



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0051867
(43) 공개일자 2017년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 3/06 (2006.01) C07D 231/10 (2006.01)
C08G 63/08 (2006.01) C08G 63/78 (2006.01)
C08G 63/82 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07F 3/06 (2013.01)
C07D 231/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0153483

(22) 출원일자 2015년11월03일

심사청구일자 2015년11월03일

(71) 출원인

경북대학교 산학협력단

대구광역시 북구 대학로 80 (산격동, 경북대학교)

(72) 발명자

이효선

대구광역시 북구 동북로 163 대우아파트 102동
504호

정종화

대구광역시 수성구 청수로 257 캐슬골드파크 130
3동 502호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

남건필, 박종수, 차상윤

전체 청구항 수 : 총 15 항

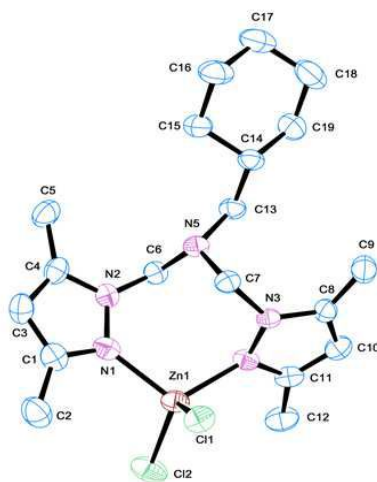
(54) 발명의 명칭 N,N-비스피라졸릴계 리간드를 함유한 아연 착체, 고리형 에스테르기를 가진 모노머의 중합용 촉매 및 이를 이용한 폴리머의 제조 방법

(57) 요약

N,N-비스피라졸릴계 리간드를 함유한 아연 착체, 고리형 에스테르기를 가진 모노머의 중합용 촉매 및 이를 이용

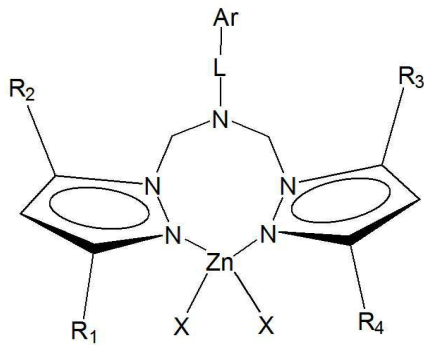
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



한 폴리머의 제조 방법에서, 아연 착체는 하기 화학식 1로 나타낸다.

[화학식 1]



화학식 1에서, Ar은 사이클로알킬기, 알콕시기 또는 할로젠기를 나타내고, L은 $-(CH_2)_y-$ (이때, y는 1 내지 5의 정수) 또는 아릴렌기를 나타내고, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소 또는 알킬기를 나타내며, X는 할로젠기를 나타낸다.

(52) CPC특허분류

C08G 63/08 (2013.01)

C08G 63/78 (2013.01)

C08G 63/823 (2013.01)

(72) 발명자

최성혜

대구광역시 서구 달서로41길 17-1 (비산동)

조재원

대구광역시 달서구 장기로 242 우방드림시티아파트
103동 507호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711027905

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 여성과학자지원사업

연구과제명 기능성 환상 올레핀류의 ROMP 및 알파-올레핀류의 (공)중합용 전이금속 촉매 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경북대학교

연구기간 2014.11.01 ~ 2017.07.31

명세서

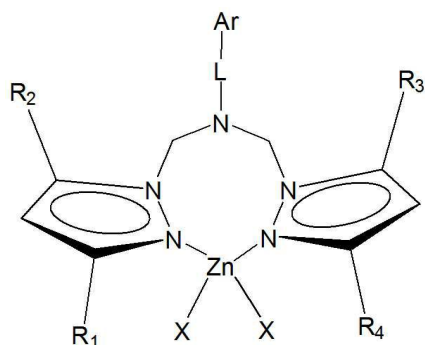
청구범위

청구항 1

N,N-비스피라졸릴계 리간드와 아연을 포함하고, 하기 화학식 1로 나타내는 것을 특징으로 하는,

아연 착체;

[화학식 1]



화학식 1에서, Ar은 사이클로알킬기, 알콕시기 또는 할로젠기를 나타내고, L은 $-(CH_2)_y-$ (이때, y는 1 내지 5의 정수) 또는 아릴렌기를 나타내고, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소 또는 알킬기를 나타내며, X는 할로젠기를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서,

화학식 1의 Ar은

탄소수 5 내지 7을 갖는 사이클로알킬기, 탄소수 1 내지 3을 갖는 알콕시기 또는 할로젠기를 나타내는 것을 특징으로 하는,

아연 착체.

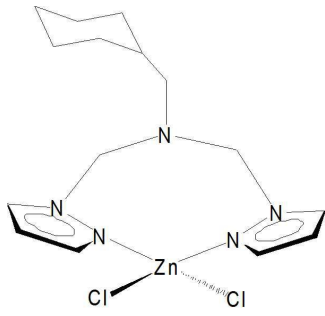
청구항 3

제1항에 있어서,

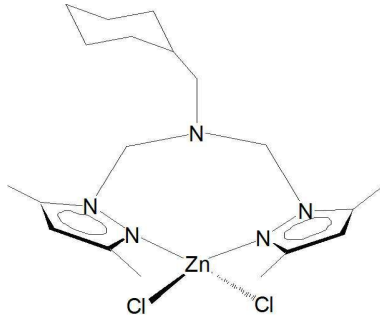
화학식 1은 하기 화학식 1a 또는 1b로 나타내는 것을 특징으로 하는,

아연 착체;

[화학식1a]



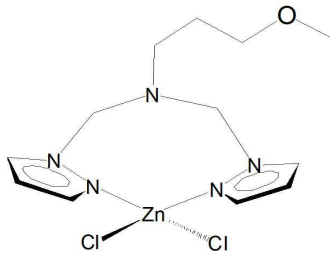
[화학식 1b]



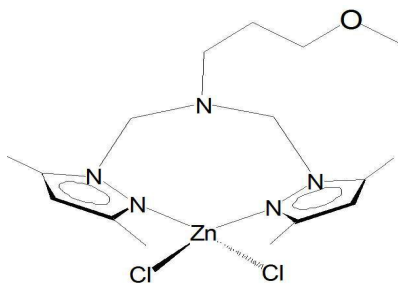
청구항 4

제1항에 있어서,
화학식 1은 하기 화학식 1c 또는 1d로 나타내는 것을 특징으로 하는,
아연 착체;

[화학식 1c]



[화학식 1d]



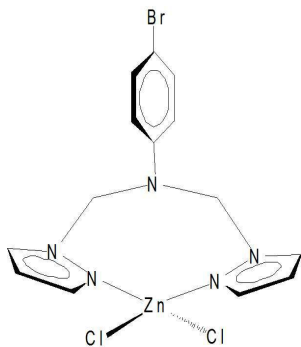
청구항 5

제1항에 있어서,

화학식 1은 하기 화학식 1e로 나타내는 것을 특징으로 하는,

아연 착체;

[화학식1e]



청구항 6

청구항 1에 따른 아연 착체를 포함하는,

고리형 에스테르기를 가진 모노머의 중합용 촉매.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 아연 착체는 메틸리튬 리튬 브로마이드 콤플렉스(methyl lithium lithium bromide complex)에 의해서 촉매 활성을 갖는 것을 특징으로 하는,

고리형 에스테르기를 가진 모노머의 중합용 촉매.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 아연 착체는

글리콜라이드(glycolide, 1,4-dioxane-2,5-dione), 감마-카프로락톤(γ -Caprolactone, 2-oxepanone), L-락타이드(L-lactide, (3S)-cis-3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione) 및 락타이드(lactide, 3,6-Dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione) 중 적어도 어느 하나의 중합 반응에 이용되는 것을 특징으로 하는,

고리형 에스테르기를 가진 모노머의 중합용 촉매.

청구항 9

청구항 1에 따른 아연 착체를 고리형 에스테르기를 가진 모노머와 혼합하여 폴리머를 형성하는 단계를 포함하는,

폴리머의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 폴리머를 형성하는 단계에서
중합 반응은 -50°C 내지 25°C 에서 수행하는 것을 특징으로 하는,
폴리머의 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,
상기 폴리머를 형성하는 단계에서
 -25°C 내지 25°C 에서 모노머에서 폴리머로의 전환율이 100%인 것을 특징으로 하는,
폴리머의 제조 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,
상기 폴리머를 형성하는 단계에서
 -50°C 내지 -25°C 에서 제조된 폴리머의 헤테로타키티티가 0.7 내지 0.95인 것을 특징으로 하는,
폴리머의 제조 방법.

청구항 13

제9항에 있어서,
상기 모노머는
글리콜라이드(glycolide, 1,4-dioxane-2,5-dione), 감마-카프로락톤(ϵ -Caprolactone, 2-oxepanone), L-락타이드(L-lactide, (3S)-cis-3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione) 및 락타이드(lactide, 3,6-Dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는,
폴리머의 제조 방법.

