

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C07C 67/08 (2006.01)
C07C 67/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0065726
(43) 공개일자 2006년06월14일

(21) 출원번호 10-2006-7006493
(22) 출원일자 2006년04월03일
 번역문 제출일자 2006년04월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/014474 (87) 국제공개번호 WO 2005/033060
 국제출원일자 2004년10월01일 국제공개일자 2005년04월14일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00345089 2003년10월02일 일본(JP)

(71) 출원인 도꾸리쓰교세이호징 가가꾸 기쥬쓰 신키 기꼬
일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쵸 4쵸메 1방 8고

(72) 발명자 이시하라 카즈아키
일본국 아이치켄 코난시 한냐쵸 히가시야마 78 (우483-8012)
야마모토 히사시
미국 일리노이주 60637 시카고시 이스트 56번가 1700 Apt.2901

(74) 대리인 황이남

심사청구 : 있음

(54) 에스테르 축합물의 제조방법

요약

등몰량의 카르본산과 알코올과의 반응에 의해 특정의 구조를 갖는 에스테르 축합물을, 부생성물의 생성을 억제하고 수득률이 좋게 대량으로 합성할 수가 있으며, 사용하는 촉매로서 촉매효율이 좋고, 소량 사용하면서도 재이용을 가능하게 하여 반복적으로 이용할 수가 있고, 그린케미스트리(Green Chemistry)의 관점에서 바람직한 공업적 방법에 적용시킬 수 있는 에스테르 축합물의 제조방법과 그 촉매를 제공하는 것이다. 지르코늄(IV)화합물 및/또는 하프늄(IV)화합물과, 철화합물 및/또는 갈륨화합물을 함유하는 촉매를 사용하여, 에스테르화 반응을 실시한다. 지르코늄(IV)화합물이, $Zr(OH)_a(OR^1)_b$ (식 중, R^1 은, 아실기 또는 알킬기를 나타내고, a 및 b는, 각각 0 또는 1~4의 정수이며, $a+b=4$ 의 관계를 갖는다.)로 표시되는 화합물이거나, 지르코늄(IV) 할로젠화물인 것이 바람직하다.

대표도

도 1

색인어

에스테르 축합물, 지르코늄화합물

명세서

기술분야

본 발명은, 에스테르 축합물의 제조방법과, 이에 사용하는 촉매에 관한 것이며, 보다 상세하게는 등몰량의 원료로부터 에스테르 축합물을 고수득물로 얻을 수가 있으며, 회수한 촉매를 반복하여 사용할 수 있게 함으로써 자원의 낭비를 크게 삭감하고, 또한 자원의 효율적인 이용을 꾀함으로써, 환경파괴를 억제할 수가 있는 에스테르 축합물의 제조방법과, 이에 사용하는 촉매에 관한 것이다.

배경기술

유기합성의 가장 기본적인 반응인 에스테르화 반응은, 친환경적인 화학공정의 면에서도 이용가치가 높은 중요한 반응이다. 에스테르화 반응에 대해서는 이미 방대한 수의 보고예가 있는바, 기질에 대하여 1당량 이상의 축합제 혹은 활성화제를 사용하는 사례가 많으며, 또, 반응후에는 대량의 부생성물이 발생하기 때문에 번잡한 분리정제조작을 필요로 하게 되며, 카르복산(carboxylic acid)과 알코올 중 어느 한 쪽을 과잉량으로 사용하지 않으면 효율적으로 에스테르를 얻지 못하는 일이 많아지는 등(예를 들면, 일본국 특개소52-75684호 공보, Synthesis, 1978년 p.929, Chem.Lett, 1977년 p.55, Chem.Lett. 1981년 p.663, Tetrahedron.Lett. 28, 1987년 p.3713, J.Org.Chem. 56, 1991년 p.5307 참조), 그린케미스트리 및 원자효율의 관점에 있어서 문제가 있었다. 본래, 기질의 과잉량 사용은 피해야하며, 등몰량의 카르복산과 알코올로부터 직접 에스테르화를 실시할 수 있다면 이것은 이상적인 공정이 된다. 중축합 촉매로서는, 스칸듐, 이트륨, 지르코늄, 하프늄, 바나듐의 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속화합물과, Ar-O-(Ar은 아릴기를 나타낸다) 등의 구조를 갖는 폴리에스테르 중축합촉매(예를 들면, 일본국 특개 2000-154241 참조)나, 원료인 산과 알코올을 거의 등몰로 사용하여도 고수득물로 에스테르를 합성할 수 있는 에스테르의 제조방법으로서, 티탄족 금속의 할로겐화물(Halide)류, 질산염류, 카르복산염류, 알코올레이트류 및 아세틸아세톤형 착체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 티탄족 금속화합물을 활성성분의 적어도 하나로서 함유하는 에스테르화 촉매를 사용하는 카르복산과, 알코올로부터의 에스테르 제조방법(예를 들면, 일본국 특개 평 8-71429호 공보 참조)이 알려져 있다.

그 밖에, 알루미늄화합물과 그 이외의 금속화합물로 이루어지는 에스테르 중축합촉매(예를 들면, 일본국 특개2000-302854호 공보 참조)나, 게르마늄화합물과, 티탄, 안티몬, 지르코늄, 철 등으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속화합물을 촉매로서 사용하는 지방족 폴리에스테르의 제조방법(예를 들면, 일본국 특개평8-27262호 공보 참조)과, 티탄할로겐화물의 가수분해물과, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 하프늄, 철 등으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소의 화합물 등을 사용하는 폴리에스테르제조용 촉매(예를 들면, 일본국 특개2001-48973호 공보, 특개2001-64377호 공보 참조)와, 알루미늄, 지르코늄, 철로부터 선택되는 1종 이상의 금속산화물(金屬酸過物) 및/또는 금속수산화물에 인산이온을 함유시킨 에스테르 교환촉매(예를 들면, 일본국 특개2001-17862호 공보 참조) 등이 알려져 있다.

그러나, 상기 에스테르화 반응에 사용되는 촉매로서, 원료인 카르복산과 알코올을 거의 등몰로 사용하여도 고수득물을 가지며, 부반응이 극히 적으며, 선택적으로 에스테르를 합성할 수 있고, 소량으로 저온에서 반응속도가 빠르면서도 간단한 처리에 의해 재이용할 수 있게 하여, 반복적으로 재이용함으로써 그 사용량을 현저하게 저감시킬 수가 있는 촉매는 없었다.

따라서, 본 발명의 과제는, 더욱더 복잡한 구조를 갖는 화합물이 의약품 등의 합성에 요구되고 있으며, 이와 같은 의약품 등의 유기화합물의 합성에 있어서, 등몰량의 카르복산과 알코올과의 반응에 의해 특정의 구조를 갖는 에스테르 축합물을, 부생성물의 생성을 억제하고 수득물이 좋게 대량으로 합성하는 것을 가능하게 하고, 사용하는 촉매로서 촉매효율이 좋고, 소량 사용과 재이용을 가능하게 하여, 반복적으로 이용할 수가 있으며, 그린케미스트리의 관점에서 바람직한 공업적 방법에 적용할 수가 있는 에스테르 축합물의 제조방법과, 이것에 사용하는 촉매를 제공하는 것에 있다.

본 발명자들은, 지르코늄(IV)염 또는 하프늄(IV)염을 촉매로 사용하는 카르복산과 알코올의 등몰 혼합물로부터의 탈수축합반응을 이미 개발해 놓고 있다. 본 발명자들은 에스테르화 반응에 대하여 연구를 추진하고, 4-페닐부티르산과 시클로도데카놀의 등몰 혼합물의 헵탄용액에 $Zr(OH)_x(OAc)_y$ ($x+y=4$)를 촉매로서 첨가하고, 다시 첨가물로서 여러가지의 금속염 2mol%를 첨가하여 가열환류(배스온도 120°C, 6시간)하고, 공비 탈수(共沸脫水)시키는 것에 의해 축합반응을 실시하였다. 그 결과, 첨가제로서 $Ga(Oi-Pr)_3$, $Fe(Oi-Pr)_3$, $Al(Oi-Pr)_3$, $Sn(Oi-Pr)_4$ 등의 금속염을 첨가하는 것에 의해 촉매활성이 향상된다는 것을 알 수 있었다. 그 중에서도, $Ga(Oi-Pr)_3$, $Fe(Oi-Pr)_3$ 가 특히 좋은 결과를 제공하였다. Zr(IV)염 대신에 이

들 첨가제만을 3mol% 사용하여 반응을 실시하였으나 좋은 활성은 얻어지지 않았다. Ti(Oi-Pr)₄도 Zr(IV)나 Hf(IV)염과 같이 활성이 높은 촉매라는 것은 알려져 있으나, Ti(IV)-Zr(IV), Zr(IV)-Hf(IV), Ti(IV)-Hf(IV)라는 조합에서는 상승(相乘)적인 촉매활성의 향상은 볼 수 없었다. Hf(IV)염에 대해서도 동일하게 실시한 결과, Zr(IV)염에 대한 첨가제의 효과와 동일한 효과가 얻어졌다.

