



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0051706
(43) 공개일자 2017년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 68/06 (2006.01) B01J 23/14 (2006.01)
B01J 31/12 (2006.01) C07C 69/76 (2006.01)
C07C 69/96 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 68/06 (2013.01)
B01J 23/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0152189

(22) 출원일자 2015년10월30일

심사청구일자 2016년11월02일

(71) 출원인

롯데첨단소재(주)

전라남도 여수시 여수산단로 334-27 (평여동)

(72) 발명자

이승환

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)

김동백

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인아주

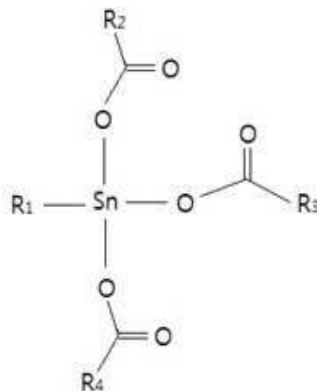
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 방향족 카보네이트의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 화학식 1로 표시되는 측매 존재 하에, 디알킬 카보네이트와 방향족 알코올을 반응시키는 단계를 포함하는 방향족 카보네이트의 제조방법에 관한 것이다.

[화학식 1]



(52) CPC특허분류

B01J 31/122 (2013.01)

C07C 69/76 (2013.01)

C07C 69/96 (2013.01)

(72) 발명자

이정재

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)

배진용

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동)

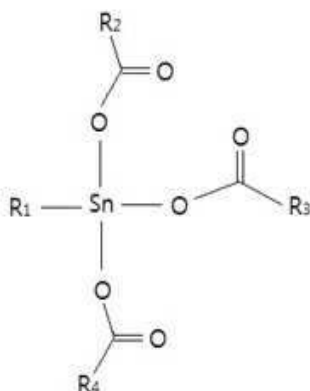
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 촉매 존재 하에, 디알킬 카보네이트와 방향족 알코올을 반응시키는 단계를 포함하는 방향족 카보네이트의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁은 탄소수 1 내지 5인 알킬기이고, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 10인 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10인 할로겐 치환된 알킬기임.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R₁은 부틸기인 방향족 카보네이트의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 탄소수 5 내지 10인 분지형 알킬기인 방향족 카보네이트의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

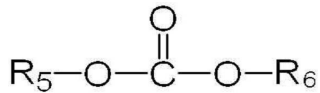
상기 촉매 사용량은 디알킬 카보네이트 65mmol 당 0.001 내지 0.1mmol인 방향족 카보네이트의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 디알킬 카보네이트는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 방향족 카보네이트 제조방법:

[화학식 2]



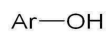
상기 화학식 2에서, R₅ 및 R₆은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기임.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 방향족 알코올은 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 방향족 카보네이트 제조방법:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, Ar은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이다.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 촉매 존재 하에서 디알킬 카보네이트와 방향족 알코올을 5분간 반응시킨 후에 하기 식 (1)에 따라 계산한 방향족 카보네이트의 수율이 2.0 내지 4.5%인 방향족 카보네이트의 제조방법.

식 (1): 방향족 카보네이트의 수율(%) = 디알킬 카보네이트의 전환율 × 선택도

상기 식 (1)에서 디알킬 카보네이트의 전환율은 하기 식 (2)에 의해 계산된 값이며, 선택도는 하기 식 (3)에 의해 계산된 값임.

식 (2): 디알킬 카보네이트의 전환율 = (생성된 방향족 카보네이트의 몰수 / 투입된 디알킬 카보네이트 몰수) × 100

식 (3): 선택도 = {생성된 방향족 카보네이트 몰수 / (생성된 방향족 카보네이트 몰수 + 에테르 몰수)} × 100

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 촉매 존재 하에서 디알킬 카보네이트와 방향족 알코올을 5분간 반응시킨 후에 하기 식 (4)에 따라 계산한 TON(TurnOver Number)이 200 내지 300인 방향족 카보네이트의 제조방법.

