



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0102745
(43) 공개일자 2020년09월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/02 (2006.01) *C07D 317/34* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 31/0244 (2013.01)
C07D 317/34 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0021112
(22) 출원일자 2019년02월22일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
자페르 야부즈
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
수브라마니안, 사라바난
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
김도윤
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)
(74) 대리인
이처영, 장제환

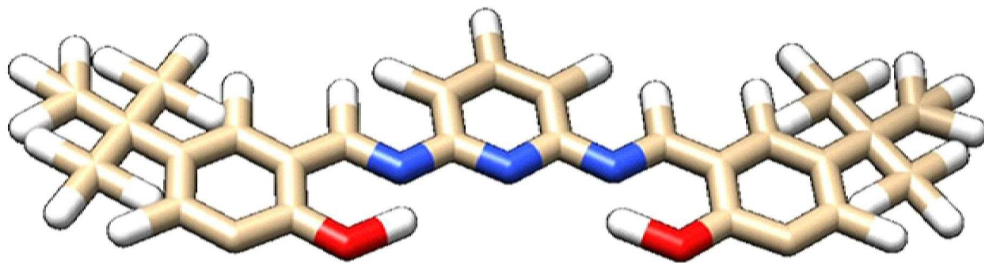
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매 및 이를 이용한 고리형 카보네이트의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매 및 이를 이용한 고리형 카보네이트의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 신규한 피리딜 살리실이민 기능기를 가진 비균일계 유기 고분자를 촉매로 사용하여 이산화탄소와 에폭시 화합물을 비교적 온화한 압력과 온도에서 용매나 조촉매와 같은 첨가제 없이 상압과 비교적 온화한 조건에서 선택적이고, 지속적으로 고리형 카보네이트를 합성할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711071780
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 이공분야기초연구사업
 연구과제명 다공성 재료의 기공 내부에서의 화학작용 연구(2018)
 기여율 1/2
 과제수행기관명 한국과학기술원
 연구기간 2018.04.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711072696
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 원천기술개발사업
 연구과제명 (EZBARO)산업폐수에서 유가금속 회수를 위한 나노다공성 킬레이트 고분자와 이를 활
 용한 공정 개발(2018)
 기여율 1/2
 과제수행기관명 한국과학기술원
 연구기간 2018.04.01 ~ 2019.01.31

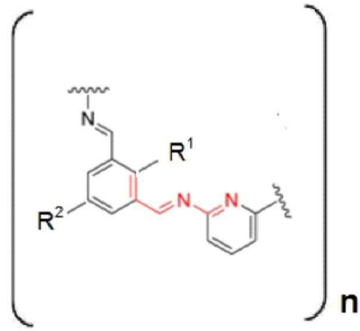
명세서

청구범위

청구항 1

화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매.

[화학식 1]

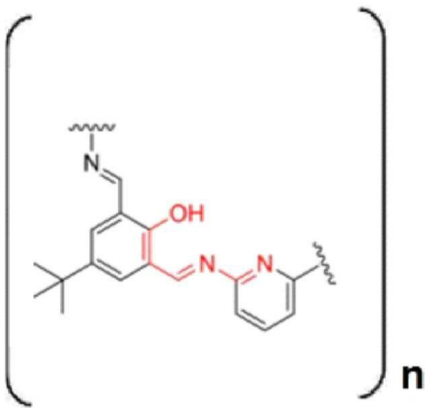


화학식 1에서 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 수소, 하이드록시기, C₁₋₂₀ 알킬기 또는 아민기이고, n는 100~100000의 정수이다.

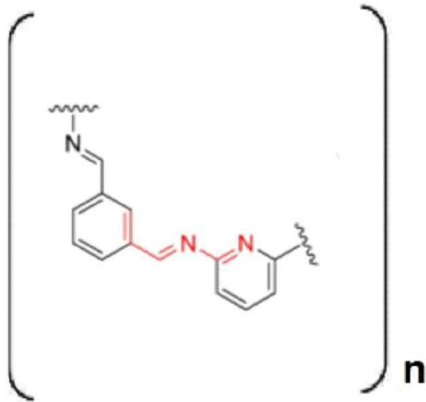
청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 1-1 또는 화학식 1-2로 표시되는 것을 특징으로 하는 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매.

[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



화학식 1-1 및 화학식 1-2에서 n는 100~100000의 정수이다.

청구항 3

용매의 존재하에 피리딘 계열 방향족 디아민과 방향족 알데히드를 축합반응시키는 단계를 포함하는 제1항의 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 피리딘 계열 방향족 디아민은 2,6-디아미노피리딘인 것을 특징으로 하는 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 방향족 알데히드는 4-tert-부틸-2,6-디포르밀페놀 및 이소프탈알데히드로 구성된 군에서 1종 이상 선택된 것을 특징으로 하는 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매의 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 피리딘 계열 방향족 디아민과 상기 방향족 알데히드의 몰비는 1: 0.1~10인 것을 특징으로 하는 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매의 제조방법.

청구항 7

제3항에 있어서, 상기 용매는 알코올인 것을 특징으로 하는 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항의 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매를 이용하여 에폭사이드 및 이산화탄소를 반응시키는 단계를 포함하는 고리형 카보네이트의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 조촉매를 첨가하지 않는 것을 특징으로 하는 고리형 카보네이트의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상압 및 80~120℃의 온도에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 고리형 카보네이트의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 에폭사이드는 에피클로하이드린, 프로필렌옥사이드, 에피브로모하이드린 및 4-플루오로스 티렌 옥사이드로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 고리형 카보네이트의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 고리형 카보네이트의 선택도가 99% 이상인 것을 특징으로 하는 고리형 카보네이트의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매 및 이를 이용한 고리형 카보네이트의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 신규한 피리딜 살리실이민 기능기를 가진 비균일계 유기 고분자를 촉매로 사용하여 이산화탄소와 에폭시 화합물을 용매나 조촉매와 같은 첨가제 없이 상압과 비교적 온화한 조건에서 선택적이고 지속적으로 고리형 카보네이트를 합성할 수 있는 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매 및 이를 이용한 고리형 카보네이트의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 19세기 산업혁명 이후 화석연료의 사용의 지속적인 증가로 인하여, 배출된 온실가스로 인한 지구온난화와 기후 변화와 가속화가 진행되었다. 2100년까지 3.7℃ 온도의 상승을 전망하고, 이에 따른 다양한 재해, 특히 해수면 상승문제가 대두되어왔다. 이러한 환경 문제를 해결하기 위하여, 이산화탄소를 원료로 활용하여 다양한 고부가가치의 화합물로 전환하여 이용하는 Carbon Capture and Utilization (CCU)이 촉망 받아왔다(M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, Chem. Rev. 2014, 114, 1709-1742). CCU 기술 중 이산화탄소를 자원화하여 고리형 카보네이트를 생성하는 이산화탄소와 에폭사이드를 전구체로 하는 고리화 첨가반응이 각광받고 있다(US DOE (2013), Carbon Storage: CO₂ Utilization Focus Area).

[0004] 최근 이 고리형 카보네이트의 합성은 크게 네 가지 관점으로 각광받고 있다. (1) 폐기물로 인식되는 CO₂를 원료로 사용한다는 점. (2) 산화·환원제 없이 에폭사이드를 고리형 카보네이트로 전환하여 디올(diol)과 포스젠(phosgene)을 이용한 기존의 합성법을 대체할 수 있는 안전하고 친환경적인 반응이라는 점. (3) 에너지를 요구하는 반응이 아닌 발산하는 발열반응으로 에너지 장벽을 넘으면 지속적으로 반응이 가능하다는 점($\Delta H_r = 144 \text{ kJmol}^{-1}$). (4) 생성물인 고리형 카보네이트 화합물은 폴리카보네이트 합성을 위한 전구체, 극성비양성자성 용매, 제약 공정의 중간체, 리튬이온 전지용 전해질 용매 등과 같이 다양한 응용성을 가진다는 점(Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, M. Beller, Nat. Commun. 2015, 6, 5933). 상기한 관점에서 이산화탄소의 자원화, 특히 이산화탄소의 열적안정성($\Delta H_f^\circ = 394 \text{ kJmol}^{-1}$) 때문에 고리형 첨가반응의 에너지 장벽을 넘기 위해선 적절한 촉매 시스템에 대한 지속적인 연구가 이루어져왔다.

[0005] 한편, 현재 촉매의 분리 및 회수가 쉬운 비균일계 촉매로서, 전이금속 복합체, 알칼리 금속 할라이드, 제4암모

늄화합물, 이온성 액체, 기능성 고분자와 같은 다양한 종류의 촉매가 광범위하게 연구되었다.

