

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0094400

(43) 공개일자 2020년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C07D 317/34* (2006.01) *B01J 27/08* (2006.01)

(52) CPC특허분류

*C07D 317/34* (2013.01)*B01J 27/08* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0011829

(22) 출원일자 2019년01월30일

심사청구일자 2019년01월30일

(71) 출원인

**대케미칼 주식회사**대전광역시 유성구 유성대로 1646, 208호(전민동,  
한남대학교 대덕밸리캠퍼스 사이언스파크)

(72) 발명자

**이정규**대전광역시 유성구 배울2로 78, 605동 1302호(관  
평동, 대덕테크노밸리6단지아파트)**이치규**대전광역시 유성구 대학로76번길 77-7, 603호(궁  
동)

(74) 대리인

**특허법인 플러스**

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법****(57) 요약**

본 발명은 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 이차전지의 전해액으로의 사용은 물론 유기용제, 합성섬유 가공제, 의약품 원료, 화장품 첨가제, 리튬 이차전지용 전해액 용매로서, 나아가서는 알킬렌옥사이드로부터 알킬렌글리콜을 제조하는데 있어서의 중간체로서 유용하게 사용될 수 있는 고리형 카보네이트계 화합물을 높은 수율과 간단한 합성 공정으로 제공할 수 있어 상업적으로 가치가 높다.

## 명세서

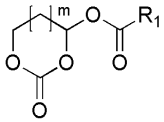
### 청구범위

#### 청구항 1

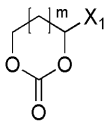
염기 하에서,

하기 화학식A로 표시되는 화합물과 하기 화학식B로 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식1로 표시되는 고리형 카보네이트계 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법:

[화학식1]



[화학식A]



[화학식B]

$R_1C(=O)OX_2$

상기 화학식1, 화학식A 및 화학식B에서,

$X_1$ 은 할로젠이고;

$X_2$ 는 수소 또는 알칼리금속이고;

$R_1$ 은  $C_1$ - $C_{10}$ 알킬,  $C_2$ - $C_{10}$ 알케닐,  $C_2$ - $C_{10}$ 알키닐 또는  $C_3$ - $C_{20}$ 시클로알킬이고;

$m$ 은 0 내지 2에서 선택되는 정수이다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계는,

브롬화리튬, 브롬화칼륨, 브롬화나트륨, 요오드화리튬, 요오드화칼륨, 요오드화나트륨, 염화리튬, 염화칼륨, 염화나트륨, 브롬화칼슘 및 염화칼슘에서 선택되는 촉매 하에서 수행되는 것인, 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 염기는,

유기염기인, 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 염기는,

상기 화학식A로 표시되는 화합물 1몰 대비 0.5 내지 3몰 범위로 사용되는 것인, 고리형 카보네이트계 화합물의

제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계는,

에테르계 용매, 나이트릴계 용매 또는 이들의 혼합용매 하에서 수행되는 것인, 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계는,

20 내지 150℃의 온도범위 내에서 수행되는 것인, 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계는,

불활성 기체 분위기에서 수행되는 것인, 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 화학식A로 표시되는 화합물과 화학식B로 표시되는 화합물의 몰비는 1:1.2 내지 1:2.4인, 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 고리형 카보네이트계 화합물의 새로운 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 풍부하고 재생가능한 C1 소스, 이산화탄소의 범용 화학제품으로의 전환은 이산화탄소 재생 및 저감을 위해 지속 가능한 해결책으로 최근 많은 관심을 받고 있다. 특히, 폴리카보네이트 또는 고리형 카보네이트를 형성하기 위한 이산화탄소와 에폭사이드의 반응은 유망한 산업 공정 중 하나로 간주되어 있다.

[0003] 고리형 카보네이트는 폴리카보네이트(polycarbonate)의 원료, 화장품 및 약품공정의 중간체, 염료 합성공정에서의 옥시알킬화 시약(oxyalkylation agent), 공정설비의 보호제, 섬유 생산공정의 용매로 사용된다. 또한, 고리형 카보네이트는 알킬렌 옥사이드로부터 알킬렌 글리콜을 제조하는데 있어서 중간체로서 사용될 수도 있다. 최근에는 이차전지의 전해질의 용매 등으로 사용범위가 계속적으로 확대되고 있다.

