SBA-15 메조포러스 물질에 고정된 비이온성 염기촉매

송종훈*, 김근식**, 김종호*, 서곤*
전남대학교 공과대학 응용화학부*, 한국화인케미칼 주식회사**

Nonionic Base Catalysts Immobilized on SBA-15 Mesoporous Material

Jong Hun Song*, Keun-Sik Kim**, Jong-Ho Kim*, Gon Seo*
Department of Applied Chemistry, College of Engineering, Chonnam National University*,
Korea Fine Chemical Co., Ltd.**

서론

이성화반응, 알킬화반응, 분해반응 등 대규모 석유화학공정에서는 고체산을 촉매로 많이 사용하나, 고체염기를 사용하는 화학공정은 드물다. 대신 고체 염기는 정밀화학 제품을 제조하는 유기합성공정에 촉매로서 많이 이용된다[1]. 비이온성 염기인 아민, 아미딘, 구아니딘, 포스파젠 등은 유기물과 잘 섞이고 염기 세기도 강해 촉매로 적절하지만, 생성물과 촉매의 분리가 어려워 사용하는데 제한이 많다. 더욱이 한번 밖에 사용할 수 없어 촉매 비용에 대한 부담이 크다. 반응온도를 높여 반응속도를 증진시키기도 어려워, 분리하기 쉽고 재사용이 가능한 고체 지지체에 고정된 염기 촉매에 대해 관심이 많다.

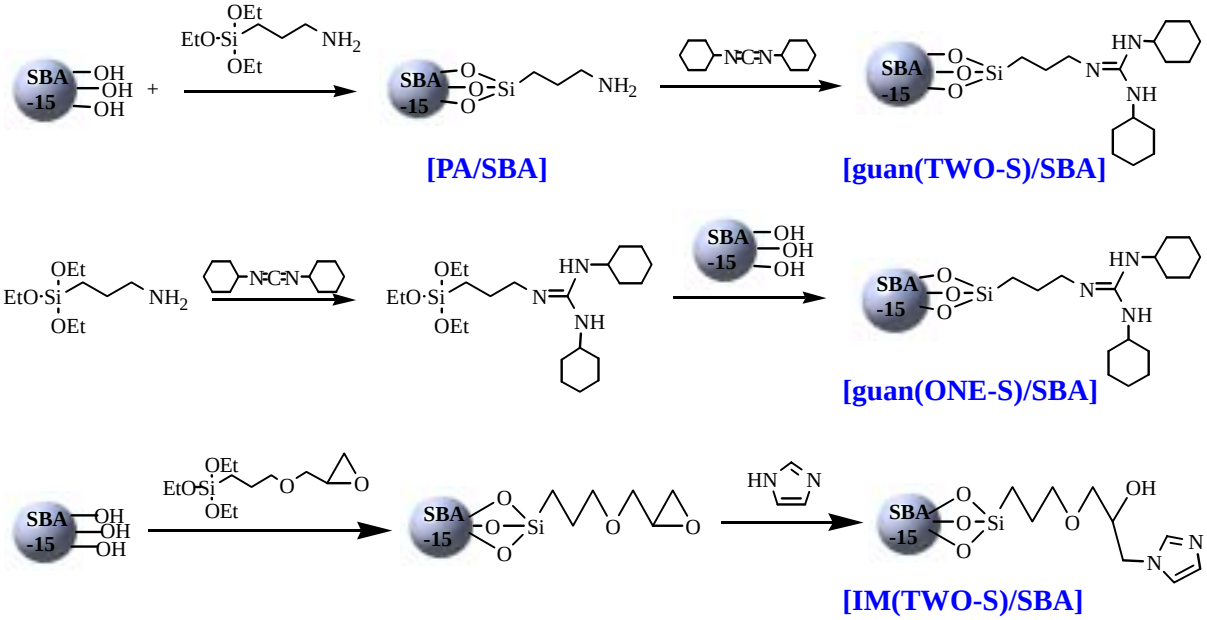
폴리스티렌계 고분자 물질에 고정된 염기는 균일계 상태의 염기와 염기성이나 촉매 활성이 비슷하다. 그러나 반응 중 활성 성분이 유출되어 촉매 활성이 낮아지고, 폴리스티렌 수지의 열적 · 기계적 안정성이 낮아 촉매로서 효용성이 낮다[2]. 메조포러스 물질은 메조세공이 발달되어 반응물의 물질전달이 빠를 뿐 아니라 세공 표면에 실라놀기가 많아서 염기를 고정시키기 유리하다. 특히 세공이 100 Å 이상으로 매우 큰 SBA-15 메조포러스 물질에 염기를 지지하면, 열적 안정성이 우수하면서도 물질전달에 장애가 거의 없고 재사용이 가능한 고정된 염기촉매를 만들 수 있다.

