

아민고정화 MCM-41 염기촉매를 이용한 Knoevenagel 축합반응

최정식 · 안희승[†]

인하대학교 공과대학 화학공학과
402-751 인천시 남구 용현동 253
(2006년 7월 14일 접수, 2006년 7월 25일 채택)

Knoevenagel Condensation Reaction Using Amine-functionalized MCM-41 Base Catalysts

Jung-Sik Choi and Wha-Seung Ahn[†]

School of Chemical Engineering, Inha University, 253, Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea
(Received 14 July 2006; accepted 25 July 2006)

요 약

실리카계 메조 물질 MCM-41 지지체 위에 여러 방법으로 aminopropyltrimethoxysilane(APMS)을 표면 기능화 시킨 염기촉매를 제조하였고 표준 염기반응인 Knoevenagel 축합반응을 수행하여 촉매적 활성을 측정하였다. Methyltrimethoxysilane으로 추가 표면처리하거나, APMS를 염소함유 유기실란과 축합하여 2차 아민 형성 후 고정화 시킨 MCM-41 촉매(BAPM)를 제조한 결과, MCM-41 표면의 잔류 OH를 제거하고 물과의 수소결합으로 아민 활성점의 기능이 약화되는 것을 억제하여 높은 TON을 얻을 수 있었다. 코팅에 의해 표면에 많은 양의 아민이 고정화된 MCM-41은, 세공 내부의 반응 공간이 줄어들고, 인접한 아민 간의 수소결합으로 인하여 낮은 염기도가 예상되며 촉매 활성도 상대적으로 낮았다. 제조한 촉매 중에는 BAPM이 촉매 활성이 가장 우수하였다.

Abstract – A series of amine functionalized MCM-41 catalysts were prepared by aminopropyltrimethoxysilane grafting and their catalytic performance in Knoevenagel reaction of selected substrates was investigated. Water resistant and catalytically active amine grafted MCM-41 was prepared by post-synthetic silylation using methyltrimethoxysilane; hydrogen bonding of the water molecules formed during the condensation reaction to the active N group was suppressed, which led to high TON of the reaction. Amine functionalized MCM-41 prepared by coating method produced high conversion, but the TON of the catalyst was much lower than that of the amine grafted MCM-41; pore volume of the functionalized MCM-41 decreased substantially and large portion of the immobilized amine is believed to be hydrogen bonded to each other, which can result in decrease in the basicity of the N group. A secondary amine group was prepared by room temperature condensation between aminopropylsilane and chloropropylsilane, and the MCM-41 grafted with the secondary amine group demonstrated the highest catalytic activity among the catalysts prepared.

Key words: Mesoporous Silica, Aminopropyltrimethoxysilane, Silylation Solid Base Catalyst, Knoevenagel Condensation

1. 서 론

방향족의 알킬화반응, 올레핀의 이성질화반응, 수소화반응, 축합반응 등 많은 유기화합물 합성이 염기촉매에 의해 이루어진다. 이들 반응들은 대부분 균일계 염기촉매 하에서 진행되고 있지만, 이러한 염기촉매의 특성상 사용되는 촉매량이 반응 생성물의 당량만큼 필요하여 장치의 부식이나 폐수 등과 같은 환경적인 문제가 발생되고, 반응생성물과의 분리 등 적지 않은 개선이 요구되고 있다. 이러한 개선의 방법으로 고체촉매가 제시되고 있지만, 고체염기촉

매는 공기 중의 수분이나 이산화탄소 등에 의해 쉽게 피독 되어 촉매의 물성평가나 반응으로 적용이 어렵고, 고체 산 촉매에 비하여 상대적으로 늦게 연구가 활성화되어, 고체 산 촉매의 경우 100개가 넘는 상용화공정이 있는 반면, 고체 염기촉매의 경우는 상용화된 공정이 미미하고 연구도 아직 미진한 실정이다[1-3].

고체촉매에 대한 연구는 Pines 등에 의해 올레핀의 이성질화 반응이 Na/Alumina에 의해 촉진되는 보고가 시작으로서[4], 알칼리 금속 산화물, 알칼리 금속이 이온 교환된 제올라이트 등에 관한 연구가 많이 진행되었다. 이온 교환된 제올라이트의 경우, 교환된 알칼리 금속이 염기 세기에 미치는 영향은 그 알칼리 금속의 이온화 에너지에 비례해서 Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ 등의 순서를 보인다[5].

