(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월03일
(11) 등록번호 10-1975036
(24) 등록일자 2019년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 15/00 (2006.01) *C07F 11/00* (2006.01)
C08G 64/30 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0030179
(22) 출원일자 2013년03월21일
심사청구일자 2017년09월29일
(65) 공개번호 10-2014-0115550
(43) 공개일자 2014년10월01일
(56) 선행기술조사문헌
CN102212085 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
(72) 발명자
김종찬
대전광역시 유성구 엑스포로 325 (주)SK대덕기술원 제1기숙사 127호
이한솔
대전광역시 유성구 엑스포로 325 (주)SK대덕기술원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 이연주

(54) 발명의 명칭 **신규 착화합물 존재 하에 이산화탄소/에폭사이드 공중합에 의한 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 4차 암모늄 염을 포함하는 살렌(Salen) 유형의 리간드로부터 합성된 신규 착화합물을 촉매로 사용한 이산화탄소/에폭사이드의 공중합체 제조 공정에서, 분자량 조절제를 사용하여, 폴리(알킬렌 카보네이트)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면 분자량 조절제의 사용에도 촉매 활성이 안정적으로 유지되어 원하는 수준의 저분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트)를 효율적으로 제공할 수 있는 장점이 있다. 또한 본 발명의 촉매로 신규 착화합물은 종래의 공중합 촉매보다 구조가 간단한 이상, 경제적인 제조원가로 인하여 대규모의 상업 공정에도 효율적으로 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

(72) 발명자

박효승

대전광역시 유성구 엑스포로 325 (주)SK대덕기술원 제2기숙사 2314호

이광국

서울특별시 마포구 백범로37길 12 신공덕삼성아파트 108동 1604호

함진수

대전 서구 만년남로 8, 103동 507호 (만년동, 상록수아파트)

임종호

대전광역시 유성구 배울2로 42 신동아파밀리에 509동 603호

(56) 선행기술조사문헌

JP2010001443 A*

KR1020110112061 A*

ChemCatChem, Vol.1, pp.379-383 (2009)*

The Open Organic chemistry Journal, Vol.2, pp.68-82 (2008)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

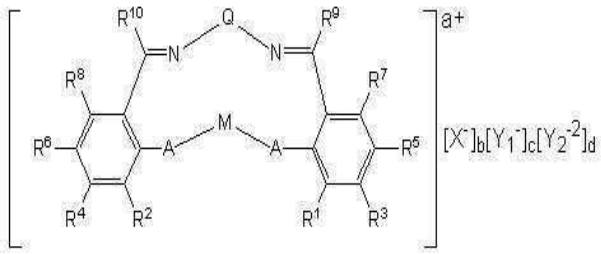
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 착화합물.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

M은 코발트 3가이고;

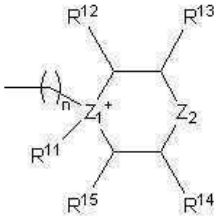
A는 산소이고;

Q는 1,2-시클로헥실렌, 페닐렌 또는 에틸렌이고;

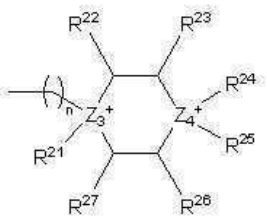
R^1 내지 R^{10}은 서로 독립적으로 수소; 할로겐; (C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; (C1-C20)알콕시; (C6-C30)아릴옥시; 포밀; (C1-C20)알킬카보닐; (C6-C20)아릴카보닐; 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼; 하기 화학식 2의 양성자단; 화학식 3의 양성자단; 화학식 5의 양성자단; 화학식 6의 양성자단; 또는 화학식 7의 양성자단이거나, 상기 R^1 내지 R^{10} 중 2개가 화학식 8의 양성자단에 의해 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

이 때 상기 R^1 내지 R^{10} 중 적어도 2개 이상은 하기 화학식 2, 화학식 3, 화학식 5, 화학식 6 및 화학식 7로 이루어진 군으로부터 선택되는 양성자단; 또는 R^1 내지 R^{10} 중 2개가 화학식 8의 양성자단에 의해 서로 연결되어 고리를 형성하며;

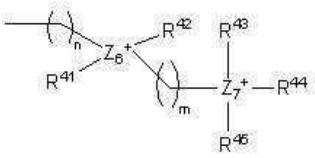
[화학식 2]



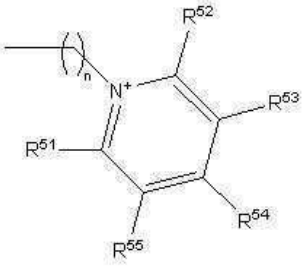
[화학식 3]



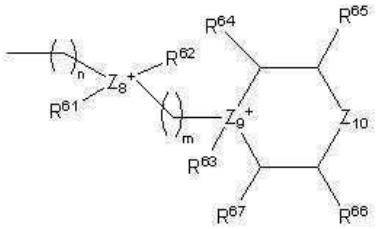
[화학식 5]



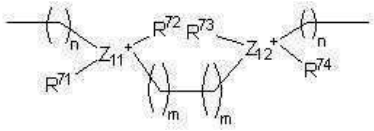
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



X^-는 할로겐 음이온; (C6-C20)아릴옥시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴옥시 음이온; (C1-C20)알킬카르복시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카르복시 음이온; (C6-C20)아릴카르복시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카르복시 음이온; (C1-C20)알콕시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알콕시 음이온; (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; (C6-C20)아릴카보네이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카보네이트 음이온; (C1-C20)알킬설포네이토(alkylsulfonate) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬설포네이토(alkylsulfonate) 음이온; (C1-C20)알킬아미도(amido) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬아미도(amido) 음이온; (C6-C20)아릴아미도(amido) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴아미도(amido) 음이온; (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; (C6-C20)아릴카바메이트 음이온; 또는 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카바메이트 음이온이고;

X^-는 M에 배위할 수도 있고;

Y_1^-는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, BF_4^-, ClO_4^-, NO_3^- 또는 PF_6^-이며;

Y_2^{-2}는 SO_4^{-2} 또는 CO_3^{-2}이며;

a는 R^1 내지 R^{10} 의 양성자단들에 포함된 1가 양이온의 총 수에 1을 더한 정수이며;

b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=a의 관계식을 만족하며;

Z_1, Z_3, Z_4, Z_6, Z_7, Z_8, Z_9, Z_{11} 및 Z_{12}는 질소 원자이며;

Z_2는 산소 원자이며;

Z_{10}은 산소 원자 또는 메틸렌기(-CH_2-)이며;

n은 1 내지 10의 정수이고;

m은 1 내지 10의 정수이고;

R^{11} 및 R^{54}는 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 또는 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐이고;

R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{41}, R^{42}, R^{43}, R^{44}, R^{45}, R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{55}, R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64}, R^{65}, R^{66}, R^{67}, R^{71}, R^{72}, R^{73} 및 R^{74} 는 서로 독립적으로 수소; (C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 또는 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐이다.]

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 R^1, R^2, R^5 및 R^6 중 적어도 2개 이상은 제 1항의 화학식 2, 화학식 3, 화학식 5, 화학식 6 및 화학식 7로 이루어진 군으로부터 선택되는 양성자단; 또는 R^1, R^2, R^5 및 R^6 중 2개가 화학식 8의 양성자단에 의해 서로 연결되어 고리를 형성하는 착화합물.

청구항 5

제 4항에 있어서,

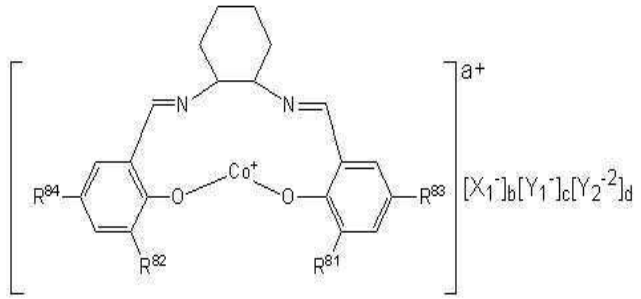
상기 R^3, R^4, R^7, R^8, R^9 및 R^{10}은 수소인 착화합물.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 착화합물은 하기 화학식 10 또는 화학식 11의 구조를 갖는 착화합물.

[화학식 10]



[상기 화학식 10에서,

R^{81} 및 R^{82}는 서로 동일하게 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이거나; 또는 서로 동일하게 제 1항의 화학식 2, 화학식 3, 화학식 5, 화학식 6 및 화학식 7로 이루어진 군으로부터 선택되는 양성자단이며;

R^{83} 및 R^{84}는 서로 동일하게 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이거나; 또는 서로 동일하게 제 1항의 화학식 2, 화학식 3, 화학식 5, 화학식 6 및 화학식 7로 이루어진 군으로부터 선택되는 양성자단이며;

단 R^{81} 및 R^{82}가 서로 동일하게 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸임과 동시에 R^{83} 및 R^{84}도 서로 동일하게 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸인 경우는 제외하고;

X_1^-는 할로겐 음이온; (C1-C20)알킬카르복시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카르복시 음이온; (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카바메이트 음이온이며;

X_1^-는 Co에 배위할 수도 있고;

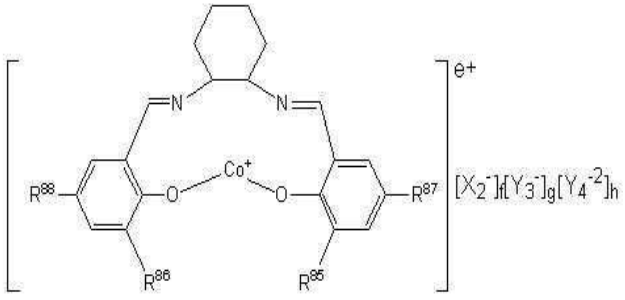
Y_1^-는 Cl^-, Br^-, BF_4^- 또는 NO_3^-이며;

Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

a는 R^{81} 내지 R^{84}의 양성자단들에 포함된 1가 양이온의 총 수에 1을 더한 정수이며;

b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=a의 관계식을 만족한다.]

[화학식 11]



[상기 화학식 11에서,

R^{85} 및 R^{86}은 서로 동일하게 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이거나; 또는 제 1항의 화학식 8의 양성자단에 의해 서로 연결되어 고리를 형성하며;

R^{87} 및 R^{88}은 서로 동일하게 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이거나; 또는 제 1항의 화학식 8의 양성자단에 의해 서로 연결되어 고리를 형성하며;

단 R^{85} 및 R^{86}이 서로 동일하게 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸임과 동시에 R^{87} 및 R^{88}도 서로 동일하게 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸인 경우는 제외하고;

X_2^-는 할로겐 음이온; (C1-C20)알킬카르복시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카르복시 음이온; (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카바메이트 음이온이며;

X_2^-는 Co에 배위할 수도 있고;

Y_3^-는 Cl^-, Br^-, BF_4^- 또는 NO_3^-이며;

Y_4^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

e는 R^{85} 내지 R^{88}의 양성자단들에 포함된 1가 양이온의 총 수에 1을 더한 정수이며;

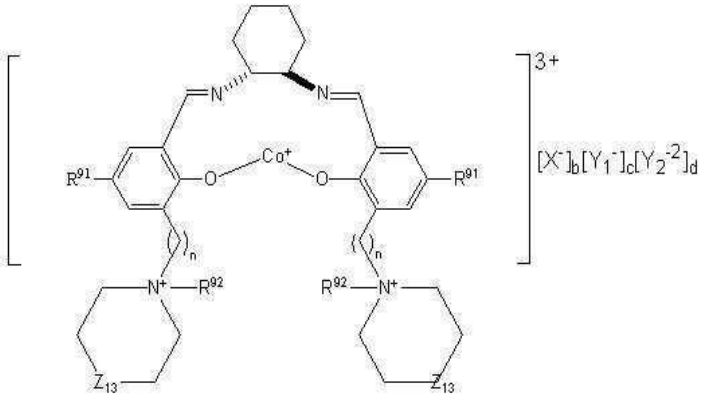
f는 1 이상의 정수이고, g는 0 이상의 정수이고, h는 0 이상의 정수이고, f+g+2h=e의 관계식을 만족한다.]

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 착화합물은 하기 화학식 12, 화학식 13, 화학식 15, 화학식 16, 화학식 18, 화학식 19, 화학식 20 및 화학식 21 중 하나의 구조를 갖는 착화합물.

[화학식 12]



[상기 화학식 12에서,

R^{91}은 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이며;

R^{92}는 (C1-C20)알킬이며;

Z_{13}은 산소 원자이며;

n은 1 내지 10의 정수이고;

X^-는 Cl^- 또는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)이며;

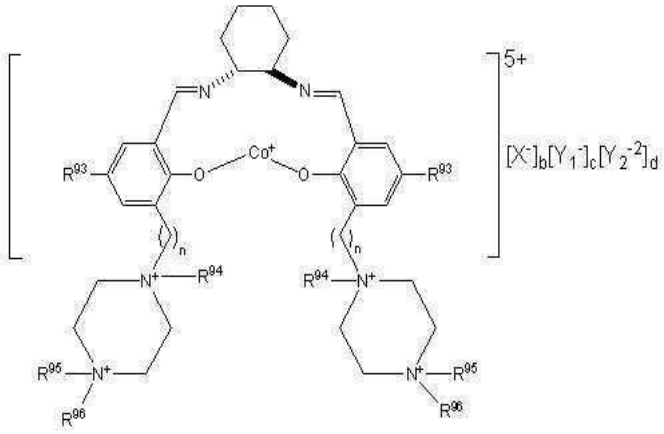
X^-는 Co에 배위할 수도 있고;

Y_1^-는 Cl^-, Br^- 또는 NO_3^-이며;

Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=3의 관계식을 만족한다.]

[화학식 13]



[상기 화학식 13에서,

R^{93}은 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이며;

R^{94}, R^{95} 및 R^{96}은 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

n은 1 내지 10의 정수이고;

X^-는 Cl^- 또는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)이며;

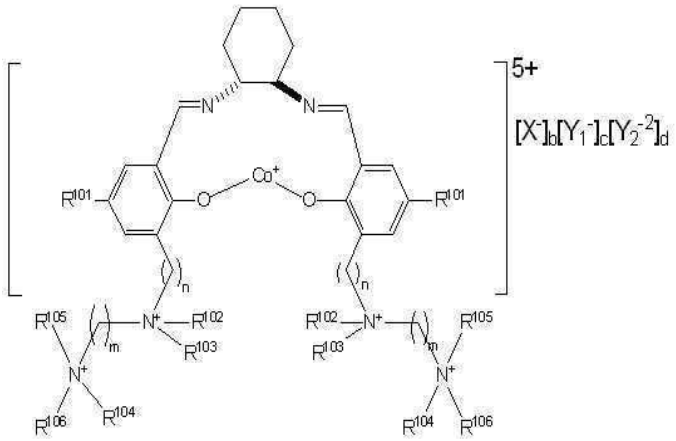
X^-는 Co에 배위할 수도 있고;

Y_1^-는 Cl^-, Br^- 또는 NO_3^-이며;

Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=5의 관계식을 만족한다.]

[화학식 15]



[상기 화학식 15에서,

R^{101}은 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이며;

R^{102}, R^{103}, R^{104}, R^{105} 및 R^{106}은 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

n은 1 내지 10의 정수이고;

m은 1 내지 10의 정수이고;

X^-는 Cl^- 또는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)이며;

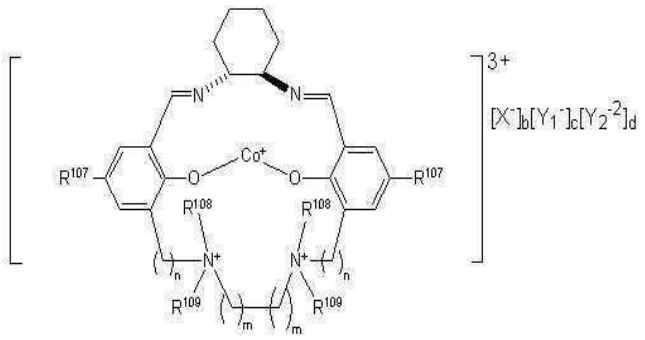
X^-는 Co에 배위할 수도 있고;

Y_1^-는 Cl^-, Br^- 또는 NO_3^-이며;

Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=5의 관계식을 만족한다.]

[화학식 16]



[상기 화학식 16에서,

R^{107}은 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이며;

R^{108} 및 R^{109}는 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

n은 1 내지 10의 정수이고;

m은 1 내지 10의 정수이고;

X^-는 Cl^- 또는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)이며;

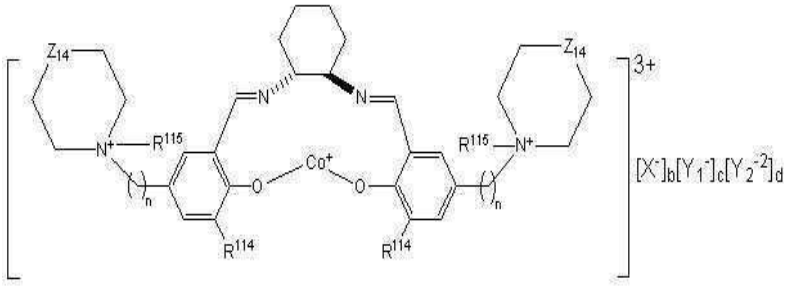
X^-는 Co에 배위할 수도 있고;

Y_1^-는 Cl^-, Br^- 또는 NO_3^-이며;

Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=3의 관계식을 만족한다.]

