

# 이산화탄소를 이용한 고리형 카보네이트의 합성

이윤배\*, 마동환\*, 유진이\*  
 \*순천향대학교 나노화학공학과  
 e-mail:ybchem@sch.ac.kr

## Synthesis of Cyclic Carbonates with Carbon Dioxide

Yoon Bae Lee\*, Dong Hwan Ma, \*, Jin Yi Yoo  
 \*Dept of Chemical Engineering, Soonchunhyang University

### 요 약

지구온난화를 일으키는 온실가스중 하나인 이산화탄소를 제거하기 위하여 여러 가지 Epoxide와 이산화탄소를 Tetrabutylammonium bromide를 촉매로 하여 고압(900-1600psi), 고온(90℃)에서 반응시켜 고리형 카보네이트를 합성하였다. 합성된 고리형카보네이트의 구조는 H-NMR, GC-MS, FT-IR을 이용하여 확인하였다.

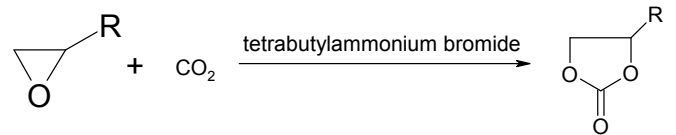
### 1. 서론

최근 세계의 온실가스의 배출량은 매년 평균 1.6%의 증가를 보이고 있다. 그중 이산화탄소의 배출량은 매년 평균 1.9%의 증가로 총 온실 가스의 배출량 증가보다 높은 배출량 증가를 보이고 있다. 이산화탄소의 대기 중 농도는 1900년대의 증가율 보다 2000-2005년의 증가율이 매우 높다는 것을 알 수 있다. 산업화 이전과 비교하면 100ppm이상 증가되어 2005년에 379ppm에 도달 했고 2025-2030년 까지 산업의 80%가 화석연료를 사용한다고 가정했을 때 이산화탄소의 증가는 2000년대에 비해 40%-110%가 증가할 것으로 예상하고 있다.

이에 관해 최근 많은 나라들은 이산화탄소의 감축을 위해 많은 노력을 해오고 있다. 그 방법 중 물리적으로는 냉매, 청량음료, 석유회수 등에 이용되고 있고 화학적으로는 메탄올의 제조, 요소의 제조 그리고 epoxide와 반응시켜 poly(alkylcarbonate)의 중합을 통해 제거하는 방법과 고리형 카보네이트를 만들어 제거하는 방법을 들 수 있다.(그림 1, 2)

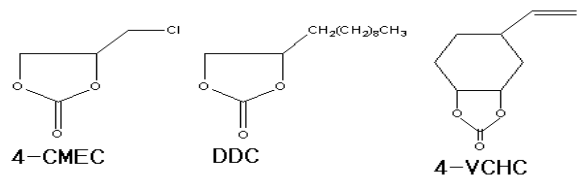


[그림 1] Synthesis of Poly(alkylene carbonate)



[그림 2] Synthesis of Cyclic Carbonate

이중 본 연구실에서는 epoxide와 촉매를 이용하여 새로운 고리형 카보네이트를 합성하여(그림 3) FT-IR과 H-NMR 그리고 GC-MS로 분석 하였다



[그림 3] Synthesis of Cyclic Carbonate

### 2. 실험

#### 2.1 실험 기구 및 시약

본 연구에서 합성에 사용된 시약은 1,2-epoxy dodecane((dodecane oxide, DDO) Aldrich, 98%)와 epichlorohydrin((ECH) Aldrich, 99%), 그리고 4-vinyl-1-cyclohexene-1,2-epoxide ((vinylcyclohexene oxide, VCHO) Aldrich, 98%)였다. 그리고 실험에 사용된 촉매는 tetrabutylammonium bromide

((Bu)<sub>4</sub>NBr) Sigma-Aldrich, 99%)를 사용하였다. Hydrochloride acid(HCl), 무수 Magnesium sulfate(MgSO<sub>4</sub>)와 Methylene chloride (MC)는 덕산약품 공업주식회사에서 구입하여 사용하였다. 99.99%+의 고순도 이산화탄소는 서진 특수가스에서 특별 주문한 것을 사용하였고, 고압반응기는 Parr사의 Medium Pressure Reactor를 이용하였다.

### 2.2 Cyclic carbonate의 합성

500mL의 고압반응기 내 유리반응기에 epoxide(ECH 30mL(0.38mole), EDD 30 mL(0.14mol), VCHO 30mL(0.23mol))와 (Bu)<sub>4</sub>NBr 3g, MC 100 mL를 넣어준다. 이 때 촉매는 수분과의 접촉을 방지하기 위해 실험 전에 충분히 질소분위기하에서 수분과의 접촉을 방지한다. 그 후 고압반응기에 유리반응기를 넣고 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 90 °C로 설정하고 24시간 반응시켰다. 이 때 반응기내의 압력은 900~1650 psi 정도 사이를 유지하였다.