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: whasahn@inha.ac.kr

알칼리 금속의 담지는 금속산화물의 염기세기를 증가시킨다고 알려져 있는데, 특히 NaOH와 Na 금속을 알루미늄에 담지시켜 제조한 Na/NaOH/alumina와 KOH와 K 금속을 알루미늄에 담지시켜 제조한 K/KOH/alumina는 고체 초 강염기이며, 강염기 점의 생성은 금속 Na와 K의 이온화 때문에 생기는 것으로 생각된다[6].

이제까지의 고체염기촉매 연구는 올레핀의 이성질화반응같이 다루기 편리한 반응물을 사용한 모델반응을 통하여 고체 염기촉매의 기초적인 물리화학적 특성을 규명하고자하는 연구가 주를 이루었으나, 최근에는 균일계 액상 염기촉매에서 이루어지던 Michael 부가반응, Knoevenagel 축합반응 등을 고체 염기촉매를 사용하는 불균일계 염기 반응으로 대체하려는 연구가 주를 이루고 있으며, 특히 고부가가치 유기화합물 합성에 점점 더 많은 관심이 집중되고 있다[7-10]. 대표적으로 그동안 산 촉매하에서 이루어져 왔던 monoglyceride의 합성을 아민이 포함 된 메조세공물질을 이용하여 합성이 시도되었으며, 그 결과 순수한 α -monoglyceride의 수득률이 90% 이상으로 향상되었고, 여러 번의 재사용에도 안정적인 반응을 보여주었다[11, 12].

Choudari 등은 diamine 을 도입하여 Knoevenagel 축합반응을 수행하였다. monoamine에 비해 반응성이 우수하였고, 아세톤과 방향족 알데히드의 알돌축합반응까지 가능하였다[13]. Rodriguez 등은 quarternary ammonium hydroxide를 MCM-41 표면에 부착시켜 chromene의 합성을 시도하였다. 이때 염기의 세기에 의해 chromene과 coumarin에 대한 선택도가 결정되었고, 염기의 세기를 조절하여 반응생성물의 선택도를 조절하였다[14].

본 연구에서는 고체 염기촉매를 사용하는데 있어 중요한 문제가 될 수 있는 공기 또는 반응 중 생성되는 수분에 의한 염기 점의 활성 저하[1, 2, 8]를 줄일 수 있는 효과적 표면 처리방법을 연구하고자 하였다. 이러한 목적으로 aminopropyltrimethoxysilane(APMS)을 메조세공 실리카인 MCM-41에 고정화하여 합성한 촉매의 표면 처리방법을 달리하여 표준 염기반응인 Knoevenagel 반응을 수행하고 축합반응 촉매로서의 특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 합성

2-1-1. 확장된 세공을 지닌 MCM-41 지지체의 합성

확장된 세공을 지닌 MCM-41을 Lindlar 등[15]의 방법에 기초하여 제조하였다. 세공의 확장을 위하여, C_{16} TACI(hexadecyltrimethylammonium chloride)와 C_{12} TABr(dodecyltrimethylammonium bromide)을 혼합하여 구조배향제로 사용하였고, mesitylene를 팽창제로 사용하였다. 실리카 원으로는 콜로이드 실리카(HS-40, Ludox)와 용융 실리카(Cab-O-Sil M5)를 혼합하여 사용하였다. 혼합액의 물 비는 다음과 같았다. $SiO_2 : 0.542 NaOH : 0.116 C_{16}TMACl : 0.025 C_{12}TMABr : 0.75$ mesitylene : $30.3 H_2O$. 혼합액을 상온에서 30분간 교반 시키고 373 K에서 4일간 수열 합성한다. 합성 중 수열안정성을 증대시키기 위하여, pH는 아세트산으로 24시간마다 11.0 ± 0.1 으로 총 3회 조절한다. 합성된 물질은 여과한 후 증류수로 세척하고 353 K 진공에서 건조하였다. 건조된 시료를 823 K에서 4시간 소성하여 최종 생성물을 얻었다.

2-1-2. APM(aminopropylsilane grafted MCM-41)의 합성

제조한 MCM-41을 353 K, 진공에서 건조한다. 건조된 시료 1.5 g과 aminopropyltrimethoxysilane을 15 ml 톨루엔에서 환류시키면서 6시간 동안 교반한다. 합성한 시료는 여과 후 ethanol로 세척하고 353 K에서 건조한다.

