



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0142731
(43) 공개일자 2020년12월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 31/22 (2006.01) *B01J 31/18* (2006.01)
C07D 317/36 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 31/22 (2013.01)
B01J 31/1815 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0069937

(22) 출원일자 2019년06월13일

심사청구일자 2019년06월13일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

강은주

서울특별시 광진구 아차산로 537-17, 1402동 405호 (광장동, 광장힐스테이트)

김남희

경기도 수원시 권선구 곡선로49번길 13-3, 701호 (곡반정동)

(74) 대리인

특허법인 이노

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 이중 리간드 철 착물 촉매 및 상기 촉매를 이용한 환형 카보네이트 제조방법

(57) 요약

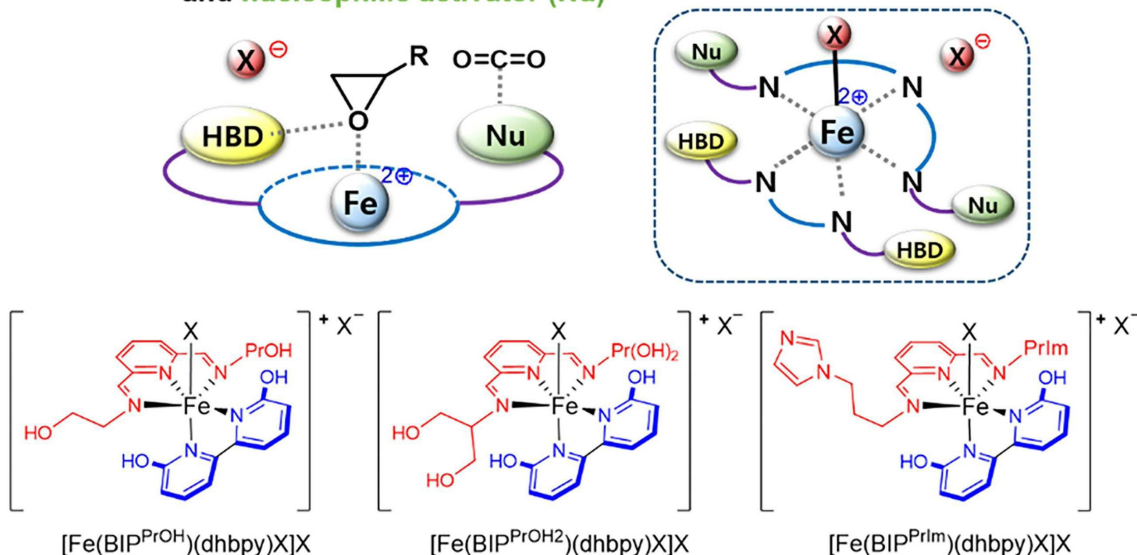
본 발명은 TBAB, TBAI, TPPI, TBD-HI 중 어느 하나의 조촉매가 첨가제로 추가 구성된 하기 화학식(1)~(3)의 중 어느 하나인 이중 리간드 철 착물 촉매에 관한 것이다.

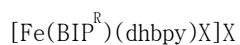
화학식(1)

(뒷면에 계속)

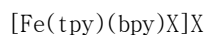
대표도

Fe-ligand complex with hydrogen bond donor (HBD) and nucleophilic activator (Nu)

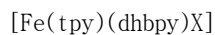




화학식(2)



화학식(3)



여기서,

BIP = disubstituted-2,6-bisiminopyridine

tpy = terpyridine, bpy = bipyridine, dhbpy = dihydroxybipyridine

R = EtOH, PrOH, Pr(OH)₂, PrIm(propyl-1*H*-imidazole)

X = Cl, Br, I

TBAB = tetrabutylammonium bromide

TBAI = tetrabutylammonium iodide

TPPI = tetraphenylphosphonium iodide

TBD = 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ene

(52) CPC특허분류

C07D 317/36 (2013.01)

B01J 2531/842 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017M1A2A2043147
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업-기후변화대응기술개발사업
연구과제명	고효율, 고선택성 균일 유기금속촉매 기반 당류 유기성폐자원 및 CO ₂ 전환 폴리머
플랫폼 제조(3/3)	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국화학연구원, 차세대 탄소자원화 연구단(Next generation Carbon Upcycling Project, NCUP)
연구기간	2017.09.15 ~ 2021.12.31

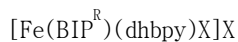
명세서

청구범위

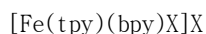
청구항 1

TBAB, TBAI, TPPI, TBD-HI 중 어느 하나의 조촉매가 첨가제로 추가 구성된 하기 화학식(1)~(3)의 중 어느 하나인 이중 리간드 철 착물 촉매.