반응이 완결된 후 반응기를 상온까지 냉각시키고, 미반응 이산화탄소를 서서히 배출시켜준다. 생성물을 MC에 녹여 회수한 후 촉매를 여과하여 제거하고, 남아있는 촉매는 0.1 M HCl로 세척하여 제거하였다. 그 후 MC층을 분리하고 반응물이 있는 MC층을 무수 MgSO<sub>4</sub>를 넣어 남아있는 수분을 제거하였다. 감압 증류하여 MC를 제거하여 합성물을 회수하였다. 이를 다시 vacuum 증류하여 순수한 고리형 카보네이트를 얻었다.

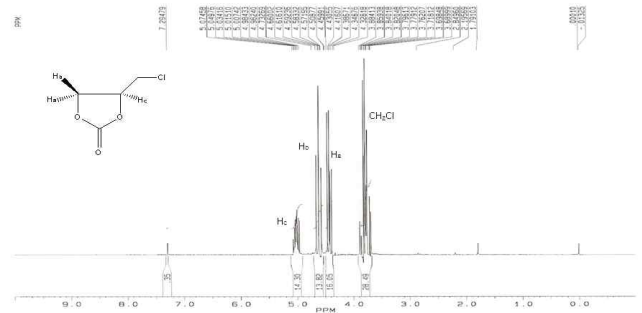
## 3. 결과.

### 3.1 chloromethyl ethylene carbonate

epichlorohydrin과 이산화탄소의 반응을 통하여 5각형의 고리형카보네이트인 chloromethyl ethylene carbonate을 얻었다.

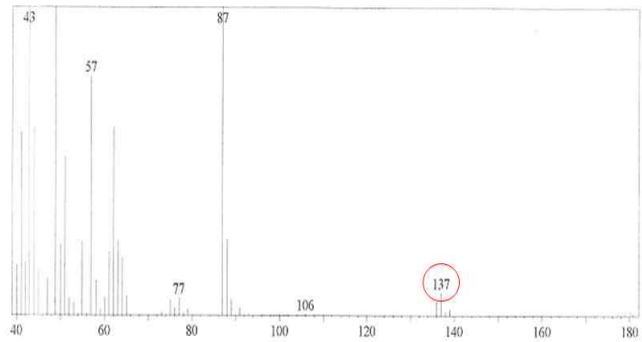
이 합성의 결과는 H-NMR에서 δ 4.3ppm은 H<sub>a</sub>, δ 4.5ppm은 H<sub>b</sub>, δ 4.6ppm H<sub>c</sub>로 나타내었다. 이는 chloromethyl기의 영향으로 인하여 chloromethyl기와 같은 위치에 붙어 있는 H<sub>c</sub>가 가장 큰 영향을 받아 제일 downfield에 나오고, 반대편에 같은 위치에 붙어있는 H<sub>a</sub>,와 H<sub>b</sub>는 chloromethyl기와 같은 방향에

위치해있는 H<sub>b</sub>가 더 영향을 받아 H<sub>a</sub>보다 downfield에 나오게 된다.(그림 4)



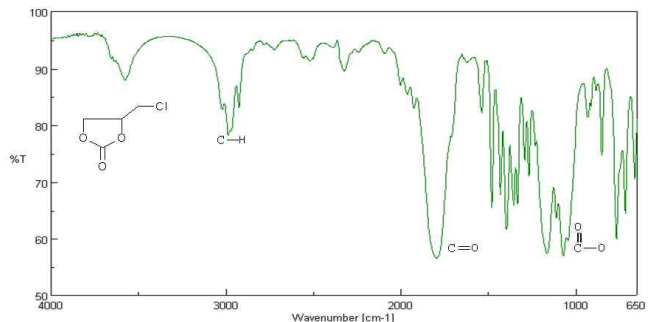
[그림 4] H-NMR of chloromethyl ethylene carbonate

GC-MS로 분석한 결과 e/z 137은 chloromethyl ethylene carbonate의 분자 이온 피크를 나타낸다. (그림 5)



