하여 아세톤을 증발시켜 [GLY(mim)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub> 상온 이온성 액체를 제조하였다(수율 93.12%).
- [0051] 실시예 2-4: 글리세롤-트리(3-메틸이미다졸륨)브로마이드(*Glycerol-tri (3-methylimidazolium) bromide*; [GLY(mim)<sub>3</sub>][Br]<sub>3</sub>) 상온 이온성 액체의 제조
- [0052] [GLY(mim)<sub>3</sub>][Br]<sub>3</sub>는 [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub>의 음이온인 [OMs]<sub>3</sub>을 [Br]<sub>3</sub>로 치환하여 제조할 수 있다. 상기 실시예 2-1에서 제조된 [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub> 0.17mol과 포타슘 브로마이드 0.52mol을 둥근바닥플라스크에 첨가하고 상온에서 28시간 동안 아세톤에 반응시켰다. 그 다음 상기 반응물을 여과하여 염을 제거하고 아세톤으로 3회 세척하였다. 그 후 감압하여 아세톤을 증발시켜 [GLY(mim)<sub>3</sub>][Br]<sub>3</sub> 상온 이온성 액체를 제조하였다(수율 92.50%).
- [0054] <실시예 3> 에폭시드로부터 2-아지도알코올 합성
- [0055] 에폭시드 유도체 0.83mol과 아지드화 나트륨 1.24mol을 50ml의 둥근바닥 플라스크에 첨가하고 상기 실시예 2에서 제조된 상온 이온성 액체와 물(2:1) 0.15mol을 촉매이자 용매로서 사용하였다. 상기 혼합물을 60℃에서 60분 내지 180분 동안 가열하였다. 반응의 경과를 TLC(5% 에틸아세테이트:헥산)로 관찰하였다. 반응이 종료된 후, 얻어진 반응물은 3번에 걸쳐 에테르와 함께 추출하였고, 소듐 설페이트(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)로 건조하였다. 이후 감압하여 잔여 에테르 용매를 제거하여 2-아지도알코올을 합성하였다. 합성된 2-아지도알코올은 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다.
- [0057] <실시예 4> 상온 이온성 액체 촉매의 회수
- [0058] 실시예 3에서 2-아지도알코올을 합성한 후 남은 과잉 잔여물인 상온 이온성 액체를 포함하는 아지드화 나트륨(NaN<sub>3</sub>) 및 수산화 나트륨(NaOH)을 둥근바닥플라스크에 옮겨 담았다. 상기 과잉 잔여물을 아세토니트릴에 희석시키고 20분간 교반하였다. 아세토니트릴에 포함된 층은 단순 디켄테이션(decantation)으로 분리하고 소듐 설페이드로 건조시켰다. 최종적으로, 아세토니트릴을 감압으로 증발시켜 진한 액체의 상온 이온성 액체를 얻었다.
- [0060] <실험예>
- [0061] 1) 상온 이온성 액체의 특성분석 및 측정
- [0062] 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 트리메실레이트와 상온 이온성 액체를 문헌에 보고된 물리적 특성과 분광(spectroscopic) 데이터(<sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR 및 FT-IR 분석)의 비교를 통해 특성화하였다(도 7 내지 도 20). NMR 스펙트라는 내부표준으로 TMS를 이용하여 DMSO-*d* 에서 400 MHz 분광계(spectrometer)로 기록하였다. 샘플의 FTIR 스펙트라는 포타슘 브로마이드(KBr)와 함께 건조된 샘플을 펠레타이징하여 얻었고, 바리안 2000(varian 2000, scimitar series) 분광광도계(spectrophotometer)를 이용하여 기록하였다. 스펙트럼은 계속된 투과도 모드에서 32 스캔과 함께 4cm<sup>-1</sup>의 용액이 되도록 4000에서 500cm<sup>-1</sup>까지 기록하였다. 샘플에 대한 질량 스펙트럼은 Waters Micromass ZQ LC/MS 2000 (Scimitar series) 분광광도계를 이용하여 측정하였다. 열중량분석(TGA, model SETARAM-92-16-18)은 샘플의 열적 안정성을 확인하기 위해 사용하였다. 샘플의 열은 상온에서 계속적으로 질소를 퍼지면서 600℃까지 10℃/min의 가열속도로 실시하였다. 그리고 스펙트라는 Q600 소프트웨어(Q600 software, TA Instruments)를 이용하여 수집하였다. 시차주사열량측정법(differential scanning calorimetry;

DSC) 테이터는 Mettler DSC822에서 밀봉된 알루미늄 팬에 계속적으로 질소를 50mL/min로 퍼지하면서 10°C/min의 냉각 및 가열 속도로 측정하였다. 점도 측정은 프로그램이 가능도록 연결된 점도계인 Brook-field model DV-II+을 이용하여 온도 조절되는 가열배스(heating bath)에서 수행하였다.

[0064] 실시예 1 트리메실레이트(trimesylate precursor): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 3.25 (s, 9H), 4.45 (d, 4H), 5.15 (m, 1H). FT-IR (500-4000cm<sup>-1</sup>): 768cm<sup>-1</sup> (S-O), 1113, 1380 cm<sup>-1</sup> (S=O), 2866, 2985 cm<sup>-1</sup> (C-H). <sup>13</sup>C NMR (125MHz): 14, 15, 45, 53. HR-MS m/z [M-OMs]<sup>+</sup>: 138.19. Calcd (%): C 22.08, H 4.32, O 44.12, S 29.47; Found: C 21.07, H 4.31, O 44.12, S 29.46.

[0065] 실시예 2-1 [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub>, 진한 액체(Thick liquid): <sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO- d<sub>6</sub>): δ 2.41 (m, 3 x 3H), 3.47 (s, 3 x 3H), 3.66 (m, 5H), 9.24 (s, 3 x 1H), 7.59-7.67 (m, 3 x 2H); FT-IR (500-4000cm<sup>-1</sup>): 1198, 1210cm<sup>-1</sup> (S=O), 1398, 1465cm<sup>-1</sup> (C=C), 1623cm<sup>-1</sup> (C=N), 3095cm<sup>-1</sup> (Ar-H), 2912cm<sup>-1</sup>, 2870cm<sup>-1</sup> (C-H). <sup>13</sup>C NMR (125MHz): 33.26, 39.4, 45.44, 48.5, 118, 120.34, 125.96, 136.90. HR-MS m/z [M-OMs]<sup>+</sup>: 382.18. Analysis: C<sub>21</sub>H<sub>41</sub>N<sub>6</sub>O<sub>9</sub>S<sub>3</sub>, Calcd (%): C 40.83, H 6.69, N 13.60, O 23.31, S 15.56; Found: C 40.80, H 6.66, N 13.61, O 22.98, S 15.6.

[0066] 실시예 2-2 [GLY(mim)<sub>3</sub>][NTf<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, 진한 액체(Thick liquid): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO- d<sub>6</sub>): δ 3.65 (s, 3 x 3H), 3.80 (m, 5H), 8.78 (s, 3 x 1H), 7.8 (m, 3 x 2H). FT-IR (500-4000cm<sup>-1</sup>): 1055cm<sup>-1</sup> (C-F), 1198cm<sup>-1</sup>, 1210cm<sup>-1</sup> (S=O), 1346cm<sup>-1</sup>, 1441cm<sup>-1</sup> (C=C), 1623cm<sup>-1</sup> (C=N), 3095cm<sup>-1</sup> (Ar-H), 2912cm<sup>-1</sup>, 2870cm<sup>-1</sup> (C-H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz): 33.86, 36.18, 46.88, 49.46, 117.92, 121.11 (C-N), 126.15, 137. HR-MS m/z [M-OMs]<sup>+</sup>: 567.11. Analysis: C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>F<sub>18</sub>N<sub>9</sub>O<sub>12</sub>S<sub>6</sub>, Calcd (%): C 24.58, H 2.75, N 10.76, O 16.37, S 16.40 Found: C 24.50, H 2.78, N 10.76, O 16.30, S 16.38.

[0067] 실시예 2-3 [GLY(mim)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, 진한 액체(Thick liquid): <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO- d<sub>6</sub>): δ 3.63 (s, 3 x 3H), 3.51-3.71 (m, 5H), 9.21 (s, 3 x 1H), 7.76-7.80 (m, 3 x 2H). FT-IR (500-4000cm<sup>-1</sup>): 1198cm<sup>-1</sup>, 1210cm<sup>-1</sup> (S=O), 1364cm<sup>-1</sup>, 1441cm<sup>-1</sup> (C=C), 1623cm<sup>-1</sup> (C=N), 3095cm<sup>-1</sup> (Ar-H), 2912, 2870cm<sup>-1</sup> (C-H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz): 33.90, 39.58, 46.12, 50.28, 120, 128, 137. HR-MS m/z [M-OMs]<sup>+</sup>: 432.29. Analysis: C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>F<sub>18</sub>N<sub>6</sub>P<sub>3</sub>, Calcd (%): C 28.17, H 4.20, N 10.95; Found: C 28.17, H 4.18, N 10.92.

[0068] 실시예 2-4 [GLY (mim)<sub>3</sub>][Br]<sub>3</sub>, 진한 액체(Thick liquid): <sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO- d<sub>6</sub>): δ 3.51 (s, 3 x 3H), 3.83 (m, 5H), 8.80 (s, 3 x 1H), 7.71-7.80 (m, 3 x 2H). FT-IR (500-4000cm<sup>-1</sup>): 1198cm<sup>-1</sup>, 1210cm<sup>-1</sup> (S=O), 1364cm<sup>-1</sup>, 1441cm<sup>-1</sup> (C=C), 1623cm<sup>-1</sup> (C=N), 3095cm<sup>-1</sup> (Ar-H), 2912cm<sup>-1</sup>, 2870cm<sup>-1</sup> (C-H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz): 33.96, 39.58, 46.12, 50.25, 120.79, 128.55, 137.16. HR-MS m/z [M-OMs]<sup>+</sup>: 367.25. Analysis: C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>6</sub>. Calcd (%): C 37.73, H 5.64, Br 41.89, N 14.69; Found: C37.70, H 5.61, Br 41.91, N14.65.