청구항 14

제9항에 있어서,
상기 아연 착체를 상기 모노머와 혼합하기 전에, 상기 아연 착체를 조촉매와 함께 혼합하여 상기 아연 착체를 활성화시키는 단계를 더 포함하고,
상기 활성화된 아연 착체가 상기 모노머의 중합 반응에 촉매로 이용되는 것을 특징으로 하는,
폴리머의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,
상기 조촉매는

메틸리튬 리튬 브로마이드 콤플렉스(methyl lithium lithium bromide complex)를 포함하는 것을 특징으로 하는, 폴리머의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 N,N-비스피라졸릴계 리간드를 함유한 아연 착체, 고리형 에스테르기를 가진 모노머의 중합용 촉매 및 이를 이용한 폴리머의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 새로운 구조의 아연 착체로서, 보다 향상된 물성을 나타내는 폴리머를 제조하고, 폴리머를 제조하는 과정에서 전환율을 최대화시킬 수 있는 고리형 에스테르기를 가진 모노머의 중합용 촉매 및 이를 이용한 폴리머의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 폴리락타이드(poly lactide)는 내충격성 및 유연성, 내구성이 탁월할 뿐만 아니라, 인장강도, 탄성률 등의 기계적 강도, 표면광택, 내약품성 등의 물성이 우수하여 건축, 가전제품, 자동차, 등의 각종 소재로 많이 사용되는 고분자이다. 특히, 폴리락타이드는 생분해성 고분자로서, 식품의 포장재 용도, 화장품용기, 주방용품, 완구용품, 디스플레이 등의 광학적 용도로 널리 이용되고 있다.
- [0003] 폴리락타이드의 제조 방법으로는, 락트산(lactic acid)을 직접 축중합하거나, 락타이드 모노머(lactide monomer)를 유기 금속 촉매 하에 고리가 풀리는 형태의 개환 중합하는 방법이 알려져 있다. 이 중, 직접 축중합하는 방법은 저가의 고분자를 만들 수는 있지만, 평균 분자량 10만 이상의 고분자량을 갖는 중합체를 얻기 어렵기 때문에, 폴리락타이드의 물리적, 기계적 물성을 충분히 확보하기 어렵다. 락타이드 모노머의 개환 중합 방법은 락트산에서 락타이드 모노머를 제조하여야 하므로 축중합에 비해 높은 단가가 소요되지만, 상대적으로 큰 분자량의 고분자를 얻을 수 있고 중합 조절이 유리해서 상업적으로 이용되고 있다.
- [0004] 폴리락타이드와 관련된 선행특허문헌으로서, 대한민국 공개특허공보 제2012-0135889호에는 폴리에테르 폴리올 반복단위의 소프트세그먼트의 양 말단에, 폴리락타이드 반복단위의 하드세그먼트가 결합된 구조를 갖되 다가 이소시아네이트 화합물로부터 유도된 우레탄 연결기를 매개로 서로 연결되어 있는 락타이드 공중합체를 포함하는 포장용 필름을 개시하고 있다.
- [0005] 또한, 대한민국 공개특허공보 제2010-0091092호에는 폴리락타이드 수지를 전환율 높게 제조할 수 있게 하는 유기금속복합체, 촉매 조성물 및 이들을 사용한 폴리락타이드 수지의 제조방법에 관한 것을 제공하는데, 폴리락타이드 수지를 제조하기 위한 개환 중합 반응을 히드록시기 함유 화합물을 포함하는 개시제의 존재 하에 진행함을 개시하고 있다. 여기서, 유기금속복합체를 이용하여 폴리락타이드 수지를 제조한 경우, 전환율이 60% 이상 90% 초반까지도 달성될 수 있고, 개시제의 경우 개시제의 첨가량이 증가하거나 개시제가 히드록시기 함유 화합물로서 긴 체인을 가질수록 폴리락타이드 수지의 분자량이 감소되어 분자량 조절의 기능을 할 수 있음을 개시하고 있다.
- [0006] 그리고 대한민국 공개특허공보 제2010-0072933호는 폴리락타이드 및 락타이드 모노머 혼합물을 반응기에 투입한 후, 교반, 액화(devolatilization) 및 냉각 공정을 통해서 폴리락타이드 입자를 직접 얻는 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법에 의해서는, 결정화 및 입자화된 형태의 폴리락타이드만을 수득할 수 있다.
- [0007] 대한민국 공개특허공보 제2011-0024610에서는 폴리락타이드 수지 제조용 유기금속 촉매, 상기 유기금속 촉매를 이용한 폴리락타이드 수지의 제조 방법, 및 이에 의해 제조된 폴리락타이드 수지에 관한 것으로, 상기 폴리락타이드 수지 제조용 유기금속 촉매는 주석과 알콕시기를 포함하는 구조를 가지고, 폴리락타이드 수지의 전환율이 90% 초반까지도 달성될 수 있으며, 별도의 개시제 없이도 촉매 그 자체의 활성화에 의해 폴리락타이드 수지를 제조할 수 있다.
- [0008] 또한, 대한민국 공개특허공보 제2009-0059880호에서는 고리상 에스테르 모노머의 개환 중합에 의한 블록 공중합체의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 사슬 말단부에 하이드록시기를 포함하는 폴리알킬렌글리콜을 개시제로 하고, 에스테르계열의 락타이드(LA) 세그먼트, 카프로락톤(CL) 세그먼트 및 글리콜라이드(GA) 세그먼트 중에서 선택된 고리형 모노머 1종 또는 2종 이상을 중합촉매로 pKa가 1 미만인 강산 촉매를 사용하여, 중합함으로써 유기금속촉매의 독성 잔류성 문제와 기존에 알려진 산 촉매로 개환 중합이 불가능한 문제점을 해결한 폴리

스터 블록 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

[0009] 그리고 문헌 [Michigan State University 연구팀, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1552-1553]에서는 4개의 배위수를 가지는 착물로, N원자와 O원자가 Al 금속중심속에 배워되어있는 착물을 촉매로 하여 L형 락타이드와 D형 락타이드, 메조 락타이드를 가지고 폴리락트산을 중합을 개시하고 있으며, 문헌 [Kyungpook National University 연구팀, *Polyhedron*, **2012**, *43*, 55-62]에서는 아연금속 착물 촉매로서 (S)-1-Phenyl-N-[(S)-1-(pyridin-2-yl)ethyl]ethanamine, (S)-1-(6-Methylpyridin-2yl)-N-[(S)-1-phenylethyl]ethanamine의 두 리간드를 이용하여 N원자가 중심금속에 배워되어있으며, 3,6-Dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione(Monomer=Lactide)를 이용하여 폴리락타이드를 여러 온도조건으로 중합체 제조하는 것을 개시하고 있다.

[0010] 상기에서 언급한 특허문헌들이나 논문들에서 알려진 바로는 아직 90% 초반 정도의 전환율만을 달성했을 뿐이며, 이를 최대화하는데 한계가 있다.

[0011] 한편, 폴리락타이드의 비대칭 중심이 존재할 때의 헤테로타كت이시티(heterotacticity)가 고분자체의 특이 물성을 좌우하는데, 비대칭 중심을 갖는 촉매도 원하는 만큼의 활성화도 및 헤테로타كت이시티를 지니지 못하여 제조된 폴리락타이드의 물성을 제어하기 어려운 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 일 목적은 새로운 구조를 갖는 화합물로서 N,N-비스피라졸릴계 리간드를 함유한 아연 착체를 제공하는 것이다.

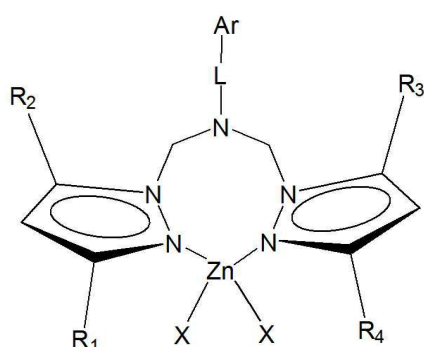
[0013] 본 발명의 다른 목적은 폴리머의 전환율을 거의 100%에 가깝도록 최대화시키고, 비대칭 중심이 없지만 폴리머의 헤테로타كت이시티를 높힐 수 있는 고리형 에스테르기를 가진 모노머의 중합용 촉매를 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 중합용 촉매를 이용한 폴리머의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 일 목적을 위한 N,N-비스피라졸릴계 리간드를 함유한 아연 착체는 하기 화학식 1로 나타낸다.

[0016] [화학식 1]



[0017]

[0018] 화학식 1에서, Ar은 사이클로알킬기, 알콕시기 또는 할로젠기를 나타내고, L은 $-(CH_2)_y-$ (이때, y는 1 내지 5의 정수) 또는 아릴렌기를 나타내고, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소 또는 알킬기를 나타내며, X는 할로젠기를 나타낸다.

[0019] 본 발명의 다른 목적을 위한 고리형 에스테르기를 가진 모노머의 중합용 촉매는 상기 화학식 1로 나타내는 N,N-비스피라졸릴계 리간드를 함유한 아연 착체를 포함한다.

[0020] 일 실시예에서, 상기 아연 착체는 메틸리튬 리튬 브로마이드 콤플렉스(methyl lithium lithium bromide complex)에 의해서 촉매 활성을 가질 수 있다.