[0004] 최근에, 무-포스젠 경로(phosgene-free route)에 의한 고리형 카보네이트의 합성법에 대한 많은 보고서들이 발표되었지만, 이들은 압력 하에 금속촉매를 사용한 알킬렌옥사이드에 이산화탄소의 첨가반응에 의한 방법; 및 금속 또는 효소적(리파아제) 촉매작용을 사용한 디알킬 카보네이트와의 폴리올의 에스테르 교환반응에 의한 방법 등의 5-원 고리형 카보네이트의 제조방법에 집중되어 있다.

[0005] 고리형 카보네이트를 제조하는 방법의 일 양태로, 특허문헌1은 알칼리금속 화합물과 크라운 화합물로 이루어진 촉매계에서의 방법을 개시하고 있고, 특허문헌2는 4급 포스포늄염과 알코올로 구성된 촉매계에서의 방법을 개시하고 있고, 특허문헌3은 테트라알킬 포스포늄 할라이드 촉매계에서의 방법을 개시하고 있고, 특허문헌4는 금속염과 지방족환형 아민염으로 구성된 촉매계에서의 방법을 개시하고 있다. 그러나, 이들 방법에 따르면 온화한 반응조건 하에서는 반응수율이 낮아 수율을 높이기 위해서는 높은 온도와 긴 반응시간이 필요하고, 원료인 이산화탄소와 알킬렌옥사이드의 수분함량을 수백 ppm 이하로 조절해야 하는 등 까다로운 공정조건을 요구한다.

[0006] 또 다른 일 양태로, 특허문헌5는 Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Ti, V, Zr 등을 포함하는 프탈로시아닌(phthalocyanin) 촉매계에서의 방법을 개시하고 있으나, 이들 촉매계는 고가일 뿐 아니라 높은 반응온도 하에서도 낮은 수율을 보인다는 문제점을 갖는다.

[0007] 이상과 같이, 종래의 고리형 카보네이트의 공업적 합성에 사용되는 촉매는 반응온도가 높고, 원료의 수분함량이 매우 낮아야 하는 등 반응조건이 까다로울 뿐만 아니라 선택성과 수율이 낮고, 긴 반응시간을 요구한다.

[0008] 이와 같은 문제점에 착안하여, 본 발명자들은 고리형 카보네이트를 효율적으로 제조할 수 있는 합성법을 개발하고자 하였다.

# 선행기술문헌

## 특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) JP 1981-128778 A

(특허문헌 0002) JP 1984-013776 A

(특허문헌 0003) (특허문헌3)W02005-003113 A1

(특허문헌 0004) KR 10-2005-0115694 A

(특허문헌 0005) US 5283356 A

## 발명의 내용

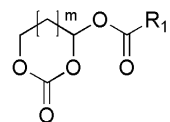
## 해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 고가의 금속촉매를 사용하지 않음에도 불구하고, 온화한 반응조건 하에서 높은 수율로 고리형 카보네이트계 화합물을 합성할 수 있는 새로운 합성법을 제공하는 것이다.

## 과제의 해결 수단

[0011] 상술된 목적을 실현하기 위해서, 하기 화학식1로 표시되는 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법이 제공된다.

[0012] [화학식1]



[0013]

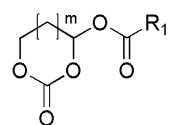
[0014] [상기] 화학식1에서,

[0015] R<sub>1</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>알키닐 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>시클로알킬이고;

[0016] m은 0 내지 2에서 선택되는 정수이다.]

