

高 分 子 觸 媒 —Polymeric Catalysts—

趙 義 煥* · 張 錫 圭*

1. 서 론

현재 化學工業에서 주로 사용되는 觸媒들은 대부분이 不均一系 촉매이지만, 근래에 들어서 均一系液相에서 이루어지는 여러 반응에 대한 研究가 활발하게 이루어짐에 따라 金屬錯物로 이루어진 均일계 촉매의 이용이 급증하게 되었다. 그러나 이들 均일계 촉매의 分離·回收가 어려워 生成物의 오염이나 촉매의 손실등을 야기시켜서 사용이 제한되고 있는데, 특히 촉매가 귀중한 물질을 포함하고 있을 때는 문제가 더욱 심각해진다. 이러한 均一系 촉매의 결점을 보완하기 위하여 이들 촉매를 그들 중에 존재하는 촉매 活性點을 파괴시키지 않은 채로 유지시키며 重合體나 그밖의 다른 支持體에 적당한 方法을 사용하여서 結合시켜 不均一化함으로써 均一系촉매의 커다란 活性和 選擇性등을 유지시키는 동시에 分離와 取扱의 용이함등 不均一系 촉매의 長點을 얻을 수 있는 연구가 활발하게 진행되고 있다¹⁻³. 그러나 이러한 方法의 실제적인 적용은 단순하지 만은 않아서 고려하여야 할 문제들이 많지만 일반적으로 不均一化된 均一系 촉매(heterogenizing homogeneous catalyst)를 사용하는 것은 촉매의 회수, 재사용등에 있어 여러가지의 이점이 있다.

均一系 촉매는 여러가지 方法에 의하여 不均一化될 수 있는데, 대개 이들 촉매를 固相의 支持體에 吸着 또는 이온결합, 공유결합등을 이용하여 結合시키며, 또한 사용될 촉매가 反應系에 難溶일 정도의 分子量을 갖게 重合시키는 방

법, 겔 또는 多孔性 媒體에 포착시키는 방법 등도 있다. 不均一系 촉매는 크게 둘로 대별할 수 있는데, d^8 전자구조를 갖는 전이금속착물에서와 같이 금속이 용이하게 可逆의으로 산화상태를 변화시키면서 촉매작용을 하는 것과, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, ZnO , MgO 등과 같이 산성 또는 염기성으로 촉매작용을 하는 것으로 나눌 수 있다¹.

本稿에서는 위의 촉매중에서 특히 金屬錯物 촉매를 重合體인 支持體에 化學的인 方法을 이용하여 결합시켜서 얻어진 촉매(즉 金屬을 포함하는 高分子觸媒)에 관하여 고찰하여 보려고 한다. 먼저 이의 제법으로서 重合體와 金屬錯物を 結合시키는 方法을 살펴본 후에 高分子 觸媒를 이용한 反應 및 高分子 觸媒의 구조와 組成比率 등이 나타내는 反應效果에 대하여 알아보고자 한다.

2. 高分子 觸媒의 合成

Merrifield에 의한 固相 펩티드 合成反應 이후 많은 발전을 해온 重合體를 이용한 有機合成의 한 분야로서 연구가 활발히 이루어지고 있는 高分子 觸媒⁴는, 적당한 支持體에 알맞는 리간드를 도입시켜서 重合體 리간드를 만든 후 이에 金屬 촉매를 도입시켜서 얻고 있다.

2.1. 支持體

支持體의 選擇³은 사용되어질 촉매계에 의존하는데, 化學的인 면으로 볼 때, 反應物에 대한 不活性, 結合되어 있는 촉매부분의 可動性, 反應物과 生成物에 대한 極性등을 고려해 줘야 하며, 또한 工學的으로는 支持體의 多孔性(porosity), 反應物의 확산 용이도, 표면적, 열전도성,

*한국과학원 화학과 (Iwhan Cho and Suk Kyu Chang:
Dept. of Chemical Science, Korea Advanced Institute
of Science, Seoul 131, Korea)

기계적성질, 열적안정성등을 고려해 주어야 한다. 디비닐벤젠(DVB)으로 폴리스티렌(PS)은 架橋度, 表面積, 多孔性등이 비교적 용이하게 조절될 수 있어서, 유기 支持體로 가장 많은 연구가 이루어지고 있다. PS 主鎖는 化學的으로 안정하며, 極性등의 성질은 적당한 혼성중합체를 생성하거나, 機能化(functionalization)의 정도를 조절하여서 변화될 수 있어 바람직하지만 機械的, 熱的安定性과, 熱傳導性이 좋지 못한 것이 결점이라고 할 수 있다. DVB를 사용하여 2~20% 정도로 가교화가 이루어진 PS가 보통 많이 사용되는데, 이들은 가교도에 따라서 물성이 크게 변하여 2% 가교화된 경우는 nmr등 용액에 준한 方法으로도 연구가 가능하나, 20% 정도가 교화된 경우는 완전히 不均一系 모델에 준하여 이에 적당한 연구방법이 필요하게 된다. 이외에도 폴리아미드⁵, 폴리비닐피리딘⁶, 등의 여러 重合體들이 支持體로 사용, 연구되고 있다.

2.2. 重合體와 活性觸媒化合物의 結合

化學的인 方法을 이용하여 重合體에 촉매를 도입하려는 시도는 1969년 Haag등에 의하여 처음으로 이루어졌으며, 이들은 8족의 金屬錯物을 이온교환수지와 反應시켜서 高分子 觸媒를 만들어 카르보닐화반응, 水素化反應, hydroformylation등에 관하여 연구하였다. 이후 주로 사용되어온 촉매로는 포스핀과 cyclopentadienyl(Cp)基를 리간드로 갖는 것들이었는데, 특히 포스핀기를 리간드로 갖는 촉매들에 대한 연구가 많이 이루어져 있다^{7~9}. 이는 포스핀기에 의하여 重合體 支持體에 많은 종류의 8족 금속착물을 결합시킬 수 있기 때문이다. 이러한 錯物에 있어 포스핀기는 쉽게 교환되며, 대개의 反應의 경우 포스핀 리간드의 해리가 이의 촉매작용에 있어 중요한 단계가 된다¹⁰. Cp 리간드는 주로 重合體 티타노센의 합성에 많이 이용되며, 이들 포스핀과 Cp 리간드를 PS 등의 重合體 支持體에 도입하는 方法은 Figure 1과 같이 요약할 수 있다. 여기서 $P-\text{C}_6\text{H}_4$ 은 2~20% 정도로 다리 결합된 PS 重合體를 말한다. 이의 벤젠고리에

포스핀기를 結合시킨 후, 리간드 置換反應에 의하여 金屬錯物을 도입시키고 있다. 포스핀기는 벤젠고리를 할로젠화 또는 클로로메틸화시킨 후에 할로젠원자를 포스핀기로 치환시켜서 얻는다. 이렇게 포스핀화된 重合體를 저분자의 금속化合物과 反應시키면 金屬錯物중의 저분자 리간드가 重合體리간드와 置換되어서 高分子 觸媒가 얻어진다. 이 反應의 反應時間은 온도에 따라서 변화하나 상온에서는 약 2~4 주 가량 요구된다. Ni를 포함하는 촉매의 경우를 예로 들면 다음과 같다.