[그림 5] GC-MS of chloromethyl ethylene carbonate

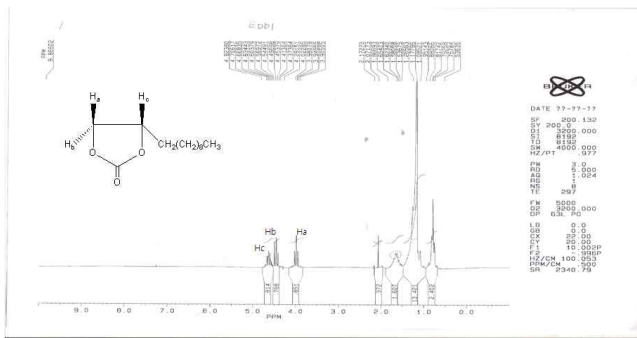
FT-IR에서는 1750 cm<sup>-1</sup>의 피크는 C=O를 나타내고, 1250 cm<sup>-1</sup>의 피크는 O=C-O를 나타냄으로써 chloromethyl ethylene carbonate의 구조를 확인할 수 있었다.(그림 6)



[그림 6] FT-IR of chloromethyl ethylene carbonate

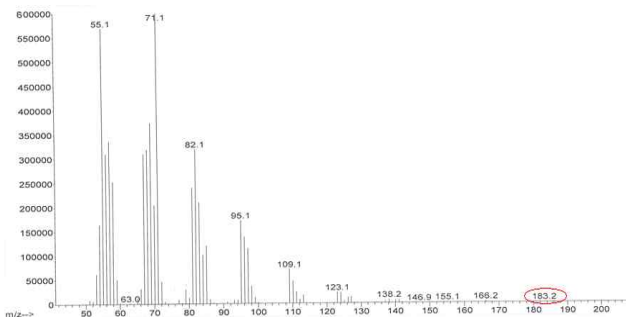
### 3.2 dodecylene carbonate

1,2-epoxy dodecane과 이산화탄소의 반응을 통하여 5각형의 고리형카보네이트인 dodecylene carbonate을 얻었다. 이 합성의 결과는 H-NMR에서  $\delta$  4.0ppm은 H<sub>a</sub>,  $\delta$  4.5ppm은 H<sub>b</sub>,  $\delta$  4.6ppm H<sub>c</sub>로 나타내었다. 이는 decanyl기의 영향으로 인하여 decanyl기와 같은 위치에 붙어 있는 H<sub>c</sub>가 가장 큰 영향을 받아 제일 downfield에 나오고, 반대편에 같은 위치에 붙어있는 H<sub>a</sub>와 H<sub>b</sub>는 decanyl기와 같은 방향에 위치해있는 H<sub>b</sub>가 더 영향을 받아 H<sub>a</sub>보다 downfield에 나오게 된다.(그림 7)



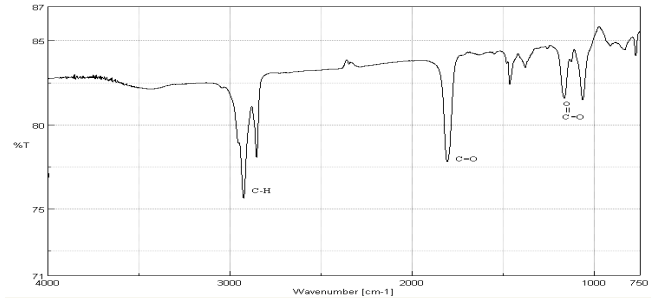
[그림 7] H-NMR of dodecylene carbonate

GC-MS로 분석한 결과 e/z 183.2은 dodecylene carbonate의 분자 이온 피크를 나타낸다.(그림 8)



[그림 8] GC-MS of dodecylene carbonate

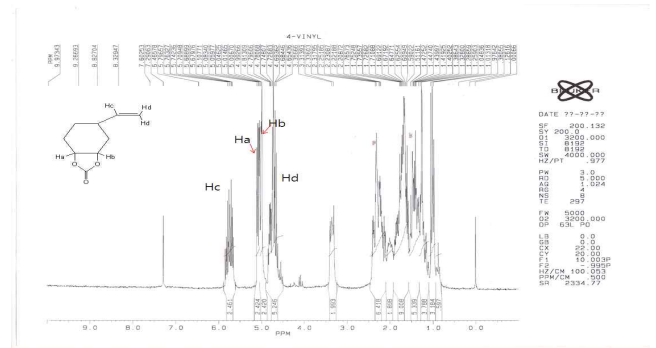
FT-IR에서는 1750 cm<sup>-1</sup>의 피크는 C=O를 나타내고, 1250 cm<sup>-1</sup>의 피크는 O=C-O를 나타냄으로써 dodecylene carbonate의 구조를 확인할 수 있었다. (그림 9)



