



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년04월24일  
(11) 등록번호 10-2103917  
(24) 등록일자 2020년04월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 18/32 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01)  
B01J 31/06 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)  
B01J 37/02 (2006.01) C07C 41/30 (2006.01)  
C07C 43/205 (2006.01) C08G 18/76 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08G 18/3256 (2013.01)  
B01J 23/44 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0107098  
(22) 출원일자 2018년09월07일  
심사청구일자 2018년09월07일  
(65) 공개번호 10-2020-0028687  
(43) 공개일자 2020년03월17일  
(56) 선행기술조사문헌  
CN101747526 A\*  
JP2014171924 A\*  
JP5979153 B2\*  
W02015170688 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
인하대학교 산학협력단  
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
- (72) 발명자  
심상은  
인천광역시 미추홀구 인하로 100, 인하대학교 4호관 401호 고분자나노소재 연구실  
소개일  
인천광역시 미추홀구 인하로 100, 인하대학교 4호관 401호 고분자나노소재 연구실  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 8 항

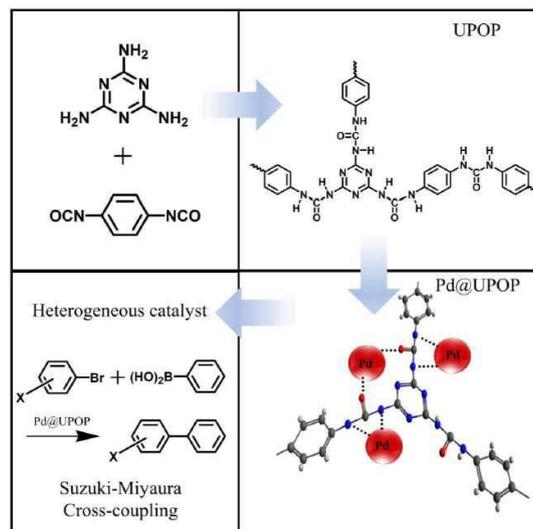
심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 팔라듐 담지 다공성 폴리우레아 불균일 촉매 및 이를 이용한 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 커플링 반응

(57) 요약

본 발명은 다공성 폴리우레아에 관한 것으로, 표면적, 기공크기 및 열적 안정성이 촉매의 지지체로 활용되기에 충분한 효과가 있으며, 다공성 폴리우레아에 팔라듐을 담지하여 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 커플링 반응의 촉매로서 유용하게 활용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B01J 31/06* (2013.01)  
*B01J 35/10* (2013.01)  
*B01J 37/0201* (2013.01)  
*C07C 41/30* (2013.01)  
*C07C 43/205* (2013.01)  
*C08G 18/7657* (2013.01)

류지형

인천광역시 미추홀구 인하로 100, 인하대학교 4호  
관 401호 고분자나노소재 연구실

(72) 발명자

천영걸

인천광역시 미추홀구 인하로 100, 인하대학교 4호  
관 401호 고분자나노소재 연구실

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 57606-1  
부처명 과학기술정보통신부  
연구관리전문기관 한국연구재단  
연구사업명 기초연구실지원사업  
연구과제명 고기능 다공성 물질 기초 연구실  
기 여 율 1/1  
주관기관 인하대학교  
연구기간 2015.09.01 ~ 2020.02.29

공지예외적용 : 있음

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

삭제

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

1) 멜라민(melamine)에 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트(1,4-phenylene diisocyanate)를 첨가하여 우레아 축합 반응 시키고, 여과한 후 건조시켜 다공성 폴리우레아를 합성하는 단계;

2) 상기 다공성 폴리우레아에 팔라듐 염 용액을 첨가하여 교반함으로써 팔라듐(Pd)을 담지시키는 단계; 및

3) 상기 팔라듐(Pd) 담지 다공성 폴리우레아를 촉매로서 이용하여 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응을 수행하여 바이아릴(biaryl) 화합물을 제조하는 단계를 포함하는, 바이아릴(biaryl) 화합물의 제조방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응에서 촉매로 이용되는 팔라듐(Pd) 담지 다공성 폴리우레아는 0.05~0.5mol% 포함하는 것을 특징으로 하는, 바이아릴(biaryl) 화합물의 제조방법.

**청구항 9**

제7항에 있어서,

상기 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응은 아릴 브로마이드 또는 헤테로아릴 브로마이드 중 어느 하나의 화합물, 페닐보론산 및 염(base)을 용매에 용해시킨 혼합물에 팔라듐 담지 다공성 폴리우레아 촉매를 첨가하는 단계; 및

상기 팔라듐 담지 다공성 폴리우레아 촉매가 첨가된 혼합물을 공기 분위기 하에서 반응시키는 단계를 포함하는, 바이아릴(biaryl) 화합물의 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 아릴 브로마이드 또는 헤테로아릴 브로마이드는 4-브로모아니솔(4-bromoanisole), 2-브로모아니솔(2-bromoanisole), 4-브로모톨루엔(4-bromotoluene), 2-브로모톨루엔(2-bromotoluene), 브로모벤젠(bromobenzene), 1-브로모-4-니트로벤젠(1-bromo-4-nitrobenzene), 4-브로모벤조니트릴(4-bromobenzonitrile), 4-브로모아세토페논(4-bromoacetophenone), 2-브로모피리딘(2-bromopyridine), 3-브로모피리딘(3-bromopyridine), 2-브로모티오펜(2-bromothiophene) 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 바이아릴(biaryl) 화합물의 제조방법.

**청구항 11**

제9항에 있어서,

상기 염은  $K_2CO_3$  또는  $K_3PO_4$  중에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 바이아릴(biaryl) 화합물의 제조방법.

**청구항 12**

제9항에 있어서,

상기 용매는 C1~C4 알콜 수용액인 것을 특징으로 하는, 바이아릴(biaryl) 화합물의 제조방법.

**청구항 13**

제9항에 있어서,

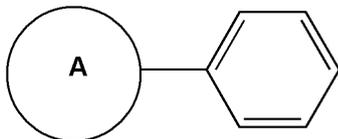
상기 반응은 상온 ~ 100℃에서 15분 ~ 24시간 동안 공기 분위기 하에서 수행하는 것을 특징으로 하는, 바이아릴(biaryl) 화합물의 제조방법.

**청구항 14**

제9항에 있어서,

상기 바이아릴(biaryl) 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는, 바이아릴(biaryl) 화합물의 제조방법.

[화학식 2]



(상기 식에서, A는 아니솔(anisole), 톨루엔(toluene), 벤젠(benzene), 니트로벤젠(nitrobenzene), 벤조니트릴(benzonitrile), 아세토페논(acetophenone), 피리딘(pyridine) 및 티오펜(thiophene)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다.)