[0070] 2) 상온 이온성 액체의 열적 특성(TGA 및 DSC 분석)

[0071] 실시예 2에서 제조된 상온 이온성 액체의 열분해 온도(Td)는 열중량분석기(TGA)로 질소 분위기 하에서 10°C/min의 가열속도로 측정하였다. 상온 이온성 액체에 대한 TGA 곡선은 도 1에 나타내었고 T<sub>d</sub> 값은 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0072]	상온 이온성 액체	T <sub>d</sub>
1	[GLY(mim) <sub>3</sub> ][OMs] <sub>3</sub>	343

2	[GLY(mim) <sub>3</sub> ][NTFs] <sub>3</sub>	301
3	[GLY(mim) <sub>3</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>	321
4	[GLY(mim) <sub>3</sub> ][Br] <sub>3</sub>	202

[0073] 도 1을 살펴보면 실시예에서 제조된 4가지의 상온 이온성 액체의 열분해가 202에서 343℃의 범위에서 관찰되었다.

[0074] GLY(mim)<sub>3</sub>[OMs]<sub>3</sub> 및 GLY(mim)<sub>3</sub>[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>에 대한 TGA 곡선은 열분해가 각각 343℃ 및 321℃에서 발생하는 것으로 확인되었다. 또한 GLY(mim)<sub>3</sub>[Br]<sub>3</sub>에 대한 TGA 곡선은 열분해가 170℃에서 처음 시작되는 것으로 나타났으며 90% 중량 손실은 383℃에서 관찰되었다. GLY(mim)<sub>3</sub>[NTf<sub>2</sub>]<sub>3</sub>에 대한 20% 중량 손실은 243℃에서 발생되었고 90% 중량 손실은 387℃에서 관찰되었다. 상온 이온성 액체에 대한 T<sub>d</sub>의 모든 값을 비교하면 일반적으로 사용되는 단일 양이온을 갖는 이온성 액체보다 열적으로 안정함을 알 수 있다. 이것은 모든 3중 양이온을 갖는 이온성 액체에 대한 TGA 곡선이 음이온에 의해 강력하게 영향을 미쳤음을 의미한다. [OMs]<sup>-</sup> 음이온이 가장 높은 열적 안정성을 나타내었고, [Br]<sup>-</sup> 음이온이 가장 낮은 열적 안정성을 나타내었다. [OMs]<sup>-</sup> 음이온을 포함하는 상온 이온성 액체의 높은 열적 안정성은 3가 이미다졸륨 고리가 존재하기 때문이다. 다시 말해 3가 이미다졸륨 양이온 모이어티가 이온성 액체의 열적 안정성을 상당히 증가시킨다고 할 수 있다.

[0076] 도 2는 상기 실시예 2에서 제조된 상온 이온성 액체를 시차주사 열량측정법(DSC)으로 분석한 결과를 보여준다. 상기 상온 이온성 액체에 대한 DSC 곡선은 200℃에서 -30℃와 -30℃에서 200℃의 두 사이클에서 관찰된다. [OMs]<sup>-</sup>, [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> 및 [Br]<sup>-</sup> 음이온을 포함하는 상온 이온성 액체에 대한 200℃에서 -30℃ 사이클은 냉각에 의한 어떠한 결정화도 나타나지 않았고 -30℃에서 200℃ 사이클은 가열에 의한 상온 이온성 액체의 안정성을 잘 보여준다. DSC 분석을 통해 상기 상온 이온성 액체의 높은 안정성을 확인할 수 있었고, -30℃에서 상기 상온 이온성 액체가 액체 상태임을 알 수 있었다. 이것은 실시예 2에서 제조된 상온 이온성 액체가 높은 열적 안정성과 관련하여 넓은 액체 범위를 갖는 것을 나타낸다.

[0078] 3) 제조된 상온 이온성 액체의 점도 및 용해도 측정

[0079] 이온성 액체의 점도는 용매, 화학반응에서의 촉매 및 다양한 반응에서 확산율과 관련하여 중요한 의미를 갖는다.

[0080] 상기 실시예 2에서 제조된 상온 이온성 액체의 점도를 25℃에서 80℃의 온도범위에서 측정하여 도 3에 나타내었다. 점도를 측정하기 전에, 상기 상온 이온성 액체를 진공상태에서 60 내지 80℃의 온도로 3시간 동안 건조시켰다. 점도를 측정한 결과, 실시예 2의 상온 이온성 액체가 25, 40, 60 및 80℃에서 각기 다른 점도를 나타내었다.

[0081] 상온인 25℃에서 실시예 2-1 내지 2-4의 점도는 각각 약 1203cP, 1396cP, 610cP 및 400cP로 측정되었다. 이 값으로부터 실시예 2-1 및 실시예 2-3의 점도가 실시예 2-2 및 실시예 2-4의 점도보다 현저하게 높은 것을 알 수 있다. 온도를 40℃에서 60℃로 증가시켰을 때, 모든 상온 이온성 액체의 점도가 감소되었다. 온도를 60℃에서 80℃까지 더 증가시켰을 때 모든 상온 이온성 액체의 점도가 120 내지 80cP로 감소되었다. 상온 이온성 액체의 양이온과 음이온 모이어티는 점도에 있어서 중요한 역할을 한다. 도 3에 나타난 점도에 따르면 실시예 2-1 및 실시예 2-3은 실시예 2-2 및 실시예 2-4에 비해 더 점성이 있었다. 실시예 2-1 및 실시예 2-3의 3가 이미다졸륨 대칭 모이어티는 상온 이온성 액체의 점도를 높이는 수소결합과 반데르발스 상호작용에 대한 주된 원인이 된다.

[0082] 실시예 2에서 제조된 상온 이온성 액체와 적합한 용매를 찾기 위해 여러 가지 용매로 실험한 용해도를 하기 표 2에 나타내었다(o: 용해, -: 불용).

표 2

실시예	용매							
	H <sub>2</sub> O	MeOH	아세톤	EtOAc	CHCl <sub>3</sub>	톨루엔	CH <sub>3</sub> CN	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
실시예 2-1	0	0	0	-	0	-	0	-
실시예 2-2	-	0	0	-	0	-	0	-

실시예 2-3	-	0	0	-	0	-	0	-
실시예 2-4	0	0	0	-	0	-	0	-

[0084] 상온 이온성 액체는 자연에서 양이온과 음이온의 성분에 강하게 의존하는 양친성이다. 실시예 2-1 및 실시예 2-4는 극성 용매에 용해되고 무극성 용매에 용해되지 않았다. 이러한 특성은 극성 용매와 이미다졸류 양이온의 수소결합 세기 때문일 수 있다. 실시예 2-2 및 실시예 2-3은 물과 비극성 용매에 용해되지 않았다. 실시예 2에서 제조된 상온 이온성 액체의 용해 거동은 종래의 2중 양이온을 포함하는 이온성 액체와 유사한 것을 알 수 있다.

[0086] 4) 상온 이온성 액체에 대한 산도의 측정

[0087] 상기 실시예 2에서 제조된 상온 이온성 액체를 IR 분광광도법을 이용하여 루이스 산도를 측정하고, UV-Vis 분광법을 이용하여 브린스테드 산도를 측정하였다. 일반적으로 1450cm<sup>-1</sup> 및 1540cm<sup>-1</sup>에서 피리딘에 대한 IR 흡수 밴드의 변화를 모니터링하여 이온성 액체의 루이스 및 브린스테드 산을 확인할 수 있다. 1437cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 순수한 피리딘에 의한 밴드가 1450cm<sup>-1</sup> 근처로 변화하는 것은 피리딘이 루이스 산점으로 변화되는 것을 의미한다. 또한 1540cm<sup>-1</sup> 근처에서 변화된 밴드는 브린스테드 산점으로부터의 결과인 피리디늄 이온을 나타낸다.

[0088] 실시예 2에서 제조된 상온 이온성 액체의 루이스 산도를 측정하기 위해 IR 분광분석 방법을 사용하였고 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4를 살펴보면 1450cm<sup>-1</sup>의 밴드 위치에 근접한 피리딘을 혼합한 상온 이온성 액체에 대해 IR 밴드의 변화를 알 수 있다. 순수한 피리딘의 특유의 밴드는 1435cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었다. 피리딘의 특유의 밴드 변화가 관찰되어 순수한 피리딘이 상온 이온성 액체에 첨가되었음을 알 수 있다. 피리딘이 [GLY(mim)<sub>3</sub>][Br]<sub>3</sub> 이온성 액체에 혼합되었을 때 1435cm<sup>-1</sup> 밴드의 변화는 나타나지 않았다. 그러나 [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub>에 대해 1435cm<sup>-1</sup>에서 1442cm<sup>-1</sup>의 변화는 루이스 산도의 존재로 인해 나타나는 것으로 관찰되었다. 상대적으로 [GLY(mim)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub> 및 [GLY(mim)<sub>3</sub>][NTF<sub>2</sub>]<sub>3</sub> 이온성 액체에 대한 피리딘 밴드의 변화는 1439cm<sup>-1</sup> 및 1437cm<sup>-1</sup>에서 루이스 산점을 확인하며 관찰되었다. 그러므로 상기 결과는 실시예 2에서 제조된 모든 상온 이온성 액체가 브린스테드 산도에 속하지 않는다는 것을 보여준다. 그러므로 실시예 2-4를 제외한 실시예 2-1 내지 실시예 2-3은 자연 상태에서 루이스 산인 것을 알 수 있었다.

[0090] 5) 상온 이온성 액체의 촉매활성 테스트

[0091] 상기 실시예 2에서 제조된 상온 이온성 액체는 루이스 산의 특징을 지니므로 이 이온성 액체를 산-촉매 반응에 사용하였다. 아지드의 첨가에 의해 에폭시드 링이 열리는 반응은 전형적인 산-촉매 반응이므로 다양한 산성 촉매를 조사하였다. [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub> 상온 이온성 액체의 용량을 다르게 하여 반응 수율을 측정하였다(사이클로헥센 에폭시드의 0.05, 0.10, 0.15 및 0.2 mmol/1 mmol).