[화학식 18]



[상기 화학식 18에서,

R^{114}은 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이며;

R^{115}는 (C1-C20)알킬이며;

Z_{14}은 산소 원자이며;

n은 1 내지 10의 정수이고;

X^-는 Cl^- 또는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)이며;

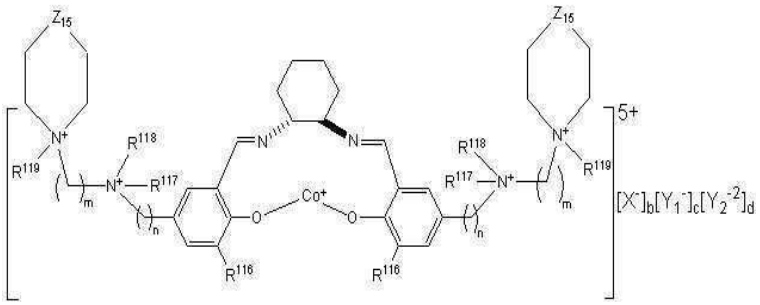
X^-는 Co에 배위할 수도 있고;

Y_1^-는 Cl^-, Br^- 또는 NO_3^-이며;

Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=3의 관계식을 만족한다.]

[화학식 19]



[상기 화학식 19에서,

R^{116}은 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이며;

R^{117}, R^{118} 및 R^{119}는 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

Z_{15}는 산소 원자 또는 메틸렌기(-CH_2-)이며;

n은 1 내지 10의 정수이고;

m은 1 내지 10의 정수이고;

X^-는 Cl^- 또는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)이며;

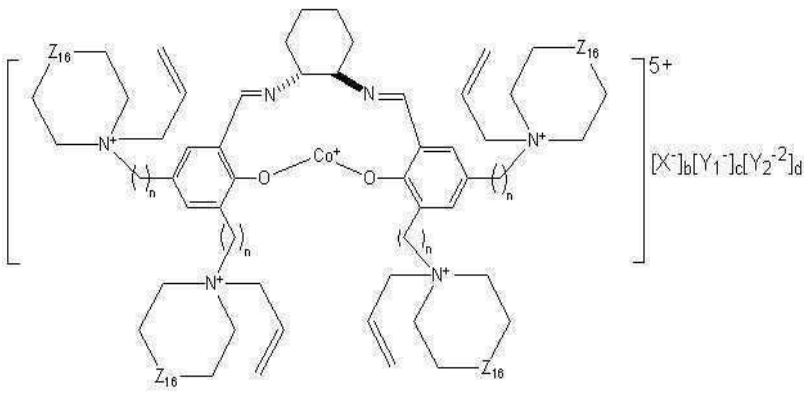
X^-는 Co에 배위할 수도 있고;

Y_1^-는 Cl^-, Br^- 또는 NO_3^-이며;

Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=5의 관계식을 만족한다.]

[화학식 20]



[상기 화학식 20에서,

Z_{16}은 산소 원자이며;

n은 1 내지 10의 정수이고;

X^-는 Cl^- 또는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)이며;

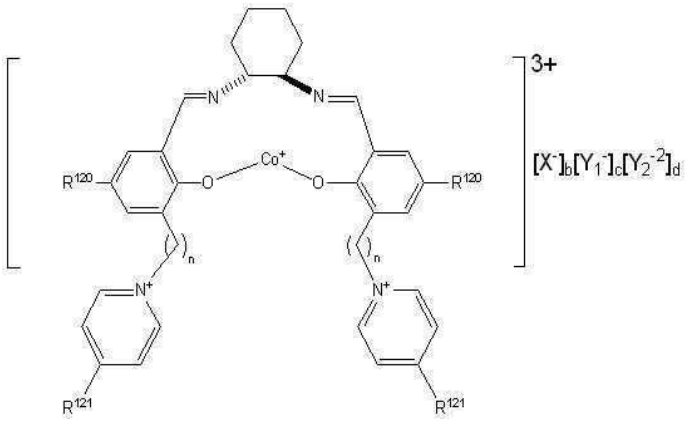
X^-는 Co에 배위할 수도 있고;

Y_1^-는 Cl^-, Br^- 또는 NO_3^-이며;

Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=5의 관계식을 만족한다.]

[화학식 21]



[상기 화학식 21에서,

R^{120}은 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이며;

R^{121}은 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이며;

n은 1 내지 10의 정수이고;

X^-는 Cl^- 또는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)이며;

X^-는 Co에 배위할 수도 있고;

Y_1^-는 Cl^-, Br^- 또는 NO_3^-이며;

Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=3의 관계식을 만족한다.]

청구항 8

제 1항, 제 4항, 제 5항, 제 6항 및 제 7항 중 어느 한 항에 따른 착화합물을 촉매로 이용하여,

분자량 조절제인 하기 화학식 9의 화합물 존재 하에,

할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C2-C20)알킬렌옥사이드; 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C4-C20)시클로알킬렌옥사이드; 및 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시 또는 (C1-C20)알킬로 치환 또는 비치환된 (C8-C20)스타이렌옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 에폭사이드 화합물 및 이산화탄소를 공중합하는 단계를 포함하는 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

[화학식 9]

$J(LH)_c$

[상기 화학식 9에서, J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 c가 라디칼이고; LH는 -OH 또는 $-CO_2H$ 이고; c는 1내지 10의 정수이고 c가 2 이상일 경우 LH는 서로 같거나 다를 수 있다.]

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 화학식 9의 화합물에서 c는 1이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소수 1 내지 60의 하이드로카빌 라디칼인 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 화학식 9의 화합물에서 c는 2이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소수 1 내지 60의 하이드로카빌 디라디칼인 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 화학식 9의 화합물에서, LH가 $-CO_2H$이고; J가 $-[CR_2]_n-$ (n은 0 내지 20의 정수이고; R은 동일하거나 상이할 수 있으며 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸), 파라-페닐렌, 메타-페닐렌, 오소-페닐렌 또는 2,6-나프탈렌 디일인 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 화학식 9의 화합물에서, LH가 -OH이고; J가 $-[CR_2]_n-$ (n은 0 내지20의 정수이고; R은 동일하거나 상이할 수 있으며 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸), $-CH_2CH_2N(R)CH_2CH_2-$ (R은 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌) 또는 $-[CH_2CH(R)O]_nCH_2CH(R)-$ (n은 0 내지 10의 정수이고; R은 수소 또는 메틸)인 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

청구항 13

제 10항에 있어서,

상기 화학식 9의 화합물에서, 두 개의 LH중 하나는 -OH이고 나머지 하나는 $-CO_2H$이고, J가 페닐렌인 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

청구항 14

제 8항에 있어서,

상기 화학식 9의 화합물에서, c는 3이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 트리라디칼인 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 화학식 9의 화합물에서, LH가 $-CO_2H$이고; J는 1,2,3-프로판트리일, 1,2,3-벤젠트리일, 1,2,4-벤젠트리일

또는 1,3,5-벤젠트리일인 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

청구항 16

제 8항에 있어서,

상기 화학식 9의 화합물에서, c는 4이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 테트라라디칼인 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

청구항 17

제 16항에 있어서,

상기 화학식 9의 화합물에서, LH는 $-CO_2H$이고; J는 1,2,3,4-부탄테트라일 또는 1,2,4,5-벤젠테트라일인 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

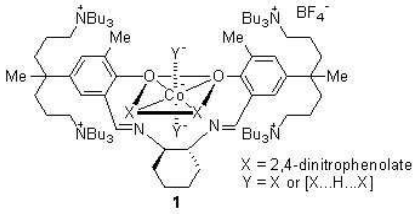
[0001] 본 발명은 4차 암모늄 염을 포함하는 살렌(Salen) 유형의 리간드로부터 합성된 신규 착화합물을 촉매로 사용한 이산화탄소/에폭사이드의 공중합체 제조 공정에서, 분자량 조절제를 사용하여, 폴리(알킬렌 카보네이트)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폴리(알킬렌 카보네이트)는 생분해가 용이한 고분자로서, 예를 들면, 포장재 또는 코팅재로서 유용한 재료이다. 폴리(알킬렌 카보네이트)를 에폭사이드 화합물과 이산화탄소로부터 제조하는 방법은 유독한 화합물인 포스겐을 사용하지 않는다는 점과 이산화탄소를 저렴하게 얻을 수 있다는 점에서 친환경적인 가치가 높다.

[0003] 1960년대부터 많은 연구자들이 에폭사이드 화합물과 이산화탄소로부터 폴리(알킬렌 카보네이트)를 제조하기 위해서 다양한 형태의 촉매를 개발하여 왔다. 최근에는 4차 암모늄염을 포함하는 살렌[Salen: ([H_2Salen = *N*,*N*′-bis(3,5-dialkylsalicylidene)-1,2-ethylenediamine]-유형의 리간드로부터 합성된 고활성, 고선택성의 촉매가 발표되었다[대한민국등록특허 10-0853358 (등록일: 2008.08.13); 대한민국특허출원 10-2008-0015454 (출원일 2008.02.20); PCT/KR2008/002453 (출원일: 2008.04.30); *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8082-8083 (2007.07.04); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 7306-7309 (2008.09.08)]. 대한민국등록특허 10-0853358에 개시된 촉매는 고활성, 고선택성을 보이고, 분자량이 큰 공중합체를 제조할 수 있으며, 고온에서도 중합이 가능해 상업공정 적용이 가능하다. 또한 4차 암모늄염을 리간드에 포함하고 있어 이산화탄소/에폭사이드 공중합 반응 후 공중합체로부터 촉매를 쉽게 분리하여 재사용할 수 있는 장점이 있다.

[0004] 또한 대한민국등록특허 10-0853358의 발명자는 상기 특허의 촉매군 중 다른 것과 대비하여 특별히 고활성과 고선택성을 보이는 촉매의 구조를 면밀히 분석하여 그 구조가, 살렌(Salen)-리간드의 질소 원자는 배위하지 않고 산소 원자만 금속에 배위된, 기존에 알려지지 않는 독특한 구조를 가지고 있음을 밝혔다 (하기 구조 1 참조, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10455-10465).



1

[0005]

[0006] 또한 상기 구조 1의 화합물의 리간드를 쉽게 합성할 수 있는 방법이 개발되었다(*Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 745-748).

[0007] 고활성 촉매인 구조 **1**의 화합물을 이용하여 고분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트)를 경제적으로 제조할 수 있다. 그러나, 폴리(알킬렌 카보네이트)는 유리전이 온도가 낮고 (프로필렌옥사이드와 이산화탄소로 제조된 폴리(알킬렌 카보네이트)의 경우 40℃) 또한 기계적 강도가 크지 않아 용도 개발에 일정 한계를 갖는다.

[0008] 이러한 폴리(알킬렌 카보네이트)가 가진 한계를 극복하기 위한 한 방편으로, 저분자량이면서, 다수의 -OH기 말단기를 갖는 폴리(알킬렌 카보네이트) 폴리올을 제조하고 이를 폴리우레탄 제조에 사용하는 방법들이 개발되어 왔다. 폴리우레탄은 -OH기를 가지고 있는 화합물과 이소시아네이트(-NCO)기를 가지고 있는 화합물을 반응시켜 우레탄 결합(-NHC(O)O-)을 만들어 제조되는 고분자이다. 이소시아네이트(-NCO)기를 가지고 있는 화합물로 다양한 화합물이 사용되고 있고 또한 -OH기를 가지고 있는 화합물로 다양한 화합물이 개발되어, 다양한 물성의 열가소성 또는 열경화성 플라스틱 또는 엘라스토머의 폴리우레탄이 개발되어 사용되고 있다. 2007년 기준 세계적으로 약 1천2백만톤의 폴리우레탄이 제조되어 사용되고 있고 성장률이 년 5%로 그 용도가 확대되고 있다. OH기를 가지고 있는 화합물로 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드를 개환중합하여 얻어진 분자량 수천의, 말단기에 OH기를 가지고 있는 디올 화합물과 폴리에스터 디올 화합물이 많이 사용된다. 폴리(알킬렌 카보네이트) 디올 또는 폴리올을 제조하여 폴리(알킬렌 옥사이드) 디올 또는 폴리에스터 디올 대신 폴리우레탄 제조에 이용하고자 하는 노력이 있었다(W. Kuran, Polymeric Materials Encyclopedia, J. C. Salamone, Ed. CRC Press, Inc., Boca Raton 1996, Vol. 9, p.6623; *Polymer*, **1992**, vol *33*, 1384-1390). 폴리(알킬렌 카보네이트) 폴리올을 사용하여 제조된 폴리우레탄은 폴리에스터 폴리올을 사용하여 제조된 우레탄 대비 가수 분해성이 강하다고 알려져 있고 (유럽특허 302712; 미국특허 5863627), 또한 정전기 방지 효과가 크다고 보고되었다 (미국특허 4931486). 또한 혈전 응고 저항성이 크다고 보고되었다 (PCT 국제공개특허 9857671).

[0009] 유럽특허 302712 (우선권 출원일 1987.08.04) 및 유럽특허 311278 (우선권 출원일 1987.10.06)에서는 디에틸카보네이트(EtOC(O)OEt)과 1,6-헥산디올 또는 1,6-펜탄디올 축합하여 제조된 폴리카보네이트 디올과 이를 이용한 폴리우레탄 제조를 청구하고 있다. 또한 미국특허 5171830 (출원일 1991. 08.16)에서는 디알킬카보네이트(ROC(O)OR)와 탄소수 4 이상의 알파, 오메가-알칸디올을 염기 촉매 하에 축합하여 폴리(알킬렌 카보네이트)의 합성 방법과 이를 이용한 우레탄 수지 제조를 공개하고 있다.

[0010] 유럽특허 798328A2(우선권 출원일 1996.03.28)에서는 폴리에테르 디올과 디메틸카보네이트(MeOC(O)OMe)를 축합하여 폴리카보네이트-co-폴리에테르 디올의 합성법을 청구하고 있다.

[0011] *Journal of Applied Polymer Science.* **1998**, *69*, 1621-1633과 *Journal of Applied Polymer Science.* **1989**, *37*, 1491-1511에서는 다양한 디올 화합물과 에틸렌 카보네이트를 축합하여 폴리(알킬렌 카보네이트) 매크로디올의 합성과 이를 이용한 폴리우레탄 제조를 공개하고 있다.

[0012] 그러나 상기 보고된 폴리(알킬렌 카보네이트) 폴리올은 이산화탄소와 에폭사이드를 공중합하여 제조된 것이 아니고 또한 구조 면에서도 이산화탄소와 에폭사이드를 공중합하여 제조된 것과 상이하다. 즉, 에틸렌 카보네이트 또는 디알킬 카보네이트를 축합하여 폴리(알킬렌 카보네이트)를 제조하기 위해서는 3개 이상의 탄소에 의하여 떨어진 디올을 이용해야만 가능하다. 즉, 카보네이트 결합이 탄소수 3개 이상에 의하여 연결된 구조 형태이다. 이산화탄소와 에폭사이드를 공중합하여 제조된 폴리(알킬렌 카보네이트)는 카보네이트 결합이 탄소 수 2개에 의하여 연결된 구조 형태이다.

[0013] 미국특허 4686276 (출원일 1985.12.30)에서는 디올 화합물을 개시제로 사용하고 알칼라인 화합물과 주석 화합물

로 구성된 촉매를 사용하여 이산화탄소와 에틸렌 옥사이드를 에틸렌 카보네이트 존재 또는 비존재 하에 공중합하여 폴리(에틸렌 카보네이트) 디올을 합성하는 방법을 청구하고 있다. 또한 미국특허 4528364 (출원일 1984.04.19)에서는 제조된 고분자 화합물로부터 촉매를 제거하는 방법을 청구하였다. 이 때 생성된 고분자의 이산화탄소 함량이 30% 미만으로 완벽한 교대 공중합체는 아니다. 또한, *Journal of Applied Polymer Science.* **1990**, *41*, 487-507에서는 상기 방법으로 제조 정제된 폴리(에틸렌 카보네이트) 디올을 이용한 폴리우레탄 제조가 공개되었다.

[0014] 유럽특허 0222453 (출원일 1986.06.11)에서는, 복금속시안계 화합물을 촉매로 사용하여, 반응성 있는 수소를 가지고 있는 유기 물질을 분자량 조절제로 사용하여, 이산화탄소와 에폭사이드의 공중합을 통한 폴리올의 합성법을 청구하고 있다. 그러나 얻어진 폴리올이 포함하는 이산화탄소 함량이 5-13 mol%로 이산화탄소와 에폭사이드의 완벽한 교대 공중합에 의한 순전한 폴리(알킬렌 카보네이트) 화합물이 아니다.

[0015] 후에 공개된 중국특허 1060299A (출원일 1991.09.19)에서는 폴리머에 담지된 이원금속촉매를 이용하여, 반응성 있는 수소를 1개 내지 10개 가지고 있는 유기 물질을 분자량 조절제로 사용하여, 이산화탄소와 에폭사이드의 공중합을 통한 폴리올의 제조법을 청구하고 있다. 그러나 실시예에서 얻어진 폴리올이 포함하는 이산화탄소 함량이 37-40 mol%로 이산화탄소와 에폭사이드의 완벽한 교대 공중합에 의한 순전한 폴리(알킬렌 카보네이트) 화합물이 아니다.

[0016] 미국특허 8247520 (출원일 2009.09.08)은 (Salen)Co 화합물의 2 중(binary) 촉매계 하에서 분자량 조절제인 쇄전이제(chain transfer agent)를 사용하여 이산화탄소와 에폭사이드를 공중합하는 방법을 개시하고 있다. 그러나 본 발명자는 상기 공중합 시스템에서는 쇄 전이제의 사용량이 증가할수록 촉매계의 활성이 떨어져 원하는 수준의 저분자량의 공중합체를 수득하는데 한계가 있음을 발견하였다.