- [0021] 일 실시예에서, 상기 아연 착체는 글리콜라이드(glycolide, 1,4-dioxane-2,5-dione), 감마-카프로락톤(γ-Caprolactone, 2-oxepanone), L-락타이드(L-lactide, (3S)-cis-3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione) 및 락타이드(lactide, 3,6-Dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione) 중 적어도 어느 하나의 중합 반응에 이용될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 목적을 위한 폴리머의 제조 방법은, 상기 화학식 1로 나타내는 아연 착체를 고리형 에스테르기를 가진 모노머와 혼합하여 폴리머를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0023] 일 실시예에서, 상기 폴리머를 형성하는 단계에서 중합 반응은 25℃ 내지 250℃에서 수행할 수 있다.
- [0024] 일 실시예에서, 상기 폴리머를 형성하는 단계에서 -25℃ 내지 25℃에서 모노머에서 폴리머로의 전환율이 100%일 수 있다.
- [0025] 일 실시예에서, 상기 폴리머를 형성하는 단계에서 -50℃ 내지 225℃에서 제조된 폴리머의 헤테로택티시티가 0.7 내지 0.95일 수 있다.
- [0026] 일 실시예에서, 상기 모노머는 글리콜라이드(glycolide, 1,4-dioxane-2,5-dione), 감마-카프로락톤(γ-Caprolactone, 2-oxepanone), L-락타이드(L-lactide, (3S)-cis-3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione) 및 락타이드(lactide, 3,6-Dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0027] 일 실시예에서, 상기 폴리머의 제조 방법은, 상기 아연 착체를 상기 모노머와 혼합하기 전에, 상기 아연 착체를 조촉매와 함께 혼합하여 상기 아연 착체를 활성화시키는 단계를 더 포함하고, 상기 활성화된 아연 착체가 상기 모노머의 중합 반응에 촉매로 이용될 수 있다.
- [0028] 일 실시예에서, 상기 조촉매는 메틸리튬 리튬 브로마이드 콤플렉스(methyl lithium lithium bromide complex)를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 상기에서 설명한 본 발명의 N,N-비스피라졸릴계 리간드를 함유한 아연 착체, 고리형 에스테르기를 가진 모노머의 중합용 촉매 및 이를 이용한 폴리머의 제조 방법에 따르면, 아연 착체는 공기 중에서 화학적으로 안정한 화합물로서 비대칭 중심을 포함하지 않는다.
- [0030] 따라서, 상기 아연 착체를 폴리머의 제조를 위한, 특히 폴리락타이드의 중합을 위한 촉매로서 화학적으로 안정적으로 이용할 수 있고, 제조된 폴리머의 헤테로택티시티(Heterotacticity)는 225℃ 이하에서 0.7 이상으로 존재하여 종래에 알려진 폴리락타이드와 차별화되는 물성을 나타낸다.
- [0031] 뿐만 아니라, 상기 아연 착체를 포함하는 촉매로 폴리머를 제조하는 경우, 이용되는 모노머의 전환율이 실질적으로 100%까지 도달할 수 있다. 즉, 제조된 폴리머 내에 잔류하는 모노머가 거의 없기 때문에, 모노머의 잔류로 인한 독성을 근본적으로 제거할 수 있고, 금속 잔류물 제거를 위한 별도의 비용이 필요 없게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명의 아연 착체 샘플 2의 구조를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 아연 착체 샘플 4를 이용하여 폴리락타이드를 제조한 경우의 반응 온도에 따른 Homonuclear decoupled ¹H-NMR spectrum을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

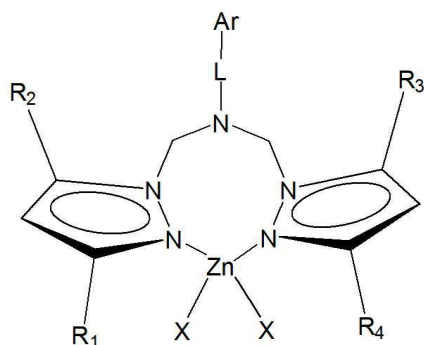
- [0033] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0034] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이

속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0035] 본 출원인은, 상기에 예시한 선행문헌들을 예의 검토하고 연구한 결과에 의해, N 원자를 포함하면서도 비대칭 중심이 되지 않는 리간드를 포함하는 아연 착체를 디자인하였고, 산 촉매(acid catalyst)를 사용하지 않고 조촉매인 메틸리튬(Methyl Lithium)을 이용하여 활성화된 락타이드의 중합용 촉매로 사용할 수 있음을 알아내어 본 발명을 완성하였다. 상기 아연 착체로 제조된 폴리락타이드의 헤테로락티시티를 높이고, 락타이드의 전환율이 실질적으로 100%인 바, 이하에서 구체적으로 설명하기로 한다.

[0036] 본 발명에 따른 아연 착체는, 금속으로서 아연(Zinc, Zn)과, 유기물로서 비스피라졸릴계 리간드를 포함하는 유기-금속 화합물이고, 하기 화학식 1로 나타낸다.

[0037] [화학식 1]



[0038]

[0039] 화학식 1에서,

[0040] Ar은 사이클로알킬기, 알콕시기 또는 할로젠기를 나타내고, L은 $-(CH_2)_y-$ (이때, y는 1 내지 5의 정수) 또는 아릴렌기를 나타내고, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소 또는 알킬기를 나타내며, X는 할로젠기를 나타낸다.

[0041] "사이클로알킬기"는 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기 등을 포함하는 작용기로서, 탄소수 5 이상을 가질 수 있다. 바람직하게는, 사이클로알킬기는 탄소수 5 내지 7을 가질 수 있다.

[0042] "알콕시기"는 "-OR"로 나타내고, 이때 R이 알킬기를 나타내는 작용기로서, 탄소수 1 이상을 가질 수 있다. 바람직하게는, 알콕시기는 탄소수 1 내지 3을 가질 수 있다.

[0043] "할로젠기"는 염소, 브롬 또는 요오드를 나타낸다.

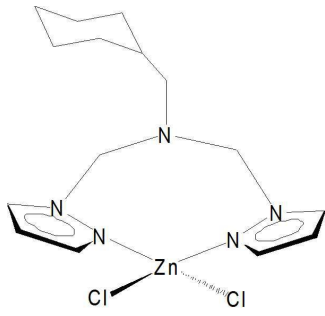
[0044] "아릴렌기"는 방향족 탄화수소로부터 유도된 2가의 치환기를 의미하는 것으로, 페닐렌기(phenylene group), 나프탈렌기(naphtalene group) 등을 나타내고, 탄소수 6 이상을 가질 수 있다. 예를 들어, 아릴렌기는 탄소수 6 내지 20을 가질 수 있고 바람직하게는 탄소수 6 내지 10을 가질 수 있다.

[0045] "알킬기"는 메틸기, 에틸기 등을 나타내고, 탄소수 1 이상을 포함한다. 알킬기는 탄소수 1 내지 10을 가질 수 있다.

[0046] 구체적인 예로서, 상기 화학식 1에서, Ar은 사이클로헥실기, 메톡시기 또는 할로젠기를 나타내고, L은 $-(CH_2)_y-$ (이때, y는 1 내지 3의 정수) 또는 페닐렌기를 나타내며, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기를 나타내며, X는 염소를 나타낼 수 있다.

[0047] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 나타내는 아연 착체는 하기 화학식 1a, 1b, 1c, 1d 또는 1e로 나타낼 수 있다.

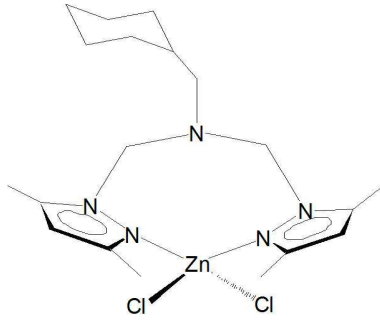
[0048] [화학식 1a]



[0049]

[0050]

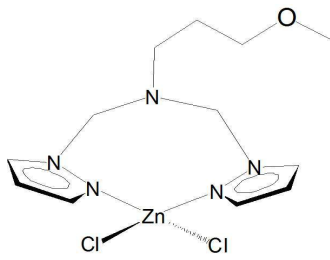
[화학식 1b]



[0051]

[0052]

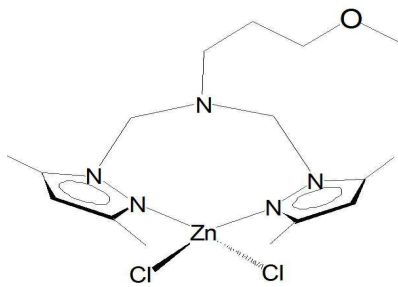
[화학식 1c]



[0053]

[0054]

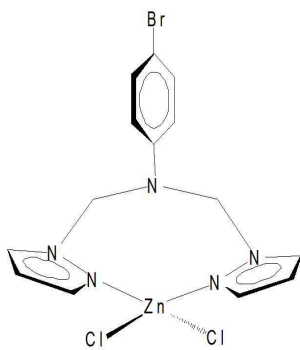
[화학식 1d]



[0055]

[0056]

[화학식 1e]



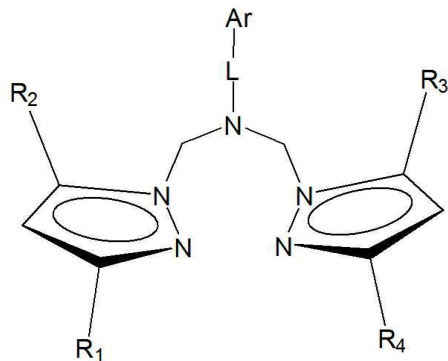
[0057]

[0058]

상기에서 설명한 화학식 1로 나타내는 아연 착체는 아닐린과 비스피라졸에 의해 기본이 되는 N,N-피라졸릴아닐

린 유도체 리간드와 염화 아연을 반응시켜 제조할 수 있다. 화학식 1로 나타내는 아연 착체는 공기 중에서도 안정성이 높으며 저가의 비용으로 고수율로 제조할 수 있는 장점이 있다. 상기 N,N-피라졸릴아닐린 유도체 리간드는 하기 화학식 2로 나타낼 수 있다.