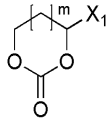
[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법은, 염기 하에서 하기 화학식A로 표시되는 화합물과 하기 화학식B로 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식1로 표시되는 고리형 카보네이트계 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0018] [화학식 1]



[0019]

[0020] [화학식A]



[0021]

[0022] [화학식B]

[0023]  $R_1C(=O)OX_2$

[0024] [상기 화학식1, 화학식A 및 화학식B에서,

[0025]  $X_1$ 은 할로젠이고;

[0026]  $X_2$ 는 수소 또는 알칼리금속이고;

[0027]  $R_1$ 은  $C_1$ - $C_{10}$ 알킬,  $C_2$ - $C_{10}$ 알케닐,  $C_2$ - $C_{10}$ 알키닐 또는  $C_3$ - $C_{20}$ 시클로알킬이고;

[0028]  $m$ 은 0 내지 2에서 선택되는 정수이다.]

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 단계는 브롬화리튬, 브롬화칼륨, 브롬화나트륨, 요오드화리튬, 요오드화칼륨, 요오드화나트륨, 염화리튬, 염화칼륨, 염화나트륨, 브롬화칼슘 및 염화칼슘 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합 촉매 하에서 수행되는 것일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 염기는 유기염기일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 염기는 상기 화학식A로 표시되는 화합물 1몰 대비 0.5 내지 3몰 범위로 사용되는 것일 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 단계는 에테르계 용매, 나이트릴계 용매 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합용매 하에서 수행되는 것일 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 단계는 20 내지 150℃의 온도범위 내에서 수행되는 것일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 단계는 불활성 기체 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 화학식A로 표시되는 화합물과 화학식B로 표시되는 화합물의 몰비(화학식A:화학식B)는 1:1.2 내지 1:2.4인 것일 수 있다.

### 발명의 효과

[0036] 본 발명에 따르면, 별도의 금속촉매를 사용하지 않음에도 불구하고 간단한 합성공정으로 고리형 카보네이트계 화합물을 제공할 수 있다.

[0037] 또한, 유기용제, 합성섬유 가공제, 의약품 원료, 화장품 첨가제, 리튬 이차전지용 전해액 용매로서, 나아가서는 알킬렌옥사이드로부터 알킬렌글리콜을 제조하는데 있어서 중간체로서 유용하게 사용될 수 있는 유용한 고리형 카보네이트계 화합물을 높은 수율로 얻을 수 있는 매우 효과적인 방법이다.

[0038] 또한, 다양한 치환기를 가지는 고리형 카보네이트계 화합물에서도 용이하게 반응이 진행되어 다양한 고리형 카보네이트계 화합물의 대량 합성공정으로 적용이 가능하여, 상업적으로 매우 유용하다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해

정의될 뿐이다. 이하 본 발명에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0040] 본 명세서의 용어, "알킬"은 직쇄 또는 분쇄형태의 탄화수소로부터 유도된 기능기를 의미한다. 또한, 본 발명에 따른 알킬 및 알킬은 탄소수 1 내지 7의 단쇄인 것이 우선되며, 종게는 메틸, 에틸 및 프로필 등에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 또한 본 명세서의 용어, "알케닐"은 이중결합을 하나 이상 포함하는 직쇄 또는 분쇄형태의 탄화수소로부터 유도된 기능기를 의미한다.

[0042] 또한 본 명세서의 용어, "알키닐"은 삼중결합을 하나 이상 포함하는 직쇄 또는 분쇄형태의 탄화수소로부터 유도된 기능기를 의미한다.

[0043] 또한 본 명세서의 용어, "시클로알킬"은 3 내지 9개의 탄소수의 완전히 포화 또는 부분적으로 불포화된 탄화수소 고리로부터 유도된 기능기를 의미한다.

[0044] 또한 본 명세서의 용어, "알킬카르보닐옥시"는 알킬-C(=O)-O-\*를 의미하며, 상기 알킬은 상술된 정의를 따른다.

[0045] 또한 본 명세서의 용어, "할로겐"은 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I)를 의미한다.

[0046] 또한 본 명세서의 용어, "중간체"는 목적하는 화합물을 수득하기 위한 합성법에 따른 중간 화합물을 의미한다.

