



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월20일
(11) 등록번호 10-1447562
(24) 등록일자 2014년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 3/06 (2006.01) C07F 3/08 (2006.01)
B01J 31/12 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0158598
(22) 출원일자 2012년12월31일
심사청구일자 2012년12월31일
(65) 공개번호 10-2014-0087858
(43) 공개일자 2014년07월09일
(56) 선행기술조사문헌
Inorg.Chem. 2013, vol.52, pp 2265-2267
Cryst. Growth Des., 2010, 10 (4), pp 1611-1622
Acta Cryst. (2012). E68, p o1600
Russian Journal of Coordination Chemistry, 2009, Vol. 35, No. 5, pp. 347-351

(73) 특허권자
서울과학기술대학교 산학협력단
서울특별시 노원구 공릉로 232 (공릉동, 서울과학기술대학교)
(72) 발명자
김철
경기 성남시 분당구 분당로201번길 17, 111동 404호 (서현동, 효자촌현대아파트)
민길식
대구광역시 북구 대학로 80 경북대학교 사범대학 화학교육전공 402호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 3 항

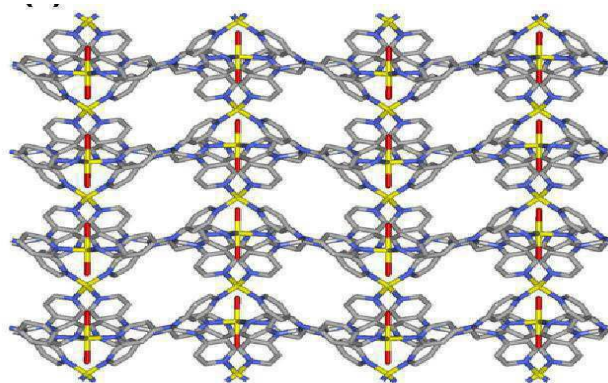
심사관 : 신귀임

(54) 발명의 명칭 **신규한 삼차원의 Zn 와 Cd 배위 고분자 화합물, 이를 포함하는 형광 물질 및 에스터 교환 반응 촉매**

(57) 요약

본 발명은 신규한 화합물, 이를 포함하는 형광 물질 및 에스터 교환 반응 촉매에 관한 것이다. *N,N,N',N'*-tetrakis(pyridin-4-yl)methanediamine (tpmd) 리간드를 포함하는 Zn^{II}와 Cd^{II}에 의한 착화합물로서, 3차원 구조의 신규한 [Zn(tpmd)(H₂O)](NO₃)₂·7H₂O(1)와 [Cd(tpmd)(H₂O)₂](NO₃)₂·4H₂O·4CH₃OH(2) 착화합물을 제조하였다. 상기 화합물은 각각 약 397nm와 361nm에서 강한 방출을 보여준다. 화학식 1의 화합물은 화학식 2의 화합물보다 다양한 에스터에 대하여 에스터 교환 반응에서 매우 효율적인 촉매 활성을 보여준다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

배정미

서울 노원구 동일로176길 39-12, 101동 509호 (공릉동, 현대아파트)

신중원

대구광역시 북구 대학로 80 경북대학교 초분자재료 연구실 411호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012-0228

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업 - 일반연구자지원사업 - 기본연구지원사업

연구과제명 생체모방 망간과 아연 착물의 합성과 응용

기여율 1/1

주관기관 한국연구재단

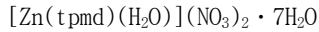
연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

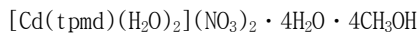
청구항 1

N,N,N',N'-tetrakis(pyridin-4-yl)methanediamine을 포함하는 3차원 구조의 신규한 Zn(II)와 Cd(II) 착화합물로서 하기 화학식 1 또는 2의 구조식을 갖는 화합물.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 tpmd는 *N,N,N',N'*-tetrakis(pyridin-4-yl)methanediamine이다.

청구항 2

청구항 1의 화학식 1 내지 2의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 형광 물질.

청구항 3

청구항 1의 화학식 1 내지 2의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 에스터 교환 반응 촉매.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 삼차원의 Zn 또는 Cd 배위 고분자 화합물, 이를 포함하는 형광 물질 및 에스터 교환 반응 촉매에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 기능적인 배위 고분자 네트워크의 자가 조립은 과학적 관심과 촉매, 흡착, 자성 그리고 형광 등 잠재적인 응용 분야 때문에 매우 많은 관심을 받고 있다. 아연 이온과 카드뮴 이온과 유기 리간드를 포함하는 자가 조립은 흥미로운 틀 구조와 형광 성질 때문에 광범위하게 연구되고 있다. 방향족 부분을 포함하는 다양한 아연 또는 카드뮴 배위 고분자는 리간드의 기하구조와 상대음이온에 따라 LMCT(ligand-to-metal charge transfer)와 같은 독특한 형광성질을 보여주었다. 그러므로, 자가조립에 관한 새로운 틀 구조를 이성적으로 고안하는 것이 매우 중요하다.