- [0006] 대부분의 경우에, 금속 착체는 효율적인 촉매 인 것으로 입증되었지만, 일반적으로 금속 잔류물이 최종 생성물에서 부산물을 만들 수 있는 결점이 있다. 금속 기반 촉매 이외에도, 할라이드 염과 같은 유기 촉매, 기능화 이온성 액체가 제안되었지만, 이 촉매들은 대체적으로 고온 및 고압에서는 효율적인 촉매반응을 보이나 고온 고압 환경 속에서는 촉매가 분해될 수 있다(M. Cokoja, M. E. Wilhelm, M. H. Anthofer, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, ChemSusChem 2015, 8, 2436-2454).
- [0007] 특허문헌 1에서 이온성액체 촉매가 담지된 하이브리드엠펜씨엠-41 촉매는 고리형 카보네이트 전환과정에 조촉매를 필요로 하지 않는 장점이 있지만, 고압에서 활성화 되고 목표물인 고리형 카보네이트에 대한 선택성이 낮은 것으로 나타났다. 또한, 고온 및 고압에서 촉매가 서서히 분해되는 문제점이 있다.
- [0008] 특허문헌 2에서 이온성 전이금속 복합체나 알칼리 금속 할라이드와 같은 대부분의 금속이 함유된 촉매는 촉매반응의 속도 측면에서 효율적인 촉매인 것으로 입증되었지만, 최종 생성물에서 목표물질인 고리형 카보네이트에 대한 선택성이 낮은 것으로 나타났다.
- [0009] 특허문헌 3에서 다공성을 특징으로 하는 아연함유 금속유기골격체를 사용한 촉매과정에서 고리형 카보네이트에 대한 선택성이 높지만, 조촉매와 고압을 필요로 한다는 한계가 있다.
- [0010] 특허문헌 4에서 금속 촉매류를 이용하여 상압~10기압에서 반응한 예를 개시하고 저압 공정이 실현가능하고 선택성 및 수율이 굉장히 높지만, 촉매활성을 위해 조촉매가 사용되어야 하는 문제점이 있다.
- [0011] 비특허문헌 1은 바나듐을 사용한 촉매에 관한 것으로, 전환이 어려웠던 다양한 에폭사이드 기체들을 높은 선택도와 수율로 전환하지만, 전환을 위한 촉매시스템에 고압과 조촉매를 필요로 하는 한계가 있다.
- [0012] 비특허문헌 2는 트리아졸을 포함한 금속유기골격체를 개시하고, 비특허문헌 3은 아민 기능기가 도입된 그래핀 옥사이드들을 촉매로 상압(이산화탄소 1기압)에서도 전환이 가능하지만, 여전히 조촉매를 사용하여야 하는 한계가 있다.
- [0013] 비특허문헌 4는 2관능성(bifunctional) 포스포늄을 촉매로 사용하고, 조촉매없이 10기압의 이산화탄소 조건에서 높은 수율을 보였다.
- [0014] 비특허문헌 5는 구리기반의 금속유기골격체(HKUST-1)을 조촉매 없이 반응한 결과 이성질체화로 인한 다이머(dimer)와 다른 부산물 중 하나인 다이올(diol)이 생성되어 선택도가 매우 낮은 결과를 보여주었다.
- [0015] 이와 같이 대부분의 촉매 시스템은 높은 선택성과 빠른 전환을 달성하기 위해 고압 및 용매나 조촉매와 같은 첨가물을 필요로 한다(표 1 참조). 실제 공정에서 조촉매는 재활용되기 어려운 특징이 있기 때문에 지속적인 공정의 관점에서는 고압, 용매, 선택성과 함께 극복해야 할 과제 중 하나로 꼽힌다.

[0016] 이상적 촉매 대비 현 기술현황

특허/비특허 문헌	포스젠 공정	CCU 공정 (촉매)									
		특허 1	특허 2	특허 3	특허 4	비특허 1	비특허 2	비특허 3	비특허 4	비특허 5	이상적 촉매
친환경적 공정	X	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
저압 공정 실현가능	✓	X	X	X	✓	X	✓	✓	X	X	✓
조촉매 사용	X	X	✓	✓	✓	✓	✓	✓	X	X	X
용매 사용	✓	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
다양한 에폭사이드 기재들	✓	X	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
목표물 선택성	X	✓	X	✓	✓	✓	✓	✓	✓	X	✓
재활용성 (지속성)	X	-	-	-	-	-	-	-	✓	-	✓

[0017]

[0018]

이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하고 이산화탄소 1기압의 조건과 용매나 조촉매가 없는 무첨가제 조건 (additive-free)에서 높은 선택성과 연속성을 지닌 고리형 카보네이트를 용이하게 제조할 수 있는 공정을 개발 하기 위하여 예의 노력한 결과, 피리딘계열 방향족 디아민과 방향족 알데히드의 한 단계 축합반응으로 신규한 비균일계 피리딜 살리실아민 유기촉매를 제조하고, 상기 신규한 유기촉매는 무금속(metal-free), 전하를 띄고 있지 않는 무염(salt-free)으로 중성(neutral)이고, 상압 또는 고압 조건에서 용매나 조촉매와 같은 첨가제 없이도 우수한 선택성 및 지속성으로 이산화탄소를 고리형 카보네이트로 전환할 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0020]

- (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0911494호
- (특허문헌 0002) 미국특허 5283356
- (특허문헌 0003) 대한민국 등록특허 제10-1536351
- (특허문헌 0004) 미국특허 9850223 B2.

비특허문헌

[0021]

- (비특허문헌 0001) C. Miceli, J. Rintjema, E. Martin, E. C. Escudero-Ada ´n, C. Zonta, G. Licini, A. W. Kleij, ACS Catal. 2017, 7, 23672373.
- (비특허문헌 0002) P. Z. Li, X. J. Wang, J. Liu, J. S. Lim, R. Q. Zou, Y. L. Zhao, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 2142-2145.
- (비특허문헌 0003) V. B. Saptal, T. Sasaki, K. Harada, D. Nishio-Hamane, B. M. Bhanage, Chemsuschem 2016, 9, 644-650.
- (비특허문헌 0004) Steinbauer; Longwitz, L.; Frank, M.; Epping, J.; Kragl, U.; Werner, T. Chem. 2017,

19 (18), 4435-4445.

(비특허문헌 0005) Macias, E. E., Ratnasamy, P., and Carreon, M. A. (2012). Catal. Today 198, 215-218.

발명의 내용

해결하려는 과제

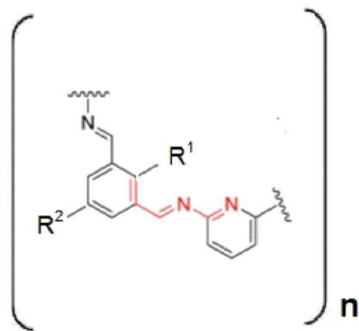
[0022] 본 발명의 목적은 이산화탄소 1기압의 조건과 용매나 조촉매가 없는 무첨가제 조건에서 높은 선택성과 연속성을 지닌 고리형 카보네이트를 용이하게 제조할 수 있는 신규한 비균일계 피리딘 살리실이민 유기촉매 및 상기 촉매의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0023] 본 발명의 다른 목적은 상기 신규한 비균일계 피리딘 살리실이민 유기촉매를 이용하여 이산화탄소를 고리형 카보네이트로 전환하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0025] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 비균일계 피리딘 살리실이민 유기촉매를 제공한다.

[0026] [화학식 1]



[0027] 화학식 1에서 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 수소, 하이드록시기, C₁₋₂₀ 알킬기 또는 아민기이고, n는 100-100000의 정수이다.

[0029] 본 발명은 또한, 용매의 존재하에 피리딘 계열 방향족 디아민과 방향족 알데히드를 축합반응시키는 단계를 포함하는 제1항의 비균일계 피리딘 살리실이민 유기촉매의 제조방법을 제공한다.

[0030] 본 발명은 또한, 상기 비균일계 피리딘 살리실이민 유기촉매를 이용하여 에폭사이드 및 이산화탄소를 반응시키는 단계를 포함하는 고리형 카보네이트의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 따른 신규한 비균일계 피리딘 살리실이민 촉매는 기존에 사용되던 무금속(metal-free)이고, 전하를 띄고 있지 않는 무염(salt-free)으로 중성(neutral)이라는 특성을 가짐으로써 이산화탄소 1기압의 조건과 용매나 조촉매가 없는 무첨가제 조건(additive-free)에서 99% 이상의 높은 선택성을 나타내면서 이산화탄소를 고리형 카보네이트로 전환시킬 수 있다.

[0033] 따라서, 이산화탄소의 전환과 촉매의 분리 및 회수를 통하여 비균일계 피리딘 살리실이민 촉매를 통한 지속적인 공정의 가능성을 보여준다.