식 (4): TON = 디알킬 카보네이트가 방향족 카보네이트로 전환된 몰수 / 사용된 촉매의 몰수

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 방향족 카보네이트의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 본 발명은 특정 촉매를 사용하여 고수율로 방향족 카보네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 방향족 카보네이트는 맹독성의 포스젠을 대체할 수 있는 친환경 카르보닐원이다. 방향족 카보네이트는 일산화탄소, 이산화탄소, 요소류 등과 방향족 알코올 화합물의 반응을 통하여 얻을 수 있으나, 이러한 반응은 반응 시

부산물 발생, 생성물에 불순물 유입, 고가의 촉매 사용, 복잡한 공정 등과 같은 문제점들이 있다.

[0003] 상기 문제점들을 해결하기 위하여, 지방족 카보네이트(디알킬 카보네이트)와 방향족 알코올의 에스테르 교환법을 이용하여 방향족 카보네이트를 제조하는 방법이 개발되었다. 상기 에스테르 교환법에 사용되는 촉매로는 PbO , TiX_4 (X = 알콕시, 아릴옥시기 또는 할로젠), $SnR_2(X)_2$ (R = 알킬기, X = 알콕시, 아릴옥시기 또는 할로젠) 등의 화합물이 알려져 있다.

[0004] 그러나, PbO 촉매는 안정성은 높으나 촉매의 활성이 낮아 에스테르 교환 반응의 속도가 매우 느리다. 이에 따라, 미반응 디알킬 카보네이트를 여러 번 재순환(recycle)시켜야 하기 때문에 그 횟수를 줄일 수 있는 반응성이 증가된 촉매가 요구되고 있다. TiX_4 및 $SnR_2(X)_2$ 는 PbO 촉매에 비해 활성은 높으나, 안정성이 부족하고, 에테르 등의 부산물이 상당량 발생한다는 단점이 있다.

[0005] 따라서, 디알킬 카보네이트를 출발물질로 하여 안정적이고 고수율로 방향족 카보네이트를 제조할 수 있는 방법의 개발이 필요한 실정이다.

[0006] 관련 선행기술이 한국공개특허 10-2013-0075416호에 기재되어 있다.

발명의 내용

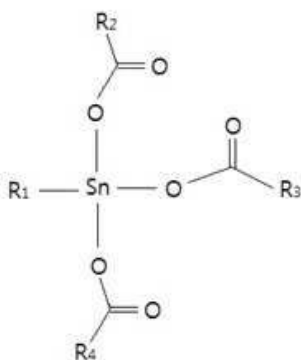
해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 에스테르기를 포함하는 고회성 주석 촉매를 사용하여 디알킬 카보네이트의 초기 반응성을 향상시킴으로써, 고수율로 방향족 카보네이트를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 일 측면에서, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 촉매 존재 하에, 디알킬 카보네이트와 방향족 알코올을 반응시키는 단계를 포함하는 방향족 카보네이트의 제조방법을 제공한다.

[0009] [화학식 1]



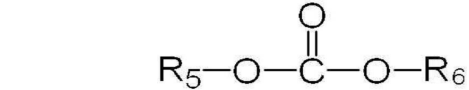
[0010]

[0011] 상기 화학식 1에서, R_1 은 탄소수 1 내지 5인 알킬기이고, R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 10인 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10인 할로젠 치환된 알킬기이며, 바람직하게는, 상기 R_1 은 부틸기일 수 있고, 상기 R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로, 탄소수 5 내지 10인 분지형 알킬기일 수 있다. 더 바람직하게는, 상기 R_1 은 부틸기이고, 상기 R_2 , R_3 및 R_4 는 에틸헥실기일 수 있다.

[0012] 일 구체예에 따르면, 본 발명의 방향족 카보네이트 제조방법에 있어서, 상기 촉매 사용량은 디알킬 카보네이트 65mmol 당 0.001 내지 0.1mmol일 수 있으며, 바람직하게는 0.005 내지 0.05mmol일 수 있다.