[0003] 형광은 물질에 에너지 혹은 빛을 조사했을 때 그 물질에서 방출하는 빛 또는 그 현상을 말한다. 여기서 형광체는 외부에서 에너지를 흡수하여 빛을 방출하는 물질로써, 주로 비편재화된 전자를 가진 분자들이다. 분자가 자외선 또는 가시광선을 흡수하면 바닥 상태에 있는 전자는 높은 에너지 상태로 여기한다. 이 후, 들뜬 상태의 전자가 다시 안정한 바닥 상태로 되돌아 가는 동시에 발광 한다. 형광 성질을 지니고 있는 화합물들은 화학적 센서, 광활성 물질, 즉 방향족 유기 분자의 검출, 그리고 전자 발광 표시 장치 등 다양하게 응용할 수 있어서 현재 큰 관심을 받고 있다.

[0004] 에스터 교환 반응은 에스터에 알코올, 카르복실산 또는 다른 에스터를 반응시켜서 서로의 알킬기가 교환하는 반응이다. 상기 반응은 에스터 합성에 효과적인 방법으로 산업 유기합성에 사용되며, 친환경적인 바이오 디젤 합성에도 응용된다. 따라서, 많은 실험실에서 더욱 효과적인 촉매를 개발하기 위하여 상기 반응에 관한 연구가 진행 중이다.

발명의 내용

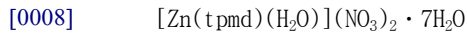
해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 3차원 구조의 신규한 Zn(II) 또는 Cd(II) 착화합물을 제공하고 X-ray 분석법을 통해 상기 화합물의 결정 구조를 밝히고, 상기 화합물의 형광물질과 에스터 교환 반응 촉매로 유용한 용도를 밝히는 것을 목적으로 한다.

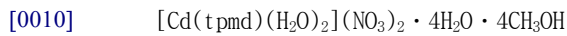
과제의 해결 수단

[0006] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 *N,N,N',N'*-테트라키스(피리딘-4-일)메탄디아민(*N,N,N',N'*-tetrakis(pyridin-4-yl)methanedi-amine, tpmd)을 포함하는 3차원 구조의 신규한 Zn(II) 또는 Cd(II) 착화합물로서 하기 화학식 1 또는 2의 구조식을 갖는 화합물을 제공한다.

[0007] [화학식 1]



[0009] [화학식 2]



[0011] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 내지 2의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 형광 물질을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 내지 2의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 에스터 교환 반응 촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명은 형광 물질 또는 에스터 교환 반응 촉매로 유용한 *N,N,N',N'*-테트라키스(피리딘-4-일)메탄디아민을 포함하는 3차원 구조의 신규한 Zn(II) 또는 Cd(II) 착화합물을 제공한다.

[0014] 본 발명의 착화합물은 상온에서 가시광을 강렬하게 방출하여, 화학적 센서, 광활성 물질, 즉 방향족 유기 분자의 검출, 그리고 전자 발광 표시 장치 등에 다양하게 응용할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 착화합물을 포함하는 에스터 교환 반응에서 효율적인 촉매를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 $[Zn(tpmd)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ 의 구조이다.

도 2는 $[Zn(tpmd)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ 의 확장된 3D 결정 구조이다.

도 3는 $[Zn(tpmd)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ 의 TGA 결과이다.

도 4는 $[Cd(tpmd)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 4H_2O \cdot 4CH_3OH$ 의 구조이다.

도 5는 $[Cd(tpmd)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 4H_2O \cdot 4CH_3OH$ 의 확장된 3D 결정 구조이다.

도 6은 $[Cd(tpmd)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 4H_2O \cdot 4CH_3OH$ 의 TGA 결과이다.

도 7은 $[Zn(tpmd)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ 와 $[Cd(tpmd)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 4H_2O \cdot 4CH_3OH$ 의 발광 스펙트라(Emission spectra)를 나타내는 그래프이다. 1: 화학식 1의 화합물, 1' : 건조된 화학식 1의 화합물, 2: 화학식 2의 화합물, 2' : 건조된 화학식 2의 화합물.

