

## Phenyl Glycidyl Ether와 이산화탄소의 부가반응에서 상이동 촉매의 응용

문 정열, 양 정규, 박 대원, 이 진국\*

부산대학교 화학공학과, \*부산대학교 고분자공학과

### Application of Phase Transfer Catalysts in addition Reaction of Phenyl Glycidyl Ether with Carbon Dioxide

J. Y. Moon, J. G. Yang, D.W. Park, and J.K. Lee\*

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University

\*Dept. of Polymer Science and Eng., Pusan National University

#### 1. 서론

지구온난화 문제가 세계적인 관심을 끌게 되면서 이산화탄소의 효율적인 분리와 고정화에 관한 연구가 비교적 활발히 진행되고 있다. 이산화탄소를 원료로 사용하여 화학물질을 제조하는 기술을 개발하는 것은 지구온난화 문제의 해결과 함께 이산화탄소가 보유하고 있는 값싼 산소와 탄소자원의 재활용 효과를 겸비하고 있어서 범세계적으로 중요한 과제이다. 이산화탄소를 여러가지 에폭사이드와 부가반응을 시키면 5원환 carbonate를 합성할 수 있는데, 이 물질은 극성, 배위 결합능, 반응성 등이 아주 강하여 극성용매, 전해질등으로 사용되고, 또한 기능성 고분자 재료의 원료 자원으로 매우 유용하게 사용된다. 상이동 촉매를 이산화탄소와 에폭사이드의 부가반응에 사용한 것은 매우 최근의 일이며, 현재까지는 일본의 소수 연구자들에 의해 연구가 시작되고 있는 실정이다. 이 분야의 연구는 선진 공업국들도 아직 확보하지 않은 기술의 개발에 관한 것이므로 연구 개발의 필요성이 매우 크다고 판단된다.

본 연구에서는 phenyl glycidyl ether(PGE)와 CO<sub>2</sub>의 부가반응에 대해서 상이동 촉매의 종류, 4급염 상이동 촉매의 양이온 및 음이온의 구조, CO<sub>2</sub>의 압력 등이 반응에 미치는 영향을 조사하고, 촉매의 역할이 포함된 반응 메카니즘과 속도론적 고찰을 수행하였다.

#### 2. 실험

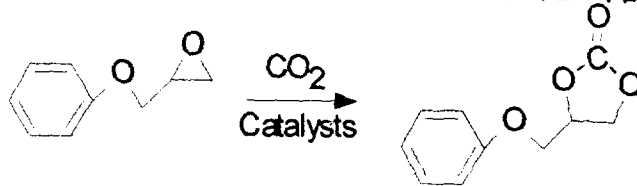
상압에서는 200 mL 4구 flask를 사용하였다. 먼저 질소 분위기에서 NMP에 용해시킨 phenyl glycidyl ether(PGE)와 촉매를 반응기에 넣은 후, 온도가 80 °C에 이르면 이산화탄소를 몇차례 통과시켜 반응기에 남아있는 N<sub>2</sub>를 몰아내고 CO<sub>2</sub>만 반응기에 존재하도록 하고 이산화탄소를 질량유속제어기(Brooks MFC 5850E)로 5 mL/min의 유량으로 조절하여 계속 통과시킨다. 교반을 시키면서 반응을 시작하여 임의의 반응시간에 시료를 채취하여 분석을 실시하였다. 분석은 불꽃이온 검출기가 부착된 가스크로마토그래프(HP5890A)에서 실시하였고, 이때 사용한 칼럼은 10wt% SE-30/chromosorb W 이었다.

고압실험의 경우 먼저 상온에서 autoclave에 용매, 에폭사이드, 촉매를 채운 후 이산화탄소를 흘리고, 온도를 상승시키면서 반응기내의 이산화탄소 압력을 지정 압력에 맞춘 다음 반응기의 입구와 출구를 차단한다. 교반과 동시에 반응을 시작하여 pressure transducer에 의해 감지되는 반응기 압력을 계속적으로

관찰한다.

### 3. 결과 및 고찰

4급 암모늄염, NaI, PEG와 NaI의 혼합물등을 본 반응의 촉매로 사용한 결과 1기압 하에서 PGE로부터 비교적 좋은 수율로 4-(phenoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one을 합성할 수 있었다. 그리고 그 반응식은 다음과 같다.



본 반응의 반응속도식은 CO<sub>2</sub>와 PGE에 대해 각각 1 차라고 가정하면 식 (1)과 같고 반회분식으로 반응을 수행하였을 경우 반응속도식은 식 (2)와 같다.

$$-r_{PGE} = -\frac{d[PGE]}{dt} = k[CO_2][PGE] \quad (1)$$

$$= k'[PGE] \quad (2)$$

식 (2)을 적분하면 식 (3)을 얻을 수 있다.