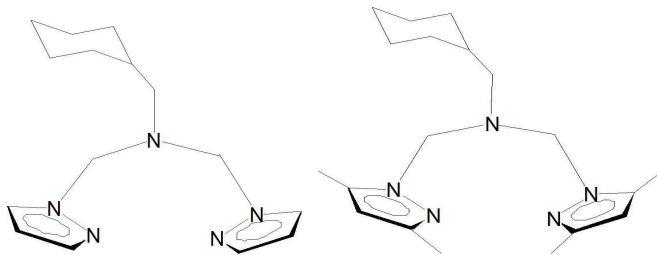
[화학식 2]



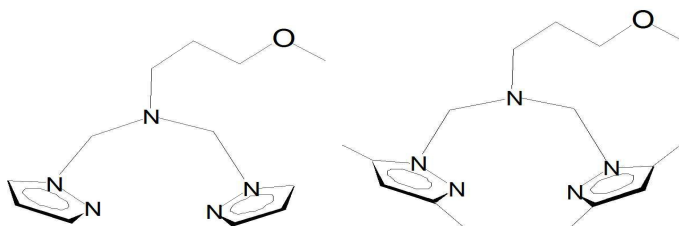
화학식 2에서, Ar, L 및 R₁ 내지 R₄는 화학식 1에서 설명한 Ar, L 및 R₁ 내지 R₄와 실질적으로 동일하므로, 중복되는 상세한 설명은 생략한다.

구체적으로, 화학식 2로 나타내는 화합물은 하기 화학식 2a, 2b, 2c, 2d 또는 2e로 나타내는 화합물일 수 있다.

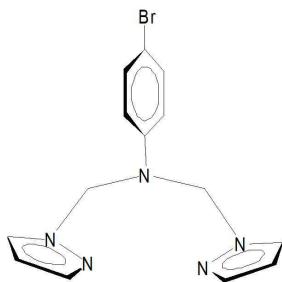
[화학식 2a] [화학식 2b]



[화학식 2c] [화학식 2d]



[화학식 2e]



상기에서 설명한 화학식 1로 나타내는 아연 착체는 고리형 에스테르기를 가진 모노머의 중합 반응에서 촉매로 이용된다. 상기 아연 착체가 촉매가 되어, 모노머의 고리를 열어 고리가 풀린 형태의 에스테르기를 가진 고분자를 제조할 수 있다.

- [0070] 고리형 에스테르기를 가진 모노머의 예로서는, 글리콜라이드(glycolide, 1,4-dioxane-2,5-dione), 감마-카프로락톤(ϵ -Caprolactone, 2-oxepanone), L-락타이드(L-lactide, (3S)-cis-3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione), 락타이드(lactide, 3,6-Dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione) 등을 들 수 있다. 본 발명에서 상기 화학식 1로 나타내는 아연 착체가 중합을 위한 촉매로 작용하며 헤테로타كت이시트를 나타내는 폴리머의 제조에 적합한, 카이랄 센터가 2개 존재하고 고리가 풀리는 형태의 에스테르기를 가진 모노머로서는 락타이드를 들 수 있다.
- [0071] 일 실시예에서, 알킬기와 6각형 고리형 에스테르기를 갖는 락타이드의 중합 반응에, 상기 화학식 1로 나타나는 아연 착체가 촉매로 사용되는데 이때 별도의 조촉매가 이용될 수 있다. 조촉매는 상기 아연 착체를 활성화시켜 실질적인 촉매 활성종을 형성하는 동시에, 개환 중합 반응의 개시제(initiator)가 된다. 즉, 조촉매에 의해서 상기 아연 착체의 촉매의 활성을 증가시킬 수 있고, 촉매의 활성의 증가는 모노머에서 폴리머로의 전환율을 더욱 더 향상시킬 수 있다. 한편, 조촉매는 일부 해중합 또는 분자의 분해에 관여하여 폴리머의 분자량을 제어하기도 한다.
- [0072] 본 발명의 조촉매는 메틸리튬계 복합체(methyl lithium based complex)일 수 있다. 예를 들어, 상기 메틸리튬계 복합체는 메틸리튬 리튬 브로마이드 콤플렉스(methyl lithium lithium bromide complex, CAS No. 332360-06-2, CH_3BrLi_2)를 이용할 수 있다. 메틸리튬 리튬 브로마이드 콤플렉스는 올레핀 또는 올레핀 공중합체를 촉매적으로 중합하는 일반적인 합성 기술에서 널리 이용하는 공지의 화합물로서, Tosoh사 등에서 시판하고 있는 화합물을 이용할 수 있다.
- [0073] 메틸리튬 리튬 브로마이드 콤플렉스가 상기 아연 착체를 활성화시켜 모노머를 개환시키고, 중합된 폴리머에 모노머로 인하여 비대칭 중심이 2개가 만들어진다. 상기 아연 착체는 카이랄 중심(chiral center)을 포함하고 있지 않음에도 불구하고, 제조된 폴리머는 90% 이상의 헤테로타كت이시트를 가질 수 있다. 또한, 모노머에서 폴리머의 전환율이 적어도 80% 수준이고, 최대 거의 100%가 되도록 할 수 있다.
- [0074] 상기 아연 착체와 조촉매를 이용한 폴리머의 제조에서는, 먼저 상기 아연 착체와 조촉매를 혼합한 상태에서 일정 시간동안 교반하여 조촉매에 의해 상기 아연 착체를 활성화시킨 후, 활성화된 아연 착체와 모노머를 혼합하여 모노머의 개환 중합 반응으로 인해 폴리머가 제조될 수 있다. 상기 모노머로서, 락타이드를 이용할 수 있고 최종적으로는 폴리락타이드가 폴리머로서 제조될 수 있다.
- [0075] 상기에서 설명한 화학식 1로 나타내는 아연 착체는 공기 중에서 화학적으로 안정한 화합물로서 상기 아연 착체를 폴리머의 제조를 위한, 특히 폴리락타이드의 중합을 위한 촉매로서 화학적으로 안정적으로 이용할 수 있고, 상기 아연 착체가 비대칭 중심을 포함하지 않지만 제조된 폴리머의 헤테로타كت이티(Heterotacticity)는 -25°C 이하에서 0.7 이상으로 존재하여 종래에 알려진 폴리락타이드와 차별화되는 물성을 나타낸다. 뿐만 아니라, 상기 아연 착체를 포함하는 촉매로 폴리머를 제조하는 경우, 이용되는 모노머의 전환율이 실질적으로 100%까지 도달할 수 있다. 즉, 제조된 폴리머 내에 잔류하는 모노머가 거의 없기 때문에, 모노머의 잔류로 인한 독성을 근본적으로 제거할 수 있고, 금속 잔류물 제거를 위한 별도의 비용이 필요 없게 된다.
- [0076] 이하에서는, 구체적인 실시예와 비교예를 통해서 본 발명에 대해서 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0077] **N,N-피라졸릴아닐린 유도체 리간드의 제조**

[0078] **A. (1H-Pyrazole-1-yl)methanol의 제조**

[0079] 메틸렌 클로라이드(methylene chloride) 400 mL에 피라졸(pyrazole) 20.4g (0.300 mol)과 파라-포름알데하이드(para-formaldehyde) 9.0g (0.300 mol)을 녹인 후 환류장치를 이용하여 60°C 에서 4일간 반응시켰다. 반응 용매는 감압 건조하여 제거 후 얻어진 반응혼합물을 100ml 헥세인(hexane)으로 3번 씻은 후 진공감압건조 하였다. 얻어진 (1H-피라졸-1-일)메탄올(1H-1-pyrazolyl-1-methanol)의 수율은 34.8g (96.6%)이었다.

[0080] **B. (3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl) methanol의 제조**

[0081] 피라졸 대신, 3,5-다이메틸 피라졸(3,5-dimethyl pyrazole) 28.8g (0.300 mol)을 이용하여 상기에서 설명한 공정을 동일하게 수행하여 (3,5-다이메틸-1H-피라졸-1-일)메탄올을 얻었다. 이때의 수율은 36.3g (95.9%)이었다.

[0082] 리간드의 제조

[0083] [Ligand 1, L₁], 리간드1:

[0084] N,N-bis((1H-pyrazol-1-yl)methyl)(cyclohexyl)methanamine(이하, 리간드 L₁)은 Inorganic Chemistry Communications 44(2014)164-168를 참조하여 하기와 같은 방법으로 제조하였다.

[0085] 먼저, cyclohexylmethanamine (2.26g, 0.0200 mol)을 CH₂Cl₂ 용매 (30.0 mL)에 녹이고, 1H-1-pyrazolyl-1-methanol (3.92 g, 0.0400 mol)을 CH₂Cl₂ 용매 (20.0 mL)에 녹여 추가하였다. 상온에서 24시간 반응시키고 물을 MgSO₄로 용액반응에 의해 제거하였고, 압력에 의해 용액을 제거하였다. 감압 증류한 후 무색의 오일을 얻을 수 있었다. (5.28g, 80.2%)

[0086] [Ligand 2, L₂], 리간드2:

[0087] cyclohexyl-N,N-bis((3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl)methanamine(이하, 리간드 L₂)을, (3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methanol (5.04 g, 0.0400 mol)을 이용한 것을 제외하고는 리간드 1의 제조와 실질적으로 동일한 방법을 통해서 제조하여 흰색 고체를 얻을 수 있었다. (5.02g, 72.0%)

[0088] [Ligand 3, L₃], 리간드3:

[0089] N,N-bis((1H-pyrazol-1-yl)methyl)-3-methoxypropan-1-amine(이하, 리간드 L₃)을, Inorganic Chemistry Communications 44(2014)164-168를 참조하여 하기와 같은 방법으로 제조하였다.