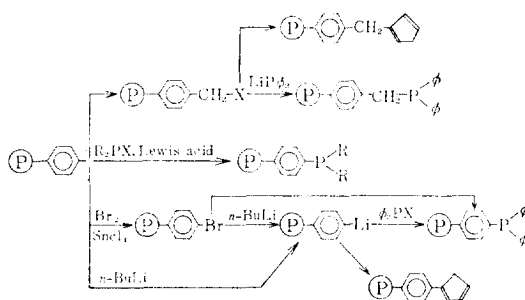
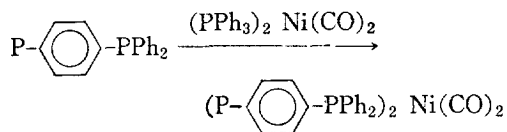
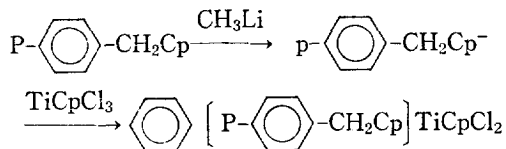


Figure 1. Functionalization of polystyrene with various ligands. $P-\text{C}_6\text{H}_4$: 2~20% cross-linked polystyrene (with divinylbenzene).

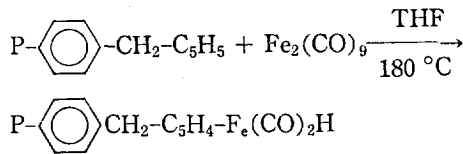


Cp리간드의 경우는 주로 중합체 티타노센의 합성에 많이 이용되는데¹¹, 앞에서 얻어진 Cp리간드를 메틸리튬등으로 환원시켜서 cyclopentadienide 음이온을 얻은 후 Cp TiCl_3 를 反應시키면 重合體에 結合된 TiCp_2Cl_2 가 얻어진다. 이렇

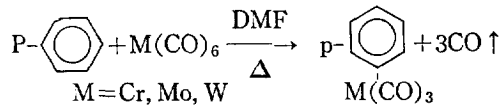


게 生成된 重合體-티타노센 化合物을 환원제로 환원시켜서 活性이 큰 티타노센化合物을 포함하

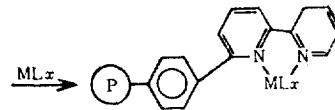
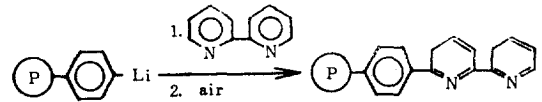
는 重合體를 얻을 수 있다. 다음과 같이 Cp리간드를 금속카르보닐化合物과 反應시켜서 단일핵(mononuclear) 철(II) 또는 코발트(II)를 포함하는 觸媒를 얻기도 한다. 또 Cr, Mo, W 등의



金屬을 포함하는 重合體는 이들의 hexacarbonyl 物을 작용시켜 PS의 벤젠고리와 金屬原子사이에 π -착물을 형성, 高分子 觸媒를 만들고 있다^{12,13}.



重合體에 bipyridine¹⁴, crown ether¹⁵, cryptate¹⁵ 등 킬레이트화 할 수 있는 리간드들을 結合시켜서 여러 金屬들을 重合體 내부로 도입시키고 있다. 이러한 여러 방법에 의해 제조된 高分



子 觸媒를 Table I 에 요약, 정리해 놓았다³.

Table I. Polymer-Supported Heterogenized Homogeneous Catalysts.

Complex (soluble analog)	Support	Linking agent	Reaction
PhCl(Pφ ₃) ₃	2% PS	Phosphine	Hydrogenation
Pd(Pφ ₃) ₂ Cl ₂	2% PS	Phosphine	Amination
Pd(OAc) ₂ (Pφ ₃) ₂	"	"	Oligomerization
Pd(Pφ ₃) ₄			
RhCl(PR ₃) ₃	20% PS	Phosphine	Hydrogenation
PhCl _x (Pφ ₃) ₃			Hydrosilylation
RhCl _y (PR ₃)(C ₂ H ₄) _z			Hydroformylation
Rh(acac)(CO)Pφ ₃	Crosslinked PS	Phosphine	Hydroformylation
Rh(acac)(CO)Pφ ₃	PVC	Phosphine	Hydroformylation
Rh ₆ (CO) _{16-n} (Pφ ₃) _n , n=1~3,	2% PS	Phosphine	
RhCl(diop)(C ₆ H ₆)	2% PS	Phosphine	Hydrogenation
			Hydrosilylation
Rh(CO)(Pφ ₃)(acac)	PS	Phosphine	Hydroformylation
Rh(CO) ₂ (Pφ ₃)Cl	"	Phosphine	Hydrogenation
Pd(Pφ ₃) ₂ Cl ₂	"	Phosphine	Hydrogenation
Pt(Pφ ₃) ₂ Cl ₂	"	Phosphine	
Ni(CO) ₂ (Pφ ₃) ₂	1%, 2% PS	Phosphine	Cyclooligomerization
Ir(Cl)(CO)(Pφ ₃) ₂	1%, 2% PS	Phosphine	Hydrogenation
TiCp ₂ Cl ₂	20% PS	Cyclopentadiene	Hydrogenation
RhCl(CO)(Pφ ₃) ₂	5% PS	Phosphine	Carbonylation
Co ₂ (CO) ₈	PB	Phosphine	Hydroformylation
RhCl _n (PR ₃)	PS	Phosphine	Hydrosilylation
PtCl ₂ (PR ₃) ₂			Hydrogenation
RhCl _n (NR ₃)	PS	Amine	Hydrosilylation
PtCl ₂ (NR ₃)			Hydrogenation
RhCl _n (RC≡N)	PS	Cyano	Hydrosilylation