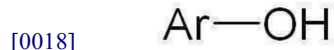
[0013] 한편, 상기 디알킬 카보네이트는 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있으며, 상기 방향족 알코올은 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

[0014] [화학식 2]



[0016] 상기 화학식 2에서, R₅ 및 R₆은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

[0017] [화학식 3]



[0019] 상기 화학식 3에서, Ar은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이다.

[0020] 한편, 본 발명에 따른 방향족 카보네이트 제조방법은 상기 화학식 1로 표시되는 촉매 존재 하에서 디알킬 카보네이트와 방향족 알코올을 5분간 반응시킨 후 하기 식 (1)에 따라 측정된 수율이 2.0 내지 4.5%일 수 있다.

[0021] 식 (1): 수율(%) = 디알킬 카보네이트의 전환율 × 선택도

[0022] 상기 식 (1)에서 디알킬 카보네이트의 전환율은 하기 식 (2)에 의해 계산된 값이며, 선택도는 하기 식 (3)에 의해 계산된 값임.

[0023] 식 (2): 디알킬 카보네이트의 전환율 = (생성된 방향족 카보네이트의 몰수 / 투입된 디알킬 카보네이트 몰수) × 100

[0024] 식 (3): 선택도 = {생성된 방향족 카보네이트 몰수 / (생성된 방향족 카보네이트 몰수 + 에테르 몰수)} × 100

[0025] 또한, 본 발명에 따른 방향족 카보네이트 제조방법은 상기 화학식 1로 표시되는 촉매 존재 하에서 디알킬 카보네이트와 방향족 알코올을 5분간 반응시킨 후에 하기 식 (4)에 따라 측정된 TON(TurnOver Number)이 200 내지 300, 바람직하게는, 220 내지 270일 수 있다.

[0026] 식 (4): TON = 디알킬 카보네이트가 방향족 카보네이트로 전환된 몰수 / 사용된 촉매의 몰수

발명의 효과

[0027] 본 발명에서 사용되는 화학식 1의 촉매는 루이스 산도가 높아, 이를 사용할 경우 디알킬 카보네이트의 초기 반응성을 향상되며, 이로 인해 고수율로 방향족 카보네이트를 제조할 수 있다.

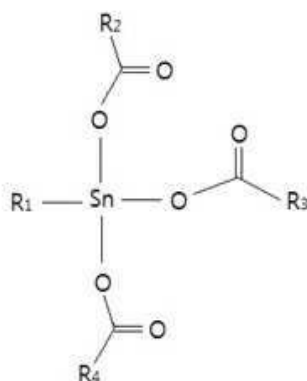
[0028] 또한, 본 발명에서 사용되는 화학식 1의 촉매는 활성이 높아 적은 양의 촉매만으로도 높은 수율을 달성할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0030] 본 발명에 따른 방향족 카보네이트의 제조방법은, 하기 화학식 1로 표시되는 촉매 존재 하에, 디알킬 카보네이트와 방향족 알코올을 반응시키는 단계를 포함한다.

[0031] [화학식 1]



[0032]

[0033] 이때, 상기 화학식 1에서, 상기 R₁은 탄소수 1 내지 5인 알킬기, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 등일 수 있으며, 바람직하게는 부틸기일 수 있다.

[0034] 상기 R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10인 알킬기일 수 있으며, 예를 들면, 비치환된 탄소수 1 내지 10인 알킬기 또는 할로젠 치환된 탄소수 1 내지 10인 알킬기일 수 있다. 한편, 상기 R₂, R₃ 및 R₄는 직쇄형 또는 분지형 알킬기일 수 있으며, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 10인 분지형 알킬기일 수 있다. 더 바람직하게는, 상기 R₂, R₃ 및 R₄는 에틸헥실기일 수 있다. 가장 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 촉매는 모노-부틸틴 트리스(2-에틸헥사노에이트)일 수 있다.

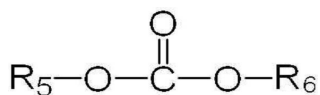
[0035] 상기 화학식 1로 표시되는 촉매는 에스테르기를 함유하여, 통상적인 방향족 카보네이트 제조용 촉매(PbO, TiX₄(X = 알콕시기, 아릴옥시기 또는 할로젠), SnR₂(X)₂(R = 알킬기, X = 알콕시기, 아릴옥시기 또는 할로젠) 등)에 비하여 루이스 산도(Lewis acidity)가 높다. 이로 인해, 상기 화학식 1로 표시되는 촉매를 사용할 경우, 디알킬 카보네이트의 초기 반응성이 높아지고, 방향족 카보네이트를 고수율로 얻을 수 있다.