[0090] 먼저, 3-methoxypropan-1-amine (2.04 mL, 0.0200 mol)을 CH₂Cl₂ 용매 (30.0 mL)에 녹이고, 1H-1-pyrazolyl-1-methanol (3.92 g, 0.0400 mol)을 CH₂Cl₂ 용매 (20.0 mL)에 녹여 추가하였다. 상온에서 24시간 반응시키고 물을 MgSO₄로 용액반응에 의해 제거하였고, 압력에 의해 용액을 제거하였다. 감압 증류한 후 무색의 오일을 얻을 수 있었다. (4.54g, 91.1%)

[0091] [Ligand 4, L₄], 리간드4:

[0092] [3-methoxy-N,N-bis((3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl)propan-1-amine](이하, 리간드 L₄)를, (3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methanol (5.04 g, 0.0400 mol)를 이용한 것을 제외하고는 리간드 3의 제조와 실질적으로 동일한 방법을 통해서 제조하여 무색의 오일을 얻을 수 있었다. (5.42g, 88.8%)

[0093] Analysis calculated for C₁₆H₂₇N₅: C, 62.9%, H, 8.91%, N, 22.9%. Found: C, 60.9%, H, 8.92%, N, 21.5%.

[0094] ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 5.79 (s, 2H, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 4.90 (s, 4H, -N-CH₂-N-), 3.21 (s, 3H, CH₃-O-CH₂-CH₂-CH₂-N-), 3.19 (d, 2H, J = 6.4 Hz, CH₃-O-CH₂-CH₂-CH₂-N-), 2.68 (t, 2H, J = 6.8 Hz, -CH₃-O-CH₂-CH₂-CH₂-N-), 2.19 (s, 12H, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 1.56 (m, 2H, -CH₃-O-CH₂-CH₂-CH₂-N-).

[0095] ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 147.78 (s, 2C, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 139.99 (s, 2C, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 106.93 (d, 2C, J = 171 Hz, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 70.78 (t, 1C, J = 140 Hz, -CH₃-O-CH₂-CH₂-CH₂-N-), 65.89 (t, 2C, J = 148 Hz, -N-CH₂-N-), 59.52 (q, 1C, J = 140 Hz, -CH₃-O-CH₂-CH₂-CH₂-N-), 46.26 (t, 1C, J = 133 Hz, -CH₃-O-CH₂-CH₂-CH₂-N-), 27.85 (t, 1C, J = 126 Hz, -CH₃-O-CH₂-CH₂-CH₂-N-), 14.47 (q, 2C, J = 127 Hz, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 11.87 (q, 2C, J = 127 Hz, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-).

[0096] IR (liquid neat; cm⁻¹): 3132 (w), 2927 (m), 2869 (m), 1554 (m), 1454 (s), 1377 (s), 1313 (m), 1244 (m),

1112 (s), 1030 (m), 977 (m), 898 (w), 783 (s), 721 (m), 628 (w).

[0097] [Ligand 5, L₅], 리간드 5:

[0098] [N,N-bis((1H-pyrazol-1-yl)methyl)-4-bromobenzenamine]의 제조를 위해, 먼저, 4-bromobenzenamine (3.44 g, 0.0200 mol)을 CH₂Cl₂ 용매 (30.0 mL)에 녹이고, 1H-1-pyrazolyl-1-methanol (3.92 g, 0.0400 mol)을 CH₂Cl₂ 용매 (20.0 mL)에 녹여 추가하였다. 상온에서 24시간 반응시키고 물을 MgSO₄로 용액반응에 의해 제거하였고, 압력에 의해 용액을 제거하였다. 감압 증류한 후 녹색 고체를 얻을 수 있었다. (5.89g, 88.7%)

[0099] Analysis calculated for C₁₄H₁₄N₅: C, 50.6%; H, 4.25%; N, 21.1%. Found: C, 50.7%; H, 4.23%; N, 21.9%.

[0100] ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.58 (d, 2H, *J* = 1.6 Hz, -N=CH-CH=CH-N-), 7.44 (d, 2H, *J* = 2.4 Hz, -N=CH-CH=CH-N-), 7.38 (d, 2H, *J* = 9.2 Hz, *m*-NC₆H₄Br-), 7.05 (d, 2H, *J* = 9.2 Hz, *o*-NC₆H₄Br-), 6.28 (dd, 2H, *J* = 1.6 Hz, *J* = 2.0 Hz, -N=CH-CH=CH-N-), 5.69 (s, 4H, -N-CH₂-N-).

[0101] ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 144.84 (s, 1C, *ipso*-NC₆H₄Br-), 140.11 (d, 2C, *J* = 176 Hz, -N=CH-CH=CH-N-), 132.32 (d, 2C, *J* = 165 Hz, *m*-NC₆H₄Br-), 128.89 (d, 2C, *J* = 175 Hz, -N=CH-CH=CH-N-), 117.51 (d, 2C, *J* = 164 Hz, *o*-NC₆H₄Br-), 113.64 (s, 1C, *p*-NC₆H₄Br-), 106.43 (d, 2C, *J* = 176 Hz, -N=CH-CH=CH-N-), 66.24 (t, 2C, *J* = 151 Hz, -N-CH₂-N-).

[0102] IR (liquid neat; cm⁻¹): 3108 (m), 1594 (m), 1496 (s), 1431 (m), 1416 (w), 1390 (s), 1296 (s), 1263 (s), 1244 (m), 1188 (s), 1082 (s), 1044 (s), 987 (m), 971 (s), 881 (m), 822 (s), 632 (s), 589 (m).

[0103] 아연 착체 샘플들의 제조

[0104] 아연 착체 샘플 1: [L₁ZnCl₂]

[0105] 에탄올 10ml에 리간드 [L₁] (0.273g, 1.00 mmol)를 녹인 용액과 ZnCl₂ (0.136g, 1.00 mmol)을 에탄올 10ml에 녹인 용액을 섞어 25℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 용매는 진공 감압 건조하여 제거하였고 다시 차가운 에탄올을 30ml를 넣어 3번 씻었고 다시 헥세인 30ml로 3번 씻어 하얀색의 고체 화합물을 얻었다. 수율은 0.370g(90.2%)이었다.

[0106] Analysis calculated for C₁₅H₂₃Cl₂N₅Zn: C, 43.9%, H, 5.66%, N, 17.0%. Found: C, 43.9%, H, 5.69%, N, 16.4%.

[0107] ¹H-NMR (DMSO, 400 MHz): δ 7.79 (d, 2H, *J* = 2.4 Hz, -N=CH-CH=CH-N-), 7.50 (d, 2H, *J* = 1.6 Hz, -N=CH-CH=CH-N-), 6.29 (t, 2H, *J* = 2.0 Hz, -N=CH-CH=CH-N-), 5.08 (s, 4H, -N-CH₂-N-), 2.32 (d, 2H, *J* = 6.8 Hz, -C₆H₁₁-CH₂-N-), 1.73-1.40 (m, 6H, -C₆H₁₁-), 1.17-1.02 (m, 3H, -C₆H₁₁-), 0.65-0.56 (m, 2H, -C₆H₁₁-).

[0108] ¹³C-NMR (CDCl₃, 100MHz): δ 140.29 (d, 2C, *J* = 189 Hz, -N=CH-CH=CH-N-), 131.86 (d, 2C, *J* = 186 Hz, -N=CH-CH=CH-N-), 106.65 (d, 2C, *J* = 175 Hz, -N=CH-CH=CH-N-), 69.00 (t, 2C, *J* = 149 Hz, -N-CH₂-N-), 56.01 (t, 1C, *J* = 128 Hz, -C₆H₁₁-CH₂-N-), 35.62 (d, 1C, *J* = 118 Hz, *ipso*-C₆H₁₁-), 30.82 (t, 2C, *J* = 122 Hz, *o*-C₆H₁₁-), 26.56 (t, 1C, *J* = 127 Hz, *p*-C₆H₁₁-), 25.74 (t, 2C, *J* = 126 Hz, *m*-C₆H₁₁-).

[0109] IR (solid neat; cm⁻¹): 3745 (w), 2924 (w), 2849 (w), 1748 (w), 1692 (w), 1649 (w), 1514 (m), 1454 (m), 1410 (m), 1318 (m), 1247 (m), 1165 (s), 1068 (s), 986 (m), 914 (w), 776 (s), 720 (s), 643 (w), 613 (m).

[0110] 아연 착체 샘플 2: [L₂ZnCl₂]

[0111] 에탄올 10ml에 리간드 [L₂] (0.329g, 1.00 mmol)를 녹인 용액과 ZnCl₂ (0.136g, 1.00 mmol)을 에탄올 10ml에 녹인 용액을 섞어 25℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 용매는 진공 감압 건조하여 제거하였고 다시 차가운 에탄올을 30ml를 넣어 3번 씻었고 다시 헥세인 30ml로 3번 씻어 하얀색의 고체 화합물을 얻었다. 수율은 0.430g(91.5%)이었다.

[0112] 제조된 아연 착체 샘플 2의 구조를 도 1에 나타내고, 그의 분석 결과를 하기와 표 1 및 표 2에 나타낸다. 표 2의 결합 길이 및 결합 각도는 도 1에서 표시된 각 원소들의 번호에 따른다.

[0113] Analysis calculated for C₁₉H₃₁Cl₂N₅Zn: C, 48.9%, H, 6.71%, N, 15.0%. Found: C, 48.8%, H, 6.72%, N, 15.0%.

