

## [살렌-크롬(III)]·C1 착물을 단일 촉매로 한 고리형 카보네이트와 폴리카보네이트가 생성되는 반응 경로 제시

박현우<sup>1</sup>, 김연준<sup>1</sup>, 백경엽<sup>1</sup>, 김우연<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 대전광역시 유성구 대학로 291 KAIST 화학과, 350-701

Received Date; Accepted Date (to be inserted by the publisher after your manuscript is accepted)

**초록:** 온실가스의 주범을 친환경적으로 활용한다는 측면과 carbon source를 영구적으로 저렴한 비용으로 공급할 수 있다는 경제적 측면에서 CO<sub>2</sub>를 활용한 고부가가치 화학물질의 합성이 최근에 주목 받고 있다. 본 연구에서는 살렌(salen)-전이금속 착물을 단일 촉매로 사용한 모델 시스템을 통해 고부가가치 소비재의 주된 원료인 고리형 카보네이트 (cyclic carbonate)와 폴리카보네이트 (polycarbonate)가 생성되는 반응경로를 규명하였으며, 이들의 활성화 에너지를 조절함으로써 생성물을 선택적으로 합성할 수 있다는 이론적 근거를 제시하였다.

**핵심어:** 반응 경로, 전이상태, 활성화 에너지, 고리형 카보네이트, 폴리카보네이트

### Introduction (10 pt, Bold)

산업혁명 이래로 20세기말(1997년 교토 의정서)까지만 하더라도 CO<sub>2</sub>는 온실가스의 주범으로 규제 대상이었다. 그러나 대기 중에 풍부하게 존재하는 기체로서 그 자체는 독성이 없으며 저비용으로 공급이 가능하다는 점, 그리고 매장량과 매장지가 한정적인 석탄을 대체할 수 있는 carbon source로 인식되면서 최근에 가장 주목 받는 분자들 가운데 하나가 되었다. 친환경적이고 경제적으로 고부가가치 화학물질을 합성할 수 있다는 점에서 다양한 분야에서 각광을 받고 있지만 CO<sub>2</sub>의 안정성(낮은 반응성)으로 인해 이를 활용한 합성은 결코 쉽지 않다. 다시 말하자면, 이와 관련된 반응에서는 CO<sub>2</sub>를 활성화시켜 줄 반응물과 그로 인해 발생하는 활성화 에너지를 조절해

줄 촉매가 반드시 필요하며, 이를 해결하기 위해 계산과 실험분야에서 다양한 연구들이 수행되어 왔다<sup>1-6</sup>. Inoue 등은 diethyl zinc와 물로부터 유도된 비균일 촉매를 이용하여 폴리카보네이트 합성에 성공한 바 있으며, 이러한 zinc-기반 촉매는 이후 Soga 등에 의해서 더욱 발전되었다<sup>3,6</sup>.

지금껏 알려진 가장 보편적인 CO<sub>2</sub> 활성화 물질과 촉매로는 에폭사이드와 살렌-전이금속 착물 등이 있으며, 이들의 반응을 통해 CO<sub>2</sub>로부터 고부가가치 화학물질의 원료(고리형 카보네이트와 폴리카보네이트)가 생성될 수 있었다. 고리형 카보네이트는 비수소성 극성 용매, 의약품의 원료 등에 사용될 수 있고, 폴리카보네이트는 다양한 소비재의 원료로 활용된다<sup>4</sup>. 살렌-기반 촉매의 특징은 포피린-기반 촉매 등에 비해 합성이 간단하고, 작용기를 쉽게 붙일 수 있어 촉매의 입체적 장애나 전자적 특성을 쉽게 변경할 수

## Running Title ((please provide a Running Title))

다는 장점이 있다<sup>5</sup>.

기존연구에서 고리형 카보네이트는 폴리카보네이트를 생성하는 과정에서 나오는 일종의 부산물이며, 특정한 생성물(고리형 카보네이트 또는 폴리카보네이트)만을 얻고자 한다면 다른 촉매(예를 들어 cocatalyst)나 반응물을 사용해야 가능하다고 하였다<sup>4</sup>. 즉, 반응이 진행 중에 단일 촉매만 사용해서 선택적으로 고리형 또는 폴리카보네이트의 생성량을 증가시킬 수 있는 반응 메커니즘을 제시한 바가 없다. 알려진 바에 의하면, cocatalyst를 사용할 때 합성 후에 분리과정에서 독성 등에 의한 환경문제가 발생하며, 온도를 높여주면 반응 진행과정에서 backbiting에 의해 폴리카보네이트보다 고리형 카보네이트가 주로 생성된다고는 하지만 그 반응 메커니즘은 알려져 있지 않으며 반응시간이 길다는 단점이 있다<sup>2,3</sup>.