도 8은 용매 제거된 $[Zn(tpmd)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ 와 $[Cd(tpmd)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 4H_2O \cdot 4CH_3OH$ 의 수증기 노출된 후, 발광 스펙트라(Emission spectra)의 변화를 보여주는 그래프이다. 1: 화학식 1의 화합물, 1' : 건조된 화학식 1의 화합물, 1'' : 수증기 노출된 화학식 1의 화합물, 2: 화학식 2의 화합물, 2' : 건조된 화학식 2의 화합물, 2'' : 수증기 노출된 화학식 2의 화합물.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0018] 본 발명은 *N,N,N',N'*-테트라키스(피리딘-4-일)메탄디아민(*N,N,N',N'*-tetrakis(pyridin-4-yl)methanedi-amine, tpmd)을 포함하는 3차원 구조의 신규한 Zn(II) 또는 Cd(II) 착화합물로서 하기 화학식 1 또는 2의 구조식을 갖는 화합물을 제공한다.
- [0019] [화학식 1]
- [0020] $[Zn(tpmd)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot 7H_2O$
- [0021] [화학식 2]
- [0022] $[Cd(tpmd)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 4H_2O \cdot 4CH_3OH$
- [0023] 상기 tpmd 리간드는 CH_2Cl_2 에서 비스(4-피리딜)아민과 수소화 나트륨에 의해 얻은 노란색 고체로써 얻어진다. 상기 tpmd 리간드의 메틸렌 그룹은 수소화 나트륨에 의해 기본 조건하에서 CH_2Cl_2 로부터 추출된다. 4개의 피리딘 그룹은 바깥부분을 향하여 위치한다. 이는 상기 tpmd 리간드는 네트워크 구조를 형성하기 위해서 4개의 다른 금속 이온에 결합할 수 있고, 피리딘 그룹 때문에 $\pi-\pi$ 상호작용을 유발할 수 있음을 암시한다.
- [0024] 상기 화학식 1와 화학식 2의 화합물은 물에서 약간 용해되지만, 아세톤, CH_3OH 와 $(CH_3)_2SO$ 에서는 용해되지 않는다.
- [0025] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 내지 2의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 형광 물질을 제공한다. 본 발명의 화합물은 상온에서 $\lambda=361nm$ 내지 $\lambda=397nm$ 에서 발광을 하여 형광물질로 유용함을 알 수 있다. 이러한 본 발명의 화합물은 화학적 센서, 광활성 물질, 즉 방향족 유기 분자의 검출, 그리고 전자 발광 표시 장치 등에 다양하게 응용될 수 있다.
- [0026] 본 발명은 상기 화학식 1 내지 2의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 에스터 교환 반응 촉매를 제공한다. 상기 에스터 교환 반응 촉매에 있어서, 상기 화학식 1 또는 2의 화합물을 포함하는 에스터 교환 반응 촉매는 에스터 교환 반응 속도를 향상시키는 장점이 있다. 또한, 상기 에스터 교환 반응은 40 내지 60 °C 조건에서 이루어지는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 45 내지 55°C인 것이 좋다.
- [0027] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다.
- [0028] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] <실시예 1>
- [0030] $[Zn(tpmd)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ 의 착화합물 제조, X-ray 결정 구조 분석과 TGA 분석:
- [0031] $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 42 mg (0.14 mmol)의 메탄올 용액 5 mL에 tpmd 50 mg (0.14 mmol)의 메탄올 용액 5 mL을 한 방울씩 떨어뜨리면서 첨가한다. 그 혼합 용액을 상온에서 교반시킨다. 상기 용액으로부터 미세 결정의 흰색 침전물이 1시간 이내에 생성된다. 상기 침전물을 여과를 통해 회수하고, 메탄올로 세척한 후 자연 건조시킨다.
- [0032] $[Zn(tpmd)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ (이하 화학식 1의 화합물)은 정방 정계의 공간 그룹 P4/ncc으로 결정체를 이룬다. (도 1) 화학식 1의 화합물의 비대칭 구성 단위는 결정으로 별개인 2개의 Zn(II) 양이온으로 구성된다. 하나의 Zn(II) (이하 Zn 1)는 4개의 다른 tpmd 리간드의 4개의 피리딘 질소 원자에 의해 결합된 사면체의 배위 환경을 가지며, 다른 Zn(II) (이하 Zn 2)는 2개의 물 분자와 4개의 다른 tpmd 리간드의 4개의 피리딘 질소 원자에 의해 배위된 팔면체의 배위 환경을 지닌다. 즉, Zn(II) 이온의 배위수는 각각 4, 6이다. Zn-N_{py}의 평균 결합 거리는 각각 Zn 1의 2.008(2)Å와 Zn 2의 2.141(1)Å이다. Zn 2-O(물)의 평균 결합 길이는 2.229(3)Å이다. 각 tpmd는 tpmd 리간드의 모든 질소 원자가 다른 Zn(II) 이온에 결합되어 있기 때문에 4개의 다른 Zn(II) 이온과 연결된다. 이는 3D 네트워크를 생기게 한다.(도 2) tpmd 리간드의 비스(4-피리딜)아민 (bpa) 그룹은 메틸렌 탄소를 거쳐 109.2(3)도로 다소 굽어져 있다. Zn...Zn의 가장 짧은 거리는 7.866(1)Å이다. PLATON을 사용한 계산

값은 화학식 1 화합물이 7개의 물 분자에 의해 차지된 29.4% (1813.1 \AA^3)의 빈 공간을 가진다고 암시한다. 게스트 물 분자와 NO_3^- 음이온은 빈공간에 포함되어 있지만, NO_3^- 이온은 심각한 열적 무질서 때문에 X-ray 구조에서 나타나지 않을 수 있다. 그러므로, NO_3^- 음이온의 존재와 수는 IR, TGA 자료와 원소 분석으로부터 결정된다.

