



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0062991
(43) 공개일자 2020년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 31/22 (2006.01) *B01J 31/18* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 31/22 (2013.01)

B01J 31/181 (2019.01)

(21) 출원번호 10-2018-0149067

(22) 출원일자 2018년11월27일

심사청구일자 2018년11월27일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

강은주

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

성은영

경기도 수원시 권선구 권광로 55, 129동 603호 (권선동, 자이e편한세상아파트)

김재형

경기도 안양시 동안구 흥안대로 223번길 47, 116동 101호 (호계동, 샘마을한양아파트)

(74) 대리인

특허법인 이노

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 철 착물 촉매, 이의 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 환형 카보네이트 제조방법

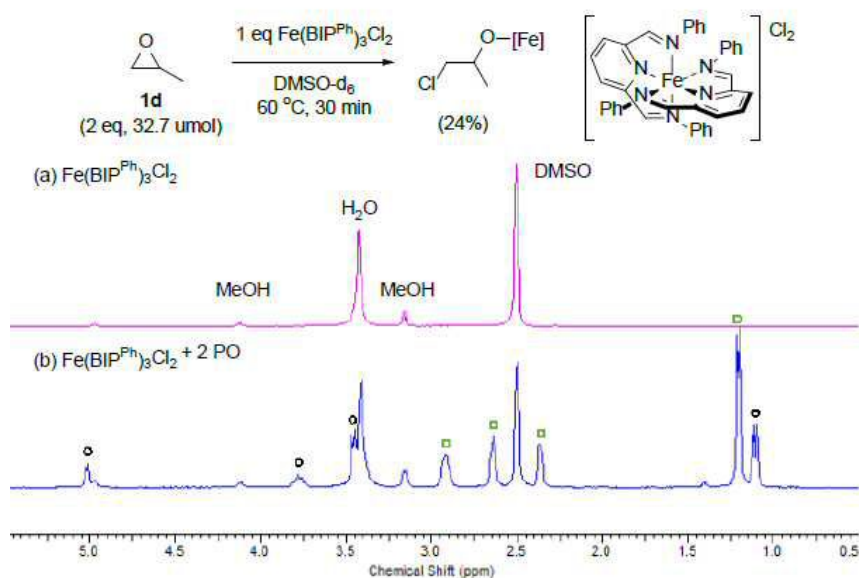
(57) 요약

본 발명은 하기 화학식(1)인 동종의 Fe-폴리피리딘 착물(homoleptic Fe-polypyridine complexes)로 구성된 철 착물 촉매에 관한 것이다.

화학식 (1)

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



$\text{Fe(L)}_n\text{X}_m$

(n, m = 2 또는 3)

여기서,

L = phen(1,10-phenanthroline), bpy(2,2'-bipyridine), tpy(2,2':6',2''-terpyridine), 5-NO₂phen(5-nitro-1,10-phenanthroline), 4,7-(MeO)₂bpy(4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridine), BIP(2,6-bisiminopyridine), BIP^R(2,6-bisiminopyridine)

R = EtOH, PrOH, im(propyl-1H-imidazole)

X = Cl, Br, PF₆, OAc

(52) CPC특허분류

C07D 317/34 (2013.01)

B01J 2531/842 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711076023

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발

연구과제명 고효율, 고선택성 균일 유기금속촉매 기반 당류 유기성폐자원 및 CO₂ 전환 폴리머 플랫폼 제조

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교 산학협력단

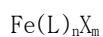
연구기간 2018.06.15 ~ 2019.04.14

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식(1)인 동종의 Fe-폴리피리딘 착물(homoleptic Fe-polypyridine complexes)로 구성된 철 착물 촉매.
화학식 (1)



(n, m = 2 또는 3)

여기서,

L = phen(1,10-phenanthroline), bpy(2,2'-bipyridine), tpy(2,2':6',2''-terpyridine), 5-NO₂phen(5-nitro-1,10-phenanthroline), 4,7-(MeO)₂bpy(4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridine), BIP^R(2,6-bisiminopyridine)

R = EtOH, PrOH, im(propyl-1H-imidazole)

X = Cl, Br, PF₆, OAc

청구항 2

하기 화학식(2)인 동종의 Fe-이미노피리딘 착물(homoleptic Fe-iminopyridine complexes)로 구성된 철 착물 촉매.

화학식 (2)



여기서,

IP = 2-iminopyridine

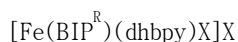
R = EtOH, Mes(mesityl), Ph, Cy(cyclohexyl), Pr(propyl), Pr(OH)₂

X = Cl, Br, I

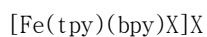
청구항 3

하기 화학식(3)~(5)인 이종의 Fe-비스이미노피리딘 착물(heteroleptic Fe-bisiminopyridine complexes)로 구성된 철 착물 촉매.

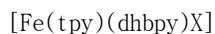
화학식(3)



화학식(4)



화학식(5)



여기서,

BIP = disubstituted-2,6-bisiminopyridine

tpy = terpyridine, bpy = bipyridine, dhbpy = dihydroxybipyridine

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

X = Cl, Br, I

청구항 4

2-피리딘카르복살데하이드(2-pyridinecarboxaldehyde, picolinealdehyde)와 1차 아민(RNH₂)의 축합반응으로 생성된 이미노피리딘(IP) 리간드를 FeX₂(X = Cl, Br, I)와 반응시키는, 제2항의 화학식 (2)의 철 착물 촉매 제조방법.

청구항 5

2,6-피리딘디카르복살데하이드(2,6-pyridinedicarboxaldehyde)와 1차 아민(RNH₂)의 축합반응으로 생성된 비스이미노피리딘(BIP) 리간드를 FeX₂(X = Cl, Br, I)와 반응한 후 추가로 다이하이드록시바이피리딘(dihydroxybipyridine, dhbpy) 및 LiX와 반응시키는 제3항의 화학식 (3)의 철 착물 촉매 제조방법.