$\text{PtCl}_2(\text{RC}\equiv\text{N})_2$			
$\text{RhCl}_x(\text{PR}_3)$	Allyl chloride	Phosphine	Hydrosilylation
$\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2$			
$\text{RhCl}_n(\text{PR}_3)$	PM	Phosphine	Hydrosilylation
$\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2$			
$\text{RhCl}_n(\text{NR}_3)$	PM	Amine	Hydrosilylation
$\text{PtCl}_2(\text{NR}_3)_2$			Hydrogenation
$\text{RhCl}_n(\text{RC}\equiv\text{N})$	PM	Cyano	Hydrosilylation
$\text{PtCl}_2(\text{RC}\equiv\text{N})_2$			Hydrogenation
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}(\text{P}\phi_3)$	2% PS	Phosphine	Hydrogenation
$\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}(\text{P}\phi_3)$	2% PS		
$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{P}\phi_3)$ or $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{P}\phi_3)_2$	2% PS	Phosphine	Hydroformylation
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{P}\phi_3)$ or	2% PS	Phosphine	Hydroformylation
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{P}\phi_3)_2$			
$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{Cp})(\text{P}\phi_3)$	2% PS	Phosphine	Hydroformylation
$\text{CoCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$	PS	Phosphine	Hydroformylation
$\text{CoCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$	PVC	Phosphine	Hydroformylation
	PB		
$\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$	PVC	Phosphine	Oligomerization
$\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{P}\phi_3)_2$	PS	Phosphine	Oligomerization
$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{P}\phi_3)$	PVC, PS	Phosphine	Hydroformylation
$\text{RhCl}_3 + \text{iminodiacetic acid}$	PS	Oxygen	Hydrogenation
$\text{PdCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{iminodiacetic acid}$	PS	Oxygen	Selective hydrogenation of diene
$\text{PdCl}_2(\text{P}\phi_2\text{CH}_2\phi)_2$	PS	Phosphine	Hydrogenation
$\text{Cr}(\text{CO})_3(\gamma^6\text{-C}_6\text{H}_6)$	1% PS	Phenyl	Hydrogenation of methyl sorbate
$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}\phi_3)_2$	1% PS	Phosphine	Oligomerization
$\text{RhH}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$	1% PS	Phosphine	Hydroformylation
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{P}\phi_3)_2$	1% PS	Phosphine	Selective hydrogenation
$\text{Ni}(\text{P}\phi_3)_2(\text{CO})_2$	1% PS	Phosphine	Oligomerization
$\text{Ni}(\text{P}\phi_3)_2(\text{CO})_2$ and	1% PS	Phosphine	Oligomerization
$\text{Rh}(\text{P}\phi_3)_3\text{H}(\text{CO})$			Hydroformylation
$\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{P}\phi_3)_2$	1%, 2% PS	Phosphine	Hydrogenation
$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$	1% PS	Phosphine	Oligomerization
$[\text{Co}(\text{P}\phi_3)(\text{CO})_3]_2$	1% PS	Phosphine	Hydroformylation
			Isomerization
$\text{Rh}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R})(\text{acac})_n$	PB	Phosphine	Oligomerization
$\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{NRMe})_2$	10%, 15% 25%, 40%	Amine	Hydrosilylation
	50%, 60% SP		
$\text{RhCl}(\text{PPh}_2\text{OR})_2$	Cellulose-Phosphinite		Asymmetric hydrogenation

PS : Polystyrene, PVC : Polyvinylchloride, PB : Polybutadiene, PM : Polymethacrylate.

3. 高分子 觸媒의 構造와 그 影響

3.1. 構造

高分子 觸媒의 構造에 대해서는 아직 자세한

것은 알려져 있지 않으며 원소 분석등에 의해서 대략으로 그 構造를 이해하고 있는 실정이다.

IR¹⁶ 또는 X선¹⁷등을 이용하여 구조를 규명하려고 시도는 하고 있으나 금속원소, 주위의立體

構造나 리간드의 結合상태, 化學反應이 일어날 때 觸媒部分의 변화등에 대해서는 밝혀지지 않은 상태로 있다.

觸媒를 重合體에 結合시켜 不均一化하면 不均一化된 촉매는 이의 支持體인 난용성 重合體 部分과 용액속으로 길게 펼쳐져서 용해되어 있는 촉매부분으로 나뉘어질 수 있다. 즉 전체적으로 보면 입자상태로 不均一하지만 분자정도의 미세한 단계에서 본다면 촉매부분은 원래의 가용성 촉매와 거의 동일한 상태를 유지한다. 이는 분자중의 비극성인 탄화수소 부분은 oil 속에 녹아있고 極性 부분은 물중에 溶解되어 있는 oil-water系의 soap와 비슷한 상태라고 볼 수 있다. 이러한 상태는 촉매반응이 일어날 反應系에 적합하도록 設計되어야 한다. 즉 重合體내의 촉매부분이 溶解되고 反應系에서 가용성이 되도록 주의해야 하는데, 이런 점에서 촉매부분을 重合體의 主鎖部의 한 部分이 되도록 하기보다는 側面에 달아 매는 것이 좋다. 물론 이때 支持體는 접촉이 이루어져서 反應이 진행될 試藥들에 대해서도 不活性이어야 하며 주어진 반응에 요구되는 溫度, 壓力에도 안정하여야 한다. 또 重合體 支持體는 용해도를 좋게 해주는 물질로 이루어져야 하며, 溶解도를 감소시키거나 배워된 금속이 基質과 反應할 能力을 감소시킬 立體障礙등을 초래해서는 안된다. 리간드가 비대칭적 化合物이던 分子中の 그 部分의 용해도는 증가한다. 무거운 전이금속들은 올레핀과 쉽게 錯物을 형성하므로 올레핀이 基質인 경우는 重合體중의 觸媒部分의 용해도는 크게 증가하게 된다.

高分子觸媒의 구조, 성질에 크게 영향을 주는 요소들 중 다리결합도가 매우 중요한 역할을 하여 가교도에 따라 생성되는 觸媒의 구조가 달라지며 또한 촉매특성도 크게 변화된다¹⁸. 즉 $[Rh(Cp)Cl]_2$ 와 포스핀화된 PS를 반응시켰을 때, 사용한 PS의 다리결합에 따라 생성된 高分子觸媒의 구조가 달라지는데 2% 다리결합된 PS를 사용한 경우는 Figure 2(a)의 구조를 가지는 생성물이 생기며, 20% 다리결합된 PS의 경우에는 Rh의 반가량이 Figure 2(a)와 같은 狀態로 존재하고 나머지 반은 Figure 2(b)와 같이 結合된 構造를 갖

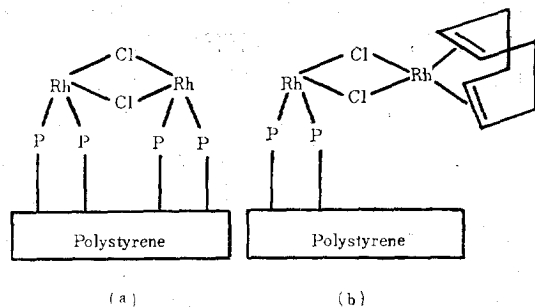
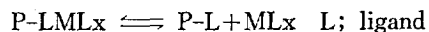


Figure 2. Products of reaction of $[Rh(cyclooctadiene)Cl_2]$ with phosphenated polystyrene, (a) using 2% crosslinked polystyrene, (b) using 20% crosslinked polystyrene, where half the rhodium atoms will be bound as in (a) and half as here.