이 연구에서는 Scheme 1에 보인 절차에 따라 SBA-15 메조포러스 물질에 비이온성 유기염기가 고정된 4가지 촉매를 제조하였다. 고정된 유기 염기의 고정 상태와 물리화학적 성질을 조사하고, cyclohexanone(CH)와 ethylcyanoacetate(ECA)의 Knoevenagel 축합반응에서 이들의 촉매 활성을 염기 세기 및 담지 상태와 연관지어 고찰하였다.

실험

SBA-15 메조포러스 물질은 poly(alkylene oxide) block colymer 계면활성제($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, average Mn = 5800, Aldrich)를 주형물질로 사용하였으며, 주형물질, tetraethoxysilane(TEOS), 염산, 증류수의 비가 0.017 : 1 : 2.9 : 202.6이 되도록 만든 모액을 100 ℃에서 24시간 수열반응시켜 제조하였다[3].

질소 분위기에서 톨루엔과 *t*-부틸알콜 중에 녹인 유기염기 전구체와 SBA-15 메조포러스 물질을 환류가열하여 유기염기를 고정하였다. guan(TWO-S)/SBA 촉매는 프로필 아민을 먼저 고정하고 이어 dicyclocabodiimide(DCC)를 반응시키는 두 단계 조작을 거쳐 구아니딘 고정 촉매를 제조하였다. 이와달리, 프로필 아민기가 있는 실란과 DCC를 반응시켜 제조한 구아니딘기가 있는 실란을 SBA-15 메조포러스 물질에 반응시켜서 한 단계로 조작한 guan(ONE-S)/SBA 촉매를 제조하였다. 염기 세기와 구조가 활성에 미치는 영향을 비교하기 위해 glycidyloxypropyltrimethoxysilane(GPTS)을 SBA-15 메조포러스 물질에 반응시켜 제조한 GPTS/SBA에 이미다졸을 반응시켜 IM(TWO-S)/SBA 촉매를 제조하였다.



Scheme 1. Preparation of base catalysts immobilized on SBA-15 mesoporous material.

유기 염기가 고정된 촉매의 IR 스펙트럼은 *in-situ* cell(GRASEBY SPECAC)이 장착된 적외선 분광기로, 회절패턴은 X-선 회절분석기로 그렸다. 열분석 장치로 측정한 유기물의 연소에 따른 질량 감소와 원소분석기로 구한 C, H, N 함량에서 유기 염기의 담지량과 상태를 추정하였다.

CH와 ECA의 Kneovenagel 축합반응은 질소로 공기를 배제한 3구 플라스크에서 조사하였다. CH 0.98 g(10 mmol)과 ECA 1.13 g(10 mmol)을 고정된 유기 염기 촉매 0.3 g과 함께 넣어 상온에서 17시간 동안 반응시켰다. 생성물은 HP-1 모세관 컬럼과 FID 검출기가 장착된 기체 크로마토그래피로 분석하였다.

결과 및 고찰

SBA-15 메조포러스 물질은 세공 크기가 균일하고 세공이 매우 크기 때문에 아주 낮은 각도에서 X-선 회절피크가 나타난다. Fig. 1에 보인 구아니딘이 고정된 guan/SBA 촉매의