이에 본 연구에서는 [살렌-크롬(III)]·Cl 착물을 단일 촉매로 써서 고리형 카보네이트와 폴리카보네이트가 생성되는 반응 경로를 이론적으로 상호 연관지음으로써 두 생성물의 선택성을 결정하는 주된 요인을 규명하였다.

### 이론 및 계산방법

본 연구에서의 모든 계산은 Gaussian 과 Edison 에서 제공하는 GAMESS 프로그램을 이용하였다. 화학 반응 경로를 규명하기 위하여 IRC(intrinsic reaction coordinates) 계산을 수행하였으며, 구조 최적화를 통해 얻은 반응물과 생성물 그리고 전이상태에서의 구조들에 대해 vibration frequency 분석을 통해 그들이 각각 local minima (반응물과 생성물, 모든 frequency에 대해 양수)와 전이 상태 (하나의 음수를 갖는 frequency)에 해당하는 구조인가를 확인하였다. 모든 계산은 M06 functional 을 적용하였고, Basis set은 전이금속인 크롬에 대해서는 LANL2DZ 와 ECP, 다른 전형원소(C, H, O, N, Cl)들에 대해서는 6-31g(d)을 사용하였다. 또한 실제 용매 하에서의 실험적 상황을 구현하기 위해서 용매는

dichloromethane, 그리고 solvation model은 본 연구에서 사용한 functional에 최적화된 SCRF(SMD)를 사용하였다.

### 결과 및 토의

[살렌-크롬(III)]·Cl 착물을 촉매로 한 프로필렌 옥사이드와 CO<sub>2</sub>의 반응 경로를 계산하기 전에 중심 금속으로 사용하는 크롬의 스핀 상태를 결정할 필요가 있다. 그래서 [살렌-크롬(III)]·Cl 착물의 구조를 최적화시켜 얻은 스핀 상태에 따른 상대적 에너지는 table1과 같았다.

표 1. 스핀 상태에 따른 Cr(III)salen complex 의 에너지

Metal	스핀 상태	$\Delta E_{ZPE}$ (kcal/mol)
Cr <sup>3+</sup>	Doublet	25.22
	Quartet	0.00
	Sextet	35.46

CFT(Crystal Field Theory)에 따르면 [살렌-크롬(III)]·Cl 착물의 경우 사각뿔 구조를 가지고 있으므로 크롬의 스핀 상태가 doublet일 때가 바닥상태일 것으로 예상되나 계산 결과 quartet 일 때가 가장 에너지가 낮게 나왔고, 다른 스핀 상태에서는 비교적 에너지가 높았다. 따라서 크롬의 스핀 상태를 quartet로 놓고 반응경로를 찾는 계산을 진행하였다. 그 결과 cocatalyst를 사용하지 않았을 때 [살렌-크롬(III)]·Cl 착물을 촉매로 사용한 기체상에서의 CO<sub>2</sub>와 프로필렌 옥사이드의 반응의 에너지 도표는 그림 2와 같았다. 반응경로에서 고리형 카보네이트와 폴리카보네이트 중 주생성물을 결정하는 것이 CO<sub>2</sub> insertion 단계임을 알 수 있다. 이 단계에서 CO<sub>2</sub>가 그림 1에서 보듯이 [살렌-크롬(III)]·Cl 착물에 뒤쪽으로 접근해서 적당한 거리에서 안정화되면 고리형 카보네이트가 생성되는 것이고, CO<sub>2</sub>가 크롬에 직접 배위 결합하면 폴리카보네이트가 생성되는 것이다.

박현우 *et al.*

이 두 중간체의 에너지는 그림 2에서 보듯이 비슷하나 큰 차이를 보이는 것은 전이상태의 에너지 즉, 활성화 에너지이다. 고분자를 생성하는 활성화 에너지는 매우 낮으나 고리형 카보네이트를 생성하는 활성화 에너지는 41.31kcal/mol 로 훨씬 높은 것을 볼 수 있다. 이 계산 결과는 실험<sup>3</sup>과도 일치하는데 실험에서 cocatalyst를 사용하지 않았을 때는 폴리카보네이트가 주생성물로 생성되며 고리형 카보네이트는 생성되지 않는다. 이는 고리형 카보네이트의 에너지가 고분자보다 낮아 열역학적으로 유리하나 고리형 카보네이트를 생성하는 경로의 활성화 에너지가 더 높아 속도론적으로 불리한 것으로 설명할 수 있다.