는다. 重合體의 다리결합도가 높은 경우에는 촉매의 內部移動도가 감소하여 주위의 포스핀기가 Rh 가까이 접근할 수 없으므로 Figure 2(b)와 같은 구조를 갖게되며, 다리결합도가 낮은 경우는 내부이동도가 증가하여 결국 촉매의 組成에 있어서 포스핀/金屬의 比率를 증가시켜 준 것과 동일한 結果를 가져온다.

다리결합된 固相의 重合體에 촉매가 연결되어 있을 때 한 개의 포스핀 리간드만을 통하여 결합되어 있다면 金屬錯物은 리간드의 해리를 통해서 다음과 같이 쉽게 支持體로 부터 이탈, 유실될 것이다. 그러나 킬레이트화 등에 의해



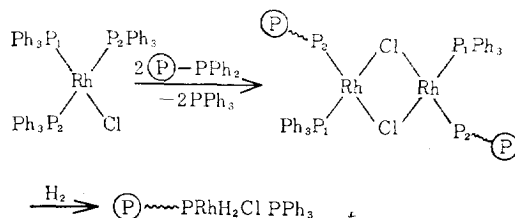
다중결합을 이루는 경우에는 위와 같은 可逆的인 해리에 의해서도 적어도 하나 이상의 結合이 重合體 리간드와 이루어진 상태로 남아 있을 수 있게 된다. 낮은 정도로 다리결합된 PS가 이와같은 重合體—金屬錯物간의 다중결합형성에 유리하다. 2% 정도의 DVB로 다리결합된 PS를 10% 포스핀화한 후 $Rh(I)$ 錯物과 反應시키면 重合體에 結合된 Rh 1 몰에 대하여 3 몰가량의 PPh_3 를 방출한다. 다시 말하면 重合體가 유연성이 충분히 커서 2~3 개의 포스핀 리간드가 각 金屬部分과 상호작용할 수 있게 된다. 이러한 결과 촉매가 重合體에 잔류, 존재할 수 있어 회수, 반

복사용될 수 있다. 이렇게 하여 얻어진 不均一系 觸媒는 원래의 均一系 촉매와는 다르게 거동하여 活性, 選擇性 등에 차이를 가져올 수 있으며, 일반적으로 촉매의 活性은 不均一化에 의하여 감소되는데, 그 정도는 2~30 배 가량이나 된다¹⁹. 이는 촉매중의 자유로운 상태의 포스핀 리간드에 의한 影響과 重合體內部에서의 확산 제한 때문이다. 대개의 경우 重合體중에는 많은 양의 포스핀 리간드가 錯物化되지 않은 상태로 남아있으며, 이러한 포스핀 리간드가 質量作用의 法則에 의하여 反應速度를 느리게 한다. 실제 均一系 촉매반응 경우에 있어 소량의 포스핀을 과잉량으로 가해줄 때 속도는 매우 감소한다.

Bruner 등²⁰은 DVB로 다리결합화된 PS에 Pd(II) chloride와 Pt(II) chloride를 結合시킨 촉매를 사용하여 수소화반응을 연구하였는데, 이의 立體化學的 구조는 알려지지 않았지만 모델 연구에 의하면 重合體중의 두개의 近接 포스핀리간드는 평면상의 Pd(II) 또는 Pt(II) 錯物의 트랜스 위치에 쉽게 結合된다고 했다. 또한 金屬原子가 코일상태로 꼬여있는 重合體사슬중에서 더욱 멀리 위치하는 隣 원자들과 결합할 수도 있으며, 다른 사슬중에 존재하는 두개의 隣 원자들 사이에 결합되기도 한다고 했다. 이러한 結合들이 어느 정도 이상으로 증가하는 경우에는 바람직하지 못하는데, 이유는 結合의 증가에 의해서 高分子 觸媒가 더욱 밀집된 상태로 結合하여 反應에 참여할 基質이 촉매부분으로 쉽게 接近하기가 곤란하게 되므로 活性이 감소된다. 重合體의 리간드들중의 너무 많은 리간드가 금속과 結合하여 배위권(coordination sphere)을 완전히 채워서 觸媒作用을 방해하여 活性이 감소되는 효과도 생각할 수 있다.

IR, X선등의 方法에 의한 구조의 연구도 미약하나마 이루어지고 있다. 즉 전술한 $P-C_6H_5-CH_2-(C_6H_5)_2$ 와 $Fe_2(CO)_9$ 의 反應에 있어서 최종 反應生成物의 IR 흡수띠는 均一系 $C_6H_5Fe(CO)_2H$ 중의 CO의 신축진동에 의한 흡수띠와 유사한 $1960cm^{-1}$, $2040cm^{-1}$ 에 위치하는 강한 흡수띠를

보였다. $Co_2(CO)_8$ 으로 反應시킨 경우도 두개의 강한 말단 카르보닐기의 신축진동(stretching vibration)에 의한 흡수를 나타냈다. 또 이로부터 생성된 물질중에는 다리구조 상태(doubly bridging, triply bridging)로 존재하는 카르보닐기가 없다는 것을 알 수 있다¹⁶. X선 흡수에 의한 重合體內의 촉매 연구에서는 원자간의 거리, 결합상태등을 알 수가 있었는데¹⁷, Wilkinson 觸媒의 경우 원자간의 거리는 Rh-Cl ($2.35\text{\AA}$), Rh-P₁ ($2.23\text{\AA}$), Rh-P₂ ($2.35\text{\AA}$) 이었으며, P:Cl의 비는 3:1임을 알 수 있었다. 이를 PS 支持體에 不均一化하면 $2.35\text{\AA}$ 의 Rh-P에 의한 흡수는 없어지고 대신 Rh-P₂ ($2.16\text{\AA}$)이 생긴다. 이때 P:Cl 비는 2:2 였으며 이러한 사실들로부터 반응에 따른 觸媒部分의 변화는 다음과 같다고 할 수 있다.