청구항 6

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 제3항의 화학식 (4) 또는 (5)의 철 착물 촉매 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 Fe-이미노피리딘 착물로 구성된 촉매 하에서, 1치환기 또는 2치환기 옥사이드와 CO₂의 고리화 첨가 반응에 의하여 탄소수 3 내지 4의 환형 카르보네이트를 제조하는 것을 포함하는, 1치환기 또는 2치환기 환형 카보네이트류의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 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 카보네이트류의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

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

oxide)인 것에 특징이 있는 환형 카보네이트류의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다기능 철 착물 촉매, 이의 제조방법 및 이용한 환형 카보네이트의 제조 방법에 관한 것이다.

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 고리형 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] 고리형 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 포스포늄염 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 ("조촉매제")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 친핵

성 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 조촉매없이 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-메틸호모피페라진 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 발명은 다기능 및 지속 가능한 Fe 촉매의 사용은 80℃ 및 5bar 압력의 온화한 조건에서 에폭사이드 및 이산화탄소로부터 고리형 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 리간드를 도입하여 다기능성 촉매를 제조하고, 이를 CO₂와 에폭사이드의 고리첨가반응의 촉매로 이용하여 환형 카보네이트 화합물을 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0022] 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 본 발명은 하기 화학식(1)인 동종의 Fe-폴리피리딘 착물(homoleptic Fe-polypyridine complexes)로 구성된 철 착물 촉매를 제공한다.

[0024] 화학식 (1)

[0025] $Fe(L)_nX_m$

[0026] (n, m = 2 또는 3)

[0028] 여기서,

[0029] L = phen(1,10-phenanthroline), bpy(2,2'-bipyridine), tpy(2,2':6',2''-terpyridine), 5-NO₂phen(5-nitro-1,10-phenanthroline), 4,7-(MeO)₂bpy(4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridine), BIP^R(2,6-bisiminopyridine)

[0030] R = EtOH, PrOH, im(propyl-1H-imidazole)

- [0031] $X = Cl, Br, PF_6, OAc$
- [0033] 또한 본 발명은 화학식(2)인 동종의 Fe-비스이미노피리딘 착물(homoleptic Fe-iminopyridine complexes)로 구성된 철 착물 촉매를 제공한다.
- [0035] 화학식 (2)
- [0036] $[Fe(IP^R)_3]X_2$
- [0037] 여기서,
- [0038] $IP = 2\text{-iminopyridine}$
- [0039] $R = ETOH, Mes(mesityl), Ph, Cy(cyclohexyl), Pr(propyl), Pr(OH)_2$
- [0040] $X = Cl, Br, I$
- [0042] 또한 본 발명은 하기 화학식(3)~(5)인 이종의 Fe-이미노피리딘 착물(heteroleptic Fe-bisiminopyridine complexes)로 구성된 철 착물 촉매를 제공한다.
- [0044] 화학식(3)
- [0045] $[Fe(BIP^R)(dhbpy)X]X$
- [0046] 화학식(4)
- [0047] $[Fe(tpy)(bpy)X]X$
- [0048] 화학식(5)
- [0049] $[Fe(tpy)(dhbpy)X]$
- [0050] 여기서,
- [0051] $BIP = \text{disubstituted-2,6-bisiminopyridine}$
- [0052] $tpy = \text{terpyridine}, bpy = \text{bipyridine}, dhbpy = \text{dihydroxybipyridine}$
- [0053] $R = PrOH, Pr(OH)_2, im(propyl-1H\text{-imidazole})$
- [0054] $X = Cl, Br, I$
- [0056] 또한 본 발명은 2-피리딘카르복스알데하이드(2-pyridinecarboxaldehyde, picolinealdehyde)와 1차 아민(RNH_2)의 축합반응으로 생성된 이미노피리딘(IP) 리간드를 FeX_2 ($X = Cl, Br, I$)와 반응시키는, 제2항의 화학식 (2)의 철 착물 촉매 제조방법을 제공한다.
- [0057] 또한 본 발명은 2,6-피리딘디카르복시알데하이드(2,6-pyridinedicarboxaldehyde)와 1차 아민(RNH_2)의 축합반응으로 생성된 비스이미노피리딘(BIP) 리간드를 FeX_2 ($X = Cl, Br, I$)와 반응한 후 추가로 다이하이드록시바이피리딘(dihydroxybipyridine, dhbpy) 및 LiX와 반응시키는 제3항의 화학식 (3)의 철 착물 촉매 제조방법을 제공한다.
- [0058] 또한 본 발명은 테르피리딘(terpyridine, tpy)과 FeX_3 의 반응에 의한 중간 생성물 $Fe(tpy)X_3$ ($X = Cl, Br, I$)에 바이피리딘(bipyridine, bpy) 또는 다이하이드록시바이피리딘(dihydroxybipyridine, dhbpy)와 추가 반응시키는 제3항의 화학식 (4) 또는 (5)의 철 착물 촉매 제조방법을 제공한다.

- [0059] 또한 본 발명은 Fe-이미노피리딘 착물로 구성된 촉매 하에서, 1치환기 또는 2치환기 옥사이드와 CO₂의 고리화 첨가 반응에 의하여 탄소수 3 내지 4의 환형 카르보네이트를 제조하는 것을 포함하는, 1치환기 또는 2치환기 환형 카르보네이트류의 제조 방법을 제공한다.
- [0060] 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 카르보네이트류의 제조 방법을 제공한다.
- [0061] 또한 본 발명은 상기 2치환기 옥사이드는 사이클로펜텐 옥사이드(cyclopentene oxide) 또는 사이클로헥센 옥사이드(cyclohexene oxide)인 것에 특징이 있는 환형 카르보네이트류의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0063] 본 발명은 철 중심금속에 다양한 작용기를 가진 리간드를 도입하여 다기능성 촉매를 이용하여 CO₂ 전환을 위한 균일 유기금속 촉매 기술 확보 및 자원화된 탄소 원료를 이용한 고부가가치 탄소화합물 생산기술 개발 가능한 것에 효과적이다.