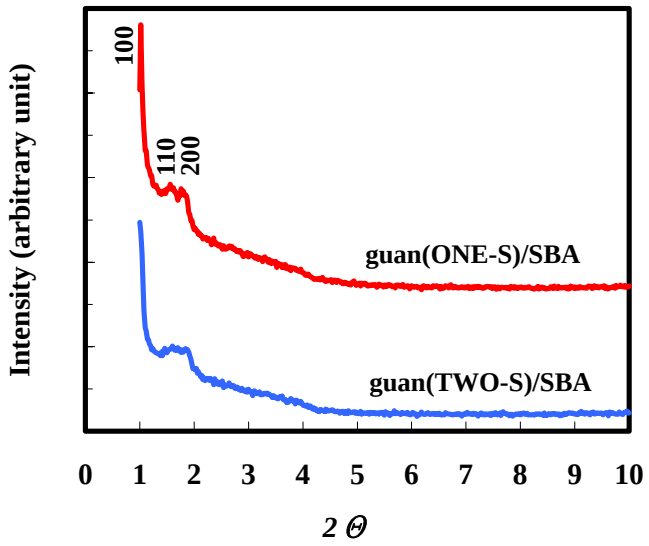


Fig. 1. XRD patterns of guanidine base catalysts immobilized on SBA-15 mesoporous material.

X-선 회절 패턴에서는 SBA-15 메조포러스 물질에 기인하는 회절피크가 1.0 °, 1.5 °, 1.7 °에서 나타난다. 1.0 ° 회절피크에서 추정한 메조세공의 크기는 100 Å이었고, 질소 흡착등온선에서 구한 표면적도 710 m^2/g이어서, SBA-15 메조포러스 물질에 고정된 염기 촉매에는 상당히 큰 메조 세공이 발달되어 있다고 판단되었다.

유기 염기의 담지량은 공기 중에서 그린 TG 결과로부터 구한 250-600 ℃ 사이의 질량 감소에서 결정하였다. 프로필 아민이 담지된 PA/SBA 촉매에서 염기의 담지량은 1.5 mmol/g으로 많았고, 구아니딘이 고정된 guan(TWO-S)/SBA 촉매에서는 0.5 mmol/g, guan(ONE-S)/SBA 촉매에서는 0.7 mmol/g으로 약간 적었다. 비교를 위해 제조한 IM(TWO-S)/SBA 촉매의 이미다졸 고정량은 1 mmol/g이었다.

비이온성 유기 염기가 고정되어 있음을 적외선 분광 스펙트럼으로 확인할 수 있다. Fig. 2에서 보듯이 SBA-15 메조포러스 물질의 실라놀기와 염기 관능기가 있는 실란이 반응하

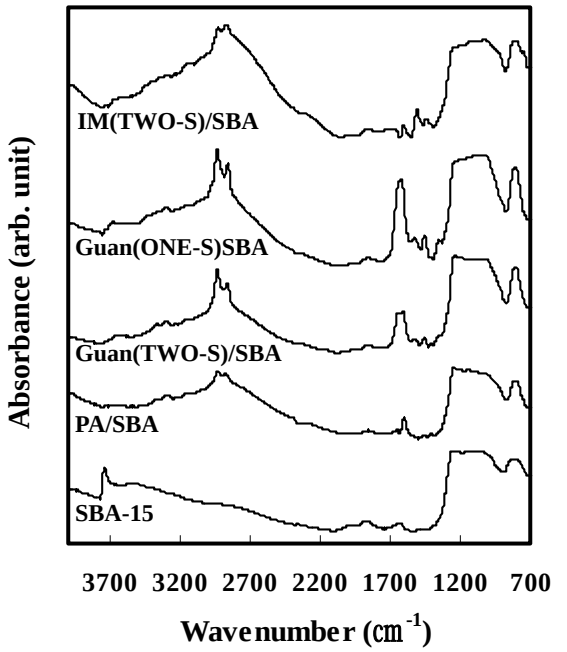


Fig. 2. IR spectra of propylamine, guanidine and imidizole catalysts immobilized on SBA-15 mesoporous material after evacuation at 100 ℃.