3.2. 分離의 容易性

均一系 觸媒는 不均一系 觸媒에 비해 活性이 크고, 選擇性이 좋으며, 리간드의 미세한 변화에 의해서 촉매작용이 용이하게 조절될 수 있는 등의 長點이 있으나, 회수가 매우 곤란하여 귀중한 金屬등이 포함된 촉매를 유실당하고 있다. 이런 점을 극복하기 위하여 촉매를 不均一化하고 있는데, 이에 의하여 회수의 문제는 간단한 여과등에 의해 해결되지만 活性의 변화같은 몇 가지 문제가 발생한다. 즉 活性點은 더 이상 동일하지 못하여 平衡된 重合體의 입체구조변화, 용매의 변화등에 의하여 反應物의 반응 양상이 변화한다. Bayer 등²¹은 이러한 문제를 해결하기 위하여 가용성인 重合體 支持物을 사용하였다. 可溶性 重合體 리간드가 전이금속착물에 化學的으로 結合하게 되면 가용성 중합체에 연결된 均一系 촉매가 얻어져서 活性點의 변화는 적

은데 비해 反應物로 부터의 분리는 촉매와 反應物의 分子量 차이를 이용하여서 沈澱이나 膜등에 의하여 쉽게 이루어질 수 있다.

分子量이 3만정도되는 가용성인 선형 PS를 다리결합하지 않은채로 반응시켜 가용성 重合體 포스핀 리간드를 얻은 후 이에 Rh 觸媒를 연결시켜서 수소화와 hydroformylation에 活性이 큰 촉매를 얻었다. 이에 의해 1-pentene은 정량적으로 n-pentane으로 수소화되었다. 이의 反應 혼합물로 부터 觸媒의 回收는 Figure 3과 같은 膜을 사용한 여과에 의하여었는데 膜은 용매나 反應 생성물등의 저분자물 만이 통과할 수 있도록 調節된 pore를 가진 반투과성 비대칭 膜(semipermeable asymmetric membrane)을 사용하였다. 이 膜여과장치가 反應器로 직접 사용된다면 연속법 또는 배척법으로 반응을 진행시킬 수 있게 된다.

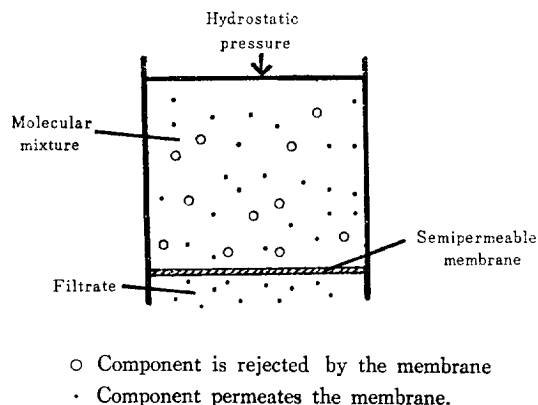


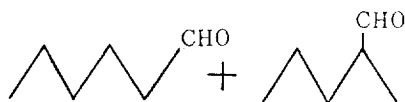
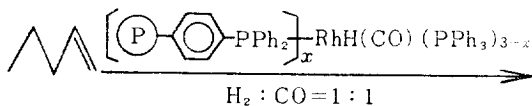
Figure 3. Schematic representation of membrane filtration.

3.3. 觸媒活性 또는 反應速度

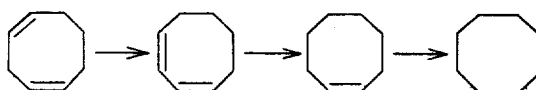
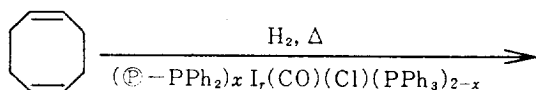
高分子 觸媒에 의한 反應에서는, 反應物이 重合體 매트릭스 内部로 擴散, 浸透된 후 중합체에 結合되어 있는 금속원자에 配位되어서 反應이 진행된다. 이때 重合體의 다리결합도가 클수록 反應物이 중합체 内部로 확산하기 곤란하게 되어 전체 反應速度가 감소함을 앞서 언급하였다. 이러한 확산에 기인한 반응속도의 감소는 支持

된 觸媒의 活性이 클수록 더욱 현저하여 진다. 반응물의 침투속도는 또한 가해진 금속착물에 의해서도 변화하는데, 앞서 말한 바와 같이 支持體의 다리결합도가 낮은 경우 소형의 반응물들은 작은 확산장해를 유발하지만, 金屬錯物을 가함에 따라서 촉매내부에서 킬레이트화 등에 의한 다리결합의 증가 효과를 가져오므로 침투속도는 원래의 支持體와는 달라지게 된다.

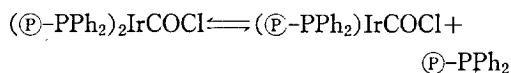
Pittman등¹⁹에 의하면 Rh 錯物촉매에 의한 1-pentene의 hydroformylation에 있어 均一系 촉매에 대하여 高分子觸媒를 사용했을 때의 반응속도비는 온도가 높아질수록, 重合體 粒子의 크기가 작아질수록, 또 重合體의 架橋도가 낮을수록 증가한다고 하였는데 이는 확산이 전체 反應速度를 결정하는데 크게 영향을 끼침을 나타내고 있다.



대부분의 高分子 觸媒에 의한 反應에 있어서 확산이 反應速度를 주로 결정하므로, 저분자의 均一系 觸媒를 사용한 경우보다 反應速度가 낮아진다. 그러나 Ir이나 Ti를 포함하는 高分子 觸媒에 있어서는 이들의 특수한 構造效果로 인하여 저분자의 均一系촉매를 사용했을 때 보다 反應速度가 증가한다. Pittman등²²은 다음과 같은 重合體 Ir 촉매에 의한 시클로옥타디엔의 水素化 反應에 있어 포스핀/Ir의 비가 5보다 작을 때에는 反應速度가 均一系 觸媒보다 1~200배 가량 증가하였다고 했다. 이러한 속도상승 효과는



포스핀/Ir의 비율이 작아질수록 점점 더 증가하는데, 이는 반응기구에서 보아反應에 필요한 시간단위에 비하여 불 때 결합된 포스핀 리간드의 이동성이 매우 작아 相互作用하지 못하기 때문이라고 볼 수 있다. 즉 아래와 같은 평형상태에 있어서 평형을 왼쪽으로 이동시키지 못하



므로 자유배위자리를 갖고 있는 Ir(II)錯物の 농도가 증가하여反應速度가 증가하게 된다. 다시 말하면 촉매가 均一系이든 不均一系이든 간에 그 속의 촉媒部分은 配位자리가 不飽和 상태로 존재하여서 그에 基質이 配位 또는 吸着등에 의하여反應이 진행될 수 있는 빈 자리가 있어야 한다. 이러한 빈자리는 Rh(PPh₃)₃COCl 등의 Wilkinson'형 촉媒에서와 같이 촉매로 작용하기 이전 단계에서 한개의 리간드(여기서는 PPh₃기를 잃는 것처럼 리간드의 해리에 의해서 얻어질 수도 있으며, 촉매를 合成할 때에 직접 제조할 수도 있다. 후자의 경우가 중합체 티타노센의 경우이며 이에 관하여 자세히 살펴보기로 한다.

