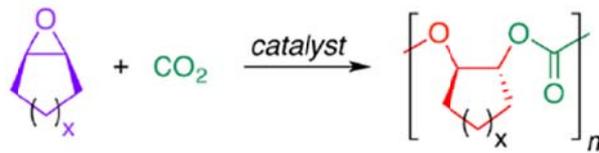


## Poly(alkylene carbonate) – Poly(propylene carbonate)

- 다양한 유기금속촉매를 이용한 입체 선택성을 가진 epoxide와 CO<sub>2</sub>공중합

본 연구 IP에서는 epoxide/CO<sub>2</sub> 공중합에 이용되는 다양한 유기금속촉매들에 관하여 알아보고자 하며, 특히 입체 선택성을 지닌 촉매들의 응용에 관하여 자세하게 다루고자 한다. 먼저 *meso*-epoxide의 비대칭화 반응 (그림 1a)과 말단 *rac*-epoxide의 kinetically 분리 (그림 1b)를 그림 1에 나타내었다.

a) Desymmetrization of *meso*-epoxides



b) Kinetic resolution of terminal *racemic*-epoxides

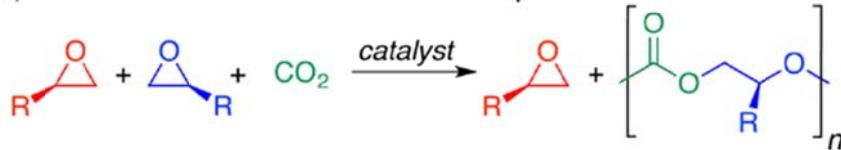


그림 1 *meso*-epoxide과 말단 *rac*-epoxide의 입체 선택적인 공중합.

### 1) Zn-based 촉매

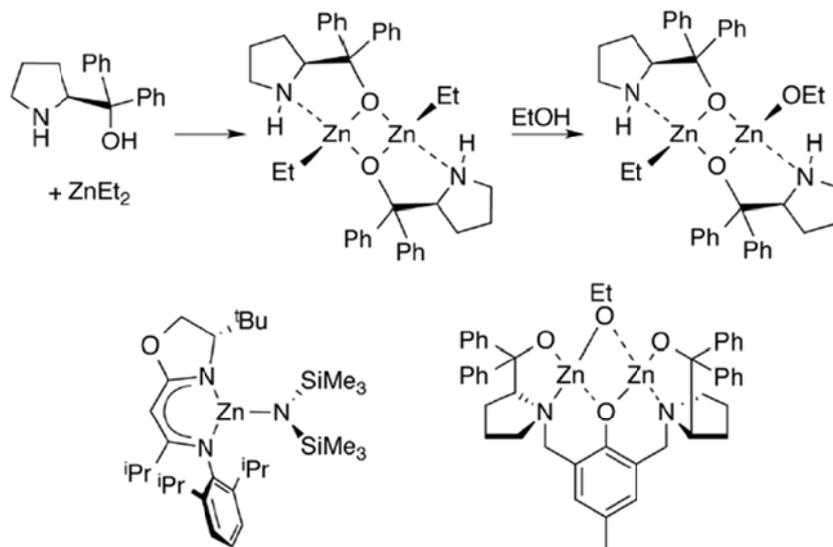


그림 2 입체 선택적인 공중합에 적용된 Zn 촉매들.

Zn 촉매를 이용한 입체 선택성을 가지는 Poly(alkylene carbonate)의 합성 연구는 1990년대 말과 2000년대 초반에는 Nozaki 그룹, Coates 그룹 Ding 그룹에서 활발하게 이루어졌다. 이에 이용된 촉매들의 구조를 그림 2에 나타내었다. 그러나 촉매의 활성뿐만 아니라 입체 선택성이 만족할만한 수준은 아니었다. 따라서 현재는 본 연구와 관련한 Zn 촉매에 대해서는 거의 이루어지고 있지 않다.

## 2) Co-based 촉매

Co-based 촉매는 Zn 촉매에 비하여 촉매 활성도 높은 뿐만 아니라 입체 선택성도 뛰어난 것으로 알려져 있다. 따라서 많은 그룹에서 2000년대 중반 이후로 가장 활발하게 연구하고 있다. 특히, Lu 교수와 Darensbourg 교수는 공동 연구를 통하여 2012년에 epoxide와 CO<sub>2</sub>의 입체 선택적인 공중합에 있어서 가장 높은 활성을 보이는 (salen)Co(III)-based (salen = *N,N'*-bis(salicylidene)-1,2-diaminoalkane) 촉매를 개발하여 JACS에 보고하였고, Kleij 그룹도 코발트 촉매를 이용한 입체 선택성이 있는 폴리카보네이트의 합성에 관한 연구를 보고하였다. Lu 그룹에서 최근에 최근에 개발한 Co계 촉매들은 그림 3에 나타내었다.