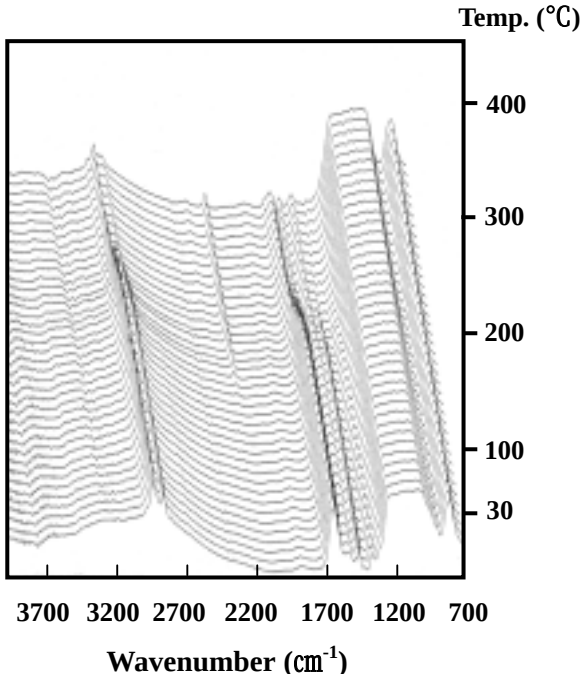


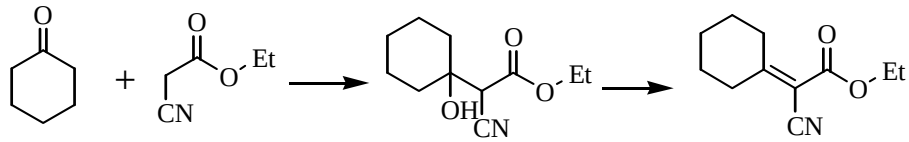
Fig. 3. IR spectra of guan(ONE-S)/SBA catalyst recorded with rising temperature under evacuation.

면 3740 ㎝$^{-1}$ 의 실라놀기가 없어지면서 염기에 기인한 흡수밴드가 나타난다. PA/SBA 촉매에서는 N-H 흡수밴드가 3300 ㎝$^{-1}$에서, C-H 흡수밴드가 2800-3000 ㎝$^{-1}$에서 관찰되며, 이미다졸이 고정된 촉매에서는 C-H와 C-N의 흡수밴드를 2800-3000, 1511 ㎝$^{-1}$에서 확인할 수 있다. Guan/SBA 촉매에서는 1625-1725 ㎝$^{-1}$에서 구아니딘기의 특성 흡수밴드가 나타나, 구아니딘이 고정되어 있음을 보여준다.

고정된 염기 촉매는 매우 안정하여 300 ℃로 가열 배기하여도 염기의 화학적 상태가 달라지지 않았다. Fig. 3에 보인 것처럼 400 ℃로 배기하면 구아니딘의 흡수밴드가 50% 정도 줄어들어 DCC가 일부 분리된다. Knoevenagel의 반응조건인 상온-100 ℃ 범위에서 매우 안정하여 촉매로 사용하기 적절하다.

고정된 염기 촉매는 Table 1에 정리한 대로 CH와 ECA의 Knoevenagel 축합반응에 활성이 있었다. 염기촉매가 ECA의 양성자를 포획하여 음이온이 생성되고, 음이온이 CH와 반응하여 축합반응이 진행된다. 그러나 염기세기가 약하리라 생각되는 PA/SBA 촉매에서 전환율이 높았다. 이는 프로필 아민과 케톤이 먼저 반응하여 생성된 중간체와 CH의 반응이 용이해진 효과로 설명된다. 촉매 성질에 따른 반응 초기단계의 차이와 생성물 수율, 염기촉매의 활성과 염기 세기, 표면에 남아 있는 실라놀기에 의한 염기 촉매의 활성 저하 등을 서로 관련지어 고찰하였다.

Table 1. Knoevenagel condensation[a] between cyclohexanone and ethylcyanoacetate over base catalysts immobilized on SBA-15 mesoporous material at ambient temperature.



CH ECA Adduct(Ⅰ) Dehydrated(Ⅱ)

Catalyst	CH	ECA	Composition of reaction product (%)[b]	
			Adduct (Ⅰ)	Dehydrated (Ⅱ)
PA/SBA	16	10	-	73
Guan(TWO-S)/SBA	17	9	-	72
Guan(ONE-S)/SBA	43	28	-	27
IM(TWO-S)/SBA	31	22	-	46

[a] Reactant (CH/ECA) / catalyst = (10/10) mmol / 0.3 g,
[b] calculated results assuming the same weight factor of contained species in the reactor.

참고문헌

1. H. Hattori, *Chem. Rev.*, **95**, 537(1995).

2. U. Schuchardt, R.M. Vargas and G. Glbard, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **109**, 37(1996).

3. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1120**, 6024(1998).