다음에, 가장 현저한 첨가제의 효과를 나타낸 Fe(Oi-Pr)₃에 대하여, Zr(Oi-Pr)₄ 10mol%에 대한 첨가량과 촉매활성의 관계에 대하여 조사하였다. 그 결과, Zr(Oi-Pr)₄에 대하여, Fe(Oi-Pr)₃를 조금씩 첨가해 가면, 촉매활성은 향상하고, Fe(Oi-Pr)₃를 0.5mol% 첨가할 때까지 촉매활성은 향상된다는 것을 알았다. Fe(Oi-Pr)₃의 비율을 더욱 올려도 촉매활성은 거의 변화하지 않는다는 것을 알았다. 따라서, 실질적으로는 Zr(Oi-Pr)₄와 Fe(Oi-Pr)₃의 몰비는 20:1~1:1이 적당하다.

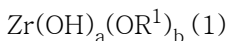
다음에, 복합금속염촉매인 Zr(Oi-Pr)₄-Fe(Oi-Pr)₃, Hf(Oi-Pr)₄-Fe(Oi-Pr)₃, Ti(Oi-Pr)₄-Fe(Oi-Pr)₃를 사용한 에스테르 축합반응에 대한 경시변화를 조사하였다. 그 결과, Zr(IV)-Fe(III)와 Hf(IV)-Fe(III)는 거의 동일한 정도의 촉매활성인 것이 명확해졌으나, Ti(IV)-Fe(III)에 대해서는 현저한 반응의 가속효과는 나타나지 않았다.

또한, 그린 케미스트리를 추진하기 위하여, 촉매의 재이용 가능성을 검토한 결과, Zr(Oi-Pr)₄ 또는 Hf(Oi-Pr)₄와 Fe(Oi-Pr)₃의 혼합물에 1M염산수를 첨가하여 실온에서 0.5시간 교반한 후, 건조 고화(乾固)하는 것에 의해 발생하는 고체에는 Zr(Oi-Pr)₄-Fe(Oi-Pr)₃와 동등한 촉매활성이 있다는 것을 알았다. 그래서, Zr(Oi-Pr)₄ 3mol%와 Fe(Oi-Pr)₃ 4mol%를 사용하여 에스테르 축합반응을 실시한 후, 1M염산수를 첨가하여 추출하여 유기층으로부터 에스테르를 얻었다. 한편, 물층(水層)으로부터 금속염을 회수하여, 농축하지 않고 그 수용액에 다시 카르본산과 알코올과 반응용매를 첨가하여 가열환류에 의한 공비 탈수를 실시하면, 에스테르 축합반응은 1회때와 동일하게 진행되었다. 이 일련의 조작을 반복하는 것에 의해, 촉매를 회수, 재이용할 수 있다는 지견을 얻었다.

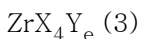
또한, 염산을 사용하지 않는 촉매의 재이용 가능성을 검토한 결과, 저극성 유기용매와 이온성 액체의 혼합용매 중에서 Zr(Oi-Pr)₄ 또는 Hf(Oi-Pr)₄와 Fe(Oi-Pr)₃의 혼합물을 촉매로 사용하여 가열환류하에서, 공비 탈수하면서 에스테르화 반응을 실시하고, 반응종료 후, 실온에서 잠시 방치하면, 유기용매층과 이온성 액체층의 2층으로 분리되었으며, 상부의 유기층으로부터 고수득물로 에스테르를 얻었다. 한편, 금속염을 포함하는 이온성 액체층을 농축하지 않고, 그 용액에 다시 카르본산과 알코올과 유기용매를 첨가하여 가열환류에 의한 공비탈수를 실시하면, 에스테르 축합반응은 1회때와 동일하게 진행되었다. 이 일련의 조작을 반복하는 것에 의해, 촉매를 회수, 재이용할 수 있다는 지견을 얻어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 상세한 설명

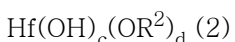
즉, 본 발명은, [1] 지르코늄(IV)화합물 및/또는 하프늄(IV)화합물과, 철(III)화합물 및/또는 갈륨(III)화합물을 함유하는 촉매를 사용하여, 에스테르화 반응을 실시하는 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물의 제조방법과, [2] 지르코늄(IV)화합물이, 일반식(1)



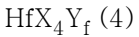
(식중 R¹은, 아실기 또는 알킬기를 나타내고, a 및 b는, 각각 0 또는 1~4의 정수이며, a+b=4의 관계를 갖는다.)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 상기 [1]에 기재된 에스테르 축합물의 제조방법과, [3] 지르코늄(IV)화합물이, 일반식(3)



(식중, X는 할로젠원자를 나타내고, Y는 테트라하이드로푸란을 나타내며, e는 0 또는 2를 나타낸다.)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 상기 [1]에 기재된 에스테르 축합물의 제조방법과, [4] 하프늄(IV)화합물이, 일반식(2)

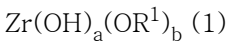


(식중, R²는, 아실기 또는 알킬기를 나타내고, c 및 d는, 각각 0 또는 1~4의 정수이며, c+ d=4의 관계를 갖는다.)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 상기 [1]에 기재된 에스테르 축합물의 제조방법과, [5] 하프늄(IV)화합물이, 일반식(4)

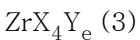


(식중, X는 할로젠원자를 나타내고, Y는 테트라하이드로푸란을 나타내며, f는 0 또는 2를 나타낸다.)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 상기 [1]에 기재된 에스테르 축합물의 제조방법과, [6] 철화합물이, 철(III)알콕시드이며, 갈륨화합물이 갈륨(III)알콕시드인 것을 특징으로 하는 상기 [1]~[5]중 어느 하나에 기재된 에스테르 축합물의 제조방법과, [7] 철화합물의 존재량이, 지르코늄(IV)화합물 및/또는 하프늄(IV)화합물에 대하여, 5mol% 이상인 것을 특징으로 하는 상기 [1]~[6]중 어느 하나에 기재된 에스테르 축합물의 제조방법과, [8] 에스테르화 반응이, 용매를 사용하여 가열환류하고 공비(共沸)하는 물을 반응계로부터 제거하여 실시되는 것을 특징으로 하는 상기 [1]~[7]중 어느 하나에 기재된 에스테르 축합물의 제조방법과, [9] 용매로서, 비극성 용매 또는 저극성 용매를 사용하는 것을 특징으로 하는 상기 [8]에 기재된 에스테르 축합물의 제조방법과, [10] 비극성 용매 또는 저극성 용매가, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 아니솔로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 용매인 것을 특징으로 하는 상기 [9]에 기재된 에스테르 축합물의 제조방법과, [11] 에스테르화 반응이 종료된 후, 반응계에 이온성 액체를 첨가하여, 유기층으로부터 에스테르를 얻은 후, 이온성 액체층 자체를 촉매용액으로서 사용하는 것을 특징으로 하는 상기 [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 에스테르 축합물의 제조방법과, [12] 이온성 액체가, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움트리플루오로메탄술포네이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움트리플루오로메탄술포네이트인 것을 특징으로 하는 상기 [11]에 기재된 에스테르 축합물의 제조방법과, [13] 이온성 액체가, N-알킬피리디늄트리플루오로메탄술포네이트인 것을 특징으로 하는 상기 [11]에 기재된 에스테르 축합물의 제조방법과, [14] 에스테르화 반응이 종료된 후, 반응계에 염산수용액을 첨가하여 유기층으로부터 에스테르를 얻은 후, 수층(물층) 그 자체를 촉매용액으로서 사용하는 것을 특징으로 하는 상기 [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 에스테르 축합물의 제조방법과, [15] 용매로서, 톨루엔이나 헵탄 등의 저극성 유기용매를 사용하는 것을 특징으로 하는 상기 [11]~[14] 중 어느 하나에 기재된 에스테르 축합물의 제조방법에 관한 것이다.

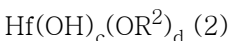
또, 본 발명은, [16] 에스테르화 반응이, 카르복산(carboxylic acid)과 알코올과의 반응인 것을 특징으로 하는 상기 [1]~[15] 중 어느 하나에 기재된 에스테르 축합물의 제조방법과, [17] 에스테르화 반응에 사용되며, 지르코늄(IV)화합물 및/또는 하프늄(IV)화합물과, 철화합물 및/또는 갈륨화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물 제조용 촉매와, [18] 지르코늄(IV)화합물이, 일반식(1)



(식중, R¹은, 아실기 또는 알킬기를 나타내고, a 및 b는, 각각 0 또는 1~4의 정수이며, a+ b=4의 관계를 갖는다.)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 상기 [17]에 기재된 에스테르 축합물 제조용 촉매와, [19] 지르코늄(IV)화합물이, 일반식(3)

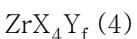


(식중, X는 할로젠원자를 나타내고, Y는 테트라하이드로푸란을 나타내며, e는 0 또는 2를 나타낸다.)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 상기 [17]에 기재된 에스테르 축합물 제조용 촉매와, [20] 하프늄(IV)화합물이, 일반식(2)



(식중, R²는, 아실기 또는 알킬기를 나타내고, c 및 d는, 각각 0 또는 1~4의 정수이며, c+ d=4의 관계를 갖는다.)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 상기 [17]에 기재된 에스테르 축합물 제조용 촉매에 관한 것이다.