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 다공성 폴리우레아에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 다공성 폴리우레아에 팔라듐을 담지하여 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 커플링 반응의 촉매로 활용하는 것에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 유기화학이 더 정교해져 가면서, 반응속도 조절, 반응의 활성 에너지 감소 및 선택적 반응 진행에 대한 기능을 가진 유기화학이 더 정교해져 가면서, 반응속도 조절, 반응의 활성 에너지 감소 및 선택적 반응 진행에 대한 기능을 가진 촉매를 필요로 하고 있다. 따라서 최적화된 촉매의 개발은 항상 중요한 문제 중 하나이다. 비록 균일 촉매는 효과가 매우 좋지만, 이러한 촉매는 반응물에서 분리하기 어려우며, 여러번 재사용이 어렵다는 단점이 있어왔다. 이러한 이유로 안정적인 구조를 갖으며, 전이금속을 잘 지지할 수 있는 불균일 촉매가 각광받고 있다.

[0003] 다공성 고분자(Porous organic polymers, POPs)는 표면 기공과 큰 표면적을 가진 특별한 특성 때문에 잘 알려진 재료이며, 이러한 다공성 고분자는 간단한 화학반응으로 작용기를 바꿀 수 있고, 기공크기를 조절할 수 있기 때문에 최근에 가스저장, 센서, 불균일 촉매로 사용되고 있다. 특히, 많은 화학반응에서 비싼 귀금속을 촉매로 사용하기 때문에 불균일 촉매로 다공성 고분자 사용을 위한 연구가 많이 이루어지고 있다. 귀금속을 촉매로 사용했을 때, 서로 결합이 되면서 반응 효율이 낮아지고, 반응에 따라서 귀금속의 전자 상태를 바꾸기 위한 리간드를 필요로 하기 때문에, 촉매 지지체로서 큰 표면적을 가진 다공성 고분자를 이용하기 위해서 금속 간의 결합반응을 막고, 귀금속의 전자 상태를 바꾸기 위하여 구조를 변화시키기 위한 시도 또한 필요한 실정이다.

[0004] 한편, 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응은 C-C결합에 가장 중요한 반응 중 하나이다. 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응의 대부분은 팔라듐 촉매를 사용하여 이루어지며, 이러한 촉매의 성능은 대개 팔라듐의 리간드에 달려있다. 특히, 팔라듐을 담지하는 포스핀(phosphine) 리간드가 잘 알려져 있는데, 포스핀(phosphine) 리간드의 전자 특성은 작용기를 조절함으로써 쉽게 변화시킬 수 있기 때문에 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 반응에 널리 사용되고 있다. 그러나 이러한 포스핀(phosphorus) 리간드는 비싸고 독성이 있다는 문제점이 있다. 따라서 팔라듐을 잘 담지할 수 있으며, 친환경적이고, 경제적이며 촉매의 효율 또한 높일 수 있는 다공성 고분자의 개발이 요구된다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0005] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 등록특허 제10-1117175호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

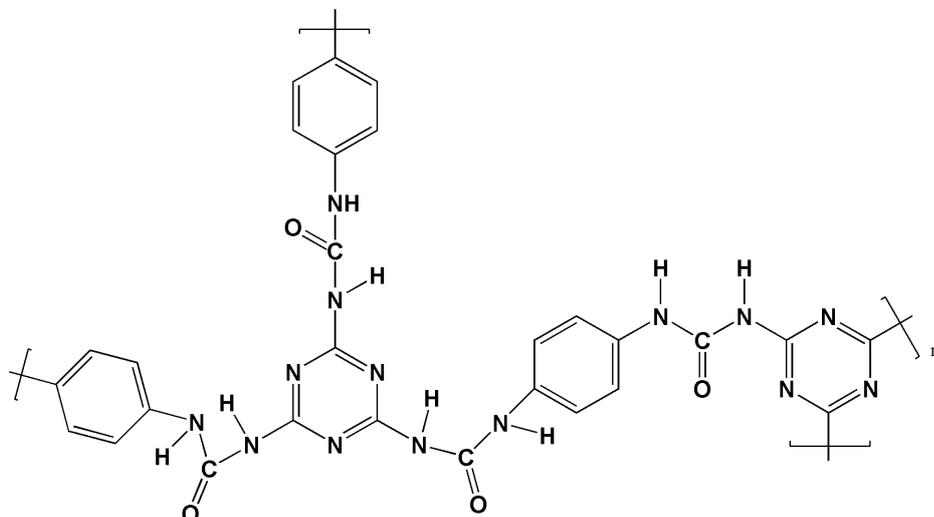
[0006] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 한계점을 극복하기 위한 것으로, 팔라듐 금속이 잘 담지될 수 있도록 넓은 표면적, 열적 안정성 및 가공성을 가지며, 이를 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 커플링 반응의 촉매로 활용하여 적은 양으로도 촉매 효율이 높으며, 재생 가능하여 친환경적이고 경제적인 다공성 고분자를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여,

[0008] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 다공성 폴리우레아를 제공한다.

[0009] [화학식 1]



[0010]

- [0011] 상기 n은 1 내지 1000의 정수임.
- [0012] 또한, 상기 다공성 폴리우레아에 팔라듐(Pd)을 담지시킨 것을 특징으로 하는 팔라듐(Pd) 다공성 폴리우레아를 제공한다.
- [0013] 또한, 1) 멜라민(melamine)에 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트(1,4-phenylene diisocyanate)를 첨가하여 우레아 축합반응 시키고, 여과한 후 건조시켜 다공성 폴리우레아를 합성하는 단계; 및 2) 상기 다공성 폴리우레아에 팔라듐 염 용액을 첨가하여 교반함으로써 팔라듐(Pd)을 담지시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 팔라듐(Pd) 담지 다공성 폴리우레아의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 팔라듐(Pd) 담지 다공성 폴리우레아를 포함하는 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응용 촉매 조성물을 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 팔라듐(Pd) 담지 다공성 폴리우레아를 촉매로서 이용하여 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응을 수행하여 바이아릴(biaryl) 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 바이아릴(biaryl) 화합물의 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