[0017] 이상 살핀 바와 같이 분자량 조절제 존재 하에 이산화탄소/에폭사이드 공중합에 의한 저분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트) 합성은 많이 보고 되었다. 한편 대규모의 상업 공정에서 적절한 수준의 저분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트)를 제조하는데 있어서는, 공중합 촉매계의 경제적인 원가뿐만 아니라 제조 과정에서의 촉매계의 활성 유지도 중요한 이상 이러한 사항들을 충족시킬 수 있는 신규 촉매계의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명은 4차 암모늄 염을 포함하는 살렌(Salen) 유형의 리간드로부터 합성된 신규 착화합물을 촉매로 사용한 이산화탄소/에폭사이드의 공중합체 제조 공정에서, 분자량 조절제를 사용하여, 저분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트)를 제조하는 방법을 제공한다.

[0019] 또한 본 발명은 저분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조과정에 있어 신규 착화합물을 공중합 촉매로 사용함으로서, 제조과정에 있어 촉매 활성이 효과적으로 유지되는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

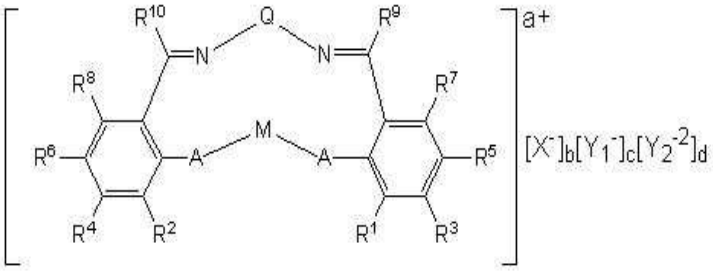
[0020] 본 발명의 과제를 달성하기 위하여,

[0021] 하기 화학식 1의 착화합물을 촉매로 이용하여,

[0022] 분자량 조절제인 하기 화학식 9의 화합물 존재 하에,

[0023] 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C2-C20)알킬렌옥사이드; 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C4-C20)시클로알킬렌옥사이드; 및 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시 또는 (C1-C20)알킬로 치환 또는 비치환된 (C8-C20)스타이렌옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 에폭사이드 화합물 및 이산화탄소를 공중합하는 단계를 포함하는 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법을 제공한다.

[화학식 1]



[0024]

[0025] [상기 화학식 1에서,

[0026] M은 코발트 3가 또는 크롬 3가이고;

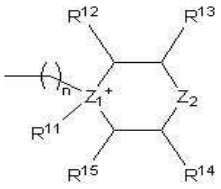
[0027] A는 산소 또는 황 원자이고;

[0028] Q는 두 질소 원자를 연결하여 주는 디라디칼이고;

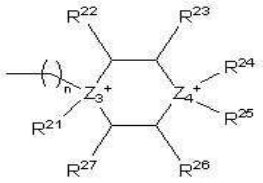
[0029] R^1 내지 R^{10}은 서로 독립적으로 수소; 할로겐; (C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; (C1-C20)알콕시; (C6-C30)아릴옥시; 포밀; (C1-C20)알킬카보닐; (C6-C20)아릴카보닐; 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼; 하기 화학식 2의 양성자단; 화학식 3의 양성자단; 화학식 4의 양성자단; 화학식 5의 양성자단; 화학식 6의 양성자단; 또는 화학식 7의 양성자단이거나, 상기 R^1 내지 R^{10} 중 2개가 화학식 8의 양성자단에 의해 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

[0030] 이 때 상기 R^1 내지 R^{10} 중 적어도 2개 이상은 하기 화학식 2, 화학식 3, 화학식 4, 화학식 5, 화학식 6 및 화학식 7로 이루어진 군으로부터 선택되는 양성자단; 또는 R^1 내지 R^{10} 중 2개가 화학식 8의 양성자단에 의해 서로 연결되어 고리를 형성하며;

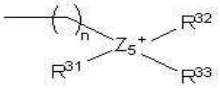
[화학식 2]



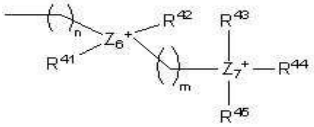
[화학식 3]



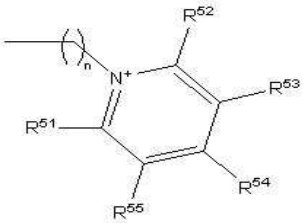
[화학식 4]



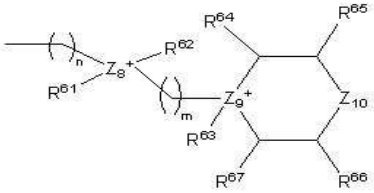
[화학식 5]



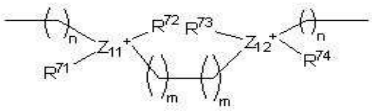
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



[0031]

[0032] X^-는 할로겐 음이온; (C6-C20)아릴옥시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴옥시 음이온; (C1-C20)알킬카르복시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카르복시 음이온; (C6-C20)아릴카르복시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카르복시 음이온; (C1-C20)알콕시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알콕시 음이온; (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; (C6-C20)아릴카보네이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카보네이트 음이온; (C1-C20)알킬설포네이토(alkylsulfonate) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬설포네이토(alkylsulfonate) 음이온; (C1-C20)알킬아미도(amido) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬아미도(amido) 음이온; (C6-C20)아릴아미도(amido) 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴아미도(amido) 음이온; (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; (C6-C20)아릴카바메이트 음이온; 또는 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴카바메이트 음이온이고;

[0033] X^-는 M에 배위할 수도 있고;

[0034] Y_1^-는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, BF_4^-, ClO_4^-, NO_3^- 또는 PF_6^-이며;

[0035] Y_2^{-2}는 SO_4^{-2} 또는 CO_3^{-2}이며;

[0036] a는 R^1 내지 R^{10} 의 양성자단들에 포함된 1가 양이온의 총 수에 1을 더한 정수이며;

[0037] b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=a의 관계식을 만족하며;

[0038] Z_1, Z_3, Z_4, Z_5, Z_6, Z_7, Z_8, Z_9, Z_{11} 및 Z_{12}는 서로 독립적으로 질소 또는 인 원자이며;

[0039] Z_2 및 Z_{10}은 서로 독립적으로 산소 원자, 황 원자 또는 메틸렌기(-CH_2-)이며;

[0040] n은 1 내지 10의 정수이며, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이며;

[0041] m은 1 내지 10의 정수이며, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이며;

[0042] R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{41}, R^{42}, R^{43}, R^{44}, R^{45}, R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55}, R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64}, R^{65}, R^{66}, R^{67}, R^{71}, R^{72}, R^{73} 및 R^{74} 는 서로 독립적으로 수소; (C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 또는 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이거나; R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14} 및 R^{15} 중 2개, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{26} 및 R^{27} 중 2개, R^{41}, R^{42}, R^{43}, R^{44} 및 R^{45} 중 2개, R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54} 및 R^{55} 중 2개, R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64}, R^{65}, R^{66} 및 R^{67} 중 2개 또는 R^{71}, R^{72}, R^{73} 및 R^{74} 중 2개 가 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

[0043] R^{31}, R^{32} 및 R^{33} 은 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 또는 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이거나; R^{31}, R^{32} 및 R^{33} 중 2개는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있다.]

[0044] [화학식 9]

[0045] $J(LH)_c$

[0046] [상기 화학식 9에서, J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 c가 라디칼이고; LH는 -OH 또는 -CO_2H 이고; c는 1내지 10의 정수이고 c가 2 이상일 경우 LH는 서로 같거나 다를 수 있다.]

[0047] 상기 화학식 1의 착화합물은 구조적으로 분자 내에서 오늄 솔트(onium salt)를 적어도 2개 이상 포함하는 이상, 촉매로 사용시 활성이 우수하며, 상대적으로 낮은 온도에서도 중합을 촉진한다. 또한 상기 화학식 1의 착화합물은 중심 금속을 기준으로 양 쪽에 각각 하나 또는 둘 이상의 오늄 솔트(onium salt)가 대칭적으로 존재하는 형태도 포함하며, 이 때 착화합물의 제조 수율이 향상되는 이점이 있다.

[0048] 바람직하게는 상기 화학식 1에서 상기 Q는 (C6~C30)아릴렌, (C1~C20)알킬렌, (C2~C20)알케닐렌, (C2~C20)알키닐렌 또는 (C3~C20)시클로알킬렌이며, 보다 바람직하게는 1,2-시클로헥실렌, 페닐렌 또는 에틸렌이며, 가장 바람직하게는 트랜스-1,2-시클로헥실렌이다.

[0049] 바람직하게는 상기 화학식 1에서 상기 M은 코발트3가이고, A는 산소이다.

[0050] 바람직하게는 상기 화학식 1에서,

[0051] R^1 내지 R^{10}은 서로 독립적으로 수소; 할로겐; (C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; (C1-C20)알콕시; (C6-C30)아릴옥시; 포밀; (C1-C20)알킬카보닐; (C6-C20)아릴카보닐; 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼; 하기 화학식 2의 양성자단; 화학식 3의 양성자단; 화학식 4의 양성자단; 화학식 5의 양성자단; 화학식 6의 양성자단; 또는 화학식 7의 양성자단이거나, 상기 R^1 내지 R^{10} 중 2개가 화학식 8의 양성자단에 의해 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

[0052] 이 때 상기 R^1, R^2, R^5 및 R^6 중 적어도 2개 이상은 상기 화학식 2, 화학식 3, 화학식 4, 화학식 5, 화학식 6 및 화학식 7로 이루어진 군으로부터 선택되는 양성자단; 또는 R^1, R^2, R^5 및 R^6 중 2개가 화학식 8의 양성자단에 의해 서로 연결되어 고리를 형성한다.

[0053] 보다 바람직하게는 상기 화학식 1에서,

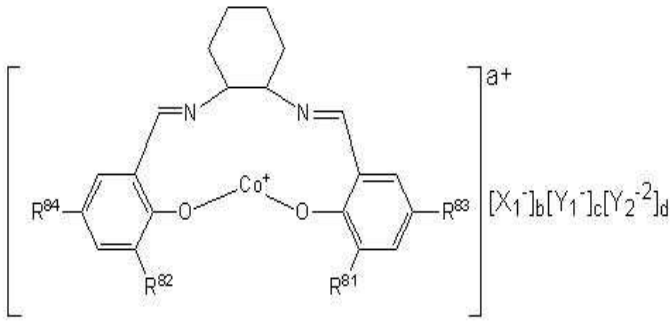
[0054] R^3, R^4, R^7, R^8, R^9 및 R^{10}은 수소이고,

[0055] R^1, R^2, R^5 및 R^6은 서로 독립적으로 수소; 할로겐; (C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬; (C2-C20)알케닐; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C2-C20)알케닐; (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴; (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; 할로겐, 질소, 산소, 규소, 황 및 인 중 하나 이상을 포함하는 (C6-C20)아릴(C1-C20)알킬; (C1-C20)알콕시; (C6-C30)아릴옥시; 포밀; (C1-C20)알킬카보닐; (C6-C20)아릴카보닐; 하이드로카빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼; 하기 화학식 2의 양성자단; 화학식 3의 양성자단; 화학식 4의 양성자단; 화학식 5의 양성자단; 화학식 6의 양성자단; 또는 화학식 7의 양성자단이거나, 상기 R^1, R^2, R^5 및 R^6중 2개가 화학식 8의 양성자단에 의해 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

[0056] 이 때 상기 R^1, R^2, R^5 및 R^6 중 적어도 2개 이상은 상기 화학식 2, 화학식 3, 화학식 4, 화학식 5, 화학식 6 및 화학식 7로 이루어진 군으로부터 선택되는 양성자단; 또는 R^1, R^2, R^5 및 R^6 중 2개가 화학식 8의 양성자단에 의해 서로 연결되어 고리를 형성한다.

[0057] 본 발명은 보다 더욱 바람직하게는 하기 화학식 10 또는 화학식 11의 구조를 갖는 착화합물을 촉매로 이용하여, 상기 화학식 9의 화합물 존재 하에, 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C2-C20)알킬렌옥사이드; 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C4-C20)시클로알킬렌옥사이드; 및 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시 또는 (C1-C20)알킬로 치환 또는 비치환된 (C8-C20)스타이렌옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 에폭사이드 화합물 및 이산화탄소를 공중합하는 단계를 포함하는 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법을 제공한다.

[화학식 10]



[0058]

[0059] [상기 화학식 10에서,

[0060] R^{81} 및 R^{82}는 서로 동일하게 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이거나; 또는 서로 동일하게 상기 화학식 2, 화학식 3, 화학식 4, 화학식 5, 화학식 6 및 화학식 7로 이루어진 군으로부터 선택되는 양성자단이며;

[0061] R^{83} 및 R^{84}는 서로 동일하게 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이거나; 또는 서로 동일하게 상기 화학식 2, 화학식 3, 화학식 4, 화학식 5, 화학식 6 및 화학식 7로 이루어진 군으로부터 선택되는 양성자단이며;

[0062] 단 R^{81} 및 R^{82}가 서로 동일하게 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸임과 동시에 R^{83} 및 R^{84}도 서로 동일하게 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸인 경우는 제외하고;

[0063] X_1^-는 할로겐 음이온; (C1-C20)알킬카르복시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카르복시 음이온; (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카바메이트 음이온이며;

[0064] X_1^-는 Co에 배위할 수도 있고;

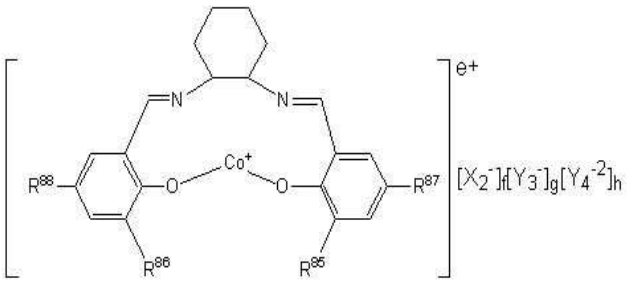
[0065] Y_1^-는 Cl^-, Br^-, BF_4^- 또는 NO_3^-이며;

[0066] Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

[0067] a는 R^{81} 내지 R^{84}의 양성자단들에 포함된 1가 양이온의 총 수에 1을 더한 정수이며;

[0068] b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=a의 관계식을 만족한다.]

[화학식 11]



[0069]

[0070] [상기 화학식 11에서,

[0071] R^{85} 및 R^{86}은 서로 동일하게 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이거나; 또는 상기 화학식 8의 양성자단에 의해 서로 연결되어 고리를 형성하며;

[0072] R^{87} 및 R^{88}은 서로 동일하게 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이거나; 상기 화학식 8의 양성자단에 의해 서로 연결되어 고리를 형성하며;

[0073] 단 R^{85} 및 R^{86}이 서로 동일하게 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸임과 동시에 R^{87} 및 R^{88}도 서로 동일하게 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸인 경우는 제외하고;

[0074] X_2^-는 할로겐 음이온; (C1-C20)알킬카르복시 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카르복시 음이온; (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카보네이트 음이온; (C1-C20)알킬카바메이트 음이온; 할로겐 원자, 질소 원자, 산소 원자, 규소 원자, 황 원자 및 인 원자 중 하나 이상을 포함하는 (C1-C20)알킬카바메이트 음이온이며;

[0075] X_2^-는 Co에 배위할 수도 있고;

[0076] Y_3^-는 Cl^-, Br^-, BF_4^- 또는 NO_3^-이며;

[0077] Y_4^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

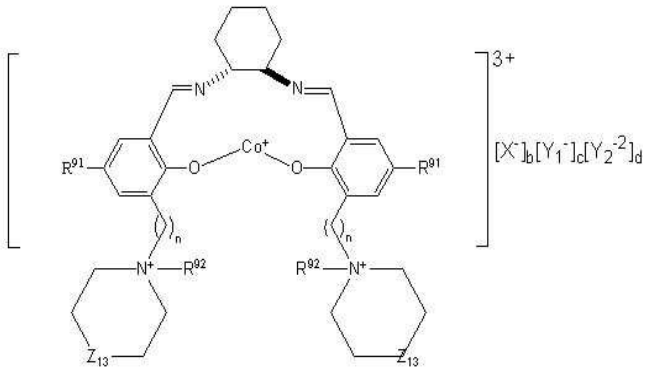
[0078] e는 R^{85} 내지 R^{88}의 양성자단들에 포함된 1가 양이온의 총 수에 1을 더한 정수이며;

[0079] f는 1 이상의 정수이고, g는 0 이상의 정수이고, h는 0 이상의 정수이고, f+g+2h=e의 관계식을 만족한다.]

[0080] 본 발명은 가장 바람직하게는 하기 화학식 12 내지 화학식 21 중 하나의 구조를 갖는 착화합물을 촉매로 이용하여, 상기 화학식 9의 화합물 존재 하에, 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C2-C20)알킬렌옥사이드; 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시 또는 (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시로 치환 또는 비치환된 (C4-C20)시클로알킬렌옥사이드; 및 할로겐, (C1-C20)알킬옥시, (C6-C20)아릴옥시, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬(aralkyl)옥시 또는 (C1-C20)알킬로 치환 또는 비치환된 (C8-C20)스타이렌옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 에폭사이드 화합물 및 이산화탄소를 공중합하는 단계를 포함하는 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조방법을 제공한다.

[0081] 하기 화학식 12 내지 화학식 21 중 하나의 구조를 갖는 착화합물은 중심 금속을 기준으로 양 쪽에 각각 하나 또는 둘의 오늄 솔트(onium salt)가 대칭적으로 존재하므로(착화합물 분자 내에서 전체적으로 둘 또는 넷의 오늄 솔트가 존재), 착화합물의 제조 수율이 더욱 향상되는 이점이 있어 가장 바람직하다.

