

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0090647 (43) 공개일자 2011년08월10일
(51) Int. Cl. C07F 19/00 (2006.01) B01J 31/18 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01) C07C 17/263 (2006.01)	(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천 남구 용현동 253 인하대학교	(72) 발명자 진명중 인천광역시 남구 용현3동 인하대학교 화학공학과 이동환 서울특별시 성북구 장위2동 278호
(21) 출원번호 10-2010-0010559 (22) 출원일자 2010년02월04일 심사청구일자 2010년02월04일	(74) 대리인 한라특허법인	

전체 청구항 수 : 총 16 항

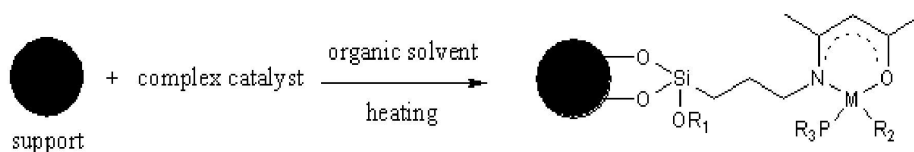
(54) 불균일성 β-케토이미네이토포스파닐-전이금속 착화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 아릴 할라이드의 커플링 반응 유도 방법

(57) 요약

본 발명은 불균일성 β-케토이미네이토포스파닐-전이금속 착화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 아릴 할라이드의 커플링 반응에 관한 것이다.

본 발명에 따른 불균일성 β-케토이미네이토포스파닐-전이금속 착화합물은 아릴 할라이드의 커플링 반응을 촉진시켜 이로 인한 다양한 화합물의 효율적인 생성을 가능케 한다.

대표도 - 도1

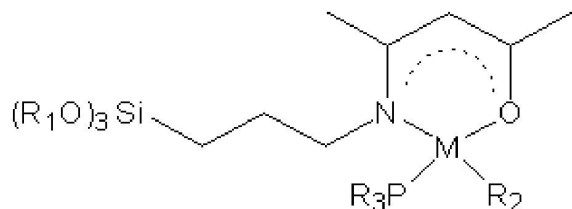


특허청구의 범위

청구항 1

하기 [화학식 1]의 구조를 갖는 β -케토이미네이트포스파닐-전이금속 착화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 M은 전이금속을 의미하며,

R1 및 R2는 각각 독립적으로 알킬을 의미하며,

R3는 알킬 또는 아릴을 의미한다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전이금속은 팔라듐, 루테튬, 철 또는 니켈이며, 상기 R1 및 R2는 각각 독립적으로 C1-C6알킬이며, 상기 R3은 C1-C6알킬 또는 페닐인 것을 특징으로 하는 β -케토이미네이트포스파닐-전이금속 착화합물.

청구항 3

제1항에 따른 β -케토이미네이트포스파닐-전이금속 착화합물에 지지체를 고정한 복합체.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 지지체가 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , 실리카겔, 알루미나 또는 메조포러스 실리카인 것을 특징으로 하는 복합체.

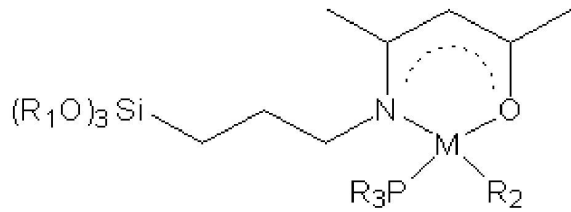
청구항 5

(1) 2,4-pentanedione과 3-aminopropyltrialkoxysilane을 반응시켜 β -ketoiminopropyltrialkoxysilane을 합성하는 단계; 및

(2) 상기 (1)에서 얻어진 화합물을 탈수소화과정을 거친 후 전이금속과 반응시키는 단계를 포함하는

하기 [화학식 1]의 구조를 갖는 β -케토이미네이트포스파닐-전이금속 착화합물의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 M은 전이금속을 의미하며,
R1 및 R2는 각각 독립적으로 알킬을 의미하며,
R3는 알킬 또는 아릴을 의미한다.

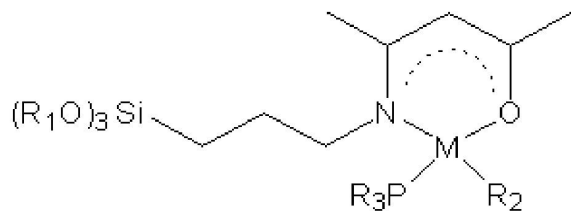
청구항 6

제5항에 있어서, 상기 전이금속은 팔라듐, 루테튬, 철 또는 니켈이며, 상기 R1 및 R2는 각각 독립적으로 C1-C6알킬이며, 상기 R3은 C1-C6알킬 또는 페닐인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

(a) 지지체 입자에 졸-겔 방식으로 실리카를 코팅하는 단계; 및
(b) 하기 [화학식 1]의 촉매와 상기 실리카가 코팅된 지지체 입자를 배지에서 반응시키는 단계
를 포함하는 β -케토이미네이토포스파닐-전이금속 착화합물에 지지체를 고정화한 복합체의 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 M은 전이금속을 의미하며,
R1 및 R2는 각각 독립적으로 알킬을 의미하며,
R3는 알킬 또는 아릴을 의미한다.