[0033] 화학식 1의 화합물의 TGA 결과는 100°C 에서 20.9%의 무게 손실을 보여준다. 이는 구성 단위당 물 분자 손실에 해당한다.(도 3) 250°C 까지는 화학적 분해가 관찰되지 않았다.

[0034] <실시예 2>

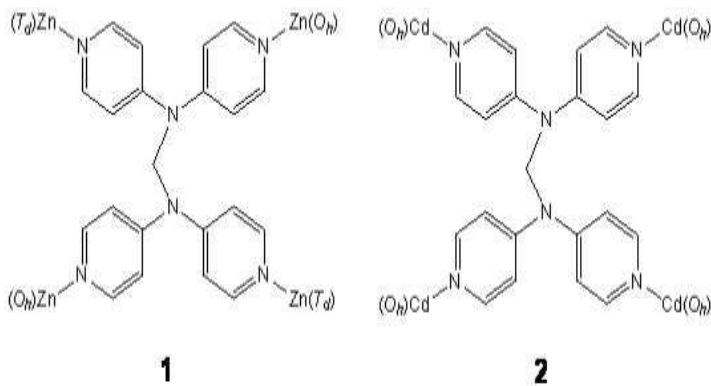
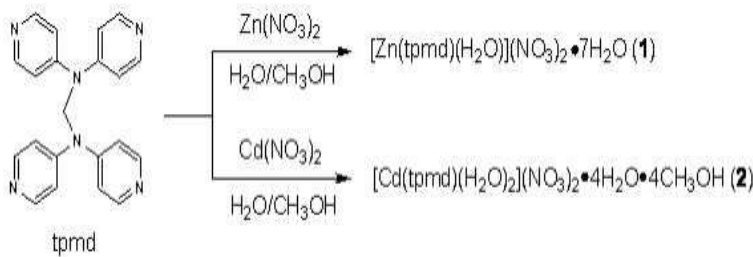
[0035] $[\text{Cd}(\text{tpmd})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ 의 착화합물 제조, X-ray 결정 구조 분석 과 TGA 분석:

[0036] $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 22 mg (0.071 mmol)의 메탄올 용액 2 mL에 tpmd 25 mg (0.071 mmol)의 메탄올 용액 2 mL을 한 방울씩 떨어뜨리면서 첨가한다. 그 혼합 용액을 상온에서 교반시킨다. 상기 용액으로부터 미세 결정의 흰색 침전물이 1시간 이내에 생성된다. 상기 침전물을 여과를 통해 회수하고, 메탄올로 세척한 후 자연 건조시킨다.

[0037] $[\text{Cd}(\text{tpmd})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (이하 화학식 2의 화합물)은 단사정계의 공간 그룹 C2/c으로 결정체를 이룬다.(도 4) tpmd 리간드는 4개의 Cd(II) 이온과 배위할 모든 피리딜 질소원자를 이용한다. 각 Cd(II)는 적도 평면에서 배위된 피리딜 질소 원자들과 축 위치에서 배위된 2개의 물 분자에 의해서 약간 뒤틀린 팔면체 배위 구조를 갖는다. Cd-N1와 Cd-N3 결합 길이는 각각 2.351(5) Å와 2.348(6) Å이며, Cd-O1 결합 길이는 2.323(5) Å이다. 4개의 연결된 tpmd와 4개의 연결된 Cd(II)의 결합에 의해서, 3D 네트워크 구조는 형성된다.(도 5) 위상 기하학적으로, 하나의 Cd 이온은 정사각형 평면의 4개의 연결 마디로 보여질 수 있으며, tpmd의 2개의 질소 원자들은 2개의 삼각형의 3개의 연결 마디로 보여질 수 있다. 그러므로 전혀 없는 3D 모드를 둘 가진 (3,4)-연결된 네트워크를 발생한다. tpmd 리간드의 bpa 그룹은 메틸렌 일부분을 거쳐 $109.7(7)^\circ$ 로 약간 굽어져 있다. Cd...Cd의 가장 짧은 거리는 8.612(1) Å이다. PLATON을 사용한 계산 값은 화학식 2의 화합물이 4개의 물 분자와 4개의 메탄올 분자들에 의해 차지된 33.8% (1148.7 \AA^3)의 빈 공간을 갖는다고 암시한다. 게스트 용매 분자와 NO_3^- 음이온은 빈 공간에서 포함되며, 이는 X-ray 구조에서 나타날 수 있다. 또한, IR, 원소 분석과 TGA 자료로부터 결정된다.