또한, 본 발명은, [21] 하프늄(IV)화합물이, 일반식(4)



(식중, X는 할로젠원자를 나타내고, Y는 테트라하이드로푸란을 나타내며, f는 0 또는 2를 나타낸다.)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 상기 [17]에 기재된 에스테르 축합물 제조용 촉매와, [22] 철화합물이, 철(III)알콕시드이며, 갈륨화합물이 갈륨(III)알콕시드인 것을 특징으로 하는 상기 [17]~[21] 중 어느 하나에 기재된 에스테르 축합물 제조용 촉매와, [23] 철화합물의 존재량이, 지르코늄(IV)화합물 및/또는 hafnium(IV)화합물에 대하여, 5mol% 이상인 것을 특징으로 하는 상기 [17]~[22] 중 어느 하나에 기재된 에스테르 축합물 제조용 촉매와, [24] 에스테르화 반응종료 후, 반응계에 이온성 액체를 첨가하여, 유기층으로부터 에스테르를 얻은 후, 이온성 액체층 그 자체를 사용하는 것을 특징으로 하는 상기 [17]~[23] 중 어느 하나에 기재된 에스테르 축합물 제조용 촉매와, [25] 이온성 수용액이, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움트리플루오로메탄술포네이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움트리플루오로메탄술포네이트인 것을 특징으로 하는 상기 [24]기재의 에스테르 축합물 제조용 촉매와, [26] 이온성 액체가, N-알킬피리디늄트리플루오로메탄술포네이트인 것을 특징으로 하는 상기 [24]에 기재된 에스테르 축합물 제조용 촉매와, [27] 에스테르화 반응이 종료된 후, 반응계에 염산수용액을 첨가하여, 유기층으로부터 에스테르를 얻은 후, 수층 그 자체를 촉매용액으로서 사용하는 것을 특징으로 하는 상기 [17]~[23] 중 어느 하나에 기재된 에스테르 축합물 제조용 촉매와, [28] 에스테르화 반응이, 카르본산과 알코올과의 반응인 것을 특징으로 하는 상기 [17]~[27] 중 어느 하나에 기재된 에스테르 축합물 제조용 촉매에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

도1은, 지르코늄(IV)이소프로폭시드에 대한 철(III)이소프로폭시드의 함유비율과 에스테르 변환율의 관계를 나타내는 도면.

실시예

본 발명의 에스테르 축합물의 제조방법은, 지르코늄(IV)화합물 및/또는 hafnium(IV)화합물과, 철(III)화합물 및/또는 갈륨(III)화합물을 함유하는 촉매를 사용하여 에스테르화 반응을 실시하는 방법이라면, 특별히 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 에스테르 축합물 제조방법의 에스테르화 반응으로서는, 카르본산과 알코올과의 반응, 다가(多價)카르본산과 다가알코올과의 반응 등을 들 수가 있다. 이와 같은 에스테르화 반응에 사용되는 카르본산으로서는, 모노카르본산으로서, 사슬형상 또는 고리형상의 지방산이나 방향족산, 이들에 불포화결합을 갖는 것 또는 치환기를 갖는 것 등 어느 것이라도 좋으며, 예를 들면, 초산, 프로피온산, n-부티르산, 이소부티르산, n-발레르산, 이소발레르산, 메틸에틸초산, 트리메틸초산, 카프론산, 에난트산, 카프릴산, 펠라르곤산, 카프린산, 운데실산, 라우린산, 트리데실산, 미리스틴산, 펜타데실산, 팔미틴산, 헵타데실산, 스테아린산이나, 아크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 운데실렌산, 올레인산, 엘라이드산, 에르크산, 브라시딘산, 소르빈산, 리놀산, 리놀렌산 등의 지방산이나, 안식향산 등의 방향족산을 예시할 수가 있고, 다가카르본산으로서는, 예를 들면, 말론산, 호박산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베린산, 아젤라인산, 세바신산, 도데칸2산이나, 푸말산, 말레인산, 메사콘산, 시트라콘산이나, 푸탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 디페닐에테르-4,4'-디카르본산 등의 디카르본산이나, 부탄-1,2,4-트리카르본산, 시클로hexan-1,2,3-트리카르본산, 벤젠-1,2,4-트리카르본산, 나프탈렌-1,2,4-트리카르본산 등의 트리카르본산이나, 부탄-1,2,3,4-테트라카르본산, 시클로부탄-1,2,3,4-테트라카르본산, 벤젠-1,2,4,5-테트라카르본산, 3,3', 4,4'-벤조페논테트라카르본산, 3,3', 4,4'-디페닐에테르테트라카르본산 등의 테트라카르본산 등을 들 수가 있다.

본 발명에 있어서의 에스테르화에 사용되는 알코올은, 제1급 알코올, 제2급 알코올, 제3급 알코올이라도 좋고, 직쇄(直鎖)형상 또는 고리형상의 알킬기, 알케닐기나, 아릴기 등의 치환기를 갖는 것 등, 어느 것이라도 좋다. 이와 같은 알코올로서는, 예를 들면, 1가의 알코올로서, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, n-부탄올, n-헥산올, n-헵탄올, n-옥탄올, n-데칸올, n-도데칸올, 스테아릴알코올, 2-에틸헥산-1-올, 네오헵틸알코올 등의 지방족 제1급 알코올이나, 벤질알코올 등의 방향족 제1급 알코올, 또, 이소프로필알코올, s-부틸알코올, 1-메틸헥산-1-올 등의 지방족 제2급 알코올, 시클로hexan올, 2-아다만티롤 등의 지환식 제2급 알코올, t-부틸알코올, 1-아다만티롤, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 3,5-디메틸페놀, α-나프톨, β-나프톨 등의 제3급 알코올을 들 수가 있다. 또, 다가알코올로서는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 피나콜, 네오헵틸글리콜, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 소르비톨, 폴리비닐알코올 등을 구체적으로 들 수가 있다. 이들 알코올은, 1종 또는 2종 이상을 적당히 선택할 수가 있으며, 예를 들면, 제1급 하이드록시기와, 제2급 하이드록시기를 갖는 다가알코올에 있어서는, 부피가 큰 카르본산과 제1급 하이드록시기와의 축합반응을 선택적으로 발생시키고, 또, 제1급 하이드록시기와 제2급 하이드록시기의 거리가 떨어져 있을수록, 제1급 하이드록시기와의 축합반응을 선택적으로 발생시킬 수 있는 등, 화학선택적으로 에스테르 축합물을 생성할 수도 있다.

본 발명의 에스테르 축합물의 제조방법의 에스테르화 반응에 있어서는, 등몰의 카르본산과 알코올을 사용하면 좋고, 이와 같은 카르본산과 알코올로서, 각각 1가의 카르본산과 알코올을 사용하면, 단량체(單量體)의 에스테르가 얻어지며, α, ω-지

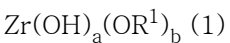
방쪽 디카르본산 등의 다가카르본산과, α, ω -지방족디올 등의 다가 알코올을 사용하면, 폴리에스테르를 합성할 수가 있다. 또, 카르본산과 알코올로서, 1분자 내에 수산기와 카르복시기를 양 말단에 각각 갖는 ω -하이드록시카르본산을 사용하여도 폴리에스테르를 합성할 수가 있으며, 이와 같은 ω -하이드록시카르본산으로서, ω -하이드록시우데칸산, 하이드록시우데칸산, p-하이드록시안식향산, m-하이드록시안식향산, 6-하이드록시나프탈렌-2-카르본산, 4-(p-하이드록시페녹시)안식향산, 3-(p-하이드록시페녹시)안식향산, 4-(m-하이드록시페녹시)안식향산, 3-(m-하이드록시페녹시)안식향산 등을 예시할 수가 있다.