[화학식 12]



[0082]

[0083] [상기 화학식 12에서,

[0084] R^{91}은 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이며;

[0085] R^{92}는 (C1-C20)알킬이며;

[0086] Z_{13}은 산소 원자, 황 원자 또는 메틸렌기(-CH_2-)이며;

[0087] n은 1 내지 10의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이며;

[0088] X^-는 Cl^- 또는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)이며;

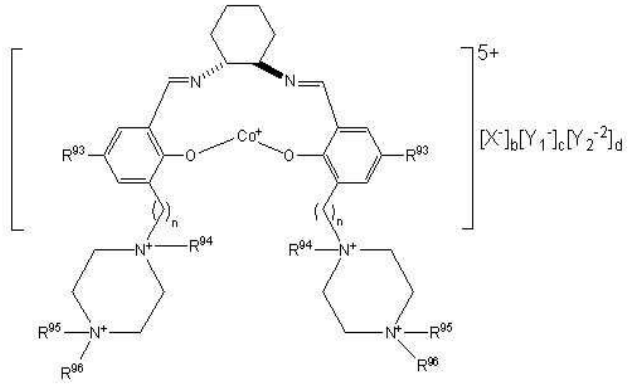
[0089] X^-는 Co에 배위할 수도 있고;

[0090] Y_1^-는 Cl^-, Br^- 또는 NO_3^-이며;

[0091] Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

[0092] b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=3의 관계식을 만족한다.]

[화학식 13]

[0093] 

[0094] [상기 화학식 13에서,

[0095] R^{93}은 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이며;

[0096] R^{94}, R^{95} 및 R^{96}은 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

[0097] n은 1 내지 10의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이며;

[0098] X^-는 Cl^- 또는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)이며;

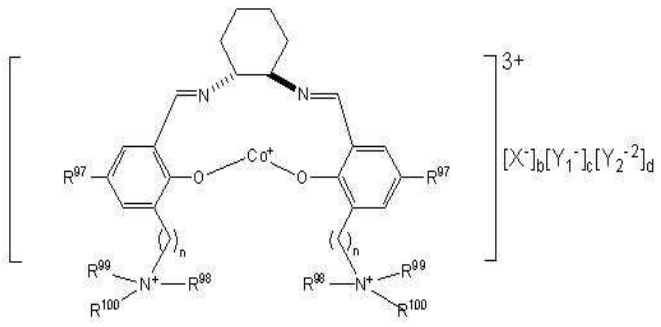
[0099] X^-는 Co에 배위할 수도 있고;

[0100] Y_1^-는 Cl^-, Br^- 또는 NO_3^-이며;

[0101] Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

[0102] b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=5의 관계식을 만족한다.]

[화학식 14]

[0103] 

[0104] [상기 화학식 14에서,

[0105] R^{97}은 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이며;

[0106] R^{98}, R^{99} 및 R^{100}은 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

[0107] n은 1 내지 10의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이며;

[0108] X^-는 Cl^- 또는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)이며;

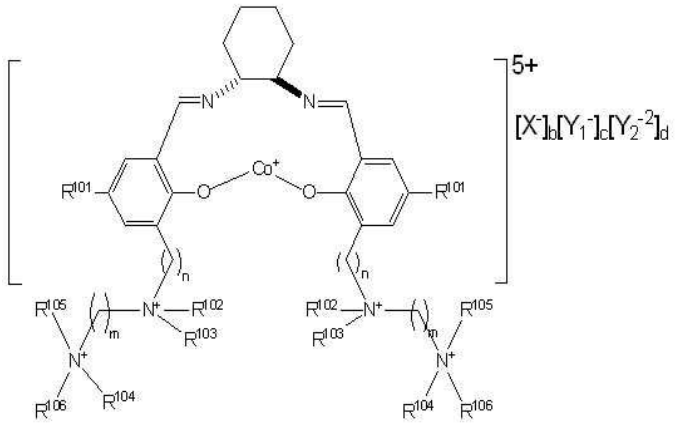
[0109] X^-는 Co에 배위할 수도 있고;

[0110] Y_1^-는 Cl^-, Br^- 또는 NO_3^-이며;

[0111] Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

[0112] b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=3의 관계식을 만족한다.]

[화학식 15]

[0113] 

[0114] [상기 화학식 15에서,

[0115] R^{101}은 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이며;

[0116] R^{102}, R^{103}, R^{104}, R^{105} 및 R^{106}은 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

[0117] n은 1 내지 10의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이며;

[0118] m은 1 내지 10의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이며;

[0119] X^-는 Cl^- 또는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)이며;

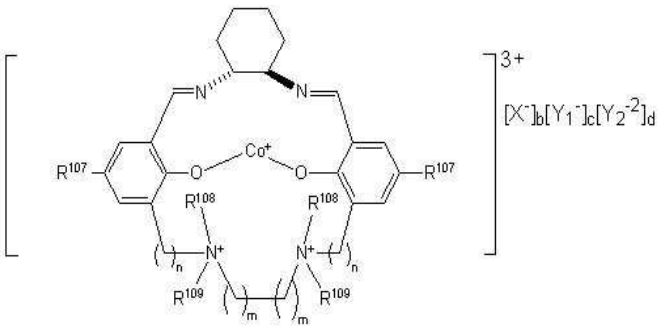
[0120] X^-는 Co에 배위할 수도 있고;

[0121] Y_1^-는 Cl^-, Br^- 또는 NO_3^-이며;

[0122] Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

[0123] b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=5의 관계식을 만족한다.]

[화학식 16]



[0124]

[0125] [상기 화학식 16에서,

[0126] R^{107}은 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이며;

[0127] R^{108} 및 R^{109}는 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

[0128] n은 1 내지 10의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이며;

[0129] m은 1 내지 10의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이며;

[0130] X^-는 Cl^- 또는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)이며;

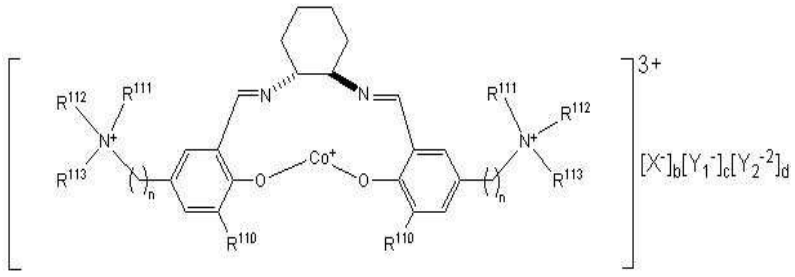
[0131] X^-는 Co에 배위할 수도 있고;

[0132] Y_1^-는 Cl^-, Br^- 또는 NO_3^-이며;

[0133] Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

[0134] b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=3의 관계식을 만족한다.]

[화학식 17]



[0135]

[0136] [상기 화학식 17에서,

[0137] R^{110}은 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이며;

[0138] R^{111}, R^{112} 및 R^{113}은 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

[0139] n은 1 내지 10의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이며;

[0140] X^-는 Cl^- 또는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)이며;

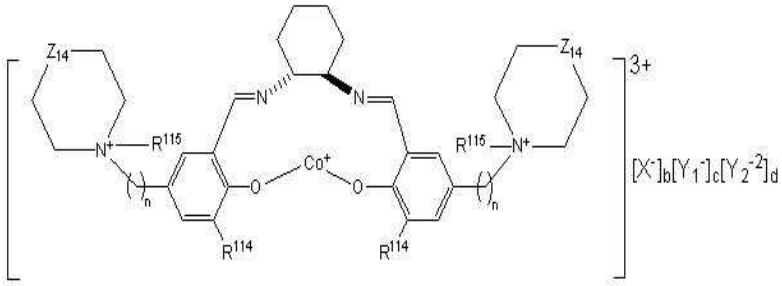
[0141] X^-는 Co에 배위할 수도 있고;

[0142] Y_1^-는 Cl^-, Br^- 또는 NO_3^-이며;

[0143] Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

[0144] b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=3의 관계식을 만족한다.]

[화학식 18]

[0145] 

[0146] [상기 화학식 18에서,

[0147] R^{114}은 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이며;

[0148] R^{115}는 (C1-C20)알킬이며;

[0149] Z_{14}은 산소 원자, 황 원자 또는 메틸렌기($-CH_2-$)이며;

[0150] n은 1 내지 10의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이며;

[0151] X^-는 Cl^- 또는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)이며;

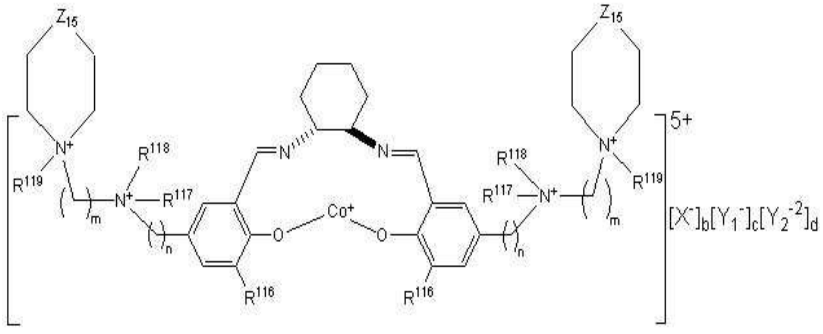
[0152] X^-는 Co에 배위할 수도 있고;

[0153] Y_1^-는 Cl^-, Br^- 또는 NO_3^-이며;

[0154] Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

[0155] b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=3의 관계식을 만족한다.]

[화학식 19]

[0156] 

[0157] [상기 화학식 19에서,

[0158] R^{116}은 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이며;

[0159] R^{117}, R^{118} 및 R^{119}는 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬이며;

[0160] Z_{15}는 산소 원자, 황 원자 또는 메틸렌기($-CH_2-$)이며;

[0161] n은 1 내지 10의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이며;

[0162] m은 1 내지 10의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이며;

[0163] X^-는 Cl^- 또는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)이며;

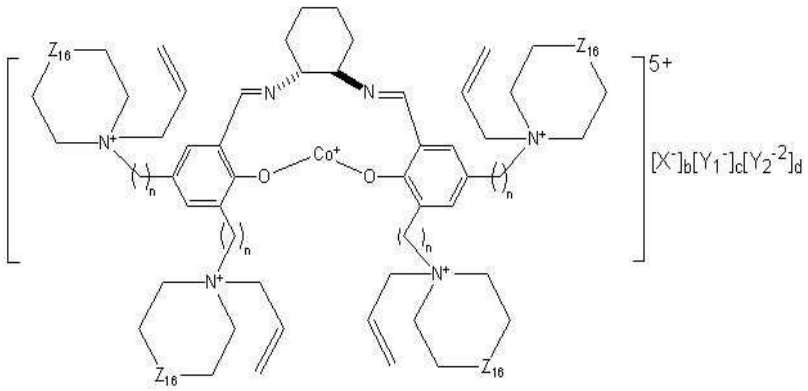
[0164] X^-는 Co에 배위할 수도 있고;

[0165] Y_1^-는 Cl^-, Br^- 또는 NO_3^-이며;

[0166] Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

[0167] b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=5의 관계식을 만족한다.]

[화학식 20]

[0168] 

[0169] [상기 화학식 20에서,

[0170] Z_{16}은 산소 원자, 황 원자 또는 메틸렌기(-CH_2-)이며;

[0171] n은 1 내지 10의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이며;

[0172] X^-는 Cl^- 또는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)이며;

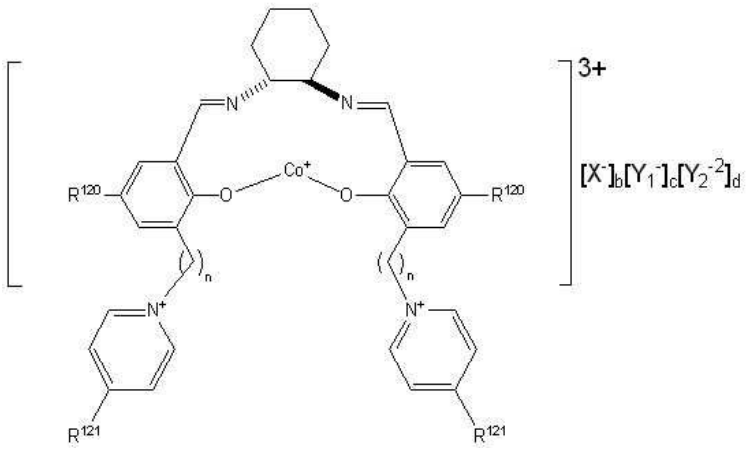
[0173] X^-는 Co에 배위할 수도 있고;

[0174] Y_1^-는 Cl^-, Br^- 또는 NO_3^-이며;

[0175] Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

[0176] b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=5의 관계식을 만족한다.]

[화학식 21]

[0177] 

[0178] [상기 화학식 21에서,

[0179] R^{120}은 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이며;

[0180] R^{121}은 수소, 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 tert-부틸이며;

[0181] n은 1 내지 10의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이며;

[0182] X^-는 Cl^- 또는 아세테이트 음이온(CH_3COO^-)이며;

[0183] X^-는 Co에 배위할 수도 있고;

[0184] Y_1^-는 Cl^-, Br^- 또는 NO_3^-이며;

[0185] Y_2^{-2}는 SO_4^{-2}이며;

[0186] b는 1 이상의 정수이고, c는 0 이상의 정수이고, d는 0 이상의 정수이고, b+c+2d=3의 관계식을 만족한다.]

[0187] 또한, 분자량 조절제인 상기 화학식 9의 화합물에서 c는 1이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 라디칼인 화합물을 분자량 조절제로 사용할 수 있다.

[0188] 또한, 화학식 9의 화합물에서 c는 2이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 디라디칼인 화합물을 분자량 조절제로 사용할 수도 있으며, 구체적으로는 상기 화학식 9의 화합물의 구조가 $J(CO_2H)_2$인 화합물 (J가 $-[CR_2]_n-$ (n은 0 내지 20의 정수이고; R은 동일하거나 상이할 수 있으며 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸), 파라-페닐렌, 메타-페닐렌, 오소-페닐렌 또는 2,6-나프탈렌디일)이거나, 화학식 9의 화합물의 구조가 $J(OH)_2$인 화합물 (J가 $-[CR_2]_n-$ (n은 0 내지20의 정수이고; R은 동일하거나 상이할 수 있으며 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸), $-CH_2CH_2N(R)CH_2CH_2-$ (R은 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌) 또는 $-[CH_2CH(R)O]_nCH_2CH(R)-$ (n은 0 내지 10의 정수이고; R은 수소 또는 메틸))이거나, 또는 화학식 9의 화합물의 구조가 $OH-C_6H_4-CO_2H$인 화합물에서 선택될 수 있다.

[0189] 또한, 화학식 9의 화합물에서 c는 3이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 트리라디칼인 화합물을 분자량 조절제로 사용할 수도 있으며, 구체적으로는 상기 화학식9의 화합물의 구조가 $J(CO_2H)_3$인 화합물 (J는 1,2,3-프로판트리일, 1,2,3-벤젠트리일, 1,2,4-벤젠트리일 또는 1,3,5-벤젠트리일)이 있다.

[0190] 또한, 화학식 9의 화합물에서 c는 4이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄

소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 테트라라디칼인 화합물을 분자량 조절제로 사용할 수도 있으며, 구체적으로는 상기 화학식9의 화합물의 구조가 $J(CO_2H)_4$인 화합물 (1,2,3,4-부탄테트라일 또는 1,2,4,5-벤젠테트라일)이 있다.

[0191] 또한, 구체적으로 상기 화학식 9의 화합물의 구체적인 예를 들면, 아디프산(adipic acid), 에탄올, 카프로 산(caproic acid), 석시닉 산(succinic acid), 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, N-페닐디에탄올아민, 4-하이드록시벤조산, 1,2,3-프로판트리카복실산, 1,2,4-벤젠트리카복실산 또는 1,2,3,4-부탄테트라카복실산 등이 있다.

[0192] 상기 제조방법에서 에폭사이드 화합물의 구체적인 예를 들면, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부텐 옥사이드, 펜텐 옥사이드, 헥센 옥사이드, 옥텐 옥사이드, 데센 옥사이드, 도데센 옥사이드, 테트라데센 옥사이드, 헥사데센 옥사이드, 옥타데센 옥사이드, 부타디엔 모녹사이드, 1,2-에폭사이드-7-옥텐, 에피플루오로하이드린, 에피클로로하이드린, 에피브로모하이드린, 이소프로필 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르, tert-부틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 시클로펜텐 옥사이드, 시클로헥센 옥사이드, 시클로옥텐 옥사이드, 시클로도데센 옥사이드, 알파-파이넨 옥사이드, 2,3-에폭사이드노보넨, 리모넨 옥사이드, 디엘드린, 2,3-에폭사이드프로필벤젠, 스타이렌 옥사이드, 페닐프로필렌 옥사이드, 스틸벤 옥사이드, 클로로스틸벤 옥사이드, 디클로로스틸벤 옥사이드, 1,2-에폭시-3-페녹시프로판, 벤질옥시메틸 옥시란, 글리시딜-메틸페닐 에테르, 클로로페닐-2,3-에폭사이드프로필 에테르, 에폭시프로필 메톡시페닐 에테르 바이페닐 글리시딜 에테르, 글리시딜 나프틸 에테르 등이 있다.

[0193] 에폭사이드 화합물은 유기 용매를 반응 매질로 하여 중합에 사용될 수 있는데, 상기 용매로는 펜탄, 옥탄, 데칸 및 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 및 크실렌 등과 같은 방향족 탄화수소, 클로로메탄, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 카본테트라클로라이드, 1,1-디클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 에틸클로라이드, 트리클로로에탄, 1-클로로프로판, 2-클로로프로판, 1-클로로부탄, 2-클로로부탄, 1-클로로-2-메틸프로판, 클로로벤젠 및 브로모벤젠 등과 같은 할로겐화 탄화수소 중 단독 또는 2 개 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는 단량체 자체를 용매로 사용하는 벌크 중합을 수행할 수 있다.