[0038] 화학식 2의 화합물의 TGA 결과는 75°C 에서 28.6%의 무게 손실을 보여준다. 이는 구성 단위당 모든 용매 분자의 손실에 해당한다.(도 6) 화학적 분해는 320°C 까지 관찰되지 않았다. 즉, 화학식 2의 화합물이 화학식 1의 화합물보다 열적으로 더 안정하다.

[0039] [반응식 1]



[0040]

[0041] <실험예 1>

[0042] 실시예 1 내지 2의 tpmd 리간드를 포함하는 Zn^{II}와 Cd^{II} 착화합물의 형광 분석:

[0043] 상기 실시예 1 내지 2의 Zn^{II}와 Cd^{II} 착화합물에 대하여 상온에서 고체 상태로 형광 발생여부를 측정하였다. 상기 실시예 1 내지 2의 Zn^{II}와 Cd^{II} 착화합물의 형광 스펙트라는 도 7에서 보여주고 있다.

[0044] 상기 실시예 1 내지 2의 Zn^{II}와 Cd^{II} 착화합물의 발광(emission)은 λ_{ex}=300nm에서 여기로, 실시예 1의 Zn^{II} 착화합물은 약 397nm에서 최고로 강한 형광 방출 밴드를 보여준다. 반면에, 실시예 2의 Cd^{II} 착화합물은 361nm에서 강한 형광 신호를 보여준다. 실시예 1의 Zn^{II} 착화합물의 λ_{max} 값은 실시예 2의 Cd^{II} 착화합물보다 더 크다. 이는 금속이온의 유형(무거운 원자 효과)와 환경(배위 효과)에 의한 것이다. 용매가 제거된 상태에서 실시예 1 내지 2의 Zn^{II}와 Cd^{II} 착화합물의 고체형광을 확인하기 위해서, 상기 화합물들을 3시간 동안 110°C에서 건조시켰다. 건조된 실시예 1의 Zn^{II} 착화합물의 최대 피크는 매우 약간 이동되었고, 폭 넓힘이 발생되었다(403nm와 420nm, 분할). 건조된 실시예 2의 Cd^{II} 착화합물의 경우에는, 최대 피크가 386nm으로 이동되었다(약 25nm, 적색 이동). 상기 착화합물들은 용매 제거로 인하여 적색으로 이동되었다. 이는 상기 화합물들의 지역 환경이 건조를 통해 변화였고, 에너지 손실이 수축을 통해 비방사 경로를 통해 발생되었다(배위 효과). 실시예 1 내지 2의 Zn^{II}와 Cd^{II} 착화합물의 방출 반응은 대개 tpmd 리간드의 방향족 그룹에서 리간드 중심의 π → π* 혹은 π → n전이에 의한 것일 수 있다.

[0045] 또한, 실시예 1 내지 2의 Zn^{II}와 Cd^{II} 착화합물은 잠재적인 형광 센서와 광활성 물질, 즉 방향족 유기 분자의 검출 등 다양하게 응용될 수 있다. 건조된 고체 실시예 1 내지 2의 Zn^{II}와 Cd^{II} 착화합물이 수증기에 노출되면, 형광 스펙트라가 원래 패턴으로 돌아간다. 이는 실시예 1 내지 2의 Zn^{II}와 Cd^{II} 착화합물의 구조가 원래 구조로 완전히 되돌아가는 것을 의미한다. (도 8)

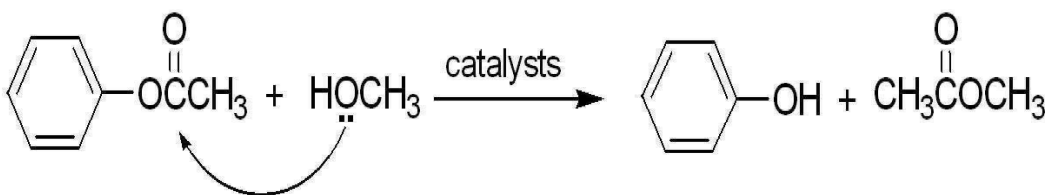
[0046] <실험예 2>

[0047] 실시예 1 내지 2의 tpmd 리간드를 포함하는 Zn^{II}와 Cd^{II} 착화합물을 촉매로 하는 에스터 교환 반응:

[0048] 에스터로 페닐 아세테이트 0.05 mmol을 메탄올 1.0 mL에 용해시킨 후, 상기 실시예 1 내지 2의 Zn^{II}와 Cd^{II} 착화합물을 에스터 교환 반응의 촉매로 사용하기 위해 각각 5.0 mg씩 넣었고, 반응용액을 50℃에서 450rpm으로 교반하였다. 반응이 종결될 때까지 주기적으로 가스크로마토그래피를 통해 생성물을 분석하였고, 수율은 메틸아세테이트(methyl acetate)의 합성을 기반으로 측정되었다. 모든 반응은 최소 3번 수행하였고 평균 값을 나타내었다.