[0036] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 촉매는 주석에 결합된 알킬 치환기가 1개인 모노알킬 타입으로, 촉매 안정성 및 반응성이 모두 우수하다. 주석에 결합된 알킬기가 2 이상인 경우에는, 입체 장애가 발생하여 반응성이 저하되며, 주석에 알킬기가 결합되어 있지 않으면 촉매 안정성이 떨어진다는 문제점이 있다.

[0037] 한편, 본 발명에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 촉매의 사용량은 디알킬 카보네이트 65mmol 당 0.001 내지 0.1mmol, 바람직하게는 0.005 내지 0.05mmol일 수 있다. 상기 범위에서, 높은 수율을 얻을 수 있으며, 경제성도 우수하다. 본 발명의 화학식 1의 촉매는 활성이 높기 때문에, 종래에 통상적으로 사용되었던 방향족 카보네이트 제조용 촉매들에 비해 상대적으로 적은 양으로도 높은 수율을 달성할 수 있다.

[0038] 한편, 본 발명에서 사용되는 상기 디알킬 카보네이트는, 예를 들면, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0039] [화학식 2]



[0040]

[0041] 상기 화학식 2에서, R₅ 및 R₆는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

[0042] 구체예에서, 상기 디알킬 카보네이트로는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들면, 디메틸 카보네이트가 사용될 수 있다.

[0043] 본 발명에서 사용되는 상기 방향족 알코올은 예를 들면, 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