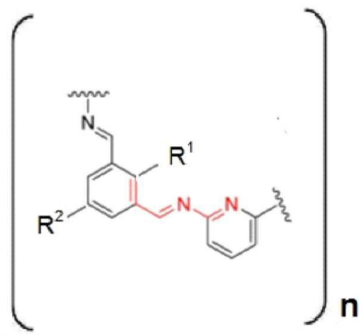
도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 피리딜 살리실이민 유기촉매의 화학적 구조를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1에 의한 합성법으로 제조된 촉매와 비교예 1의 촉매의 ¹³C NMR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1에 의한 합성법으로 제조된 촉매(촉매 1)의 FT-IR 스펙트럼을 도시한 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1에 의한 합성법으로 제조된 촉매의 77K에서 수행한 질소흡탈착 곡선이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1에 의한 합성법으로 제조된 촉매의 전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1에 의한 합성법으로 제조된 촉매의 공기조건 하에서 각각 온도 증가에 따른 질량 변화를 나타낸 그래프로 고분자의 열적 내구성을 보여주는 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1에 의한 합성법으로 제조된 촉매의 273K에서의 이산화탄소 흡착 곡선이다.
- 도 8은 본 발명의 촉매의 온도에 따른 생성물 비율을 측정한 그래프이다.
- 도 9는 다양한 에폭사이드 기질에 따른 생성물 비율 및 선택성을 나타낸 도면이다.
- 도 10은 스티렌 옥사이드를 촉매반응 기제로 재활용 실험한 결과이다.
- 도 11은 본 발명의 실시예 1에 의한 합성법으로 제조된 촉매(촉매 2)의 FT-IR 스펙트럼(a) 및 열중량분석 결과(b)를 도시한 도면이다.
- 도 12 내지 도 16는 본 발명의 실시예 1에 의한 촉매를 사용하여 합성된 고리형 카보네이트에 대한 ¹H NMR 스펙트럼을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0038] 오늘날까지 개발된 촉매들은 (1) 첨가물(용매, 조촉매 등) 사용, (2) 1기압 CO₂에서 촉매활성 (3) 목표물에 대한 선택성(부산물생성), (4) 재활용성(지속성) 등 제한된 부분들이 있다. 상기된 문제점을 극복하기 위하여 본 발명은 한 단계 만에 합성할 수 있는 신규한 피리딜 살리실이민을 제조하였고, 기존의 금속착물이나 이온성 화합물 촉매들과 달리, 공유결합으로만 구성된 피리딜 살리실이민 기능기를 가진 비균일계 유기 고분자 촉매로서 무금속(metal-free) 및 무염(salt-free)인 것을 확인하였다. 이를 이용해 이산화탄소 1기압의 조건과 용매나 조촉매가 없는 무첨가제 조건(additive-free)에서 높은 선택성과 연속성을 지닌 고리형 카보네이트를 용이하게 제조할 수 있는 것을 확인하였다.
- [0040] 따라서, 본 발명은 일 관점에서 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매에 관한 것이다.

[0041] [화학식 1]



[0042]

[0043] 화학식 1에서 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 하이드록시기, C_{1-20} 알킬기 또는 아민기이고, n 는 100~100000의 정수이다.

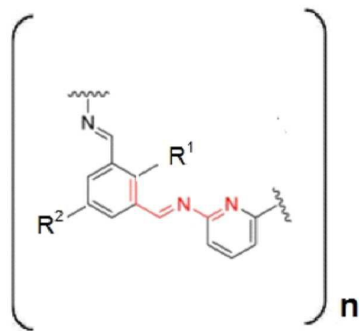
[0044] 본 발명은 다른 관점에서 용매의 존재하에 피리딘 계열 방향족 디아민과 방향족 알데히드를 축합반응시키는 단계를 포함하는 상기 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[0046] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0047] 본 발명은 피리딘계열 방향족 디아민과 방향족 알데히드의 한 단계 축합반응으로 신규한 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매를 제조하고, 상기 신규한 유기촉매는 무금속(metal-free), 전하를 띄고 있지 않는 무염(salt-free)으로 중성(neutral)이고, 상압 또는 고압 조건에서 용매나 조촉매와 같은 첨가제 없이도 우수한 선택성 및 지속성으로 이산화탄소를 고리형 카보네이트로 전환할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0049] 본 발명은 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0050] [화학식 1]

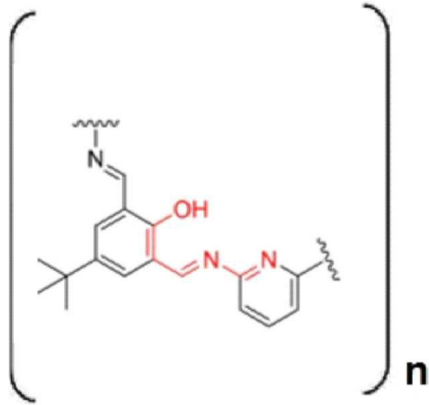


[0051]

[0052] 화학식 1에서 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 하이드록시기, C_{1-20} 알킬기 또는 아민기이고, n 는 100~100000의 정수이다.

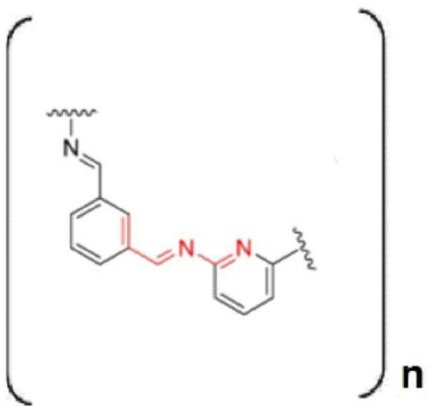
[0053] 또한, 바람직하게는 화학식 1-1 또는 화학식 1-2로 표시될 수 있다.

[0054] [화학식 1-1]



[0055]

[0056] [화학식 1-2]



[0057]

[0058] 화학식 1-1 및 화학식 1-2에서 n는 100~100000의 정수이다.

[0060] 본 발명은 용매의 존재하에 피리딘 계열 방향족 디아민과 방향족 알데히드를 축합반응시키는 단계를 포함하는 상기 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[0061] 본 발명에 의한 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매의 제조방법에 있어서, 상기 피리딘 계열 방향족 디아민은 바람직하게는 2,6-디아미노피리딘을 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0062] 본 발명에 의한 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매의 제조방법에 있어서, 상기 방향족 알데히드는 바람직하게는 4-tert-부틸-2,6-디포르밀페놀 또는 이소프탈알데히드를 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] 본 발명에 의한 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매의 제조방법에 있어서, 상기 피리딘 계열 방향족 디아민과 상기 방향족 알데히드의 몰비는 1: 0.1~10일 수 있다.

[0064] 본 발명에 의한 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매의 제조방법에 있어서, 상기 용매는 알코올, 바람직하게는 무수 메탄올을 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0065] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 의한 제조법은 다음과 같다.

[0066] 무수 메탄올의 존재하에 2,6-디아미노피리딘과 4-tert-부틸-2,6-디포르밀페놀 또는 이소프탈알데히드를 축합반응시켜 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매를 제조할 수 있다.

[0068] 본 발명에 의한 촉매의 존재하에 이산화탄소와 에폭사이드를 반응시켜 이산화탄소 1기압의 조건과 용매나 조촉매가 없는 무첨가제 조건(additive-free)에서 이산화탄소를 고리형 카보네이트로 전환시킬 수 있고, 촉매가 비균질이어서, 전환반응 후에 촉매의 분리 및 회수가 가능한 것을 확인하였다.

[0069] 따라서, 본 발명은 다른 관점에서 상기 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매를 이용하여 에폭사이드 및 이산화

탄소를 반응시키는 단계를 포함하는 고리형 카보네이트의 제조방법에 관한 것이다.

[0070] 본 발명에 있어서, 조촉매를 첨가하지 않는 것을 특징으로 한다.

[0071] 상압 및 80~120℃의 온도에서 반응시킬 수 있다. 그러나 상압 뿐만 아니라 고압에서도 반응시킬 수 있다.

[0072] 상기 에폭사이드는 에피클로하이드린, 프로필렌옥사이드, 에피브로모하이드린 및 4-플루오로스티렌 옥사이드로 구성된 군에서 1종 이상 선택될 수 있다.

[0073] 상기 고리형 카보네이트의 선택도는 95% 이상, 바람직하게는 99% 이상, 더욱 바람직하게는 99~99.9%일 수 있다.

[0075] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

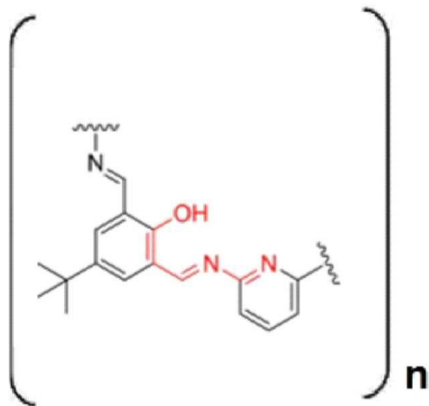
[0077] [실시예]

[0078] 실시예 1: 비균일계 피리딘 살리실이민 유기촉매의 합성

[0079] 4-삼차부틸-2,6-다이포르밀페놀(4-*tert*-Butyl-2,6-diformylphenol), 2,6-디아미노 피리딘(2,6-diamino pyridine), 1,3-페닐렌디아민(1,3-phenylenediamine)은Sigma Aldrich에서 허가 및 구매 되었고, 이소프탈알데하이드(Isophthalaldehyde)은 TCI에서 구매 되었다. 메탄올, 아세톤, 클로로포름과 같은 용매들은 삼전화학에서 구매되었다.