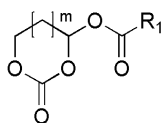
[0047] 본 발명자들은 종래의 고리형 카보네이트의 공업적 합성의 문제점, 즉 반응온도가 높고, 원료의 수분함량이 매우 낮아야 하는 등의 까다로운 반응조건 및 고가의 금속촉매를 사용해야하는 등의 문제점을 해결하기 위한, 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 대한 연구를 거듭하던 중 고리형 카보네이트계 화합물의 새로운 제조방법을 고안하였다.

[0048] 본 발명에 따른 고리형 카보네이트계 화합물은 다양한 산업분야의 원료물질로 사용될 수 있음은 물론 개환 중합(ring-opening polymerization: ROP)에 의한 지방족 폴리카보네이트 및 폴리우레탄 등의 환경친화적 생산을 위한 유용한 중간체로 사용될 수 있으며, 본 발명은 이와 같은 고리형 카보네이트계 화합물을 고수율로 수득할 수 있는 제조방법이다.

[0049] 또한, 본 발명에 따르면 이차전지의 전해액 용매로 유용하게 이용될 수 있는 고리형 카보네이트계 화합물을 매우 경제적으로 제공할 수 있다는 장점을 가진다.

[0050] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법은 하기 화학식1로 표시되는 화합물의 제조방법일 수 있다.

[0051] [화학식1]



[0052]

[0053] [상기 화학식1에서,

[0054] R<sub>1</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>알키닐 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>시클로알킬이고;

[0055] m은 0 내지 2에서 선택되는 정수이다.]

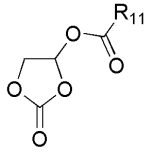
[0056] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 화학식1의 상기 R<sub>1</sub>이 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>알키닐 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>시클로알킬이고; 상기 m이 0 또는 1의 정수인 것일 수 있다.

[0057] 상술한 바와 같이, 상기 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 고리형 카보네이트계 화합물은 5-원 또는 6-원 고리형 카보네이트계 화합물일 수 있다.

[0058] 상기 고리형 카보네이트계 화합물은 구체적으로, ROP 공정에서 보다 유용한 5-원 고리형 카보네이트계 화합물일

수 있으며, 이는 보다 구체적으로 하기 화학식2로 표시되는 것 일 수 있다.

[화학식2]



[상기 화학식2에서,

R<sub>11</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>알키닐 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>시클로알킬이다.]

상술된 화학식2로 표시되는 화합물은 5-원 고리형 카보네이트계 화합물로서, 1,3-다이옥소란-2온계 화합물일 수 있다. 상기 1,3-다이옥소란-2온계 화합물은 다양한 산업분야의 원료물질로서의 용도는 물론 ROP 공정에 따른 알킬렌글리콜이나 디알킬카보네이트 등의 합성에도 이용되는 중요성에 비해 그 합성법에 관한 연구 및 자체 화합물에 관한 연구는 극히 제한적이었다. 이와 같은 이유가, 본 발명이 주목되는 점이다.

보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 화학식2의 상기 R<sub>11</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>알킬 등인 것일 수 있다.

가장 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 화학식2의 상기 R<sub>11</sub>은 메틸, 에틸 또는 프로필 등인 것일 수 있다.

상기 고리형 카보네이트계 화합물은 이차전지 전해액에 유용하게 사용될 수 있다.

일 예로, 상기 고리형 카보네이트계 화합물은 전해액의 용매로 사용될 수 있다.

일 예로, 상기 고리형 카보네이트계 화합물은 전해액의 첨가제로 사용될 수 있다.

또한, 상기 고리형 카보네이트계 화합물은 다양한 ROP 공정을 포함하는 합성법에서 유용한 중간체로 사용될 수 있다.

일 예로, 상기 고리형 카보네이트계 화합물은 ROP 공정에 따른 알킬렌글리콜의 합성에 사용될 수 있다.

일 예로, 상기 고리형 카보네이트계 화합물은 ROP 공정에 따른 디알킬카보네이트의 합성에 사용될 수 있다.

일 예로, 상기 고리형 카보네이트계 화합물은 ROP 공정에 따른 지방족 폴리카보네이트의 합성에 사용될 수 있다.