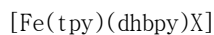
화학식(1)



화학식(2)



화학식(3)



여기서,

BIP = disubstituted-2,6-bisiminopyridine

tpy = terpyridine, bpy = bipyridine, dhbpy = dihydroxybipyridine

R = EtOH, PrOH, Pr(OH)₂, PrIm(propyl-1H-imidazole)

X = Cl, Br, I

TBAB = tetrabutylammonium bromide

TBAI = tetrabutylammonium iodide

TPPI = tetraphenylphosphonium iodide

TBD = 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ene

청구항 2

제1항의 이중 리간드 철 착물 촉매하에서,

1치환기 또는 2치환기 옥사이드와 CO₂의 고리화 첨가 반응에 의하여 탄소수 3 내지 4의 환형 카르보네이트 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 1치환기 옥사이드는 스티렌 옥사이드(styrene oxide), 파라 클로로 스티렌 옥사이드(p-chloro oxide), 파라 브로모 스티렌 옥사이드(p-bromo oxide), 탄소수가 1 내지 10개의 알킬 또는 알킬렌 옥사이드, 글리시돌(glycidol), 페닐 글리시딜 에테르(phenyl glycidyl ether), 알릴 글리시딜 에테르(Allyl glycidyl ether), 메타아크릴레이트 옥사이드(methacrylate oxide), 클로로메틸 옥사이드(chloromethyl oxide)인 것에 특징이 있는 환형 카보네이트류 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 2치환기 옥사이드는 사이클로펜텐 옥사이드(cyclopentene oxide) 또는 사이클로헥센 옥사이드(cyclohexene oxide)인 것에 특징이 있는 환형 카보네이트류 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이중 리간드 철 착물 촉매 및 상기 촉매를 이용한 환형 카보네이트 제조방법에 관한 것으로 친핵성 할라이드이온을 제공하는 조촉매가 추가된 것으로 온화한 조건에서 환형 카보네이트의 수율 및 선택성에서 효과적인 특징이 있다.

배경 기술

[0003] 산업적으로 매력적인 화학 물질, 플라스틱 전구체 및 연료의 생산을 위한 화학 원료로 CO₂를 재활용할 수 있는 화학 반응을 조사하는 것은 대기 중에 방출되는 인위적 CO₂의 총량을 줄이는 데 기여할 수 있는 실용적인 방법으로 간주되어 왔다.

[0004] 에폭사이드의 첨가 반응으로 환형 카보네이트의 합성은 CO₂를 사용하는 몇 가지 공정 중 하나를 대표하며, 이 반응은 에폭사이드의 개환으로 고리-변형 에너지를 방출하므로 열역학적으로 선호된다.

[0005] 또한 포름산, 메탄올, 우레아(ureas), 카르복실레이트류, 폴리카보네이트류 및 폴리우레탄류와 같은 유용한 화합물로의 상기 이산화탄소(CO₂)의 효율적 변환(transformation)은, CO₂가 유기 합성에서 잠재적으로 저렴하며 풍부한 C1 빌딩 블록(building block)이기 때문에 매우 매력적이다.

[0006] 이러한 화합물들 중에서, 에폭사이드에 대한 CO₂의 고리화 첨가반응(cycloaddition)에 의하여 생성된 환형 카보네이트류는 매력적인 화학물질이다.

[0007] 이러한 화합물들은 리튬-이온 배터리에서의 전해질 성분, 극성 비양자성 용매(polar aprotic solvent), 및 화학적 중간체로서 흔히 사용된다. 통상적으로, 이러한 화합물들은 포스젠(phosgene)과 같은 독성이며 위험한 시약을 이용하여 합성된다.

[0008] 그러므로, 이산화탄소의 변환을 위한 상기 효율적인 촉매의 수요가 증가되고 있다. 다양한 금속-기반 촉매들이 에폭사이드와 이산화탄소의 커플링에 대한 활성을 나타내었다.

[0009] 환형 카보네이트 합성을 위한 촉매 시스템에서, 금속-유기 착체 또는 수소 결합 공여체와 같은 루이스 산성 화합물은 반응 속도의 현저한 촉진으로 에폭사이드 고리 개방을 활성화시킨다. 동시에, 4차 암모늄 또는 포스포늄 염 및 이온성 액체 내의 친핵성 상대 음이온은 친핵성 공격에 의해 에폭사이드 개환을 진행시킨다.

[0010] 개환(ring-opening)의 협동단계(cooperative step)에 이어서, CO₂는 금속 알콕사이드 결합을 삽입하여 고리화가 환형 카보네이트 생성물을 산출하는 알콕시 카보네이트 중간체를 제공한다. 결과적으로, 에폭사이드에 대한 이산화탄소의 고리첨가(cycloaddition)를 위한 대부분의 촉매는 루이스 산성분 ("촉매")과 친핵성 성분 ("조촉매")으로 구성된 이원계로 알려져왔다.

[0011] 지금까지는 Al, Cr, Mn, Co 또는 Zn의 메탈로살렌계착물(metalosalen complexes)은 살렌-리간드(salen-ligand)의 근본적인 특징, 즉 반응용이성, 대부분의 금속 이온에 의한 킬레이트 가능성 및 촉방향에 에폭사이드 활성화를 위한 빈 공간을 갖는 평면 지오메트리(geometry)에 관하여 많은 주목을 끌었다.

[0012] 한편, 금속이 함유되지 않은 시스템의 사용도 광범위하게 연구되어 왔으며, 현재 상업적으로 사용되는 환형 탄산염 합성촉매는 4차 암모늄 또는 포스포늄을 갖는 수소결합 공여체(R-OH, R-NH₂ 및 이의 양성자화된 화학종)염류에 기반을 두고 있다.

[0013] 그러나 유기물을 이용한 시스템은 고온상태 및 고농도의 기질이 필요하기 때문에 보다 온화한 조건에서 반응을 수행하기 위해 강한 루이스 산도를 보이는 금속 기반 시스템에 대한 지속적인 연구가 진행되었으며, 최근 몇 년

간, 루이스 산성 및 친핵성 성분을 모두 보여주는 다기능 단일 성분 촉매의 연구는 온화한 조건에서 CO₂ 전환에 대한 지속 가능한 접근법인 것으로 간주되어 왔다.