[0081] 실시예 1-1: 비균일계 피리딘 살리실이민 유기촉매 합성(화학식 1-1, 촉매 1)

[0082] [화학식 1-1]



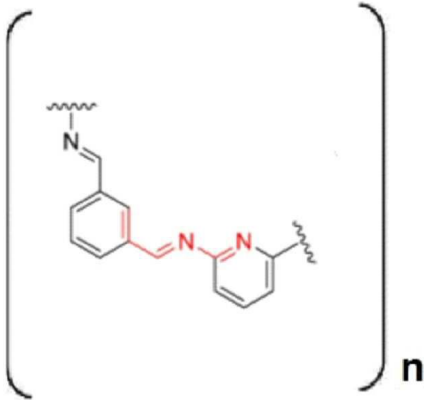
[0083]

[0084] n는 100~100000의 정수이다.

[0086] 촉매 1은 2,6-디아미노 피리딘(2,6-diamino pyridine) 2.13mmol을 무수 메탄올 25mL에 용해하여 질소분위기 하에서 4-삼차부틸-2,6-다이포르밀페놀(4-*tert*-Butyl-2,6-diformylphenol) 1.94mmol을 천천히 넣어주었다. 혼합물을 상온에 30분 동안 교반시킨 후, 60℃까지 승온시킨 후 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후, 혼합물을 상온으로 냉각될 때까지 기다린 후 필터종이에 침전물을 여과시킨 후 메탄올, 아세톤, 클로로포름 순서로 필터되는 용액이 투명해질 때까지 씻어주었다. 최종적으로 얻어진 생성물을 100℃의 진공 오븐에서 건조시켜 분말 형태의 촉매를 얻었다. 이 때 도 1은 촉매 1을 나타낸다.

[0088] 실시예 1-2: 비균일계 피리딘 살리실이민 유기촉매 합성(화학식 1-2, 촉매 2)

[0089] [화학식 1-2]



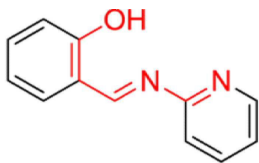
[0090]

[0091] n는 100~100000의 정수이다.

[0093] 촉매 2는 2,6-다이아미노 피리딘(2,6-diamino pyridine) 2.13mmol을 무수 메탄올 25mL에 용해하여 질소분위기 하에서 이소프탈알데하이드(isophthalaldehyde) 1.94mmol을 천천히 넣어주었다. 혼합물을 상온에 30분동안 교반 시키고 60℃까지 승온시킨 후 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후, 혼합물을 상온으로 냉각될 때까지 기다린 후 필터종이에 침전물을 여과시킨 후 메탄올, 아세톤, 클로로포름 순서로 필터되는 용액이 투명해질 때까지 씻어주었다. 최종적으로 얻어진 생성물을 100℃의 진공 오븐에서 건조시켜 분말 형태의 촉매 2를 얻었다.

[0095] 비교예 1. 균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매 합성(화학식 2)

[0096] [화학식 2]



Pyridyl salicylimine

[0097]

[0099] 살리실 알데하이드 (salicylaldehyde), 2-아미노-피리딘 (2-amino-pyridine)을 Sigma Aldrich에서 허가 및 구매 되었고, 살리실 알데하이드 슈프 베이스 반응을 통하여 합성하였다. 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매와 같은 기능기를 가진 균일계 피리딜 살리실이민 분자를 모델 화합물로 구조분석 및 촉매반응에 명확한 뒷받침될 근거를 제시하고자 합성하였다. 살리실 알데하이드 1.23g 과 2-아미노-피리딘 0.94g을 무수메탄올에 용해시키고 용액이 환류되는 지점까지 온도를 올려준 후 6시간 동안 반응시킨다. 그 후 용액이 실내 온도까지 냉각될 때까지 기다리고 나서, 침전물을 필터하여 모은 다음, 에탄올-헥세인 1:1비율로 섞은 용매로 재결정화하면 노란색 크리스탈 결정이 나온다.

[0101] 실시예 2: 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매 구조분석

[0102] 최종적으로 합성된 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매의 화학 작용기와 같은 화학구조를 분석하기 위해, 실시예 1에서 합성한 비균일계와 비교예 1에서 합성한 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매를 고상 ¹³C NMR을 통하여 유기촉매에 구성된 탄소들의 상태를 나타낸 스펙트럼을 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타난 스펙트럼은 화학식 1-1에 표시된 촉매 1임을 입증한다. 또한, 화학식 1-2의 촉매 2의 FT-IR 스펙트럼(도 11의 (a)) 및 열중량 분석 결과(도 11의 (b))를 도 11에 나타내었다.

- [0103] (도 11에 대한 해석 설명도 기재 부탁드립니다.)
- [0104] 먼저, 164.45ppm에 나타난 봉우리는 이민 연결기의 탄소를 의미하고, 148.6, 136.1, 126.2, 116.2ppm 나타난 봉우리들은 피리딘과 페놀의 벤젠고리에 붙은 탄소들을 나타내고, 40.8, 37.9 ppm은 삼차부틸기를 나타낸다. 이를 입증하기 위하여 도 2 아래에 나타난 이미 알려진 모델 화합물인 피리딜 살리실이민 분자의 NMR스펙트럼을 보면 비슷한 형태의 모양을 가지므로, 같은 화학작용기를 가졌다고 판단된다. 또한, FT-IR 분광분석법으로 스펙트럼을 측정하여 구조분석한 결과를 도 3에 나타내었다. 그 결과, 해당 유기축매가 3270cm⁻¹에 하이드록시기(-OH), 1610 cm⁻¹에 이민기(-C=N-), 1562 cm⁻¹에 벤젠고리를 가지는 것을 알 수 있었다.
- [0105] 물리적인 성질을 분석하기 위해 도 4에서 상기 비균일계 피리딜 살리실이민 유기축매를 질소 흡탈착 등온선을 77 K에서 측정하여 다공성 및 표면적 특성을 분석하였다. 그 결과 해당 고분자는 약 18m² g⁻¹의 비표면적을 가졌으며 다공성이 없다고 판단된다. 이는, 합성 때 하이드록시기와 이민기의 수소결합들이 강하게 작용했을 것이라 판단된다. 도 5에서는 전자현미경을 통하여 상기 유기축매의 표면이 방울방울 모여있는 구의 모양의 표면을 가지는 것으로 보인다. 다른 물리적 성질 중 하나인 열적 내구성을 측정하기 위하여 열무게중량법으로 공기분위기에서 비균일계 피리딜 살리실 유기축매의 열적 내구성을 측정하여 도 6에 나타내었다. 측정 결과, 약 100℃ 이내에서 처음 약 3~4 %의 감소는 고분자에 흡수된 수분의 손실에 의한 것이다. 또한 367℃ 부근에서 무게가 감소하기 시작하여 520℃까지 서서히 무게의 53%까지 감소한다. 따라서, 공기 조건에서는 상기 고분자는 공기 분위기에서 367℃까지 안정함이 확인되었다.
- [0107] 실시예 3: 이산화탄소의 흡착
- [0108] 고리형 카보네이트 합성 시 원료 중 하나인 이산화탄소와의 선호도를 측정하기 위하여, 0℃에서 이산화탄소 흡착실험을 하였다. 상기 유기축매는 0℃에서 0.62mmol/g의 이산화탄소를 흡착함을 보였는데, 이는 수소결합과 이민, 피리딘 작용기에 있는 질소원자의 염기성에서 기인된다고 판단된다.
- [0110] 실시예 4: 비균일계 피리딜 살리실이민 유기축매를 이용한 고리형 카보네이트의 합성
- [0111] 고리형 카보네이트 합성에 반응물 중 하나인 에폭사이드들: 스티렌옥사이드 (Styrene oxide), 에피클로로하이드린 (epichlorohydrin), 프로필렌 옥사이드 (propylene oxide), 에피브로모하이드린 (epibromohydrin), 4-플루오로스티렌 옥사이드 (4-fluorostyrene oxide)들은 Sigma Aldrich에서 구매하였다.
- [0112] 고리형 카보네이트 합성에는 이산화탄소와 각 에폭사이드를 반응물로 하고, 이 때 반응조건은 이산화탄소 1기압의 조건에서 용매나 조축매가 없는 무첨가제 조건(additive-free)을 특징으로 한다. 비균일계 피리딜 살리실 이민 유기축매를 건조된 웨링크라인 실험관에 30mg을 넣고 에폭사이드 5mmol를 넣고 자석교반자를 같이 넣고 이산화탄소 1bar, 100℃에서 24시간 동안 교반하며 반응시킨다.
- [0113] 반응 후, 시험관은 상온으로 식힌 후, 반응혼합물 중 축매를 필터종이로 여과하고 클로로포름으로 반응결과물을 충분히 여과되도록 한다. 그 후, 여과 된 클로로포름과 반응결과물이 섞인 혼합물 중 클로로포름만 증발하여, 중수소로 치환된 클로로포름에 녹여 ¹H NMR로 측정한다. 회수된 축매는 100℃의 진공 오븐에서 건조시킨다.
- [0114] 그 결과인 도 9는 에폭사이드 기질에 따른 수율을 나타내는데, 모두 99%의 높은 선택성을 보여주고, 스티렌옥사이드(styrene oxide), 에피클로로하이드린 (epichlorohydrin), 프로필렌 옥사이드(propylene oxide), 에피브로모하이드린(epibromohydrin)은 99% 전환율을 보여주고, 4-플루오로스티렌 옥사이드(4-fluorostyrene oxide)만 94%의 전환율을 나타내었다. 이것은 벤젠링에 불소기능기가 친전자체로 분자를 안정한 상태로 만들어 주기 때문이라 판단된다.
- [0115] 각 에폭사이드를 전환하여 생성된 고리형 카보네이트에 대한 ¹H NMR은 도 12 내지 도 16에 각각 나타내었다. 생성물은 4-(클로로메틸)-1,3-디옥솔란-2-온(4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one), 4-(브로모메틸)-1,3-디옥솔란-2-온(4-(bromomethyl)-1,3-dioxolan-2-one), 4-메틸-1,3-디옥솔란-2-온(4-methyl-1,3-dioxolan-2-one), 4-페닐-1,3-디옥솔란-2-온(4-phenyl-1,3-dioxolan-2-one) 및 4-(4-플루오로페닐)-1,3-디옥솔란-2-온(4-(4-fluorophenyl)-1,3-dioxolan-2-one)이었다.