일 예로, 상기 고리형 카보네이트계 화합물은 ROP 공정에 따른 폴리우레탄의 합성에 사용될 수 있다.

본 발명은 상술된 바와 같은 다양한 산업분야에 활용될 수 있는 고리형 카보네이트계 화합물을 매우 경제적인 방법으로 대량생산에 적합한 방법이라는 점에서 상업적으로 가치가 높다.

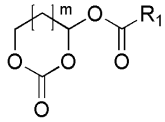
이하, 본 발명의 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 대하여 설명한다.

본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식1로 표시되는 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 따르면, 금속 촉매를 사용하지 않음에도 불구하고 높은 수율로 고리형 카보네이트계 화합물을 합성할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법에 따르면, 감압 또는 가압조건을 요구하지 않으며, 마일드한 온도조건 하에서도 높은 수율로 고리형 카보네이트계 화합물을 합성할 수 있다.

즉, 본 발명의 제조방법에 따르면, 비교적 온화한 조건 하에서도 상기 화학식1로 표시되는 고리형 카보네이트계 화합물을 간단하게 높은 수율로 제조할 수 있다.

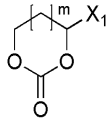
구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 염기 하에서, 하기 화학식A로 표시되는 화합물과 하기 화학식B로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

[0079] [화학식1]



[0080]

[0081] [화학식A]



[0082]

[0083] [화학식B]

[0084]  $R_1C(=O)OX_2$

[0085] [상기 화학식1, 화학식A 및 화학식B에서,

[0086]  $X_1$ 은 할로젠이고;

[0087]  $X_2$ 는 수소 또는 알칼리금속이고;

[0088]  $R_1$ 은  $C_1$ - $C_{10}$ 알킬,  $C_2$ - $C_{10}$ 알케닐,  $C_2$ - $C_{10}$ 알키닐 또는  $C_3$ - $C_{20}$ 시클로알킬이고;

[0089]  $m$ 은 0 내지 2에서 선택되는 정수이다.]

[0090] 상기 화학식B에 있어서, 상기  $X_2$ 는 수소, 나트륨, 칼륨 등에서 선택되는 것일 수 있다.

[0091] 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 단계는 추가의 촉매를 더 포함할 수 있으나 상술한 바와 같이 금속촉매를 사용하지 않는다. 이에, 상기 촉매의 비한정적인 일 예로는 브롬화리튬, 브롬화칼륨, 브롬화나트륨, 요오드화리튬, 요오드화칼륨, 요오드화나트륨, 염화리튬, 염화칼륨, 염화나트륨, 브롬화칼슘, 염화칼슘 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합 촉매를 들 수 있다.

[0092] 일 예로, 상기 촉매는 브롬화칼륨, 브롬화나트륨, 요오드화칼륨 및 요오드화나트륨 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합 촉매를 사용하는 것이 좋다.

[0093] 일 예로, 상기 촉매는 브롬화나트륨, 요오드화나트륨 또는 이들의 혼합 촉매인 것이 보다 좋다.

[0094] 이때, 상기 촉매는 통상의 촉매량 사용될 수 있음은 물론이고, 사용량이 제한되지는 않는다.

[0095] 일 예로, 상기 촉매는 상기 화학식A로 표시되는 화합물 1몰 기준, 0.001 내지 0.5몰범위로 사용될 수 있으며, 구체적으로 0.005 내지 0.1몰, 보다 구체적으로 0.01 내지 0.05몰범위로 사용될 수 있다.

[0096] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 단계는 상기 화학식A로 표시되는 고리형 할로젠 화합물 1몰을 기준으로, 상기 화학식B로 표시되는 화합물을 1 내지 4몰로 사용할 수 있으며, 구체적으로는 1.1 내지 3몰, 보다 구체적으로는 1.2 내지 2.4몰로 사용할 수 있다.

[0097] 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 단계는 염기 존재 하에서 20 내지 150℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 이때, 반응시간은 반응물질, 염기 및 용매의 종류, 염기 및 용매의 사용량 등에 따라 적절하게 변동될 수 있음은 물론이다.