- [0016] 본 발명에 따른 다공성 폴리우레아는 표면적, 기공크기 및 열적 안정성이 촉매의 지지체로 활용되기에 충분한 효과가 있다.
- [0017] 또한, 팔라듐이 담지된 다공성 폴리우레아를 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 커플링 반응의 촉매로 사용하여 0.1mol%의 적은 함량에도 불구하고 99%이상의 수율을 보여주었으며, 5번 재사용하였을 때도 90%의 수율을 유지하여 본 발명에 따른 다공성 폴리우레아 및 이를 이용한 촉매는 친환경적이고 경제적인 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0018] 도 1은 다공성 폴리우레아의 합성, 팔라듐 담지 및 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응에서의 촉매의 활용에 관한 전체적인 절차를 나타낸다.
- 도 2는 멜라민(melamine)과 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트(1,4-phenylene diisocyanate)의 축합반응으로 합성된 다공성 폴리우레아 사진이다.
- 도 3은 UPOP와 Pd@UPOP 촉매의 FT-IR spectra이다.
- 도 4는 멜라민(melamine)과 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트(1,4-phenylene diisocyanate)의 축합반응으로 합성된 다공성 폴리우레아의 C<sup>13</sup>-NMR spectrum이다.
- 도 5는 77K에서 UPOP의 N<sub>2</sub>의 흡착-탈착 등온선(a)과 기공크기 분포(b)를 나타낸다.
- 도 6은 a) x10K, b) x50K에서 UPOP의 SEM 이미지 이다.
- 도 7은 a,b) UPOP, c,d) Pd@UPOP 촉매의 TEM 이미지(좌)와 Pd@UPOP에서 C, O, N 및 Pd 원소들의 메핑(mapping) 이미지(우) 이다.
- 도 8은 질소가스 하에서 UPOP와 Pd@UPOP 촉매의 TGA thermogram을 나타낸다.
- 도 9는 UPOP의 XPS spectrum과 C, N, 및 O 원소의 함량을 나타낸다.
- 도 10은 UPOP와 Pd@UPOP의 a) O 1s, b) N 1s, c) Pd 3d의 XPS spectra를 나타낸다.
- 도 11은 Pd@UPOP를 촉매로 한 4-브로모아니솔(4-bromoanisole)과 페닐보론산(phenylboronic acid)의 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 반응 수행의 최적화 조건 데이터이다.
- 도 12는 물/에탄올에서 Pd@UPOP를 촉매로 한 아릴 브로마이드(aryl bromide)와 헤테로아릴 브로마이드(heteroaryl bromide)의 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 반응 수행의 최적화 조건 데이터이다.
- 도 13은 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응에서 Pd@UPOP 촉매의 재사용 성능을 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

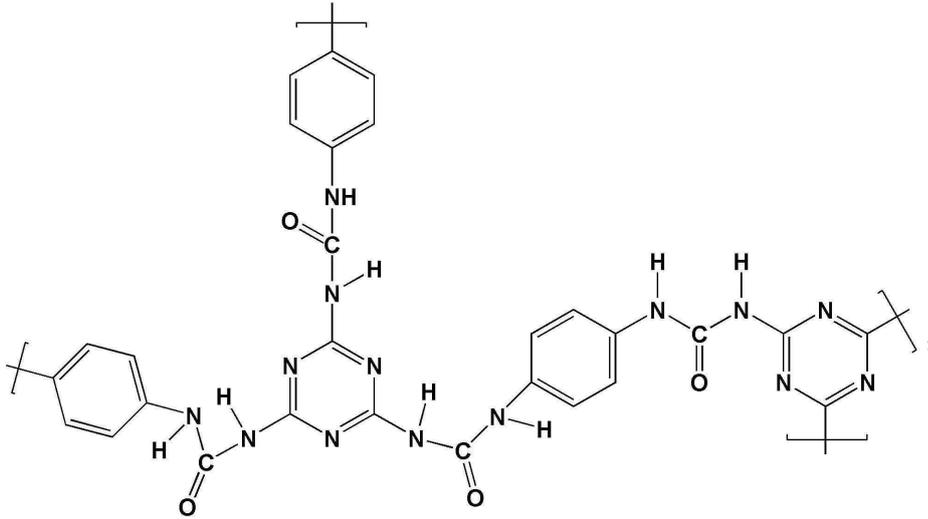
[0019] 이하에서는 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0021] 본 발명자들은 멜라민(melamine)과 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트(1,4-phenylene diisocyanate) 축합반응을 통해 표면적, 기공크기 및 열적 안정성이 우수한 다공성 폴리우레아를 합성하고, 여기에 팔라듐을 담지한 팔라듐 촉매를 제조하여 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응에서 유용하게 활용될 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.

[0022]

[0023] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 다공성 폴리우레아를 제공한다.

[0024] [화학식 1]



[0025]

[0026] 상기 n은 1 내지 1000의 정수임.

[0027] 이때, 상기 n은 100 내지 500의 정수인 것이 바람직하다.

[0028] 또한, 상술한 바와 같은 상기 다공성 폴리우레아는 멜라민(melamine)과 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트(1,4-phenylene diisocyanate)를 반응시켜 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 본 발명에서 상기 멜라민(melamine) 외에 아민류를 포함하는 화합물이면 모두 가능하며, 상기 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트(1,4-phenylene diisocyanate) 외에도 이소시아네이트(isocyanate)기를 포함하는 화합물이면 제한 없이 모두 가능하다.

[0030] 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 다공성 폴리우레아에 있어서, 상기 다공성 폴리우레아에 팔라듐(Pd)을 담지시킨 것을 특징으로 하는 팔라듐(Pd) 담지 다공성 폴리우레아인 것이 바람직하다.

[0031] 또한, 본 발명은 1) 멜라민(melamine)에 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트(1,4-phenylene diisocyanate)를 첨가하여 우레아 축합반응 시키고, 여과한 후 건조시켜 다공성 폴리우레아를 합성하는 단계; 및 2) 상기 다공성 폴리우레아에 팔라듐 염 용액을 첨가하여 교반함으로써 팔라듐(Pd)을 담지 시키는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 팔라듐(Pd) 담지 다공성 폴리우레아의 제조방법을 제공한다.

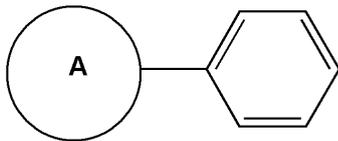
[0032] 여기서, 상기 팔라듐 염은 팔라듐 아세테이트(Palladium(II)acetate, Pd(OAc)<sub>2</sub>), 염화팔라듐(Palladium(II) Chloride, PdCl<sub>2</sub>), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(Bis(dibenzylideneacetone)palladium, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>) 및 팔라듐(트리플루오로아세테이트)(Palladium(II) trifluoroacetate, Pd(TFA)<sub>2</sub>) 로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하나, 바람직하게는 팔라듐 아세테이트(Palladium(II)acetate, Pd(OAc)<sub>2</sub>)이다.

[0033] 본 발명은 팔라듐(Pd) 담지 다공성 폴리우레아를 포함하는 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응용 촉매 조성물을 제공한다.

[0034] 또한, 본 발명은 팔라듐(Pd) 담지 다공성 폴리우레아를 촉매로서 이용하여 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응을 수행하여 바이아릴(biaryl) 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 바이아릴(biaryl) 화합물의

제조방법을 제공한다.

