

초임계상에서 고리형 카보네이트의 합성

유진이, 전준호, 성언경, 이운배
 순천향대학교 나노화학공학과
 j19i84n@hanmail.net, joonho81@hanmail.net,
 vava7431@naver.com, ybchem@sch.ac.kr

Synthesis of Cyclic Carbonates under Supercritical Condition

Jin-Yi Yoo, Joon-Ho Jun, Un-Gyung Sung, Yoon-Bae Lee
 Dept. of Nano Chemical Engineering
 Soonchunhyang University

요 약

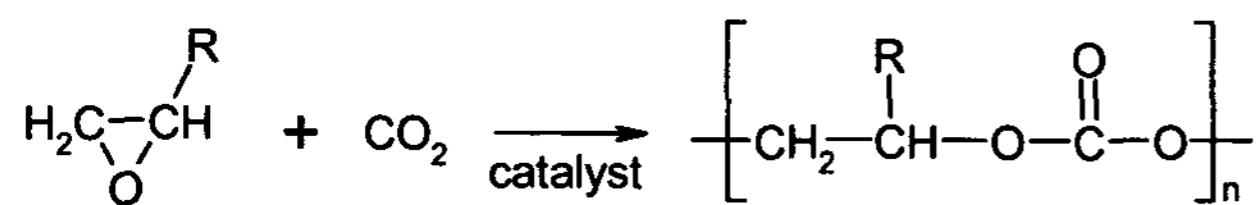
지구의 온난화를 가속시키는데 일조하고 있는 이산화탄소(CO₂)와 Epoxy를 Tetrabutylammonium bromide를 촉매로 하여 초임계 상태에서 반응시켜 2차 전지의 전해질 물질로 사용 가능한 4-ethyl-1,3-dioxolan-2-one, 4-methyl-1,3-dioxolan-2-one, 4-phenyl-1,3-dioxolan-2-one, 4-Chloromethyl-1,3-dioxolan-2-one을 합성하여 ¹H-NMR을 이용하여 분석하였다.

1. 서 론

급속한 산업화가 진행되면서 인류의 생활환경에는 많은 이점을 남긴 반면에, 많은 환경문제를 야기시켰다. 여러 가지 환경문제 중에 가장 큰 이슈로 떠오른 것은 바로 이산화탄소와 같은 온실가스로 인한 지구 온난화 현상이다. 정부간 기후변화위원회(IPCC) 보고서에 따르면 앞으로 10년 이내에 이산화탄소의 배출량을 줄이지 않는다면, 빙하 해빙으로 인하여 해수면은 상승하고 지구의 온도도 빠르게 증가할 것이라고 보고한 바 있다.

이러한 환경문제를 야기시키는 이산화탄소의 배출량을 줄이기 위해서, 이산화탄소를 이용하여 여러 가지 유용한 유기화합물을 합성할 수 있다(1-5).

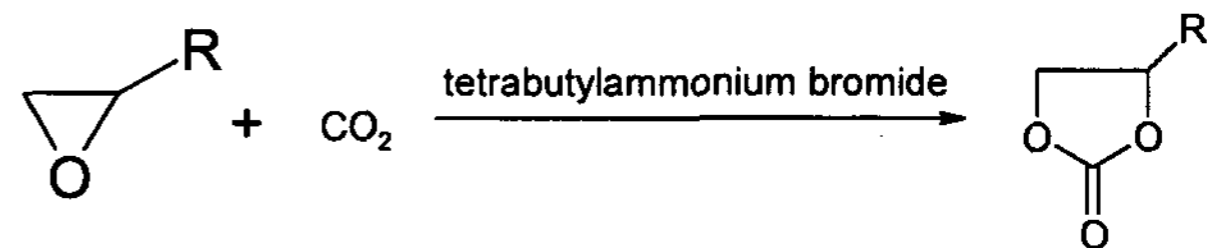
일반적으로는 반응성이 좋은 여러 가지의 에폭사이드와 이산화탄소를 여러 가지 촉매를 이용하여 공중합체인 Poly(alkylene carbonate)(PAC)를 합성할 수 있다.(Scheme 1)(6-13).