- [0014] 금속계 단일 성분 촉매에 관해서, 널리 개발된 방법으로는 리간드에 연결된 4차 오늄염(onium salt)으로서 친핵성 성분을 도입하는 것이다. 암모늄 또는 피리디늄 할라이드를 갖는 이관능성 Al(salen), Co(salen) 및 Zn(salpyr) 착체는 이원촉매 유사체와 비교하여 보다 활성인 것으로 보고되었다. 브롬화된 암모늄(ammonium bromide), 포스포늄(phosphonium bromide) 또는 이미다졸리움 염(imidazolium bromide)을 갖는 Mg 및 Zn의 금속포르피린(Metalloporphyrin)은 또한 임의의 조촉매 없이 더 높은 촉매 활성을 나타내기 위해 개발되었다.
- [0015] 또한, 비스이미다졸-관능화된 코발트-포르피린(bisimidazole-functionalized cobalt-porphyrin)계에서 이미다졸(imidazole)이 금속 중심을 공격함으로써 금속에 배워진 친핵성 염화물의 해리를 촉진시켰다. 중성 친핵체로서, N-메틸호모포르피라진 잔기의 3차 지방족 아민은 Al(살렌)계 리간드에 도입되어 에폭사이드를 직접 공격하도록 고안되었다.
- [0016] 에폭사이드 활성화를 위한 멀티 사이트(multiple sites)가 도입되었을 때 상승효과가 관찰되었다. 페놀성 수산기, N-H기, 양성자화된 3차 암모늄기와 같은 다양한 수소 결합 공여체가 추가 브뢴스테드 산 성분을 공급하고 촉매 성능을 향상시키는 데 참여했다.
- [0017] 수소 결합 공여체와 관련된 연구는 유기 촉매계에서 깊이 개발되었지만, 금속-리간드 복합체의 적용은 거의 연구되지 않았다. 또한 철 촉매에 대한 관심이 증가하고 있음에도 불구하고 도전할 만한 가치가 있는 이산화탄소 전환에 대한 지속 가능하고 탄소 균형을 이룬 접근법(carbon-balanced approach)에 대한 기능화 철-리간드 시스템에 관한 보고는 거의 없었다.
- [0018] 본 발명에서 다기능 및 지속 가능한 Fe 촉매의 사용은 50℃ 및 5bar 압력의 온화한 조건에서도 에폭사이드 및 이산화탄소로부터 환형 탄산염을 형성시키는 촉매에 대한 발명이다. 본 발명에서는 최적의 촉매를 위해 에폭사이드 고리 개방을 활성화시키는 할라이드 상대 음이온(counter anion) 및 수소 결합 공여체를 보유하고, 조촉매 및 단일 성분 촉매 시스템을 제공하는 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 본 발명의 목적은 철 중심금속에 다양한 작용기를 가진 이중 리간드를 도입하여 다기능성 촉매를 제조하고, 추가로 친핵성 할라이드 이온을 제공하는 조촉매와 함께 CO₂와 에폭사이드의 고리첨가반응의 촉매로 이용하여 환형 카보네이트 화합물을 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0022] 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 본 발명은 TBAB, TBAI, TPPI, TBD-HI 중 어느 하나의 조촉매가 첨가제로 추가 구성된 하기 화학식(1)~(3)의 중 어느 하나인 이중 리간드 철 착물 촉매를 제공한다.
- [0024] 화학식(1)
- [0025] $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{R}})(\text{dhbpy})\text{X}]\text{X}$
- [0026] 화학식(2)
- [0027] $[\text{Fe}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{X}]\text{X}$
- [0028] 화학식(3)
- [0029] $[\text{Fe}(\text{tpy})(\text{dhbpy})\text{X}]$
- [0030] 여기서,

- [0031] BIP = disubstituted-2,6-bisiminopyridine
- [0032] tpy = terpyridine, bpy = bipyridine, dhbpy = dihydroxybipyridine
- [0033] R = EtOH, PrOH, Pr(OH)₂, PrIm(propyl-1H-imidazole)
- [0034] X = Cl, Br, I
- [0035] TBAB = tetrabutylammonium bromide
- [0036] TBAI = tetrabutylammonium iodide
- [0037] TPPI = tetraphenylphosphonium iodide
- [0038] TBD = 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ene
- [0040] 또한 본 발명은 이중 리간드 철 착물 촉매하에서, 1치환기 또는 2치환기 옥사이드와 CO₂의 고리화 첨가 반응에 의하여 탄소수 3 내지 4의 환형 카보네이트류 제조 방법을 제공한다.
- [0041] 또한 본 발명은 상기 1치환기 옥사이드는 스티렌 옥사이드(styrene oxide), 파라 클로로 스티렌 옥사이드(p-chloro oxide), 파라 브로모 스티렌 옥사이드(p-bromo oxide), 탄소수가 1 내지 10개의 알킬 또는 알킬렌 옥사이드, 글리시돌(glycidol), 페닐 글리시딜 에테르(phenyl glycidyl ether), 알릴 글리시딜 에테르(Allyl glycidyl ether), 메타아크릴레이트 옥사이드(methacrylate oxide), 클로로메틸 옥사이드(chloromethyl oxide)인 것에 특징이 있는 환형 카보네이트류 제조 방법을 제공한다.
- [0042] 또한 본 발명은 상기 2치환기 옥사이드는 사이클로펜텐 옥사이드(cyclopentene oxide) 또는 사이클로헥센 옥사이드(cyclohexene oxide)인 것에 특징이 있는 환형 카보네이트류 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0044] 본 발명은 철 중심금속에 다양한 작용기를 가진 이중 리간드를 도입한 다기능성 촉매와 친핵성 할라이드 이온을 제공하는 조촉매를 이용하여 CO₂ 전환을 위한 균일 유기금속 촉매 기술 확보 및 자원화된 탄소 원료를 이용한 고부가가치 탄소화합물 생산방법에 있어서 효율적이다.