[0114] ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 6.04 (s, 2H, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 4.93 (s, 4H, -N-CH₂-N-), 2.65 (s, 6H, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 2.32 (s, 6H, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 2.25 (d, 2H, *J* = 7.2 Hz, -C₆H₁₁-CH₂-N-), 1.80-1.71 (m, 5H, -C₆H₁₁-), 1.54-1.47 (m, 1H, -C₆H₁₁-), 1.29-1.15 (m, 3H, -C₆H₁₁-), 0.93-0.84 (m, 2H, -C₆H₁₁-).

[0115] ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 146.89 (s, 2C, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 140.33 (s, 2C, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 106.89 (d, 2C, *J* = 173 Hz, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 65.13 (t, 2C, *J* = 149 Hz, -N-CH₂-N-), 55.23 (t, 1C, *J* = 137 Hz, -C₆H₁₁-CH₂-N-), 35.69 (d, 1C, *J* = 126 Hz, *ipso*-C₆H₁₁-), 31.02 (t, 2C, *J* = 124 Hz, *σ*-C₆H₁₁-), 26.55 (t, 1C, *J* = 125 Hz, *p*-C₆H₁₁-), 25.72 (t, 2C, *J* = 121 Hz, *m*-C₆H₁₁-), 14.35 (q, 2C, *J* = 126 Hz, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 11.51 (q, 2C, *J* = 128 Hz, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-).

[0116] IR (solid neat; cm⁻¹): 3745 (m), 2906 (m), 2845 (m), 1747 (m), 1693 (m), 1650 (m), 1549 (s), 1457 (s), 1379 (s), 1332 (s), 1294 (s), 1251 (m), 1178 (m), 1045 (s), 960 (m), 799 (s), 689 (s), 634 (m).

표 1

[0117]

Empirical formula	C ₁₉ H ₃₁ Cl ₂ N ₅ Zn
Formula weight	465.76
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a=8.8382(5) Å
	b=17.746(1) Å
	c=14.2916(8) Å
Volume	2218.1(2) Å ³
Z	4
Calculated density	1.395 g/cm ³
Absorption coefficient	1.362 mm ⁻¹
F(000)	976
Crystal size	0.26 × 0.17 × 0.12 mm ³
Theta range for data collection	1.84 to 28.28
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -23 ≤ k ≤ 22, -19 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	16398
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5498 / 0 / 248
Goodness-of-fit on F ²	1.003

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0480$, $wR_2 = 0.0898$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1162$, $wR_2 = 0.1205$
Absolute structure parameter	
Largest diff. peak and hole	0.632 and -0.613 e. $\text{\AA}^{-3}$

표 2

[0118]

<i>Bond lengths</i>	
Zn(1) - N(4)	2.054 (3)
Zn(1) - N(1)	2.050 (3)
Zn(1) - Cl(1)	2.253 (1)
Zn(1) - Cl(2)	2.219 (1)
N(1) - C(1)	1.337 (5)
N(1) - N(2)	1.371 (4)
N(2) - C(4)	1.359 (4)
<i>Bond angles</i>	
N(4)-Zn(1)-N(1)	107.8 (1)
N(4)-Zn(1)-Cl(2)	116.04(8)
N(1)-Zn(1)-Cl(2)	108.63(9)
N(4)-Zn(1)-Cl(1)	101.91(8)
N(1)-Zn(1)-Cl(1)	104.60(8)
Cl(2)-Zn(1)-Cl(1)	116.90(4)
C(1)-N(1)-N(2)	105.8 (3)
C(1)-N(1)-Zn(1)	125.7 (2)
N(2)-N(1)-Zn(1)	127.6 (2)

[0119]

이연 착체 샘플 3: $[\text{L}_3\text{ZnBr}_2]$

[0120]

에탄올 10ml에 리간드 $[\text{L}_3]$ (0.249g, 1.00 mmol)를 녹인 용액과 ZnBr_2 (0.225g, 1.00 mmol)을 에탄올 10ml에 녹인 용액을 섞어 25℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 용매는 진공 감압 건조하여 제거하였고 다시 차가운 에탄올을 30ml를 넣어 3번 씻었고 다시 헥세인 30ml로 3번 씻어 하얀색의 고체 화합물을 얻었다. 수율은 0.404g(85.2%)이었다.

[0121]

Analysis calculated for $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{N}_5\text{OZn}$: C, 30.4%, H, 4.04%, N, 14.7%. Found: C, 30.6%, H, 4.06%, N, 14.7%.

[0122]

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 7.81 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz, $-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}-$), 7.51 (d, 2H, $J = 2.0$ Hz, $-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}-$), 6.29 (t, 2H, $J = 2.4$ Hz, $-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}-$), 5.10 (s, 4H, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-$), 3.18 (t, 2H, $J = 6.4$ Hz, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$), 3.13 (s, 3H, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$), 2.56 (t, 2H, $J = 6.8$ Hz, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$), 1.60-1.53 (m, 2H, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$).

[0123]

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 139.96 (d, 2C, $J = 184$ Hz, $-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}-$), 131.72 (d, 2C, $J = 187$ Hz, $-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}-$), 106.10 (d, 2C, $J = 186$ Hz, $-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}-$), 69.83 (t, 1C, $J = 139$ Hz, $-\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$), 68.34 (t, 2C, $J = 150$ Hz, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-$), 58.12 (q, 1C, $J = 139$ Hz, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$), 46.64 (t, 1C, $J = 138$ Hz, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$), 26.90 (t, 1C, $J = 125$ Hz, $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$).

[0124]

IR (solid neat; cm^{-1}): 3110 (w), 1793 (w), 1734 (w), 1624 (w), 1521 (m), 1448 (m), 1410 (w), 1312 (m), 1190 (m), 1172 (m), 1151 (s), 1102 (m), 1072 (w), 986 (w), 852 (w), 782 (s), 766 (s), 751 (s), 645 (m), 611 (s).

[0125] 아연 착체 샘플 4: [L₄ZnCl₂]

[0126] 에탄올 10ml에 리간드 [L₄] (0.305g, 1.00 mmol)를 녹인 용액과 ZnCl₂ (0.136g, 1.00 mmol)을 에탄올 10ml에 녹인 용액을 섞어 25℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 용매는 진공 감압 건조하여 제거하였고 다시 차가운 에탄올을 30ml를 넣어 3번 씻었고 다시 헥세인 30ml로 3번 씻어 하얀색의 고체 화합물을 얻었다. 수율은 0.95g(89.6%)이었다.

[0127] Analysis calculated for C₁₆H₂₇Cl₂N₅Zn: C, 43.5%, H, 6.16%, N, 15.8%. Found: C, 43.2%, H, 6.15%, N, 15.8%.

[0128] ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 6.21 (s, 2H, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 5.12 (s, 4H, -N-CH₂-N-), 3.43 (t, 2H, J = 6.0 Hz, CH₃-O-CH₂-CH₂-CH₂-N-), 3.28 (s, 3H, CH₃-O-CH₂-CH₂-CH₂-N-), 2.77 (t, 2H, J = 7.2 Hz, -CH₃-O-CH₂-CH₂-CH₂-N-), 2.57 (s, 6H, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 2.45 (s, 6H, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 1.85-1.79 (m, 2H, -CH₃-O-CH₂-CH₂-CH₂-N-).

[0129] ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 151.47 (s, 2C, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 143.98 (s, 2C, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 108.30 (d, 2C, J = 176 Hz, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 69.94 (t, 1C, J = 134 Hz, -CH₃-O-CH₂-CH₂-CH₂-N-), 61.75 (t, 2C, J = 152 Hz, -N-CH₂-N-), 58.14 (q, 1C, J = 138 Hz, -CH₃-O-CH₂-CH₂-CH₂-N-), 46.90 (t, 1C, J = 128 Hz, -CH₃-O-CH₂-CH₂-CH₂-N-), 27.71 (t, 1C, J = 125 Hz, -CH₃-O-CH₂-CH₂-CH₂-N-), 13.59 (q, 2C, J = 128 Hz, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-), 10.75 (q, 2C, J = 128 Hz, -N=C(CH₃)-CH=C(CH₃)-N-).

[0130] IR (solid neat; cm⁻¹): 3274 (m), 2926 (w), 2857 (w), 1570 (m), 1527 (m), 1421 (s), 1385 (s), 1299 (m), 1280 (s), 1178 (m), 1161 (s), 1047 (s), 992 (m), 895 (w), 809 (s), 711 (s), 662 (w), 620 (m), 593 (w).

[0131] 아연 착체 샘플 5: [L₅ZnCl₂]

[0132] 에탄올 10ml에 리간드 [L₅] (0.332g, 1.00 mmol)를 녹인 용액과 ZnCl₂ (0.136g, 1.00 mmol)을 에탄올 10ml에 녹인 용액을 섞어 25℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 용매는 진공 감압 건조하여 제거하였고 다시 차가운 에탄올을 30ml를 넣어 3번 씻었고 다시 헥세인 30ml로 3번 씻어 하얀색의 고체 화합물을 얻었다. 수율은 0.395g(84.4%)이었다.

[0133] Analysis calculated for C₁₄H₁₄BrCl₂N₅Zn: C, 35.9%; H, 3.01%; N, 14.9%. Found: C, 36.1%; H, 2.97%; N, 14.7%.

[0134] ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.85 (d, 2H, J = 2.4 Hz, -N=CH-CH=CH-N-), 7.52 (d, 2H, J = 2.0 Hz, -N=CH-CH=CH-N-), 7.35 (d, 2H, J = 8.8 Hz, *m*-NC₆H₄Br-), 7.18 (d, 2H, J = 9.2 Hz, *o*-NC₆H₄Br-), 6.27 (t, 2H, J = 2.4 Hz, -N=CH-CH=CH-N-), 5.91 (s, 4H, -N-CH₂-N-).