[0098] 상기 단계는 사용 용매의 끓는점 이하의 온도하에서 수행되는 것이 좋다.

[0099] 일 예로, 상기 단계는 용매 조건하, 20 내지 110℃의 온도 범위에서 5 내지 48 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

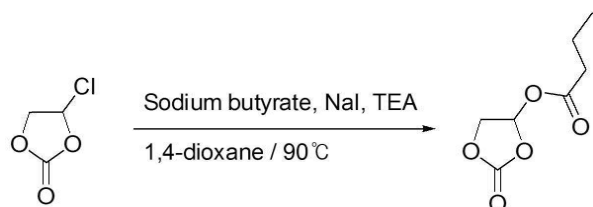
[0100] 일 예로, 상기 단계는 용매 조건하, 50 내지 100℃의 온도 범위에서 10 내지 32 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0101] 일 예로, 상기 단계는 상술된 용매 조건하, 75 내지 80℃의 온도 범위에서 15 내지 30 시간 동안 수행되는 것일

수 있다.

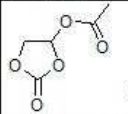
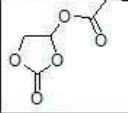
- [0102] 일 예로, 상기 단계는 상술된 용매 조건하, 85 내지 95℃의 온도 범위에서 15 내지 30 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0103] 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 염기는 유기염기일 수 있다. 상기 유기염기는 통상의 것이라면 제한되지 않으며, 이의 비한정적인 일 예로는 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 다이이소프로필에틸아민 및 이미다졸 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0104] 이때, 상기 염기는 상기 화학식A로 표시되는 고리형 할로젠 화합물 1몰을 기준으로, 0.5 내지 3몰 범위로 사용할 수 있으며, 구체적으로는 1.0 내지 2.5몰, 보다 구체적으로는 1.5 내지 2.3몰 범위로 사용할 수 있다.
- [0105] 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 단계는 용매 하에서 수행되는 것일 수 있으며, 상기 용매는 상술된 출발물질 모두를 용해시킬 수 있는 용매라면 제한되지 않고 사용될 수 있음은 물론이다. 이의 비한정적인 일 예로는 디에틸에테르, 메틸(tert-부틸)에테르, 테트라히드로푸란(THF), 다이옥산, 디메톡시에탄 등과 같은 에테르계 용매; 디클로로메탄, 디클로로에탄, 클로로포름, 사염화탄소, 클로로벤젠 등과 같은 할로젠화 탄화수소계 용매; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등과 같은 방향족 탄화수소계 용매; 아세토나이트릴, 프로피오나이트릴 등과 같은 나이트릴계 용매; 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합용매일 수 있다.
- [0106] 일 예로, 상술된 에테르계 용매, 나이트릴계 용매 등에서 선택되는 80℃이상의 끓는점을 갖는 하나 또는 둘 이상의 혼합용매 하에서 상기 단계가 수행되는 경우, 보다 향상된 수율의 구현이 가능하다는 측면에서 좋다.
- [0107] 이때, 상기 용매의 사용량은 제한되지 않으나, 경제적인 공정을 제공하기 위한 측면에서, 구체적으로는 상기 화학식A로 표시되는 고리형 할로젠 화합물 1중량부를 기준으로, 1 내지 100 중량부 범위의 용매를 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로는 5 내지 50 중량부 범위의 용매를 사용할 수 있다.
- [0108] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 단계는 TLC 등을 통하여 상기 출발물질 등이 모두 소모되었음을 확인 한 후 반응을 완결시킬 수 있다.
- [0109] 반응이 완결되면, 단순증류를 통해 감압 하에서 용매를 제거시킬 수 있다. 또한, 이로부터 수득된 반응물(혼합물)은 관 크로마토그래피 등의 통상의 방법을 통해 목적물을 분리 및 정제할 수 있다.
- [0110] 또한 분리 및 정제된 목적물은, 진공증류를 통해 용매를 제거시킬 수 있다.
- [0111] 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 단계는 불활성 기체 분위기 하에서 수행될 수 있음은 물론이다. 이때, 상기 불활성 기체의 비한정적인 일 예로는 아르곤, 질소, 헬륨, 네온 등을 들 수 있다. 이와 같이, 불활성 기체 분위기 하에서 반응이 수행될 경우, 향상된 수율로 목적물을 수득할 수 있다는 측면에서 좋다.
- [0112] 본 발명의 일 실시예에 따른 고리형 카보네이트계 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 단계의 수율은 50%이상일 수 있다. 구체적으로 55%이상, 보다 구체적으로 60%이상, 가장 구체적으로 75 내지 99.9%일 수 있다.
- [0113] 이하 실시예를 통해 본 발명에 따른 신규한 화합물 및 이의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0114] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0115] 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 g일 수 있다.
- [0116] (분석방법)
- [0117] 1. 구조분석
- [0118] 하기 실시예에서 제조된 화합물의 화학적 구조 분석을 위하여, <sup>1</sup>H-NMR(model: Varian Inova 600 spectrometer)을 이용하여 확인하고, 전체 δ 값을 ppm으로 나타내었다.