청구항 8

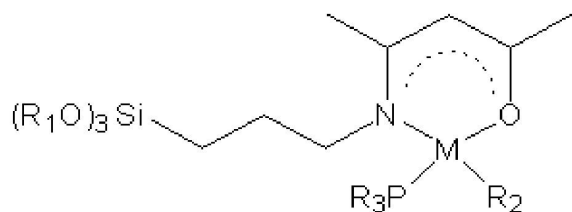
제7항에 있어서, 상기 전이금속은 팔라듐, 루테튬, 철 또는 니켈이며, 상기 R1 및 R2는 각각 독립적으로 C1-C6알킬이며, 상기 R3은 C1-C6알킬 또는 페닐인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 지지체가 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , 실리카겔, 알루미나 또는 메조포러스 실리카인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

- (a) 하기 [화학식 1]의 화합물을 유기용매에 용해시키는 단계; 및
 (b) 실리카겔을 상기 유기용매에 첨가하고 가열하여 화학식 1의 화합물을 고정화시키는 단계
 를 포함하는 β -케토이미네이토포스파닐-전이금속 착화합물에 지지체를 고정화한 복합체의 제조방법.
 [화학식 1]



상기 화학식 1에서 M은 전이금속을 의미하며,
 R1 및 R2는 각각 독립적으로 알킬을 의미하며,
 R3는 알킬 또는 아릴을 의미한다.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 전이금속은 팔라듐, 루테튬, 철 또는 니켈이며, 상기 R1 및 R2는 각각 독립적으로 C1-C6 알킬이며, 상기 R3는 C1-C6알킬 또는 페닐인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 지지체가 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , 실리카겔, 알루미나 또는 메조포러스 실리카인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항의 β -케토이미네이토포스파닐-전이금속 착화합물을 촉매로 하여 아릴 할라이드를 커플링 반응시키는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 커플링 반응은 스즈키 커플링 반응, 소노가시라 커플링 반응, 슈틸레 커플링 반응, 헵 커플링 반응, 울만 커플링 반응 또는 산화 반응인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제3항 또는 제4항의 복합체를 촉매로 하여 아릴 할라이드를 커플링 반응시키는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 커플링 반응은 스즈키 커플링 반응, 소노가시라 커플링 반응, 슈틸레 커플링 반응, 헵 커플링 반응, 울만 커플링 반응 또는 산화 반응인 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 불균일성 β -케토이미네이트포스포닐-전이금속 착화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 아릴 할라이드의 커플링 반응 유도 방법에 관한 것이다. 또한 불균일성 β -케토이미네이트포스포닐-전이금속 착화합물을 지지체에 고정함으로써 촉매의 회수와 재사용이 용이한 촉매에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 각종 전이금속 착화합물은 통상적으로 유기 합성 반응용 촉매로서 사용되고 있으며 특히 전이금속으로 팔라듐(Pd)을 활용한 단일상(homogeneous) 촉매는 촉매 분야의 큰 혁신을 가져왔다. 그러나 단일상 촉매의 경우, 값비싼 촉매의 재사용을 위한 촉매와 생성물간의 분리에 어려움이 있으며, 더욱이 팔라듐 금속의 결집, 응집으로 인해 촉매의 활성화가 떨어지는 문제가 있었다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 불균일상(heterogeneous) 촉매 시스템에 대한 연구가 계속되었다.

[0003] 요오드화 아릴과 브롬화 아릴이 불균일상 커플링 반응의 대체제로 가장 널리 활용되었으나, 이들 물질보다는 염화 아릴이 가격이 저렴하여 경제적인 면에서 바람직한 면이 있다. 그러나, 염화 아릴은 반응성이 요오드화 아릴이나 브롬화 아릴에 비해 약하다는 문제가 있어, 많은 불균일상 촉매 시스템에 대한 연구와 논문에도 불구하고, 염화 아릴에 대한 연구는 극히 소수이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 이에 본 발명자들은, 불균일성 β -케토이미네이트포스포닐-전이금속 착화합물을 촉매로 하여 아릴 할라이드 특히, 염화 아릴을 반응시킨 결과 수율과 반응 속도면에서 현저한 효과가 있음을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

[0005] 따라서 본 발명의 목적은 아릴 할라이드, 그 중에서도 반응성이 약한 염화 아릴의 반응촉진을 위한 착화합물 촉매 및 이를 지지체에 고정한 복합체 촉매를 제공하는데 그 주된 목적이 있다.

