

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0104690
(43) 공개일자 2008년12월03일

(51) Int. Cl.
C07D 339/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0051817
(22) 출원일자 2007년05월29일
심사청구일자 2007년05월29일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제
캠퍼스내
(72) 발명자
김훈식
서울시 성북구 상월곡동 동아아파트 110-604
이제승
서울시 강북구 번3동 주공1단지 108-1404
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유수미

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 이미다졸류 할로젠화합물을 이용한알킬렌트리티오카보네이트의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이미다졸류 할로젠화합물 촉매하에서 알킬렌카보네이트와 이황화탄소를 반응시켜 알킬렌트리티오카보네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

정민석

서울시 노원구 중계1동 청구3차 109-702

배현우

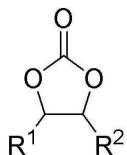
서울시 노원구 월계2동 롯데캐슬 루나A 105-1003

특허청구의 범위

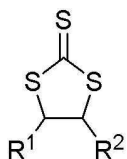
청구항 1

이미다졸류 할로젠화합물 촉매하에서 하기 화학식 1로 표시되는 알킬렌카보네이트와 이황화탄소(CS_2)를 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 2로 표시되는 알킬렌트리티오카보네이트의 제조방법:

[화학식 1]



[화학식 2]

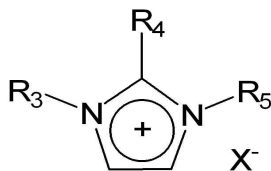


상기 식에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 의 알킬기 또는 페닐기이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 이미다졸류 할로젠화합물 촉매가 하기 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법:

[화학식 3]



상기 식에서, R_3 , R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 수소, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 의 알킬기 또는 페닐기이며,

X 는 Cl , Br 또는 I 이다.

청구항 3

제 2항에 있어서, X 가 Cl 인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항중 어느 한 항에 있어서, 이미다졸류 할로젠화합물 촉매가 알킬렌카보네이트 1 몰에 대하여 0.005 ~ 0.1 몰비로 사용되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 3항중 어느 한 항에 있어서, 이황화탄소가 알킬렌카보네이트 1 몰에 대하여 0.5 ~ 5 몰비로 사용되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제 1항 내지 제 3항중 어느 한 항에 있어서, 반응이 80 ~ 180 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제 1항 내지 제 3항중 어느 한 항에 있어서, 반응이 10 ~ 100 atm의 압력 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제 1항 내지 제 3항중 어느 한 항에 있어서, 반응이 무용매 조건 또는 유기용매를 사용하는 조건하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 유기용매가 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아마이드(DMAC), 메틸피롤리디논(NMP) 및 디메틸설폭사이드(DMSO)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서, 유기용매가 알킬렌카보네이트에 대하여 50 ~ 500 중량% 범위로 사용되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 알킬렌트리티오카보네이트의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 이미다졸류 할로겐화합물 촉매하에서 알킬렌카보네이트와 이황화탄소를 반응시켜 알킬렌트리티오카보네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <2> 일반적으로 티오알킬렌카보네이트 및 알킬렌트리티오카보네이트는 유기합성, 광합성, 발광체, 의약 및 부식방지용으로 다양하게 사용되고 있으며, 특히 최근에는 이차전지의 전극 표면의 표면 전극 계면(SEI, Surface Electrode Interface) 형성용 첨가제 등으로 그 사용 범위가 날로 확대되고 있다.
- <3> 이중 알킬렌트리티오카보네이트는 주로 알킬렌옥사이드 또는 티란(Thiirane)을 이황화탄소와 반응시켜 제조하는 것으로 알려져 있다.
- <4> 문헌[Chemistry Reviews, v 66, p 297(1966) 및 Bulletin Chemical Society, v 60, p 727(1987)]에는 3차 아민의 존재 하에서 티란(Thiirane, Episulfide)과 이황화탄소를 반응시키는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 방법은 티란(Thiirane)과 3차 아민의 역한 냄새와 더불어 높은 반응 압력과 온도를 필요로 하며 또한 부산물 생성이 과다한 단점이 있다.
- <5> 보다 개선된 방법으로 문헌[Tetrahedron, v 57, p 7149(2001) 및 Journal Organic Chemistry, v 60, p 473(1995)]에는 이황화탄소와 알킬렌옥사이드를 금속화합물 촉매의 존재 하에서 반응시키는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 알킬렌옥사이드의 자체 중합 또는 알킬렌옥사이드와 이황화탄소간의 공중합으로 인한 고분자 생성이 문제가 되며, 특히 원료가 에틸렌옥사이드(Ethylene oxide) 또는 프로필렌옥사이드 (Propylene oxide)인 경우에는 취급 시 폭발의 위험이 있다.
- <6> 프랑스 특허 제 1510016호에서는 상기한 문제점들을 알킬렌옥사이드 또는 티란(Thiirane) 대신에 모노티오알킬렌카보네이트를 원료로 사용함으로써 해결하였으나, 이 방법은 고가의 원료를 사용하기 때문에 경제적인 방법이 되지 못한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <7> 이에 본 발명자들은 상기한 고가의 반응원료, 반응 조건상의 위험성 및 목적물의 선택성 등의 종래기술의 문제점들을 개선하기 위하여 연구 노력한 결과, 알킬렌카보네이트를 이미다졸류 할로겐화합물 촉매하에서 이황화탄