- [0035] 상술한 바와 같은 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응에서 촉매로 이용되는 팔라듐(Pd) 담지 다공성 폴리우레아는 0.05~0.5mol% 포함하는 것을 특징으로 하는 바이아릴(biaryl) 화합물의 제조방법을 제공한다.
- [0036] 이때, 팔라듐 담지 다공성 폴리우레아 촉매의 함량이 상기 함량 범위를 벗어나면 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응이 충분히 일어나지 않아 목적 산물의 수율이 현저히 낮거나, 사용한 촉매의 함량 대비 목적 산물의 수율이 좋지 않아 경제적이기 못한 문제가 야기될 수 있다.
- [0037] 상술한 바와 같은 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응은 아릴 브로마이드 또는 헤테로아릴 브로마이드 중 어느 하나의 화합물, 페닐보론산 및 염(base)을 용매에 용해시킨 혼합물에 팔라듐 담지 다공성 폴리우레아 촉매를 첨가하는 단계; 및 상기 팔라듐 담지 다공성 폴리우레아 촉매가 첨가된 혼합물을 공기 분위기 하에서 반응시키는 단계를 포함하는 바이아릴(biaryl) 화합물의 제조방법을 제공한다.
- [0038] 상기 아릴 브로마이드 또는 헤테로아릴 브로마이드는 4-브로모아니솔(4-bromoanisole), 2-브로모아니솔(2-bromoanisole), 4-브로모톨루엔(4-bromotoluene), 2-브로모톨루엔(2-bromotoluene), 브로모벤젠(bromobenzene), 1-브로모-4-니트로벤젠(1-bromo-4-nitrobenzene), 4-브로모벤조니트릴(4-bromobenzonitrile), 4-브로모아세토폰(4-bromoacetophenone), 2-브로모피리딘(2-bromopyridine), 3-브로모피리딘(3-bromopyridine), 2-브로모티오펜(2-bromothiophene) 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0039] 또한, 상기 염은 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 또는 K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 중에서 선택되는 것을 특징으로 하며, 상기 용매는 C1-C4 알콜 수용액인 것을 특징으로 한다.
- [0040] 이때, 상기 C1-C4 알콜 수용액은 에탄올 수용액인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 물과 에탄올을 3:1(v/v)의 비로 혼합한 수용액이다.
- [0041] 상기 반응은 상온 ~ 100℃에서 15분 ~ 24시간 동안 공기 분위기 하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 바이아릴(biaryl) 화합물의 제조방법을 제공한다.
- [0042] 이때, 상기와 같은 반응온도 및 시간을 벗어나면 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응이 충분히 일어나지 않아 목적 산물의 수율이 현저히 낮아지거나, 반응온도 및 시간 대비 목적 산물의 수율이 좋지 않아 경제적이기 못한 문제가 야기될 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 바이아릴(biaryl) 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 바이아릴(biaryl) 화합물의 제조방법을 제공한다.
- [0044] [화학식 2]



- [0045]
- [0046] (상기 식에서, A는 아니솔(anisole), 톨루엔(toluene), 벤젠(benzene), 니트로벤젠(nitrobenzene), 벤조니트릴(benzonitrile), 아세토폰(acetophenone), 피리딘(pyridine) 및 티오펜(thiophene)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다.)
- [0048] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.
- [0050] <실시예 1> 팔라듐(Pd) 담지 다공성 폴리우레아의 합성
- [0051] 1. 재료준비
- [0052] 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트(1,4-Phenylene diisocyanate), 멜라민(melamine), 다이메틸 술폭시드(dimethyl sulfoxide(DMSO)), 팔라듐 아세테이트(palladium acetate), 클로로폼(chloroform)은 시그마 알드리치(Sigma

Aldrich)사에서 구매하였다. 모든 화학물질들은 추가적인 정제 없이 사용하였다.

[0053] 2. 우레아 다공성 고분자의 합성

[0054] 우레아 다공성 고분자(Urea Porous Organic Polymer, UPOP)는 100mL의 둥근 플라스크에서 우레아 반응을 통해 합성되었다. Ar 조건 하에서 DMSO에 2mmol의 멜라민(melamine)을 녹이고, 여기에 1,4-페닐렌 다이이소시아네이트(1,4-phenylene diisocyanate)를 첨가하였다. 그 후 24시간동안 150℃에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 후에 생성물을 원심분리에 의해서 여과시키고, 에탄올로 반복적으로 헹궜다. 이후, 85℃에서 24시간동안 건조시켜 도 2와 같이 흰색 분말을 얻었다.

[0055] 3. UPOP에 팔라듐(Pd)의 고정화

[0056] 클로로폼(chloroform)(40mL)에 있는 팔라듐 아세테이트(palladium acetate)(0.75mg) 용액에 UPOP(292.5mg)을 첨가하였다. 상기 혼합물을 초음파처리기(ultrasonicator)를 이용하여 3분동안 섞어준 후에, 70℃에서 5시간동안 교반시켰다. 그 후에 생성물을 여과시키고, 에탄올로 헹궜다. 이후, 80℃에서 24시간동안 건조시켜 노란색 분말을 얻었다.

[0058] **<실시예 2> 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응**

[0059] 1. 재료준비

[0060] 4-브로모아니솔(4-bromoanisole), 2-브로모아니솔(2-bromoanisole), 4-브로모톨루엔(4-bromotoluene), 2-브로모톨루엔(2-bromotoluene), 브로모벤젠(bromobenzene), 4-브로모아세토펜(4-bromoacetophenone)은 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)사에서 구매하였으며, 2-브로모피리딘(2-Bromopyridine) 3-브로모피리딘(3-bromopyridine)은 도쿄 케미칼(Toyko Chemical)사에서 구매하였고, 1-브로모-4-니트로벤젠(1-Bromo-4-nitrobenzene), 4-브로모벤조니트릴(4-bromobenzonitrile), 2-브로모티오펜(2-bromothiophene)은 알파 에이사(Alfa Aesar)에서 구매하여 사용하였다. 모든 화학물질들은 추가적인 정제 없이 사용하였다.

[0061] 2. 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응

[0062] 용매 4mL에 아릴 브로마이드(aryl bromide)(0.2mmol), 페닐보론산(phenylboronic acid)(0.24mmol), 염기(0.2mmol)를 혼합하여 혼합물을 제조하고, 여기에 상기 팔라듐(Pd)이 담지된 우레아 다공성 고분자(Pd@UPOP)를 0.1mol% 첨가하여 공기중에서 80℃에서 1시간동안 반응시켰다. 반응 후에, 디에틸에테르(diethyl ether)와 함께 조생성물이 추출 되었으며, 이를 무수 MgSO<sub>4</sub>로 건조시키고, 감압하에서 증발시켰다. 이후, 생성물을 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용해 정제하고, GC 분석을 수행하여 반응 수율을 알아냈다.

[0064] **<실시예 3> 촉매의 재사용**

[0065] 용매 EtOH 1 mL, H<sub>2</sub>O 3 mL에 Pd@UPOP (0.1 mol%), 4-브로모아니솔(4-bromoanisole)(37.4 mg, 0.2 mmol), 페닐보론산(phenylboronic acid) (29.4 mg, 0.24 mmol) 및 K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0.4 mmol)를 80℃에서 1시간동안 반응시켜 재사용 실험을 수행하였다. 반응 후에, 여과하여 반응 혼합물로부터 촉매를 분리하였으며, 후에 이 촉매를 상기 반응과 같은 조건에 재사용하였다.