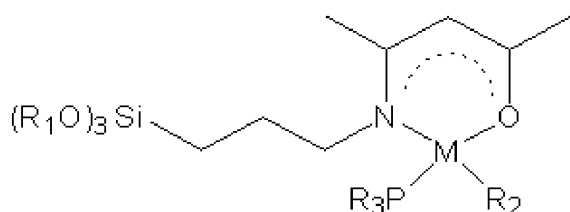
[0006] 또한 이러한 착화합물 및 복합체 촉매의 제조방법 및 이를 이용하여 아릴 할라이드의 커플링 반응을 유도하는 것에 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 불균일성 촉매인 β -케토이미네이트포스포닐-전이금속 착화합물과 그의 제조 방법 및 지지체에 고정화된 촉매를 제공하며, 상기 촉매를 이용하여 아릴 할라이드의 커플링 반응을 유도하는 방법을 제공한다.

[0008] 구체적으로, 본 발명의 β -케토이미네이트포스포닐-전이금속 착화합물은 아래 [화학식 1]과 같은 구조를 갖는다.

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] 상기 화학식 1에서 M은 전이금속을 의미하며, 구체적으로는 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 철(Fe), 니켈(Ni) 등을 포함하고, 바람직하게는 팔라듐이다.

[0012] 또한, R1 및 R2는 각각 독립적으로 알킬을 의미하며, 구체적으로는 C1-C6 알킬을 의미하고 바람직하게는 메틸 또는 에틸이다.

[0013] 또한, R3는 알킬 또는 아릴을 의미하며, 구체적으로는 C1-C6 알킬 또는 페닐이고, 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 페닐이다.

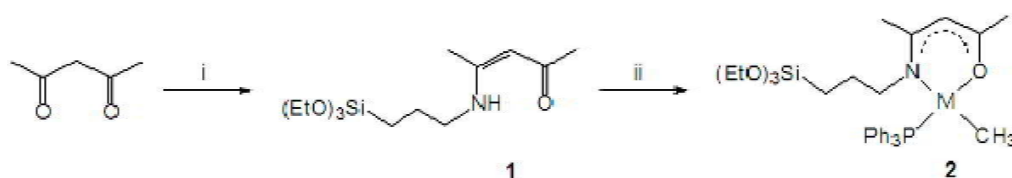
[0014] 상기 β-케토이미네이토프로시판-전이금속 착화합물은 다음과 같은 단계를 포함하여 얻을 수 있다.

[0015] (1) 2,4-pentanedione과 3-aminopropyltrialkoxysilane을 반응시켜 β-ketoiminopropyltrialkoxysilane을 합성하는 단계; 및

[0016] (2) 상기 (1)에서 얻어진 화합물을 탈수소화과정을 거친 후 전이금속과 반응시키는 단계.

[0017] 상기 제조 과정의 일 구현예는 다음과 같은 반응식으로 표현 할 수 있다.

[0018] [반응식 1]



i) $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$, microwave heating ii) EtOTf , $\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Me}_2(\text{PPh}_3)_2$, THF, RT

[0019]

[0020] 상기 반응식 1에서 M은 전이금속을 의미하며, 구체적으로는 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 철(Fe), 니켈(Ni) 등을 포함하고, 바람직하게는 팔라듐이다.

[0021] 또한 본 발명의 또 다른 목적으로 상기 불균일성 착화합물 촉매를 지지체에 고정화하여 반응 이후 촉매와 생성물 사이의 분리 및 촉매의 재사용을 용이케 한다. 상기 지지체의 예로는 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , 실리카겔, 알루미나, 메조포러스(mesoporous) 실리카 등이며, 바람직하게는 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 및 실리카겔이다.

[0022] 상기 고정화된 촉매 제조과정 일 예는 다음 과정을 포함한다.

[0023] (a) 지지체 입자에 졸-겔 방식으로 실리카를 얇게 코팅하는 단계;

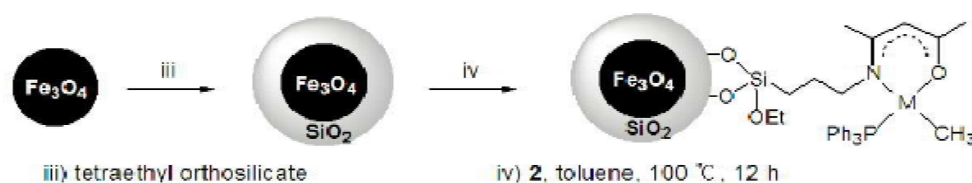
[0024] (b) 상기 화학식 1의 촉매와 상기 실리카가 코팅된 지지체를 배지(예: 톨루엔)에서 반응시키는 단계.