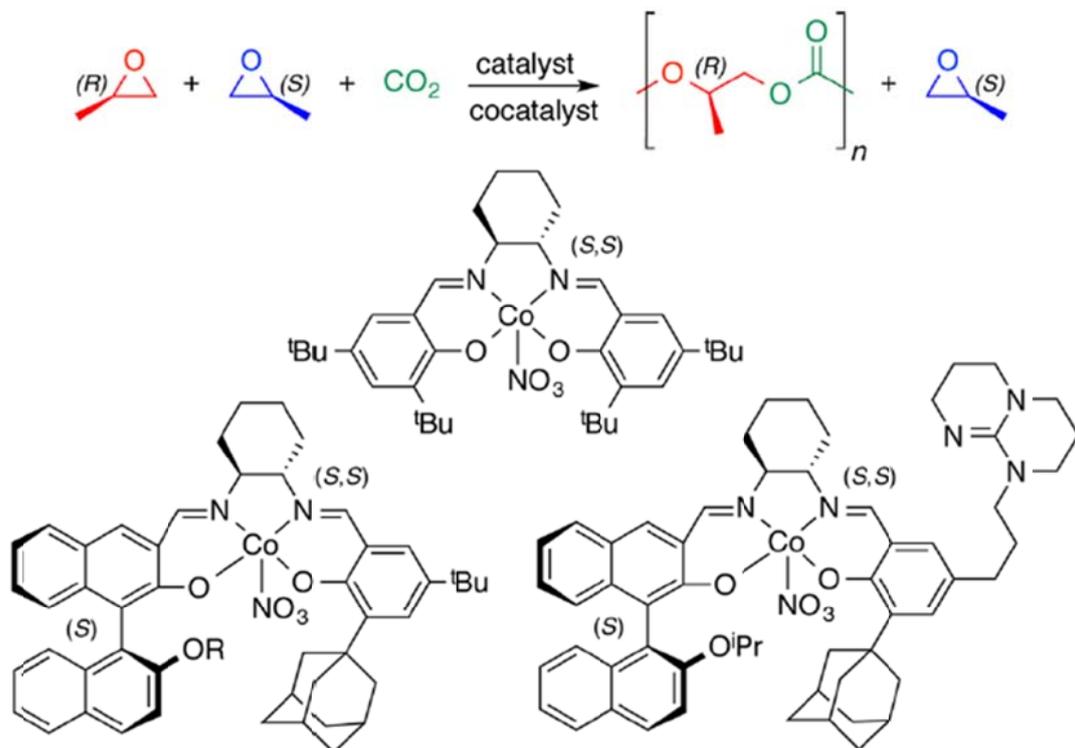


그림 3 CO<sub>2</sub>와 propylene oxide의 kinetic 분리에 있어서 가장 높은 활성을 보이는 Co계 촉매.

2011년도에 Nozaki 그룹에서 piperidine이 공유 결합으로 Co에 직접적으로 붙어있는 촉매를 개발하였고, 입체 선택성을 지니는 PPC의 합성에 적용하였고, 이를 그림 4에 나타내었다.

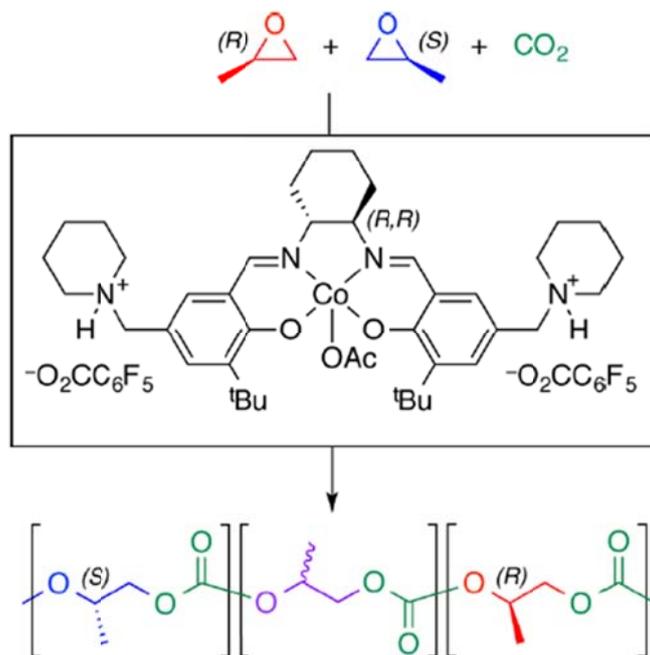


그림 4 입체 선택성을 자유롭게 조절할 수 있는 PPC를 합성하는 Co 촉매.