[그림 9] FT-IR of dodecylene carbonate

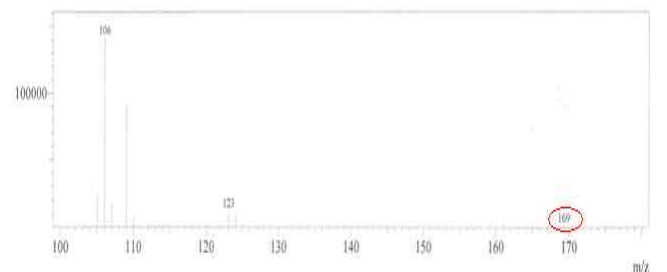
### 3.3 4-vinyl cyclohexylene carbonate

4-vinyl-1-cyclohexene-1,2-epoxide과 이산화탄소의 반응을 통하여 5각형의 고리형 카보네이트인 4-vinyl cyclohexylene carbonate를 얻었다. 이 합성의 결과는 H-NMR에서  $\delta$  5.0ppm은 H<sub>a</sub>,  $\delta$  5.1ppm은 H<sub>b</sub>,  $\delta$  5.7ppm H<sub>c</sub>,  $\delta$  4.7ppm H<sub>d</sub>로 나타내었다. 이는 cyclohexanyl기의 영향으로 인하여 H<sub>a</sub>와 H<sub>b</sub>가 비슷한 부근에서 나오고 C=C의 영향으로 H<sub>c</sub>가 제일 downfield에 나오고 C=C의 영향으로 H<sub>d</sub>가 4.7ppm에서 나온다(그림 10)



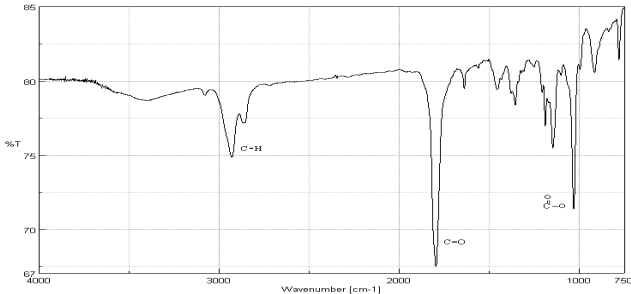
[그림 10] H-NMR of 4-vinyl cyclohexylene carbonate

GC-MS로 분석한 결과 e/z 169은 4-vinyl cyclohexylene carbonate의 분자 이온 피크를 나타낸다.(그림 11)



[그림 11] GC-MS of 4-vinyl cyclohexylene carbonate

FT-IR에서는 1750  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 C=O를 나타내고, 1250  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 O=C-O를 나타냄으로써 4-vinyl cyclohexylene carbonate의 구조를 확인할 수 있었다.(그림 12)



[그림 12] FT-IR of 4-vinyl cyclohexylene carbonate

#### 4. 결론

이번 실험에서 세 가지 고리형 카보네이트의 합성을 확인할 수 있었다. 세 가지 모두 H-NMR에서 oxide일 때 보다 cyclic carbonate로 합성되었을 때 Ha, Hb, Hc의 피크가 모두 downfield에서 나오는 것과 GC-MS를 통해 CO<sub>2</sub>의 분자량만큼의 변화, 그리고 FT-IR로 C=O, O=C-O의 peak를 확인하여 반응이 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문을 쓰는데 많은 도움을 준 순천향 대학교 나노화학공학과 최혜강, 이수진, 이리나, 김성인에게 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

[1] M. Aresta and G. Forti, "Carbon Dioxide as a Source of Carbon", Reidel, Dordrecht(1986).  
 [2] J. W. Park and S. M. Lee, *Chemical Industry & Tech*, **11**, 2(1993).  
 [3] B. Eliason, "Carbon Dioxide Chemistry" ed. J. Paul and C. M. Pradier, p5, Atheneum press(1994).  
 [4] IPCC 4차 보고서  
 [5] 유진이, 전준호, 성언경, 이운배, "초임계상에서 고리형 카보네이트의 합성", 한국산학기술학회 추계 학술발표논문집, 8, 264-266(2007)

[6] "The Aldrich library of C and H FT NMR Spectra Edition1, 2, 3"  
 [7] 이운배, 순천향대학교논문집 16, 999-1002(1993).  
 [8] 이운배, *Polymer(Korea)*, 19 35-39(1995).  
 [9] 이운배, 최정현, *공업화학*, 7권, 813-822(1996).  
 [10] 이운배, 김선길, 신상철, *J.Korean Ind. Eng. Chem.*, 11 195-198(2000).  
 [11] 이운배 순천향 산업기술연구소논문집 10 379-382(2004).  
 [12] 이운배, 한국산학기술학회논문지 5 480-483 (2004).  
 [13] 이운배, 신상철, 신재식, 한국산학기술학회논문지 6 521-525(2005).  
 [14] 이운배, 유진이, 신은정, 구대철, 한국산학기술학회추계학술발표논문집 569-571(2006).  
 [15] 이운배, 김선길, 신상철, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 195(2000).  
 [16] 이운배, 신상철, 신재식, *한국산학기술학회논문지*, **5**, 521(2004).