Scheme 1. Synthesis of Poly(alkylene carbonate)

최근에는 ethylene carbonate, vinylene carbonate와 같은 여러 가지 cyclic carbonate가 리튬이온 배터리의 전해질 물질을 만드는데 첨가제로서의 연구가 활발히 이루어지고 있는 실정이다(14).

본 연구에서는 이산화탄소와 여러 가지 에폭사이드를 이용하여 4-ethyl-1,3-dioxolan-2-one(butylene carbonate, BC)(1a), 4-methyl-1,3-dioxolan-2-one(propylene carbonate, PC)(1b), 4-phenyl-1,3-dioxolan-2-one(styrene carbonate, SC)(1c), 4-Chloromethyl-1,3-dioxolan-2-one(4-Chloromethyl ethylene carbonate, 4-CMEC)(1d) 을 합성하는 방법을 고안하였다(Scheme2).



Scheme 2. Synthesis of Cyclic Carbonate

초임계 상태의 이산화탄소가 여러 가지 유용한 용매로 사용되고 있으며, 나아가 다양한 합성에서도 사용되고 있다. 본 연구에서는 초임계 상에서 2차 전지의 전해질 첨가제로 가능성이 있는 PC, BC, SC, 4-CMEC를 합성하여 분석하였다. (Fig.1)

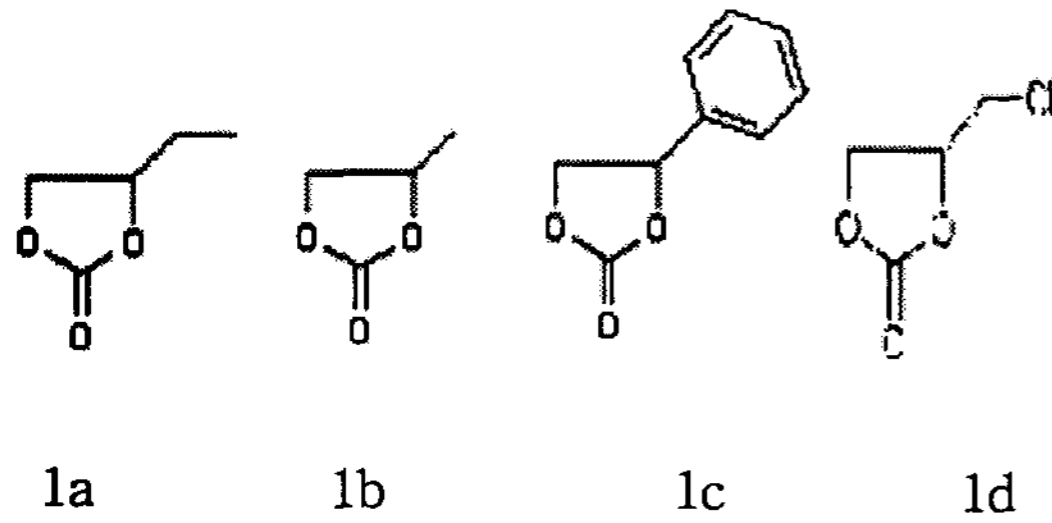


Fig.1 합성한 cyclic carbonate

2. 실험

2.1 시약 및 기구

본 연구에서 합성에 사용된 butylene oxide(BO), propylene oxide(PO), styrene oxide(SO), epichlorhydrin(ECH)는 Aldrich 사의 것을 CaH₂상에서 증류하여 사용하였다. tetrabutylammonium bromide((Bu)₄NBr), 99%를 Aldrich사의 것을 정제하지 않고 사용하였다. Hydrochloride acid(HCl), 무수 Magnesium sulfate(MgSO₄)와 Methylene chloride(MC)는 덕산 약품 공업주식회사에서 구입하여 사용하였다. 99.99%+의 고순도 이산화탄소를 서진 특수가스에서 특별 주문한 것을 사용하였고, 고압반응기는 Parr사의 Medium Pressure Reactor를 이용하였다. NMR은 BRUKER AC-200 SPECTROMETER(200MHz)를 이용하여 분석하였다.