2-1-3. SAPM(silylated aminopropylsilane grafted MCM-41)의 합성

위에서 제조한 APM 시료를 과량의 methyltrimethoxysilane을 사용하여 위와 동일한 방법을 반복하여 후 처리 과정을 거쳐서 시료를 제조한다.

2-1-4. CAPM(coated aminopropylsilane MCM-41)의 합성

353 K, 진공에서 건조된 시료를 100 ml 증류수에서 3시간 동안 끓인 후, 냉각, 여과의 과정을 거쳐 수분을 함유한 시료를 얻는다. Dean-stark 장치를 이용하여 젖어있는 시료의 물을 1.0~1.5 ml를 남겨 두고 제거한다. 이 시료 혼합액을 냉각 후, 과량의 3-aminopropyltrimethoxysilane을 첨가하고 환류시키면서 4시간 동안 가열한다. 합성한 시료는 여과, 세척 후 353 K에서 건조한다.

2-1-5. BAPM(bridged aminopropylsilane grafted MCM-41)의 합성

3-chloropropyltrimethoxysilane과 3-aminopropyltrimethoxysilane을 무수톨루엔에서 8시간 동안 상온에서 교반한다. 전 처리된 MCM-41에 이 혼합액을 첨가한 후, 환류조건에서 6시간 동안 가열, 교반한다. 합성한 시료는 여과, 세척 후 353 K에서 건조한다.

2-2. 촉매의 물성 분석

합성된 물질들 X선 회절 분석은 X-ray diffractometer(Rigaku, Miniflex, Target: $CuK\alpha$, Filter: Ni)를 사용하여 분석하였다. 표면적 및 평균 세공경 측정을 위해 전처리 과정(1.4 Pa. 이하의 압력, 383 K에서 10시간)을 거친 후 Micromeritics ASAP 2000 automatic analyzer를 사용하여 질소 흡착을 하였다. BET 방법으로 시료의 표면적을 측정하였고 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)법으로 세공 분포를 측정하였다. 메조 물질 내에 도입된 유기물질의 정량을 확인하기 위해 Porapack PQS 칼럼과 열전도 검출기(TCD)가 장착된 원소분석기(CE instrument)를 이용하여 CHNS 원소분석을 수행하였다(서울대학교 기초과학공동기기원에 의뢰). FT-IR spectrum(Bomem MB104)은 시료를 KBr에 압착시킨 pellet을 만들어 $500 \sim 1,400 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 투과도를 측정하였다. 또한, 세공 및 촉매의 형태를 확인하기 위해 TEM(Phillips, CM 200)을 사용하였다.

2-3. Knoevenagel 축합반응

합성한 메조 세공 아민 함유 물질들의 촉매적 활성 및 선택도를 비교하기 위해 알데히드와 활성 methylene 화합물을 이용하여 Knoevenagel 축합반응을 수행하였다. 반응기는 환류 냉각기와 항온조가 연결된 2중 자켓 2구 둥근 플라스크를 사용하였다. 반응은 톨루엔 15 ml를 용매로 하여 323 K에서 6시간 동안 수행하였다. 촉매는 20 mg을 사용하였고, 반응물의 몰비는 1:1이 되도록 10 mmol의 aldehyde와 10 mmol의 활성 methylene 화합물을 사용하였다. 알데히드는 benzaldehyde(99%, Aldrich), butyraldehyde(99.5%, Aldrich)를 사용하였고, 활성 methylene 화합물은 ethyl cyanoacetate(98%, Aldrich)와 diethyl malonate(97%, Aldrich)를 사용하였다. 반응 생성물들은 n-decane(99%, Aldrich)을 내부기준물질로 하여, 불꽃이온화 검출기(FID)와 HP-5 capillary 칼럼이 설치된 가스 크로마토그래프(HP 5890)를 사용하여 분석하였다.