[0194] 본 발명의 제조방법에서 에폭사이드 화합물 대 촉매의 몰비, 즉 에폭사이드 화합물:촉매 몰비는 500 내지 1,000,000에서 사용이 가능하고, 바람직하게는 1,000 내지 200,000에서 사용이 가능하다. 또한 촉매 대 분자량 조절제의 몰비, 즉 촉매:분자량 조절제 몰비는 1 내지 3,000에서 사용이 가능하고, 바람직하게는 5 내지 2,000에서 사용이 가능하다. 본 발명의 제조방법에서 이산화탄소의 압력은 100 bar까지 가능하며, 바람직하게는 5 bar 내지 50 bar가 적당하다. 본 발명의 제조방법에서 중합 온도는 10℃에서 120℃까지 가능하고, 바람직하게는 20℃ 내지 90℃가 적당하다.

[0195] 본 발명의 제조방법에 의하여 제조되는 폴리(알킬렌 카보네이트)는 수평균 분자량(M_n)이 1,000 내지 100,000의 분자량을 갖고, 분자량 분포(즉 M_w/M_n, PDI)가 1.0 내지 3.0의 값을 갖는다. 여기에서 M_n은 단일분자량분포의 폴리스타이렌을 표준물질로 보정하여 GPC로 측정한 수평균 분자량을 의미하며, 분자량분포 M_w/M_n 값은 동일한 방법에 의하여 GPC에 의해 특정한 무게평균 분자량과 수평균 분자량 사이의 비율이다.

[0196] 한편 본 발명의 제조방법은 신규 착화합물을 촉매로 사용하는 것에 특징이 있는 이상, 분자량 조절제의 첨가 없이 신규 착화합물의 존재 하에서만 이산화탄소/에폭사이드 공중합에 의한 고분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조 역시 또 다른 양태로 가능하다.

[0197] 본 발명의 제조방법에 사용되는 촉매로 구현할 수 있는 최대 turnover number(TON)는 약 10000수준이다.

[0198] 본 발명의 제조방법을 통하여 제조되는 폴리(알킬렌 카보네이트)는 바람직하게 하기 화학식 22로 표시될 수 있으며, 이 때 말단기의 -OH기를 이용하여 폴리우레탄 제조에도 사용될 수 있다.

[0199] [화학식 22]

[0200] $J[L-\{CR^{131}R^{132}-CR^{133}R^{134}-OC(O)O\}_d-CR^{131}R^{132}-CR^{133}R^{134}-OH]_c$

[0201] [상기 화학식 22에서,

[0202] L은 -O- 또는 $-CO_2-$ 이고;

[0203] c는 2 내지 10의 정수이고, L는 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

[0204] J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 c가 라디칼이고;

[0205] R^{131} 내지 R^{134}는 서로 독립적으로 수소; 할로겐 또는 (C1-C20)알콕시로 치환 또는 비치환된 (C1-C10)알킬; 할로겐 또는 (C1-C20)알콕시로 치환 또는 비치환된 (C6-C12)아릴이고, 상기 R^{131} 내지 R^{134}는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

[0206] d와 c를 곱한 값은 1000이하의 자연수이다.]

[0207] 또 달리 구체적으로, 상기 화학식 22의 고분자 화합물은 c가 2이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 디라디칼이고; R^{131} 내지 R^{134}는 서로 독립적으로 수소 또는 메틸이고; d는 5 내지 500의 정수이고, 바람직하게는 R^{131} 내지 R^{134}가 모두 수소이거나, 또는 R^{131} 내지 R^{133}는 모두 수소이고 R^{134}는 메틸(일부 반복 단위에서는 R^{131}가 메틸이고, 나머지 R^{132} 내지 R^{134}는 모두 수소)일 수 있다.

[0208] 상기 화학식 22의 고분자 화합물은 c가 2이고; L은 $-CO_2-$이고; J는 $-[CR_2]_n-$ (n은 0 내지 20의 정수이고; R은 동일하거나 상이할 수 있으며 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸), 파라-페닐렌, 메타-페닐렌, 오소-페닐렌 또는 2,6-나프탈렌디일인 화합물이거나, c가 2이고; L은 -O-이고; J는 $-[CR_2]_n-$ (n은 0 내지 20의 정수; R은 동일하거나 상이할 수 있으며 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸), $-CH_2CH_2N(R)CH_2CH_2-$ (R은 탄소수 1 내지20의 하이드로카빌) 또는 $-[CH_2CH(R)O]_nCH_2CH(R)-$ (n은 0 내지10의 정수; R은 수소 또는 메틸)인 화합물인 것이 바람직하다.

[0209] 또 달리 구체적으로, 상기 화학식 22의 고분자 화합물은 c가 3이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 디라디칼이고; R^{131} 내지 R^{134}는 서로 독립적으로 수소 또는 메틸이고; d는 330이하의 자연수이고, 바람직하게는 R^{131} 내지 R^{134}가 모두 수소이거나, 또는 R^{131} 내지 R^{133}는 모두 수소이고 R^{134}는 메틸(일부 반복 단위에서는 R^{131}가 메틸이고, 나머지 R^{132} 내지 R^{134}는 모두 수소)일 수 있다.

[0210] 상기 화학식 22의 고분자 화합물은 c가 3이고; L은 $-CO_2-$이고; J는 1,2,3-프로판트리일, 1,2,3-벤젠트리일, 1,2,4-벤젠트리일 또는 1,3,5-벤젠트리일인 화합물인 것이 바람직하다.

[0211] 또 달리 구체적으로, 상기 화학식 22의 고분자 화합물은 c가 4이고; J는 에테르기, 에스터기, 또는 아민기를 포함 또는 포함하지 않는 탄소 수 1 내지 60의 하이드로카빌 디라디칼이고; R^{131} 내지 R^{134}는 서로 독립적으로 수소 또는 메틸이고; d는 250이하의 자연수이고, 바람직하게는 R^{131} 내지 R^{134}가 모두 수소이거나, 또는 R^{131} 내지 R^{133}는 모두 수소이고 R^{134}는 메틸(일부 반복 단위에서는 R^{131}가 메틸이고, 나머지 R^{132} 내지 R^{134}는 모두 수소)일 수 있다.

[0212] 상기 화학식 22의 고분자 화합물은 c가 4이고; L은 $-CO_2-$이고; J는 1,2,3,4-부탄테트라일 또는 1,2,4,5-벤젠테트라일인 화합물이 바람직하다.

[0213] 상기 c가 3 또는 4인 고분자 화합물은 세 개 또는 네 개의 팔을 가진 별 모양의 고분자로 폴리우레탄 제조에 사용할 경우 가교결합(cross-linking)을 유발할 수 있어 열경화성 폴리우레탄 제조에 사용될 수 있다.

[0214] 본 발명의 제조방법을 통하여 제조된 저분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트) 중합체는 그 자체로 코팅재 등에 사용될 수 있고, 타 고분자와 블랜드하여 사용할 수 있다.

발명의 효과

[0215] 본 발명은 신규 착화합물 존재 하에 분자량 조절제를 사용하여 이산화탄소/에폭사이드 공중합에 의한 저분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조에 관한 것이며, 분자량 조절제의 사용에도 촉매 활성이 안정적으로 유지되어 원하는 수준의 저분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트)를 효율적으로 제공할 수 있는 장점이 있다.

[0216] 또한 본 발명의 촉매로 신규 착화합물은 종래의 공중합 촉매보다 구조가 간단한 이상, 경제적인 제조원가로 인하여 대규모의 상업 공정에도 효율적으로 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

[0217] 또한 본 발명의 신규 착화합물은 구조적으로 분자 내에서 오늄 솔트(onium salt)를 적어도 2개 이상 포함하는 이상, 촉매로 사용시 활성이 우수하며, 상대적으로 낮은 온도에서도 중합을 촉진하는 효과가 있다. 특히 중심 금속을 기준으로 양 쪽에 각각 하나 또는 둘 이상의 오늄 솔트(onium salt)가 대칭적으로 존재하는 형태를 취할 때, 제조 수율이 향상되는 효과가 있다.

[0218] 또한 본 발명의 제조방법에 의하여 제조되는 저분자량의 폴리(알킬렌 카보네이트)는 폴리우레탄 제조에도 보다 효과적으로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

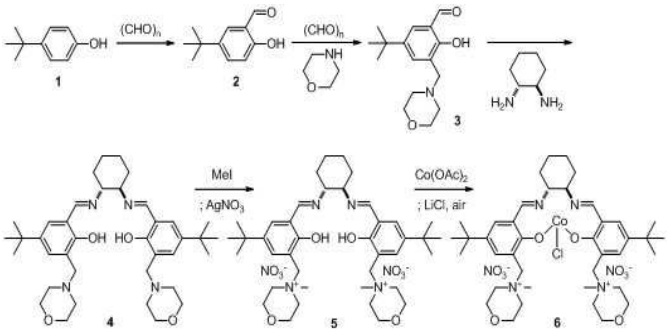
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0219] 하기 실시예 및 비교예는 본 발명의 효과를 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시 예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하려는 것이 아니다.

[0220] 본 발명에서 사용된 촉매는 하기 제조예에 도시된 바와 같이 제조되었다.

[0221] [제조예 1] 화합물 6의 합성

[0222] 아래와 같은 방법으로 제조 가능한 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**6**)를 제조하였다.



[0223]

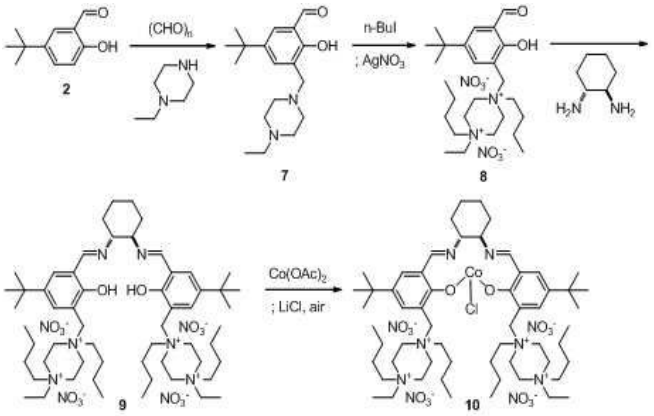
[0224] 4-*tert*-부틸페놀(10.1 g)을 파라포름알데히드(13 g), 트리에틸아민(35 mL), 염화마그네슘 (9.5 g), 아세토니트릴(300 mL) 혼합물에 투입하고 섭씨 55도에서 3시간 교반하였다. 반응 혼합물에 2 N 염산 수용액을 투입하여 반응을 종료하고, 수용액층을 디클로로메탄으로 3번 추출하였다. 유기층을 분리하여 황산마그네슘으로 건조시키고, 여과 후 감압증류로 용매를 제거하여 살리실알데히드(**2**) 11.7 g을 얻었다. 아세토니트릴(84 mL)에 파라포름알데히드(1.1 g)와 모르폴린(1.5 mL)을 녹인 후, 제조한 살리실알데히드(3.0 g)와 트리에틸아민(2.8 mL)을 투입하고 섭씨 80도에서 12시간 교반하였다. 염화암모늄 포화 수용액을 투입하여 반응을 종료하고, 디클로로메탄으로 3번 추출하였다. 유기층을 분리하여 황산나트륨으로 건조시키고, 여과 후 감압증류하여 모르폴린을 포함한 살리실알데히드(**3**) 4.7 g을 얻었다. 제조한 살리실알데히드(4.7 g)와 1,2-트랜스-디아미노시클로헥산(1.0 mL)을 에탄올(84 mL)에 녹인 후 상온에서 3시간 교반하였다. 감압증류 후 노르말-헥산과 디클로로메탄 혼합용매에서 재결정하여 대칭 살렌 유도체(**4**) 8.7 g을 얻었다. 제조한 대칭 살렌 유도체(1.5 g)를 알루미늄 박막으로 감싼 둥근 바닥 플라스크에 투입하고 아세토니트릴(47 mL)에 녹인 후, 요오드화메탄(0.4 mL)을 투입하여 상온에서 하루 동안 교반하였다. 감압증류로 용매를 제거한 후, 에탄올(80 mL)에 다시 녹이고 질산은(883 mg)을 투입하여 섭씨 70도에서 1.5시간 교반하였다. 반응 용액을 여과한 후, 용액을 감압증류하여 암모늄 염을 포함하

고 있는 대칭 살렌 리간드(**5**) 2.0 g을 얻었다. 제조한 리간드(2.0 g)를 메탄올(48 mL)에 녹인 후 초산코발트사수화물(673 mg)을 투입하고 상온에서 12시간 교반한 다음, 염화리튬(305 mg)을 투입하고 공기에 의하여 산화시켰다. 생성된 금속 착화합물을 다시 디클로로메탄에 녹인 다음, 물로 유기층을 추출하여 불순물을 제거하였다. 감압증류하여 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**6**) 1.3 g을 얻었다. 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 살렌 리간드의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0225] ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 14.56 (2H, br s), 8.63 (2H, s), 7.59 (2H, s), 7.57 (2H, s), 4.63 (2H, d, J = 13.0 Hz), 4.54 (2H, d, J = 13.0 Hz), 3.97-3.85 (8H, m), 3.63-3.29 (10H, m), 3.10 (6H, s), 1.95 (2H, br s), 1.81 (2H, br s), 1.63 (2H, br s), 1.47 (2H, br s), 1.21 (18 H, s)

[0226] [제조예 2] 화합물 10의 합성

[0227] 아래와 같은 방법으로 제조 가능한 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**10**)를 제조하였다.



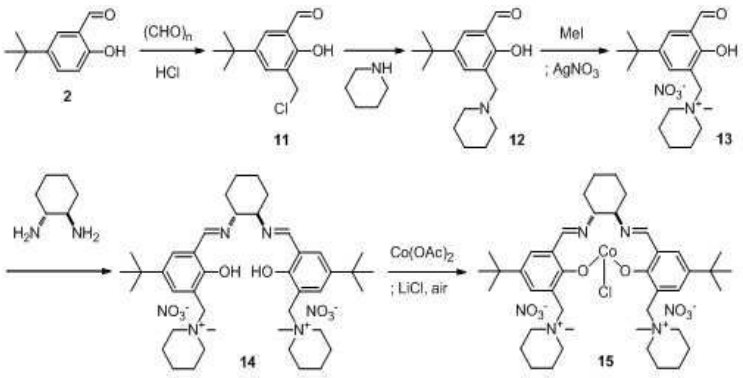
[0228]

[0229] 파라포름알데히드(1.5 g)와 N-에틸피페라진(5.7 mL)을 에탄올(75 mL)에 녹인 후, 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한 살리실알데히드(**2**, 8.0 g)를 투입하고 섭씨 80도에서 3일 동안 교반하였다. 염화암모늄 포화 수용액을 투입하여 반응을 종료하고, 디클로로메탄으로 3번 추출하였다. 유기층을 분리하여 황산나트륨으로 건조시키고, 여과 후 감압증류로 용매를 제거하고 관 크로마토그래피를 통해 피페라진을 포함한 살리실알데히드(**7**) 10.4 g을 얻었다. 제조한 살리실알데히드 유도체(6.1 g)를 알루미늄 박막으로 감싼 둥근 바닥 플라스크에 투입하고 아세토니트릴(200 mL)에 녹인 후, 요오드화부탄(23 mL)을 투입하여 섭씨 80도에서 하루 동안 교반하였다. 감압증류로 용매를 제거한 후 다시 에탄올(670 mL)에 녹이고 질산은(8.5 g)을 투입하여 상온에서 하루 동안 교반하였다. 반응 용액을 여과한 후, 감압증류로 용매를 제거하여 암모늄 염을 포함하고 있는 살리실알데히드 유도체(**8**) 6.4 g을 얻었다. 암모늄 염을 포함하고 있는 살리실알데히드 유도체(4.9 g)와 1,2-트랜스-디아미노시클로헥산(0.6 mL)을 에탄올(45 mL)에 녹인 후 상온에서 하루 동안 교반하였다. 감압증류로 용매를 제거하고 다시 노르말-헥산과 디클로로메탄 혼합용매를 투입하여 상온에서 1시간 교반한 후, 여과 및 건조를 거쳐 대칭 살렌 유도체(**9**) 4.9 g을 얻었다. 제조한 리간드(2.9 g)를 메탄올(48 mL)에 녹인 후 초산코발트사수화물(697 mg)을 투입하고 상온에서 12시간 교반한 다음, 염화리튬(551 mg)을 투입하고 공기에 의하여 산화시켰다. 생성된 금속 착화합물을 다시 디클로로메탄에 녹인 다음, 물로 유기층을 추출하여 불순물을 제거하였다. 감압증류하여 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**10**) 1.9 g을 얻었다. 암모늄염을 포함하고 있는 살리실알데히드 유도체의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0230] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.92 (1H, s), 7.54 (1H, s), 7.48 (1H, s), 3.73 (2H, s), 3.69-3.63 (4H, m), 3.50-3.47 (2H, m), 2.91 (4H, s), 1.46-1.37 (8H, m), 1.34-1.20 (8H, m), 1.27 (9H, s), 0.97-0.86 (6H, m)

[0231] [제조예 3] 화합물 15의 합성

[0232] 아래와 같은 방법으로 제조 가능한 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**15**)를 제조하였다.