도면의 간단한 설명

- [0065] 도 1은 용매 DMSO-d₆에서 클로로알콕시 중간물 및 프로필렌 옥사이드의 반응에 관한 ¹H-NMR이다.
- 도 2는 본 발명의 메커니즘에 대한 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0066] 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.
- [0067] 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.
- [0068] 본 발명은 하기 화학식(1)과 화학식(2)인 동종의 Fe-폴리피리딘 착물(homoleptic Fe-polypyridine complexes) 촉매, Fe-이미노피리딘 착물(heteroleptic Fe-iminopyridine complexes)촉매 및 하기 화학식(3)~(5)인 이종의 Fe-비스이미노피리딘 착물(heteroleptic Fe-bisiminopyridine complexes) 또는 이종의 Fe 착물 촉매로 구성된 것으로,
- [0069] 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.
- [0071] 화학식 (1)
- [0072] Fe(L)_nX_m
- [0073] (n, m = 2 또는 3)
- [0075] 여기서,
- [0076] L = phen(1,10-phenanthroline), bpy(2,2'-bipyridine), tpy(2,2':6',2''-terpyridine), 5-NO₂phen(5-

nitro-1,10-phenanthroline), 4,7-(MeO)₂bpy(4-4' -Dimethoxy-2-2' -bipyridine), BIP^R(2,6-bisiminopyridine)

[0077] R = EtOH, PrOH, im(propyl-1*H*-imidazole)

[0078] X = Cl, Br, PF₆, OAc

[0080] 화학식 (2)

[0081] [Fe(IP^R)₃]X₂

[0082] 여기서,

[0083] IP = 2-iminopyridine

[0084] R = EtOH, Mes(mesityl), Ph, Cy(cyclohexyl), Pr(propyl), Pr(OH)₂

[0085] X = Cl, Br, I

[0087] 화학식(3)

[0088] [Fe(BIP^R)(dhbpy)X]X

[0089] 화학식(4)

[0090] [Fe(tpy)(bpy)X]X

[0091] 화학식(5)

[0092] [Fe(tpy)(dhbpy)X]

[0093] 여기서,

[0094] BIP = disubstituted-2,6-bisiminopyridine

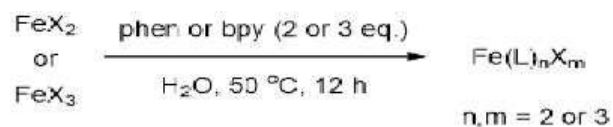
[0095] tpy = terpyridine, bpy = bipyridine, dhbpy = dihydroxybipyridine

[0096] R = PrOH, Pr(OH)₂, im(propyl-1*H*-imidazole)

[0097] X = Cl, Br, I

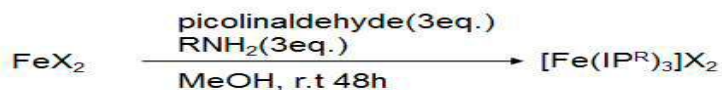
[0099] 상기 촉매의 제조방법은 하기 반응식(1)~(5)와 같다.

[0101] 반응식(1)



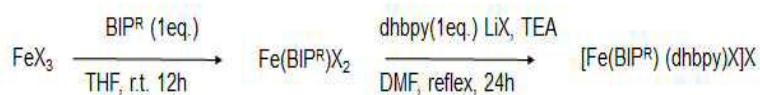
[0102]

[0106] 반응식(2)



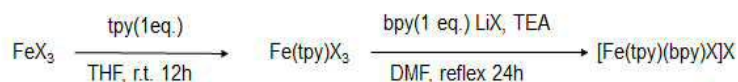
[0107]

[0109] 반응식(3)



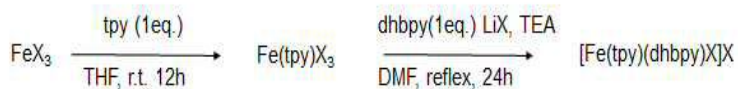
[0110]

[0112] 반응식(4)



[0113]

[0115] 반응식(5)



[0116]

[0118] 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 비스 아미노 피리딘(BIP) 리간드를 제조한다.

[0119] 반응식(1)은 FeX_2 또는 FeX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6, \text{OAc}$)와 리간드인 phen(1,10-phenanthroline), bpy(2,2'-bipyridine), tpy(2,2':6',2''-terpyridine), 5-NO₂phen(5-nitro-1,10-phenanthroline), 4,7-(MeO)₂bpy(4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridine), BIP(2,6-bisiminopyridine), BIP^R(2,6-bisiminopyridine) 중 어느 하나와 반응시켜 제조된 것이다.

[0120] 반응식(2)는 2-피리딘카르복스알데하이드(2-pyridinecarboxaldehyde, picolinealdehyde)와 1차 아민(RNH₂)의 축합반응으로 생성된 이미노피리딘(IP) 리간드를 FeX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)와 반응시켜 제조한 것으로 동종의 Fe-이미노피리딘 착물(homoleptic Fe-iminopyridine complexes)은 응집에 의한 이미노피리딘의 리간드 합성과 자기 조립에 Fe-리간드의 착물형성을 단일 단계로 수행하여 사용한 것으로 아민의 관능기 변화를 통해 입체 및 전자 특성을 조절할 수 있다.

[0121] 반응식 (3)~(4)의 이종(Heteroleptic)리간드 철 축매는 각각의 리간드를 순차적으로 도입하여 합성한다.