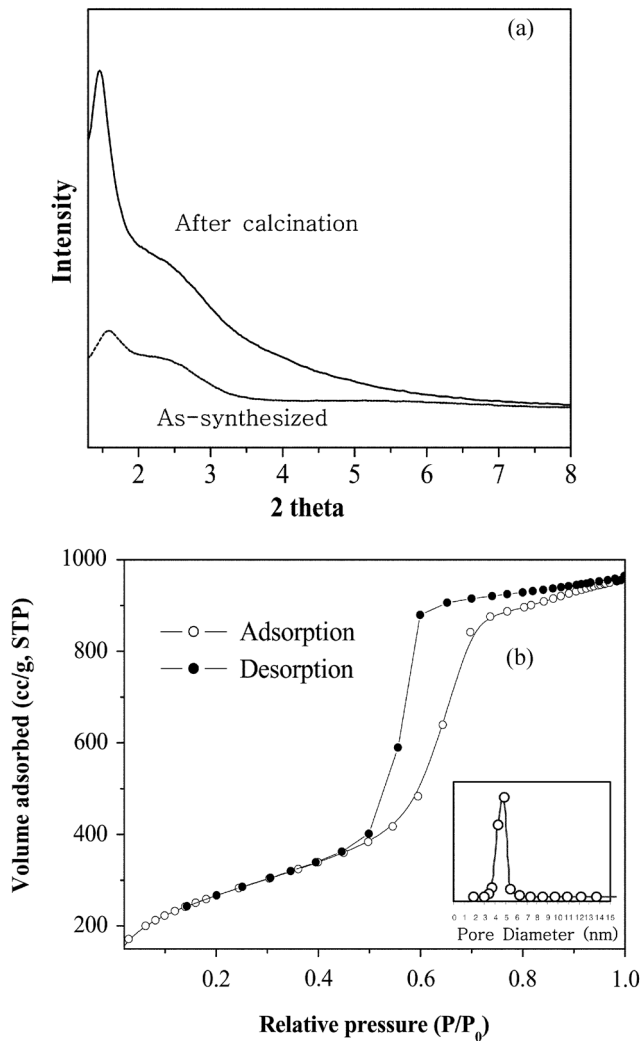


Fig. 1. XRD patterns(a) and N_2 adsorption-desorption plot(b) of enlarged MCM-41.

3. 결과 및 고찰

3-1. Functionalized MCM-41의 물성 분석

먼저 지지체로 이용한 확장된 세공을 지닌 MCM-41의 XRD 분석 결과 및 질소 흡착등온선을 Fig. 1에 각각 나타내었다. Fig. 1(a)의 XRD 패턴에서는 $1.0 \sim 3.0^\circ$ 범위에서 MCM-41의 메조 세공 구조를 나타내는 (1 0 0) 특성 피크를 관찰 할 수 있었으나, 피크가 비교적 넓은 2θ 영역에 걸쳐서 있고, (1 1 0), (2 0 0), (2 1 1) 면을 나타내는 다른 고각의 피크들은 나타나지 않았다. 832 K에서 소성 처리하여 계면활성제를 제거하면서 피크의 크기가 선명하게 성장하였다. 이러한 결과로 메조물질의 long range order는 감소하였으나, 세공경은 예상대로 크게 확장되었음을 알 수 있었다. Fig. 1(b)에는 질소 흡착법에 의한 메조 세공 물질의 흡착 등온선과 세공분포도 곡선을 나타내었다. 합성한 물질은 메조 물질의 특성을 나타내는 전형적인 IV 형태의 흡착 곡선을 보였으며 SBA-15과 같이 세공 크기가 확장된 메조 세공 물질에서 보이는 hysteresis loop의 형태가 관찰되었다. 평균 세공경의 크기는 4.8 nm, BET 표면적 $894 \text{ m}^2/\text{g}$ 그리고 BJH 방법으로 세공 부피를 계산한 결과 $1.32 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 값을