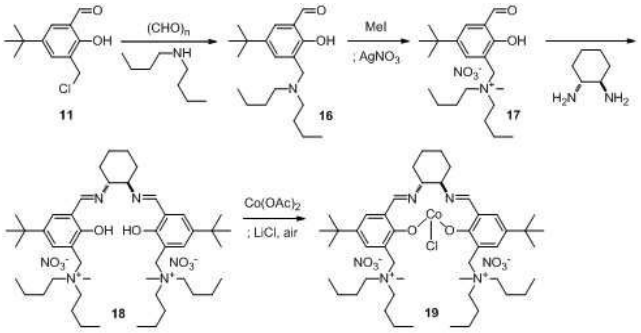
[0233]

[0234] 4-*tert*-부틸살리실알데히드(**2**, 7.1 g)를 파라포름알데히드(3.6 g), 1 N 염산 수용액(150 mL) 혼합물에 투입하고 상온에서 2일 동안 교반하였다. 탄산수소나트륨 포화 수용액을 천천히 투입하여 반응물을 중화시킨 후, 수용액층을 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기층을 분리하여 황산마그네슘으로 건조시키고, 여과 후 감압증류로 용매를 제거하여 염화메틸살리실알데히드(**11**) 7.0 g을 얻었다. 아세토니트릴(30 mL)에 피페리딘(2.9 g)을 녹인 후, 위에서 제조한 염화메틸살리실알데히드(7.0 g)를 투입하고 상온에서 3시간 교반하였다. 탄산수소나트륨 포화 수용액을 투입하여 반응을 종료하고, 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기층을 분리하여 황산나트륨으로 건조시키고, 여과 후 감압증류로 용매를 제거하여 피페리딘을 포함하고 있는 살리실알데히드(**12**) 8.0 g을 얻었다. 제조한 살리실알데히드 유도체(8.0 g)를 알루미늄 박막으로 감싼 둥근 바닥 플라스크에 투입하고 아세토니트릴(24 mL)에 녹인 후, 요오드화메탄(5.4 mL)을 투입하여 섭씨 40도에서 하루 동안 교반하였다. 감압증류로 용매를 제거한 후, 에탄올(24 mL)에 다시 녹이고 질산은(5.9 g)을 투입하여 섭씨 70도에서 1.5시간 교반하였다. 반응 용액을 여과한 후, 감압증류하여 암모늄 염을 포함하고 있는 살리실알데히드(**13**) 9.2 g을 얻었다. 제조한 살리실알데히드(9.2 g)와 1,2-트랜스-디아미노시클로헥산(1.5 g)을 에탄올(45 mL)에 녹인 후 3시간 환류교반하였다. 감압증류 후 노르말-헥산과 디클로로메탄 혼합용매에서 재결정하여 대칭 살렌 리간드(**14**) 19.5 g을 얻었다. 위에서 제조한 리간드(19.5 g)를 메탄올(200 mL)에 녹인 후 초산코발트사수화물(6.8 g)을 투입하고 상온에서 12시간 교반한 다음, 염화리튬(1.3 g)을 투입하고 공기에 의하여 산화시켰다. 생성된 금속 착화합물을 다시 디클로로메탄에 녹인 다음, 물로 유기층을 추출하여 불순물을 제거하였다. 감압증류하여 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**15**) 13.1 g을 얻었다. 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 살렌 리간드의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0235] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 13.93 (2H, br s), 8.36 (2H, s), 7.58 (2H, s), 7.26 (2H, s), 4.24-4.21 (4H, m), 3.69-3.50 (6H, m), 3.41 (6H, s), 2.79-2.68 (4H, m), 2.04-1.21 (38H, m)

[0236] [제조예 4] 화합물 19의 합성

[0237] 아래와 같은 방법으로 제조 가능한 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**19**)를 제조하였다.



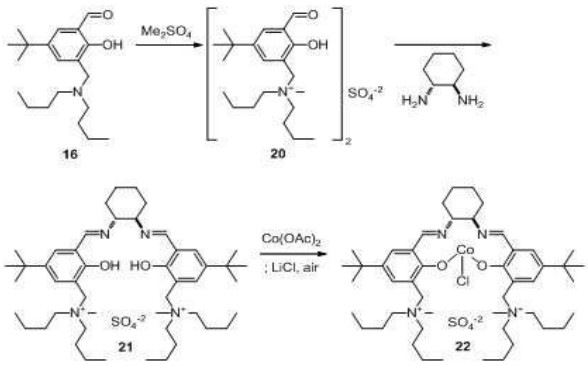
[0238]

[0239] 아세토니트릴(30 mL)에 디부틸아민(6.2 mL)을 녹인 후, 제조예 3과 동일한 방법으로 제조한 염화메틸살리실알데히드(**11**, 7.0 g)를 투입하고 상온에서 3시간 교반하였다. 탄산수소나트륨 포화 수용액을 투입하여 반응을 종료하고, 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기층을 분리하여 황산나트륨으로 건조시키고, 여과 후 감압증류하여 디부틸아민을 포함하고 있는 살리실알데히드(**16**) 9.3 g을 얻었다. 제조한 살리실알데히드 유도체(9.3 g)를 알루미늄 박막으로 감싼 둥근 바닥 플라스크에 투입하고 아세토니트릴(24 mL)에 녹인 후, 요오드화메탄(5.4 mL)을 투입하여 섭씨 40도에서 하루 동안 교반하였다. 감압증류로 용매를 제거한 후, 에탄올(24 mL)에 다시 녹이고 질산은(5.9 g)을 투입하여 섭씨 70도에서 1.5시간 교반하였다. 반응 용액을 여과한 후, 감압증류하여 암모늄 염을 포함하고 있는 살리실알데히드 (**17**) 9.7 g을 얻었다. 제조한 살리실알데히드(9.7 g)와 1,2-트랜스-디아미노시클로헥산(1.4 g)을 에탄올(45 mL)에 녹인 후 3시간 환류교반하였다. 감압증류 후 노르말-헥산과 디클로로메탄 혼합용매에서 재결정하여 대칭 살렌 리간드(**18**) 19.6 g을 얻었다. 제조한 리간드(19.6 g)를 메탄올(200 mL)에 녹인 후 초산코발트사수화물(6.2 g)을 투입하고 상온에서 12시간 교반한 다음, 염화리튬(1.1 g)을 투입하고 공기에 의하여 산화시켰다. 생성된 금속 착화합물을 다시 디클로로메탄에 녹인 다음, 물로 유기층을 추출하여 불순물을 제거하였다. 감압증류하여 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**19**) 12.3 g을 얻었다. 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 살렌 리간드의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0240] ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 8.58 (2H, s), 7.51 (2H, s), 7.43 (2H, s), 4.46 (4H, ABq, J = 11.5, 6.5 Hz), 3.23 (2H, br s), 2.97 (6H, s), 2.88-2.51 (8H, m), 2.05-1.04 (42H, m), 0.97-0.78 (12H, m)

[0241] [제조예 5] 화합물 22의 합성

[0242] 아래와 같은 방법으로 제조 가능한 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**22**)를 제조하였다.



[0243]

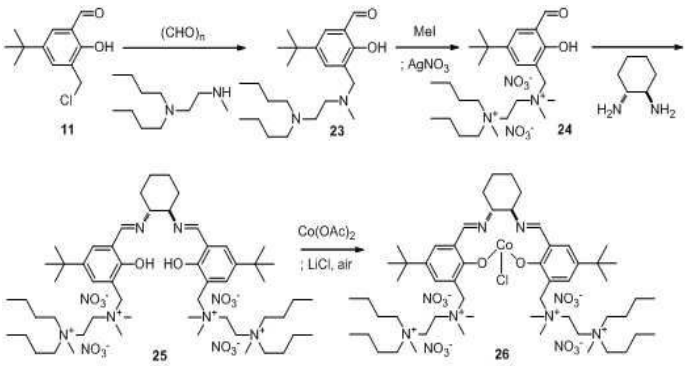
[0244] 제조예 4와 동일한 방법으로 제조한 살리실알데히드 유도체(**16**, 9.3 g)를 아세토니트릴(30 mL)에 녹인 후, 황산디메틸(2.8 mL)을 투입하여 상온에서 하루 동안 교반하였다. 감압증류로 용매를 제거하여 암모늄 염을 포함하고 있는 살리실알데히드(**20**) 11.5 g을 얻었다. 제조한 살리실알데히드(11.5 g)와 1,2-트랜스-디아미노시클로헥산(1.5 g)을 에탄올(45 mL)에 녹인 후 3시간 환류교반하였다. 감압증류 후 노르말-헥산과 디클로로메탄 혼합용매

에서 재결정하여 대칭 살렌 리간드(**21**) 20.3 g을 얻었다. 제조한 리간드(20.3 g)를 메탄올(200 mL)에 녹인 후 초산코발트사수화물(6.6 g)을 투입하고 상온에서 12시간 교반한 다음, 염화리튬(1.2 g)을 투입하고 공기에 의하여 산화시켰다. 생성된 금속 착화합물을 다시 디클로로메탄에 녹인 다음, 물로 유기층을 추출하여 불순물을 제거하였다. 감압증류하여 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**22**) 16.0 g을 얻었다. 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 살렌 리간드의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0245] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.39 (2H, s), 7.57 (2H, s), 7.30 (2H, s), 4.30 (4H, q, J = 7.0 Hz), 3.77 (6H, s), 3.59 (2H, br s), 3.19-2.82 (8H, m), 2.01-1.21 (42H, m), 0.96-0.92 (12H, m)

[0246] [제조예 6] 화합물 26의 합성

[0247] 아래와 같은 방법으로 제조 가능한 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**26**)를 제조하였다.



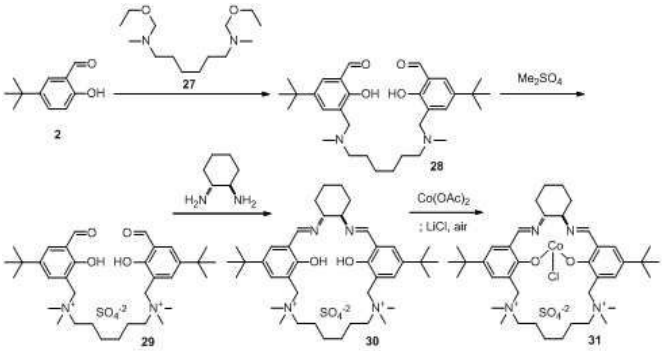
[0248]

[0249] 아세토니트릴(30 mL)에 디부틸[2-(메틸아미노)에틸]아민(6.8 g)을 녹인 후, 제조예 3과 동일한 방법으로 제조한 염화메틸살리실알데히드(**11**, 7.0 g)를 투입하고 상온에서 3시간 교반하였다. 탄산수소나트륨 포화 수용액을 투입하여 반응을 종료하고, 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기층을 분리하여 황산나트륨으로 건조시키고, 여과 후 감압증류하여 디부틸[2-(메틸아미노)에틸]아민을 포함하고 있는 살리실알데히드(**23**) 9.5 g을 얻었다. 제조한 살리실알데히드 유도체(9.5 g)를 알루미늄 박막으로 감싼 둥근 바닥 플라스크에 투입하고 아세토니트릴(30 mL)에 녹인 후, 요오드화메탄(9.4 mL)을 투입하여 섭씨 40도에서 하루 동안 교반하였다. 감압증류로 용매를 제거한 후, 에탄올(30 mL)에 다시 녹이고 질산은(10.2 g)을 투입하여 섭씨 70도에서 1.5시간 교반하였다. 반응 용액을 여과한 후, 감압증류하여 암모늄 염을 포함하고 있는 살리실알데히드(**24**) 11.7 g을 얻었다. 제조한 살리실알데히드(11.7 g)와 1,2-트랜스-디아미노시클로헥산(1.3 g)을 에탄올(45 mL)에 녹인 후 3시간 환류교반하였다. 감압증류 후 노르말-헥산과 디클로로메탄 혼합용매에서 재결정하여 대칭 살렌 리간드(**25**) 21.9 g을 얻었다. 위에서 제조한 리간드(21.9 g)를 메탄올(200 mL)에 녹인 후 초산코발트사수화물(5.3 g)을 투입하고 상온에서 12시간 교반한 다음, 염화리튬(1.0 g)을 투입하고 공기에 의하여 산화시켰다. 생성된 금속 착화합물을 다시 디클로로메탄에 녹인 다음, 물로 유기층을 추출하여 불순물을 제거하였다. 감압증류하여 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**26**) 15.4 g을 얻었다. 암모늄 염을 가지고 있는 대칭 코발트-살렌의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0250] ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 8.06 (2H, s), 7.58 (2H, s), 7.51 (2H, s), 5.01 (2H, d, J = 11.5 Hz), 4.90 (2H, d, J = 11.5 Hz), 3.73 (4H, q, J = 7.0 Hz), 3.58 (2H, br s), 3.51 (2H, s), 3.33 (12H, s), 3.26 (2H, s), 3.06-2.99 (8H, m), 1.98-1.56 (14H, m), 1.85 (6H, s), 1.28 (18H, s), 1.26-1.19 (10H, m), 0.98-0.86 (12H, m)

[0251] [제조예 7] 화합물 31의 합성

[0252] 아래와 같은 방법으로 제조 가능한 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**31**)를 제조하였다.



[0253]

[0254] N,N'-디메틸헥산-1,6-디아민(2.6 g)을 탄산칼륨(5.5 g), 파라포름알데히드(2.2 g), 에탄올(20 mL) 혼합물에 투입하고 상온에서 3일 동안 교반하였다. 여과를 통해 고체를 제거하고 감압증류하여 에톡시메틸기가 치환된 헥실디아민 유도체(**27**) 4.2 g을 얻었다. 아세토니트릴(40 mL)에 제조한 헥실디아민 유도체 4.2 g을 녹이고, 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한 4-*tert*-부틸살리실알데히드(**2**, 5.8 g)를 투입한 후 하루 동안 환류교반하여 대칭 살리실알데히드(**28**) 6.1 g을 만들었다. 아세토니트릴(20 mL)에 황산디메틸(1.1 mL)을 녹인 후, 제조한 대칭 살리실알데히드(6.1 g)를 투입하고 상온에서 하루 동안 교반하였다. 감압증류를 통해 용매를 제거하여 대칭 살리실알데히드(**29**) 6.6 g을 얻었다. N,N'-디메틸헥산-1,6-디아민으로 연결된 살리실알데히드의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

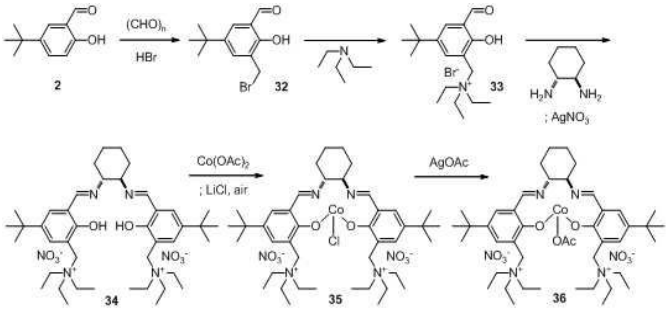
[0255] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 11.20 (2H, br s), 10.38 (2H, s), 7.64 (2H, s), 7.38 (2H, s), 3.74 (4H, s), 2.51-2.50 (4H, m), 2.31 (6H, s), 1.59 (4H, br s), 1.37-1.30 (4H, m), 1.28 (18H, s)

[0256] 제조한 대칭 살리실알데히드 유도체(6.6 g)와 1,2-트랜스-디아미노시클로헥산(1.2 g)을 에탄올(35 mL)에 녹인 후 3시간 환류교반하였다. 감압증류 후 노르말-헥산과 디클로로메탄 혼합용매에서 재결정하여 대칭 살렌 리간드(**30**) 6.6 g을 얻었다. 제조한 리간드(6.6 g)를 메탄올(100 mL)에 녹인 후 초산코발트사수화물(2.5 g)을 투입하고 상온에서 12시간 교반한 다음, 염화리튬(460 mg)을 투입하고 공기에 의하여 산화시켰다. 생성된 금속 착화합물을 다시 디클로로메탄에 녹인 다음, 물로 유기층을 추출하여 불순물을 제거하였다. 감압증류하여 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**31**) 5.7 g을 얻었다. 암모늄 염을 가지고 있는 대칭 살렌 리간드의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0257] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 13.47 (2H, br s), 8.27-8.25 (2H, m), 7.32-6.81 (4H, m), 3.73 (4H, q, J = 6.5 Hz), 2.89-2.80 (2H, m), 2.44-2.43 (4H, m), 2.41 (6H, s), 2.22 (6H, s), 1.87-0.97 (34H, m)

[0258] [제조예 8] 화합물 35, 36의 합성

[0259] 아래와 같은 방법으로 제조 가능한 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(35, 36)를 제조하였다.