[0122] 반응식 (3)은 2,6-피리딘다이카르복시알데히드(2,6-pyridinedicarboxaldehyde)와 1차 아민(RNH₂)의 축합반응으로 생성된 비스이미노피리딘(BIP) 리간드를 FeX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)와 반응한 후 추가로 다이하이드록시바이피리딘

(dihydroxybipyridine, dhbpy) 및 LiX와 반응시키는 것이며,

[0123] 반응식 (4) 또는 (5)는 테르피리딘(terpyridine, tpy)과 FeX_3 의 반응에 의한 중간 생성물 Fe(tpy)X_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)에 바이피리딘(bipyridine, bpy) 또는 다이하이드록시바이피리딘(dihydroxybipyridine, dhbpy)와 추가 반응시키는 것에 특징이 있다.

[0124] 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.

[0125] 다음은 본 발명인 상기 철 착물 촉매를 이용하여 1치환기 또는 2치환기 옥사이드와 CO_2 의 고리화 첨가 반응에 의하여 탄소수 3 내지 4의 환형 카르보네이트를 제조하는 것을 포함하는, 1치환기 또는 2치환기 환형 카르보네이트류의 제조 방법에 대한 설명이다.

[0126] 먼저, 표1 및 2는 화학식 (1), 화학식 (2)인 동종의 Fe- 착물(homoleptic Fe-complexes)을 이용하여 스티렌 옥사이드의 환형 카르보네이트류의 제조방법에 대한 것이다.

표 1

14.3 mmol cat. $\text{Fe(L)}_n\text{X}_m$ CO_2 , temp. time (n,m = 2~3)

entry	cat. (mol %)	CO_2 (bar)	temp. ($^{\circ}\text{C}$)	time (h)	yield (%) ^a
1	$\text{Fe(Phen)}_3\text{Cl}_2$ (1)	20	120	11	56
2	$\text{Fe(Phen)}_3(\text{PF}_6)_2$ (1)	20	120	20	5
3	$\text{Fe(Phen)}_3\text{Br}_2$ (1)	20	120	10	87
4	$\text{Fe(Phen)}_3\text{OAc}_2$ (1)	10	120	13	3
5	$\text{Fe(Phen)}_3\text{Br}_2$ (1)	10	120	15	75
6	$\text{Fe(tpy)}_2\text{Br}_2$ (1)	10	120	12	33
7	$\text{Fe(5-NO}_2\text{Phen)}_3\text{Br}_2$ (1)	10	120	15	59
8	$\text{Fe[4,7-(MeO)}_2\text{bpy]}_3\text{Br}_2$ (1)	10	120	12	65
9	$\text{Fe(bpy)}_3\text{Br}_2$ (1)	5	120	12	93
10	Fe(tpy)Br_3 (0.5)	5	100	12	84
11	$\text{Fe(BIP}^{\text{EtOH}}\text{)}_2\text{Br}_2$ (0.25)	10	60	20	61 (22)
12	$\text{Fe(BIP}^{\text{PrOH}}\text{)Br}_2$ (0.25)	5	100	12	19 (65)
13	$\text{Fe(BIP}^{\text{Im}}\text{)Br}_2$ (0.25)	5	100	12	56 (44)

[0128]

[0130] 내부 표준으로서 1,1,2,2- 테트라 클로로 에탄을 사용하는 ^1H NMR 분석에 의해 수율을 결정하였다. (괄호 안의 스티렌 옥사이드의 수율)

[0131] 표 1의 항목 1-5는 상기 Fe-리간드 복합체의 상대 음이온(counter anion) 중 할라이드가 특히 에폭사이드의 개환에 필요한 친핵체로 작용함을 의미한다. 또한 항목 7,8의 리간드에 치환기(MeO , NO_2)를 도입하여 전자적 성질을 변화시킨 경우에 반응성 향상을 관찰하지 못하였다. 항목 6,9,10은 두 자리 리간드인 phen(phenanthroline)과 bpy(bipyridine) 대신 세 자리 리간드인 tpy(terpyridine)과 BIP(bisiminopyridine)의 촉매를 이용한 결과이며 tpy(terpyridine)에 비해 BIP(bisiminopyridine)을 사용할 경우 반응 효율이 증가하였

다. 항목11-13의 두 자리 리간드 촉매 시스템에서는 특히 금속 중심에 할라이드가 세 자리 배위하여 포화된 형태인 11번 항목만이 100 °C 및 5 bar의 이산화탄소 압력에서 효과적인 촉매로 작용하였고, 이는 에폭사이드와 자리 바꿈을 통해 하나의 할라이드가 금속 중심으로부터 해리되어 친핵체로 작용할 수 있는 경우에 해당된다.

표 2

entry	cat. (mol %)	CO ₂ (bar)	temp. (°C)	yield (%) ^a
1	FeBr ₂ (0.5)	10	100	- (68)
2	Fe(IP ^{EtOH}) ₃ Cl ₂ (0.5)	10	100	55 (22)
3	Fe(IP ^{EtOH}) ₃ Br ₂ (0.5)	10	100	96
4	Fe(IP ^{EtOH}) ₃ SO ₄ (0.5)	10	100	- (69)
5	Fe(IP ^{EtOH}) ₃ SO ₄ (0.5) ^b	10	100	96
6	Fe(IP ^{Mes}) ₃ Br ₂ (0.3)	10	120	25 (18)
7	Fe(IP ^{Ph}) ₃ Br ₂ (0.5)	10	100	70
8	Fe(IP ^{Cy}) ₃ Br ₂ (0.5)	5	100	80
9	Fe(IP ^{Pr}) ₃ Br ₂ (0.5)	5	100	85
10	Fe(IP ^{EtOH}) ₃ Br ₂ (0.5)	5	100	91
11	Fe(IP ^{Pr(OH)2}) ₃ Br ₂ (0.5)	5	100	92
12	Fe(IP ^{Pr(OH)2}) ₃ Br ₂ (0.3)	5	100	67 (23)
13	Fe(IP ^{Pr(OH)2}) ₃ Br ₂ (0.5)	5	80	26 (66)
14	Fe(IP ^{Pr(OH)2}) ₃ I ₂ (0.5)	5	80	95

[0133]

[0135]

a. 내부 표준으로서 1,1,2,2- 테트라 클로로 에탄을 사용하는 1H NMR 분석에 의해 수율을 결정하였다 (괄호 안의 스티렌 옥사이드의 수율); b. TBAB 1.0mol %와의 반응.