[0025] 상기 (a)에서 실리카는 테트라에틸 오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate)로부터 얻을 수 있으며, 이의 농도 조절을 통해 코팅 두께를 조절할 수 있다.

[0026] 상기 (a)에서 지지체는 바람직하게는 Fe_3O_4 이다.

[0027] 상기 제조 단계를 구체적으로 도시하면 다음과 같은 반응식으로 표현 할 수 있다.

[0028] [반응식 2]



[0029]

[0030] 또한 본 발명에 따른 지지체에 고정화된 복합체 촉매의 제조 단계를 일반적으로 도시하면 도 1과 같다. 즉, 본 발명에 따른 지지체에 고정화된 복합체 촉매는 화학식 1의 촉매를 유기 용매에서 지지체와 함께 가열함으로써 고정화시킨다. 이때 유기용매는 촉매를 용해시킬 수 있는 촉매이면 제한 없이 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0031] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 β -케토이미네이토포스파닐-전이금속 착화합물은 요오드화 아릴, 브롬화 아릴 뿐만 아니라 반응성이 약한 염화 아릴의 반응을 촉진 시키며 그 수율을 상승시킬 수 있다.

[0032] 또한 촉매를 지지체에 고정함으로써 촉매의 분리와 재사용이 용이하여 경제성 면에서도 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명에 따른 지지체에 고정화된 복합체 촉매의 제조 단계를 일반적으로 도시한 도면.

도 2는 a)응집된 Fe_3O_4 , b)팔라듐-실리카- Fe_3O_4 복합체 c) 복합체로부터 분리된 Fe_3O_4 , d)팔라듐-실리카- Fe_3O_4 의 TEM 이미지.

도 3은 외부 자력에 의한 본 발명의 촉매(합성에 4에서 얻은 촉매)의 분리과정에 대한 사진.

도 4는 10회의 재사용 이후 본 발명의 촉매(합성에 4에서 얻은 촉매)의 TEM 이미지.

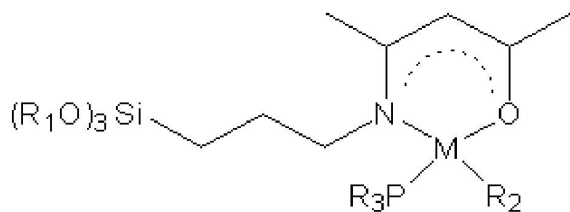
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 발명은 불균일성 촉매인 β -케토이미네이토포스파닐-전이금속 착화합물과 그의 제조 방법 및 지지체에 고정화된 복합체 촉매를 제공하며, 상기 촉매를 이용하여 아릴 할라이드의 커플링 반응을 유도하는 방법을 제공한다.

[0035] 구체적으로, 본 발명의 불균일성 β -케토이미네이토포스파닐-전이금속 착화합물은 아래 [화학식 1]과 같은 구조를 갖는다.

[0036] 식 1]과 같은 구조를 갖는다.

[0037] [화학식 1]



[0038]

[0039] 상기 화학식 1에서 M은 전이금속을 의미하며, 구체적으로는 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 철(Fe), 니켈(Ni) 등을 포함하고, 바람직하게는 팔라듐이다.

[0040] 또한, R1 및 R2는 각각 독립적으로 알킬을 의미하며, 구체적으로는 C1-C6 알킬을 의미하고 바람직하게는 메틸 또는 에틸이다.

[0041] 또한, R3는 알킬 또는 아릴을 의미하며, 구체적으로는 C1-C6 알킬 또는 페닐이고, 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 페닐이다.

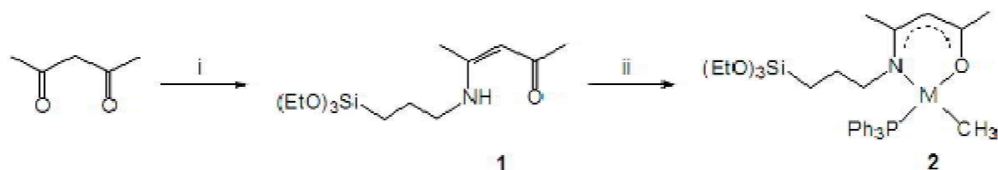
[0042] 상기 불균일성 β -케토이미네이토포스파닐-전이금속 착화합물은 다음과 같은 단계를 거쳐 얻을 수 있다.