2.2 4-ethyl-1,3-dioxolan-2-one(1a)의 합성

500mL의 반응기에 BO 30 mL(0.35mol), (Bu)₄NBr 3g, MC 100 mL를 넣어준다. 이 때 촉매는 수분과의 접촉을 방지하기 위해 실험 전에 충분히 질소분위기하에서 수분과의 접촉을 방지한다. 밀봉된 반응기 내에 이산화탄소를 600 psi로 충전시키고 약 10분 동안 교반시키며 이산화탄소가 용액 속으로 들어가게 하였다. 이를 압력이 변화되지 않을 때까지 3번 정도 반복하였다. 반응기의 온도를 100 °C로 설정하고 12시간 이상을 반응시켰다. 이 때 반응기내의 압력은 1200~1400 psi 정도를 유지하였다. 반응이 완결되면 반응기를 상온까지 냉각시키고, 미반응 이산화탄소를 서서히 배출시켜준다. 생성물을 MC에 녹여 회수한 후 촉매를 여과하여 제거하고, 남아있는 촉매는 0.1 M HCl로 녹여서 제거하였다. 반응물이 있는 MC 층을 포화 NaHCO₃로 세척시킨 후 무수 MgSO₄를 넣어 남아있는 수분을 제거하였다. 감압 증류하여 MC를 제거하여 합성물을 회수하였다. 이를 다시 vacuum 증류하여 순수한 BC를 얻어냈다.

4-ethyl-1,3-dioxolan-2-one(BC, 1a)

¹H-NMR (200MHz, TMS, CDCl₃) : δ = 1.0(t, J = 7.1Hz, 3H, CH₃), δ = 1.64~1.88(m, J = 7.3Hz, 2H, CH₂), δ = 4.09(dd, J = 6.9Hz, 1H, CH), δ = 4.50(t, J = 8.0Hz, 1H, CH), δ = 4.62~4.75m(m, J = 6.65Hz, 1H, CH)ppm

4-methyl-1,3-dioxolan-2-one(PC, 1b)

¹H-NMR (200MHz, TMS, CDCl₃) : δ = 1.52(d, J = 4.71Hz, 3H, CH₃), δ = 4.04(t, J = 7.2Hz, 1H, CH), δ = 4.57(t, J = 3.1Hz, 1H, CH), δ = 4.79~4.93(m, J = 6.0Hz, 1H, CH)ppm

4-phenyl-1,3-dioxolan-2-one(SC, 1c)

¹H-NMR (200MHz, TMS, CDCl₃) : δ = 4.38~4.45(t, J = 7.1Hz, 1H, CH), δ = 4.82(t, J = 3.6Hz, 1H, CH), δ = 5.7(t, J = 8.1Hz, 1H, CH), δ = 7.26~7.50(m, J = 3.0Hz, 5H, Ar)ppm

4-Chloromethyl-1,3-dioxolan-2-one(CMEC, 1d)

¹H-NMR (200MHz, TMS, CDCl₃) : δ = 3.68~3.85(m, J = 1.7Hz, 2H, CH₂), δ = 4.32~4.41(dd, J = 4.116Hz, 1H, CH), δ = 4.59(t, J = 1.8Hz, 1H, CH), δ = 4.96~5.07(m, J = 4.4Hz, 1H, CH)ppm

3. 결과 및 고찰

이 반응은 이산화탄소의 초임계 상태에서 거의 정량적으로 반응이 진행되었다. 100 °C, 1200~1400psi를 설정해놓고 반응을 하였다. 압력이 1000 psi 보다 낮은 경우 반응물의 생성은 현저히 낮았다. 이로 미루어 이 반응은 이산화탄소의 초임계 상태(Tc=31.06 °C, Pc= 7.38 MPa)에서 이루어진다고 할 수 있겠다.