[0092] 결과를 살펴보면 GLY(mim)<sub>3</sub>[OMs]<sub>3</sub> 이온성 액체를 0.15mmol 첨가하였을 때 2-아지도알코올의 수율이 가장 높은 것으로 나타났다. 그러므로 촉매의 양을 0.15mmol로 선택하여 모든 이온성 액체 촉매 반응에 대해 수행하였다. 상온 이온성 액체를 촉매로 사용하여 2-아지도알코올의 반응 시간에 따른 생산물 수율을 하기 표 3에 나타내었고 종래의 다른 촉매와 비교하였다.

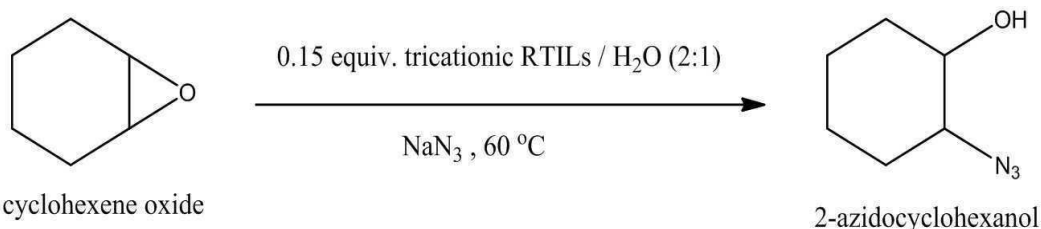
표 3

	촉매	시간 (min)	온도 (°C)	촉매량 (equiv.)	전환 (%)	수율 (%)
1	실시예 2-1	60	60	0.15	100	96
2	실시예 2-2	90	60	0.15	100	85
3	실시예 2-3	100	60	0.15	100	78
4	실시예 2-4	100	60	0.15	100	50
5	[Bmim]PF <sub>6</sub>	180	65	0.3	85	95
6	MPTC	30	reflux	0.5	77	85
7	Er(OTf) <sub>3</sub>	400	r. t.	2-1.5	93	85

8	NaN <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	180	60	0	40	25
---	------------------------------------	-----	----	---	----	----

[0094] 상기 표 3의 시료 1 내지 7은 사이클로헥세인 옥사이드에 아지드화 나트륨과 함께 촉매와 H<sub>2</sub>O을 2:1의 비율로 첨가하여 60℃에서 반응을 진행하여 2-아지도알코올을 제조하였다(화학식 3).

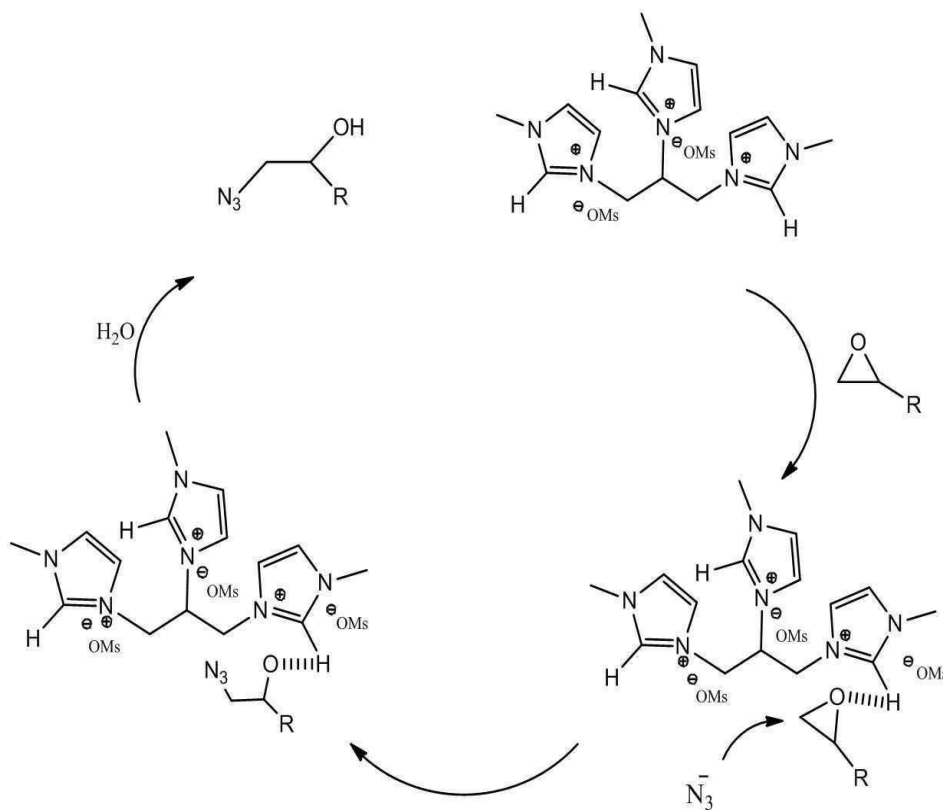
[0095] [반응식 3]



[0096]

[0097] 시료 8의 경우 촉매를 첨가하지 않고 반응을 진행하였다. 시료 8을 살펴보면 상온 이온성 액체를 첨가하지 않고 사이클로헥세인 옥사이드로부터 2-아지도알코올 생산물을 생성하는 반응은 25%의 수율을 나타냈다. 시료 1 내지 시료 4의 상온 이온성 액체를 촉매로 사용한 경우 2-아지도알코올의 수율은 25% 보다 높게 나타났다. 결과적으로 효율적인 촉매로서 상온 이온성 액체가 적합하다는 것을 알 수 있다. 또한 실시예 2에서 제조된 모든 상온 이온성 액체는 일정한 시간 동안 사이클로헥세인 옥사이드로부터 2-아지도알코올로 100%의 전환을 나타냈다. 특히 실시예 2-1에서 제조된 [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub> 상온 이온성 액체는 다른 이온성 액체보다 짧은 시간에 100%의 전환율과 96%의 수율을 나타냈다. 실시예 2-2 내지 실시예 2-4의 [GLY(mim)<sub>3</sub>][NTf<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, [GLY(mim)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub> 및 [GLY(mim)<sub>3</sub>][Br]<sub>3</sub> 상온 이온성 액체 또한 높은 수율과 전환 효율을 나타냈다. 상온 이온성 액체를 촉매로 사용하였을 때 반응 속도와 수율이 현저하게 향상되었다. 이것은 이미다졸륨 모이어티에서 산의 수소와 에폭시드에서 아지드의 친핵성 반응에 의한 에폭시드 링의 활성화 때문이다. 이 반응에 대한 예상되는 메커니즘을 화학식 4에 나타내었다.

[0098] [반응식 4]



[0099]

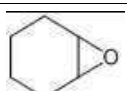
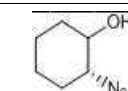
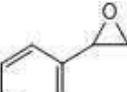
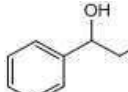
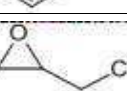
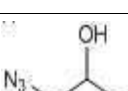
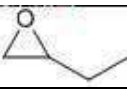
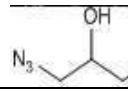

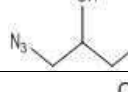


[0100] 아지드화 나트륨과 함께 에폭시드의 분열은 소수성과 친수성 상온 이온성 액체 모두에서 수행하였으나 실시예

2-2 및 실시예 2-3에서 제조된 상온 이온성 액체를 촉매로 사용한 경우 실시예 2-1에서 제조된 상온 이온성 액체를 촉매로 사용한 경우보다 낮은 수율을 나타냈다. 이것은 반응이 진행되는 동안 친수성 이온성 액체의 물질이 이동하였기 때문이다. 실시예 2-4에서 제조된 상온 이온성 액체를 촉매로 사용한 경우 불명확한 거동을 하는 것으로 관찰되었으나 상대적으로 허용 가능한 50%의 수율을 나타내었다(표 3). 표 3의 시료 5와 6은 종래의 단일 양이온을 갖는 이온성 액체 및 MPTC의 촉매 활성을 나타내었다. [Bmim]PF<sub>6</sub> 이온성 액체와 MPTC의 0.15 당량을 이용하여 60℃에서 사이클로헥세인 옥사이드 에폭시드로부터 2-아지도알코올을 합성하였다. MPTC를 촉매로 이용하였을 경우 81% 전환과 77% 수율을 나타내었고 [Bmim]PF<sub>6</sub> 이온성 액체는 180분 동안 80%의 전환과 76%의 수율을 나타내었다. 또한 시료 7의 Er(OTf)<sub>3</sub>의 경우 촉매의 양과 많은 시간을 소요하여 93%의 전환율과 85%의 수율을 나타내었다. 시료 5 내지 7의 촉매를 상온 이온성 액체와 같은 양으로 이용하게 되면 전환율과 수율이 더 낮아지게 됨을 알 수 있다.

[0102] 그밖에도 실시예 2-1에서 제조된 [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub> 상온 이온성 액체를 촉매로 이용하여 에폭시드 유도체로부터 아지도알코올을 합성하는 반응을 수행하였다. 하기 표 4에 에폭시드 유도체에 대해 아지드를 추가하여 합성한 생성물의 수율을 나타내었다.

[0103] 이때 a' = [GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub>이고, 모든 반응은 기질과 아지드화 나트륨의 1.0mmol 규모에서 상온 이온성 액체:H<sub>2</sub>O의 비율을 2:1로 하여 0.15 당량으로 수행하였다.

표 4

[0104]	기질	생산물	시간 (min)	수율 (%) a'	IR 범위 (cm <sup>-1</sup> )
A			100	96	1740, 2201
B			120	85	1734, 2098
C			100	91	1736, 2108
D			100	90	1734, 2087
E			100	95	1741, 2104
F			120	94	1738, 2204

[0105] 시료 A: <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDC1<sub>3</sub>); δ 1.2-1.80 (8H, m), 3.11(1H, td, J=6.0Hz), 3.35(1H, td, J=7.1Hz), 4.05(1H, brs); FI-IR (500-4000cm<sup>-1</sup>): 2100cm<sup>-1</sup>, 3400cm<sup>-1</sup>. <sup>13</sup>CNMR (125 MHz): 24.5, 24.6, 30, 33, 67, 74.