[0067] **<실시예 4> FT-IR, NMR, TGA, SEM, TEM, BET, XPS의 측정**

[0068] UPOP과 Pd@UPOP의 FT-IR spectra는 VERTEX 80V FT-IR vacuum spectrometer를 사용하여 분석되었다. 분석은 400-4000cm<sup>-1</sup>의 주파수 범위에서 수행하였다. UPOP의 C<sup>13</sup>-NMR spectrum은 용매로 CDCl<sub>3</sub>를 이용하고, DIGITAL AVANCE III 400 MHz Bruker NMR spectrometer를 사용하여 분석되었다. 분석은 128scan을 위해 400MHz에서 수행되었다. 고체(solid) NMR도 같은 조건하에서 수행되었다. Thermogravimetric analysis (TGA)은 Q50 (TA Instruments, USA)을 이용하여 40-900℃(10℃/min), 질소가스 분위기 하에서 수행되었다. 형태(Morphology)는 scanning electron microscope (SEM, S-4300, Hitachi)와 transmission electron microscope (TEM, JEM2100F, JEOL)를 이용하여 분석되었다. 표면적은 BELSROP-MAX (MicrotracBEL USA)를 이용하여 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방법을 사용하여 분석되었다. 기공크기는 non-local density functional theory (NL-DFT) 방법으로 측정되었다. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra는 K-Alpha model of XPS spectrometer (Thermo Scientific, USA)를 이용하여 얻어졌으며, 탄소, 질소, 산소 및 팔라듐 원소분석을 수행하였다. 담지된 팔라듐 (Pd)의 함량 측정을 위해 inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES, Optima 7300DV) 분석을 수행하였다. 교차 커플링 반응의 수율은 gas chromatography (Agilent 7980A, Agilent

Technologies)를 이용하여 분석되었다. 분석온도는 150℃였으며, 이동상으로서 이동속도 6mL/sec 조건의 에틸에테르(ethyl ether)가 사용되었다.

[0070] <실험예 1> 구조특성

[0071] 우레아 다공성 고분자(UPOP)의 합성방법은 도 1에 나타내었다. UPOP는 도 3에서와 같이 FT-IR를 사용함으로써 특징지어졌다. 3332  $\text{cm}^{-1}$ 와 1640  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰된 피크(peak)는 각각 우레아(urea) 그룹의 N-H 그룹과 C=O 스트레칭(stretching)이다. 반응 후에, 2270  $\text{cm}^{-1}$ 에 N=C=O 피크(peak)는 사라졌는데, 이것은 이소시아네이트(isocyanate) 그룹이 폴리우레아(polyurea)가 되기 위해 반응되어져 UPOP가 생성됨을 의미한다. 팔라듐(Pd)이 담지된 우레아 다공성 고분자(Pd@UPOP)의 FT-IR spectra도 도 3에 나타내었다. Pd@UPOP의 피크(peak)는 UPOP와 같았으며, 이것은 UPOP에 팔라듐(Pd)이 담지된 후에도 UPOP의 화학구조가 그대로 남아있음을 의미한다. 도 4는 UPOP의  $\text{C}^{13}$ -NMR spectrum을 보여주는 것으로, 여기에 4개의 강한 피크(peak)가 관찰되었다. 120.4와 134.4 ppm의 C4, C5 피크(peak)는 페닐고리(phenyl ring)의 탄소에 대한 것이고, 153.7 ppm의 C6 피크(peak)는 우레아(urea) 그룹에 대한 것이며, 163.8 ppm에서의 C7 피크(peak)는 멜라민(melamine) 탄소에 관한 것이다. 이러한 UPOP의 모든 피크(peak)는 이와 비슷한 구조를 가진 고분자와 일치했다.

[0073] <실험예 2> 표면특성

[0074] 도 5에서와 같이 77K에서  $\text{N}_2$ 의 흡착-탈착에 의한 표면적을 확인하기 위하여 0과 1 사이의  $P/P_0$ 에 대한 BET 분석을 수행하였다. 그 결과, UPOP의 표면적은 12528  $\text{m}^2/\text{g}$ 으로 측정되었다. 이렇게 UPOP가 높은 표면적을 가지는 이유는 UPOP가 3-가지(tri-branch) 구조를 가지고 있기 때문이다. 또한, Non-local density functional theory (NL-DFT)를 이용하여 계산된 UPOP의 기공크기는 수백나노미터 크기까지 넓은 범위의 크기로 분포되어 있음을 보여주었다.

[0075] SEM과 TEM을 통해 관찰된 UPOP와 Pd@IPOP의 형태(morphology)는 도 6과 도 7에 보여주었다. SEM과 TEM에서 UPOP는 플레이트-타입(plate-type) 구조를 가짐을 확인하였다. 또한, 원소 매핑(mapping)에서 4개의 원소들(C, O, N, Pd)은 Pd@UPOP에 균질하게 분포되어 있음을 보여주었으며, 이것으로 촉매가 성공적으로 준비되었음을 알 수 있었다.

[0077] <실험예 3> 열적특성

[0078] TGA를 이용하여 분석된 UPOP와 Pd@UPOP의 열적 안정성은 도 8에 보여주었다. 헤테로 고리(Heterocyclic) 시스템은 높은 반응온도에서 반응할 수도 있기 때문에 높은 온도에서의 구조적 안정성은 중요한 문제이다. 5%의 구조적 분해가 일어나는 점을 분해점으로서 지정하였으며, 도 8에서와 같이 UPOP와 Pd@UPOP의 구조 분해온도는 각각 263과 266℃로 나타났다. 이것으로 UPOP에 Pd를 담지하여도 구조의 끊어짐이 없어 분해온도가 UPOP와 거의 동일함을 확인하였다.