- [0119] 2.순도분석
- [0120] 하기 실시예에서 제조된 화합물의 각 순도를 확인하기 위해, 기체 크로마토그래피(Gas Chromatography, GC, Agilent 6890) 분석을 수행 하였다.
- [0121] - GC 분석 조건
- [0122] GC ; Agilent 6890
- [0123] Sampling ; 1  $\mu$ l (10중량% dichloromethane solution)
- [0124] Column ; Capillary column HP-5
- [0125] Oven temp. ; 40°C for 4min
- [0126] then 20°C/min to 220°C for 6min (Run time 19min)
- [0127] Injection temp. ; 40°C
- [0128] Detector temp. ; 280°C(FID)
- [0129] Split ratio ; 100:1
- [0130] (실시예1)
- [0131] 2-옥소-1,3-다이옥소란-4-일 부티레이트(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl butyrate)의 합성



- [0132]
- [0133] 세척하여 건조 완료된 250ml 플라스크를 준비하고, 플라스크에 질소 분위기를 유지하였다. 4-클로로-1,3-다이옥소란-2-온 (4-Chloro-1,3-dioxolan-2-one, 7g, 0.057 mol)을 넣고, 용매로 다이옥산(Dioxane) 125ml, 트리에틸아민(TEA, 16ml, 0.114mol), 소듐 부티레이트(Sodium butyrate, 11.9g, 0.108mol)을 투입하였다. 반응기 내부 온도를 실온(20°C)으로 유지하면서 교반하였다. 준비된 요오드화나트륨(NaI, 128mg, 0.855mmol)를 적가하였다. 적가 완료 후, 반응기 내부 온도를 실온으로 유지하면서 10분 더 교반하였다. 이후, 반응온도를 90°C으로 상승시켜, 24시간동안 교반하였다.
- [0134] 반응을 종결하고, 혼합물은 기체 크로마토그래피를 활용하여 출발물질 및 혼합물의 순도를 확인하였다.
- [0135] 감압증류를 통하여 다이옥산 용매를 제거하고, 관크로마토그래피(용매조성) - Hex:EA (1:1)를 통해 순수한 2-옥소-1,3-다이옥소란-4-일 부티레이트 (7.9g, 수율=80%)를 수득하였다.
- [0136] GC순도 = 99.1%
- [0137]  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 600MHz, ppm) :  $\delta$  6.66(m, 1H), 4.78(m, 1H), 4.55(m, 1H), 2.32(m, 2H), 1.86(m, 2H), 0.87(t, 3H)
- [0138] (실시예2 및 실시예3)
- [0139] 상술된 실시예1과 유사하게 반응하여, 하기 표1의 목적물을 수득하였다.
- [0140] 실시예2는, 상기 실시예1에서 소듐 부티레이트 대신 소듐 아세테이트(sodium acetate, 0.108mol)를 사용하였다.
- [0141] 실시예3은, 상기 실시예1에서 소듐 부티레이트 대신 소듐 프로피오네이트(sodium propionate, 0.108mol)를 사용하였다.
- [0142] 상술된 방법으로 제조된 각각의 목적물에 대한 분석결과는 하기 표1에 도시하였다.