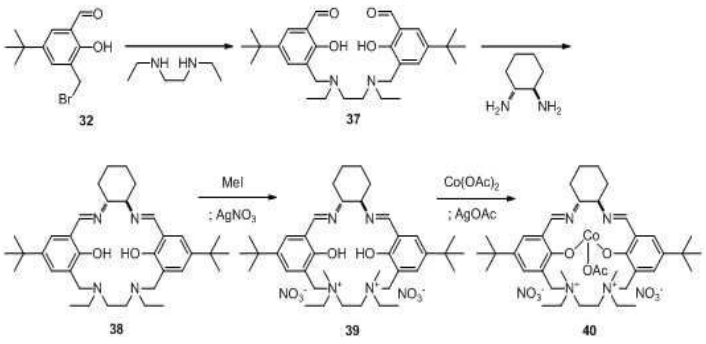
[0260]

[0261] 제조예 1과 동일한 방법을 제조한 살리실알데히드(2, 3.1 g), 파라포름알데히드 (0.8 g), 48 % 브롬화수소 수용액(15 mL), 촉매량의 진한 황산을 넣고 섭씨 70도에서 20시간 교반하였다. 상온으로 냉각한 후, 디클로로메탄을 투입하고 물로 추출한 다음, 감압증류로 용매를 제거하여 브롬화메틸살리실알데히드(32) 4.4 g을 얻었다. 톨루엔(20 mL)에 제조한 살리실알데히드(1.5 g)를 녹여 교반하면서 트리에틸아민(1.5 g)을 천천히 투입하고 12시간 상온에서 교반하였다. 생성된 고체를 여과하고 톨루엔과 노르말-헥산으로 각각 씻어준 다음 진공건조하여 암모늄 염을 포함하는 살리실알데히드(33) 1.7 g을 얻었다. 제조한 살리실알데히드(1.4 g)를 에탄올(20 mL)에 녹인 후, 1,2-트랜스-디아미노시클로헥산(220 mg)을 투입하고 5시간 환류교반하였다. 상온으로 냉각시킨 후 질산은(420 mg)을 투입하고 상온에서 15시간 교반하였다. 생성된 고체를 여과하여 제거한 후, 용액을 감압증류하여 용매를 제거하여 암모늄 염을 포함하는 리간드(34) 1.3 g을 얻었다. 제조한 리간드(1.0 g)를 메탄올(50 mL)에 녹인 후 초산코발트(240 mg)를 투입하고 상온에서 18시간 교반한 다음, 염화리튬(240 mg)을 투입하고 공기에 의하여 산화시켰다. 생성된 금속 착화합물을 다시 디클로로메탄에 녹인 다음, 물로 유기층을 추출하여 불순물을 제거하였다. 감압증류하여 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(35) 0.7 g을 얻었다. 염소를 포함하고 있는 촉매(0.7 g)를 다시 디클로로메탄(55 mL) 녹인 후 초산은(240 mg)을 투입하고 3시간 교반하고 생성된 고체를 여과하여 제거하였다. 감압증류로 용매를 제거하여 초산을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(36) 0.7 g을 얻었다. 암모늄 염을 가지고 있는 대칭 살렌 리간드의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0262] ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 13.54 (2H, s), 8.51 (2H, s), 7.32 (2H, s), 7.25 (2H, s), 4.38 (4H, s), 3.06-3.04 (12H, m), 1.85-1.11 (28H, m), 0.90-0.88 (18H, m)

[0263] [제조예 9] 화합물 40의 합성

[0264] 아래와 같은 방법으로 제조 가능한 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(40)를 제조하였다.



[0265]

[0266] 제조예 8과 동일한 방법으로 제조한 브롬화메틸살리실알데히드(32, 1.5 g)를 디클로로메탄(3 mL)에 녹인 후 트리에틸아민(1.1 g)과 N,N'-디에틸에틸렌디아민(0.3 g)을 차례로 천천히 투입하였다. 상온에서 20시간 교반한

후, 물을 투입하여 추출하였다. 황산마그네슘을 투입하여 건조한 다음, 여과 후 감압증류로 용매를 제거하여 디살리실알데히드(**37**) 0.7 g을 얻었다. 이 살리실 알데히드 유도체의 분광학 실험 결과는 다음과 같다.

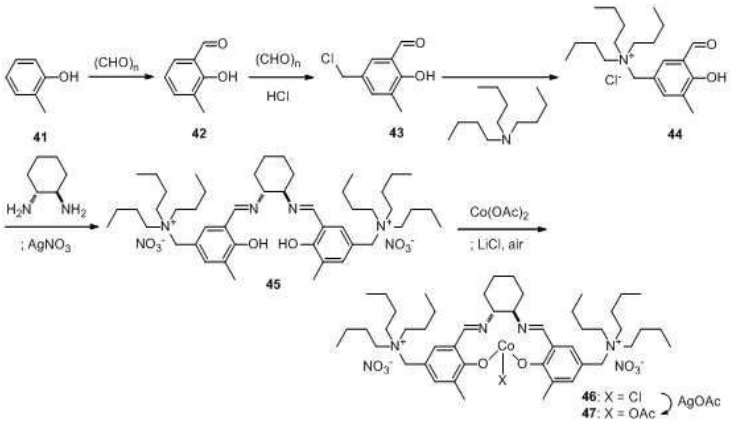
[0267] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 11.32 (2H, br s), 9.89 (2H, s). 7.64 (2H, d, *J* = 2.4 Hz), 7.53 (2H, d, *J* = 2.5 Hz). 3.67 (4H, s), 2.66-2.56 (8H, m), 1.20-0.98 (24H, m)

[0268] 제조한 디살리실알데히드(0.7 g)와 1,2-트랜스-디아미노시클로헥산(0.3 g)을 에탄올(12 mL)에 녹인 후 5시간 환류교반하였다. 감압증류로 용매를 제거하여 대칭 살렌 유도체(**38**) 960 mg을 얻었다. 제조한 대칭 살렌 유도체(960 mg)를 알루미늄 박막으로 감싼 둥근 바닥 플라스크에 투입하고 아세토니트릴(25 mL)에 녹인 후, 요오드화메탄(2.5 mL)을 투입하여 상온에서 18시간 교반하였다. 감압증류로 용매를 제거한 후, 에탄올(22 mL)에 다시 녹이고 질산은(407 mg)을 투입하여 상온에서 15시간 교반하였다. 반응 용액을 여과한 후, 감압 증류하여 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 살렌 리간드(**39**) 1.1 g을 얻었다. 알루미늄 박막으로 감싼 둥근 바닥 플라스크에 제조한 리간드(1.0 g)를 디클로로메탄(25 mL)에 질소 분위기 하에서 녹인 후, 초산코발트(220 mg)를 투입하고 상온에서 5시간 교반하였다. 대기에 노출시킨 후 초산은(210 mg)을 투입하고 상온에서 4시간 교반한 다음, 고체를 여과로 제거하고 감압증류로 용매를 제거하여 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**40**) 1.0 g을 얻었다. 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 살렌 리간드의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0269] ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 13.64 (2H, s), 8.48 (2H, s), 7.23 (2H, s), 7.13 (2H, s), 3.53 (6H, s), 3.37 (4H, s), 2.43-2.32 (8H, m), 1.86-1.23 (10H, m), 1.20-0.98 (24H, m)

[0270] [제조예 10] 화합물 47의 합성

[0271] 아래와 같은 방법으로 제조 가능한 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**47**)를 제조하였다.



[0272]

[0273] 톨루엔(300 mL)에 2-메틸페놀(10.1 g)을 녹인 후 파라포름알데히드(20.3 g), 염화마그네슘(17.7 g), 트리에틸아민(49.9 mL)을 투입하고 섭씨 130도에서 5시간 환류교반하였다. 상온으로 냉각 후 2 N 염산 수용액(100 mL)을 투입하고 1시간 교반하였다. 층분리 후, 수용액 층을 초산에틸로 1회 추출하고, 합친 유기층을 물과 탄산수소나트륨 포화 수용액으로 각각 추출하였다. 유기층에 황산마그네슘을 투입하여 교반하고 여과한 다음 감압증류로 용매를 제거하여 살리실알데히드(**42**) 13.0 g을 얻었다. 위에서 제조한 살리실알데히드(4.5 g), 파라포름알데히드(1.3 g), 12 N 염산 수용액(70 mL)을 넣고 상온에서 12시간 교반하였다. 생성된 고체를 여과하여 디에틸에테르(50 mL)에 다시 녹인 후 물과 탄산수소나트륨 포화 수용액으로 각각 추출하였다. 유기층에 황산마그네슘을 투입하여 교반하고 여과한 다음 감압증류로 용매를 제거하여 염화메틸을 포함한 살리실알데히드(**43**) 3.6 g을 얻었다. 톨루엔(20 mL)에 제조한 염화메틸살리실알데히드(1.0 g)를 녹여 교반하면서 트리부틸아민(1.5 g)을 천천히 투입하고 상온에서 12시간 교반하였다. 생성된 고체를 여과하고 톨루엔과 노르말-헥산으로 각각 씻어준 다음 진공건조하여 암모늄 염을 포함하는 살리실알데히드(**44**) 1.84 g을 얻었다. 이 살리실알데히드 유도체의 분광학 실

험 결과는 다음과 같다.

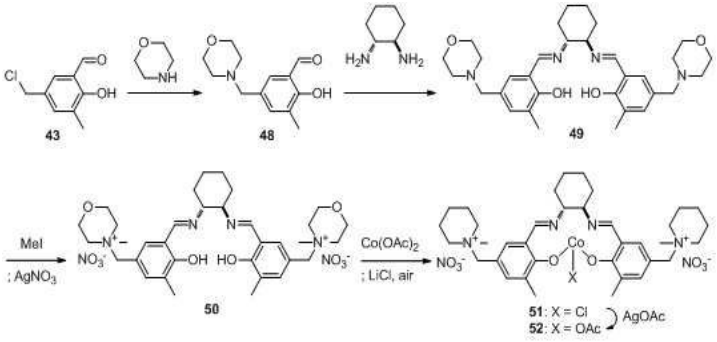
[0274] ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 10.96 (1H, br s), 10.05 (1H, s), 7.54 (1H, s), 7.43 (1H, s), 4.38 (2H, s), 2.99-2.95 (6H, m), 2.19 (3H, s), 1.66-1.60 (6H, m), 1.34-1.28 (6H, m), 0.89 (9H, t, J = 5.6 Hz)

[0275] 위에서 제조한 살리실알데히드(1.5 g)를 에탄올(20 mL)에 녹인 후, 1,2-트랜스-디아미노시클로헥산(0.2 g)을 투입하고 5시간 환류교반하였다. 상온으로 냉각시킨 후 질산은(0.45 g)을 투입하고 상온에서 15시간 교반하였다. 생성된 고체를 여과하여 제거한 후, 용액을 감압증류하여 용매를 제거하여 암모늄 염을 포함하고 있는 리간드(**45**) 1.46 g을 얻었다. 제조한 리간드(993 mg)를 메탄올(50 mL)에 녹인 후 초산코발트(240 mg)를 투입하고 상온에서 18시간 교반한 다음, 염화리튬(240 mg)을 투입하고 공기에 의하여 산화시켰다. 생성된 금속 착화합물을 다시 디클로로메탄에 녹인 다음, 물로 유기층을 추출하여 불순물을 제거하였다. 감압증류하여 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**46**) 870 mg 을 얻었다. 염소를 포함하고 있는 촉매(870 mg)를 다시 디클로로메탄(50 mL)에 녹인 후 초산은(220 mg)을 투입하고 3시간 교반하고 생성된 고체를 여과하여 제거하였다. 감압증류로 용매를 제거하여 초산을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**47**) 770 mg을 얻었다. 암모늄 염을 가지고 있는 대칭 살렌 리간드의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0276] ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 13.60 (2H, s), 8.47 (2H, s), 7.10 (4H, s), 4.26 (4H, s), 2.80 (12H, s), 2.10 (6H, s), 1.86-1.79 (6H, m), 1.56-1.53 (12H, m), 1.51-1.38 (4H, m), 1.31-1.27 (12H, m), 0.89 (18H, t, J = 5.6Hz)

[0277] [제조예 11] 화합물 52의 합성

[0278] 아래와 같은 방법으로 제조 가능한 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**52**)를 제조하였다.



[0279]

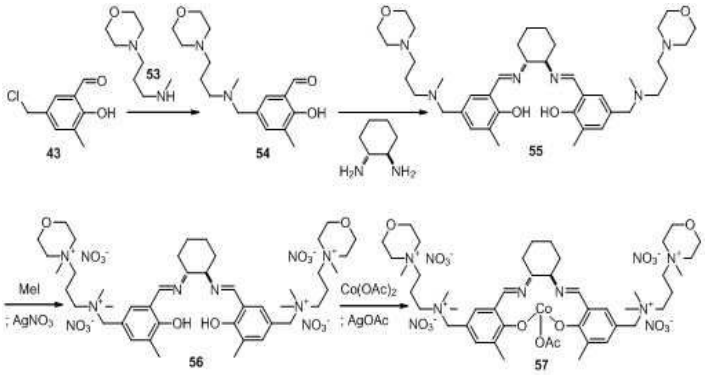
[0280] 제조예 10과 동일한 방법으로 제조한 염화메틸살리실알데히드(**43**, 1.2 g)를 아세토니트릴(30 mL)에 녹여 교반하면서 트리에틸아민(1.2 mL)과 모르폴린(1.2 g)을 천천히 투입하고 상온에서 20시간 교반하였다. 물을 투입하여 반응을 종료시킨 후, 수용액층은 초산에틸로 추출한 다음, 유기층을 황산마그네슘으로 건조하고, 여과 후 감압증류로 용매를 제거하여 모르폴린을 포함하고 있는 살리실알데히드(**48**) 1.4 g을 얻었다. 제조한 살리실알데히드(1.4 g)를 에탄올(30 mL)에 녹인 후, 1,2-트랜스-디아미노시클로헥산(0.3 g)을 투입하고 5시간 환류교반하였다. 상온으로 냉각시킨 후 감압증류로 용매를 제거하여 살렌 유도체(**49**) 1.4 g을 얻었다. 제조한 살렌 유도체(1.1 g)를 알루미늄 박막으로 감싼 둥근 바닥 플라스크에 투입하고 아세토니트릴(30 mL)에 녹인 후, 요오드화메틸(0.3 mL)를 투입하고 상온에서 18시간 교반하였다. 감압증류로 용매를 제거하고 다시 에탄올(28 mL)에 녹인 다음, 질산은(503 mg)을 투입하고 상온에서 15시간 교반하였다. 생성된 고체를 여과하여 제거한 후, 감압증류로 용매를 제거하여 암모늄 염을 포함하고 있는 리간드(**50**) 1.24 g을 얻었다. 제조한 리간드(0.8 g)를 메탄올(50 mL)에 녹인 후 초산코발트(240 mg)를 투입하고 상온에서 18시간 교반한 다음, 염화리튬(240 mg)을 투입하고 공

기에 의하여 산화시켰다. 생성된 금속 착화합물을 다시 디클로로메탄에 녹인 다음, 물로 유기층을 추출하여 불순물을 제거하였다. 감압증류하여 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(51) 680 mg을 얻었다. 염소를 포함하고 있는 촉매(679 mg)를 다시 디클로로메탄(50 mL)에 녹인 후 초산은(220 mg)을 투입하고 3시간 교반하고 생성된 고체를 여과하여 제거하였다. 감압증류로 용매를 제거하여 초산을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(52) 679 mg을 얻었다. 암모늄 염을 가지고 있는 대칭 살렌 리간드의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0281] ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 14.18 (2H, s), 8.59 (2H, s), 7.41 (2H, s), 7.37 (2H, s), 4.56 (4H, s), 3.93-3.92 (8H, m), 3.37-3.32 (14H, m), 2.12 (6H, s), 1.93-1.47 (10H, m)

[0282] [제조예 12] 화합물 57의 합성

[0283] 아래와 같은 방법으로 제조 가능한 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(57)를 제조하였다.



[0284]

[0285] 3-모르폴린프로필렌아민(2.5 g)을 디클로로메탄(40 mL)에 녹인 후 트리에틸아민(3.6 mL)을 투입하고 섭씨 영하 20도로 냉각시킨다. 메틸 클로로포르메이트(2.0 mL)를 천천히 투입하고 서서히 상온으로 승온하였다. 3시간 교반 후, 0.1 N 염산 수용액을 투입하고 유기층을 분리하여 물과 탄산수소나트륨 포화 수용액으로 각각 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조하고, 여과 후 감압증류로 용매를 제거하였다. 질소 분위기에서 수소화알루미늄리튬(1.9 g)과 테트라히드로퓨란(18 mL) 혼합물을 섭씨 0도로 냉각시키고, 위에서 제조한 카바메이트(3.4 g)와 테트라히드로퓨란(18 mL) 혼합물을 천천히 투입하였다. 승온하여 4시간 동안 환류교반한 후에 다시 섭씨 0도로 냉각하고 디에틸에테르(12 mL)로 희석하였다. 강하게 교반하면서 물(1.6 mL), 15 % 수산화나트륨 수용액(1.6 mL), 물(4.8 mL)을 순차적으로 천천히 투입한 후 5시간 교반하였다. 생성된 고체를 여과하여 제거하고 감압증류하여 메틸아민 유도체(53) 2.6 g을 얻었다. 메틸아민 유도체의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0286] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 3.72 (4H, t, J = 4.0 Hz), 2.63-2.57 (2H, m), 2.42-2.37 (9H, m), 1.72-1.64 (3H, m)

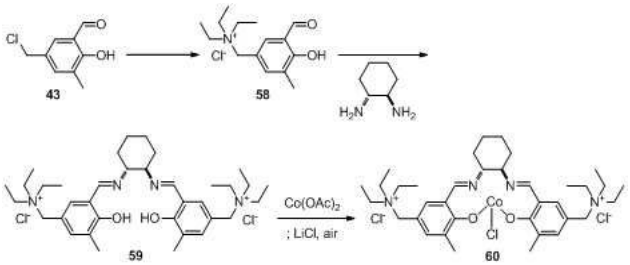
[0287] 제조예 10과 동일한 방법으로 제조한 염화메틸살리실알데히드(43, 1.2 g)를 아세토니트릴(30 mL)에 녹여 교반하면서 트리에틸아민(1.2 mL)과 위에서 제조한 메틸아민(2.3 g)을 천천히 투입하고 상온에서 20시간 교반하였다. 물을 투입하여 반응을 종료시킨 후, 수용액층은 초산에틸로 추출한 다음, 유기층을 황산마그네슘으로 건조하고, 여과 후 감압증류로 용매를 제거하여 아민을 포함하고 있는 살리실알데히드(54) 1.5 g을 얻었다. 제조한 살리실알데히드(1.2 g)를 에탄올(20 mL)에 녹인 후, 1,2-트랜스-디아미노시클로헥산(217 mg)을 투입하고 5시간 환류교반하였다. 상온으로 냉각시킨 후 감압증류로 용매를 제거하여 살렌 유도체(55) 1.1 g을 얻었다. 제조한 살렌 유도체(1.4 g)를 알루미늄 박막으로 감싼 둥근 바닥 플라스크에 투입하고 아세토니트릴(30 mL)에 녹인 후, 요오드화메틸(0.3 mL)를 투입하고 상온에서 18시간 교반하였다. 감압증류로 용매를 제거하고 다시 에탄올(26 mL)에 녹인 다음, 질산은(483 mg)을 투입하고 상온에서 15시간 교반하였다. 생성된 고체를 여과하여 제거한 후, 감압증

류로 용매를 제거하여 암모늄 염을 포함하고 있는 리간드(**56**) 1.87 g을 얻었다. 알루미늄 박막으로 감싼 둥근 바닥 플라스크에 제조한 리간드(1.1 g)를 디클로로메탄(25 mL)에 질소 분위기 하에서 녹인 후, 초산코발트(182 mg)를 투입하고 상온에서 5시간 교반하였다. 대기에 노출시킨 후 초산은(182 mg)을 투입하고 상온에서 4시간 교반한 다음, 고체를 여과로 제거하고 감압증류로 용매를 제거하여 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**57**) 1.0 g을 얻었다. 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 살렌 리간드의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0288] ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 14.20 (2H, s), 8.63 (2H, s), 7.42 (4H, d, J = 18.0 Hz), 4.51 (4H, s), 3.95 (8H, s), 3.51-3.48 (14H, m), 3.21-3.19 (8H, m), 3.00-2.89 (12H, m), 2.34-2.19 (4H, m), 2.16 (6H, s), 1.88-1.48 (10H, m)

[0289] [제조예 13] 화합물 60의 합성

[0290] 아래와 같은 방법으로 제조 가능한 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**60**)를 제조하였다.