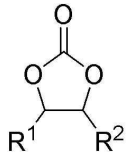
소와 반응시키면, 종래에 비해 고비점 부산물 생성을 크게 줄일 수 있고, 고가의 금속 촉매를 사용하지 않으면서도 용이한 반응조건에서 빠른 시간 내에 높은 수율로 알킬렌트리티오카보네이트를 제조할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

<8> 따라서, 본 발명은 알킬렌트리티오카보네이트의 신규한 제조방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

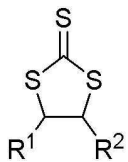
발명의 구성 및 작용

<9> 본 발명은 이미다졸류 할로젠화합물 촉매하에서 하기 화학식 1로 표시되는 알킬렌카보네이트와 이황화탄소(CS_2)를 반응시켜 하기 화학식 2로 표시되는 알킬렌트리티오카보네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다:

<10> [화학식 1]



<12> [화학식 2]



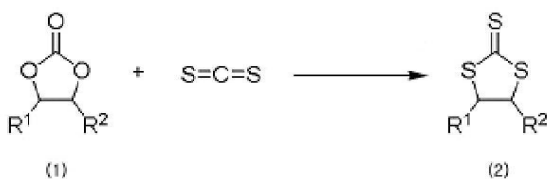
<14> 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 의 알킬기 또는 페닐기이다.

<15> 본 명세서에서, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 의 알킬기는 탄소수 1 내지 4개로 구성된 직쇄형 또는 분지형 탄화수소를 의미하며, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.

<16> 또한, 페닐기는 비치환되거나 알킬, 알콕시, 히드록시, 할로, 니트로, 아미노, 시아노 등에 의해 하나 또는 그 이상 치환될 수 있다.

<17> 본 발명의 알킬렌트리티오카보네이트의 제조방법을 하기 반응식 1에 나타내었다.

<18> [반응식 1]

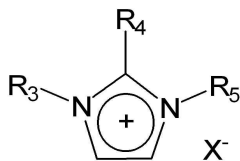


<20> 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 의 알킬기 또는 페닐기이다.

<21> 알킬렌카보네이트는 이산화탄소의 압력이 존재하지 않는 경우 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 알킬렌옥사이드와 이산화탄소로 서서히 분해하는 성질이 있는 바, 본 발명은 알킬렌카보네이트의 이런 독특한 물성을 이용하여 반응 중에 이미다졸류 할로젠화합물 촉매에 의하여 알킬렌옥사이드를 알킬렌카보네이트로 전환하여 반응물 중에 함유된 알킬렌옥사이드의 농도를 최소화시킴으로써 알킬렌옥사이드의 중합을 방지하고 알킬렌트리티오카보네이트의 선택성을 향상시킨다.

<22> 본 발명에서 촉매로 사용되는 이미다졸류 할로젠화합물은 하기 화학식 3의 구조를 갖는 화합물이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 염화 이미다졸류가 사용될 수 있다.

<23> [화학식 3]



<24>

<25> 상기 식에서, R₃, R₄ 및 R₅ 는 각각 독립적으로 수소, C₁-C₈의 알킬기 또는 페닐기이며,

<26> X 는 Cl, Br 또는 I 이다.

<27> 본 명세서에서, C₁-C₈의 알킬기는 탄소수 1 내지 8개로 구성된 직쇄형 또는 분지형 탄화수소를 의미하며, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸 등이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다.

<28> 상기 촉매는 알킬렌카보네이트 1 몰에 대하여 0.005 ~ 0.1 몰비, 바람직하게는 0.01 ~ 0.1 몰비로 사용할 수 있다. 상기 사용량이 0.005 몰비 미만이면 반응속도가 지나치게 느려지고, 0.1 몰비를 초과하는 경우에는 더 이상 반응속도 및 선택성이 향상되지 않기 때문에 경제적 이득이 없다.