BC(1a)의 ¹H-NMR(Fig 2)에서 δ 1.75 ppm에 있는 복잡한 peak와 δ 1.05 ppm에 있는 triplet는 곁가지인 ethyl 기이며, δ 4.09 ppm에 있는 triplet peak는 3번 탄소에 있는 methylene 기에 있는 수소로써 곁가지인 ethyl 기의 반대편에 있는 수소이며, δ 4.50 ppm에 있는 peak는 3번 탄소에 있는 methylene 기에 있는 수소로써 곁가지인 ethyl 기와 같은 편에 놓여 있는 수소일 것으로 생각된다. δ 4.68 ppm에 있는 복잡한 peak는 4번 탄소에 있는 methyne 수소일 것이다.

PC(1b)의 ¹H-NMR에서 δ 1.52 ppm에 있는 doublet은 methylene기이고, δ 4.04 ppm에 있는 triplet peak는 3번 탄소에 있는 methylene 기에 있

는 수소로써 결가지인 methyl기의 반대편에 있는 수소이며, δ 4.57 ppm 에 있는 peak는 3번 탄소에 있는 methylene 기에 있는 수소로써 결가지인 methyl 기와 같은 편에 놓여 있는 수소일 것으로 생각된다. δ 4.86 ppm에 있는 복잡한 peak는 4번 탄소에 있는 methylene 수소일 것으로 추측된다.

SC(1c)의 $^1\text{H-NMR}$ 에서 δ 4.42 ppm에 있는 triplet peak는 3번 탄소에 있는 methylene기에 있는 수소로써 결가지인 phenyl기의 반대편에 있는 수소이며, δ 4.82 ppm 에 있는 peak는 3번 탄소에 있는 methylene 기에 있는 수소로써 결가지인 phenyl기 와 같은 편에 놓여 있는 수소일 것으로 생각된다. δ 5.72 ppm에 있는 peak는 4번 탄소에 있는 methylene 수소일 것으로 추측되고, δ 7.36 ppm에 있는 복잡한 peak는 4번 탄소에 있는 phenyl기의 수소를 보여주고 있다.

4-CMEC(1d)는 $^1\text{H-NMR}$ 에는 δ 3.8 ppm의 복잡한 peak는 chloromethyl 기의 methylene 기이다. δ 4.3-4.6 ppm에 있는 두개의 H는 3번 탄소에 있는 methylene 기의 수소이며 이중 chloromethyl 기에 같은 쪽에 있는 H가 δ 4.59 ppm에 있는 peak이고, 반대 쪽에 있는 H가 δ 4.38 ppm 에 있는 peak로 추정된다. δ 5.0에 있는 복잡한peak는 4번 탄소에 있는 1개의 수소를 나타내 주고 있다.

4. 결론

본 연구에서는 이산화탄소의 제거의 일환으로 직접 이산화탄소(CO_2)와 PO, BO, SO, ECH를 초임계상 ($100\text{-}120^\circ\text{C}$, $1200\text{-}1400$ psi)에서 반응하여 PC, BC, SC, 4-CMEC을 합성하고 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 분석하여 확인하였다.

참고문헌

- [1] M. Aresta and G. Forti, "Carbon Dioxide as a Source of Carbon", Reidel, Dordrecht(1986).
- [2] M. Super, K. Parks, E. Beckman, "Carbon Dioxide chemistry", J. Paul and C. M. Pradier, Cambridge, London(1994).
- [3] B. Eliason, "Carbon Dioxide Chemistry" ed. J. Paul and C. M. Pradier, p5, Atheneum press(1994).
- [4] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, Polym. Lett, 7, 287(1969).
- [5] Y. B. Lee, M. J. Cannarsa, ARCO Chemical CO., Internal Report(1989).
- [6] 이윤배, 순천향대학교논문집 16, 999-1002(1993).
- [7] 이윤배, Polymer(Korea), 19 35-39(1995).
- [8] 이윤배, 최정현, 공업화학, 7권, 813-822(1996).
- [9] 이윤배, 김선길, 신상철, J.Korean Ind. Eng. Chem., 11 195-198(2000).
- [10] 이윤배 순천향 산업기술연구소논문집 10 379-382(2004).
- [11] 이윤배, 한국산화기술학회논문지 5 480-483 (2004).
- [12] 이윤배, 신상철, 신재식, 한국산화기술학회논문지 6 521-525(2005).
- [13] 이윤배, 유진이, 신은정, 구대철, 한국산화기술학회춘계학술발표논문집 569-571(2006).
- [14] Yu-Mei Shen, Wei-Liang Duan, Min Shi, Eur. J. Org. Chem, 3080-3089(2004).