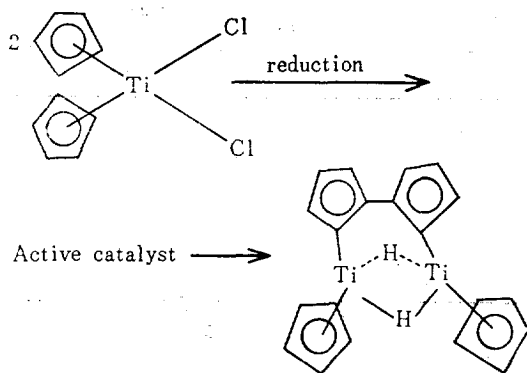
活性은 크지만 따로 분리되어 있는 상태에서는 不安定하여 쉽게 二合體化 또는 重合反應등이 일어나서 活性이 격감되는 여러 촉매들에 있어서는, 配位的 不飽和를 化學的인 方法으로 리

간드를 제거하여서 얻는데 이런 종류로서 金屬 카르보닐化合物과 티타노센등의 metallocenes들이 포함되며 또 몇개의 앞부분(early) 전이금속 촉媒들도 포함시킬 수 있다. 금속카르보닐化合物 경우에는 용액중에서는 C₅H₅Fe(CO)₂H나 C₅H₅Co(CO)₂ 등은 불안정하여 각각 (C₅H₅)₂Fe₂(CO)₄ 또는 (C₅H₅)₂Co₂(CO)₂, (C₅H₅)₂Co₂(CO)₃ 등등으로 변화된다. 이들을 重合體 支持體에 不均一化시킨 경우 活性의 변화없이 오랜기간을 안정한 상태로 존재할 수 있게 된다¹⁶.

티타노센은 titanocene dichloride 상태에서는安定하여 촉媒活性이 없지만 환원에 의하여 dinitrogen, 올레핀의 환원과 重合反應등의 촉媒作用을 한다. 그러나 환원된 티타노센化合物은 쉽게 二合體化 또는 重合이 일어나 촉媒作用能力이 격감하게 된다²³. 올레핀의 水素化反應에 있어 重合體-Ti 촉媒를 사용하면 均一系 티타노센 촉媒보다 活性이 25~120배 정도가 되는것을 Table II에서 볼 수 있다²⁴. 이는 Rh을 포함하는 촉매에 있어 活性이 많이 감소하는 것과 매우 대조적인 사실인데, 촉매활성이 큰 단위체 상태의 티타노센 농도가 높은 때문이다. 즉 저분자 均一系 촉매에 있어 活性化된 티타노센 촉매는 다음과 같은反應으로 活性이 없는 물질로 변하지만, 적당한 정도로 다리결합화된 重合體 상에서는 내부이동도의 감소로 인하여 위의反

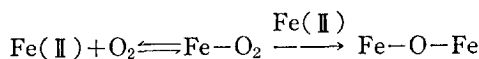
Table II. Hydrogenation Rates of Olefins with Titanocene Species.

Catalyst precursor	Ti (mequiv)	Olefin	M	Rates (ml of H ₂ /min/ mequiv Ti)	
				Initial	Maximum
Nonattached TiCp ₂ Cl ₂	0.05	Cyclohexene	1.16	5.6	28
Attached TiCp ₂ Cl ₂	0.031	Cyclohexene	1.16	88.7	Same
Nonground	0.002	Cyclohexene	0.25	105.6	Same
Attached TiCp ₂ Cl ₂ ground before reduction	0.034	Cyclohexene	1.16	714	Same
Benzyltitanocene dichloride nonattached	0.2	Cyclohexene		9.5	Same
Benzyltitanocene dichloride nonattached	0.2	1-Methylcyclohexene		Less than 10 ⁻⁴	
Titanocene dichloride nonattached	0.2	Cyclohexene		10	Same



應이 일어나지 못하여 활성이 그대로 유지된다.

이처럼 均一系 촉매를 固相의 支持體에 부착, 결합시켜서 不均一化한 경우 反應速度에 서로 상이한 영향을 끼치는데, VIII족의 포스핀 리간드를 갖는 촉매와 같은 경우는 유동성이 작은 支持物에 의해서 活性이 감소되지만, 앞부분 전이금속과 메탈로센의 경우는 活性이 크게 증가된다. 그러나 질소고정과 같은 多核反應 (multinuclear reaction)에 있어서는 이와같은 不均一化에 의하여 支持物의 유동성등에 관계없이 活性이 격감하게 된다. 즉 均一系 촉매에 있어서 dinitrogen의還元은 각각의 질소원자와 相互作用할 수 있는 두개의 金屬部分을 필요로 하는데, 固相 支持體가 金屬촉매部分을 고정시킨 채로 있기 때문에 不均一化한 경우에는 이 反應이 진행될 수가 없다. 비슷한 효과가 O₂ 錯物의 경우에도 관측되는데 Iron(II)-porphyrin은 산소와 쉽게 결합하지만 형성된 錯物은 빠른 속도로 非可逆的 二分子 산화반응이 진행된다. 두번째의 非可逆反應



은 Fe(II)-porphyrin을 固相 支持體에 산화반응이 일어나기 이전에 연결시킴으로써 막을 수 있어서, 적당한 입체구조를 갖는 폴리피린을 합성하여서도 가능한 일이지만, 可逆的인 酸素運搬體로 사용될 수 있다.

3.4. 촉매의 選擇性

均一系 촉매에 있어서 촉매작용은 높은 選擇性を 보여, 올레핀이 입체선택적인 상태로 重合이 이루어지고, hydroformylation에 있어서는 가

지형보다 선형 알데히드의 수율이 크며, 디엔이 모노엔으로 환원되는등 選擇성이 큰 反應이 일어난다. 이러한 均一系 촉매를 不均一化하였을 때 支持體는 더 이상의 새로운 選擇性を 유발하는 要素를 갖는다. 重合體에 의한 촉매작용의 변화중 가장 큰 것은 重合體 속에서 基質의 확산에 의한 것인데, 이는 基質의 크기, 重合體의 다리결합도, 사용된 溶媒의 重合體에 대한 팽윤력, 基質과 중합체의 상대적인 極性등과 관련이 있다. 이외에도 촉매작용 중앙부분주위에 국부적으로 밀집된 입체장애, 重合體 主鎖의 유연성 등도 크게 작용한다.