[0049] 실시예 1 내지 2의 Zn^{II}와 Cd^{II} 착화합물의 촉매 효과를 확인하기 위해서, 50℃에서 메탄올과 다양한 에스터의 에스터 교환 반응을 실험하였다. 중성조건 하에 실시예 1 내지 2의 Zn^{II}와 Cd^{II} 착화합물의 존재에서 4-나이트로페닐 아세테이트와 메탄올의 에스터 교환 반응은 각각 2시간과 5시간 안에 정량적으로 메틸 아세테이트를 생성하였다. (표 1) 상기 결과는 실시예 1의 Zn^{II} 착화합물이 실시예 2의 Cd^{II} 착화합물보다 에스터 교환 반응을 통해 에스터 합성에서 더욱 높은 촉매 활성을 갖는다고 나타낸다. 이는 주기율표의 두 번째 주기의 전이금속이 치환 반응에서 화학 변화를 일으키기 매우 어렵기 때문이다. 중요하게도, Zn를 포함하는 실시예 1의 Zn^{II} 착화합물의 에스터 교환 반응의 활성은 본 발명자가 아는 한 Zn를 포함하는 고분자 화합물에서 이전에 보고된 촉매 시스템 사이에서 가장 좋다. 실시예 1 내지 2의 Zn^{II}와 Cd^{II} 착화합물에 의한 다른 에스터의 에스터 교환 반응은 효율적으로 수행되었다. 그 결과는 표 1에서 보여주고 있다. 다양한 에스터는 각각 실시예 1의 Zn^{II} 착화합물은 2-14시간, 실시예 2의 Cd^{II} 착화합물은 5-240시간으로 대응하는 생성물로 효율적으로 전환되었다. 이는 실시예 1 내지 2의 Zn^{II}와 Cd^{II} 착화합물이 다양한 에스터의 에스터 교환 반응에서 효율적인 촉매로써 응용될 수 있음을 의미한다.

[0050] [반응식 2]



[0051]

표 1

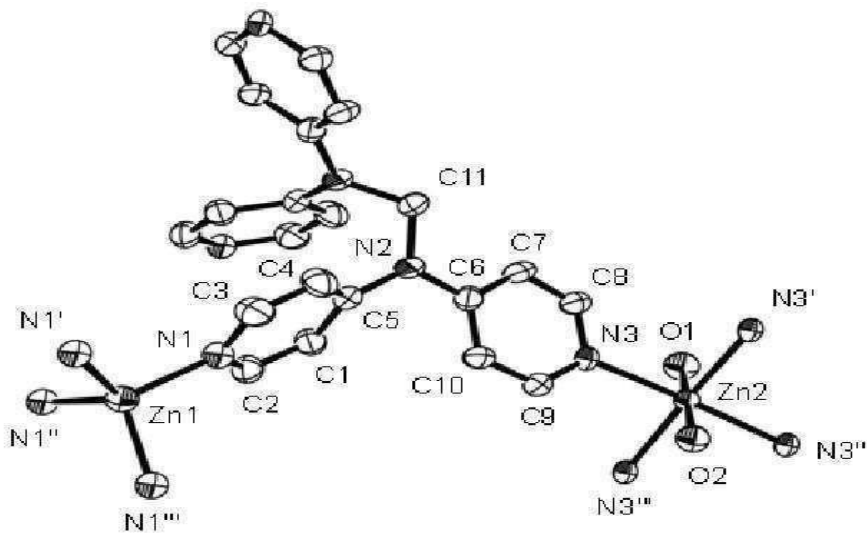
[0052]

Entry	Substrate	화학식 1 (time/h)	화학식 2 (time/h)
1	4-Nitrophenyl acetate	2	5

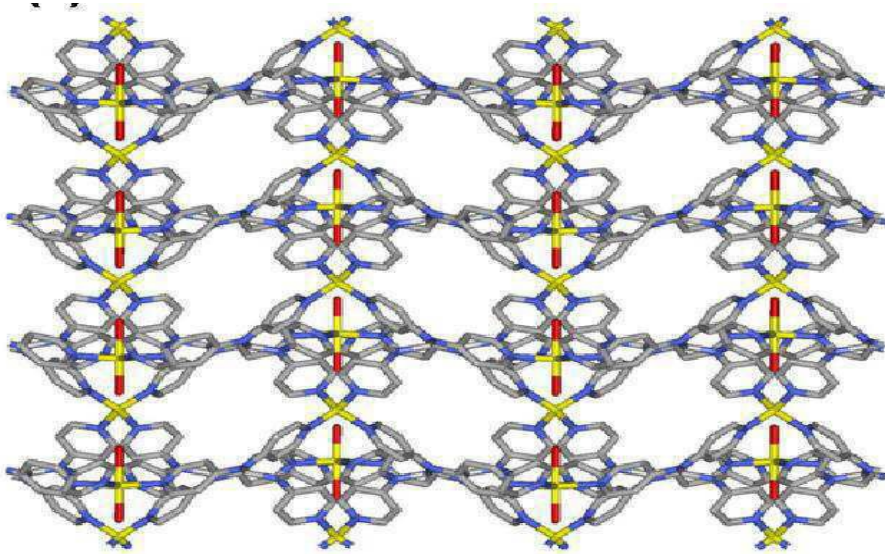
2	Phenyl acetate	4	48
3	4-Methylphenyl acetate	4	120
4	4-Nitrophenyl benzoate	14	96
5	4-Chlorophenyl benzoate	5	144
6	Phenyl benzoate	5	168
7	4-Methylphenyl benzoate	8	240
8	Vinyl acetate	3	6