[0043] 1 단계: 2,4-펜탄에디온(pentanedione)과 3-아미노프로필트리알콕시실란(3-aminopropyltrialkoxysilane)을 반응시켜 β -케토이미노프로필트리알콕시실란(ketoiminopropyltrialkoxysilane)을 합성한다.

[0044] 2 단계 : 1 단계에서 얻어진 화합물을 탈수소화과정을 거친 후 전이금속과 반응시킨다.

[0045] 상기 제조 단계의 일 예는 다음과 같은 반응식으로 표현할 수 있다.

[0046] [반응식 1]



[0047] i) $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$, microwave heating ii) EtOTf , $\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Me}_2(\text{PPh}_3)_2$, THF, RT

[0048] 상기 [반응식 1]에서 M은 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 철(Fe), 니켈(Ni)을 포함한 각종 전이금속이 될 수 있으며, 바람직하게는 팔라듐이다.

[0049] 또한 본 발명의 또 다른 목적으로 상기 착화합물 촉매를 지지체에 고정화하여 반응 이후 자력을 이용하거나 침강 또는 원심분리를 이용하여 촉매와 생성물 사이의 분리 및 촉매의 재사용을 용이하게 한다. 자력을 이용할 경우에 상기 지지체의 바람직한 예는 Fe_3O_4 에 실리카(Silica)를 코팅한 촉매($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$)이고 침강 또는 원심분리를 이용할 경우에 상기 지지체의 바람직한 예는 실리카겔이다.

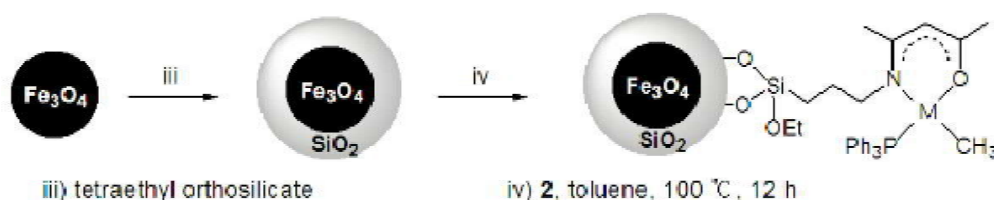
[0050] 상기 고정화된 복합체 촉매의 제조 방법의 일 예는 다음과 같다.

[0051] 단계 a : 상업적으로 판매되는 나노 Fe_3O_4 입자에 졸-겔 방식으로 실리카를 얇게 코팅한다. 실리카는 테트라에틸 오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate)로부터 얻을 수 있으며, 이의 농도 조절을 통해 코팅 두께를 조절할 수 있다.

[0052] 단계 b : 상기 [화학식 1]의 촉매와 상기 실리카가 코팅된 Fe_3O_4 를 톨루엔 등의 배지에서 반응시킨다.

[0053] 상기 제조 단계는 다음과 같은 반응식으로 표현 할 수 있다.

[0054] [반응식 2]



[0055] iii) tetraethyl orthosilicate

iv) 2, toluene, 100 °C, 12 h

[0056] 상기 고정화된 복합체 촉매의 제조 방법의 다른 예는 다음과 같다.

[0057] 단계 a' : 화학식 1의 화합물을 유기 용매에 용해시킨다.

[0058] 단계 b' : 실리카겔을 상기 유기용매에 첨가하고 가열하여 화학식 1의 화합물을 고정화시킨다.

[0059] 본 발명에 따른 β -케토이미네이토포스파닐-전이금속 착화합물은 아릴 할라이드의 커플링 반응을 촉진시켜 이로 인한 다양한 화합물의 효율적인 생성을 가능케 한다. 상기 아릴 할라이드의 커플링 반응의 예로는 본 발명이 속하는 분야에서 일반적으로 알려진 아릴 할라이드의 커플링 반응은 제한 없이 적용될 수 있으며, 구체적인 예로는 스즈키(Suzuki) 커플링 반응, 소노가시라(Sonogashira) 커플링 반응, 슈틸레(Stille) 커플링 반응, 헵(Heck) 커플링 반응, 울만(Ullmann) 커플링 반응 및 산화반응을 들 수 있다.

[0060] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0061] 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0062] **합성예 1. β -ketoiminopropyltriethoxysilane의 합성**

[0063] 2,4-Pentanedione(1.1g, 11.0mmol)과 3-aminopropyltriethoxysilane(2.21g, 10.0 mmol)를 10 mL 유리관에 부은 후, 봉합하여 반응시킨다. 반응온도는 130℃이하를 유지하며, 150W에서 3 분 동안 반응시킨다.