[0117] 실시예 5: 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매를 이용한 온도에 따른 고리형 카보네이트의 합성

[0118] 고리형 카보네이트의 합성에는 이산화탄소와 각 에피클로로하이드린(epichlorohydrin)을 반응물로 하고, 이 때 반응조건은 실시예 4와 동일하게, 이산화탄소 1기압의 조건에서 용매나 조촉매가 없는 무첨가제 조건으로 설정하였다. 비균일계 피리딜 살리실 이민 유기촉매를 건조된 웨팅크라인 실험관에 30mg을 넣고 에폭사이드 5mmol를 넣고 자석교반자를 같이 넣고 이산화탄소 1bar, 표 1에 기입된 엔트리에 따라 20℃, 40℃, 60℃, 80℃ 및 100℃에서 24시간 동안 교반하며 반응시켰다. 그 결과 온도가 상승함에 따라 전환율이 높아짐과 100℃일 때, 99%로 완전히 고리형 카보네이트로 전환됨을 알 수 있었다.

표 1

온도에 따른 전환율

엔트리	촉매양(mg)	온도(℃)	전환율(%)
1	30	20	03
2	30	40	05
3	30	60	31
4	30	80	72
5	30	100	99

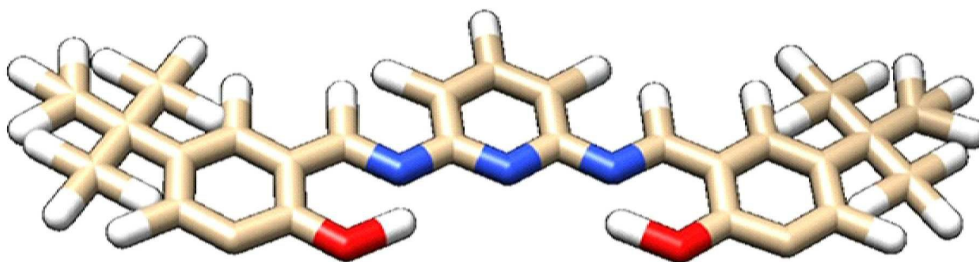
[0121] 실시예 6: 비균일계 피리딜 살리실이민 유기촉매 촉매의 지속성을 확인 위한 고리형 카보네이트 합성

[0122] 실시예 4와 같은 조건으로 촉매를 사용하여 실험하였다. 도 10에서, 그 결과 10회 이상의 재사용가능성을 보여 주고, 99%의 높은 선택도와 전환율을 보여주었다.

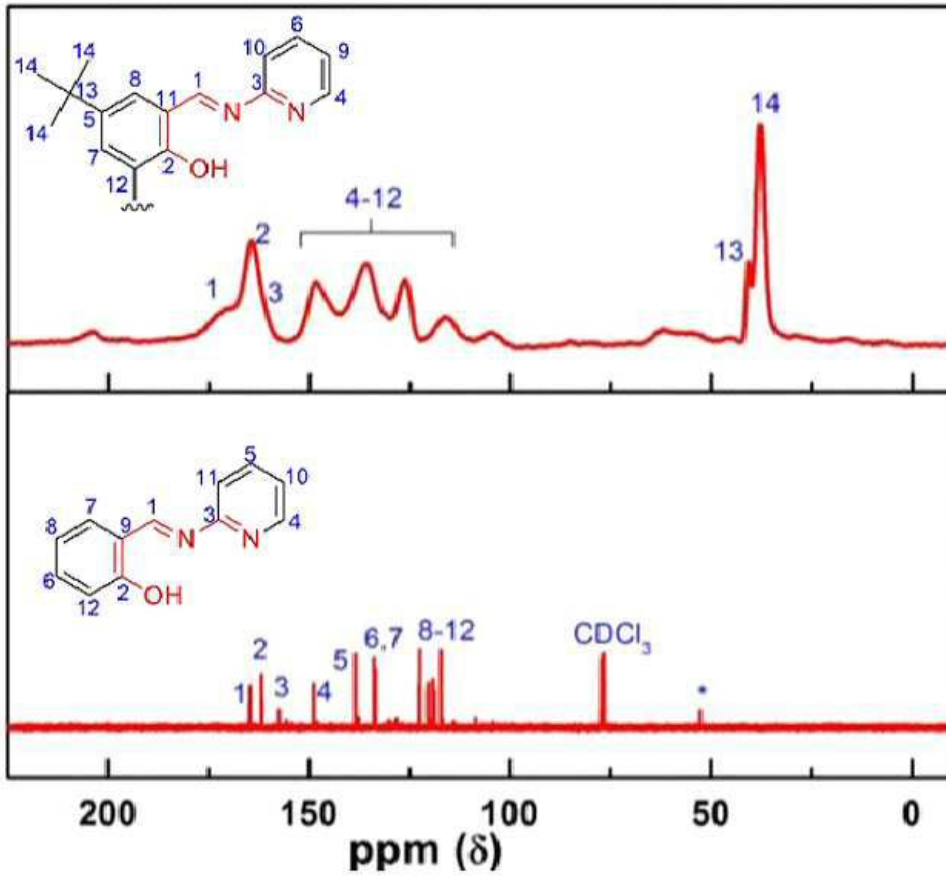
[0124] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