도면의 간단한 설명

- [0046] 도 1은 본 발명의 이중의 Fe-비스이미노피리딘 착물에 대한 리간드의 기능 및 화학구조식에 대한 설명이다.
- 도 2는 (a) 에폭사이드 배위결합된 이중의 Fe-비스이미노피리딘 착물[Fe(BIP^R)(dhbpy)I]I의 예상 구조도, (b) 이중의 Fe-비스이미노피리딘 착물 및 조촉매로 구성된 이중 철 착물 촉매를 이용한 환형 카보네이트류 제조 방법에 대한 메카니즘 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0047] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 우선, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명은 본 발명의 요지를 모호하지 않게 하기 위하여 생략한다.
- [0048] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 '약', '실질적으로' 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0049] 본 발명은 TBAB, TBAI, TPPI, TBD-HI 중 어느 하나의 조촉매가 첨가제로 추가 구성된 하기 화학식(1)~(3)의 중 어느 하나인 이중 리간드 철 착물 촉매에 관한 것으로,
- [0050] 철 중심금속에 다양한 작용기를 가진 리간드를 도입하여 본 발명의 촉매인 다기능성 촉매를 이용하여 CO₂ 전환을

위한 균일 유기금속 촉매 기술 확보 및 자원화된 탄소 원료를 이용한 고부가가치 탄소화합물 생산 기술 개발에 관한 것이다.

[0052] 화학식(1)

[0053] $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{R}})(\text{dhbpy})\text{X}]\text{X}$

[0054] 화학식(2)

[0055] $[\text{Fe}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{X}]\text{X}$

[0056] 화학식(3)

[0057] $[\text{Fe}(\text{tpy})(\text{dhbpy})\text{X}]$

[0058] 여기서,

[0059] BIP = disubstituted-2,6-bisiminopyridine

[0060] tpy = terpyridine, bpy = bipyridine, dhbpy = dihydroxybipyridine

[0061] R = PrOH, $\text{Pr}(\text{OH})_2$, PrIm(propyl-1H-imidazole)

[0062] X = Cl, Br, I

[0063] TBAB = tetrabutylammonium bromide

[0064] TBAI = tetrabutylammonium iodide

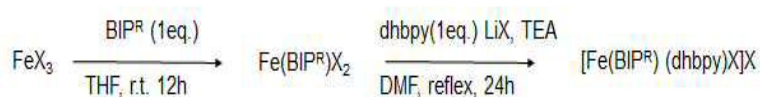
[0065] TPPI = tetraphenylphosphonium iodide

[0066] TBD = 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ene

[0068] 도 1은 본 발명의 이중의 Fe-비스이미노피리딘 착물에 대한 리간드의 기능 및 화학구조식에 대한 설명이다. 특히 이중의 Fe-비스이미노피리딘 착물은 수소결합공여체(HBD) 및 친핵활성제(nucleophilic activator)의 기능성 리간드(functionalized ligand)를 보유한 점에 특징이 있다.

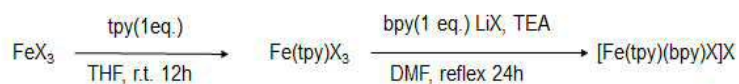
[0070] 상기 촉매의 제조방법은 하기 반응식(1)~(3)과 같다.

[0072] 반응식(1)



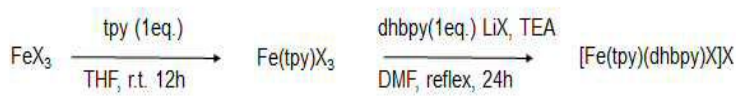
[0073]

[0075] 반응식(2)



[0076]

[0078] 반응식 (3)



[0079]

[0081] 먼저, 본 발명은 2-피리딘카르복스알데하이드(2-pyridinecarboxaldehyde, picolinealdehyde) 또는 2,6-피리딘 다이카르복스알데하이드(2,6-pyridinedicarboxaldehyde)와 아민과의 축합 반응에 의해 기능화된 이미노피리딘(iminopyridine, IP) 또는 비스이미노피리딘(BIP) 리간드를 제조한다.

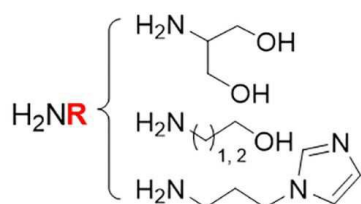
[0082] 하기 반응식 (4)는 비스이미노피리딘(BIP) 리간드 제조방법의 예이다.

[0084] 반응식 (4)



[0085]

[0087] 여기서 H₂NR의 종류는 아래와 같다.



[0088]

[0090] 반응식 (1)~(3)의 이종(Heteroleptic)리간드 철 촉매는 각각의 리간드를 순차적으로 도입하여 합성한다.

