

## 고분자 결합 Mo 촉매에 의한 에폭시화 반응에 관한 연구

김종찬, 안주현  
경상대학교 화학공학과

### A Study on the Epoxidation Catalyzed by Polymer-Supported Mo Complexes

Jong-Chan Kim, Jou-Hyeon Ahn  
Department of Chemical Engineering, Gyeongsang National University

#### 서론

Mo(VI)는 alkylhydroperoxide에 의한 alkene의 에폭시화 촉매로 잘 알려져 있다. 실제로 Halcon 공정은 프로필렌으로부터 선택적으로 propylene oxide를 생성하기 위해 균일 Mo 촉매를 사용한다[1]. 또한 Mo촉매를 고분자에 결합시켜 분리가 용이하고 촉매안정성이 뛰어난 고분자 결합촉매를 합성하려는 연구가 활발히 진행되고 있다[2-9].

본 연구에서는 diethanolamine기를 가진 polystyrene 계통의 고분자 담체를 합성하고, 그 담체에  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ 를 결합시켜 고분자 결합 Mo 촉매를 제조하였다. Cyclohexene의 액상 에폭시화 반응에 이 촉매를 이용하였으며, 산소 공급원으로는 tert-Butylhydroperoxide(TBHP)를 사용하였다.

#### 실험

Diethanolamine기를 가지는 폴리스티렌 합성

Vinylbenzylchloride(VBC)와 divinylbenzene(DVB)을 현탁중합시켜 chloromethylated polystyrene(PVBC)를 합성하였다. 그리고 다음과 같이 PVBC에 diethanolamine기를 도입하였다. 150ml의 dioxane에 PVBC(10.17g, ~40mmol Cl)를 넣고 팽윤시킨 다음 diethanolamine(15g, ~143mmol)을 첨가하여 3일 동안 반응시켰다. 고분자 입자를 여과시켜  $\text{H}_2\text{O}$ , EtOH 그리고 diethyl ether로 세척한 다음 60°C 진공 오븐에서 건조시켰다.

Polymer-supported metal complexes의 제조

고분자 담지 Mo촉매를 다음과 같이 제조하였다. Polymer bead (2.02g)와 Molybdenyl acetylacetonate(4.80g)를 100ml 둥근 flask에 넣고 30ml EtOH를 첨가했다. 이 혼합물을 4일 동안 reflux 시켰다. 고분자 담지 Mo촉매를 여과시켜 Soxhlet 장치를 사용하여 ethanol로 추출한 다음 60°C 진공 오븐에서 건조시켰다.

Catalytic Epoxidation

Catalyst 0.08g, cyclohexene 7.5ml, 그리고 bromobenzene 0.5ml을 stirrer, condenser, 그리고 septum cap이 장착된 삼구 반응기에 넣고 60°C에서 20분 동안 둔다. 그 다음 무수 TBHP/toluene 2ml(5mmol TBHP)를 첨가했다. 샘플은 주사기로 채취하고 생성물은 capillary column(BP-5)을 사용하여 GC로 분석하였다.

#### 결과 및 토의

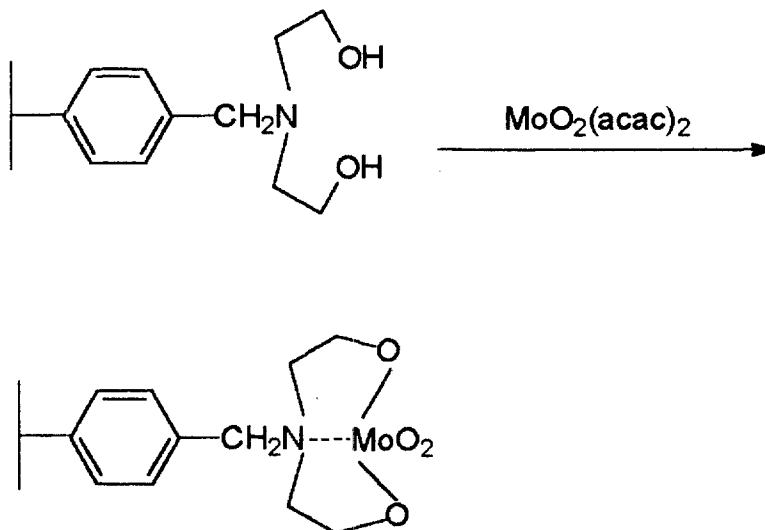
VBC와 DVB의 현탁중합에 의하여 합성한 PVBC의  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 의 농도는 3.95 mmol/g이었다. PVBC의 기능화에 의하여 합성한  $\text{P}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 의 기능기 농도는 3.05 mmol/g이었다. 그리고 PVBC에서  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 에 의한 FTIR band인  $1260\text{cm}^{-1}$  peak가  $\text{P}-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 에서 완전히 사라지고  $-\text{OH}$  peak 인 약

3400cm<sup>-1</sup> 근처에서 broad peak가 나타났다. 이것으로 보아 diethanolamine에 의한 PVBC의 기능화는 거의 완전히 일어나는 것으로 사료된다. Mo이 결합된 고분자 결합 촉매는 940cm<sup>-1</sup>에서 O=Mo=O의 FTIR band가 나타났다.