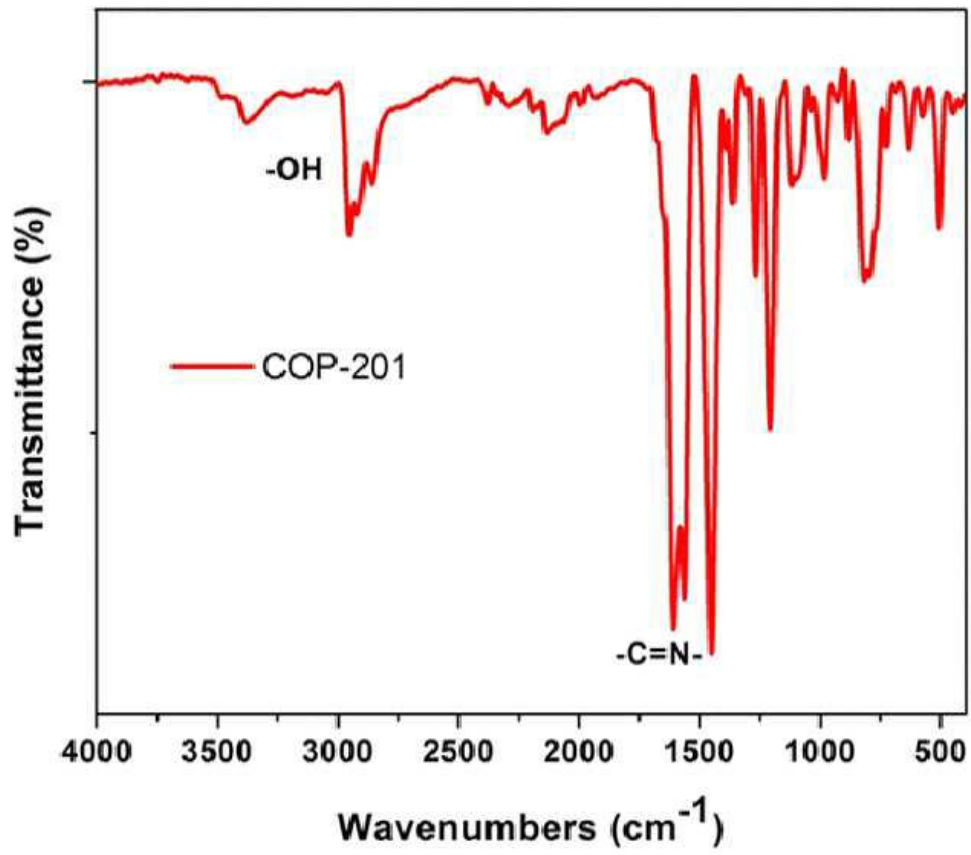
도면1



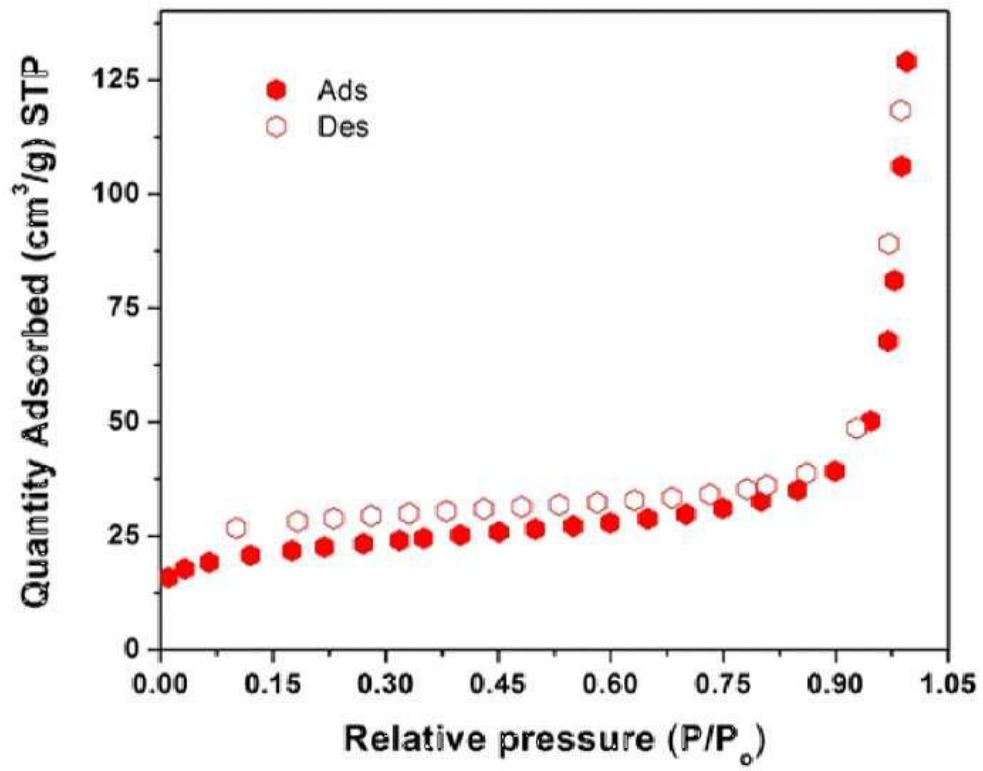
도면2



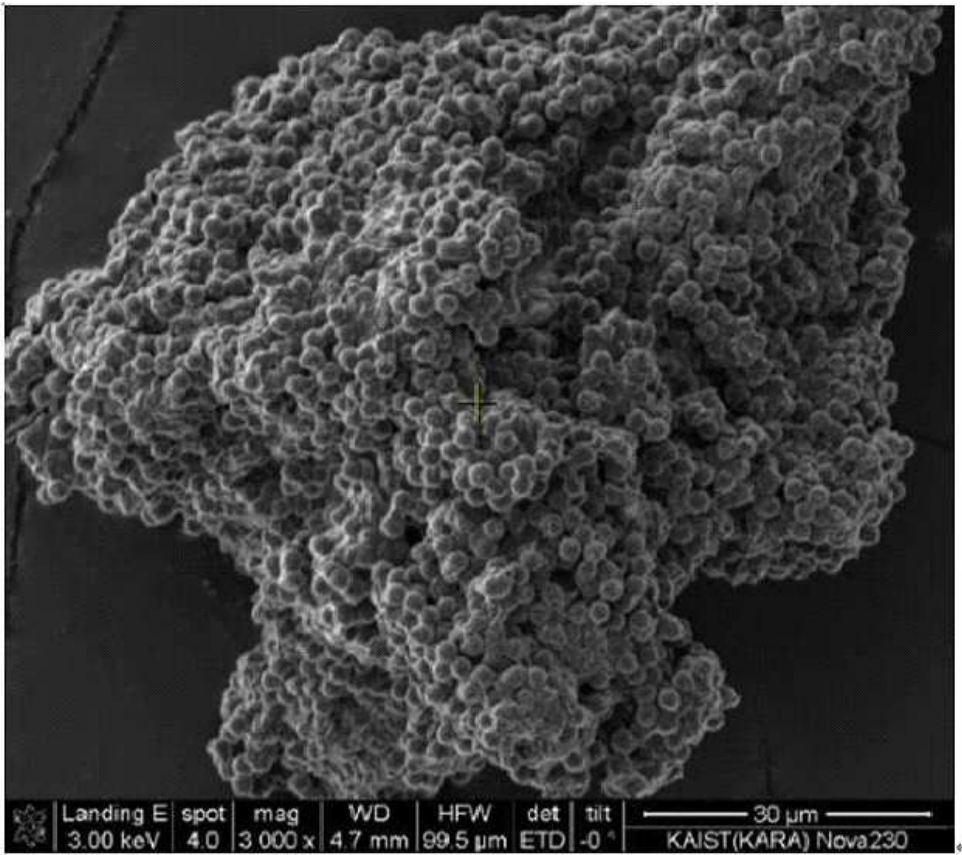
도면3



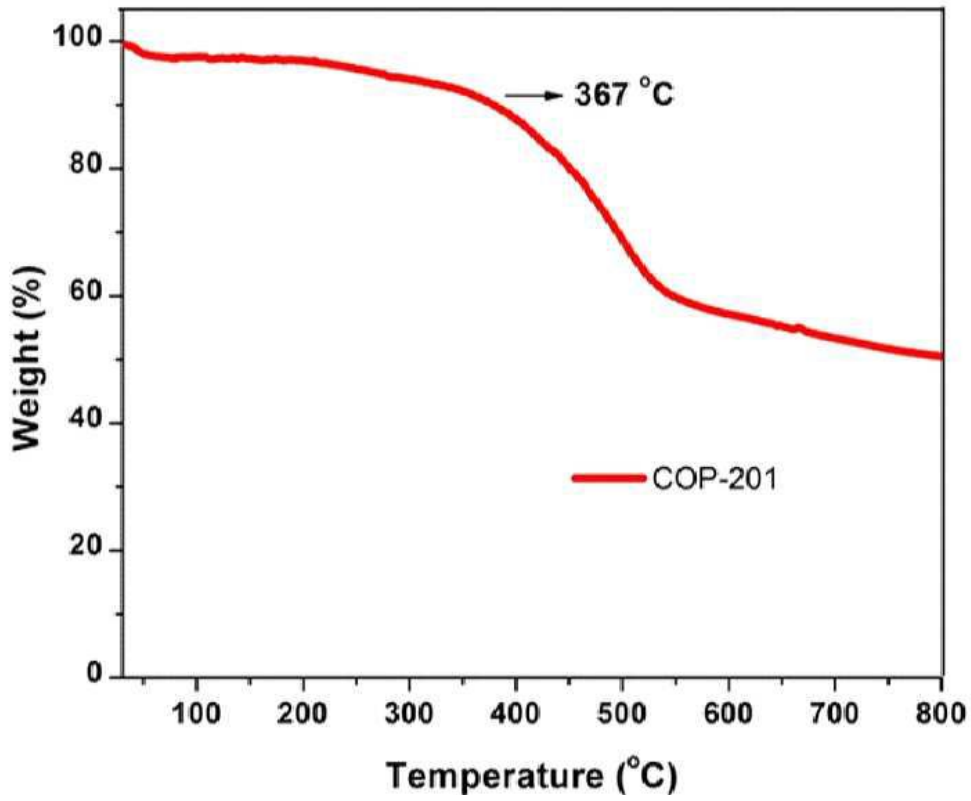
도면4



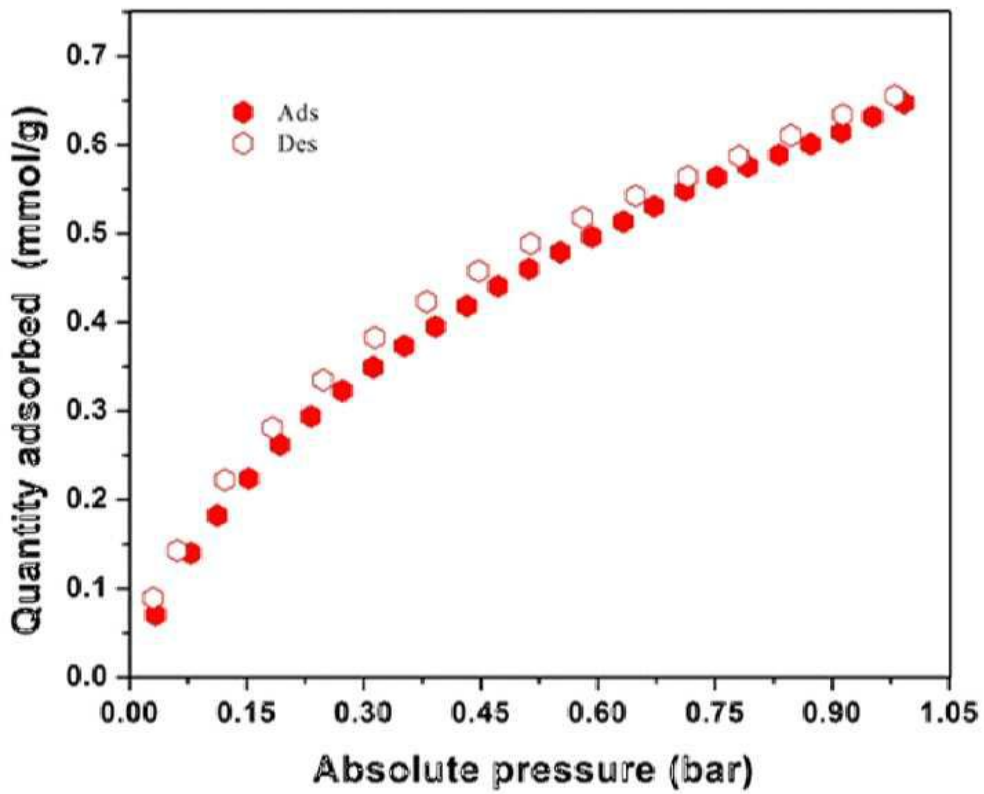
도면5



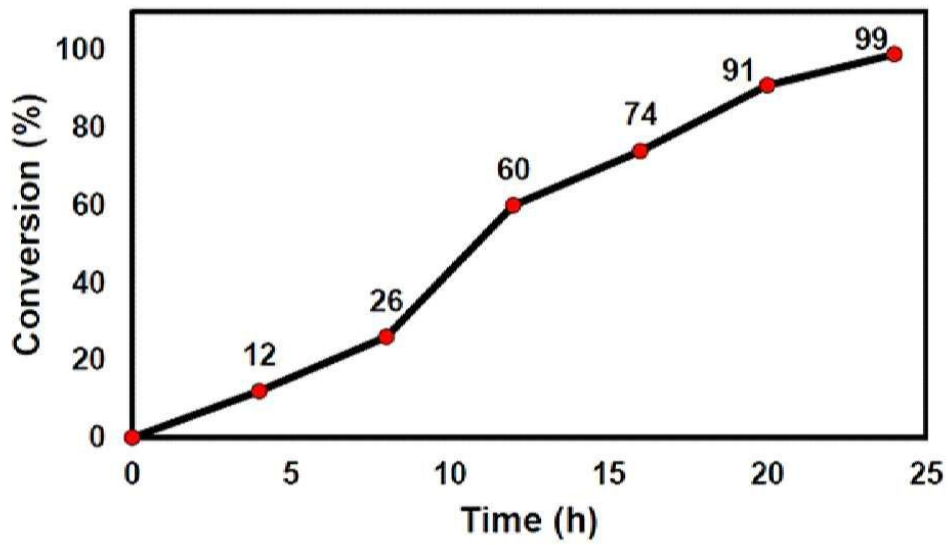