[0091] 반응식 (1)은 2,6-피리딘다이카르복시알데하이드(2,6-pyridinedicarboxaldehyde)와 1차 아민(RNH₂)의 축합반응으로 생성된 비스이미노피리딘(BIP) 리간드를 FeX₃(X = Cl, Br, I)와 반응한 후 추가로 다이하이드록시바이피리딘(dihydroxybipyridine, dhbpy) 및 LiX와 반응시키는 것이며,

[0092] 반응식 (2) 또는 (3)은 테르피리딘(terpyridine, tpy)과 FeX₃의 반응에 의한 중간 생성물 Fe(tpy)X₃(X = Cl, Br, I)에 바이피리딘(bipyridine, bpy) 또는 다이하이드록시바이피리딘(dihydroxybipyridine, dhbpy)와 추가 반응시키는 것에 특징이 있다.

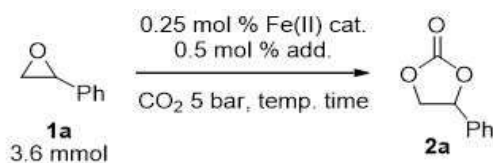
[0093] 하나의 세자리 리간드(terpyridine 또는 bisiminopyridine)를 선택적으로 도입한 후에 다이하이드록시바이피리딘(dihydroxybipyridine, dhbpy) 리간드가 착화되어 축 방향 할라이드가 형성되어 루이스 산성 철 중심과 해리 가능한 할라이드 친핵체가 허용된다.

[0094] 다음은 본 발명인 상기 철 착물 촉매를 이용하여 1치환기 또는 2치환기 옥사이드와 CO₂의 고리화 첨가 반응에 의하여 탄소수 3 내지 4의 환형 카르보네이트를 제조하는 것을 포함하는, 1치환기 또는 2치환기 환형 카르보네이트류의 제조 방법에 대한 설명이다.

[0095] 표 1은 화학식(1)~(3)의 중 어느 하나인 이종의 Fe-비스이미노피리딘 착물(heteroleptic Fe-bisiminopyridine complexes) 또는 이종의 Fe 착물 촉매(Fe(II)cat.) 및

[0096] TBAB, TBAI, TPPI, TBD-HI 중 어느 하나의 조촉매(add)로 구성된 이중 리간드 철 착물 촉매를 이용하여 스티렌 옥사이드의 1차환기 환형 카보네이트류의 제조방법에 대한 것이다.

표 1



entry	Fe(II) cat. ^a	add. ^b	temp. (°C)	time (h)	yield (%) ^c
1	[Fe(tpy)(bpy)Br]Br	TBAB	60	12	20 (80)
2	[Fe(tpy)(dhbpy)Br]Br	TBAB	60	12	78 (22)
3	[Fe(tpy)(dhbpy)Cl]Cl	TBAB	60	12	49 (51)
4	[Fe(BIP ^{EtOH})(dhbpy)Br]Br	TBAB	60	12	60 (40)
5	[Fe(BIP ^{Pr(OH)2})(dhbpy)Br]Br	TBAB	60	12	81 (19)
6	[Fe(BIP ^{PrOH})(dhbpy)Br]Br	TBAB	60	12	85 (15)
7	[Fe(BIP ^{PrOH})(dhbpy)Br]Br	TBAI	60	12	86 (14)
8	[Fe(BIP ^{PrOH})(dhbpy)I]I	TBAI	60	12	92 (8)
9	[Fe(BIP ^{PrOH})(dhbpy)I]I	TPPI	60	12	93 (7)
10	[Fe(BIP ^{Prim})(dhbpy)I]I	TBAI	60	12	94 (6)
11	[Fe(BIP ^{Prim})(dhbpy)I]I	TPPI	60	12	99
12	[Fe(BIP ^{Prim})(dhbpy)I]I	TBD-HI	60	12	92 (8)
13 ^d	[Fe(BIP ^{Prim})(dhbpy)I]I	TPPI	50	20	98 (2)
14 ^e	[Fe(BIP ^{Prim})(dhbpy)I]I	TPPI	50	20	82 (18)
15 ^e	-	TPPI	50	20	12 (88)
16 ^e	[Fe(BIP ^{Prim})(dhbpy)I]I	-	50	20	11 (89)
17 ^f	FeI ₂ , BIP ^{Prim} , dhbpy	TPPI	50	20	41 (59)

[0097]

[0098] BIP = disubstituted-2,6-bisiminopyridine

[0099] tpy = terpyridine, bpy = bipyridine, dhbpy = dihydroxybipyridine

[0100] R = EtOH, PrOH, Pr(OH)₂, PrIm(im(propyl-1H-imidazole))

[0101] X = Cl, Br, I

[0102] TBAB = tetrabutylammonium bromide

[0103] TBAI = tetrabutylammonium iodide

[0104] TPPI = tetraphenylphosphonium iodide

[0105] TBD = 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ene

[0107] 기재(반응물질)인 스티렌옥사이드(1a)는 최적화된 철 착물 촉매 및 조촉매하의 무용매 조건에서 촉매량, 조촉매 및 온도 등을 고려할 때 최적의 물질이다. 상기 스티렌옥사이드(1a)을 반응조건으로 60℃ 및 5bar CO₂ 압력에서 비기능화인(unfunctionalized) Fe촉매([Fe(tpy)(bpy)Br]Br, 0.25 mol%) 및 조촉매 TBAB (0.5 mol%)의 존재하에 반응할 때 환형 카보네이트의 합성에 대하여 수율이 20%이다(항목 1).