[0106] 시료 B: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDC1<sub>3</sub>); δ 1.96 (1H, brs, OH), 3.70 (2H, d, J= 6.1 Hz, CH<sub>2</sub>OH), 4.8 (1H,t, J=6.3, 4.4 Hz), 7.23-7.48 (5H, m, AH), <sup>13</sup>C NMR (125 MHz): 55, 78, 126,128, 128.5, 139; FI-IR (500-4000cm<sup>-1</sup>): 2100cm<sup>-1</sup>, 3400cm<sup>-1</sup>.

[0107] 시료 C: <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDC1<sub>3</sub>); δ 1.2 (1H, dd, J=8.0Hz, 12Hz, CH<sup>a</sup>N<sub>3</sub>), 3.3 (1H, dd, J= 4.1 Hz, 8.1 Hz, CH<sup>b</sup>N<sub>3</sub>), 3.8 (1H, m, CHOH), 3.75 (1H, dd, J=7.9 Hz, 12 Hz, CH<sup>a</sup>Cl), 4.0 (1H, s, OH), 4.05(1H, dd,

$J=4.1$  Hz,  $8.0$  Hz,  $\text{CH}^b\text{Cl}$ ); FT-IR ( $500\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ ):  $3326\text{cm}^{-1}$ ,  $2113\text{cm}^{-1}$ .  $^{13}\text{C}$  NMR ( $125$  MHz);  $54.5$ ,  $78$ ,  $65$ .

[0108] 시료 D:  $^1\text{H}$  NMR ( $400$  MHz,  $\text{CDCl}_3$ );  $0.98$  ( $3\text{H}$ , t,  $J=7.0$ ,  $4.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ),  $1.42\text{-}1.66$  ( $2\text{H}$ , m,  $\text{CH}_2$ ),  $1.94$  ( $1\text{H}$ , s, OH),  $3.16\text{-}3.50$  (m,  $2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{N}_3$ ),  $3.56\text{-}3.76$  (m,  $1\text{H}$ , CHOH). FT-IR ( $500\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ ):  $3326\text{cm}^{-1}$ ,  $2113\text{cm}^{-1}$ .  $^{13}\text{C}$  NMR ( $125$  MHz);  $54.5$ ,  $78$ ,  $30.2$ ,  $11.9$ .

[0109] 시료 E:  $^1\text{H}$  NMR ( $400$  MHz,  $\text{CDCl}_3$ );  $1.6$  ( $1\text{H}$ , dd,  $J=8.0\text{Hz}$ ,  $12\text{Hz}$ ,  $\text{CH}^a\text{N}_3$ ),  $3.5$  ( $1\text{H}$ , dd,  $J=4.1$  Hz,  $8.1$  Hz,  $\text{CH}^b\text{N}_3$ ),  $3.7$  ( $1\text{H}$ , m, CHOH),  $3.80$  ( $1\text{H}$ , dd,  $J=7.6$  Hz,  $12$  Hz,  $\text{CH}^a\text{OH}$ ),  $4.0\text{-}4.2$  ( $2\text{H}$ , s, OH),  $4.05$  ( $1\text{H}$ , dd,  $J=4.5$  Hz,  $7.8$  Hz,  $\text{CH}^b\text{Cl}$ ); FT-IR ( $500\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ ):  $3326$ ,  $2113\text{cm}^{-1}$ .  $^{13}\text{C}$  NMR ( $125$  MHz);  $53.5$ ,  $75.8$ ,  $65.2$ .

[0110] 시료 F:  $^1\text{H}$  NMR ( $400$  MHz,  $\text{CDCl}_3$ );  $1.26$  (brs,  $1\text{H}$ , OH),  $1.48\text{-}2.37$  (m,  $6\text{H}$ ,  $\text{CH}_2$ ),  $3.64\text{-}3.72$  (q,  $1\text{H}$ ,  $\text{CHN}_3$ ),  $4.08\text{-}4.28$  (q,  $1\text{H}$ , CHOH). FT-IR ( $500\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ ):  $3289\text{cm}^{-1}$ ,  $2213\text{cm}^{-1}$ .  $^{13}\text{C}$  NMR ( $125$  MHz);  $24.3$ ,  $30.1$ ,  $33.2$ ,  $78.6$ ,  $65.1$ .

[0112] 사이클릭 에폭시드를 통해 완전한 고리열림은 트랜스-입체특이적 경로와 주된 생산물로서 얻어진 트랜스 이성질체에 의해 이루어졌다(표 4, 시료 A, F). 스티렌 옥사이드의 경우 반응을 통한 안정적 벤질릭 양이온의 구조 때문에 아지드화 나트륨에 의한 고리열림으로 선택도를 갖는 주된 생산물로서 결과적으로 2-아지도-2-페닐에탄올이 되었다(표 4, 시료 B). 실시예 2-1에서 제조된  $[\text{GLY}(\text{mim})_3][\text{OMs}]_3$  상온 이온성 액체를 촉매로 이용하여 100분 동안 반응을 진행한 결과 2-아지도-2-페닐에탄올을 85% 수율로 얻을 수 있었다. 에폭시드 링에 인접한 제거된 작용기에서 극성 전자의 영향을 조사하기 위해, 아지드와 3-클로로-1,2-에폭시프로판의 반응을 수행하였고 이때 91%의 수율로 생산물인 1-아지도-3클로로-2-프로판올을 얻을 수 있었다(표 4 시료 C). 사이클릭 터미널 올레핀과 함께 주된 생산물은 친핵체의 개시로부터 에폭시드의 조금 저해된 탄소에서 얻어졌다. 그러므로 모든 터미널 에폭시드는 높은 수율과 함께 1,2 아지도알코올 생산물의 높은 선택도를 제공한다. 게다가 3-아지도프로판-1,2-디올은 사이클로프로필메탄올로부터 주된 생산물로 수득되었다(표 4 시료 D, E).

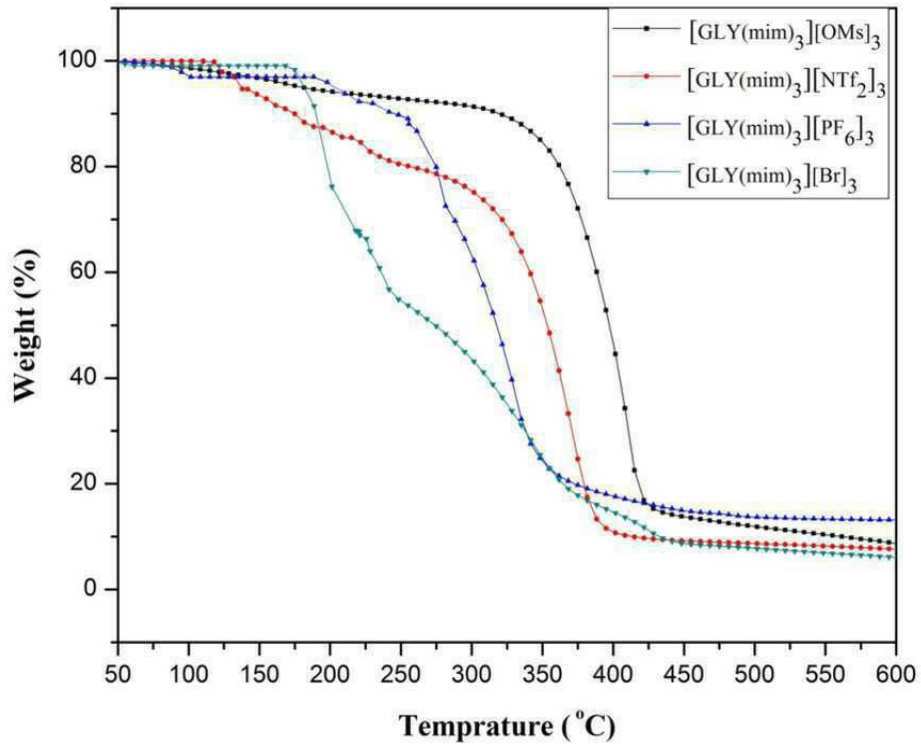
[0114] 6) 상온 이온성 액체 촉매의 재사용가능성 측정

[0115] 촉매의 재사용가능성과 안정성은 촉매 유기 반응에서 매우 중요한 요소이다.  $[\text{GLY}(\text{mim})_3][\text{OMs}]_3$  상온 이온성 액체의 재사용가능성을 알아보기 위해 사이클로헥세인 옥사이드로부터 2-아지도알코올 합성 반응을 이용하였다. 도 5는 5번의 사이클에 대한 사이클로헥세인 옥사이드로부터 합성된 2-아지도알코올의 수율을 나타낸 그래프이다. 도 5를 살펴보면  $[\text{GLY}(\text{mim})_3][\text{OMs}]_3$  이온성 액체가 5번의 연속적인 사이클까지 약간의 감소가 발견되지만 수율 92% 이상을 제공한다는 것을 알 수 있다. 이것은 촉매로 여러번 이용하더라도 이온성 액체의 높은 안정성과 활성의 손실이 거의 없다는 것을 나타낸다. 종합적으로 이것은 상온 이온성 액체인  $[\text{GLY}(\text{mim})_3][\text{OMs}]_3$ 을 에폭시드로부터 2-아지도알코올을 합성하는 공정에서 촉매로 재사용이 가능함을 알 수 있다.