[0064] **합성예 2. β -ketoiminatopropyltriethoxysilanephosphanly Pd 복합체의 합성**

[0065] THF(TetraHydroFuran)(10 mL)에 $Tl(OC_2H_5)_3$ (0.3g, 1.2 mmol)을 혼합한 용액에 THF(10mL)에 β -ketoiminopropyltriethoxysilane(0.3g, 1.0 mmol)을 혼합한 용액을 실온에서 혼합한다. 2시간 동안 교반시킨 후 THF(5mL)에 $Pd_2(\mu-Cl)_2Me_2(PPh_3)_2$ (0.51g, 0.6 mmol)을 혼합한 용액을 혼합한다. 2시간 혼합 후 생성물을 여과하고 세척하여 얻는다.

[0066] **합성예 3. 실리카가 코팅된 Fe_3O_4 의 합성**

[0067] 상용화된 나노 Fe_3O_4 입자(Aldrich Chemical Co. 제조)를 tetraethyl orthosilicate와 반응시켜 실리카를 코팅시킨다.

[0068] **합성예 4. 실리카 코팅된 Fe_3O_4 를 지지체로 하는 β -ketoiminatopropyltriethoxysilanephosphanly Pd 복합체의 합성**

[0069] 실시예 3에서 완성된 실리카가 코팅된 Fe_3O_4 (1.0g)와 실시예 2에서 완성된 물질(0.15g 0.23mmol)을 톨루엔(10mL) 용매에 혼합한 용액을 12 시간 동안 반응시킨다. 냉각한 후 생성물을 자력에 의해 분리한다. 염화 메틸렌으로 여러 번 세척한 후 60℃에서 진공상태로 건조한다.

[0070] **합성예 5. 실리카젤을 지지체로 하는 β -ketoiminatopropyltriethoxysilanephosphanly Pd 복합체의 합성**

[0071] 실리카젤(Merck사에서 구입)과 실시예 2에서 완성된 물질(0.15g 0.23mmol)을 톨루엔(10mL)용매에 혼합한 용액을 12 시간 동안 반응시킨다. 냉각한 후 생성물을 침강 또는 원심분리에 의해 분리한다. 염화 메틸렌으로 여러 번 세척한 후 60℃에서 진공상태로 건조한다.

[0072] **실시예 1. 스즈키(Suzuki) 커플링 반응의 설계**

[0073] 염화 아릴(1.0mmol), 아릴 보론산(arylboronic acid)(1.2mmol), K_2CO_3 (276mg, 2.0mmol), TBAB(Tetra-n-butylammonium bromide)(161mg, 0.5mmol)과 합성예 4에서 완성된 촉매(이하 ‘촉매 4’)(23.8g, 0.21 mmol/g, 0.5mol%)를 물(2.0mL)에서 60℃, 대기압 조건으로 혼합하였다. 자력에 의해 촉매를 분리하고, diethyl ether을 이용하여 2회 유기물을 추출하였다. 유기체는 $MgSO_4$ 에 의해 건조되며, 용매는 저기압에서 기화되었다. 분리된 촉매는 어떠한 전처리 과정 없이 재사용이 가능하였다. 그 밖의 구체적인 생성물, 반응시간, 수율은 [표 1]과 같다.

[0074] **실시예 2. 소노가시라(Sonogashira) 커플링 반응의 설계**

[0075] 염화 아릴(1.0mmol), 알킨(1.2mmol), 피페리딘(piperidine)(170mg, 2.0mmol), TBAB(161mg, 0.5mmol), 및 촉매 4(23.8mg, 0.21mmol/g, 0.5mol%)를 물(2.0mL)에서 60℃, 대기압 조건으로 혼합하였다. 이후의 과정은 실시예 1과 동일하며, 분리된 촉매는 어떠한 전처리 과정 없이 재사용이 가능하였고, 구체적인 생성물, 반응시간, 수율

은 [표 2]와 같다.

[0076] **실시예 3. 슈틸레(Stille) 커플링 반응의 설계**

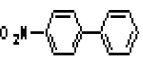
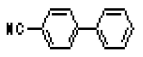
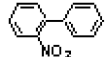
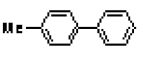
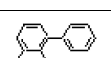
[0077] 염화 아릴(1.0mmol), 유기주석(organostannane)(1.2mmol), CsF(302mg, 2.0mmol) 및 촉매 4(23.8mg, 0.21mmol/g, 0.5 mol%)를 EtOH-H₂O(2.0mL, 1:1, v/v)에서 50℃로 혼합하였다. 자력으로 촉매를 분리한 후, EtOH 용매는 저기압에서 제거되었고, diethyl ether(5mL)와 물(2mL)를 가하고, 층을 분리하여 diethyl ether과 함께 수성층을 추출하였다. 유기체가 포함된 층을 MgSO₄ 로 건조하고, 여과한 후 용매를 제거하였다. 분리된 촉매는 어떠한 전처리 과정 없이 재사용이 가능하였고, 구체적인 생성물, 반응시간, 수율은 [표 3]과 같다.