고분자 결합 Mo촉매의 안정성을 조사하기 위하여 5회 반복 실험하여 그림1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 cyclohexene oxide의 수율은 4회까지 점차적으로 감소하고 있고 5회에서 급격히 떨어졌다. 그러나 산화반응의 총 수율은 잘 유지되고 있음을 알 수 있다. 또한 반복 사용할수록 cyclohexene oxide 수율은 감소하고 있지만 2-cyclohexen-1-one과 2-cyclohexen-1-ol의 수율이 증가했다. 그리고 기초적인 kinetic 연구를 위해 cyclohexene의 농도, TBHP의 농도, Mo 양 및 온도의 변화에 대한 활성도를 조사하였다. 그림2와 3은 각각 cyclohexene의 농도와 Mo 양의 변화를 나타낸 것이다. Cyclohexene oxide의 수율은 cyclohexene의 농도와 Mo 양에 따라 크게 의존하지 않음을 알 수 있다. 그림4와 5는 TBHP의 농도와 온도 변화의 영향을 보인 것이다. 처음 30분에서 수율을 보면 TBHP의 농도와 온도가 증가함에 따라 수율이 크게 증가함을 알 수 있다.

### 참고 문헌

1. Landau, R., Sullivan, G. A., and Brown, D., *Chem. Tech.*, 602(1979).
2. Sobezak, J and Ziolkowski, J. J., *J.Mol. Catal.*, 3 ,165(1977/78).
3. Yokoyama, T., Nishizawa, M., Kiluma, T. and Suzuki, T. T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 3271(1985).
4. Kurusu, Y., Masuyama, Y., Saito, M. and Saito, S., *J. Mol. Catal.*, 37, 235(1991).
5. Sherrington, D. C. and Simpson, S., *J. Catal.*, 131, 115(1991).
6. Sherrington, D. C. and Simpson, S., *React. Polym.*, 19, 13(1993).
7. Sherrington, D. C. and Miller, M. M., *J. Catal.*, 152, 368, 377(1995).
8. Sherrington, D. C. and Miller, M. M., *Chem. Soc. Chem. Commun.*,55(1994).
9. Sherrington, D. C. and Miller, M. M., *J. Chem. Soc., Perkin II*, 2091(1994).



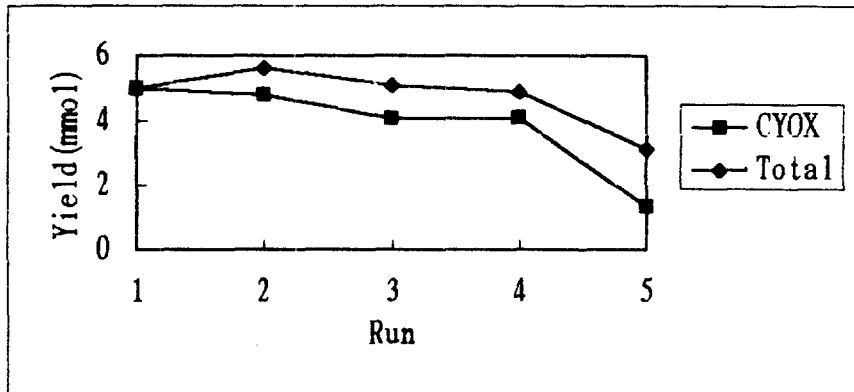


Fig. 1 Effect of recycling on catalytic activity.

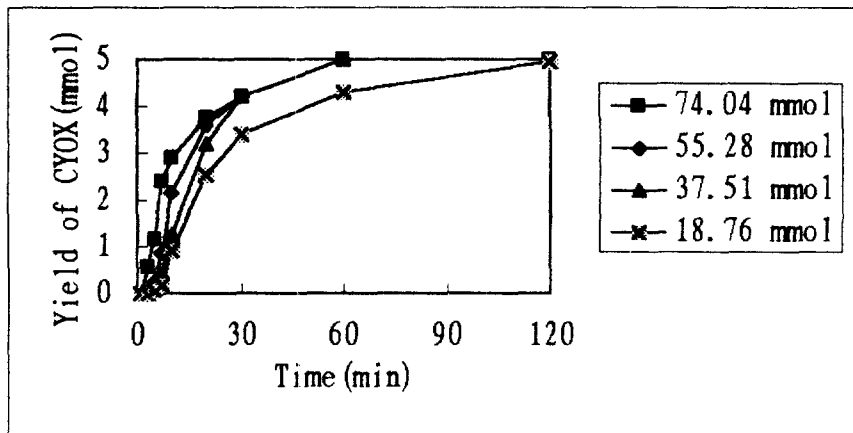


Fig. 2 Effect of cyclohexene concentration on catalytic activity.