[0135] ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 144.81 (s, 1C, *ipso*-NC₆H₄Br-), 139.67 (d, 2C, J = 181 Hz, -N=CH-CH=CH-N-), 131.89 (d, 2C, J = 165 Hz, *m*-NC₆H₄Br-), 130.19 (d, 2C, J = 184 Hz, -N=CH-CH=CH-N-), 116.68 (d, 2C, J = 155 Hz, *o*-NC₆H₄Br-), 111.37 (s, 1C, *p*-NC₆H₄Br-), 106.12 (d, 2C, J = 186 Hz, -N=CH-CH=CH-N-), 66.09 (t, 2C, J = 152 Hz, -N-CH₂-N-).

[0136] IR (solid neat; cm⁻¹): 3113(w), 3099 (w), 1591 (w), 1496 (m), 1467 (w), 1422 (m), 1404 (m), 1347 (w), 1320 (m), 1207 (s), 1193 (s), 1161 (s), 1072 (s), 875 (m), 817 (s), 765 (s), 736 (s), 612 (m).

[0137] **폴리머의 제조**

[0138] **폴리락타이드의 제조 1:**

[0139] 아르곤 분위기 하에서, 상기에서 준비된 아연 착체 샘플 1[L_1ZnCl_2](0.2g, 0.5mmole)을 테트라하이드로퓨란(5ml)에 녹인 용액에 메틸리튬(MeLi, 1mmole, 0.5ml)을 주입 한 후 일정 시간동안 교반하였다.

[0140] 동일하게, 아르곤 분위기 하에서 락타이드(0.9g)를 메틸렌클로라이드 (5ml)에 녹인 후, 상기에서 제조한 활성화된 촉매(1ml)를 주입하여 $-50^{\circ}C$ 에서 24시간 동안 교반시켰다. 24시간 후 얻어진 반응물에 증류수(2ml)를 넣고 반응을 종결시킨 후 헥세인(10ml)을 넣어 폴리머를 침전시키고, 침전물을 감압분리한 뒤에 메탄올(50ml)을 세 번 넣어서 세척하였다. 이를 진공 감압 건조하여 0.55 g의 최종 폴리머를 얻었으며 NMR를 사용하여 컨버전일드 14.5% 까지 얻었음을 확인하였다. 얻어진 최종 폴리머인 폴리락타이드의 M_w 는 $5.542(g/mol) \times 10^3$, M_n 는 $4.744(g/mol) \times 10^3$ 이었고, Pr(헤테로타키티티)는 0.79이었다.

[0141] **폴리락타이드의 제조 2:**

[0142] 상기에서 준비된 아연 착체 샘플 2[L_2ZnCl_2]를 촉매로 이용한 것을 제외하고는 폴리락타이드의 제조 1과 실질적으로 동일한 공정을 통해서 폴리락타이드를 제조하였다. 0.30 g의 폴리락타이드를 얻었으며, NMR를 사용하여 컨버전일드 9.0%까지 얻었음을 확인하였다. 얻어진 최종 폴리머인 폴리락타이드의 M_w 는 $4.615(g/mol) \times 10^3$, M_n 는 $4.170(g/mol) \times 10^3$ 이었고, Pr(헤테로타키티티)는 0.80이었다.

[0143] **폴리락타이드의 제조 3:**

[0144] 상기에서 준비된 아연 착체 샘플 3[L_3ZnCl_2]를 촉매로 이용한 것을 제외하고는 폴리락타이드의 제조 1과 실질적으로 동일한 공정을 통해서 폴리락타이드를 제조하였다. 3.40 g의 폴리락타이드를 얻었으며, NMR를 사용하여 컨버전일드 100%까지 얻었음을 확인하였다. 얻어진 최종 폴리머인 폴리락타이드의 M_w 는 $24.85(g/mol) \times 10^3$, M_n 는 $19.2(g/mol) \times 10^3$ 이었고, Pr(헤테로타키티티)는 0.87이었다.

[0145] **폴리락타이드의 제조 4:**

[0146] 상기에서 준비된 아연 착체 샘플 4[L_4ZnCl_2]를 촉매로 이용한 것을 제외하고는 폴리락타이드의 제조 1과 실질적으로 동일한 공정을 통해서 폴리락타이드를 제조하였다. 3.46 g의 폴리락타이드를 얻었으며, NMR를 사용하여 컨버전일드 100%까지 얻었음을 확인하였다. 얻어진 최종 폴리머인 폴리락타이드의 M_w 는 $28.92(g/mol) \times 10^3$, M_n 는 $21.73(g/mol) \times 10^3$ 이었고, Pr(헤테로타키티티)는 0.91이었다.

[0147] **폴리락타이드의 제조 5:**

[0148] 상기에서 준비된 아연 착체 샘플 5[L_5ZnCl_2]를 촉매로 이용한 것을 제외하고는 폴리락타이드의 제조 1과 실질적으로 동일한 공정을 통해서 폴리락타이드를 제조하였다. 2.43 g의 폴리락타이드를 얻었으며, NMR를 사용하여 컨버전일드 83.8%까지 얻었음을 확인하였다. 얻어진 최종 폴리머인 폴리락타이드의 M_w 는 $15.00(g/mol) \times 10^3$, M_n 는 $13.77(g/mol) \times 10^3$ 이었고, Pr(헤테로타키티티)는 0.91이었다.

[0149] **폴리락타이드의 제조 6:**

[0150] 활성화된 촉매와 락타이드의 반응온도를 $25^{\circ}C$ 로 한 것을 제외하고는 폴리락타이드의 제조 1과 실질적으로 동일한 공정을 수행하여, 0.21 g의 폴리락타이드를 얻었고 NMR를 사용하여 컨버전일드 100%까지 얻었음을 확인하였

다. 얻어진 폴리락타이드의 M_w 는 $31.80(\text{g/mol}) \times 10^3$, M_n 는 $25.30(\text{g/mol}) \times 10^3$ 이었고, Pr(헤테로택티시티)는 0.54이었다.

[0151] **폴리락타이드의 제조 7:**

[0152] 활성화된 촉매와 락타이드의 반응온도를 -25°C 로 한 것을 제외하고는 폴리락타이드의 제조 1과 실질적으로 동일한 공정을 수행하여 0.67 g의 폴리락타이드를 얻었고, NMR를 사용하여 컨버전일드 100%까지 얻었음을 확인하였다. 얻어진 폴리락타이드의 M_w 는 $35.89(\text{g/mol}) \times 10^3$, M_n 는 $28.13(\text{g/mol}) \times 10^3$ 이었고, Pr(폴리락타이드)는 0.87이었다.

[0153] **폴리락타이드의 제조 8, 9**

[0154] 활성화된 촉매와 락타이드의 반응온도를 25°C 및 -25°C 로 한 것을 제외하고는 폴리락타이드의 제조 2와 실질적으로 동일한 공정을 수행하였고, NMR를 사용하여 컨버전일드 100%까지 얻었음을 확인하였다.

[0155] 25°C 에서 반응시킨 경우, 0.17 g의 폴리락타이드를 얻었고, 얻어진 폴리락타이드의 M_w 는 $34.84(\text{g/mol}) \times 10^3$, M_n 는 $26.64(\text{g/mol}) \times 10^3$ 이었고, Pr(헤테로택티시티)는 0.59이었다.

[0156] -25°C 에서 반응시킨 경우, 0.77 g의 폴리락타이드를 얻었고, 얻어진 폴리락타이드의 M_w 는 $35.61(\text{g/mol}) \times 10^3$, M_n 는 $27.33(\text{g/mol}) \times 10^3$ 이었고, Pr(헤테로택티시티)는 0.91이었다.

[0157] **폴리락타이드의 제조 10, 11**

[0158] 활성화된 촉매와 락타이드의 반응온도를 25°C 및 -25°C 로 한 것을 제외하고는 폴리락타이드의 제조 3과 실질적으로 동일한 공정을 수행하였고, NMR를 사용하여 컨버전일드 100%까지 얻었음을 확인하였다.

[0159] 25°C 에서 반응시킨 경우, 0.14 g의 폴리락타이드를 얻었고, 얻어진 폴리락타이드의 M_w 는 $35.66(\text{g/mol}) \times 10^3$, M_n 는 $27.23(\text{g/mol}) \times 10^3$ 이었고, Pr(헤테로택티시티)는 0.57이었다.

[0160] -25°C 에서 반응시킨 경우, 0.87 g의 폴리락타이드를 얻었고, 얻어진 폴리락타이드의 M_w 는 $28.92(\text{g/mol}) \times 10^3$, M_n 는 $21.86(\text{g/mol}) \times 10^3$ 이었고, Pr(헤테로택티시티)는 0.87이었다.

[0161] **폴리락타이드의 제조 12, 13**

[0162] 활성화된 촉매와 락타이드의 반응온도를 25°C 및 -25°C 로 한 것을 제외하고는 폴리락타이드의 제조 4와 실질적으로 동일한 공정을 수행하였고, NMR를 사용하여 컨버전일드 100%까지 얻었음을 확인하였다.

[0163] 25°C 에서 반응시킨 경우, 0.31 g의 폴리락타이드를 얻었고, 얻어진 폴리락타이드의 M_w 는 $18.65(\text{g/mol}) \times 10^3$, M_n 는 $14.89(\text{g/mol}) \times 10^3$ 이었고, Pr(헤테로택티시티)는 0.71이었다.

[0164] -25°C 에서 반응시킨 경우, 0.97 g의 폴리락타이드를 얻었고, 얻어진 폴리락타이드의 M_w 는 $27.48(\text{g/mol}) \times 10^3$, M_n 는 $20.98(\text{g/mol}) \times 10^3$ 이었고, Pr(헤테로택티시티)는 0.87이었다.