[0137]

예상대로, FeBr₂ 염은 환형 카보네이트의 합성에서 100°C 및 10 bar의 이산화탄소 압력에서 어떠한 촉매 활성도 나타내지 않았다(항목 1). Fe(IP^{EtOH})₃Cl₂ 및 Fe(IP^{EtOH})₃Br₂ (0.5mol%)의 존재하에서 반응을 수행하였을 때 목적물인 스티렌 카보네이트가 각각 55 % 및 96 % 전환율로 얻어졌다(항목 2,3).

[0138]

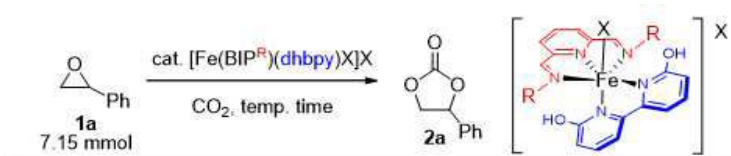
엔트리(항목) 5는 용매로 1.0몰%의 TBAB(tetrabutylammonium bromide)가 포함된 것을 사용한 것으로 TBAB를 사용하여 Fe(IP^{EtOH})₃SO₄의 반응 결과의 중요한 차이는 Fe-이미노피리딘 착물의 반대 작용이 중요한 역할을 하고, Fe(IP^{EtOH})₃Br₂의 친핵성 할라이드가 단일 성분 촉매로서 잘 작용함을 의미한다.

[0139] 이미노피리딘 리간드에서 하이드록시기의 역할을 명확히 하기 위해 아릴, 알킬, 모노하이드록시 및 다이하이드록시 그룹을 함유하는 Fe-리간드 복합체의 반응성을 비교하였고(항목 6-9), 수소 결합 공여체와의 반응은 심지어 감소된 5bar의 CO₂ 압력하에서도 보다 효율적으로 진행되었다.

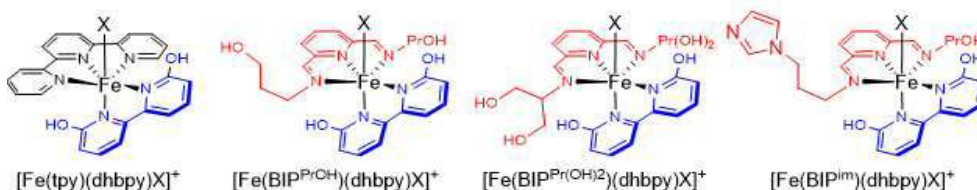
[0140] 온도가 80°C로 더 떨어지면 스티렌 카보네이트 수율의 급격한 감소가 나타 났으나(항목 11), 복합체의 친핵체가 브롬화물에서 요오드화물로 대체될 때 반응 효율이 95%로 증가되었다(항목 12). 표1의 결과 상대 음이온의 활성은 Cl < Br < I과 같은 친핵성의 순서로 나타났으며, 이러한 행동은 브롬화물 음이온이 요오드화물보다 강한 수소 결합 수용체라는 사실에 따른 것이다.

[0142] 다음으로 표3은 이중의 Fe-이미노피리딘 착물(heteroleptic Fe-bisiminopyridine complexes)을 이용하여 스티렌 옥사이드의 2치환기 환형 카보네이트류의 제조방법에 대한 것이다.

표 3



entry	cat. (mol %)	CO ₂ (bar)	temp. (°C)	time (h)	yield (%) ^a
1	[Fe(tpy)(bpy)Cl]Cl (1)	10	120	12	80
2	[Fe(tpy)(dcbpy)Cl]Cl (0.5)	5	100	12	53 (36)
3	[Fe(tpy)(dhbpy)Cl]Cl (0.5)	5	100	12	92
4	[Fe(tpy)(dhbpy)Br]Br (0.25)	5	100	12	95
5	[Fe(tpy)(dhbpy)Br]Br (0.25)	5	80	15	66 (24)
6	[Fe(BIP ^{PrOH})(dhbpy)Br]Br (0.25)	3	80	15	76 (24)
7	[Fe(BIP ^{Pr(OH)2})(dhbpy)Br]Br (0.25)	3	80	15	94 (6)
8	[Fe(BIP ^{im})(dhbpy)Br]Br (0.25)	3	80	15	86 (14)
9	[Fe(tpy)(dhbpy)I]I (0.25)	3	80	15	58 (42)
10	[Fe(BIP ^{PrOH})(dhbpy)I]I (0.25)	3	80	15	72 (15)
11	[Fe(BIP ^{Pr(OH)2})(dhbpy)I]I (0.25)	3	80	15	50 (23)
12	[Fe(BIP ^{im})(dhbpy)I]I (0.25)	3	80	15	94 (6)



[0143]