[0291]

[0292] 제조예 10과 동일한 방법으로 제조한 염화메틸살리실알데히드(**43**, 1.2 g)를 톨루엔(40 mL)에 녹여 교반하면서 트리에틸아민(2.4 g)을 천천히 투입하고 상온에서 12시간 교반하였다. 생성된 고체를 여과하고 톨루엔과 노르말-헥산으로 각각 씻어준 다음 진공건조하여 암모늄 염을 포함하는 살리실알데히드(**58**) 2.8 g을 얻었다. 이 살리실알데히드 유도체의 분광학 실험 결과는 다음과 같다.

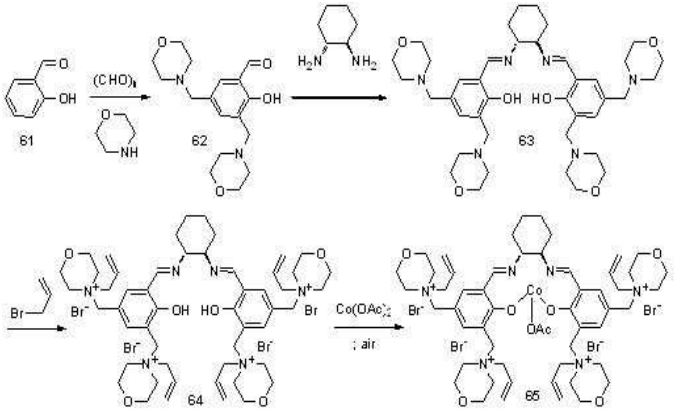
[0293] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 11.35 (1H, s), 9.95 (1H, s), 7.53 (1H, s), 7.42 (1H, s), 5.02 (2H, s), 3.77-3.12 (6H, m), 2.23 (3H, s), 1.49-1.44 (9H, m)

[0294] 위에서 제조한 살리실알데히드(1.1 g)를 에탄올(20 mL)에 녹인 후, 1,2-트랜스-디아미노시클로헥산(217 mg)을 투입하고 5시간 환류교반하였다. 상온으로 냉각시킨 후 감압증류로 용매를 제거하여 살렌 유도체 (**59**) 1.1 g을 얻었다. 제조한 리간드(741 mg)를 메탄올(50 mL)에 녹인 후 초산코발트(240 mg)를 투입하고 상온에서 18시간 교반한 다음, 염화리튬(240 mg)을 투입하고 공기에 의하여 산화시켰다. 생성된 금속 착화합물을 다시 디클로로메탄에 녹인 다음, 물로 유기층을 추출하여 불순물을 제거하였다. 감압증류하여 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(**60**) 592 mg을 얻었다. 암모늄 염을 가지고 있는 대칭 살렌 리간드의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0295] ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 13.20 (2H, s), 8.57 (2H, s), 7.22 (4H, s), 4.35 (4H, s), 2.96-2.64 (12H, m), 2.22 (6H, s), 1.90-1.45 (10H, m), 0.98 (18H, t, J = 5.6 Hz)

[0296] [제조예 14] 화합물 65의 합성

[0297] 아래와 같은 방법으로 제조 가능한 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(65)를 제조하였다.



[0298]

[0299] 살리실알데히드(11.5 g)를 에탄올(100 mL)에 녹인 후 파라포름알데히드(6.2 g), 모르폴린(18.0 g)을 투입하고 섭씨 80도에서 24시간 교반하였다. 감압증류로 용매를 제거한 후 다시 디클로로메탄에 녹이고 물과 염화나트륨 포화 수용액으로 추출하였다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조하고, 여과 후 감압증류로 용매를 제거하여 살리실알데히드 유도체(62) 27.4 g을 얻었다. 제조한 살리실알데히드 유도체(1.2 g)를 에탄올(20 mL)에 녹인 후, 1,2-트랜스-디아미노시클로헥산(217 mg)을 투입하고 5시간 환류교반하였다. 상온으로 냉각시킨 후, 감압증류로 용매를 제거하여 아민을 포함하고 있는 살렌(63) 1.1 g을 얻었다. 이 살렌의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

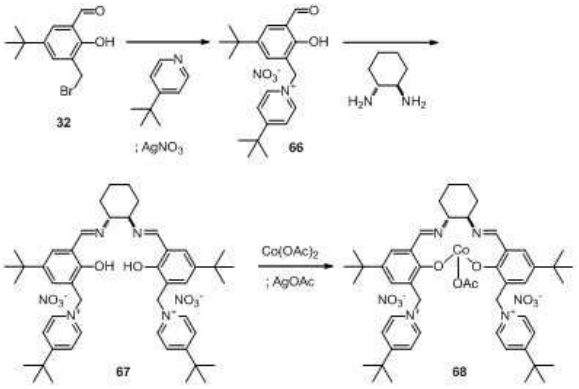
[0300] ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 13.64 (2H, s), 8.48 (2H, s), 7.23 (2H, s), 7.13 (2H, s), 3.54-3.52 (16H, m), 3.39-3.36 (8H, m), 2.36 (4H, s), 2.34-2.31 (8H, m), 2.25 (4H, s), 1.88-1.09 (10H, m)

[0301] 위에서 제조한 살렌(0.6 g)을 아세토니트릴(50 mL)에 완전히 녹인 후, 브롬화알릴(2.0 g)을 천천히투입하였다. 상온에서 18시간 교반한 후 감압증류로 용매를 제거하여 리간드(64) 1.0 g을 얻었다. 알루미늄 박막으로 감싼 둥근 바닥 플라스크에 제조한 리간드(1.0 mg)를 디클로로메탄(20 mL)에 질소 분위기 하에서 녹인 후, 초산코발트(142 mg)를 투입하고 대기에 노출시킨 상태에서 상온에서 5시간 교반하였다. 감압증류로 용매를 제거하여 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(65) 0.9 g을 얻었다. 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 살렌 리간드의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0302] ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 13.94 (2H, s), 8.48 (2H, s), 7.25 (2H, s), 7.15 (2H, s), 4.59-4.56 (4H, m), 3.92-3.87 (8H, m), 3.52-3.43 (24H, m), 3.07 (8H, s), 2.36 (8H, s), 2.24 (8H, s), 1.92-1.32 (10H, m)

[0303] [제조예 15] 화합물 68의 합성

[0304] 아래와 같은 방법으로 제조 가능한 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(68)를 제조하였다.



[0305]

[0306] 제조예 8과 동일한 방법으로 제조한 브롬화메틸살리실알데히드(32, 1.0 g)를 톨루엔(13 mL)에 녹인후 4-*tert*-부틸피리딘(0.6 mL)을 천천히 투입하였다. 상온에서 18시간 교반한 후, 디에틸에테르(3 mL)를 투입하고 30분간 추가 교반하였다. 생성된 고체를 여과하고 디에틸에테르(10 mL)로 씻어준 다음 진공건조하였다. 다시 디클로로메탄(11 mL)에 녹인 후, 질산은(0.6 g)을 투입하여 상온에서 1시간 교반하였다. 고체를 여과로 제거한 후, 감압증류하여 암모늄 염을 포함하는 살리실알데히드(66) 1.2 g을 얻었다. 제조한 살리실알데히드(1.2 g)를 에탄올(17 mL)에 녹인 후, 1,2-트랜스-디아미노시클로헥산(0.2 mL)을 투입하고 상온에서 12시간 교반하였다. 감압증류를 통해서 암모늄 염을 포함하는 리간드(67) 1.3 g을 얻었다. 알루미늄 박막으로 감싼 둥근 바닥 플라스크에 제조한 리간드(300 mg)를 디클로로메탄(2 mL)에 질소 분위기 하에서 녹인 후, 초산코발트(62 mg)를 투입하고 상온에서 5시간 교반하였다. 대기에 노출시킨 후 초산은(68 mg)을 투입하고 상온에서 4시간 교반한 다음, 고체를 여과로 제거하고 감압증류로 용매를 제거하여 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 코발트-살렌 촉매(68) 341 mg을 얻었다. 암모늄 염을 포함하고 있는 대칭 살렌 리간드의 분광학 실험 결과는 아래와 같다.

[0307] ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 14.12 (2H, s), 8.98 (4H, d, J = 7.0 Hz), 8.54 (2H, s) , 8.46 (4H, d, J = 7.0 Hz), 7.76 (2H, d, J = 2.5 Hz), 7.40 (2H, d, J = 2.5 Hz), 5.66 (4H, ABq, J = 36.0, 13.5 Hz), 3.50 (2H, m), 1.87 (2H, m), 1.78 (2H, m), 1.58 (2H, m), 1.44 (2H, m), 1.32 (18H, s), 1.22 (18H, s)

[0308] [실시예 1~5]

[0309] 고압 스테인리스 강 반응기에 프로필렌옥사이드(PO)와 촉매를 하기 [표 1]와 같은 몰 비로 투입하고 완전히 체결하였다. 고압 반응기에 초고순도 이산화탄소를 서서히 충전하고, 압력, 운전온도, 시간은 하기 [표 1]와 같이 설정하고 반응하였다. 반응을 마치면 냉각 후에 서서히 잔여 이산화탄소를 방출시켰다. 촉매를 제거한 후, 진공건조를 통해 폴리(프로필렌 카보네이트)를 얻었고. 얻은 폴리(프로필렌 카보네이트)의 물성을 하기 [표 2]에 기재하였다.

표 1

[0310]

실시예	촉매	PO:촉매(몰비)	CO_2 압력 (bar)	반응온도(° C)	반응시간(hr)
1	제조예 3	2,000:1	30	28	48
2	제조예 5	2,000:1	30	28	48
3	제조예 6	2,000:1	30	28	48
4	제조예 11	2,000:1	30	28	48
5	제조예 15	2,000:1	25	28	48

표 2

[0311]

실시예	PO 전환율	선택도	M_n	PDI	TON
1	82 %	99 %	7,600	1.22	1,624
2	63 %	99 %	7,400	1.21	1,247
3	63 %	99 %	4,100	1.26	1,247
4	48 %	99 %	-	-	950
5	13 %	80 %	-	-	208

[0312] [실시예 6~19]

[0313] 고압 스테인리스 강 반응기에 프로필렌옥사이드(PO), 촉매, 아디프산을 하기 [표 3]와 같은 몰 비로 투입하고 완전히 체결하였다. 필요에 따라 용매를 투입하였다. 고압 반응기에 초고순도 이산화탄소를 서서히 충전하고, 압력, 운전온도, 시간은 하기 [표 3]와 같이 설정하고 반응하였다. 반응을 마치면 냉각 후에 서서히 잔여 이산화탄소를 방출시켰다. 촉매를 제거한 후, 진공건조를 통해 폴리(프로필렌 카보네이트)를 얻었고, 얻은 폴리(프로필렌 카보네이트)의 물성을 하기 [표 4]에 기재하였다.

표 3

[0314]

실시예	촉매	PO:촉매:아디프산 (몰비)	CO_2 압력 (bar)	반응온도 (° C)	반응시간 (hr)	용매	PO:용매 (v/v) (부피비)
6	제조예 1	10,000:1:500	30	40	53	톨루엔	2:1
7	제조예 2	10,000:1:500	30	40	48	톨루엔	2:1
8	제조예 3	2,000:1:100	30	28	48	-	-
9	제조예 4	2,000:1:10	30	28	48	톨루엔	2:1
10	제조예 5	2,000:1:10	30	28	48	-	-
11	제조예 6	2,000:1:10	30	28	48	-	-
12	제조예 7	10,000:1:450	30	50	44	톨루엔	2:1
13	제조예 8	2,000:1:10	30	25	48	1,2-디클로로에탄	2:1
14	제조예 8	2,000:1:100	30	50	48	1,2-디클로로에탄	3:2
15	제조예 9	2,000:1:100	30	50	66	톨루엔	2:1
16	제조예 10	2,000:1:10	30	25	48	-	-
17	제조예 12	2,000:1:100	30	40	48	1,2-디클로로에탄	2:1
18	제조예 13	2,000:1:100	30	50	64	톨루엔	2:1
19	제조예 14	2,000:1:100	30	50	64	1,2-디클로로에탄	2:1

표 4

[0315]

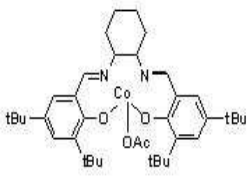
실시예	PO 전환율	선택도	M_n	PDI	TON
6	82 %	99 %	1,400	-	8,118
7	97 %	99 %	1,700	-	9,603
8	95 %	99 %	1,300	1.03	1,881
9	50 %	99 %	3,000	1.12	990
10	67 %	99 %	3,300	1.22	1,327
11	59 %	99 %	1,900	1.15	1,168
12	66 %	96 %	1,200	-	6,336
13	38 %	98 %	-	-	745
14	20 %	63 %	-	-	252
15	97 %	97 %	-	-	1,882
16	81 %	99 %	7,700	1.17	1,604

17	40 %	70 %	-	-	560
18	39 %	60 %	-	-	468
19	100 %	40 %	-	-	800

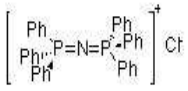
[0316] [비교예 1~4]

[0317] 고압 스테인리스 강 반응기에 프로필렌옥사이드(PO), (Salen)Co 화합물의 2 중(binary) 촉매계(하기 화학식 23의 촉매 및 $PPN^{+}Cl^{-}$(화학식 24)의 조합), 아디프산을 하기 [표 5]와 같은 몰 비로 투입하고 완전히 체결하였다. 고압 반응기에 초고순도 이산화탄소를 서서히 충전하고, 압력, 운전온도, 시간은 하기 [표 5]와 같이 설정하고 반응하였다. 반응을 마치면 냉각 후에 서서히 잔여 이산화탄소를 방출시켰다. 촉매를 제거한 후, 진공건조를 통해 폴리(프로필렌 카보네이트)를 얻었고, 얻은 폴리(프로필렌 카보네이트)의 물성을 하기 [표 6]에 기재하였다.

[화학식 23]



[화학식 24]



PPNCl, Bis(triphenylphosphine)iminium chloride

[0318]

표 5

[0319]

비교예	촉매	PO:화학식 23:$PPN^{+}Cl^{-}$:아디프산 (몰비)	CO_2 압력 (bar)	반응온도 (° C)	반응시간 (hr)
1	화학식 23	2,000:1:1:0	30	25	6
2	화학식 23	2,000:1:1:10	30	25	5
3	화학식 23	2,000:1:1:20	30	25	5
4	화학식 23	2,000:1:1:30	30	25	5

표 6

[0320]

비교예	PO 전환율	선택도	M_n	PDI
1	93 %	96 %	9,174	1.369
2	91 %	100 %	7,973	1.156
3	<5 %	-	-	-
4	-	-	-	-

[0321] 상기 비교예 1~4는 기존의 (Salen)Co 화합물의 2 중(binary) 촉매계의 존재 하에 분자량 조절제를 사용하여 이산화탄소/에폭사이드 공중합에 의한 폴리(알킬렌 카보네이트)의 제조를 개시한다. 상기 [표 5] 및 [표 6]에 의하면 촉매계에 대비된 분자량 조절제의 상대 당량이 커질수록, PO 전환율이 감소하는 등 촉매계의 활성이 떨어짐이 관찰된다. 특히 분자량 조절제의 상대 당량이 통상적인 수준인 20이상인 경우에는 PO 전환율이 5% 미만으로 급속하게 감소함이 관찰되는 이상, 촉매계의 활성이 효율적으로 유지되지 못하고 있는 것으로 판단된다. 따라서 기존의2 중(binary) 촉매계의 존재 하에 통상적인 양적 수준으로 분자량 조절제를 첨가함으로서 원하는 수준의 저분자량의 공중합체를 얻는 것은 한계가 있다.

[0322] 그러나 [표 1] 내지 [표 4]의 실시예에 개시된 본 발명의 제조방법에 의하면, 촉매에 대비된 분자량 조절제의 상대 당량이 통상적인 수준인 20 내지 500인 경우에도 PO 전환율이 적절한 수치를 보임을 알 수 있다. 특히 분자량 조절제의 상대 당량으로 10 내지 500의 넓은 범위가 채택됨에도, 촉매의 두드러진 활성 감소가 없이 적절한 수준의 저분자량의 공중합체가 안정적으로 제공됨을 알 수 있다.

[0323] 또한 [표 1] 내지 [표 4]의 실시예에 의하면 본 발명의 촉매는 20℃ 내지 50℃ 이라는 상대적으로 낮은 공중합 온도 조건에서도 반응을 효과적으로 촉진함을 알 수 있다.