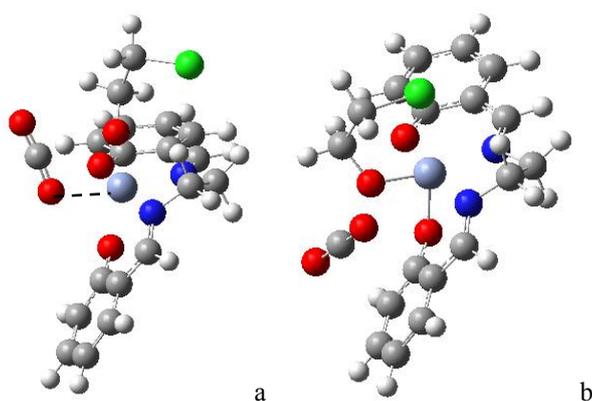


그림 1. 고리형 카보네이트(a)과 폴리카보네이트(b)를 생성물로 가지는 반응경로에서 CO<sub>2</sub> insertion 단계의 중간체 구조

즉, CO<sub>2</sub> insertion 단계에서 높은 활성화 에너지를 살렌-기반 촉매 등을 통해서 낮출 수만 있으면 열역학적으로 더 안정한 고리형 카보네이트를 선택적으로 합성할 수 있다는 결론을 얻을 수 있다.

또한 solvation model을 적용하여 다시 반응경로를 찾았을 때에도 전이상태나 중간체의 구조에 큰 변화가 없었다. 그림 3을 보면 두 에너지 도표 모두 solvation 에 따른 큰 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있다. 결론

본 연구에서는 프로필렌 옥사이드와 CO<sub>2</sub>의 반응에 [살렌-크롬(III)]·Cl 착물 촉매를 첨가하여 고리형 카보네이트가 생성되는 반응 경로를 이론적으로 조사하는 과정에서 열역학적으로 더 불안정한 폴리카보네이트의 생성이 고리형 카보네이트보다 선호되는 원인이 CO<sub>2</sub> insertion 단계에서 활성화 에너지가 더 낮기 때문임을 확인하였다. 이는 촉매를 통해 CO<sub>2</sub> insertion 단계의 활성화 에너지를 낮출 수만 있다면 cocatalyst나 backbiting 을 통하지 않고 고리형 카보네이트를 선택적으로 합성할 수 있음을 의미한다.

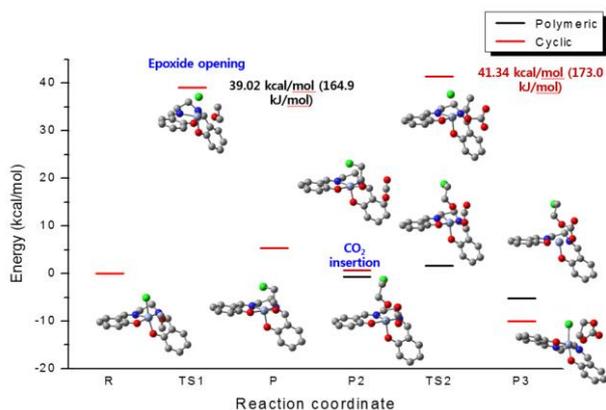


그림 2. 폴리카보네이트와 고리형 카보네이트를 생성물로 가지는 에너지 도표

감사의 말. 이 연구는 EDISION 과제를 통해 지원받아 수행되었습니다.

### 참고문헌

1. Takahiro Ohkawara, Kohei Suzuki, Koji Nakano, Seiji Mori, Kyoko Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10728-10735
2. Donald J. Darensbourg, Jason C. Yarbrough, **2002**, *124*, 6335-6342
3. Donald. J.Darensbourg, Jason C. Yarbrough, Cesar Ortiz, Cindy C.Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7586-7591
4. Debashis Adhikari, SonBinh T.Nguyen, Mu-Hyun Baik, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 2676-2678
5. Robert L.Paddock, SonBinh T.Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11498-11499
6. Fabian Jutz, Antoine Buchard, Michael R.Kember, Siw Bodil Fredriksen, Charlotte K.Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17395-17405