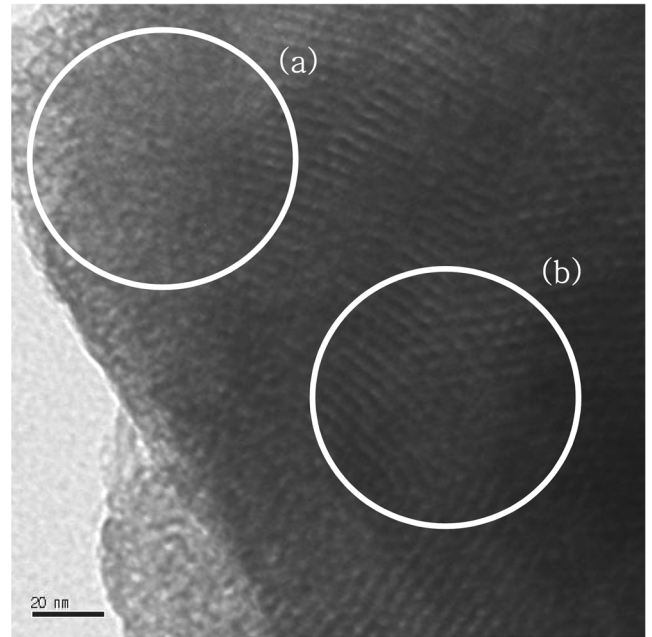
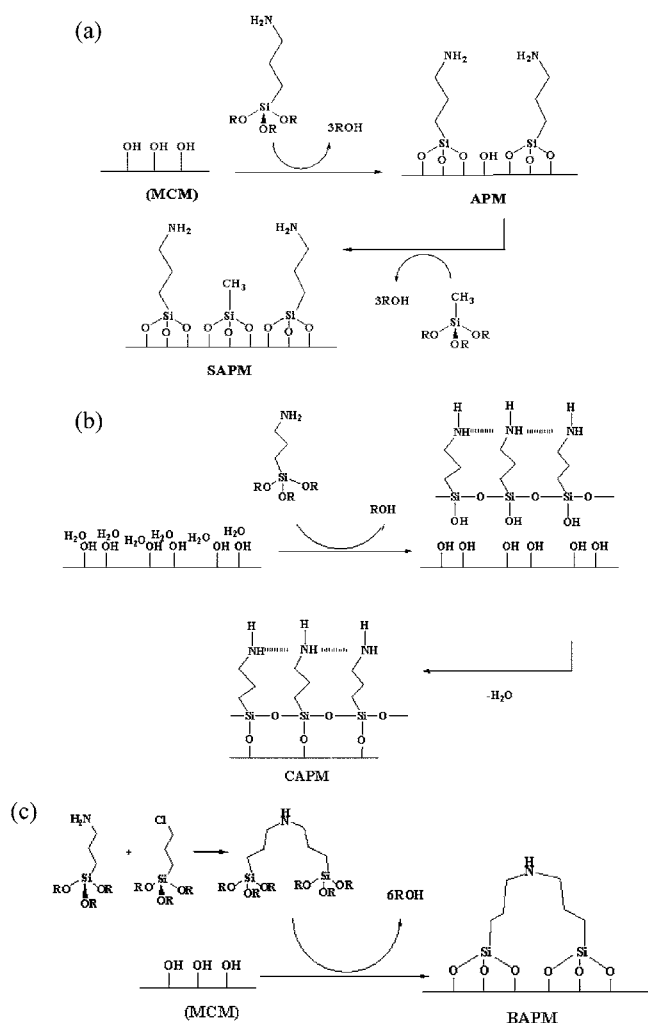


Fig. 2. TEM images of the pore-enlarged MCM-41.

나타내었다. 합성한 확장된 세공을 지닌 MCM-41의 실질적인 세공 형태를 확인하기 위하여 TEM 분석을 수행하였으며 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 합성한 물질의 많은 부분이 Fig. 2(a)와 같이 불규칙적인 세공구조가 관찰되었으나, Fig. 2(b)와 같이 세공의 모양이나 배열이 규칙적인 부분을 어렵지 않게 찾을 수 있었다. 이상의 분석 자료를 바탕으로, 합성한 확장된 세공을 지닌 MCM-41은 일반적인 방법으로 제조된 MCM-41에 비하여 2배 이상의 넓은 메조 세공을 지니고 있었고, 불규칙적인 세공 구조와 규칙적인 세공 구조가 혼재하고 있음을 알 수 있었다.

확장된 세공을 지닌 MCM-41을 합성 후 아민그룹이 포함되어있는 유기 실란 물질로 표면 처리를 수행하였으며, 표면기능화 과정을 Scheme 1에 표시하였다. 우선 MCM-41의 표면에 존재하는 Si-OH를 이용하여 아민그룹이 포함된 유기실란을 부착하여 APM (aminopropylsilane grafted MCM-41) 시료를 합성하였고, APM의 잔류 Si-OH를 silylation 처리하여 SAPM(silylated aminopropylsilane grafted MCM-41)를 합성하였다. 이렇게 표면 기능화시킨 시료들의 FT-IR 결과를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3(a)는 세공이 확장된 MCM-41의 IR 분석 결과이다. 보통의 MCM-41과 같이 960 cm^{-1} 에서 표면의 Si-OH 특성 피크가 선명하게 나타났다. 이 특성피크는 유기실란그룹으로 표면에 순차적으로 기능화한 다음 Fig. 3(b), (c)와 같이 모두 사라졌다. 두 번째로 CAPM(coated aminopropylsilane on MCM-41)은 Feng 등[16]이 thiol이 포함되어 있는 유기실란을 물을 이용하여 MCM-41의 표면에 대량으로 표면 기능화시킨 방법을 아민이 포함되어있는 유기실란물질에 대해서 적용하여 본 것이다. 마지막으로 BAPM은 염소가 포함된 유기 실란그룹과 아민이 포함된 유기실란그룹의 전 처리를 통해 아민의 수소와 염소와의 치환을 유도하였다. 이러한 방법을 통하여 아민의 양쪽에 유기실란그룹이 달린 2차 아민 전구체를 제조한 다음 MCM-41 표면에 기능화를 시도하였다.