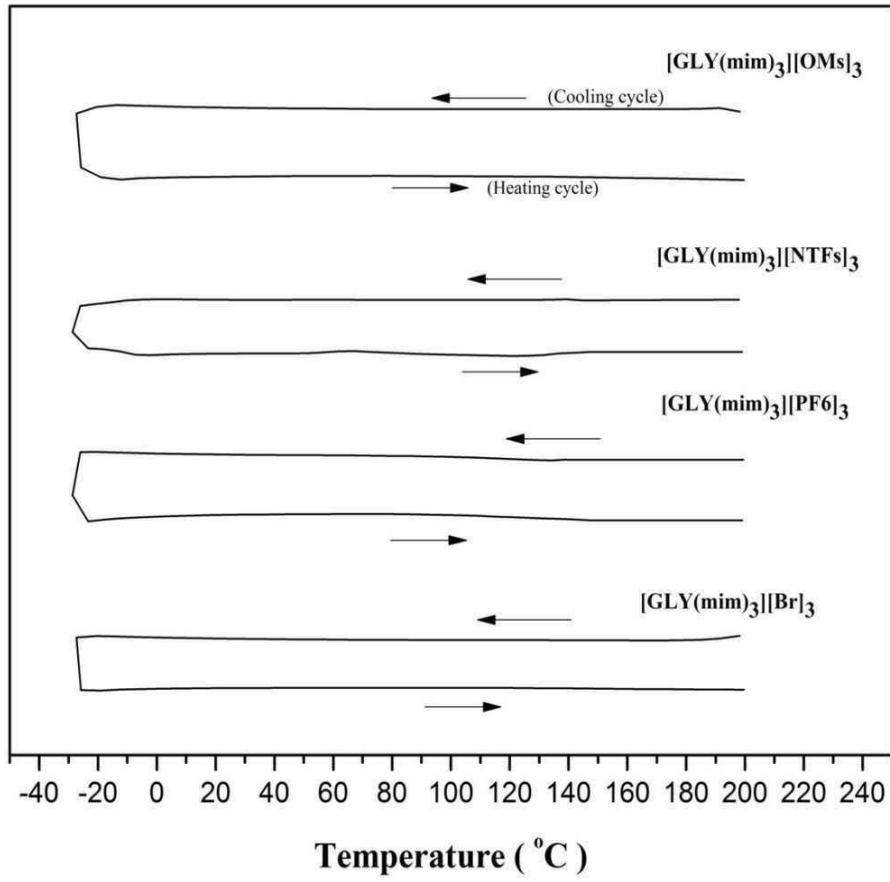
[0117] 본 발명은 글리세롤을 출발물질로 하여 신규한 상온 이온성 액체를 제조하였다. 이렇게 제조된 상온 이온성 액체의 점도, 열적 안정성 및 루이스 산도와 같은 물리적 특성을 조사하였다. 제조된 상온 이온성 액체는 아지드 첨가에 의한 에폭시드 고리열림반응으로 2-아지도알코올을 합성하는 반응에서 훌륭한 촉매 활성을 나타낸다(도 21). 상온 이온성 액체의 물리적 특성과 루이스 산도는 제조된 상온 이온성 액체의 촉매활성에서 중요한 역할을 한다. 본 발명의 실시예 2-1에서 제조된  $[\text{GLY}(\text{mim})_3][\text{OMs}]_3$  상온 이온성 액체가 촉매활성에서 뿐만 아니라 물리화학적 특성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