도면

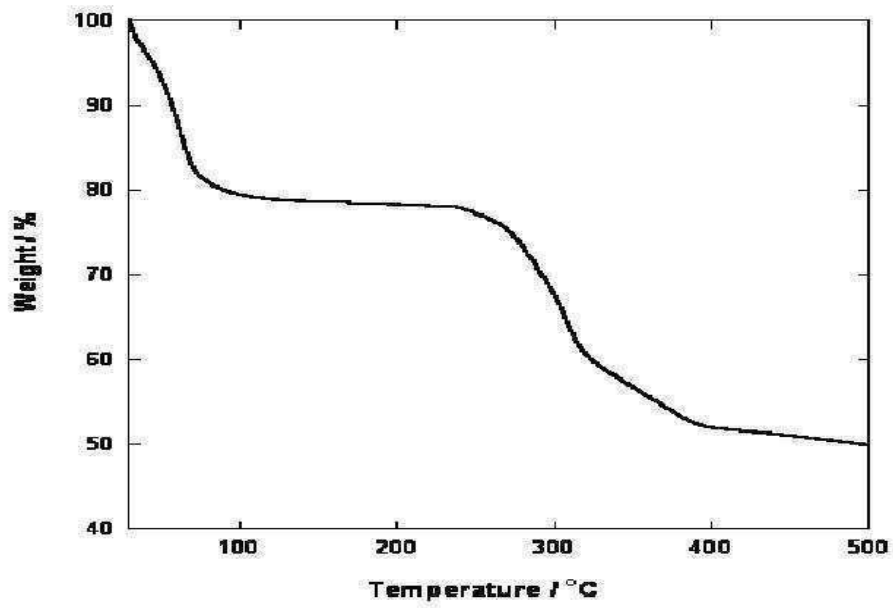
도면1



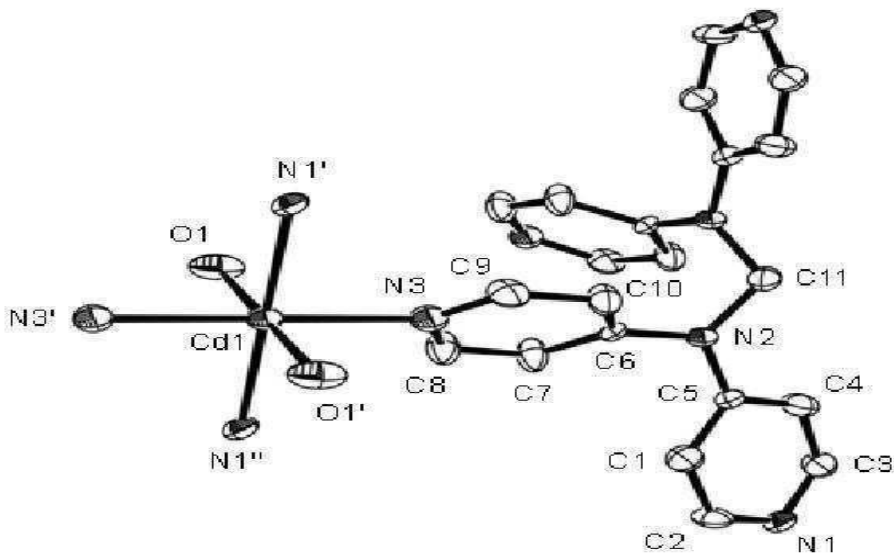
도면2



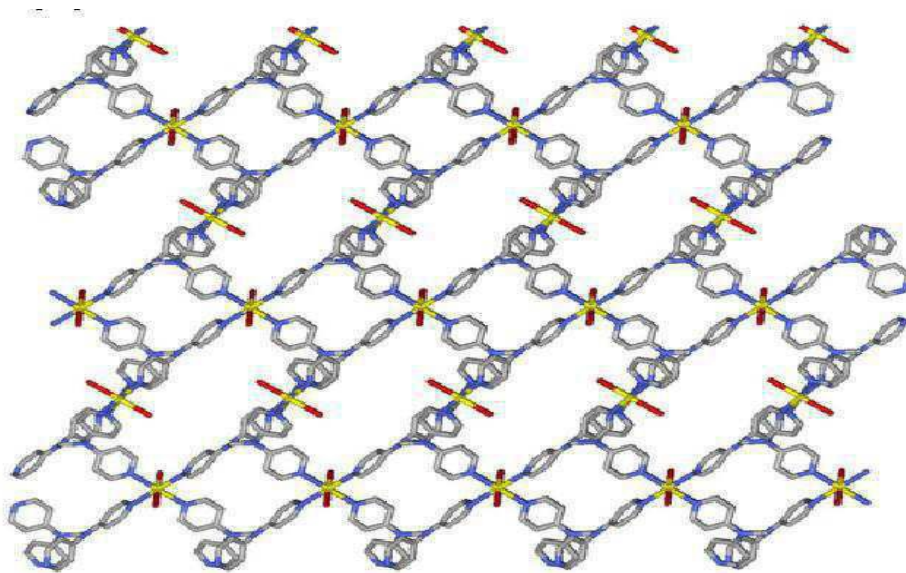