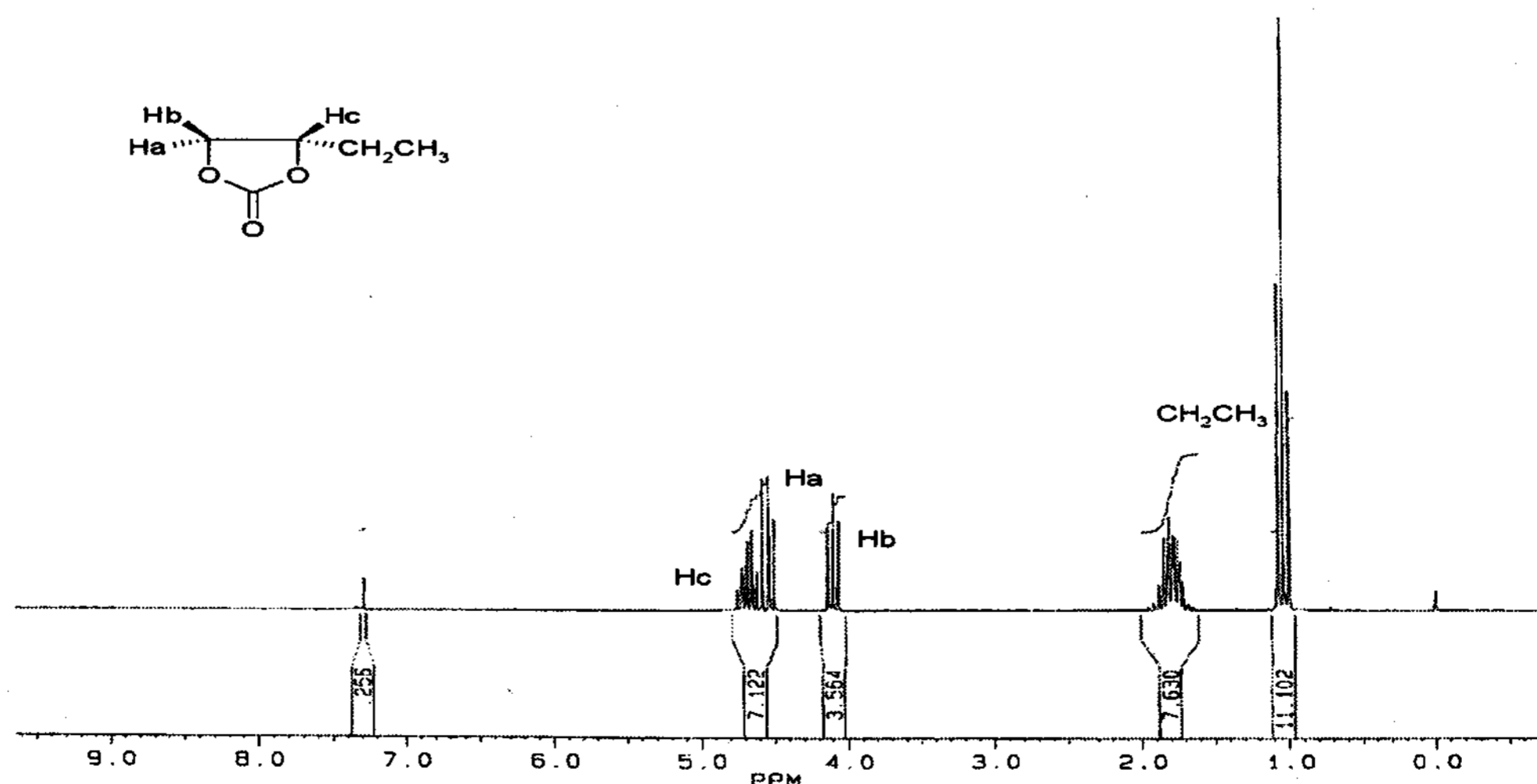


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-one(1a)