본 발명의 에스테르 축합물의 제조방법에 사용되는 촉매에 함유되는 지르코늄(IV)화합물로서는, 4가의 지르코늄을 분자 내에 갖는 화합물이라면 어느 것이라도 좋고, 예를 들면, 일반식(3)



(식중, X는 할로겐원자를 나타내고, Y는 테트라하이드로푸란을 나타내며, e는 0 또는 2를 나타낸다.)로 표시되는 화합물이라도 좋고, 구체적으로, 불화지르코늄(ZrF_4), 염화지르코늄(ZrCl_4), 브롬화 지르코늄(ZrBr_4), 요오드화 지르코늄(ZrI_4) 등의 할로겐화합물이나, 이들 지르코늄(IV)할로겐화물에 테트라하이드로푸란이 배위한 에테르착체, 구체적으로, $\text{ZrF}_4 \cdot (\text{THF})_2$, $\text{ZrCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$, $\text{ZrBr}_4 \cdot (\text{THF})_2$, $\text{ZrI}_4 \cdot (\text{THF})_2$ 등을 들 수가 있다. 또, 상기 테트라하이드로푸란 외에, 에테르배위자나 아미드배위자가, 지르코늄(IV)할로겐화물 등에 배위한 물에 대한 안정성이 높은 에테르착체나 아미드착체라도 좋다. 이와 같은 아미드배위자로서는, $\text{R}^3\text{CONR}^4\text{R}^5$ (식중, R^3 는 수소원자, 알킬기, 아실기 또는 알콕시기를 나타내고, R^4 , R^5 는 독립하여 수소원자, 알킬기, 아실기 또는 알콕시카르보닐기를 나타내며, $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ 는 상호결합하여 고리를 형성하여도 좋다.)의 구조식으로 표시되는 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디아세트아미드, N-아세트-2-케토옥사졸리딘 등의 아미드화합물을 들 수가 있다. 그 밖에, 본 발명의 에스테르 축합물의 제조방법에 사용하는 지르코늄(IV)화합물로서, 황산지르코늄($\text{Zr}(\text{SO}_4)_4$) 등의 황산염류나, 디시클로펜타디에닐지르코늄(IV)디클로라이드 등의 알킬지르코늄(IV)화합물류를 들 수가 있다. 또, 지르코늄(IV)할라이드염류 등을 촉매로 하여 에스테르 반응을 실시하고, 반응종료 후, 염산수용액을 사용하여 촉매를 추출하고, 이 염산수용액 추출물을 농축해 가는 과정에서 고체의 석출이 발생하였을 때에 농축조작을 정지시켜서 얻어지는 $\text{Zr}(\text{IV})\text{X}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 구조식으로 나타내는 2할로겐화산화지르코늄수화물 등을, 반복하여 사용할 수 있는 지르코늄(IV)화합물촉매로서 들 수가 있다. 상기 구조식 중, X는 할로겐원자를 나타내고, n은 정수를 나타내며, n은 6이상, 바람직하게는 8이다. 이와 같은 2할로겐화산화지르코늄수화물로서는, 2불화산화지르코늄수화물, 2염화산화지르코늄수화물, 2브롬화산화지르코늄수화물, 2요오드화산화지르코늄수화물 등을 들 수가 있다.

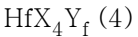
또한, 본 발명의 에스테르 축합물의 제조방법에 사용되는 촉매에 함유되는 지르코늄(IV)화합물로서는, 일반식(1)



(식중, R^1 은, 아실기 또는 알킬기를 나타내고, a 및 b는, 각각 0 또는 1~4의 정수이며, $a + b = 4$ 의 관계를 갖는다.)로 표시되는 화합물을 들 수가 있다. 일반식(1) 중, R^1 이 나타내는 아실기로서, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 이소부티릴기, 발레릴기, 이소발레릴기, 헥사노일기, 벤조일기 등을 구체적으로 들 수가 있다. 이와 같은 일반식(1)로 표시되는 지르코늄(IV)화합물로서는, 지르코늄(IV)테트라아세테이트, 지르코늄(IV)트리아세테이트하이드록시드, 지르코늄(IV)디아세테이트디하이드록시드, 지르코늄(IV)아세테이트트리하이드록시드, 지르코늄(IV)테트라하이드록시드, 지르코늄(IV)테트라프로피오네이트, 지르코늄(IV)트리프로피오네이트하이드록시드, 지르코늄(IV)디프로피오네이트디하이드록시드, 지르코늄(IV)프로피오네이트트리하이드록시드, 지르코늄(IV)테트라이소프로피오네이트, 지르코늄(IV)트리아소프로피오네이트하이드록시드, 지르코늄(IV)다이소프로피오네이트디하이드록시드, 지르코늄(IV)프로피오네이트트리하이드록시드, 지르코늄(IV)테트라부티레이트, 지르코늄(IV)트리부티레이트하이드록시드, 지르코늄(IV)디부티레이트디하이드록시드, 지르코늄(IV)부티레이트트리하이드록시드 등을 구체적으로 예시할 수가 있다.

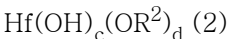
또, 일반식(1)중, R^1 이 나타내는 알킬기로서, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 등을 들 수가 있으며, 이와 같은 R^1 을 갖는 일반식(1)로 표시되는 지르코늄(IV)화합물로서는, 구체적으로, 지르코늄(IV)메톡시드, 지르코늄(IV)에톡시드, 지르코늄(IV)프로폭시드, 지르코늄(IV)이소프로폭시드, 지르코늄(IV)부톡시드, 지르코늄(IV)이소부톡시드, 지르코늄(IV)t-부톡시드, 지르코늄(IV)펜틸옥시드 등의 지르코늄(IV)알콕시드를 예시할 수가 있다.

본 발명의 에스테르 축합물의 제조방법에 사용되는 촉매에 함유되는 하프늄(IV)화합물로서는, 4가의 하프늄을 분자 내에 갖는 화합물이라면 어느 것이라도 좋으며, 예를 들면, 일반식(4)



(식중, X는 할로젠원자를 나타내고, Y는 테트라하이드로푸란을 나타내며, f는 0 또는 2를 나타낸다.)로 표시되는 화합물이라도 좋고, 구체적으로는, 불화하프늄(HfF_4), 염화하프늄(HfCl_4), 브롬화하프늄(HfBr_4), 요오드화하프늄(HfI_4) 등의 할로젠화합물이나, 이들 하프늄(IV)할로젠화물에, 테트라하이드로푸란이 배위한 에테르착체, 구체적으로는, $\text{HfF}_4 \cdot (\text{THF})_2$, $\text{HfCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$, $\text{HfBr}_4 \cdot (\text{THF})_2$, $\text{HfI}_4 \cdot (\text{THF})_2$ 등을 들 수가 있다. 또, 상기 테트라하이드로푸란 외에, 에테르배위자나 아미드배위자가, 하프늄(IV)할로젠화물 등에 배위한 물에 대한 안정성이 높은 에테르착체나 아미드착체라도 좋다. 이와 같은 에테르배위자나 아미드배위자로서는, 상기 지르코늄(IV)화합물에 있어서의 배위자와 동일한 배위자를 들 수가 있다. 그 외에, 본 발명의 에스테르 축합물의 제조방법에 사용하는 하프늄(IV)화합물로서, 황산화하프늄($\text{Hf}(\text{SO})_4$) 등의 황산염류나, 디스클로펜타디에닐하프늄(IV)디클로라이드 등의 알킬하프늄(IV)화합물류를 들 수가 있다. 또, 하프늄(IV)할라이드염류 등을 촉매로하여 에스테르반응을 실시하고, 반응종료 후, 염산수용액을 사용하여 촉매를 추출하고, 이 염산수용액 추출물을 농축해 가는 과정에서 고체의 석출이 발생하였을 때에, 농축조작을 정지시켜서 얻어지는 $\text{HfX}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 구조식으로 표시되는 2할로젠화산화하프늄수화물 등을, 반복하여 사용할 수 있는 하프늄(IV)화합물 촉매로서 들 수가 있다. 상기 구조식에 있어서, X는 할로젠원자를 나타내고, n은 정수를 나타내며, n은 6이상, 바람직하게는 8이다. 이와 같은 2할로젠화산화하프늄수화물로서는, 2불화산화하프늄수화물, 2염화산화하프늄수화물, 2브롬화산화하프늄수화물, 2요오드화산화하프늄수화물 등을 들 수가 있다.

또한, 본 발명의 에스테르 축합물의 제조방법에 사용되는 촉매에 함유되는 하프늄(IV)화합물로서는, 일반식(2)



(식중, R^2 는, 아실기 또는 알킬기를 나타내고, c 및 d는, 각각 0 또는 1~4의 정수이며, $c + d = 4$ 의 관계를 갖는다.)로 표시되는 화합물을 들 수가 있다. 일반식(2) 중, R^2 가 나타내는 아실기로서는, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 이소부티릴기, 발레릴기, 이소발레릴기, 헥사노일기, 벤조일기 등을 구체적으로 들 수가 있다. 이와 같은 일반식(2)로 나타내는 하프늄(IV)화합물로서는, 하프늄(IV)테트라아세테이트, 하프늄(IV)트리아세테이트하이드록시드, 하프늄(IV)디아세테이트디하이드록시드, 하프늄(IV)아세테이트트리하이드록시드, 하프늄(IV)테트라하이드록시드, 하프늄(IV)테트라프로피오네이트, 하프늄(IV)트리프로피오네이트하이드록시드, 하프늄(IV)디프로피오네이트디하이드록시드, 하프늄(IV)프로피오네이트트리하이드록시드, 하프늄(IV)테트라이소프로피오네이트, 하프늄(IV)트리아소프로피오네이트하이드록시드, 하프늄(IV)다이소프로피오네이트디하이드록시드, 하프늄(IV)프로피오네이트트리하이드록시드, 하프늄(IV)테트라부티레이트, 하프늄(IV)트리부티레이트하이드록시드, 하프늄(IV)디부티레이트디하이드록시드, 하프늄(IV)부티레이트트리하이드록시드 등을 구체적으로 예시할 수가 있다.