도면3



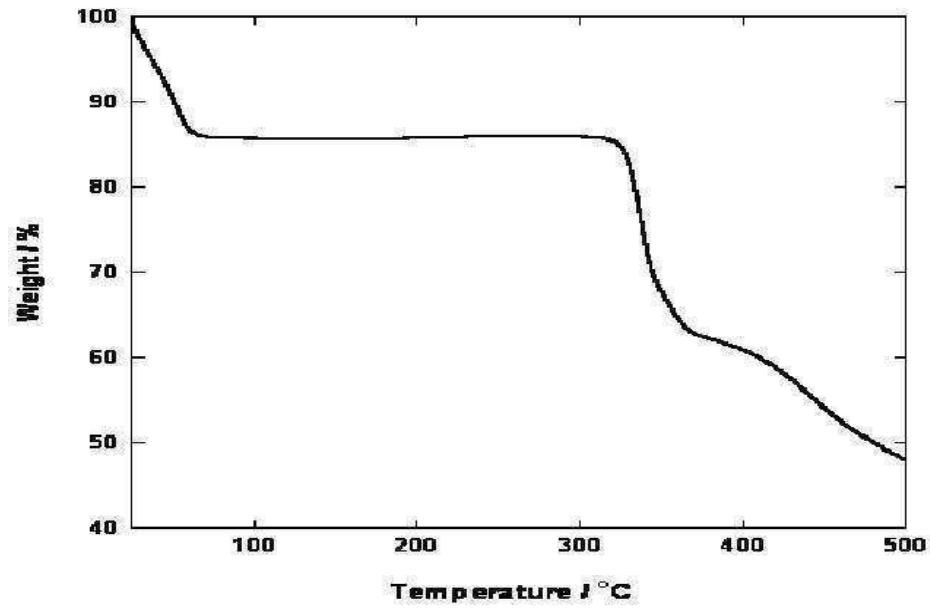
도면4



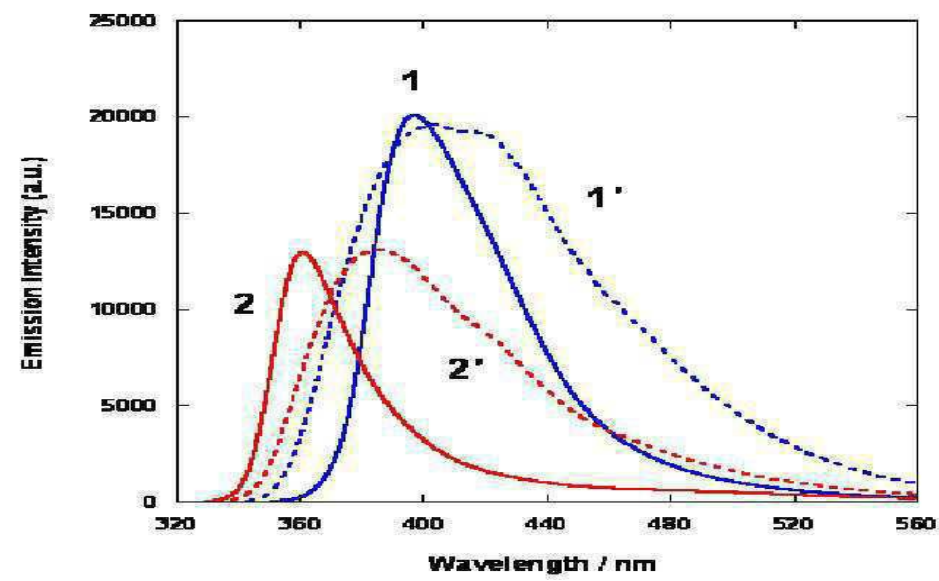
도면5



도면6



도면7



도면8