[0108] 두 자리(bidentate) bpy 리간드에 두 개의 수소결합 공여체인 히드록시기(OH)를 도입한 dhbpy 리간드는 반응성

이 현저하게 향상되고 수율이 78%로 효율적인 반응이 가능하게 된다(항목 2). 할로젠 리간드의 브롬(Br)에서 염소(Cl)로 교환은 환형 카보네이트(2a)의 수율을 49%로 감소시켰는데, 이는 60℃에서 축 방향 할라이드의 해리 속도 때문이다(항목 3).

[0109] 테르피리딘(terpyridine)으로부터 이미노 알킬 사슬을 통해 쉽게 변형될 수 있는 세자리 리간드(tridentate ligand)인 비스이미노피리딘(bisiminopyridine)으로 전환되고 추가 수소 결합 공여체(EtOH, PrOH, Pr(OH)₂)가 도입되었다(항목 4~6).

[0110] 항목 4~6에서 몇몇 모노히드록시 및 디히드록시 그룹을 함유하는 철-리간드 복합체와 조촉매 TBAB에서 반응성을 비교하였고, [Fe(BIPPr^{OH})(dhbpy)Br]Br가 수율 85%로 반응이 효율적임을 알 수 있다(항목 6). 리간드, 반대이온(counterion) 및 조촉매와 같은 다양한 위치에서 할라이드의 역할이 조사될 때, [Fe(BIPPr^{OH})(dhbpy)Br]Br에 조촉매 TBAI의 항목 7의 경우 항목 6보다 효율이 우수하고, 또한 요오드화물(I)을 함유하는 Fe착물([Fe(BIPPr^{OH})(dhbpy)I]BI)은 아마도 축 방향 할라이드의 해리 속도 및 유리 할라이드의 친핵성으로 인해 반응성에서 가장 큰 효율을 갖는다(항목 8).

[0111] 그러나, [Fe(BIP^{PrOH})(dhbpy)Br]Br 착체는 다소 흡습성이어서 제조 및 재현성에 문제를 일으킬 수 있는 단점이 있다.

[0112] 따라서 이산화탄소 활성화제로 이미다졸기(midazole group)를 함유한 리간드 BIP^{PrIm}을 합성하였으며 [Fe(BIP^{PrIm})(dhbpy)I]I은 생성물 환형 카보네이트(2a) 94% 수율로 최적의 착제이다(항목 10~12).

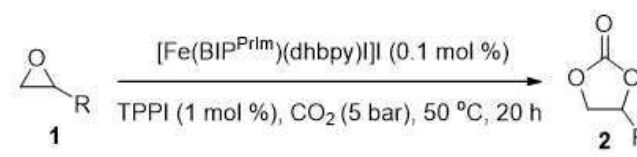
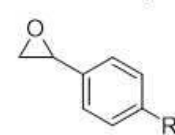
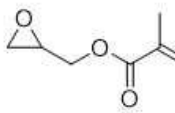
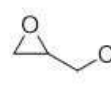
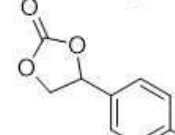
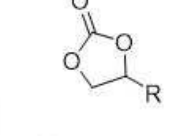
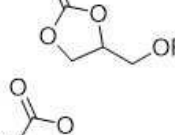
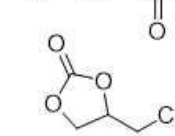
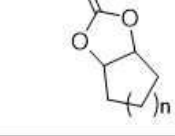
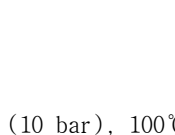
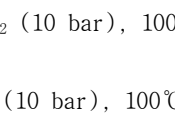
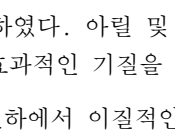
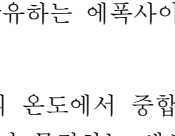
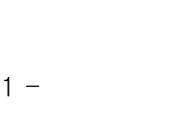
[0113] 이 반응에 대한 조촉매의 영향을 조사하기 위해 다양한 암모늄, 포스포늄 및 구아니디늄(guanidinium) 염이 시험되었으며 요오드화물 친핵체인 TPPI(tetraphenylphosphonium iodide)는 99% 수율을 제공하는 가장 큰 반응성을 보였다(항목 11).

[0114] 상기 항목 11의 [Fe(BIPPrIm)(dhbpy)I] 촉매로 최종 최적화된 조건에서 촉매의 양을 0.25 mol%에서 0.1 mol%로 감소될 수 있음을 보여 주었지만(항목 13), 50℃의 더 낮은 반응 온도에서 1.0 mol% TPPI 조촉매(항목 14)에서도 수율이 82%로 우수함을 알 수 있다.

[0115] 대조 실험(항목 15~17)에서 개별 성분(FeI₂, BIP^{PrIm}, dhbpy)은 거의 촉매 활성을 보이지 않았으며, FeI₂와 리간드의 물리적 혼합물을 사용한 처리는 철 금속 중심 주위의 다기능 그룹을 먼저 통합하는 것이 중요한 것임을 알 수 있다

[0117] 다음으로 표 2는 다양한 1치환기 또는 2치환기를 갖는 옥사이드에 적합한 이종의 Fe 착물 촉매 및 조촉매와 반응하여 생성된 1치환기 환형 카보네이트류의 종류를 보여주고 있다.