[0078] **실시예 4. 촉매의 재사용**

[0079] 촉매 4의 재사용 시 촉매 활성화에 영향이 있는지 판단하기 위해 실험하였다. 이는 phenylboronic acid 하에서 4-chloroanisole과 phenylacetylene의 반응에서 촉매 4를 투입하는 방법으로 실험하였다. 각각의 반응 이후 외부의 자력으로 간단하게 촉매를 분리하였으며, 전처리 없이 재투입하였다. GC를 사용하여 수율을 체크하였으며, ICP-AES를 사용하여 분리 후 생성물에 존재하는 팔라듐의 양을 체크하였다. 구체적인 결과는 [표 4]와 같다.

표 1

[0080] 염화 아릴과 아릴 보론산에서의 스즈키 커플링 반응 결과

생성물	수율(%)	반응시간(h)	비고
	88	10	TABA 불포함 반응온도 80℃
	93	4	-
	95	3	-
	92	3	-
	91	3	-
	83	10	TABA 불포함 반응온도 80℃
	94	5	-
	93	5	-
	87	5	-
	89	6	-
	87	6	-
	82	6	-
	90	6	-
	93	5	-

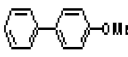
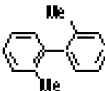
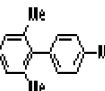
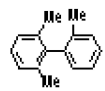
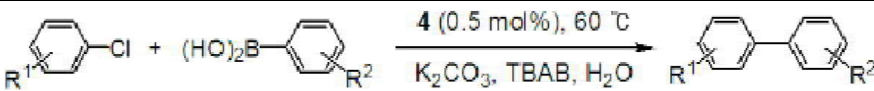
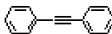
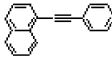
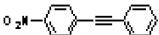
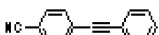
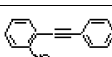
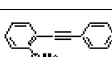
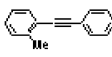
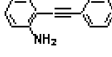
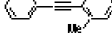
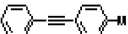
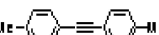
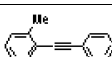
	92	5	-
	91	5	-
	84	5	-
	86	8	-
	15	77	반응온도 80℃
	71	15	반응온도 80℃
			

표 2

[0081]

염화 아릴과 알킨에서의 소노가시 커플링 반응 결과

생성물	수율(%)	반응시간(h)	비고
	94	5	-
	91	6	-
	96	4	-
	95	4	-
	93	4	-
	93	6	-
	91	6	-
	86	6	-
	81	6	-
	83	6	-
	88	6	-
	94	6	-
	82	6	-
	81	15	반응온도 80℃

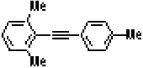
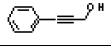
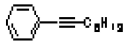
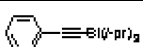
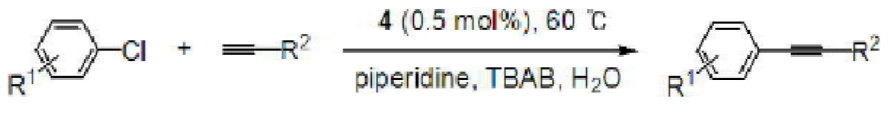
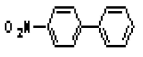
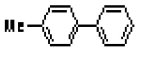
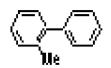
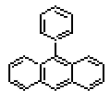
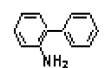
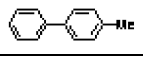
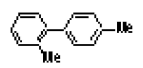
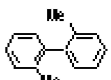
	74	15	반응온도 80℃
	92	5	-
	87	8	-
	90	8	-
			

표 3

[0082]

염화 아릴과 유기주석 화합물에서의 슈틸레 커플링 반응 결과

생성물	수율(%)	반응시간(h)	비고
	95	3	-
	92	5	반응온도 25℃
	96	2	-
	94	2	-
	92	3	-
	94	3	-
	92	4	-
	91	4	-
	92	4	-
	89	3	-
	86	4	-
	91	4	-
	89	5	-
	92	5	-
	86	6	-

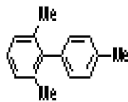
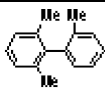
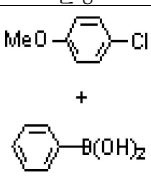
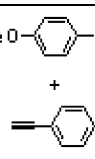
	81	12	반응온도 70℃
	72	12	반응온도 70℃
	87	5	-
	90	5	-
$R^1-C_6H_4-Cl + (Bu)_3Sn-R^2 \xrightarrow[CsF, EtOH-H_2O]{4 (0.5 mol\%), 50^\circ C} R^1-C_6H_4-R^2$			