<29> 본 발명에서 반응원료로 사용되는 이황화탄소와 알킬렌카보네이트의 순도는 반응에 큰 영향을 주지 않기 때문에 공업적으로 생산되는 제품을 추가 정제과정 없이 사용할 수 있다. 상기 이황화탄소는 알킬렌카보네이트 1 몰에 대해 0.5 ~ 5 몰비, 바람직하게는 1 ~ 3 몰비로 사용할 수 있다. 사용량이 0.5 몰비 미만이면 반응속도가 느려지고 수율이 떨어지며, 5 몰비를 초과하는 경우에는 더 이상 반응속도 및 수율이 향상되지 않기 때문에 경제성이 떨어진다.

<30> 본 발명에서 반응은 80 ~ 180 °C 온도범위에서 수행하는 것이 바람직하다. 상기 반응온도가 80 °C 미만이면 반응속도가 느려지고, 180 °C를 초과하는 경우에는 생성물인 알킬렌트리티오카보네이트가 분해하여 부산물 생성을 촉진함으로써 반응 선택성이 저하되는 문제가 있다.

<31> 또한, 반응압력은 반응속도 및 수율에 크게 영향을 끼치지 않는 반응물들이 가능한 액상으로 존재할 수 있도록 하는 범위, 바람직하게는 10 ~ 100 atm 압력범위에서 반응을 수행한다. 상기 반응압력이 10 atm 미만이면 반응속도가 약간 느려지는 경향을 보이며, 100 atm을 초과하는 경우에는 반응속도의 증진효과가 없다.

<32> 상기 반응은 용매가 없는 상태에서도 진행될 수 있으나 무용매 반응의 경우에는 이미다졸류 할로젠화합물의 친핵성이 떨어져 반응속도가 느려지는 경향이 있으므로 바람직하게는 반응용매를 사용한다. 상기 반응용매는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 유기용매라면 특별히 한정되지 않으나, 본 발명에서 촉매로 사용되는 이미다졸류 할로젠화합물의 친핵성을 증가시킬 수 있는 비프로톤 극성용매(Aprotic solvent)를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF), 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide, DMAC), 메틸피롤리디논(N-methylpyrrolidinone, NMP), 디메틸설폭사이드(Dimethylsulfoxide, DMSO) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<33> 이러한 반응용매는 알킬렌카보네이트에 대하여 50 ~ 500 중량% 범위로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 사용량이 50 중량% 미만이면 발열량의 제어가 충분하지 못해 부산물 생성이 늘어나고, 500 중량%를 초과하는 경우에는 반응속도의 증가는 거의 없는 반면 과다한 용매를 사용하게 되어 경제적 실익이 없다.

<34> 상기 반응은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 합성공정, 예를 들어 교반기가 설치된 반응기를 이용한 회분식 공정과 버블 칼럼(bubble column)을 이용한 연속 공정 등이 모두 이용될 수 있다. 상기 반응이 끝난 후 고체 생성물을 증류하여 그 무게를 측정하고, 가스-액체 크로마토그래피를 이용하여 수율을 계산한다.

<35> 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.

<36> **실시예 1 : 에틸렌트리티오카보네이트의 제조**

<37> 100 mL 고압반응기에 반응물로 에틸렌카보네이트(8.8 g, 100 mmol)와 이황화탄소(10.1 g, 150 mmol), 용매로 DMF(15 g) 및 촉매로 [BMIm]Cl (1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드)(0.1747 g, 1 mmol)을 충전하고 30 기압의 질소를 가한 후 온도를 150 °C로 올려 4시간 반응시켰다. 상기 반응이 끝난 후 반응기는 실온에서 냉각하였

으며 질소를 이용 휘발성분을 제거하고 남아 있는 고체생성물을 증류, 분리하여 가스-액체 크로마토그래피로 분석하였다. 이때, 얻어진 에틸렌트리티오카보네이트의 수율 및 선택도는 각각 81.3 % 및 96.8 %였으며, 상기 수율과 선택도는 하기 수학식으로 산출하였다.

$$\text{에틸렌트리티오카보네이트의 수율(\%)} = \frac{\text{생성된 에틸렌트리티오카보네이트의 몰수}}{\text{원료 에틸렌카보네이트의 몰수}} \times 100$$

$$\text{에틸렌트리티오카보네이트의 선택도(\%)} = \frac{\text{생성된 에틸렌트리티오카보네이트의 몰수}}{\text{반응한 에틸렌카보네이트의 몰수}} \times 100$$

실시예 2-14 : 촉매 변화

상기 실시예 1과 동일하게 실시되, 촉매인 이미다졸륨할로젠 화합물의 종류를 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