Scheme 1. Functionalization procedure of grafting and silylation (a), coating (b), and secondary amine grafting (c) method.

이렇게 아민으로 표면을 기능화시킨 다양한 MCM-41의 물성을 조사하기 위해 질소 흡착법으로 비표면적, 세공크기, 세공부피 등을 측정하여 Table 1에 표시하였다. 최초의 물질이었던 MCM-41에 비해 CAPM이 가장 눈에 띄게 모든 수치들이 감소하였고, 다른 시료들도 조금씩 수치들이 감소하였다. 이러한 결과로 보아 MCM-41로의 유기실란의 도입이 성공적으로 잘 이루어진 것을 알 수 있었다. Table 2는 MCM-41에 기능화된 유기그룹의 정량을 위해 분석한 EA(elemental analysis) 결과들이다. APM의 C/N(carbon/nitrogen)의 비율이 3.57인 것으로 보아 유기실란에 포함되어 있는 대부분의 알

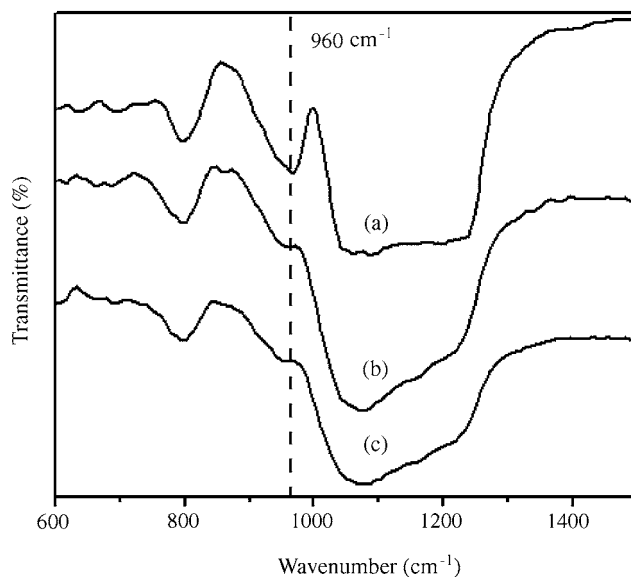


Fig. 3. FT-IR spectra of the pore-enlarged MCM-41(a), amine functionalized MCM-41(b), and silylated amine functionalized MCM-41(c).

Table 1. Textural properties of MCM-41 before and after functionalization

Sample*	Pore diameter (nm) ^a	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cc/g)
Parent	4.8	894	1.32
APM	4.4	618	0.97
SAPM	4.2	584	0.88
CAPM	2.7	478	0.57
BAPM	4.2	538	0.87

*refer to scheme 1 for APM: grafting aminopropyl-MCM-41, SAPM: silylated APM, CAPM: coated aminopropyl-MCM-41, BAPM: bridged aminopropyl-MCM-41.