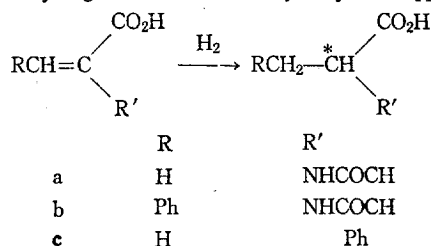
基質의 크기에 의한 選擇性的 변화는 重合體 Rh(I) 촉매를 사용한 올레핀의 水素化反應에서 잘 나타나있다²⁵. Table III에서 볼 수 있듯이 水素化反應의 反應速度는 올레핀의 分子크기에 의존한다. 사슬계에서 고리계 올레핀으로 또는 고리계 올레핀의 고리크기를 증가시키에 따라 속도가 감소하며 Δ²-cholestene 같은 매우 커다란 올레핀 경우에는 反應速度의 급격한 감소가 일어남을 알 수 있다. 이로서 重合體內部에서 대부분의 수소화가 일어남을 알 수 있으며, RhCl(PPh₃)₃와 같은 경우가 이런 基質의 크기의 변화에 대해 영향을 적게 받는 것과 대조가 된다.

Takaishi등²⁶은 基質과 重合體의 極性を 조절하여 極성에 대하여 選擇性を 갖는 系를 연구하였다. DVB으로 다리결합시킨 PS 支持體에 結合된 비대칭 수소화 촉매를 제조했을때, 얻고자 하는 극성 아미노산의 母體인 acylamidoacrylate는 水素化되지 않았다. 이는 주로 基質로 작용하는 溶媒가 重合體를 팽윤시키지 못하여 基質이 重合體 內部的 活性點 가까이로 접근할 수 없기 때문이다. 極성이 좀 더 큰 支持體를 hydroxyethyl methacrylate와 작용기화한 스티렌으로부터 제조하여 反應시켰을 경우에는 Table IV와 같은 결과를 가져왔다. Table에서 볼 수 있듯이 均一系 촉매를 사용했을 때와 마찬가지로 생성물이 높은 光學收率 (optical yield)로 얻어졌으며, 생성물의 절대 configuration도 동일한 것으로 나타났다. 반응속도는 均一系 촉매보다 늦어졌는데

Table III. Relative Hydrogenation Rates of Olefins with Polymer-Bound Catalyst and with RhCl (Ph₃P)₃.

Olefin	Beads rel. rate	RhCl(Ph ₃ P) ₃ rel. rate
Cyclohexene	1	1.0
1-Hexene	2.55	1.4
Δ^2 -Cholestene	1/32	1/1.4 (1/2.3)
Octadecene (isom mix)	1/2.06	1/1.4
Cyclooctene	1/2.54	1.0
Cyclododecene (cis and trans)	1/4.45	1/1.5

Table IV. Asymmetric Hydrogenation of Olefins by Polymer-Supported Rh-Catalyst.



Substrate	Time(hr)	Conversion (%)	Optical yield(%)	Configuraton
a	5	100	52~60(73)*	R
b	12	100	86 (81)	R
c	12	100	58~62(63)	S

a. The results obtained using homogeneous Rh-catalyst are shown in parentheses.

이는 역시 앞에서 언급한 바와 같은 확산속도의 감소로 인한 것이다.

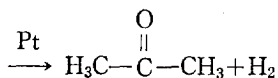
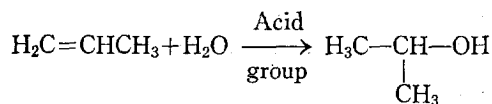
選擇性は活性과 마찬가지로 포스핀/Rh비에 크게 의존한다. 重合體-Rh촉매에 의한 1-pentene hydroformylation에 있어서 예외적으로 높은 선형/가지형 生成物の 選擇性を 보였다²⁷. 즉 사용된 高分子 觸媒는 포스핀/Rh 비가 클수록 均一系 촉매보다 높은 選擇性を 나타내었으며, 온도에 대해서는 選擇性 對 온도의 도시는 重合體의 포스핀기의 量, 포스핀/Rh의 비율, 다리결합도, 압력등에 따라서 변하였다. 高分子 觸媒의 높은 선택성은 부분적으로는 팽윤된 重合體부분에서의 높은 촉매-리간드 농도 效果때문인데, 이는 Wilkinson등이 선형생성물의 선택성은 촉매의 농도가 증가함에 따라 증가한다고 한 사실과 잘 부합된다. 일정한 포스핀/Rh 비에서 포스핀/Rh간의 충돌횟수는 촉매의 농도가 증가함에

따라 증가할 것이며, 高分子 觸媒內에서는 近接 效果때문에 포스핀/Rh 충돌횟수가 크게 된다. 이때 重合體內에서의 국부적인 Rh와 포스핀의 농도는 重合體부분이 전체 용액부피의 일부만을 차지하게 되므로 비슷한 조건의 均一系 觸媒보다 월등히 높다.

3.5. 高分子多段階 觸媒

동일한 支持體에 한 종류 이상의 촉매를 結合시켜서 이를 多段階反應 (multistep reaction)에 사용할 수 있다. 이러한 생각은 Mosbach에 의한 효소고정화의 연구에서 처음으로 시도되었다²⁸. 그는 hexokinase와 glucose 6-phosphate 異性化 酵素를 한 개의 PS 支持體內에 결합시켜서, 글루코오스를 glucose 1-phosphate로 만든후 다시 glucose 6-phosphate를 얻었다. 즉 첫번 효소반응에 의한 生成物이 두번째 反應의 基質이 되는

것이다. 그후로 이를 不均一化 觸媒에 적용하였는데, 프로필렌에 물을 작용시켜 이소프로필알코올을 얻은 후, 이를 산화시켜 아세톤을 얻는 반응에 적용하였다²⁹.



즉 선평화된 PS-DVB 支持體에 Pt를 도입하여 위의 반응을 진행시켰는데, 비교적 높은 活性과 選擇性이 있으므로 프로필렌과 물에서 아세톤과 水素의 제조를 가능케 하여준다. 특히 이 反應 경우 工業적으로는 올레핀의 水化(hydration)가 평형을 이루어서 반응이 제한을 받게 되나 두 觸媒作用基의 근접이 알코올 중간체를 빠르게 다음 단계로 반응시켜서 평형에 의한 反應制限을 제거시켜 준다.