또, 일반식(2)에 있어서, R^2 가 나타내는 알킬기로서, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 등을 들 수가 있으며, 이와 같은 R^2 를 갖는 일반식(2)로 나타내는 하프늄(IV)화합물로서는, 하프늄(IV)메톡시드, 하프늄(IV)에톡시드, 하프늄(IV)프로폭시드, 하프늄(IV)이소프로폭시드, 하프늄(IV)부톡시드, 하프늄(IV)이소부톡시드, 하프늄(IV)t-부톡시드, 하프늄(IV)펜틸옥시드 등의 하프늄(IV)알콕시드를 예시할 수가 있다.

이들 지르코늄(IV)화합물이나, 하프늄(IV)화합물은 촉매로서 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수가 있고, 그 사용량으로서는 특별히 제한되는 것은 아니나, 카르보산과 알코올로부터 에스테르를 합성하는 경우, 이들 화합물을 단독으로 사용하는 경우, 또 혼합하여 사용하는 경우, 촉매 총량으로 0.1~10mol%, 바람직하게는 0.1~5mol%를 들 수가 있다.

또, 본 발명의 에스테르 축합물의 제조방법에 사용되는 촉매에 함유되는 지르코늄(IV)화합물 및/또는 하프늄(IV)화합물과 함께 사용되는 철(III)화합물이나, 갈륨(III)화합물은, 특별히 제한되는 것은 아니나, 철(III)알콕시드나, 갈륨(III)알콕시드를 구체적으로 들 수가 있다. 이와 같은 알콕시드로서는, 철(III)메톡시드, 철(III)에톡시드, 철(III)프로폭시드, 철(III)이소프로폭시드, 철(III)부톡시드, 철(III)이소부톡시드, 철(III)t-부톡시드, 철(III)펜틸옥시드 등이나, 갈륨(III)메톡시드, 갈륨(III)에톡시드, 갈륨(III)프로폭시드, 갈륨(III)이소프로폭시드, 갈륨(III)부톡시드, 갈륨(III)이소부톡시드, 갈륨(III)t-부톡시드, 갈

륨(III)펜틸옥시드 등을 예시할 수가 있고, 이들 중, 철(III)메톡시드, 철(III)에톡시드, 철(III)프로폭시드, 철(III)이소프로폭시드 등이, 환경파괴를 억제할 수가 있고, 가격이 낮기 때문에 바람직한 구체적인 예로서 들 수가 있다. 이들 철(III)화합물 또는 갈륨(III)화합물은 1종 또는 2종 이상을 적당히 선택하여 혼합하여 사용할 수가 있다. 이들 철(III)화합물 또는 갈륨(III)화합물은, 지르코늄(IV)화합물 및/또는 하프늄(IV)화합물과 미리 혼합하여 복합금속염착매로서 사용할 수도 있고, 또, 반응계에 각각 별개로 첨가하여 사용할 수도 있다.

이들 철(III)화합물이나 갈륨(III)화합물은, 상기 지르코늄(IV)화합물 및/또는 하프늄(IV)화합물:철(III)화합물 및/또는 갈륨(III)화합물이, 몰비로, 1:0.05~1:1, 바람직하게는 1:0.1~1:1의 범위에서 사용할 수가 있다. 또한, 2종 이상을 혼합하여 사용하는 경우는, 그 총량으로서 상기 몰비를 결정한다.

본 발명의 에스테르 축합물의 제조방법에 사용되는 용매로서는 특별히 제한되는 것은 아니며, 극성용매 또는 극성용매와 비극성용매와의 혼합용매, 비극성용매를 예시할 수가 있으나, 비극성용매가 에스테르화 반응에 의해 생성하는 물의 반응계 밖으로 제거하는 용이성 때문에 바람직하다. 즉, 톨루엔 등의 비극성 용매를 사용하여 가열환류를 실시하고, 공비하는 물을 반응계로부터 간편하게 제거하는 것이 바람직하며, 이와 같은 물의 제거방법으로서, 칼슘하이드라이드나 몰레큘러 시브스(molecular sieves)등의 공지의 탈수제를 사용하는 방법을 예시할 수가 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 상기의 비극성용매로서는 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 펜타메틸벤젠, m-터페닐, 벤젠, 에틸벤젠, 1,3,5-트리이소프로필벤젠, o-디클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 나프탈렌, 1,2,3,4,-테트라하이드로나프탈렌(테트라린)을 예시할 수가 있으며, 또, 극성용매로서는 아니솔, THF, 1,4-디옥산 등의 에테르류 외에, N-메틸-2-피롤리디논(N-메틸-2-피롤리돈), N-부틸-2-피롤리디논(N-부틸-2-피롤리돈), N-에틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-피롤리돈, 크레졸, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 헥사메틸포스포르아미드, 디메틸술폰, 디페닐술폰, 니트로벤젠, 벤조니트릴, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, γ -부티로락톤, 페놀 등을 예시할 수가 있다. 또, 메탄올 등의 휘발성 알코올을 기질로서 사용하는 경우는, 이와 같은 알코올은 용매로서의 작용도 아울러 갖기 때문에, 별도의 용매를 사용하지 않아도 된다.

본 발명의 에스테르 축합물의 제조방법의 에스테르화 반응은, 건조불활성가스분위기하, 예를 들면, 아르곤 또는 질소분위기하에서 실시하는 것이 바람직하다. 아르곤분위기는, 아르곤을 류하(流下)시키는 등의 방법으로 형성할 수가 있고, 반응을 아르곤분위기에서 실시하는 것에 의해, 탈수와 탈산소분위를 동시에 달성할 수가 있다. 또, 1가의 카르본산과 1가의 알코올과의 축합반응이나, 지방족 다가 카르본산과 지방족 다가 알코올과의 중축합반응에 있어서는, 가열환류하에서 100~200℃, 특히 120~160℃로 1~24시간 반응을 실시하는 것이 바람직하며, 다른 한편, 방향족카르본산과 방향족알코올의 축합반응에 있어서는, 가열환류하에서 120~250℃, 특히 150~200℃로 24~72시간 반응을 실시하는 것이 바람직하다. 이들 축합반응이나 중축합반응에 의해 얻어지는 단량체 에스테르나 폴리에스테르의 정제는, 등물의 카르본산과 알코올을 사용하고, 부반응이 발생하지 않기 때문에, 종래의 방법과 비교하여 그 정제는 공지의 방법에 의해 매우 용이하게 실시할 수가 있다.

에스테르의 반응종료 후, 사용한 촉매를 반복하여 사용하기 위하여, 이하의 처리를 실시한다. 반응계에 이온성 액체를 첨가하고, 상기 지르코늄(IV)화합물 및/또는 하프늄(IV)화합물과, 철(III)화합물 및/또는 갈륨(III)화합물의 복합염 촉매를 이온성 액체나 염산수용액을 사용하여 이온성 액체층이나 염산수용액층으로 추출하고, 유기층으로부터 목적하는 에스테르 축합물을 얻는다. 에스테르 축합물은 필요에 따라서, 증류 또는 실리카겔크로마토그래피 등 상법에 의해 정제할 수가 있다. 여기서, 이온성 액체란, 실온 또는 실온에 가까운 온도에서도 액체가 되는 성질을 갖는 염을 말하며, 극성이 매우 높고 금속염을 잘 용해시키기 때문에, 본 발명의 에스테르 축합물의 제조방법에 사용하는 촉매의 추출에 적합하게 사용할 수가 있다. 촉매를 추출한 이온성 액체는 필요에 따라서 디에틸에테르 등으로 세정한 후, 농축하지 않고 그대로 상기 에스테르화 반응의 촉매용액으로서 사용할 수가 있다. 이 촉매용액은 에스테르화 반응종료 후, 재이용하여도 그 활성이 유지되고, 반복사용을 가능하게 한다. 상기 복합염 촉매의 추출에 사용하는 용매로서는, 염산수용액을 들 수가 있으나, 환경보호의 관점에서 이온성 액체가 바람직하다. 본 발명의 에스테르 축합물의 제조방법에 사용하는 이온성 액체로서는, 어느 것이라도 좋으나, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움트리플루오로메탄술포네이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움트리플루오로메탄술포네이트, N-알킬피리디늄트리플루오로메탄술포산이미드 등을 바람직한 액체로서 들 수가 있고, N-부틸피리디늄트리플루오로메탄술포산이미드가 특히 바람직하다. 이와 같은 이온성 액체의 사용량으로서, 상기 촉매의 총 사용량 0.05mmol에 대하여 0.5ml~2.0ml이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.0ml~1.5ml이다.