^acalculated by BJH method using the desorption branch

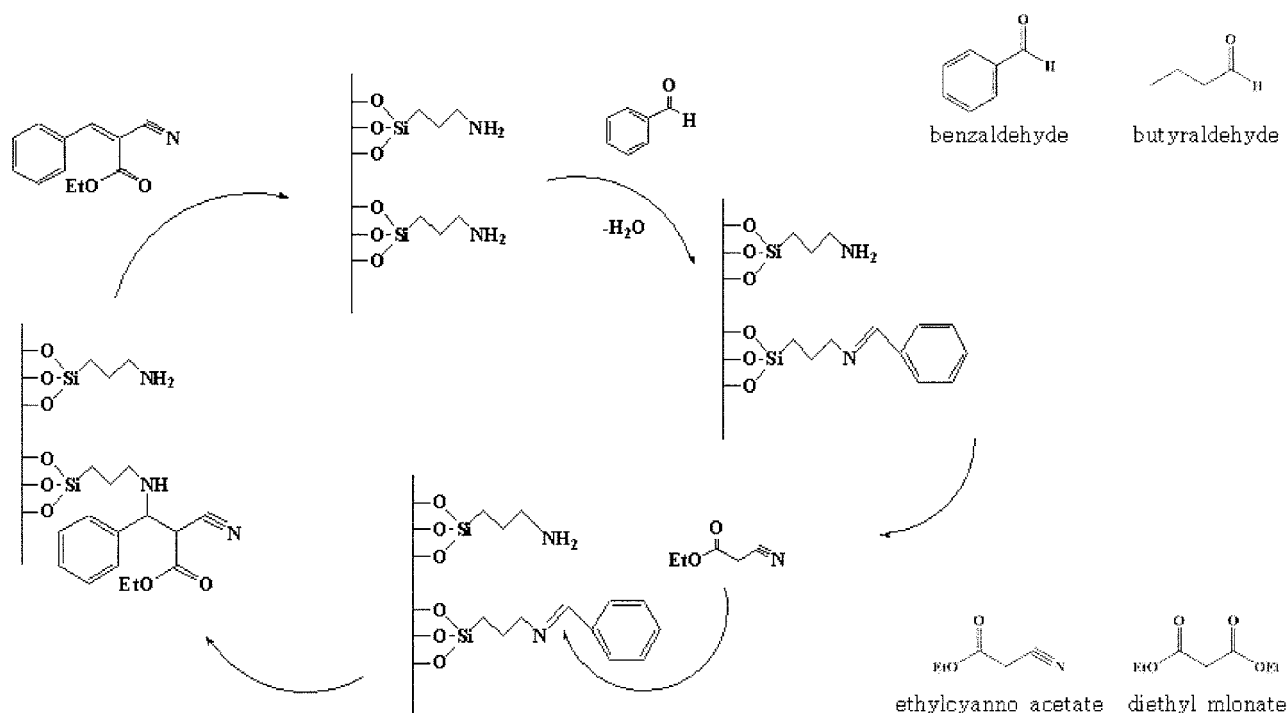
콕사이드가 MCM-41의 표면과 반응하여 알코올로 축합되어 분리된 것으로 생각되며, SAPM은 MCM-41 표면의 잔류 OH가 trimethyl 그룹을 포함하고 있는 유기실란의 결합으로 silylation이 이루어져 C/N 비율이 4.42로 증가하였다. CAPM은 C/N의 비율이 3.76인 것으로 보아, 역시 대부분의 알콕사이드가 유기실란간의 교차결합이나 MCM-41의 표면과의 반응으로 제거되었고, 다른 시료에 비해 촉매 무게에 대한 C, N의 절대량이 많은 것으로 보아 상당히 많은 양의 아민이 표면에 기능화된 것으로 판단된다. BAPM에서는 C/N

Table 2. Elemental analysis of various amine-functionalized MCM-41 catalysts

Sample	N (wt%)	C (wt%)	N (mmol/g)	C (mmol/g)	C/N (mol%)
APM	2.87	8.77	2.05	7.31	3.57
SAPM	2.50	9.50	1.79	7.92	4.42
CAPM	4.93	15.8	3.52	13.2	3.76
BAPM	1.97	8.87	1.41	7.39	5.22

^aatomic percent of nitrogen per gram catalyst

^batomic percent of carbon per gram catalyst



Scheme 2. Reaction pathway over the heterogeneous amine-grafted catalyst[9].

비율이 5.59로 완벽하게 2차 아민이 형성되었을 경우 예상되는 6(Scheme 1(c)참조) 보다 다소 낮은 수치였다. 따라서 2차 아민이 최대 90%가량 형성이 되었고 나머지 아민은 1차 아민으로 존재하는 것으로 생각되었다. 위의 자료들을 종합하여 보면, 세공이 확장된 MCM-41은 대부분이 불규칙적인 배열의 4.8 nm의 균일한 메조 세공을 지니고 있고, 이러한 MCM-41 시료에 아민이 포함된 유기 실란을 표면에 기능화시킨 비표면적, 세공크기, 세공부피 등이 감소하는 경향을 보인다. 또한, 표면기능화에 따른 도입량을 분석하여 보면, 코팅법의 경우 3.52 mmol/g으로 가장 많은 양이 도입되었고, APM의 C/N 비율은 3.57로 이론치에 근접하였고, silylation 후 C/N의 비율이 증가하는 것이 관찰되었다.