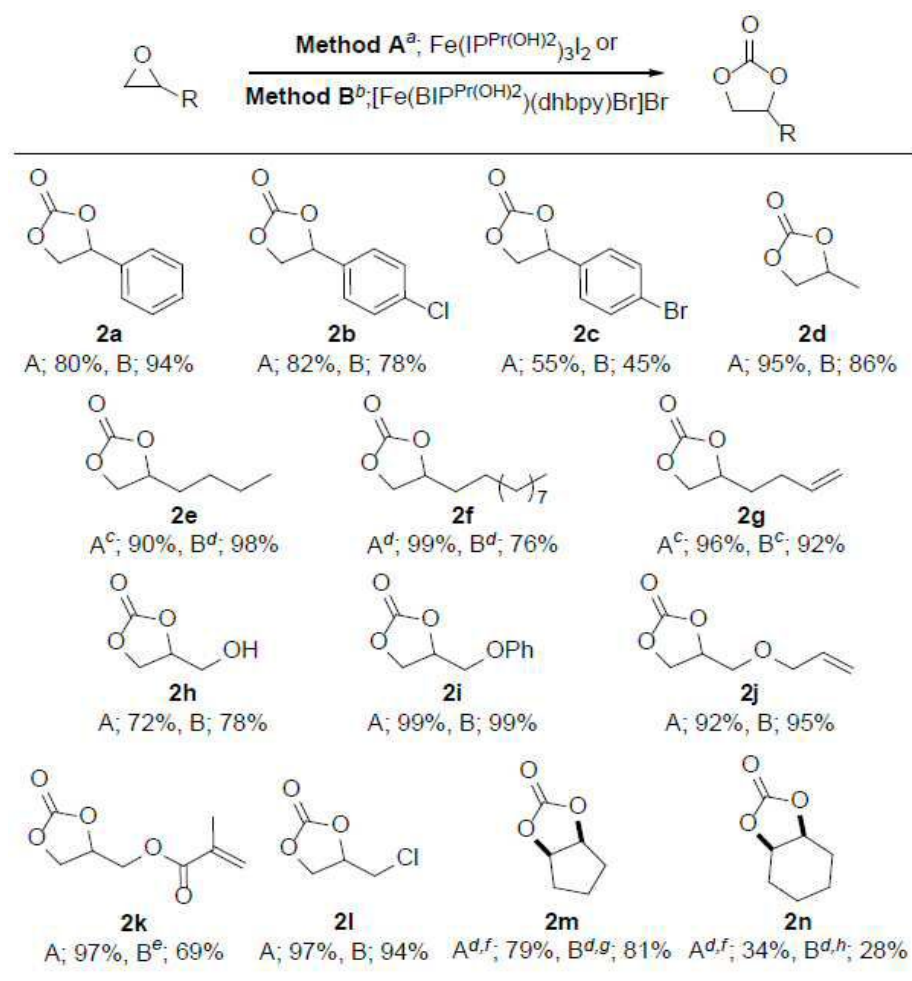
[0145] a. 내부 표준으로서 1,1,2,2- 테트라 클로로 에탄을 사용하는 1H NMR 분석에 의해 수율을 결정하였다(팔호안의 스티렌 옥사이드의 수율). Dcbpy = 4,4'- 디카복시-2,2'-바이피리딜(4,4-dicarboxy-2,2-bipyridyl). Dhbpy = 6,6'-디히드록실-2,2'-바이피리딜(6,6-dihydroxyl-2,2-bipyridyl).

[0147] 본 발명의 표3은 80°C이하에서 동종의 Fe-이미노피리딘 착물(homoleptic Fe-iminopyridine complexes) 촉매의 낮은 반응성에 의해 수소 결합 공여체와 달리 할라이드 친핵체를 함유하는 이중의 Fe-이미노피리딘 착물

(heteroleptic Fe-bisiminopyridine complexes)의 촉매 성능에 관한 것이다.

- [0148] 처음에는 [Fe(tpy)(리간드)Cl]Cl의 종류에 따라 리간드에 수산기를 도입하는 효과가 조사되었다(항목 1~3). 바이피리딘(bipyridine, bpy) 복합체는 120°C 및 10 bar의 이산화탄소에서 효과적인 촉매로서 작용하는 것으로 밝혀졌다.
- [0149] 4,4'-디카르복실기를 갖는 dc bpy 리간드 복합체와는 달리, 6,6'-디히드록 실기를 갖는 dhbpy 리간드 복합체는 보다 경미한 조건 하에서도 유의한 개선을 나타냈다. 클로라이드 리간드가 브롬화물로 바뀌면, 수율은 촉매의 반량(0.25 mol%)과 비교되었으며, 이 결과는 축 방향할라이드의 해리 속도와 유 된 할라이드의 친핵성 (항목 4)으로 해석될 수 있다.
- [0150] 그러나, 상기 리간드 조합을 사용하여 온도가 100°C에서 80°C로 약간 낮아질 때 촉매 활성이 현저하게 감소하는 것이 관찰되었다. 이 문제를 해결하기 위해, 세자리 리간드를 테르피리딘(terpyridine, tpy)에서 비스이미노피리딘(BIP)으로 전환시켰는데, 이는 원하는 작용기를 쉽게 도입할 수 있다.
- [0151] 수소 결합 공여체(하이드록실기)의 수가 증가함에 따라, 비스이미노피리딘(BIP) 유도 촉매의 활성이 증가하고 [Fe(BIP^{Pr(OH)2})(dhbpy)Br]Br이 가장 효과적이라는 것이 밝혀졌다. 표 2의 호모레틱 Fe 촉매의 결과와 같이, 요오드화물을 함유하는 착물의 사용이 유용할지 여부가 테스트되었지만, 반응성은 예상 수준에 도달하지 못했다(항목 9-12).
- [0152] 최종 최적 조건은 촉매의 몰%가 0.5에서 0.25로 감소하고 이산화탄소 압력 또한 호모레틱 Fe-이미노피리딘 촉매의 결과와 비교할 때 5 내지 3bar에서 감소되었음을 보여 주었다.
- [0154] 다음으로 표 4는 다양한 1치환기 또는 2 치환기를 갖는 옥사이드에 적합한 호모레틱 및 헤테로레틱 Fe 착물 촉매와 반응하여 생성된 1치환기 또는 2치환기 환형 카보네이트류의 종류를 보여주고 있다.