[0165] **폴리락타이드의 제조 14, 15**

[0166] 활성화된 촉매와 락타이드의 반응온도를 25°C 및 -25°C 로 한 것을 제외하고는 폴리락타이드의 제조 5와 실질적으로 동일한 공정을 수행하였고, NMR를 사용하여 컨버전일드 100%까지 얻었음을 확인하였다.

[0167] 25℃에서 반응시킨 경우, 0.31 g의 폴리락타이드를 얻었고, 얻어진 폴리락타이드의 Mw는 $28.42(\text{g/mol}) \times 10^3$, Mn은 $22.51(\text{g/mol}) \times 10^3$ 이었고, Pr(헤테로락티시티)는 0.74이었다.

[0168] -25℃에서 반응시킨 경우, 0.97 g의 폴리락타이드를 얻었고, 얻어진 폴리락타이드의 Mw는 $28.31(\text{g/mol}) \times 10^3$, Mn은 $21.84(\text{g/mol}) \times 10^3$ 이었고, Pr(헤테로락티시티)는 0.87이었다.

[0169] 상기 폴리락타이드의 제조 1 내지 15의 조건별로 중합 반응에 대한 결과를 종합하면 하기 표 3과 같이 나타낼 수 있다.

[0170] (Conditions: [Initiator] = 0.0625 mmol, [rac-LA]/[Initiator] = 100, 5 mL of Solvent (CH_2Cl_2), polymerisation time = 24 h)

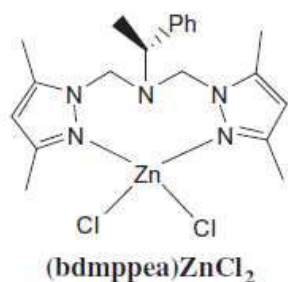
표 3

아연 착체 구분	T (온도, ℃)	Conversion (전환율, %)	Mn (g/mol) $\times 10^3$	Mw (g/mol) $\times 10^3$	PDI	Pr
[L ₁ ZnCl ₂]	25	100	25.30	31.80	1.25	0.54
	-25	100	28.13	35.89	1.27	0.87
	-50	14.5	4.744	5.542	1.16	0.79
[L ₂ ZnCl ₂]	25	100	26.64	34.84	1.30	0.59
	-25	100	27.33	35.61	1.30	0.91
	-50	9.00	4.170	4.615	1.10	0.80
[L ₃ ZnCl ₂]	25	100	27.23	35.66	1.30	0.57
	-25	100	21.86	28.92	1.32	0.87
	-50	100	19.23	24.85	1.29	0.87
[L ₄ ZnCl ₂]	25	100	14.89	18.65	1.25	0.71
	-25	100	20.98	27.48	1.30	0.87
	-50	100	21.73	28.92	1.33	0.91
[L ₅ ZnCl ₂]	25	100	22.51	28.42	1.26	0.74
	-25	100	21.84	28.31	1.29	0.87
	-50	83.8	13.77	15.00	1.08	0.91

[0172] 표 3을 참조하면, 아연 착체 샘플 1 내지 5 각각을 25℃, -25℃ 및 -50℃에서 반응시켜 폴리락타이드를 제조한 경우, 아연 착체 샘플 1 및 2의 경우 -50℃에서는 모노머인 락타이드에서 폴리머로의 전환이 14.5% 이하로 매우 낮은 수준에 불과하지만, 아연 착체 샘플 3 내지 5를 이용하는 경우 적어도 83.8% 이상이고, 실질적으로 100%까지도 나타나는 것을 확인할 수 있다. 특히, 25℃나, -25℃에서는 아연 착체 샘플 1 내지 5를 이용한 경우들 모두가 전환율이 100%로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 아연 착체를 폴리락타이드의 제조를 위한 락타이드의 중합에 이용하는 경우 모노머가 잔류하지 않고, 100% 폴리머로 전환되는 것을 확인할 수 있다.

[0173] 논문 Polyhedron 29 (2010) 2404-2408에는 하기 화학식 3으로 나타내는 아연 착체를 rac-락타이드의 중합 반응에 이용하여 폴리락타이드를 제조하는 것을 개시하고 있으나, 해당 아연 착체를 이용하는 경우에는 25℃ 온도 조건에서도 최대 93% 정도 수준의 전환율을 나타낼 뿐이고, -20℃에는 불과 52% 수준의 전환율을 나타낼 뿐이다.

[0174] [화학식 3]



[0175]

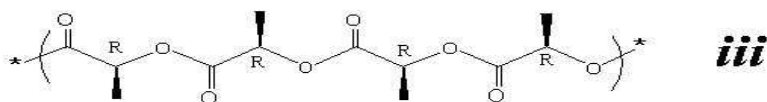
[0176] 뿐만 아니라, 논문 Polyhedron 29 (2010) 2404-2408에서 상기 화학식 3으로 나타내는 아연 착체를 이용하여 폴리락타이드를 제조한 경우, 헤테로택티시티도 0.5 내지 0.6 수준에 불과한 것을 확인할 수 있다.

[0177] 반면, 본 발명에 따른 화학식 1로 나타내는 아연 착체와 같이 N' 위치에 결합되어 있는 작용기가 L로 연결된 Ar(Ar은 사이클로알킬기, 알콕시기 또는 할로젠기를 나타내고, L은 -(CH₂)_y- (이때, y는 1 내지 5의 정수) 또는 아릴렌기를 나타냄)을 포함함에 따라, -20℃ 이하에서도 상기 화학식 3으로 나타내는 아연 착체보다 전환율 및 헤테로택티시티를 최대화시킬 수 있는 장점이 있다.

[0178] 도 2는 본 발명의 아연 착체 샘플 4를 이용하여 폴리락타이드를 제조한 경우의 반응 온도에 따른 Homonuclear decoupled ¹H-NMR spectrum을 나타낸 도면이다.

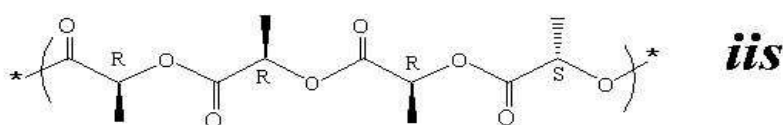
[0179] 도 2에서, 각 스펙트럼에서 나타나는 피크에 표시한 헤테로택티시티의 "i"는 isotactic를 나타내고, "s"는 syndiotactic를 나타내며, iii, iis, sii, sis 및 isi 각각은 하기 구조 1 내지 구조 5를 포함함을 의미한다.

[0180] [구조 1]



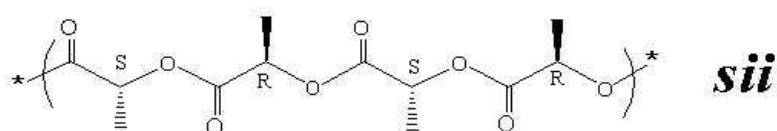
[0181]

[0182] [구조 2]



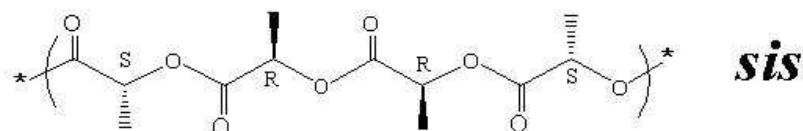
[0183]

[0184] [구조 3]



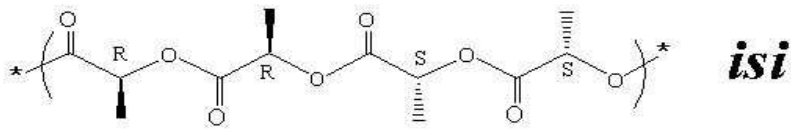
[0185]

[0186] [구조 4]



[0187]

[0188] [구조 5]



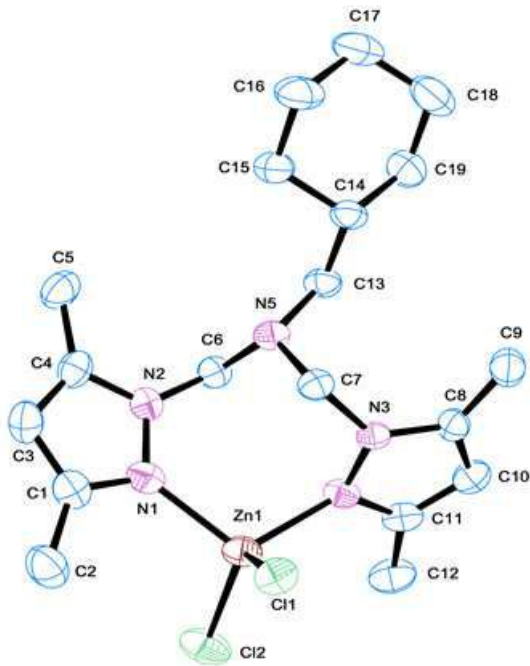
[0189]

[0190] 도 2에서, (a)는 반응온도가 25℃인 경우이고, (b)는 반응온도가 -25℃인 경우이며 (c)는 반응온도가 -50℃인 경우를 나타내는데, 도 2를 참조하면, 온도가 상온(25℃)에서 -25℃ 및 -50℃으로 내려간 경우, sii, iss 및 iii로 나타내는 구조의 함량이 감소하고 sis 및 isi로 나타내는 구조의 함량이 증가하는 것을 알 수 있다.

[0191] 상기에서는 본 발명의 구체적인 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

도면1



도면2