또한 2013년에는 epichlorohydrin과 CO<sub>2</sub>의 공중합에 있어서 입체 선택성을 가지는 Co 촉매도 Lu와 Darensbourg 그룹에서 공동 연구로 인하여 개발하였다 (그림 5). 본 촉매의 경우에는 Co 촉매 내에 bulky한 ammonium 염을 포함하고 있는 구조를 가진다.

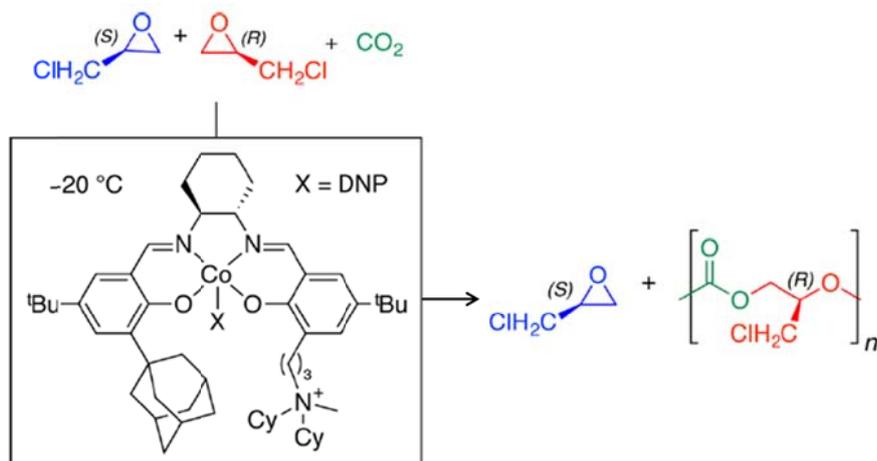


그림 5 epichlorohydrin과 CO<sub>2</sub> 공중합에 kinetic 분리 특성을 가지는 Co 촉매.

### 3) Cr-based 촉매

Cr촉매는 2000년대 중반부터 현재까지 꾸준히 연구가 진행되고 있는데, 2007년도에 Lu그룹에서는 (*S,S*)-(Salen)CrNO<sub>3</sub>촉매와 강한 염기인 N-heterocyclic 화합물을 조촉매를 이용하여 한쪽 배열의 특성을 지닌 입체 선택성의 지방족 폴리카보네이트의 합성하는 결과를 보고하였고, 2009년도에 Nozaki 그룹에서는 (Salalen)CrCl 촉매와 조촉매 PPNCI을 이용하여 입체 선택성을 가지는 지방족 폴리카보네이트의 제조에 관한 연구를 보고하였다 (그림 6).

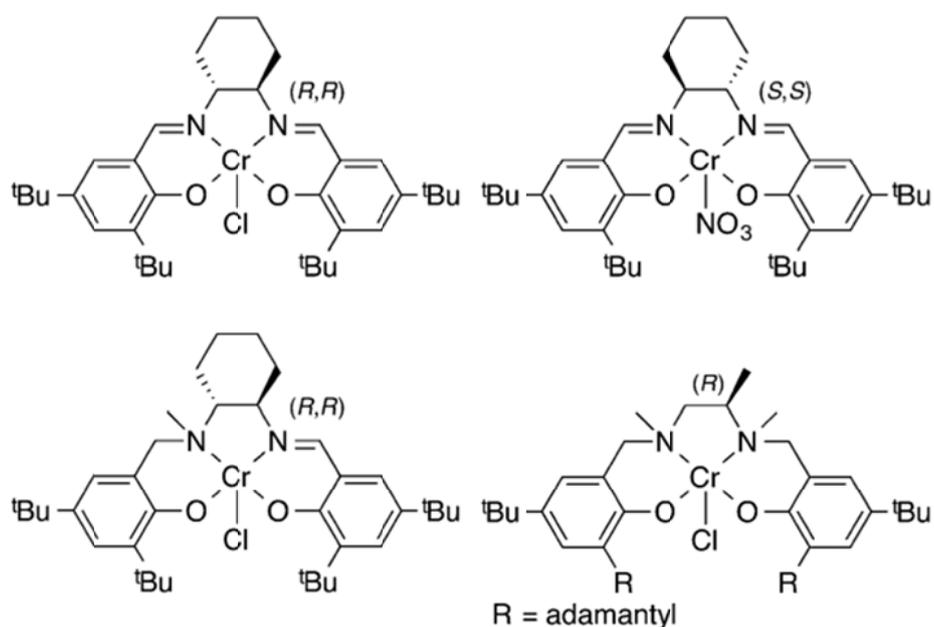


그림 6 다양한 Cr 촉매들의 구조.