표 2

	
epoxide	cyclic carbonate
 R = H; 1a R = Cl; 1b R = Br; 1c R = CH ₃ ; 1d  R = (CH ₂) ₃ CH ₃ ; 1e R = (CH ₂) ₉ CH ₃ ; 1f R = (CH ₂) ₂ CHCH ₂ ; 1g  R = H; 1h R = Ph; 1i R = CH ₂ CHCH ₂ ; 1j  1k  1l  n=1; 1m n=2; 1n	 2a 82%  2b 76%  2c 54%  2d 72%  2e 99% ^a 2f 56% ^a , 97% ^b 2g 99% ^a  2h 81%  2i 89%  2j 76%  2k 93%  2l 83% 2m 61% ^c 2n 16% ^c , 37% ^d

[0118]

[0119] ^a DMF (10M), 80°C

[0120] ^b [Fe(BIP^{Prim})(dhbpy)]I (0.5 mol %), DMF (10 M), CO₂ (10 bar), 100°C

[0121] ^c [Fe(BIP^{Prim})(dhbpy)]I (0.5 mol %), MeCN (10 M), CO₂ (10 bar), 100°C

[0122] ^d [Fe(BIP^{Prim})(dhbpy)]I (0.5 mol %), DMF (10 M), CO₂ (10 bar), 100°C

[0123] 결정된 최적화된 조건의 촉매 및 조촉매를 이용하여 다양한 1치환 또는 2치환기 에폭시드와 이산화탄소와 반응 처리하였고, 기능화된 Fe 복합체의 촉매 적용성을 확인하였다. 아릴 및 알킬 치환된 에폭시드는 중간 정도 내지 양호한 수율로 반응하는 환형 탄산염 2a-d를 제공하는 효과적인 기질을 알 수 있다.

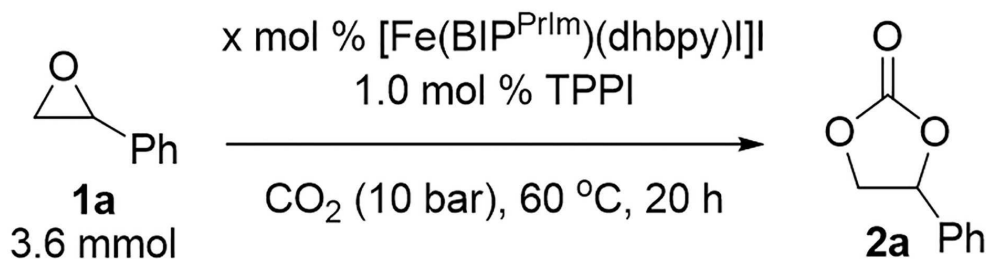
[0124] 긴 알킬 사슬 (1e-g)을 함유 한 에폭사이드는 단순 조건하에서 이질적인 현상으로 인해 아마도 반응성이 감소하였고, 극성 용매(DMF)와 상승된 온도 (80°C 및 60°C)는 이들의 정량적 전환을 제공하는데 필요했다. 사슬형 알킬에폭사이드, 히드록시메틸 및 그 유도체(1h-k)를 함유하는 에폭사이드는 반응하는 환형 카보네이트를 76 내지 93%의 수율을 얻을 수 있다.

[0125] 메타크릴레이트 그룹을 가진 에폭시드 1k가 80°C 이상의 온도에서 중합되더라도, 온화한 조건하에서 고리화 반응이 잘 진행되어 원래의 에스테르와 올레핀 단위를 가진 목적하는 생성물을 얻을 수 있음을 주목할 필요가 있다.

[0126] 클로로메틸옥시란(11)에 의해, 본 시스템에서 각종 할라이드 성분에 의한 알킬클로라이드의 치환 반응 또는 인접 그룹 참여가 일어나지 않는 것이 관찰되었다.

[0127] 내부 에폭사이드는 입체적 제약으로 인해 어려운 기제로 간주되어 MeCN(10M)과 DMF(10M)과 같은 용매 하에서 10bar의 CO₂ 압력 및 100℃의 고온과 같은 격렬한 조건이 요구되었다. 표 2의 환상 탄산염에 대한 선택도는 모두 99% 이상이었으며, 이것은 중합체 및 디올과 같은 임의의 다른 부생성물의 부재를 반영하였다.

표 3



entry	x mol %	yield	TON
1	0.1 mol %	90	900
2	0.075 mol %	85	1133
3	0.050 mol %	77	1540
4 ^a	0.050 mol %	94	1880
5	-	33	-

[0130]

[0131] ^a 50 mmol of **1a**, 80℃, 24h.

[0133] 표 3에서 $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{PrIm}})(\text{dhbpy})]\text{I}$ 의 촉매 성능을 이용하기 위해, 촉매/기질(에폭사이드)비는 10bar CO₂ 압력하에서 점진적으로 감소됨을 보여준다. 60℃의 온화한 조건하에서 0.050 mol%의 촉매로 TON에서 상대적으로 높은 값을 얻었으며 이 작용기의 Fe 복합체는 50mmol 규모의 스티렌옥사이드 **1a**(항목 4)에서도 높은 촉매 활성을 보였다.

[0134] 도 2는 (a) 에폭사이드가 배위결합된 이중의 Fe-비스이미노피리딘 착물 $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{R}})(\text{dhbpy})]\text{I}$ 의 예상 구조도, (b) 본 발명의 이중의 Fe-비스이미노피리딘 착물 및 조촉매로 구성된 이중 철 착물 촉매를 이용한 환형 카보네이트류 제조 방법에 대한 메카니즘 설명도이다.