[0080] <실험예 4> 원소분석

[0081] 원소분석을 위하여 XPS 분석을 수행하였으며, 도 9와 도 10에서와 같이 Pd@UPOP의 팔라듐과 다른 원소와의 상호작용을 조사하였다. 도 9에서와 같이 UPOP에 대한 spectrum으로부터 특정된 원자 퍼센트(atomic percent)는 이론값과 거의 동일하였다. 또한, 도 10에서 UPOP와 Pd@UPOP의 N 1s 결합 에너지(binding energy)는 399.6eV이며, O 1s는 531.05eV임을 보여주었다. 이것으로 구조 뼈대와 팔라듐(Pd)의 상호작용 때문에 UPOP와 Pd@UPOP에 대해 O는 약간의 피크(peak) 이동이 있음을 확인하였다. Pd@UPOP에서 Pd 3d<sub>3/2</sub>와 Pd 3d<sub>5/2</sub>의 피크(peak)는 각각 337.81eV, 343.01eV였으며, Pd@UPOP의 peak는 +2 산화상태(oxidation state)를 갖음을 확인하였다. 게다가, Pd(OAc)<sub>2</sub>(338.40eV)와 비교하여 Pd@UPOP는 0.59eV의 이동(shift)이 발생하였다. 이러한 현상은 고분자의 표면에 팔라듐(Pd)이 고정되어 있기 때문에 일어나는 현상이다. 상기 실험 결과로, 팔라듐(Pd)은 고분자의 위/안쪽에 성공적으로 고정되었음을 확인하였다. 고정된 팔라듐(Pd)의 정확한 함량을 알기 위하여, ICP-OES 분석을 수행하였다. 그 결과, UPOP에서 팔라듐(Pd)의 함량이 0.96wt%임을 확인하였다. 이러한 결과로 Pd@UPOP 구조에는 팔라듐(Pd)이 결합할 수 있는 충분한 양의 질소원자가 있고, 팔라듐(Pd)이 기공 안쪽으로 들어갈 수 있는 내부 공간이 있기 때문에 더 많은 양의 팔라듐(Pd)이 포함될 것이라 예상될 수 있다.

[0083] <실험예 5> 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 촉매 반응

[0084] 4-브로모아니솔(4-bromoanisole)과 페닐보론산(phenylboronic acid)의 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura)는 촉

매 반응 수행에 최적화된 조건으로 선택되었다. 도 11에 Pd@UPOP 촉매의 최적화 수율 자료를 리스트 하였다. 0.1mol%의 Pd@UPOP와 염기와 함께 4-브로모아니솔(4-bromoanisole)과 페닐보론산(phenylboronic acid)의 반응은 80°C, 공기하에서 1시간동안 수행하였다. 최적의 반응 조건을 찾기 위하여, 다른 염기와 용매들로 반응을 수행하였다. 그 결과, Pd@UPOP는 H<sub>2</sub>O/EtOH(3:1 v/v)에서 가장 좋은 결과를 보여주었다. 또한, NEt<sub>3</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 같은 염기 중에서 만족할 만큼 충분한 수율 결과가 나타난 것은 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (도 11, entries 1-4) 염기였다. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 염기와 함께 용매를 선택하기 위하여 더 많은 실험을 수행하였다. 실험한 용매는 H<sub>2</sub>O, EtOH, DMF 및 이들의 혼합용매였다. 그 결과, Pd@UPOP는 물과 에탄올을 3:1(v/v)의 비로 혼합한 용매를 사용했을 때 가장 높은 수율을 보여주었다(도 11, entry 3, 4). 특히, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 염기와 함께 Pd@UPOP는 95%의 수율을 보여주었다(도 11, entry 3). 일반적으로 메톡시(Methoxy) 그룹을 가지는 4-브로모아니솔(4-bromoanisole)은 전자가 풍부하기 때문에 반응이 진행되기 어렵지만, Pd@UPOP를 0.1mol%만 포함시켜도 대기 중의 1시간 반응 조건 하에서도 팔라듐(Pd)은 95%의 수율을 낼 수 있었다. 이러한 결과로, Pd@UPOP의 가장 좋은 수율 조건이 선택되었으며, 이와 같은 조건하에서 다른 아릴 브로마이드(aryl bromide)와 헤테로아릴 브로마이드(heteroaryl bromide)를 이용하여 추가적인 실험을 수행하였다.

[0085] 도 12에서와 같이 아릴 브로마이드와 헤테로아릴 브로마이드를 이용한 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 반응 시 Pd@UPOP의 촉매 반응을 평가하였다. Pd@UPOP의 촉매반응을 조사하기 위해 3가지 세트로 분류하였다. 첫 번째 그룹(도 12, entries 1-4)은 전자를 잘 주는 아릴 브로마이드(aryl bromide) 그룹(electron donating group(EDG)), 두 번째 그룹(entries 5-8)은 전자를 잘 끌어당기는 아릴 브로마이드(aryl bromide) 그룹(electron withdrawing group(EWG)), 세 번째 그룹은 헤테로 아릴 브로마이드(heteroaryl bromide)(9-11)로 분류하였다. EDG의 아릴 브로마이드(aryl bromide)는 브로모벤젠(bromobenzene) 보다 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응이 더 어려운 것으로 알려져 있다. 이는 벤젠고리에 붙어있는 작용기가 전자를 벤젠고리 쪽으로 밀어서 벤젠고리는 전자가 풍부한 상태가 되어 반응 물질이 안정화되기 때문이다.

[0086] 그러나, Pd@UPOP는 EDG 아릴 브로마이드(aryl bromide)에 훌륭한 촉매 작용을 함을 확인하였다. 입체효과를 조사하기 위하여, 오쏘(ortho)와 파라(para) 위치에 있는 -OCH<sub>3</sub>(entries 1-2)와 오쏘(ortho)와 파라(para) 위치에 있는 -CH<sub>3</sub>(entries 3-4)를 비교하였다. 입체 방해 때문에 오쏘-(ortho-) 치환된 아릴 브로마이드(aryl bromide)의 수율이 더 높았음을 확인하였다. 또한, -CH<sub>3</sub>는 -OCH<sub>3</sub> 보다 더 약한 EDG이기 때문에 -CH<sub>3</sub> 치환된 아릴 브로마이드(aryl bromide)가 -OCH<sub>3</sub> 치환된 아릴 브로마이드(aryl bromide) 보다 수율이 더 높았다. 이것은 벤젠고리에 전자가 풍부할수록 더 반응하기 어려워짐을 의미한다. 또한, 1-브로모-4-니트로벤젠(1-bromo-4-nitrobenzene), 4-브로모벤조니트릴(4-bromobenzonitrile), 4-브로모아세트페논(4-bromoacetophenone)과 같은 EWG의 아릴 브로마이드(aryl bromide) 반응은 거의 수율이 100%가 됨을 확인하였다(entries 6-8). EWG는 벤젠고리로부터 전자를 잡아당겨서 벤젠고리를 불안정하게 만들어 아릴 브로마이드(aryl bromide)가 쉽게 반응하기 때문에 수율이 EDG 보다 더 높게된다.