도면

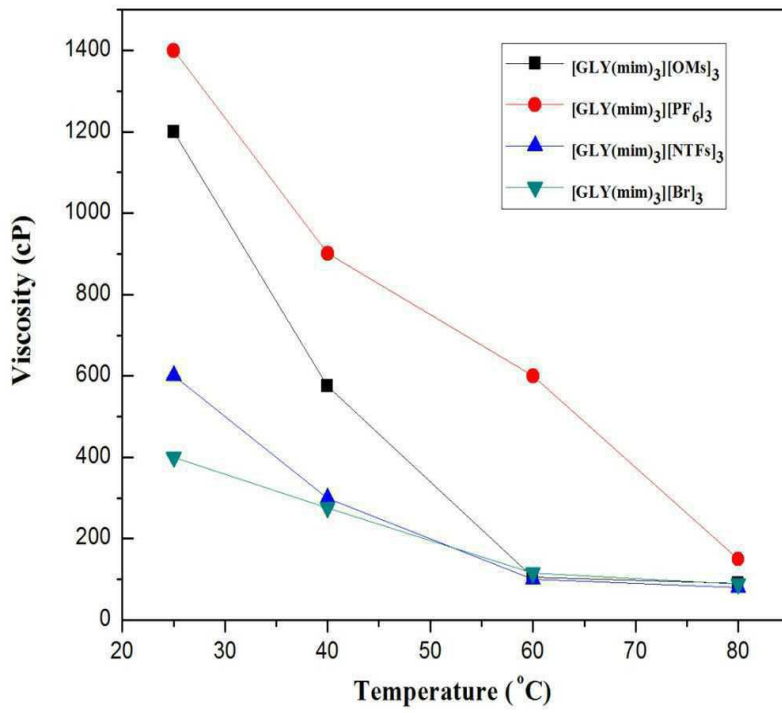
도면1



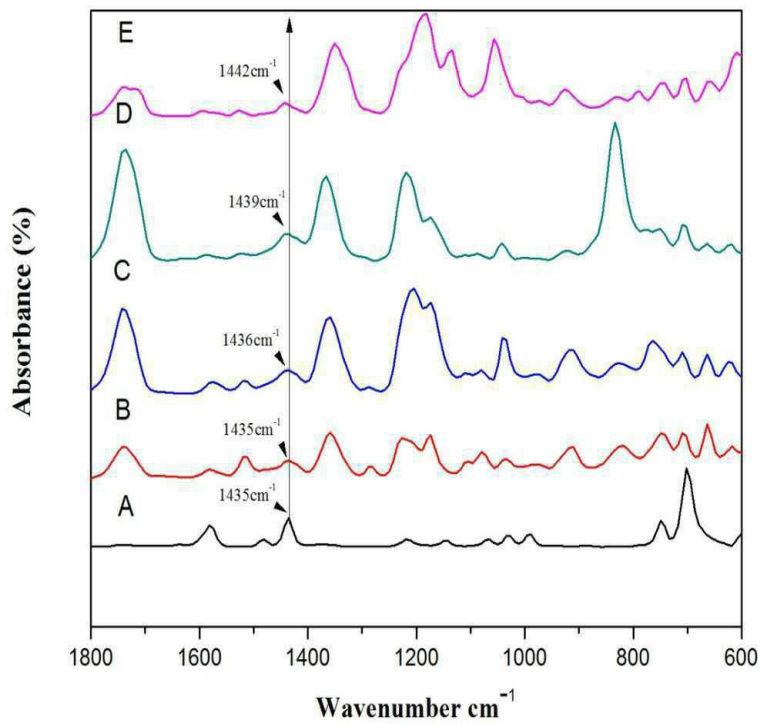
도면2



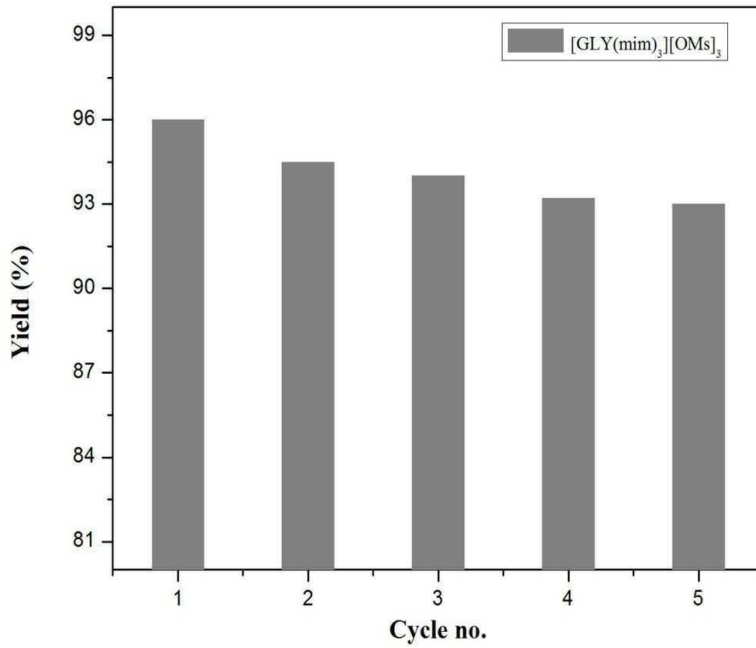
도면3



도면4



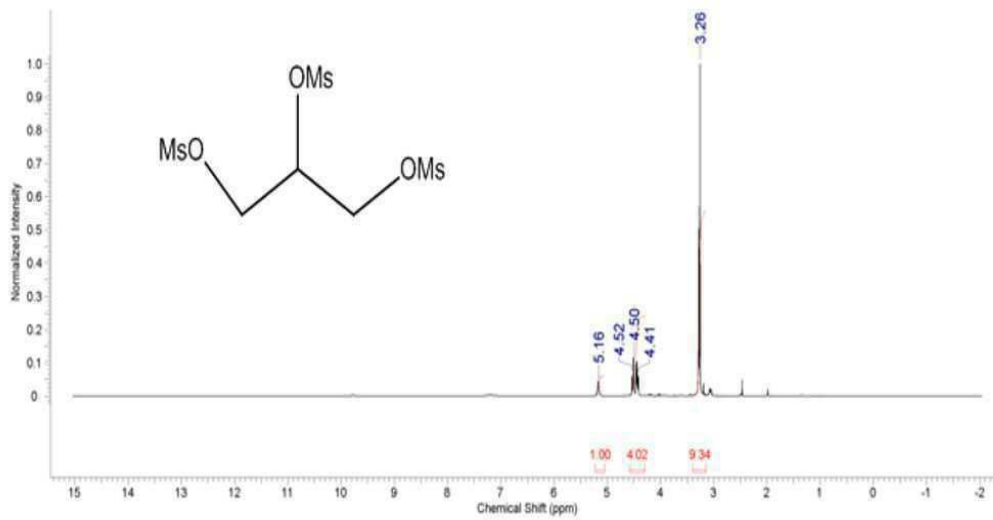
도면5



도면6

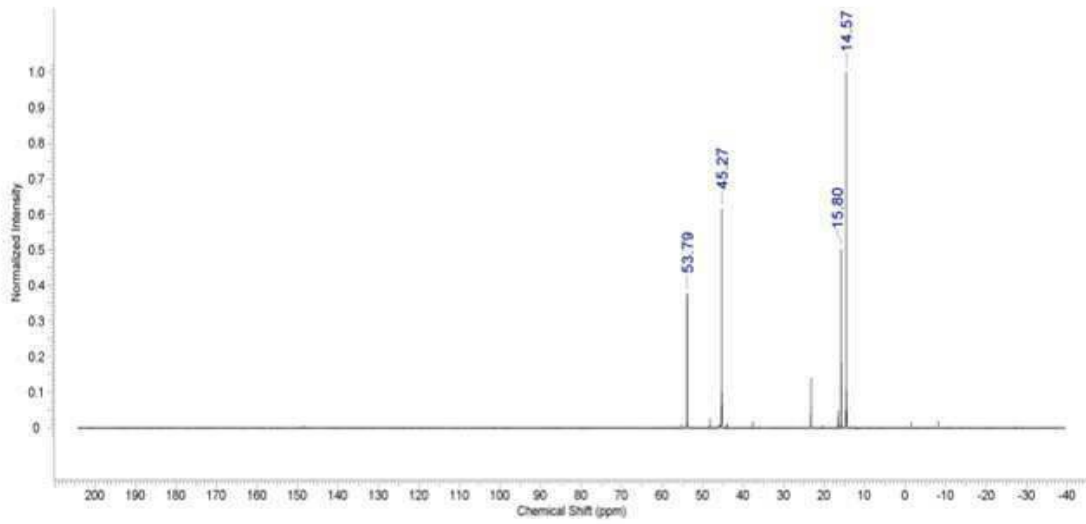
<sup>1</sup>H NMR

Trimesylate precursor



도면7

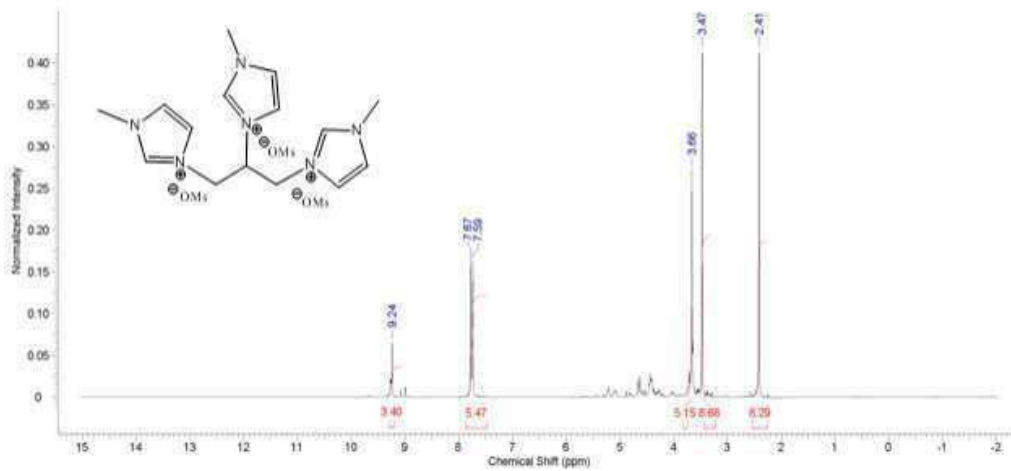
$^{13}\text{C}$  NMR



도면8

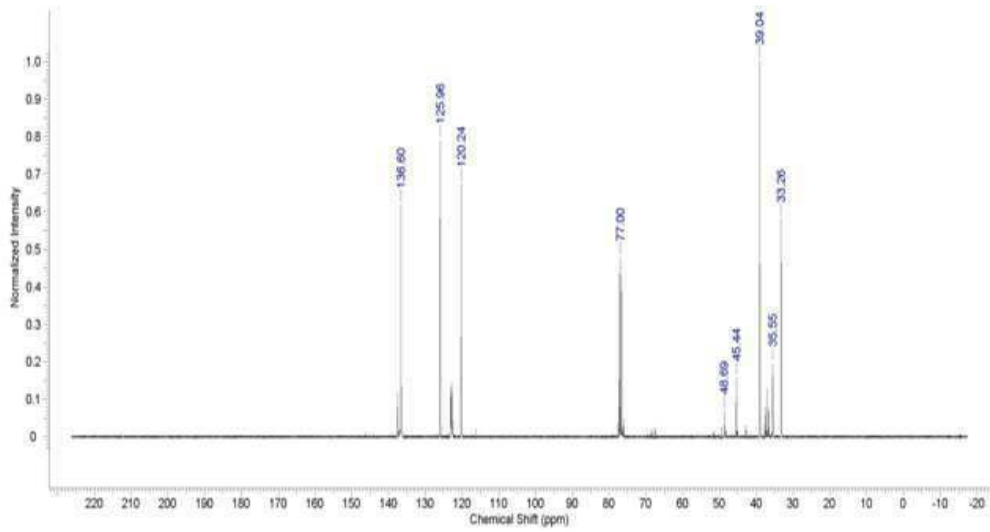
$^1\text{H}$  NMR

[GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub>



도면9

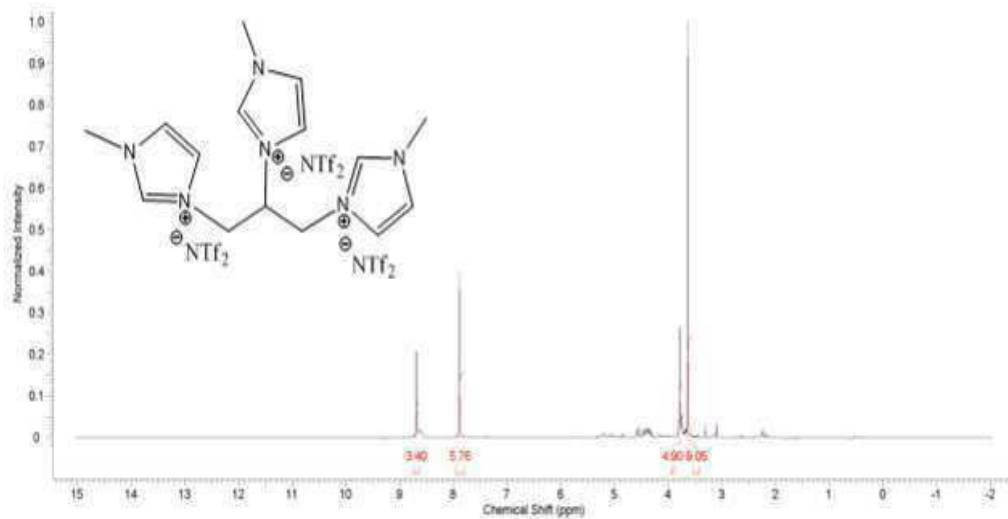
$^{13}\text{C}$  NMR



도면10

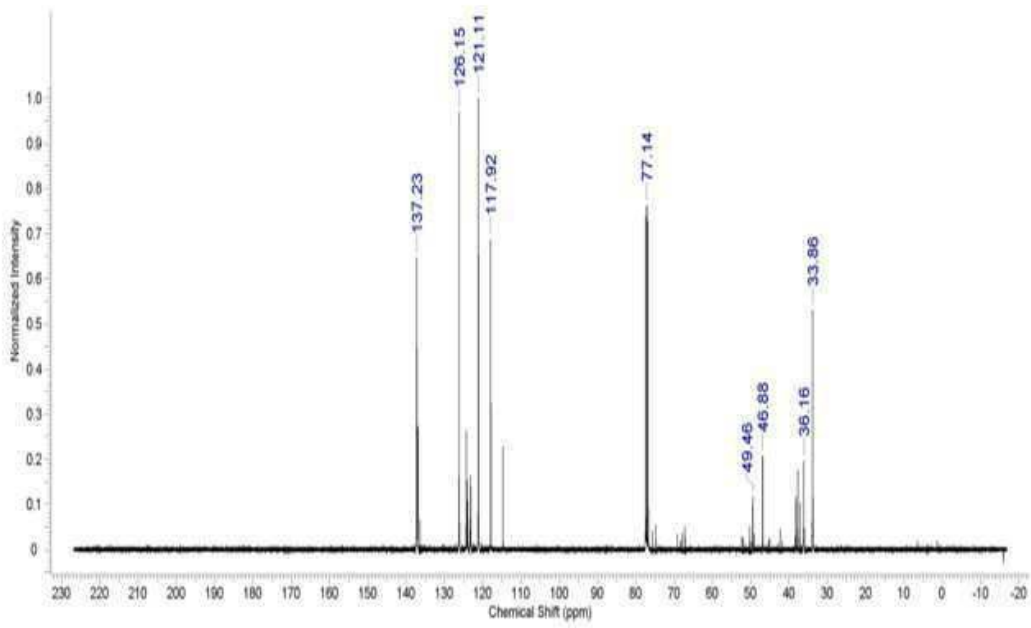
$^1\text{H}$  NMR

$[\text{GLY}(\text{mim})_3][\text{NTf}_2]_3$



도면11

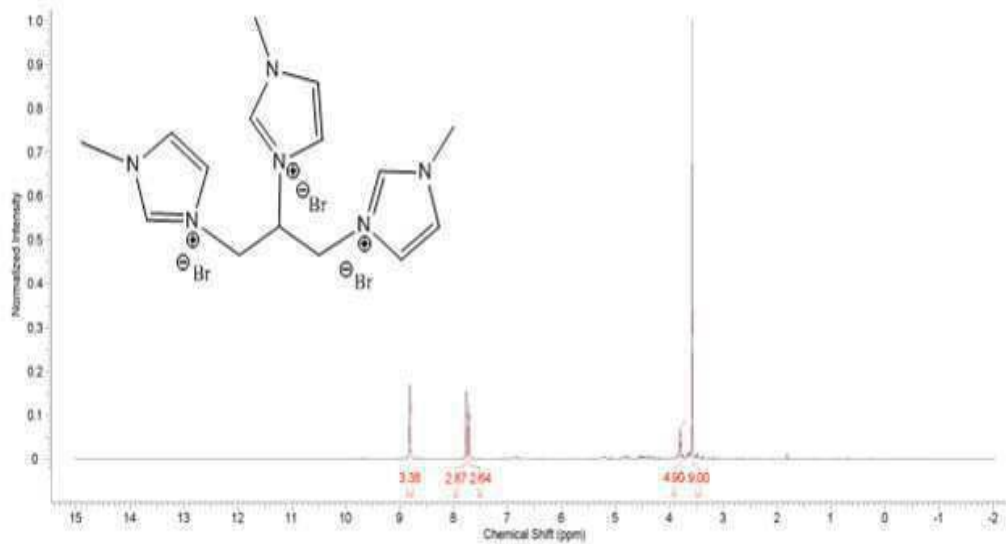