Pittman 등³⁰은 부타디엔을 고리올리고머화한 다음 水素化, hydroformylation 등의 反應을 一段階로 進行시켰다. 한 支持體內에 둘 이상의 觸媒가 공존하는 경우에 지지체가 팽윤됨으로써 내부 이동도가 증가하여 活性點들이 서로 접촉하게 되므로 이들 觸媒가 서로 相互作用하느냐, 그대로 活性등을 유지한 채로 각자 作用하느냐는 매우 중요한 사실이 된다. 그러나 고리올리고머화와 水素化反應을 행한 경우 촉매는 均一系로 作用하거나 支持體에 結合되어진 상태로 있을 때나 서로 상호작용 않는 것으로 나타났다. 즉 ① $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ 와 $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ 均一系 觸媒를 동일한 용액내에서 작용시킨 것, ② 위 두종류의 觸媒를 각각 支持體에 結合시킨 후 이들의 혼합물을 사용한 것, ③ 두 종류의 觸媒를 동일한 支持體 内部에 結合시킨 것 등을 비교할 때 모두 85~89%의 높은 수율이 얻어졌다. 반응속도는 물론 ①이 가장 빠르다. 또 고리올리고머화와 hydroformylation을 위와 동일한 방법으로 행하였을 때도 수율의 차이가 거의 없었으며, 選擇的으로 exocyclic 이중결합만을 반응시켰다.

多段階 觸媒는 不均一系에 있어서 많이 알려져 있으며, 제올라이트, hydrocracking 촉매 등을 들 수가 있는데 Mosbach에 의한 不均一化 효소의 연구는 이를 生化學 분야로 확장시켰다. 이러한 촉매의 多機能性에서 몇 개의 사실을 고려하여야 할 필요성이 있는데, 둘 이상의 촉매 사이의 근접효과, 不均一化하였을 때 觸媒相互간의 融和性(compatibility), 중간체 농도를 매우 낮게 줄여서 反應速度를 증가시킬 수 있도록 연속반응을 동시에 진행할 수 있는 能力, 활성이 큰 活性點의 농도를 크게 해줄 수 있는 方法 등이 고려되어야 한다.

4. 問題點 및 結言

이상에서 간단하게 高分子 觸媒에 관하여 기술하여 보았다. 均一系 觸媒들에 비교하여 볼 때 여러가지의 혼란한 특성들——용이한 촉매의 회수, 立體的 性質, 極性 등에 의한 選擇的 反應效果, 무한한 회색효과 또는 농축효과, 不安定한 活性點의 安定化 등——에도 불구하고 아직도 밝혀지지 않은, 해결되어야 할 문제들이 많이 남아 있다. 活性點과 그 주위에 관한 정보가 많지 않기 때문에 새로운 不均一系 觸媒의 設計와 改良이 매우 어려우며, 또한 觸媒의 成分과 活性點의 構造에 변화를 줄 수 있는 조절 方法이 매우 제한되어 있다. 그리고 支持體인 重合體 자체의 安定성과 함께 또 다른 문제들도 야기되는데, 금속—리간드 結合이 자유라디칼 개시제들과 反應이 일어날 수 있으며, 不均一化에 의하여 정도가 약화되기는 하지만 많은 有機金屬化合物들이 공기중의 수분이나 反應에 사용되는 시약에 대해서 매우 민감하다는 등의 곤란한 문제가 있다.

이처럼 해결해야 될 수많은 문제들이 존재하고 있지만 不均一化에 의하여 얻어지는 여러 利點들로 보아, 앞으로 高分子 觸媒가 실제 工業的인 面으로도 중요한 위치를 차지하게 될 것이므로, 이에 따라서 새로운 高分子 觸媒의 개발과 함께 이들의 구조규명 및 성질등에 관한 더욱 많은 연구가 필요하게 될 것이다.

인 용 문 헌

1. H. Heinemann and J.J. Carberry, ed., "Catalysis Reviews, Science and Engineering." vol. 10, p 17~36, Marcel Dekker, New York, 1975.
2. H. Hirai, 高分子, **26**, 266 (1977).
3. R. H. Grubbs, *Chemtech*, 512 (Aug., 1977).
4. C.G. Overberger and K. N. Sannes, *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, **13**, 99 (1974); C.C. Leznoff, *Chem. Soc. Rev.*, **3**, 65 (1974); 趙義煥, 安光德, 화학공업의진보, **15**, 245 (1975).
5. D.P. Harrison, H.F. Rase, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **6**, 161 (1967).
6. A.J. Moffat, *J. Catal.*, **18**, 193 (1970).
7. R.H. Grubbs and L.C. Kroll, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 3062 (1971).
8. J.P. Collman, L.S. Hegedus, M.P. Cooke, J.R. Morton, G. Dolcetti, and D.N. Marquardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1789 (1972).
9. M. Capka, P. Svoboda, M. Cerny, and J. Hetfleite, *Tetrahedron Letters*, 4787 (1971).
10. J.P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 136 (1968).
11. W.D. Bonds, Jr., C.H. Brubaker, Jr., E.S. Chandrasekaran, C. Gibbons, R.H. Grubbs, and L.C. Kroll, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2128 (1975).
12. C.U. Pittman, Jr., B.T. Kim, and W.M. Douglas, *J. Org. Chem.*, **40**, 590 (1975).
13. C.U. Pittman, Jr., *Chemtech*, 416 (Jul, 1971).
14. R.J. Card, D.C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7733 (1977).
15. M. Cinouini, S. Colonna, H. Molinari, and F. Montanari, and P. Tundo, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 394(1976).
16. G. Gubitosa, M. Boldt, and H.H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5174(1977).
17. J. Reed, P. Eisenberger, B.K. Teo, B.M. Kincaid; *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5218 (1977).
18. Z.M. Michalska and D.E. Webster, *Chemtech*, 117 (Feb, 1975).
19. C.U. Pittman, Jr., L.R. Smith, and R. M. Hanes, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1742 (1975).
20. H.S. Bruner and J.C. Bailar, Jr., *Inorg. Chem.*, **12**, 1465 (1973).
21. E. Bayer and V. Schurig, *Chemtech*, 212 (Mar, 1976).
22. C.U. Pittman, Jr., S.E. Jacobson, Hiramoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4774(1975).
23. A. Davison and S.S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3017 (1974).
24. R.H. Grubbs, C. Gibbons, L.C. Kroll, W.D. Bonds, Jr., C.H. Brubaker, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2373 (1973).
25. R.H. Grubbs and L.C. Kroll, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3062 (1971).
26. N. Takaishi, H. Imai, C. A. Bertelo, and J.K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5400 (1976).
27. C.U. Pittman, Jr. and R.M. Hanes, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5402 (1976).
28. K. Mosbach, *Sci. Am.*, **26**, 225 (1971).
29. J.M. Tibbitt, B.C. Gates, and J.R. Katzer, *J. Catal.*, **38**, 505 (1975).
30. C.U. Pittman, Jr., and L.R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1749 (1975).