실시예	촉매	수율 (%)	선택도 (%)
2	1-H-이미다졸륨 클로라이드	21.3	89.1
3	1-H-3-메틸이미다졸륨 클로라이드	23.4	88.2
4	1,2-디메틸-3-H-이미다졸륨 클로라이드	43.2	86.4
5	1,3-디메틸이미다졸륨 클로라이드	76.2	95.6
6	1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드	79.4	94.6
7	1-부틸-3-메틸이미다졸륨 브로마이드	67.1	98.4
8	1-부틸-3-메틸이미다졸륨 요오드	53.1	98.2
9	1-옥틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드	79.3	95.1
10	1,3-디에틸이미다졸륨 클로라이드	80.1	95.9
11	1-부틸-3-에틸이미다졸륨 클로라이드	80.3	95.7
12	1,2,3-트리메틸이미다졸륨 클로라이드	82.1	97.7
13	1,2-디메틸-3-에틸이미다졸륨 클로라이드	83.3	98.2
14	1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨 클로라이드	83.5	97.9

실시예 15-19 : 반응온도 변화

상기 실시예 1과 동일하게 실시되, 에틸렌카보네이트/[BMIm]Cl 촉매를 100 몰비로 고정시키고 반응온도를 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

실시예	반응 온도 (°C)	수율 (%)	선택도 (%)
15	80	31.4	94.9
16	100	50.1	95.1
17	120	63.8	95.5
18	140	75.6	96.1
19	180	85.3	89.4

실시예 20-24 : 이황화탄소/에틸렌카보네이트의 사용량 변화

상기 실시예 1과 동일하게 실시되, 이황화탄소/에틸렌카보네이트의 몰비를 변화시키면서 4 시간 동안 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[표 3]

실시예	이황화탄소/에틸렌카보네이트 (몰비)	수율 (%)	선택도 (%)
20	1	52.6	94.2

21	2	89.1	97.3
22	3	90.2	99.1
23	4	95.5	99.4
24	5	96.8	99.5

실시예 25-29 : 촉매/에틸렌카보네이트의 사용량 변화

상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, [BMIm]Cl 촉매/에틸렌카보네이트의 몰비를 변화시키면서 4 시간 동안 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[표 4]

실시예	촉매/에틸렌카보네이트 (몰비)	수율 (%)	선택도 (%)
25	0.005	53.6	91.4
26	0.01	81.3	96.8
27	0.02	88.2	97.9
28	0.05	92.5	98.4
29	0.1	93.1	98.9

실시예 30-33 : 압력 변화

상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 에틸렌카보네이트/촉매의 몰비를 100으로 고정시키고 질소 압력을 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[표 5]

실시예	질소 압력 (atm)	수율 (%)	선택도 (%)
30	100	85.1	98.1
31	70	84.6	97.8
32	50	82.6	97.1
33	10	76.4	93.1

실시예 34-36 : 알킬렌카보네이트 종류 변화

상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 알킬렌카보네이트/촉매의 몰비를 100으로 고정시키고 상기 알킬렌카보네이트의 종류를 변화시키면서 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

[표 6]

실시예	알킬렌카보네이트	수율 (%)	선택도 (%)
34	프로필렌카보네이트	78.5	93.5
35	부틸렌카보네이트	69.2	91.5
36	스티렌카보네이트	61.1	87.5

실시예 37-39 : 용매의 종류 변화

상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 용매의 양을 원료 에틸렌카보네이트에 대하여 200 중량%로 고정시키고 상기 용매의 종류를 변화시키면서 4시간 동안 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

[표 7]

실시예	용매	수율 (%)	선택도 (%)
37	디메틸아세트아마이드(DMAC)	80.8	94.8
38	디메틸설폭사이드(DMSO)	78.1	90.9
39	N-메틸 피롤리돈(NMP)	71.8	86.7

<68> 실시예 40-43 : 용매의 사용량 변화

<69> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 에틸렌카보네이트에 대한 용매의 사용량을 변화시키면서 4 시간 동안 반응을 수행하고, 그 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

<70> [표 8]

실시예	용매의 사용량 (중량%)	수율 (%)	선택도 (%)
40	50	71.3	87.1
41	100	77.1	90.5
42	300	82.7	96.9
43	500	88.4	98.1

발명의 효과

<71> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라 이미다졸류 할로젠화합물 촉매 존재하에서 알킬렌카보네이트를 이황화탄소와 반응시키면, 고분자 부산물 생성이 거의 없이 높은 선택도로 온화한 반응조건하에서 알킬렌트리티오카보네이트를 제조할 수 있으며, 또한 반응 원료 및 촉매를 저렴하고 용이하게 구입할 수 있는 경제적 이점이 있다.