표 4

반응	횟수	수율(%)	팔라듐 잔류량(ppm)
	1	96	0.19
	3	95	0.02
	5	96	0.009
	7	96	0.003
	10	95	0.0004
	1	95	0.16
	3	96	0.03
	5	95	0.006
	7	94	0.001
	10	94	0.0005

[0084] 본 실험결과에서 확인 한 바와 같이, 본 발명의 촉매는 아릴 할라이드, 특히 염화 아릴의 원활한 커플링 반응을 촉진 시키며, 재사용이 유용하고 재사용시에도 촉매의 성능이 저하되지 않음을 알 수 있다.

[0085] 또한, 본 발명자들은 Heck(Heck) 커플링 반응, Ullmann(Ullmann) 커플링 반응 및 산화반응에 본 발명에 따른 복합체 촉매를 적용하여 염화 아릴의 원활한 커플링 반응이 이루어짐을 확인하였다.

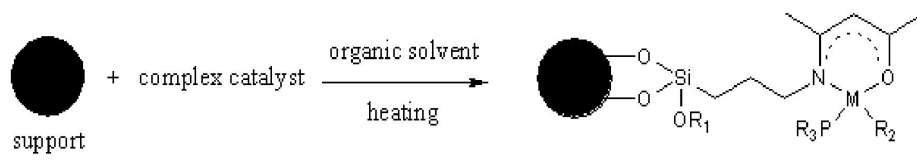
[0086] 도 2는 a)응집된 Fe₃O₄, b)팔라듐-실리카-Fe₃O₄ 복합체 c) 복합체로부터 분리된 Fe₃O₄, d)팔라듐-실리카-Fe₃O₄의 TEM 이미지를 나타낸다. 도 2에서 확인할 수 있는 바와 같이 팔라듐이 지지체에 고정된 촉매가 얻어짐을 알 수 있다.

[0087] 도 3은 외부 자력에 의한 본 발명의 촉매(합성에 4에서 얻은 촉매)의 분리과정에 대한 사진이다. 도 3에서와 같이 촉매를 자력에 의해 쉽게 분리할 수 있음을 알 수 있다.

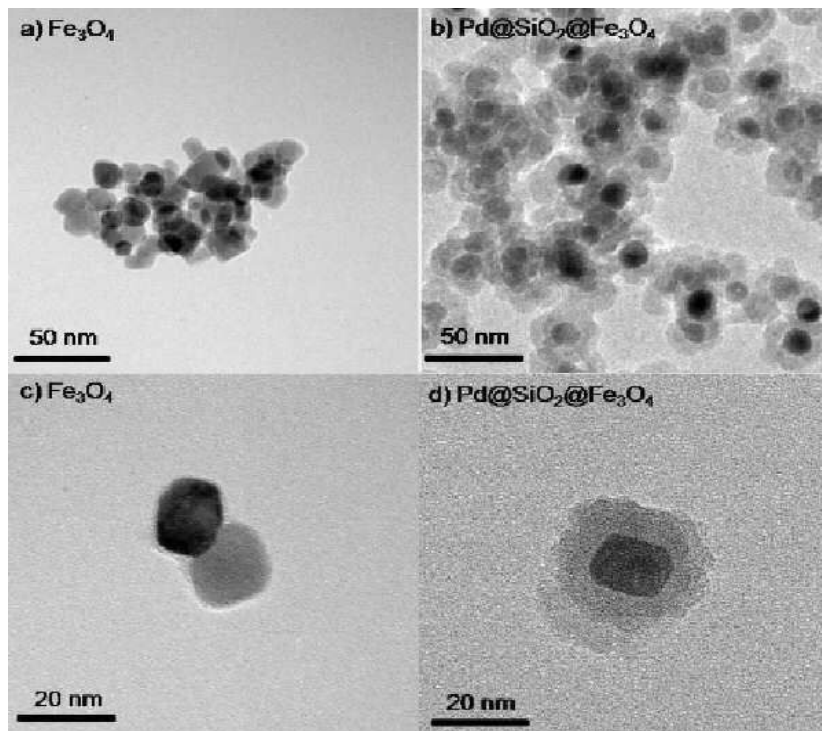
[0088] 도 4는 10회의 재사용 이후 본 발명의 촉매(합성에 4에서 얻은 촉매)의 TEM 이미지를 나타낸다. 10회 사용 이후에도 촉매의 외형을 거의 그대로 유지함을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3



도면4