- [0044] [화학식 3]
- [0045] $\text{Ar}-\text{OH}$
- [0046] 상기 화학식 3에서, Ar은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이다.
- [0047] 구체예에서, 상기 방향족 알코올로는 페놀, 크레졸(각 이성체), 크실레놀(각 이성체), 트리메틸페놀(각 이성체), 테트라메틸페놀(각 이성체), 에틸페놀(각 이성체), 프로필페놀(각 이성체), 부틸페놀(각 이성체), 디에틸페놀(각 이성체), 메틸에틸페놀(각 이성체), 메틸프로필페놀(각 이성체), 디프로필페놀(각 이성체), 메틸부틸페놀(각 이성체), 펜틸페놀(각 이성체), 헥실페놀(각 이성체), 시클로헥실페놀(각 이성체), 메톡시페놀(각 이성체), 에톡시페놀(각 이성체), 나프톨(각 이성체), 각종 치환 나프톨류, 히드록시피리딘(각 이성체), 히드록시쿠마린(각 이성체), 히드록시퀴놀린(각 이성체) 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 예를 들면 탄소수 6 내지 10의 방향족기를 포함하는 알코올을 사용할 수 있고, 구체적으로 페놀을 사용할 수 있다. 사용되는 방향족 알코올에 따라, 제조되는 방향족 카보네이트의 방향족기가 변화된다. 예를 들어, 페놀을 사용할 경우, 알킬페닐 카보네이트, 디페닐 카보네이트 등을 제조할 수 있다.
- [0048] 구체예에서, 상기 반응 시, 디알킬 카보네이트와 상기 방향족 알코올의 몰비(디알킬 카보네이트 : 방향족 알코올)는 1 : 1 내지 1 : 10, 예를 들면 1 : 1.5 내지 1 : 5일 수 있다. 상기 범위에서 고수율로 방향족 카보네이트를 얻을 수 있다.
- [0049] 본 발명의 방향족 카보네이트 제조방법에서, 상기 디알킬 카보네이트 및 방향족 알코올의 반응(에스테르 교환 반응)은 상기 화학식 1의 촉매 존재 하에 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0050] 구체예에서, 상기 반응은 100 내지 300℃, 예를 들면 150 내지 250℃, 구체적으로 200 내지 230℃의 온도 및 1 내지 30 bar, 예를 들면 상압(1 bar) 내지 10 bar의 압력 조건에서, 1초 내지 180분, 예를 들면 1분 내지 20분 동안 수행될 수 있다. 상기 범위에서 초기 반응 속도가 빠르고, 고수율로 방향족 카보네이트를 얻을 수 있다.
- [0051] 또한, 본 발명의 방향족 카보네이트 제조방법은 제조된 방향족 카보네이트가 알킬아릴 카보네이트를 포함할 경우, 이를 불균화(disproportionation)하여 디아릴 카보네이트 및 부산물인 디알킬 카보네이트를 생성하는 단계를 더욱 포함할 수 있다. 이러한 불균화 반응은 당업자에 의해 용이하게 수행될 수 있다.
- [0052] 본 발명에 사용되는 상기 화학식 1로 표시되는 촉매는 높은 초기 활성을 가진다. 구체적으로는, 상기 화학식 1로 표시되는 촉매 존재 하에서 디알킬 카보네이트와 방향족 알코올을 5분간 반응시킨 후에 하기 식 (4)에 따라 측정된 TON(TurnOver Number)이 200 내지 300, 바람직하게는, 220 내지 270일 수 있다.
- [0053] 식 (4): $\text{TON} = \text{디알킬 카보네이트가 방향족 카보네이트로 전환된 몰수} / \text{사용된 촉매의 몰수}$
- [0054] 종래에 방향족 카보네이트 제조에 사용되었던 촉매들(PbO , TiX_4 (X = 알콕시기, 아릴옥시기 또는 할로젠), $\text{SnR}_2(\text{X})_2$ (R = 알킬기, X = 알콕시기, 아릴옥시기 또는 할로젠) 등)의 TON이 90 이하임을 감안할 때, 본 발명의 화학식 1의 촉매의 활성이 매우 높음을 알 수 있다.
- [0055] 상기와 같이 초기 활성이 높은 화학식 1의 촉매를 사용하여 방향족 카보네이트를 제조할 경우, 종래에 비해 매우 높은 수율로 방향족 카보네이트를 얻을 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 방향족 카보네이트 제조방법은 상기 화학식 1로 표시되는 촉매 존재 하에서 디알킬 카보네이트와 방향족 알코올을 5분간 반응시킨 후 하기 식 (1)에 의해 측정된 수율이 2.0% 이상, 바람직하게는 2.0 내지 4.5%일 수 있다.
- [0056] 식 (1): $\text{수율}(\%) = \text{디알킬 카보네이트의 전환율} \times \text{선택도}$
- [0057] 상기 식 (1)에서 디알킬 카보네이트의 전환율은 하기 식 (2)에 의해 계산된 값이며, 선택도는 하기 식 (3)에 의해 계산된 값임.
- [0058] 식 (2): $\text{디알킬 카보네이트의 전환율} = (\text{생성된 방향족 카보네이트의 몰수} / \text{투입된 디알킬 카보네이트 몰수}) \times 100$
- [0059] 식 (3): $\text{선택도} = \{ \text{생성된 방향족 카보네이트 몰수} / (\text{생성된 방향족 카보네이트 몰수} + \text{에테르 몰수}) \} \times 100$
- [0060] 한편, 상기 식 (3)의 에테르는 디알킬 카보네이트 및 방향족 알코올의 반응에 의해 생성되는 부산물이다.
- [0061] 종래에 방향족 카보네이트 제조에 사용되었던 PbO 계 촉매의 수율이 1.0% 이하이고, 상대적으로 높은 수율을 얻을 수 있는 Ti계 촉매의 수율도 1.5% 정도임을 감안할 때, 본 발명에서 사용되는 화학식 1의 촉매의 수율이 상

대적으로 매우 높음을 알 수 있다.