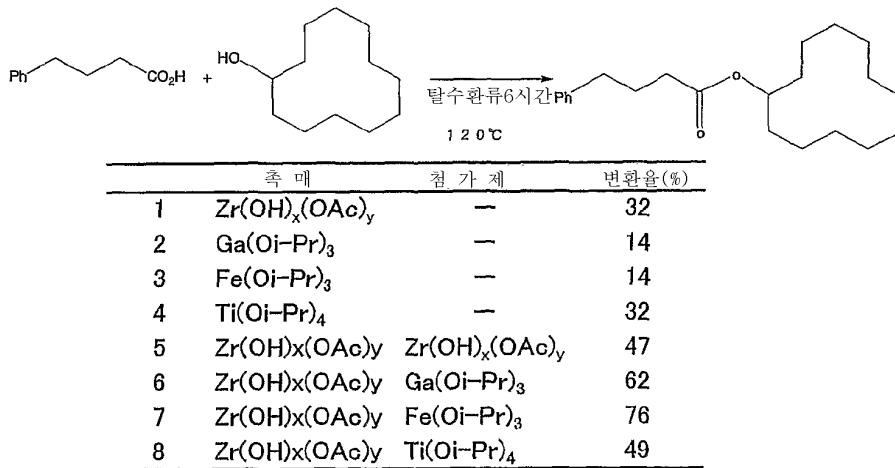
또, 상기 촉매용액을 본 발명의 에스테르 축합물의 제조방법에 사용하는 경우, 에스테르축합반응에 사용하는 용매로서는, 톨루엔이나 헵탄 등의 저극성 유기용매를 사용하는 것이 바람직하다.

이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는바, 본 발명의 기술적 범위는 이들 예시에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

4-페닐부티르산과 시클로도데칸올의 등몰 혼합물의 헵탄용액에 $Zr(OH)_x(OAc)_y$ ($x+y=4$) 3mol%, 여러가지의 금속염 2mol%를 반응용기에 넣고, 오일배스의 4-페닐부티르산과 시클로도데칸올의 등몰 혼합물의 헵탄용액에 $Zr(OH)_x(OAc)_y$ ($x+y=4$) 3mol%, 여러가지의 금속염 2mol%를 반응용기에 넣어, 오일배스의 온도를 120℃로 하여 6시간 가열환류하였다. 발생한 물은 딘스타크(Dean-Stark)분류기(分留器)로 반응계 밖으로 옮겼다. 그 후, 디에틸에테르로 추출하여 유기층으로부터 목적으로 하는 에스테르를 얻었다. 에스테르는 증류 또는 실리카겔칼럼크로마토그래피에 의해 정제하였다. 얻어진 에스테르 변환율을 표1에 나타낸다.

[표 1]



이 결과로부터, $Zr(OH)_x(OAc)_y$ 에 갈륨(III)이소프로폭시드($Ga(Oi-Pr)_3$), 철(III)이소프로폭시드($Fe(Oi-Pr)_3$)를 첨가하는 것에 의해 촉매활성이 향상되었다.

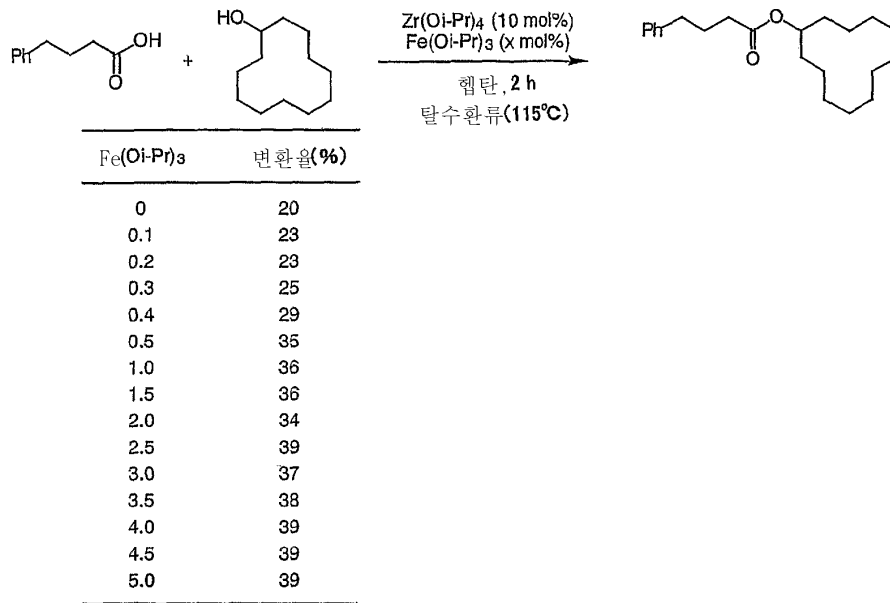
실시예 2

2-테트라하이드로푸로산 5mmol, 벤질알코올 5mmol, 지르코늄(IV)이소프로폭시드($Zr(Oi-Pr)_4$) 1.5mol%, 철(III)이소프로폭시드($Fe(Oi-Pr)_3$) 2mol%, 옥탄 2.5ml을 반응용기에 넣고, 오일배스의 온도를 140℃로 하여 6시간 가열환류하였다. 발생한 물은 딘스타크(Dean-Stark)분류기로 반응계 밖으로 옮겼다. 반응 후, 일단 실온이 될때까지 냉각하고 나서, 1M염산수 1ml을 첨가하여 실온에서 30분간 교반하였다. 그 후, 디에틸에테르로 추출하여 유기층으로부터 목적으로 하는 에스테르를 얻었다. 에스테르는 증류 또는 실리카겔칼럼크로마토그래피에 의해 정제하였다. 수득률은 99%이상이었다.

실시예 3

철(III)이소프로폭시드($Fe(Oi-Pr)_3$)에 대하여, 지르코늄(IV)이소프로폭시드($Zr(Oi-Pr)_4$) 10mol%에 대한 첨가량을 바꾸어, 오일배스의 온도를 115℃, 반응시간을 2시간으로 한 것 이외는 실시예1과 동일하게 하여 반응을 실시하였다. 에스테르 변환율을 표2 및 도1에 나타낸다.

[표 2]

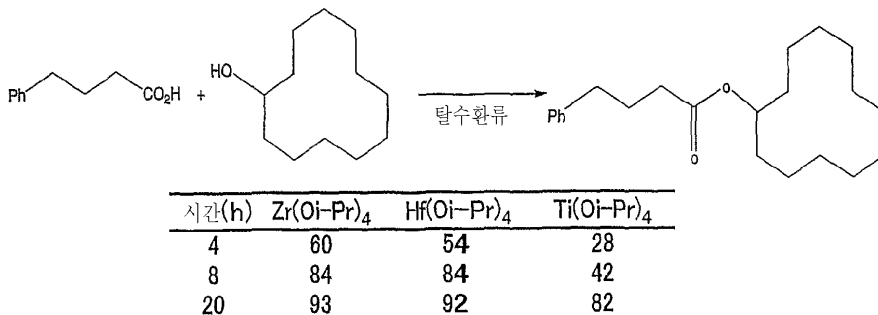


이 결과로부터, 촉매활성의 향상을 목적으로 철의 첨가효과를 최대한으로 활용하기 위해서는, 지르코늄(IV)이소프로폭시드(Zr(Oi-Pr)₄) 10mol%에 대하여 철(III)이소프로폭시드(Fe(Oi-Pr)₃)가 0.5mol% 이상 필요하다는 것을 알 수 있었다.

실시예 4

철(III)이소프로폭시드(Fe(Oi-Pr)₃) 4mol%에 대하여, 지르코늄(IV)이소프로폭시드(Zr(Oi-Pr)₄), hafnium(IV)이소프로폭시드(Hf(Oi-Pr)₄), 티탄(IV)이소프로폭시드(Ti(Oi-Pr)₄) 각 3mol%의 복합금속염촉매를 사용하여, 실시예1과 동일하게 하여 반응을 실시하고, 에스테르축합반응의 경시변화를 조사하였다. 에스테르 변환율을 표3에 나타낸다.

[표 3]

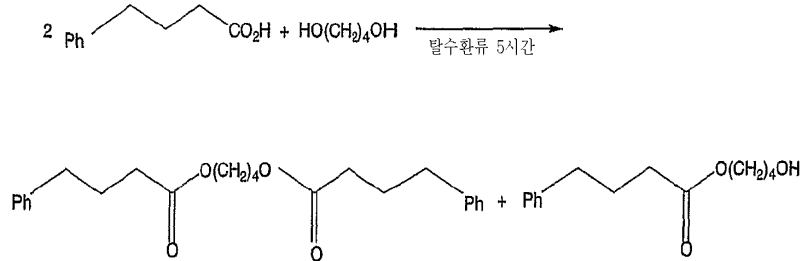


이 결과로부터, Zr(IV)-Fe(III)와 Hf(IV)-Fe(III)는 거의 동일한 정도의 촉매활성을 가지며, Ti(IV)-Fe(III)에 대해서는 현저한 반응의 가속효과는 보이지 않는다는 것을 알 수가 있었다.