표 4



[0155]

[0156]

여기서 Method A는 catalyst (0.5 mol%), CO₂ (5bar), 80℃, 20h 조건(a)이고, Method B 조건은 catalyst (0.25mol%), CO₂ (3bar), 80℃, 15h(b)이며, (c)DMF(10M); (d)DMF(10M), 100℃; (e)CO₂(5bar), 50℃; (f)Catalyst(10mol%), CO₂(10bar); (g)Catalyst (0.5mol%), CO₂(10bar), 20h(h); (h)Catalyst(2.5mol%), CO₂(10 bar), 20h이다.

[0158]

할로젠화 페닐 또는 메틸 치환기를 갖는 에폭사이드는 양호 또는 우수한 수율로 상응하는 사이클릭 카보네이트(2a-2d)로 전환되었다. 에폭사이드에 보다 긴 알킬기가 에폭사이드로 치환된 경우, 순수한 조건하에서 Fe 착체의 불량한 용해도가 관찰되며, 반응을 부드럽게 수행하기 위해 적합한 용매(DMF)가 필요하다(2e-g).

[0159]

글리시돌(glycidol), 그 유도체 및 에피클로히드린(epichlorohydrin)은 상응하는 환형 카보네이트(2h~2l)(72~99수율)를 제공하는 우수한 반응성을 보인 반면, 메타크릴레이트(methacrylate) 단위를 갖는 기질은 저온조건(50℃)에서 철-비스이미노피리딘 착물(Fe-bisiminopyridine complex)과 결합한다(2k).

[0160]

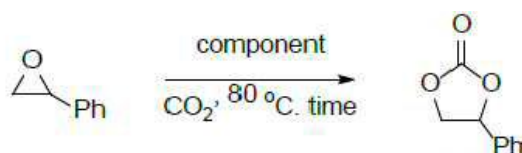
또한 이중 치환된 에폭 사이드는 일반적으로 그의 부피가 큰 부피로 인해 기질에 어려움이 있다. 따라서 이의 반응은 10bar의 높은 압력과 100℃의 온도에서 보다 많은 양의 촉매 (1.0-2.5 mol%)로 수행된다.

[0161]

사이클로 펜텐옥사이드의 CO₂첨가반응 결과물인 카보네이트(2m)가 보고되었다. 관련 고분자는 Fe 촉매하에서는 검출되지 않았지만, 2n의 수율은 28-34%에 불과하며, 표 3의 환형 탄산염에 대한 선택도는 모두 99% 이상이다. 이는 중합체 및 디올을 포함하는 임의의 다른 반응 생성물의 부재를 반영하였다.

- [0162] 다음으로 옥사이드와 Fe 착물 촉매와 반응하여 환형 카보네이트류로 반응과정을 설명한다.
- [0163] 도 1은 용매 DMSO-d₆에서 클로로알콕시 중간물(○) 및 프로필렌 옥사이드(□)의 ¹H-NMR 모니터링에 관한 것이다.
- [0164] 상기 ¹H-NMR은 반응 중간물을 확인하는 것으로 Fe 착물 촉매가 첨가된 사이클로 부가반응 메커니즘을 확인하려면 Fe 착물 촉매와 프로필렌 옥사이드의 화학 양론적 반응을 보면 된다.
- [0165] 표 4에서 Method A와 Method B에서 최적의 Fe-복합체는 1.0-5.0ppm 범위의 복잡한 패턴을 나타내므로, 단순화된 Fe(BIP^{Ph})Cl₂ 복합체가 사용되었다.
- [0166] 도 1에 도시된 바와 같이, 60℃에서 30분 동안 DMSO-d₆에서 Fe 복합체와 프로필렌 옥사이드를 혼합한 후, 반응하지 않은 프로필렌 옥사이드(□표시)를 사용하여 에폭시드 개환에 의한 클로로 알콕시그룹(○표시) 염화물 매개 링(chloride-mediated ring) 개환(opening) 정보를 제공한다. 이 결과는 Fe 촉매의 할라이드 상대 음이온(halide counter anion)이 활성화 된 에폭시드를 공격하여 금속알콕사이드 중간체를 제공함으로써 조촉매가 없는 시스템을 제공할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0167] 다음은 표5에서 단일 성분촉매(single component catalyst)에서 다 기능기(multifunctional groups)를 통합하는 효과를 연구하기 위해 FeX₂ 및 리간드와 같은 간단한 물리적 혼합물의 촉매 성능을 평가했다.

표 5



entry	component (mol %)	yield (%) ^a
method A ^b	[Fe(IP ^{Pr(OH)2}) ₃]I ₂ (0.5)	95
1 ^b	FeI ₂ (0.5), picolinaldehyde (1.5), serinol (1.5)	99
2 ^b	FeI ₂ (0.5)	- (90)
3 ^b	IP ^{Pr(OH)2} (1.5)	2 (98)
4 ^b	picolinaldehyde (1.5), serinol (1.5)	2 (98)
method B ^c	[Fe(BIP ^{Pr(OH)2})(dhbpy)Br]Br (0.25)	94 (6)
5 ^c	Fe(BIP ^{Pr(OH)2})Br ₂ (0.25), dhbpy (0.25)	11 (86)
6 ^c	FeBr ₂ (0.25), BIP ^{Pr(OH)2} (0.25), dhbpy (0.25)	1 (90)

[0168]

- [0169] a 수율(yield)은 ¹H NMR 분석 (괄호 안의 스티렌 옥사이드의 수율)에 의해 결정된다; b 반응 조건은 CO₂ (5bar), 20시간; c 반응 조건 : CO₂ (3bar), 15시간. serinol = 2-아미노-1,3-프로판디올(2-amino-1,3-propanediol)

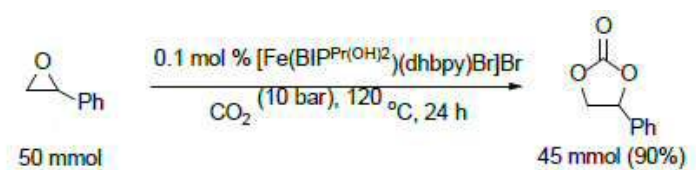
- [0171] 놀랍게도, FeI₂, 피콜린알데히드(picolinaldehyde) 및 세리놀(serinol)을 포함하는 각 성분을 동시에 처리하였을 때 (항목 1), 반응은 Method A의 초기 조건만큼 효과적이라는 것이 밝혀졌다.