표 1

|      | 구조(수율)                                                                                  | 구조분석 및 순도분석 결과                                                                                                                          |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 실시예2 |  (85%) | GC순도 = 99%<br><sup>1</sup> H-NMR(CDCl <sub>3</sub> , 600MHz, ppm) : δ 6.64(m,1H), 4.84(m,1H), 4.62(m,1H), 2.42(s,3H)                    |
| 실시예3 |  (88%) | GC순도 = 98.5%<br><sup>1</sup> H-NMR(CDCl <sub>3</sub> , 600MHz, ppm) : δ 6.65(m, 1H), 4.83(m, 1H), 4.60(m, 1H), 2.38(m, 2H), 1.19(t, 3H) |

[0143]

[0144] (실시예4 내지 실시예8)

[0145] 상술된 실시예1과 유사하게 반응하되, 하기 표2의 조성으로 반응을 수행하였다.

[0146] 또한, 상술된 방법으로 제조된 2-옥소-1,3-다이옥소란-4-일 부티레이트의 수율을 하기 표2에 도시하였다.

표 2

|      | 촉매   | 용매      | 아민   | 반응조건              | 수율(%) |
|------|------|---------|------|-------------------|-------|
| 실시예4 | NaI  | 아세토나이트릴 | TEA  | 90°C(환류조건), 30시간  | 68    |
| 실시예5 | NaI  | 톨루엔     | TEA  | 120°C(환류조건), 30시간 | 65    |
| 실시예6 | NaBr | 다이옥산    | TEA  | 90°C, 24시간        | 78    |
| 실시예7 | LiI  | 다이옥산    | TEA  | 90°C, 40시간        | 55    |
| 실시예8 | NaI  | 다이옥산    | 암모니아 | 110°C, 30시간       | 59    |

[0147]

[0148] (실시예9 내지 실시예15)

[0149] 상술된 실시예1과 유사하게 반응하되, 하기 표3의 조성으로 반응을 수행하였다.

[0150] 또한, 상술된 방법으로 제조된 2-옥소-1,3-다이옥소란-4-일 부티레이트의 수율을 하기 표3에 도시하였다.

표 3

|       | 화학식B(eq) | 촉매(ea)     | 아민(eq) | 수율(%) |
|-------|----------|------------|--------|-------|
| 실시예9  | 1.0      | NaI(0.015) | 2.0    | 58    |
| 실시예10 | 1.2      | NaI(0.015) | 2.0    | 79    |
| 실시예11 | 2.0      | NaI(0.015) | 2.0    | 80    |
| 실시예12 | 2.5      | NaI(0.015) | 2.0    | 70    |
| 실시예13 | 1.89     | NaI(0.015) | 0.4    | 56    |
| 실시예14 | 1.89     | NaI(0.015) | 3.2    | 58    |
| 실시예15 | 1.89     | LiI(0.5)   | 2.0    | 60    |

\*화학식B(eq) 및 촉매(ea)는, 화학식A 1eq기준값에 해당함.  
\*반응조건: 90°C, 24시간

[0151]

[0152] 상기 표2 및 표3에 도시한 바와 같이, 본 발명의 제조방법에 따르면 다양한 반응조건 하에서도 높은 수율로 고리형 카보네이트계 화합물을 제조할 수 있음을 확인하였다. 또한, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Ti, V, Zr 등을 포함하는 고가의 금속촉매를 사용하지 않음에도 불구하고 환류조건 이하의 온도하에도 높은 수율을 구현할 수 있음을 확인하였다. 특히, 본 발명의 제조방법에 있어서, 브롬화나트륨 또는 요오드화나트륨 등의 할로나트륨계 촉매를 사용하는 경우, 현저하게 향상된 수율로 고리형 카보네이트계 화합물을 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0153] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 신규한 화합물 및 이의 제조방법이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0154] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.