$$\ln\left(\frac{[PGE]_0}{[PGE]}\right) = k't \quad (3)$$

Fig. 1 에서 보는 바와 같이 비교적 직선관계를 잘 만족하고 있음을 알 수 있었

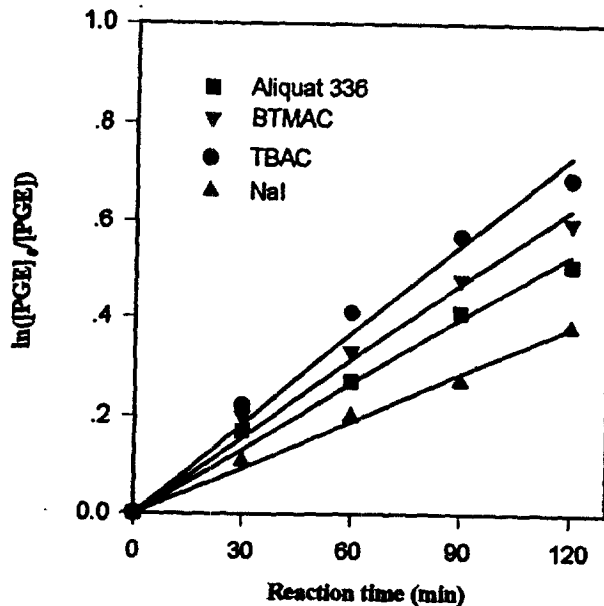


Fig. 1. Plot of  $\ln([PGE]_0/[PGE])$  vs. reaction time at 100°C.

다. 한편 Table 1에서 4급 암모늄염 촉매의 경우 alkyl chain 의 길이가  $Pr_4N^+ < Bu_4N^+ < Hex_4N^+ < Oct_4N^+$  순으로 증가할수록 활성성분의 유기상에서의 분배가 증가되고 음이온을 활성화하는 능력이 커지므로 PGE 전화율이 증가하였다. 4급염의 음이온의 경우 Table 2에서와 같이  $HSO_4^- < I^- < Br^- < Cl^-$  의 순서대로 PGE 전화율이 증가하는 것을 알 수 있었다. 한편  $CO_2$ 와 에폭사이드의 반응에 의한 5원환 carbonate의 합성에 대한 메카니즘을 제시하였다. 또한 촉매로서 NaI를 18-crown-6, PEG와 혼합하여 사용한 결과 NaI를 단독으로 사용한 경우보다 더 높은 PGE 전화율을 얻을 수 있었다(Table 3, 4). 이것은 18-crown-6나 PEG가  $Na^+$ 와 착체를 형성하여 음이온의 활동을 원활히 해주기 때문으로 판단된다. 한편  $CO_2$ 의 초기압력을 44.7 psi, 64.7 psi, 88.7 psi로 달리하였을 경우 압력이 증가할수록 PGE 전화율이 증가하였으며 압력 감소를 통하여 Henry 상수와 본 반응의 속도상수를 구할 수 있었다.

#### 4. 참고문헌

1. C. M. Starks, C. L. Liotta and M. Halpern, "Phase Transfer Catalysis", Chapman & Hall, N. Y. (1994).
2. G. Rokicki, W. Kuran and B. P. Marcinak, *Monat. Chem.*, 115, 205(1984).
3. N. Kihara, N. Hara and T. Endo., *J. Org. Chem.*, 58, 6198(1993).

Table 1. Effect of Quaternary Ammonium Cation on the Pseudo-first Order Rate Constant( $k'$ )

| Catalysts      | Rate Constant X $10^3$<br>(1/min) |
|----------------|-----------------------------------|
| $Pr_4N^+Br^-$  | 1.23                              |
| $Bu_4N^+Br^-$  | 2.13                              |
| $Hex_4N^+Br^-$ | 2.78                              |
| $Oct_4N^+Br^-$ | 3.49                              |
| $Dod_4N^+Br^-$ | 2.78                              |

Reaction Condition : 30 mmol of PGE, 3 mmol of catalyst, rpm=550, 50 mL of NMP, time=4 hr, T=80°C

**Table 2. Effect of Counter Anions on the Psuedo-first Order Rate Constant(k')**

| Catalysts  | Rate Constant (1/min) X 10 <sup>4</sup> |
|--|---|
| Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 0.68                                    |
| Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> I <sup>-</sup>                | 0.71                                    |
| Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>               | 2.13                                    |
| Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>               | 3.00                                    |

Reaction Condition : 30 mmol of PGE, 3 mmol of catalyst, rpm=550, 50 mL of NMP, time=4 hr, T=80°C

**Table 3. Psuedo-first Order Rate Constant(k') with NaI and Crown Ether Catalyst System**

| Catalysts (mmol)           | Rate Constant (1/min) X 10 <sup>4</sup> |
|----------------------------|---|
| NaI (1)                    | 5.39                                    |
| NaI (3)                    | 5.57                                    |
| NaI (5)                    | 5.90                                    |
| NaI (1) + 18-crown-6 (0.5) | 7.56                                    |
| 18-crown-6 (0.1)           | 3.05                                    |

Reaction Condition : 10 mmol of PGE, rpm=300, 50 mL of NMP, time=4 hr, T=80°C

**Table 4. Psuedo-first Order Rate Constant(k') with NaI and PEG Catalyst System**

| Cataysts (mmol)          | Rate Constant (1/min) X 10 <sup>3</sup> |
|--------------------------|---|
| NaI (1)                  | 0.54                                    |
| NaI (1) + PEG-150 (0.2)  | 0.62                                    |
| NaI (1) + PEG-200 (0.2)  | 1.00                                    |
| NaI (1) + PEG-400 (0.2)  | 1.07                                    |
| NaI (1) + PEG-2000 (0.2) | 0.80                                    |
| NaI (1) + PEG-4000 (0.2) | 1.02                                    |

Reaction Condition : 10 mmol of PGE, rpm=300, 50 mL of NMP, time=4 hr, T=80°C