도면6



도면7



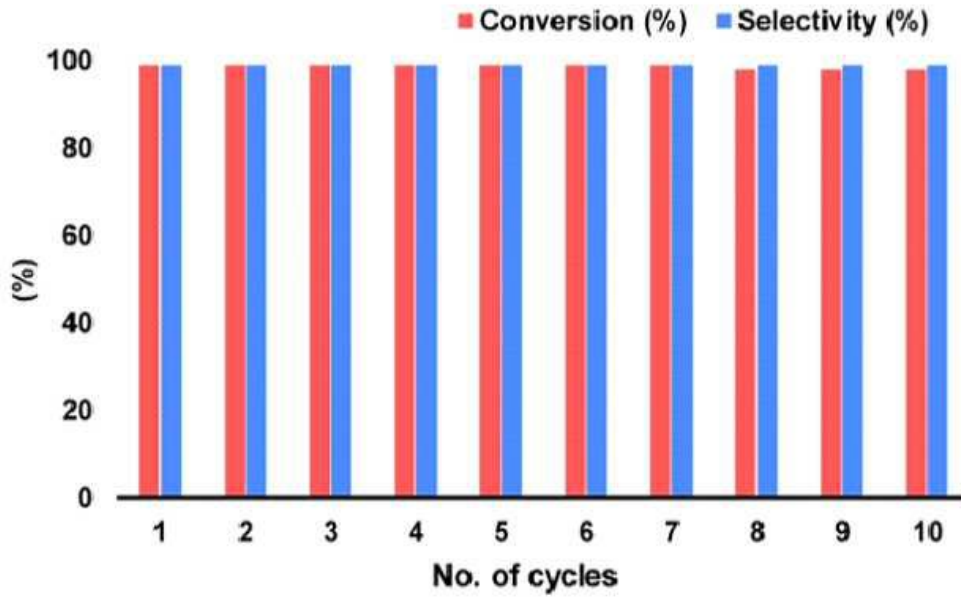
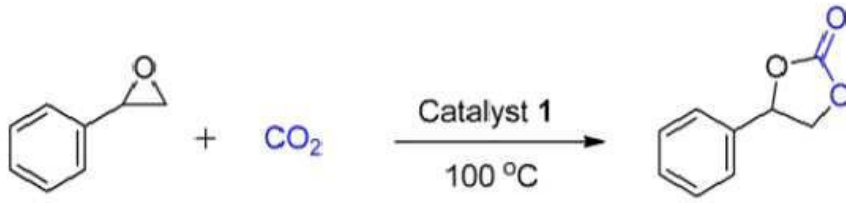
도면8



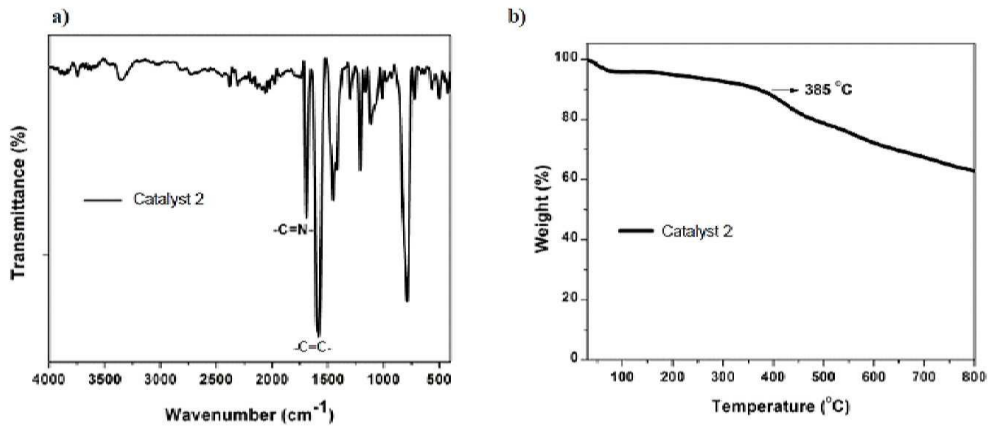
도면9

Entry	Epoxides	Products	Conversion (%) ^b	Selectivity (%) ^b
1			99	99
2			99	99
3 ^c			99	99
4			99	99
5			96	99