[0135] 밀도범함수 이론(Density functional theory, DFT)은 물질, 분자 내부에 전자가 들어있는 모양과 그 에너지를 양자역학으로 계산하기 위한 이론의 하나이다.

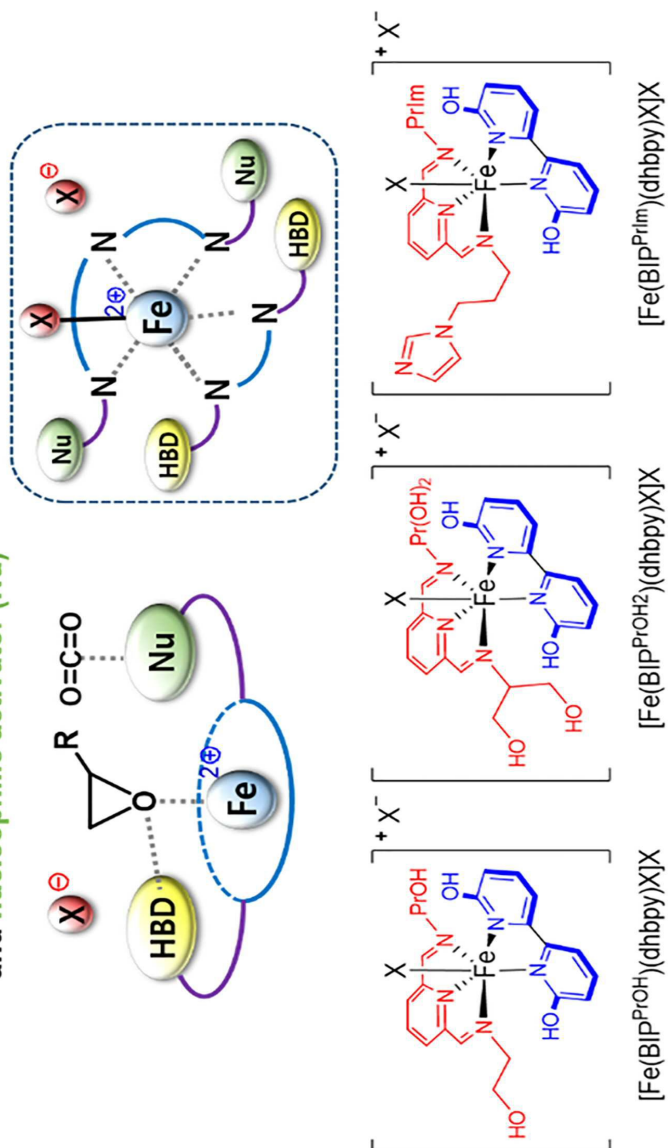
[0136] DFT 계산은 이론적인 반응 복합체의 분자 구조를 분석하고 기능화 된 철-리간드 시스템의 실현 가능성을 입증하기 위해 수행되었다.

- [0137] 에폭사이드가 배워된 Fe 착체의 제안된 구조는 $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{PrIm}})(\text{dhbpy})\text{I}]$ 착체 내의 요오드화물이 해리되고 루이스 산성철 중심이 에폭사이드를 활성화시킨 도 2(a)에 제시되어있다. 사전 반응 복합체에 대해 최적화된 구조의 가장 특징적인 특징은 비피리딘(bipyridine) 배워자의 하이드록시 그룹과 철에 배워된 에폭시드 사이의 O-H와 O의 수소결합의 존재이다.
- [0138] 이는 에폭사이드 고리 개방을 촉진시키는 요오드화물은 친핵성 공격에 바람직하다. 또한 이산화탄소 분자는 루이스 염기성 이미다졸(imidazole) 그룹과 에폭시드 가까이에 위치하여 이산화탄소 주입과 할로알콕시 카보네이트 중간체의 형성이보다 실현 가능하다. 이 예비 반응 모델은 이미다졸과 이산화탄소 사이의 거리가 다소 멀지만 3~ 5bar의 이산화탄소 압력의 반응시스템 하에서 여전히 상호 작용을 허용한다는 것을 제시한다.
- [0139] 본 발명은 도 2(b)와 같이 가능성이 있는 반응경로를 제시할 수 있다. 다기능 Fe 촉매의 활성 패턴은 수소결합 공여체, 루이스 염기성 CO_2 활성화제 및 루이스 산성 철 중심을 통해 합리화될 수 있다. 이미노 또는 요오드 리간드의 해리 후, 에폭시드는 루이스 산성 중심 및 리간드의 히드록시기에 의해 활성화되어, 할라이드의 친핵성 공격에 의해 에폭사이드 고리개방을 촉진시킨다. 루이스 염기성 이미다졸 그룹에 의한 인접한 CO_2 활성화는 CO_2 의 할로 알콕시 음이온 종으로의 이동을 촉진하여 할로 알콕시 카보네이트 중간체를 형성시킨다. 분자내 치환은 5 membered CO_2 순환 부하를 방출하고 촉매 시스템에 필요한 Fe 촉매 및 할로겐화물을 회수한다.
- [0140] 이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능함은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 명백할 것이다.

도면

도면1

Fe-ligand complex with hydrogen bond donor (HBD) and nucleophilic activator (Nu)



도면2