$^{13}\text{C}$  NMR



도면12

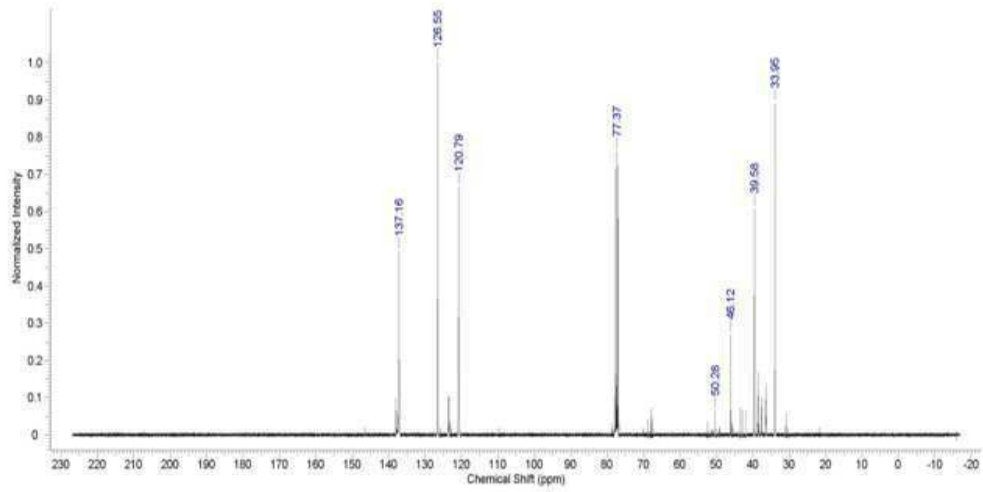
$^1\text{H}$  NMR

[GLY (mim)<sub>3</sub>][Br]<sub>3</sub>



도면13

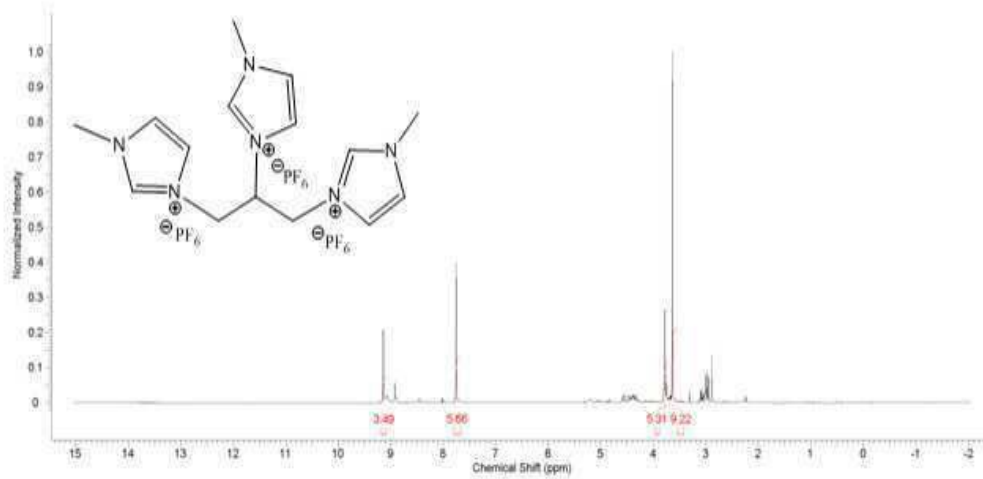
$^{13}\text{C}$  NMR



도면14

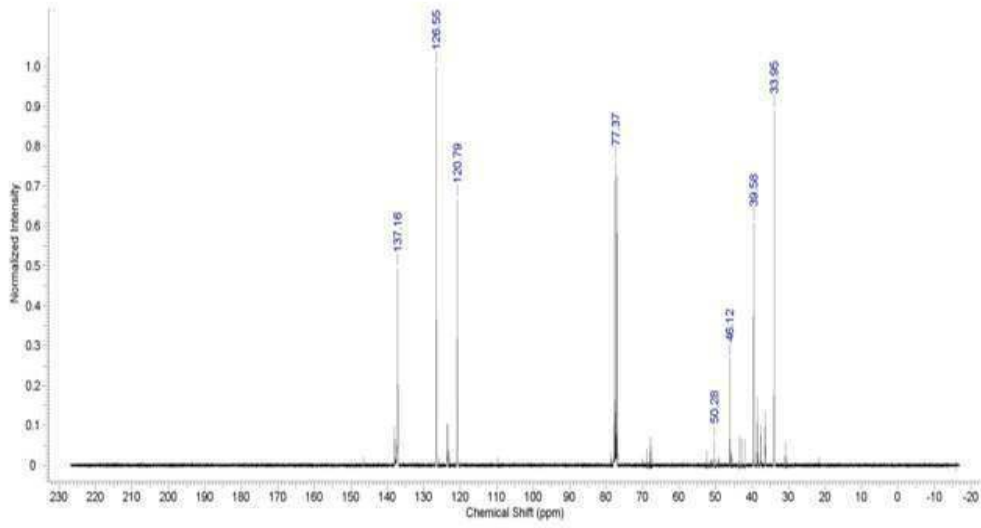
$^1\text{H}$  NMR

$[\text{GLY}(\text{mim})_3][\text{PF}_6]_3$



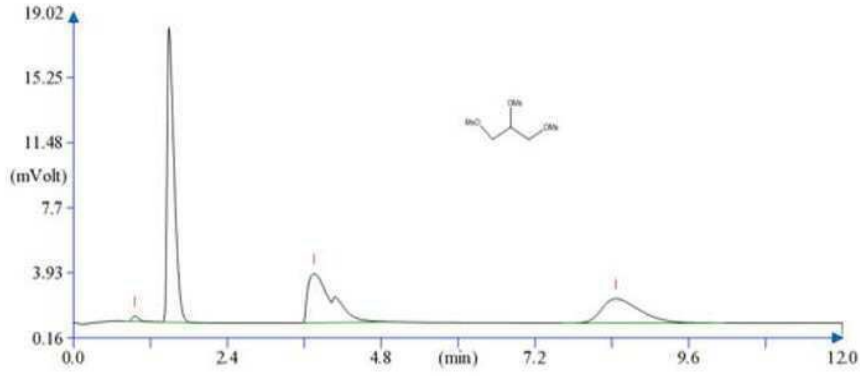
도면15

$^{13}\text{C}$  NMR

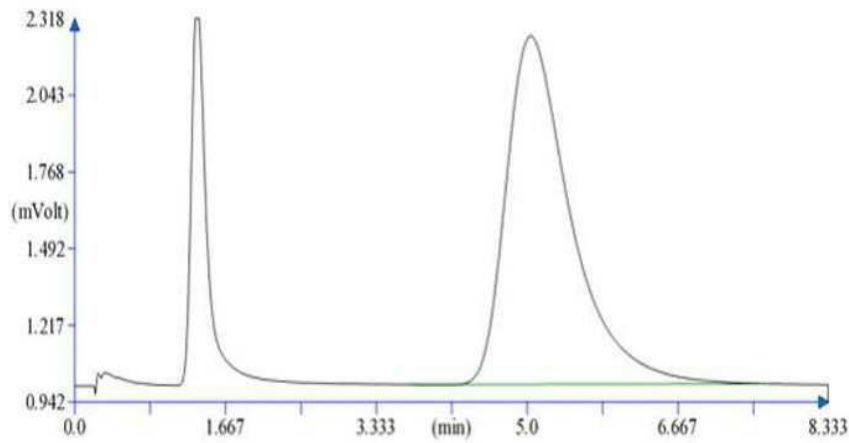


도면16

C<sub>4</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>S<sub>3</sub>



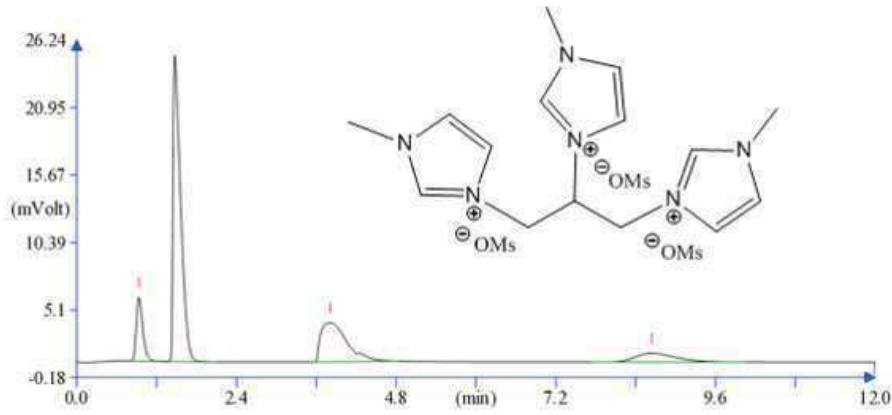
Element Name	
Nitrogen	0.8198
Carbon	21.1295
Hydrogen	4.6653
Sulphur	29.6128
Totals	56.2274



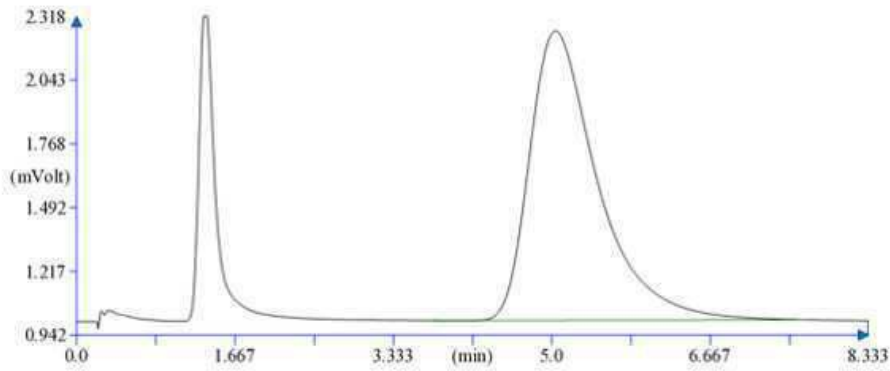
Element Name	
Oxygen	44.9843
Totals	44.9843