[0087] 마지막 반응 그룹은 피리딘(pyridinic) 그룹(entries 9-10)과 티오펜(thiophene) (entry 11)을 가진 헤테로아릴 브로마이드(heteroaryl bromide) 그룹이다. 3-브로모피리딘(3-bromopyridine)의 반응 생성물은 97%의 수율을 나타내었으나(entry 10), 2-브로모피리딘(2-bromopyridine)의 수율은 71% 였다(entry 9). 이러한 결과로 Br에 더 가까운 이종원자는 반응을 더 어렵게 만들음을 알았다. 게다가, N 보다 S의 전기음성도가 더 낮아 벤젠고리의 전자 밀도가 더 낮아지기 때문에 2-브로모티오펜(2-bromothiophene)의 수율은 100%에 도달 되었음을 확인하였다(entry 11). 일반적으로 벤젠고리의 이종원자는 고리에 전자밀도를 더 높이기 때문에 반응 진행을 더 어렵게 만든다. 그러나, 아릴 브로마이드(aryl bromide)의 모든 반응은 1시간 내에 수율이 90%이상 도달하였으며, 헤테로아릴 브로마이드(heteroaryl bromide) 반응은 3시간 내에 수율이 적어도 70%이상 도달하였다. 이러한 결과는 Pd@UPOP이 스즈키-미야우라(Suzuki-Miyaura) 교차 커플링 반응에 효율이 높은 촉매임을 나타낸다.

[0088] 이러한 높은 촉매 활성은 두 가지 이유 때문이다. 첫째로 UPOP는 많은 양의 N를 가지기(31%) 때문에 구조적으로 충분한 팔라듐 원자를 담지할 수 있기 때문이고, 또 다른 이유는 UPOP의 넓은 표면적은 팔라듐을 넓은 면적에 퍼지게 하여 많은 반응 위치(site)를 제공할 수 있게 하기 때문이다.

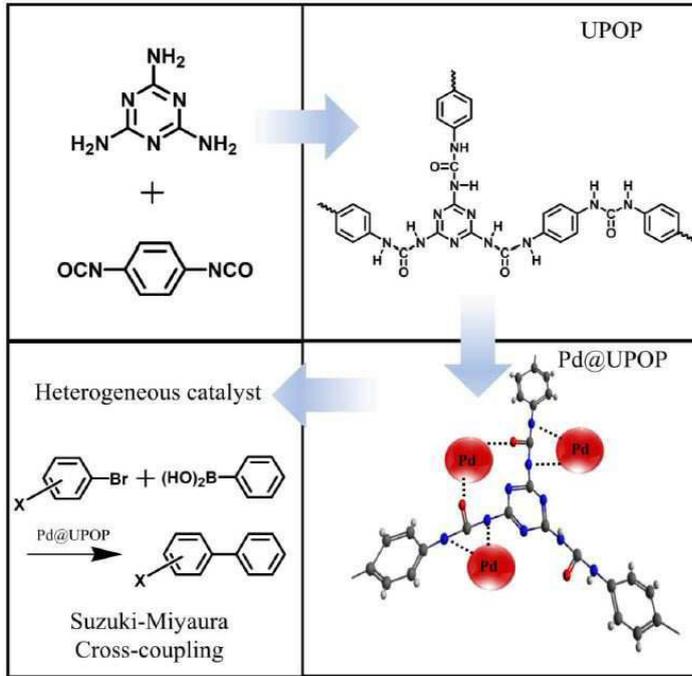
[0090] <실험예 6> 촉매의 재활용성

[0091] 불균일 촉매의 재활용성은 중요한 문제이다. Pd@UPOP 촉매의 재활용성은 4-브로모아니솔(4-bromoanisole)과 페닐보론산(phenylboronic acid) 사이의 반응을 통해 평가하였다. 상기 반응은 도 12의 entry 1의 조건하에서 수

행하였다. 반응 후에, 촉매는 에탄올로 원심분리하여 생성물로부터 분리하고, 촉매를 원래 상태로 되돌리기 위하여 1시간 동안 진공 건조하였다. 그 후에, 이 촉매는 같은 조건하에서 다음 반응을 수행하였다. 도 13은 반복적인 사용으로도 촉매 성능이 유지되고 있음을 보여준다. 5번 재사용 후에, 수율이 90%나 되는 전도유망한 결과를 얻었으며, 이것은 불균일 촉매로서 충분히 사용될 수 있음을 확인하였다.