실시예 5

4-페닐부티르산과 1,4-부탄디올에, 철(III)이소프로폭시드($\text{Fe}(\text{O}i\text{-Pr})_3$) 4mol%, 지르코늄(IV) 이소프로폭시드($\text{Zr}(\text{O}i\text{-Pr})_4$) 3mol%, 헵탄용매중에서, 115°C, 5시간 가열환류하였다. 얻어진 에스테르의 수득률은 89%였다. 지르코늄(IV)이소프로폭시드($\text{Zr}(\text{O}i\text{-Pr})_4$) 3mol%만으로 반응을 실시한 경우, 디에스테르가 53%, 모노에스테르가 27%의 수득률이었다. 이 결과로부터, 철(III)이소프로폭시드를 사용한 경우에 촉매활성에 명백한 차이가 있음을 알 수가 있었다.

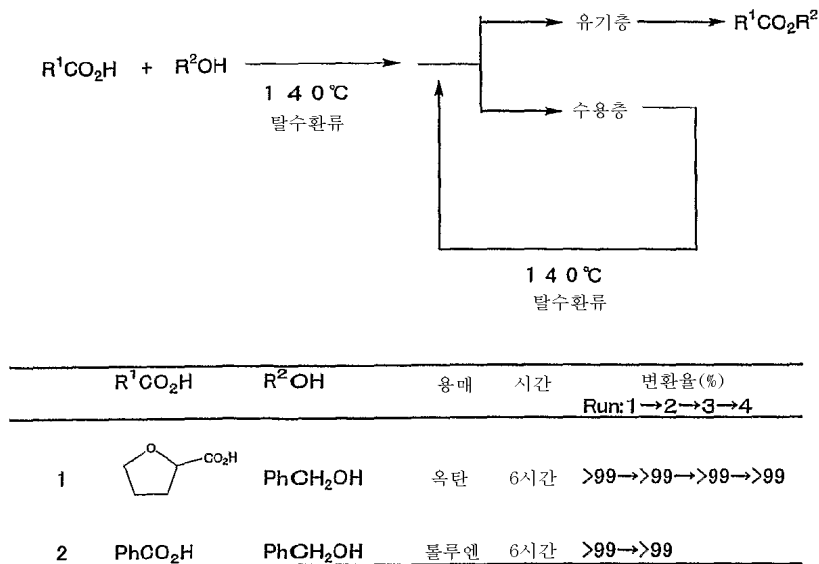
화학식 1



실시예 6

실시예2의 반응 후, 지르코늄(IV)과 철(III)이 추출된 수층(水層)을 그대로 사용하여 에스테르 축합반응을 실시하였다. 지르코늄(IV)과 철(III)을 포함한 수층에 표4에 나타내는 기질과, 용매로서 옥탄 또는 톨루엔을 첨가하여, 120°C 또는 140°C에서 6시간 가열환류하고, 반응을 실시하였다. 이 조작을 반복하여 실시하였는바, 에스테르의 수득률을 표4에 나타낸다.

[표 4]



이 결과로부터, 촉매를 반복사용하여 반응을 반복하여도 촉매활성은 저하되지 않으며, 촉매를 회수, 재이용할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

실시예 7

지르코늄(IV)이소프로폭시드($\text{Zr}(\text{O}i\text{-Pr})_4$) 0.05mmol과 철(III)이소프로폭시드($\text{Fe}(\text{O}i\text{-Pr})_3$) 0.05mmol을 헵탄 2.5ml과 이온성 액체로서의 1-부틸-3-메틸이미다졸리움트리플루오로메탄술포네이트 0.25ml의 혼합용매에 첨가하였다. 다음에, 4-페닐-n-부티르산 5mmol과 벤질알코올 5mmol을 첨가하여, 115°C에서 공비탈수하였다. 8시간 후, 반응용액을 실온까지 냉각하고, 헥산(8ml)/에테르(2ml)를 첨가하여 30분간 교반하고, 다시 30분간 정치한 후, 유기층을 분리하였다. 헥산/에테

르에 의한 추출조작을 이온성 액체층으로부터 출발물질 및 생성물이 없어질 때까지 반복하였다(TLC에 의해 확인). 유기층을 모아서 농축하고, 실리카겔칼럼크로마토그래피에 의해 에스테르의 분리·정제를 실시한 결과, 98%이상의 수득률로 에스테르가 단리되었다. 한편, 남은 이온성 액체층은 그대로 다음의 반응에 사용하였다. 금속종을 포함하는 이 이온성 액체에 헵탄 2.5ml, 4-페닐-n-부티르산 5mmol, 벤질알코올 5mmol을 첨가하여 115℃에서 8시간 공비탈수하였다. 반응용액을 실온까지 냉각한 후, 상기와 동일한 순서로 이온성 액체층을 세정하여, 재이용을 반복하였다. 5회 이상, 금속종을 포함하는 이온성 액체의 회수·재이용을 시도한 결과, 에스테르의 화학수득률은 어느 경우에도 98%이상이었다.

실시에 8

4-페닐부티르산 5mmol 및 벤질알코올 5mmol을 포함하고, 지르코늄(IV)이소프로폭시드(Zr(Oi-Pr)₄) 및/또는 철(III)이소프로폭시드(Fe(Oi-Pr)₃)를 함유한 헵탄용액 2.5ml에, 소정량의 이온성 액체(1-부틸-3-메틸이미다졸리움트리플루오로메탄술폰이미드([BMIM][NTf₂]) 또는 N-부틸피리디늄트리플루오로메탄술폰산이미드([BPy][NTf₂]))를 첨가하여, 가열환류(배스온도 115℃)에 의한 공비탈수를 8시간 실시하였다. 반응종료 후, 탄화수소층과 이온액체층을 분리시키기 위하여, 헥산(2ml)을 첨가하였다. 이온성 액체층에 있어서의 지르코늄(IV) 및 철(III)의 양을, ICP(유도결합 플라즈마)발광분광분석으로 산출하였다. 그 결과를 표5에 나타낸다.

[표 5]

| 시험 | 촉매(mmol) | | 이온성 액체 (ml) | 회수율(%) | |
|----|----------|---------|-----------------------------|--------|---------|
| | Zr(IV) | Fe(III) | | Zr(IV) | Fe(III) |
| 1 | 0.05 | — | [BMIM][NTf ₂]:1 | 4 | — |
| 2 | 0.05 | 0.05 | [BMIM][NTf ₂]:1 | 75 | 78 |
| 3 | 0.025 | 0.025 | [BMIM][NTf ₂]:3 | 92 | >99 |
| 4 | 0.05 | 0.05 | [BPy][NTf ₂]:1 | >91 | >99 |

이 결과로부터, 촉매로서 지르코늄(IV)이소프로폭시드만을 사용한 경우에는, 헵탄층중에 지르코늄(IV)이 남아있었으나(시험1), 지르코늄(IV)이소프로폭시드와 등량의 철(III)이소프로폭시드를 첨가한 경우에는, 철(III) 및 지르코늄(IV)은, 이온성 액체층으로 효율적으로 이동하고 있으며, 촉매회수에 1-부틸-3-메틸이미다졸리움트리플루오로메탄술폰이미드가 유용하다는 것을 알 수 있었다(시험2). 양적으로는, 지르코늄(IV)(0.025mmol) 및 철(III)(0.025mmol)을 추출하기 위해서는, 3ml의 이온성 액체가 필요했다(시험3). 또한, N-부틸피리디늄트리플루오로메탄술폰산이미드를 사용하는 것에 의해, 지르코늄(IV) 및 철(III)을 거의 완전하게 추출할 수가 있으며, N-부틸피리디늄트리플루오로메탄술폰산이미드가, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움트리플루오로메탄술폰산이미드보다도 유용하다는 것을 알 수가 있었다(시험4).

실시에 9

카르본산 5mmol 및 알코올 5mmol을 포함하고, 지르코늄(IV)이소프로폭시드(Zr(Oi-Pr)₄) 및 금속 이소프로폭시드(M(Oi-Pr)₃)를 각각 1mol% 함유한 용액 2.5ml에, N-부틸피리디늄트리플루오로메탄술폰산이미드(이온성 액체) 1ml을 첨가하고, 가열환류(배스온도 115℃)에 의한 공비탈수를 소정시간동안 실시하였다. 반응용액을 실온까지 냉각하고, 헥산(8ml)/에테르(2ml)를 첨가하여 30분간 교반하고, 다시 30분간 정치한 후, 유기층을 분리하였다. 헥산/에테르에 의한 추출조작을 이온성 액체층으로부터 출발물질 및 생성물이 없어질 때까지 반복하였다(TLC에 의해 확인). 한편, 남은 이온성 액체층은 그대로 다음 반응에 사용하였다. 또, 시험4에 있어서는, 카르본산 및 알코올을 각각 100mmol사용하고, 지르코늄(IV)이소프로폭시드(Zr(Oi-Pr)₄) 및 철(III)이소프로폭시드(Fe(Oi-Pr)₃)를 각각 0.1mol% 사용하고, 용매를 10ml 사용하고, N-부틸피리디늄트리플루오로메탄술폰산이미드를 2ml 사용하였다.그 결과를 표6에 나타낸다.