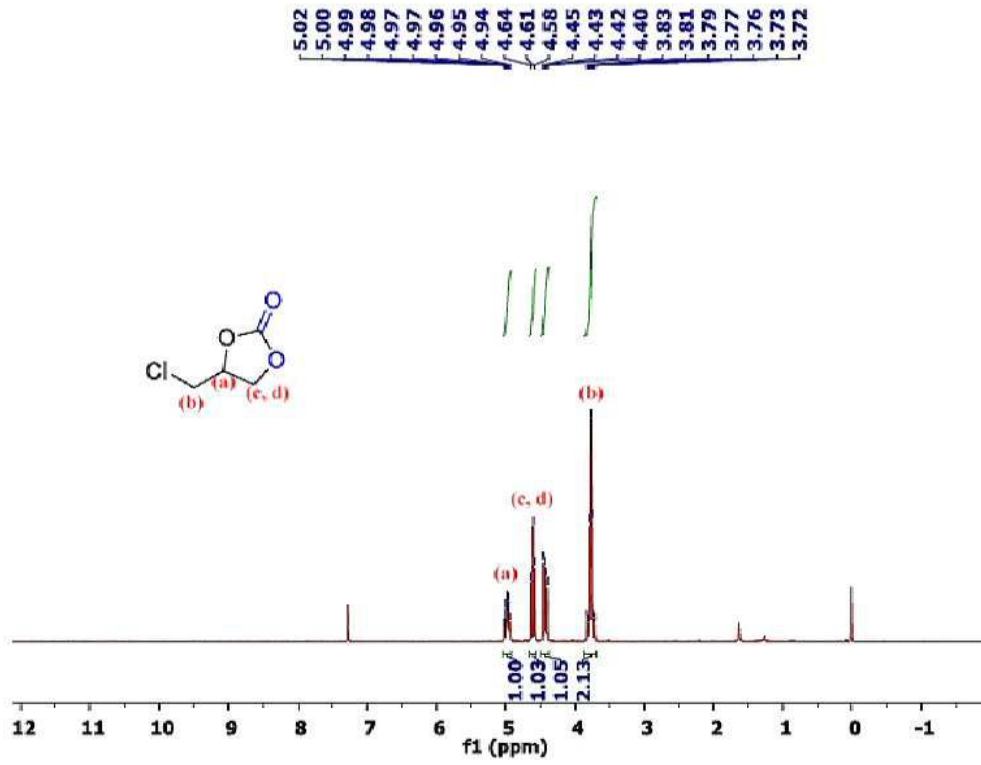
도면10



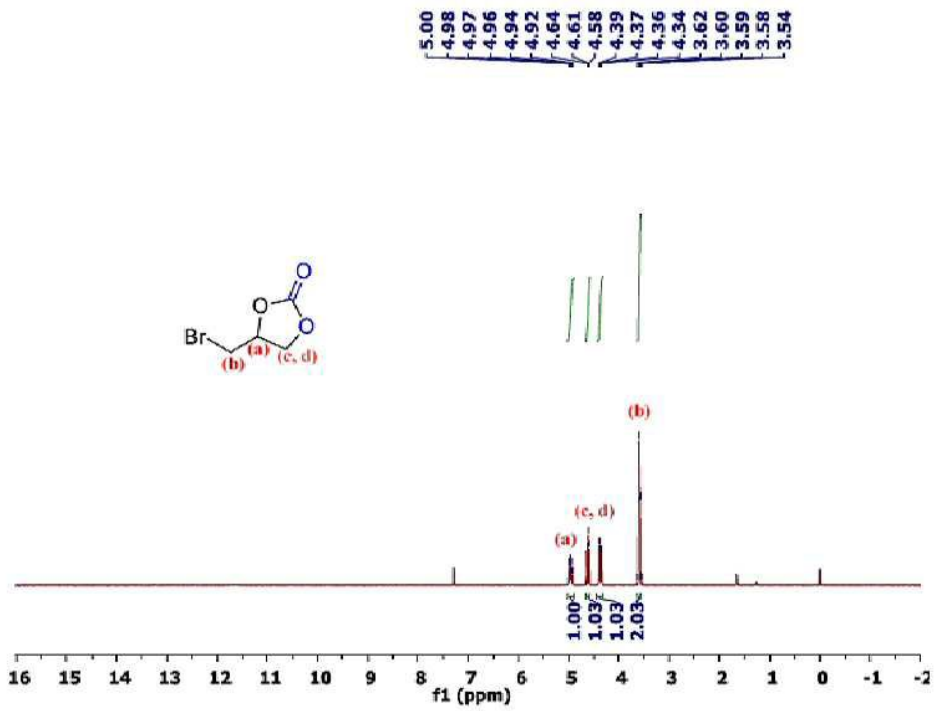
도면11



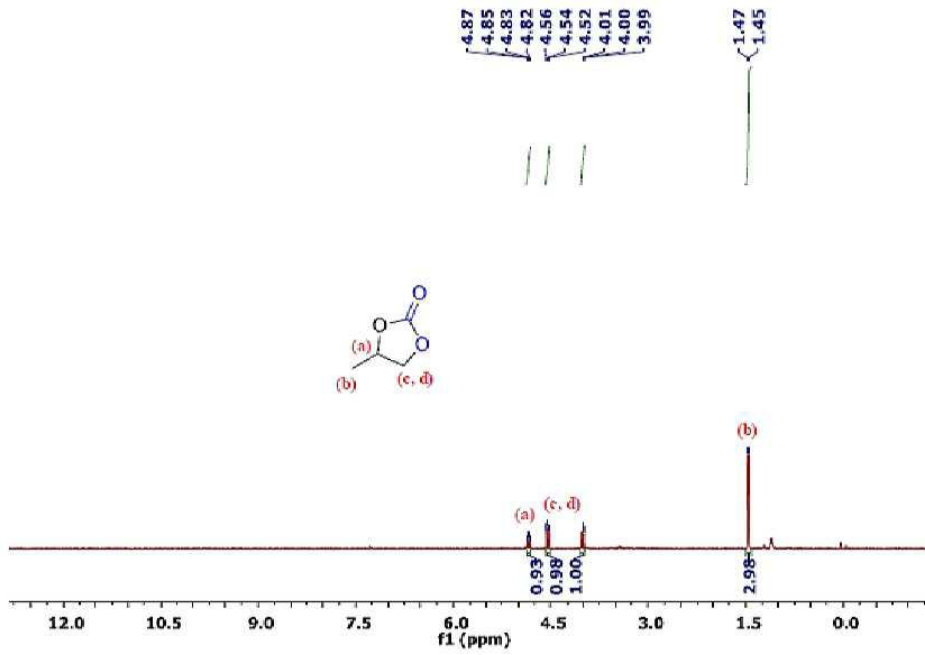
도면12



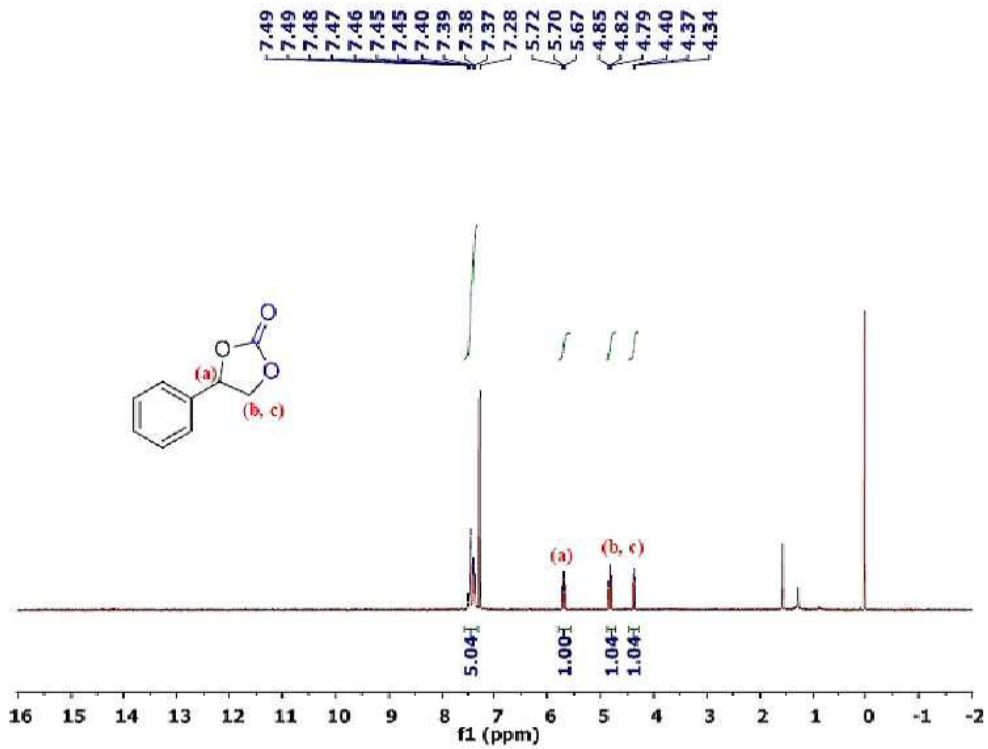
도면13



도면14



도면15



도면16