[0172] 각 성분(2~4번 항목)으로 진행된 반응의 결과와 비교하여 $[\text{Fe}(\text{IP}^{\text{Pr}(\text{OH})_2})_3]\text{I}_2$ 착물은 FeI_2 및 리간드 성분으로부터의 자기 조립에 의해 본래의 위치의(in-situ)반응을 활성화시킨다.

[0173] 이중의 Fe-이미노피리딘(Heteroleptic Fe-bisiminopyridine) 시스템은 5번 항목과 6번 항목에서 다기능 성능을 실험하였다. 단순히 혼합된 촉매 시스템은 $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{Pr}(\text{OH})_2})(\text{dhbpy})\text{Br}]\text{Br}$ 과 비교하여 거의 촉매 활성을 보이지 않아서, 이경의 단일 분자 내에서 작용기를 통합하는 우월성을 나타낸다.

[0174] 또한, 하기 반응식(5)와 같이 스티렌 옥사이드(styrene oxide)와 CO_2 의 그램 스케일 (50 밀리몰) 반응을 수행하였다. 반응식(5)의 다기능 Fe 복합체는 환원된 촉매량(0.1mol%)에서도 높은 촉매 활성을 나타내었으며, 이는 에폭사이드(epoxide) 및 이산화탄소(CO_2) 반응에 조촉매가 없는 시스템에서 사용되는 가장 효과적인 Fe 복합체 중 하나이다.

[0176] 반응식(6)



[0177]

[0179] 마지막으로 본 발명에 대한 가능성이 높은 메커니즘을 설명한다. 도 2는 앞에서 논의된 실험 결과에 근거한 메커니즘에 대한 설명도이다. 다기능 Fe 촉매의 활성 패턴은 단일 성분 촉매계에서 수소 결합 공여체, 루이스 산성 철 중심 및 친핵성 할로젠 상대 음이온의 배열에 대해 합리화될 수 있다.

[0180] 에폭사이드는 루이스 산성 중심 및 리간드의 하이드록실기에 의해 활성화되어 에폭사이드의 개환을 촉진시킨다. 동시에, 할로겐화물의 친핵성 공격은 고리가 열리고 할로알콕시 음이온 종을 생성하는 에폭사이드의 입체 장애가 적은 부위에서 일어난다.

[0181] Fe-O 결합으로의 CO_2 삽입은 할로알콕시 카보네이트 중간체(haloalkoxy carbonate intermediate)를 형성하게 한다. 분자내 고리화(Intramolecular cyclization)는 촉매의 재생(regeneration of the catalyst)과 함께 고리형 탄산염(cyclic carbonate) 형성을 유도한다.

[0182] 최근에는 가장 유용한 금속 광석(회규금속)에 대하여 공급부족현상이 있으나 철(Fe)은 지구의 지각에서 가장 풍부한 5가지 금속 중 하나이다.

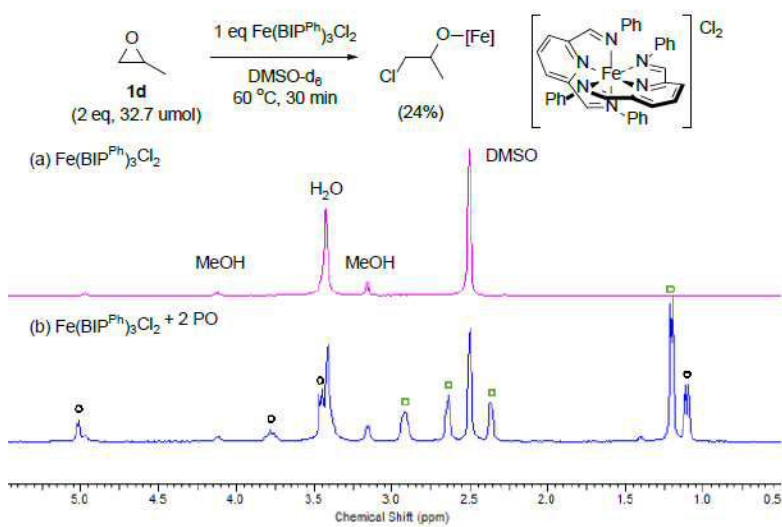
[0183] 고리형 카보네이트(cyclic carbonate)의 대규모 생산을 위한 촉매로서 지속 가능한 Fe 대체 물질의 개발은 의미 있는 연구이다. Fe(II)-이미노피리딘(iminopyridine)과 비스이미노피리딘 착체(bisiminopyridine complexes)는 루이스 산성 Fe 중심과 수소 결합 공여체가 한 분자 내에 결합하는 친핵성 할로젠 화합물과 함께 존재하기 때문에 온화한 조건에서 에폭사이드와 CO_2 로부터 고리형 카보네이트(cyclic carbonates)를 형성하는 촉매 활성이 높았다

[0184] 이 접근법은 잠재적인 산업 응용 분야에 가치있는 화학 물질을 제공하는 환경 친화적인 CO_2 재활용을 나타낸다.

[0185] 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



도면2