[표 6]

| 시험 | 카르본산+알코올 | 금속이소프로폭시드 (M(Oi-Pr) ₃) | 용매 반응시간(h) | 최종회색의 에스테르 수득률(%) [촉매의 재이용 시행횟수] |
|----|----------------------------|---------------------------------------|---------------|-------------------------------------|
| 1 | 4-페닐부티르산+벤질알코올 | Fe(III) | 헵탄 :8 | 99[15] |
| 2 | 4-페닐부티르산+벤질알코올 | Ga(III) | 헵탄 :8 | 98[3] |
| 3 | 4-페닐부티르산+벤질알코올 | Fe(III) | 옥탄:12 | 99[2] |
| 4 | 4-페닐부티르산+시클로도데칸올 | Fe(III) | 옥탄:12 | >99[3] |
| 5 | PhCO ₂ H+ 벤질알코올 | Fe(III) | 톨루엔:7 | 97[3] |

지르코늄(IV)-철(III)촉매는, 단리하지 않고, N-부틸피리디늄트리플루오로메탄술폰산이미드의 용액으로서, 반복적으로 재사용할 수가 있었다(시험 1 및 3~5). 예를 들면, 시험 1에 있어서는, 지르코늄(IV)-철(III)촉매(1mol%)는, 헵탄 및 N-부틸피리디늄트리플루오로메탄술폰산이미드로 이루어지는 2상용매중에 있어서의 4-페닐부티르산 및 벤질알코올의 에스테르화 반응에, 전혀 활성을 잃지 않고 15회 이상 재이용할 수가 있었다. 마찬가지로, 지르코늄(IV)-갈륨(III)촉매도, N-부틸피리디늄트리플루오로메탄술폰산이미드의 용액으로서, 재이용할 수가 있었다(시험 2).

산업상 이용 가능성

본 발명의 에스테르 축합물의 제조방법은, 등몰량의 카르본산과 알코올의 에스테르화 반응에 있어서, 지르코늄(IV)화합물 및/또는 하프늄(IV)화합물 촉매에, 철(III)화합물 및/또는 갈륨(III)화합물을 존재시키는 것에 의해, 촉매활성을 예측을 초과하여 극히 높게 할 수가 있고, 부생성물의 생성을 억제하여 효율적으로 에스테르 축합물을 제조할 수가 있으며, 촉매효율이 좋으면서도 촉매효율을 저하시키지 않고 반복하여 이용할 수가 있기 때문에, 재이용이 가능하고, 그린 케미스트리의 관점에서도 바람직하며, 싼 가격으로 대량의 에스테르 축합물을 제조할 수가 있고, 가장 기본적인 유기반응인 에스테르 축합물의 공업적 제조방법으로서도 적합하기 때문에, 유기합성상의 가치가 매우 높다.

(57) 청구의 범위

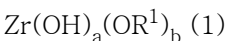
청구항 1.

지르코늄(IV)화합물 및/또는 하프늄(IV)화합물과, 철(III)화합물 및/또는 갈륨(III)화합물을 함유하는 촉매를 사용하여, 에스테르화 반응을 실시하는 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 지르코늄(IV)화합물이, 일반식(1)

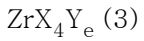


(식중, R¹은 아실기 또는 알킬기를 나타내고, a 및 b는, 각각 0 또는 1~4의 정수이며, a + b=4의 관계를 갖는다.)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물의 제조방법.

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 지르코늄(IV)화합물이, 일반식(3)

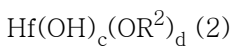


(식중, X는 할로젠원자를 나타내고, Y는 테트라하이드로푸란을 나타내며, e는 0 또는 2를 나타낸다.)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물의 제조방법.

청구항 4.

제1항에 있어서,

상기 하프늄(IV)화합물이, 일반식(2)

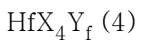


(식중, R²는, 아실기 또는 알킬기를 나타내고, c 및 d는, 각각 0 또는 1~4의 정수이며, c+ d=4의 관계를 갖는다.)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물의 제조방법.

청구항 5.

제1항에 있어서,

상기 하프늄(IV)화합물이, 일반식(4)



(식중, X는 할로젠원자를 나타내고, Y는 테트라하이드로푸란을 나타내며, f는 0 또는 2를 나타낸다.)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물의 제조방법.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 철화합물이, 철(III)알콕시드이며, 상기 갈륨화합물이 갈륨(III)알콕시드인 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물의 제조방법.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 철화합물의 존재량이, 지르코늄(IV)화합물 및/또는 하프늄(IV)화합물에 대하여, 5mol% 이상인 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물의 제조방법.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 에스테르화 반응이, 용매를 사용하여 가열환류하고, 공비하는 물을 반응계로부터 제거하여 실시되는 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물의 제조방법.

청구항 9.

제8항에 있어서,

상기 용매로서, 비극성 용매 또는 저극성 용매를 사용하는 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물의 제조방법.

청구항 10.

제9항에 있어서,

상기 비극성 용매 또는 저극성 용매가, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 아니솔로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 용매인 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물의 제조방법.

청구항 11.

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 에스테르화 반응이 종료된 후, 반응계에 이온성 액체를 첨가하여, 유기층으로부터 에스테르를 얻은 후, 이온성 액체층 그 자체를 촉매용액으로서 사용하는 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물의 제조방법.

청구항 12.

제11항에 있어서,

상기 이온성 액체가, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움트리플루오로메탄술포네이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움트리플루오로메탄술포네이트인 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물의 제조방법.

청구항 13.

제11항에 있어서,

상기 이온성 액체가, N-알킬피리디늄트리플루오로메탄술포산이미드인 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물의 제조방법.

청구항 14.

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 에스테르화 반응이 종료된 후, 반응계에 염산수용액을 첨가하여 유기층으로부터 에스테르를 얻은 후, 수층 그 자체를 촉매용액으로서 사용하는 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물의 제조방법.

청구항 15.

제11항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 있어서,

용매로서, 톨루엔이나 헵탄 등의 저극성 유기용매를 사용하는 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물의 제조방법.

청구항 16.

제1항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 에스테르화 반응이, 카르본산과 알코올과의 반응인 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물의 제조방법.

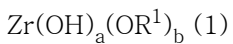
청구항 17.

에스테르화 반응에 사용되며, 지르코늄(IV)화합물 및/또는 하프늄(IV)화합물과, 철화합물 및/또는 갈륨화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물 제조용 촉매.

청구항 18.

제17항에 있어서,

상기 지르코늄(IV)화합물이, 일반식(1)

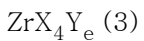


(식중, R¹은, 아실기 또는 알킬기를 나타내고, a 및 b는, 각각 0 또는 1~4의 정수이며, a + b = 4의 관계를 갖는다.)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물 제조용 촉매.

청구항 19.

제17항에 있어서,

상기 지르코늄(IV)화합물이, 일반식(3)

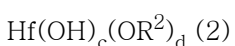


(식중, X는 할로젠원자를 나타내고, Y는 테트라하이드로푸란을 나타내며, e는 0 또는 2를 나타낸다.)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물 제조용 촉매.

청구항 20.

제17항에 있어서,

상기 하프늄(IV)화합물이, 일반식(2)

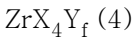


(식중, R²는, 아실기 또는 알킬기를 나타내고, c 및 d는, 각각 0 또는 1~4의 정수이며, c+ d=4의 관계를 갖는다.)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물 제조용 촉매.

청구항 21.

제17항에 있어서,

상기 하프늄(IV)화합물이, 일반식(4)



(식중, X는 할로젠원자를 나타내고, Y는 테트라하이드로푸란을 나타내며, f는 0 또는 2를 나타낸다.)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물 제조용 촉매.

청구항 22.

제17항 내지 제21항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 철화합물이, 철(III)알콕시드이며, 상기 갈륨화합물이 갈륨(III)알콕시드인 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물 제조용 촉매.

청구항 23.

제17항 내지 제22항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 철화합물의 존재량이, 지르코늄(IV)화합물 및/또는 하프늄(IV)화합물에 대하여, 5mol% 이상인 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물 제조용 촉매.

청구항 24.

제17항 내지 제23항 중의 어느 한 항에 있어서,

에스테르화 반응이 종료된 후, 반응계에 이온성 액체를 첨가하여 유기층으로부터 에스테르를 얻은 후, 이온성 액체층 그 자체를 사용하는 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물 제조용 촉매.

청구항 25.

제24항에 있어서,

상기 이온성 수용액이, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움트리플루오로메탄술포네이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움트리플루오로메탄술포네이트인 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물 제조용 촉매.

청구항 26.

제24항에 있어서,

상기 이온성 액체가, N-알킬피리디늄트리플루오로메탄술폰산이미드인 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물 제조용 촉매.

청구항 27.

제17항 내지 제23항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 에스테르화 반응이 종료된 후, 반응계에 염산수용액을 첨가하여 유기층으로부터 에스테르를 얻은 후, 물층 그 자체를 촉매용액으로서 사용하는 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물 제조용 촉매.

청구항 28.

제17항 내지 제27항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 에스테르화 반응이, 카르본산과 알코올과의 반응인 것을 특징으로 하는 에스테르 축합물 제조용 촉매.

도면

도면1