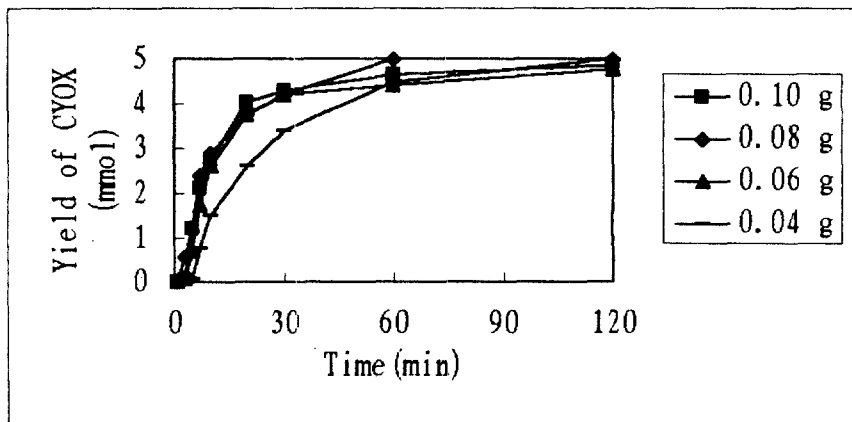


Fig. 3 Effect of Mo concentration on catalytic activity.

온도의 함수로 반응정도를 얻기 위하여 Eq(1)를 적분하였다:

$$\int_0^x \frac{1}{(1-x)^n} dx = \int_{T_0}^T e^{E/RT} \approx A \int_0^T e^{-E/RT} dt \quad (4)$$

승은 속도( $\phi$ )를 상수로 가정하였고 오른편의 exponential integral은 부분적분법에 의해 급수항으로 표현하였다. 그 급수항들은 수렴하였고 세번째항부터 무시하여도 매우 적은 오차를 갖는 근사식을 얻을 수 있었다:

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{(1-x)^{n-1}} - 1 \right) = \frac{ART^2}{\phi E} e^{-E/RT} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \quad (5)$$

eq(5)에서 온도를  $T_m$ 으로하여  $(1-x)_m$ 값을 계산한 다음 eq(3)과 eq(5)을 결합하면

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{(1-x)_m^{n-1}} - 1 \right) = \frac{1}{n} \frac{1}{(1-x)_m^{n-1}} \left( 1 - \frac{2RT_m}{E} \right) \quad (6)$$

간단히 하면

$$n(1-x)_m^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \quad (7)$$

eq(8)에서  $n(1-x)_m^{n-1}$ 을 eq (4)에 대입하여 양변에 ln을 취하고 미분하면

$$\ln \left( \frac{E\phi}{RT_m^2} \right) = \ln A + \ln \left( 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \right) - \frac{E}{RT_m} \quad (8)$$

$$\frac{d \left( \ln \frac{\phi}{T_m^2} \right)}{d \left( \frac{1}{T_m} \right)} = - \frac{E}{R} \quad (R=1.987 \text{ cal/mol}) \quad (9)$$

## 실험

본 연구에는 상용화되어 널리 쓰이고 있는 물질들을 사용하였다. Epoxy resin은 o-cresol novolac epoxy resin (EOCN-1020)이고, 경화제로서 phenol novolac resin (PSM-4324)을 사용하였고 accelerator는 triphenylphosphine(TPP)을 사용하였으며 filler는 silica(AS-1), coupling agent (CA, epoxy, WPE=235), modifier(epoxy modified silicon, WPE=3800)을 사용하였다. 위에서 설명한 모든 물질은 더 이상의 정제없이 사용하였다. Sample의 제조는 base resin에 위에서 설명한 첨가물을 혼합한 것을 휘발성이 좋은 용매(acetone)에 녹여 만들었다. epoxy resin에 대하여 hardener는 화학양론적으로 첨가하였다. hardener(WPH=105)는 epoxy resin(WPE=210)과 50 phr인 비율로 혼합하였고 이것을 base resin으로 사용하였다. accelerator는 0.25, 1.0, 2.0, 3.0 phr로 첨가하였고 filler는 base resin에 accelerator (1.0 phr)을 고정시킨 resin에 60, 70, 80 phr로 만들었고 다시 base resin에 accelerator (1.0 phr)와 filler (70 phr)을 고정시