도면

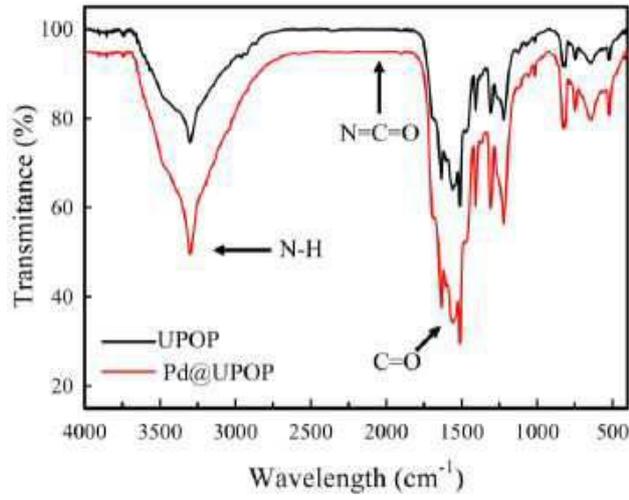
도면1



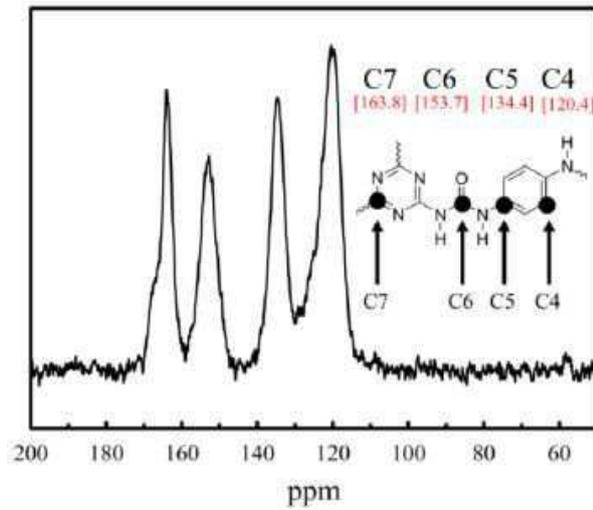
도면2



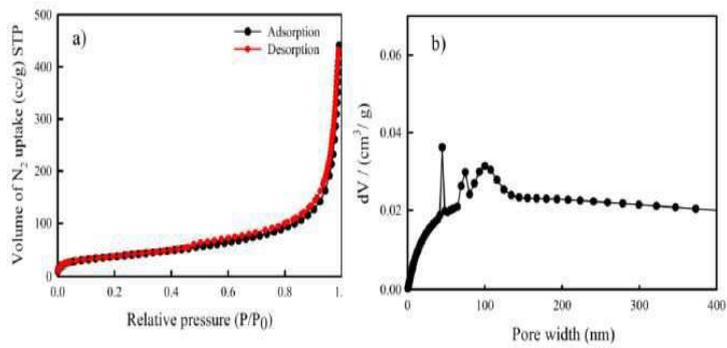
도면3



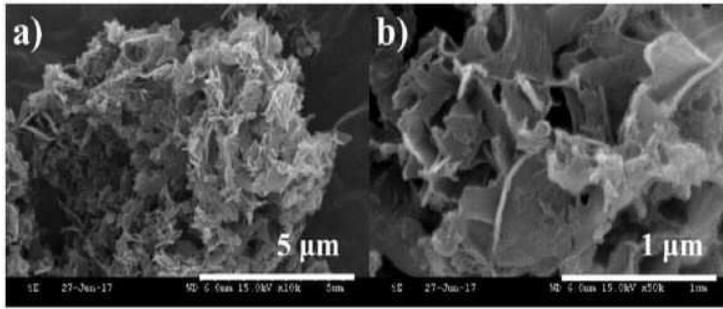
도면4



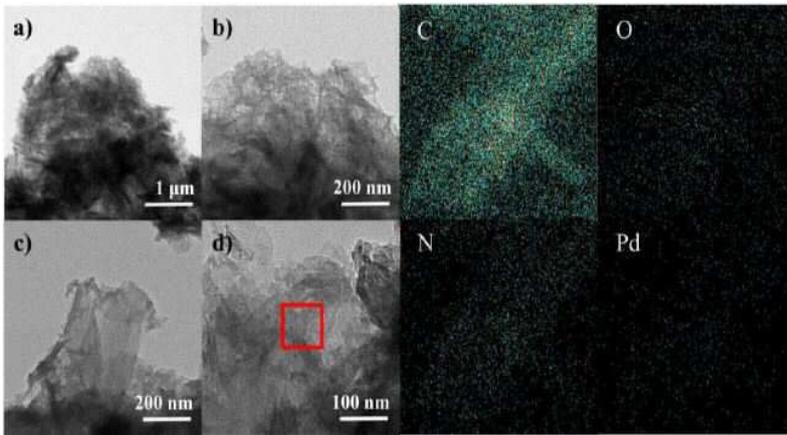
도면5



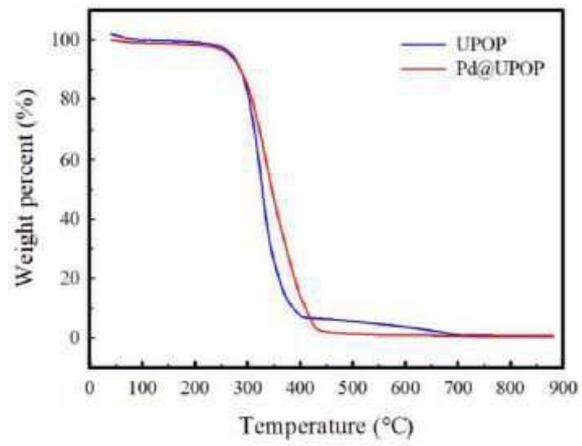
도면6



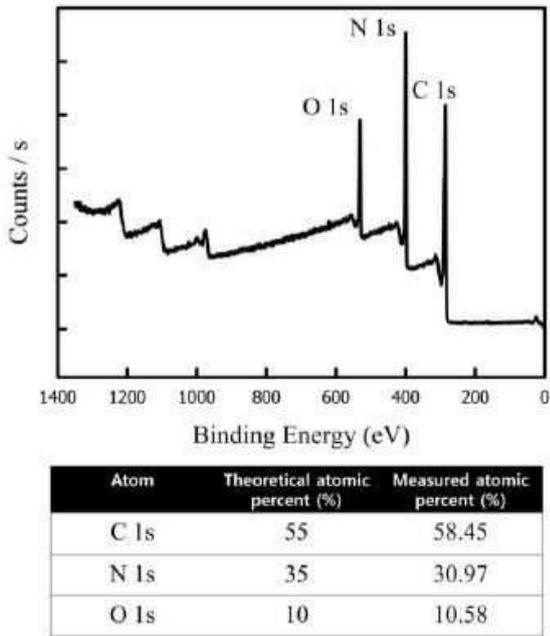
도면7



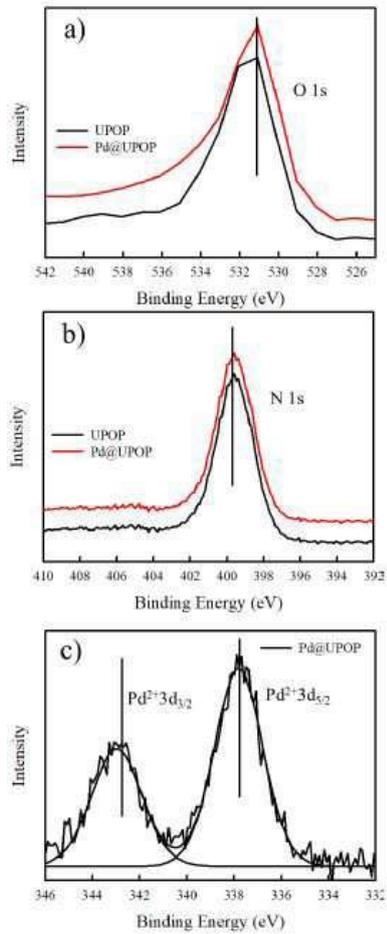
도면8



도면9



도면10



도면11

COc1ccc(Br)cc1 + Oc1ccccc1B(O)O
 $\xrightarrow[\text{Solvent, Base, 80}^\circ\text{C}]{\text{Pd@UPOP}}$ 
COc1ccc(cc1)-c2ccccc2

Entry	Catalyst [0.1 mmol%]	Base	Solvent (mL)	Yield (%)
1		NEt <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/EtOH (3:1)	28
2		KOH	H <sub>2</sub> O/EtOH (3:1)	35
3		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/EtOH (3:1)	95
4		K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O/EtOH (3:1)	93
5		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	33
6		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	EtOH	15
7	UPOP	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/EtOH (2:2)	66
8		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/DMF (2:2)	59
9		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/DMF (3:1)	89
10		K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	46
11		K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	EtOH	23
12		K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O/EtOH (2:2)	31
13		K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O/DMF (2:2)	35
14		K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O/DMF (3:1)	35

도면12

Entry	Aryl bromide		Product	Time (h)	Yield (%)
	Name	Structure			
1	4-bromoanisole			1	95
2	2-Bromoanisole			1	91
3	4-Bromotoluene			1	99
4	2-Bromotoluene			1	97
5	Bromobenzene			1	100
6	1-Bromo-4-nitrobenzene			1	100
7	4-Bromobenzonitrile			1	100
8	4-Bromoacetophenone			1	100
9	2-Bromopyridine			3	71
10	3-Bromopyridine			3	97
11	2-Bromothiophene			3	100

(a) Reactions were carried out by using aryl bromide (0.2 mmol), phenylboronic acid (0.24 mmol), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0.2 mmol), and [Pd] (0.1 mmol%) in solvent 4 mL (H<sub>2</sub>O: EtOH 1:3 (v/v))

(b) Reactions were carried out in air

도면13