[0063] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더 자세히 설명한다. 다만, 하기 실시예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0065] **실시예 및 비교예**

[0066] 항온 유지 가능한 오일 베스(oil bath)에 내용적 54ml의 튜브형 반응기(tubular reactor)를 설치하고, 상기 반응기에 페놀(130 mmol), 디메틸 카보네이트(65 mmol), 및 하기 표 1에 기재된 촉매를 하기 표 1에 기재된 함량으로 투입한 후, 반응기 내 산소를 질소로 치환하고 반응기의 온도를 235℃로 올렸다. 상기 온도에서 5분 동안 유지하여, 방향족 카보네이트(메틸페닐 카보네이트)를 제조하였다.

[0067] 냉각기를 이용하여 반응기의 온도를 상온으로 내린 후, 하기 물성 측정방법에 따라 방향족 카보네이트의 수율, 디알킬 카보네이트(디메틸 카보네이트) 전환율 및 TON을 측정하였다. 측정 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0069] **물성 측정방법**

[0070] (1) **방향족 카보네이트의 수율(%)**: 방향족 카보네이트의 생성량(중량%)을 검출하기 위해 액체 크로마토그래피를 사용하였다. 자외선(UV, 254nm) 검출기를 사용하고, 내부 기준 물질(internal standard)로 페닐우레아를 사용하여 페닐우레아 대비 방향족 카보네이트와 에테르(아니솔)의 함량을 산출하였으며, 상기 산출량을 근거로 몰수를 계산하였다.

[0071] 그런 다음, 하기 식 (1)에 따라 방향족 카보네이트의 수율을 계산하였다.

[0072] 식 (1): 방향족 카보네이트의 수율(%) = 디알킬 카보네이트의 전환율 × 선택도

[0073] 상기 식 (1)에서 디알킬 카보네이트의 전환율은 하기 식 (2)에 의해 계산된 값이며, 선택도는 하기 식 (3)에 의해 계산된 값임.

[0074] 식 (2): 디알킬 카보네이트의 전환율 = (생성된 방향족 카보네이트의 몰수/ 투입된 디알킬 카보네이트 몰수) × 100

[0075] 식 (3): 선택도 = {생성된 방향족 카보네이트 몰수/(생성된 방향족 카보네이트 몰수 + 에테르 몰수)} × 100

[0076] (2) **TON(TurnOver Number)**: 하기 식(4)를 이용하여 TON을 계산하였다.

[0077] 식 (4): TON = 디알킬 카보네이트가 방향족 카보네이트로 전환된 몰수/사용된 촉매의 몰수

표 1

[0078]

	촉매 종류	촉매 사용량 (mmol)	생성된 방향족 카보네이트 몰수(mmol)	수율(%)	TON
실시예 1	모노부틸틴 트리(2-에틸헥사노에이트)	0.011	2.97	4.5	270
실시예 2	모노부틸틴 트리(2-에틸헥사노에이트)	0.006	1.32	2.0	220
비교예 1	티타늄 페녹사이드 ¹⁾	0.011	0.96	1.5	87
비교예 2	납페녹사이드 ²⁾	0.011	0.54	0.6	49
비교예 3	디부틸틴디메톡사이드 ³⁾	0.011	0.81	1.2	73
비교예 4	디부틸틴옥사이드 ⁴⁾	0.011	0.48	0.5	26
비교예 5	디부틸틴아세테이트 ⁵⁾	0.011	0.40	0.6	36
비교예 6	틴옥토에이트 ⁶⁾	0.011	0.07	0.1	6
비교예 7	테트라메틸틴 ⁷⁾	0.011	0	0	0

[0079] 1)Ti(OPh)₄, 2)Pb(OPh)₄, 3)Bu₂Sn(OMe)₂, 4)Bu₂Sn(=O), 5)Bu₂Sn(OAc)₂, 6)Sn(Oct)₂, 7)Me₄Sn

[0080] 상기 표 1에 기재된 바와 같이, 화학식 1의 주석 촉매를 사용한 실시예 1 및 2의 경우, 비교예들에 비해 매우 높은 수율 및 TON 값을 가짐을 알 수 있다. 특히, 촉매 사용량이 비교예들의 50% 수준인 실시예 2에서도 높은 수율 및 TON 값을 나타내었다. 이는 화학식 1의 주석 촉매의 활성이 매우 높음을 보여준다.