도면17

[GLY(mim)<sub>3</sub>][OMs]<sub>3</sub>, C<sub>21</sub>H<sub>41</sub>N<sub>6</sub>O<sub>9</sub>S<sub>3</sub>



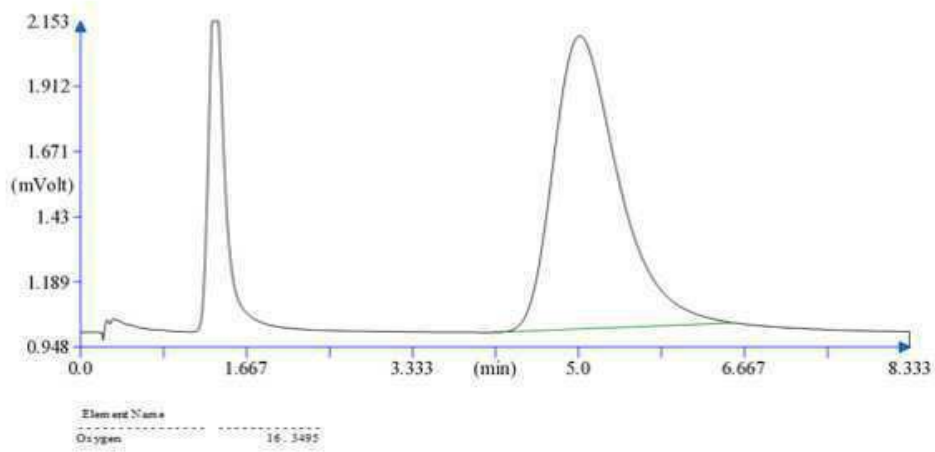
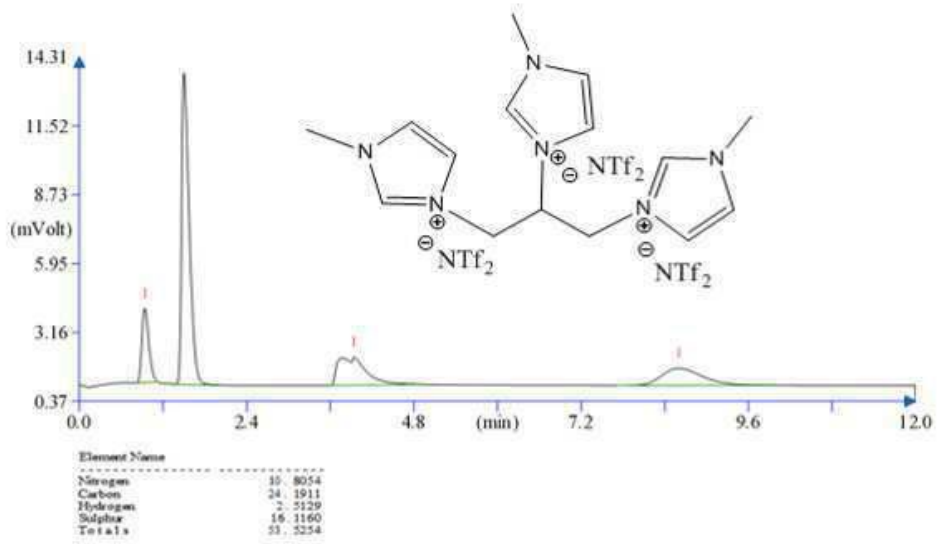
Element Name	
Nitrogen	13 6653
Carbon	40 8049
Hydrogen	6 6476
Sulphur	13 6609
Totals	69 3388



Element Name	
Oxygen	22 8843
Totals	22 8843

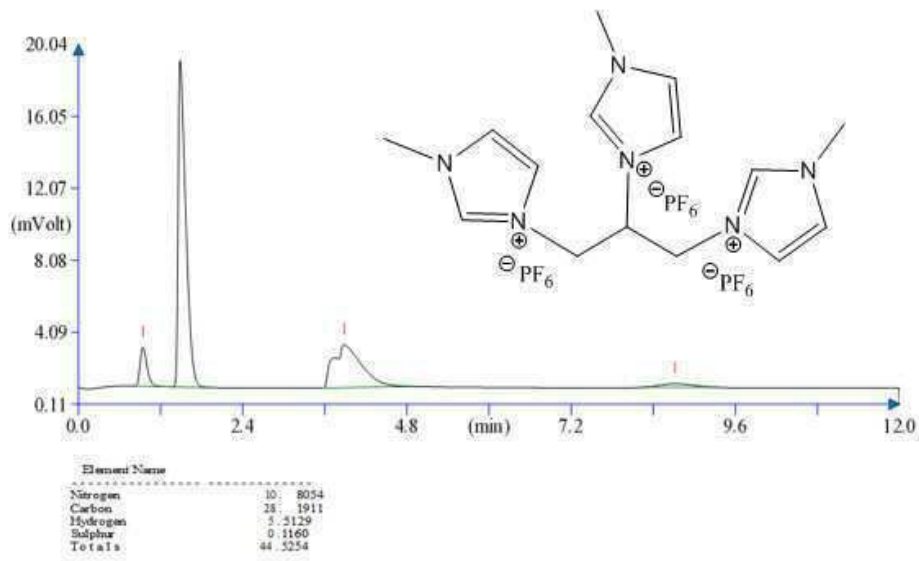
도면18

[GLY(mim)<sub>3</sub>][NTf<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>F<sub>18</sub>N<sub>9</sub>O<sub>12</sub>S<sub>6</sub>.



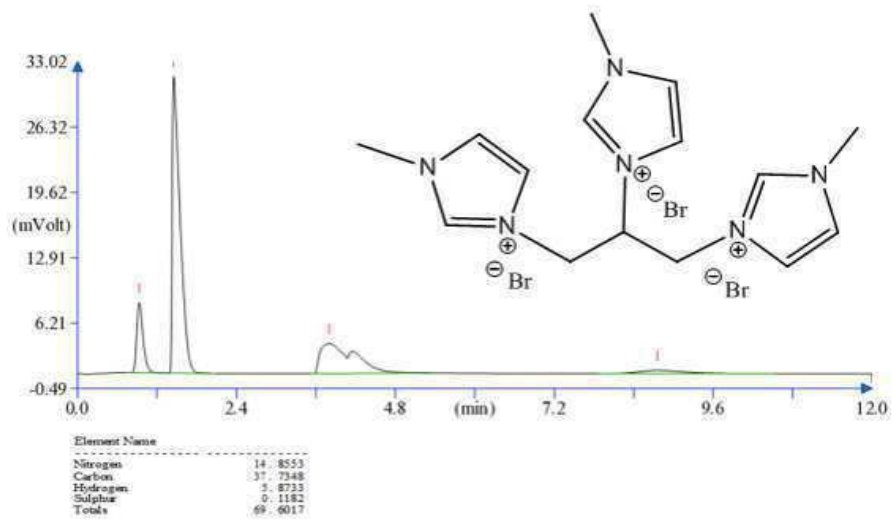
도면19

[GLY(mim)<sub>3</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>F<sub>18</sub>N<sub>6</sub>P<sub>3</sub>

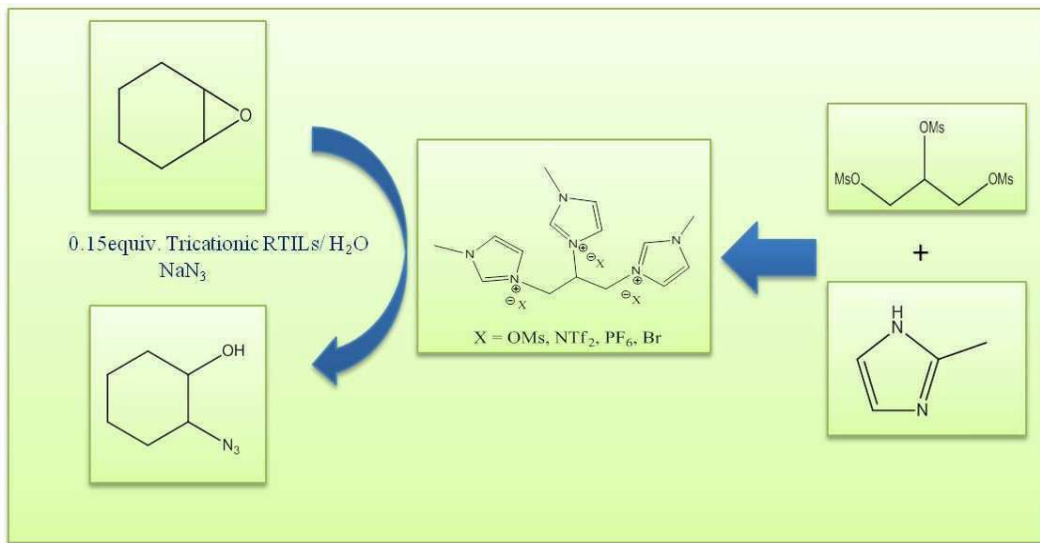


도면20

[GLY (mim)<sub>3</sub>][Br]<sub>3</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>6</sub>



도면21



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 문서전체

【보정세부항목】 [0022]

【변경전】

2-아지도알코올은 2-아지도사이클로헥사놀, 2-아지도-2-페닐에탄올, 1-아지도-3-클로로-2-프로판올, 1-아지도-2-부탄올, 3-아지도프로판-1,2-디올 및 2-아지도사이클로펜타놀로일 수 있다

【변경후】

2-아지도알코올은 2-아지도사이클로헥사놀, 2-아지도-2-페닐에탄올 및 2-아지도사이클로펜타놀일 수 있다