3-2. Knoevenagel 축합반응 특성

합성한 물질의 촉매 활성을 확인하기 위하여 알데히드와 활성

methylene 화합물을 반응물로 하여 Knoevenagel 축합반응을 수행하였다. MCM-41의 표면에 기능화시킨 아민이 염기 활성점으로 작용하는 Knoevenagel 축합반응은 Scheme 2에 표시한 바와 같이 아민과 알데히드의 결합으로 생기는 이민의 형성과 활성 methylene 화합물로부터 분리되는 수소의 이동에 의해 반응이 진행된다. 이렇게 하여 생성된 활성 methylene 중간체가 이민과 반응하여 반응 생성물 중간체를 형성하고, 주변 수소이온의 재결합을 통해 반응 생성물과 아민의 분리가 이루어지면서 반응이 순환을 한다. 2차 아민의 경우도 유사한 메커니즘으로 진행될 것이라 예상할 수 있다. 알데히드는 방향족 알데히드(benzaldehyde)와 지방족 알데히드(butyraldehyde)를 각각 사용하였고, 활성 methylene 화합물은 pKa가 낮은 ECA(ethyl cyanoacetate)와 비교적 pKa가 높은 DEM(dimethyl malonate)를 사용하여 반응의 특성을 알아보았다. 이와 같이 서로 다른 두 종류의 알데히드와 두 종류의 활성 methylene 화합물을 사

Table 3. Conversion and TON of the various amine-grafted catalysts

	Conversion				TON ^a			
	Benzaldehyde		Butyraldehyde		Benzaldehyde		Butyraldehyde	
	ECA ^b	DEM ^c	ECA	DEM	ECA	DEM	ECA	DEM
Parent	0	0	0	0	0	0	0	0
APM	88	10	94	33	215	24	229	80
SAPM	94	13	100	35	263	36	279	98
CAPM	92	8	93	28	131	11	136	40
BAPM	92	19	100	37	329	67	355	131

Reaction temperature 50 °C, time 6 h

^aturnover number : moles of product per moles of amine in catalyst

^bECA : ethylcyanno acetate, ^cDEM : diethyl malonate

용하여 Knoevenagel 축합반응을 수행한 결과를 Table 3에 정리하였다. 전체적인 반응의 경향은 방향족 알데히드의 전화율이 지방족 알데히드에 비해 조금씩 떨어졌고, DEM에 비해 ECA를 반응물로 하였을 때, 전화율은 월등히 높았다. 이러한 결과는 2가지 요인으로 설명이 되는데, 하나는 입체저항에 의한 효과로 상대적으로 입체저항이 작은 지방족 알데히드가 축합반응에 유리함을 알 수 있다. 다른 하나는 활성 methylene 화합물의 수소이온화도에 의해 반응성이 결정된다는 점이다. 즉, 수소이온이 쉽게 분리되는 pK_a 값이 낮은 ECA가 DEM에 비해 반응성이 우수하였다. 이렇게 알데히드의 종류에 의한 전화율의 차이보다 활성 methylene 화합물 종류에 의한 전화율 차이가 높은 것으로 보아, 아민과 알데히드의 결합은 순식간에 일어나고 활성 methylene 화합물에서 수소이온이 떨어지는 것이 반응속도 결정단계임을 알 수 있었다.

한편, 확장된 세공을 지닌 MCM-41의 아민 표면기능화에 따른 반응의 경향은 다음과 같았다. 아민 표면처리를 하지 않은 MCM-41은 축합반응이 전혀 진행하지 않았고, 반응성이 높은 ECA를 사용하였을 때는 아민을 고정시킨 후 silylation을 통하여 표면에 잔류 Si-OH 그룹을 제거한 SAPM이 가장 우수한 전화율을 보여주었다. 반면에 반응성이 낮은 DEM을 사용하였을 때는 BAPM이 가장 우수한 결과가 얻어졌다. 반응생성물의 물수를 활성점의 수로 나눈 TON(turn over number)을 사용하여 결과를 분석하면, BAPM에서 가장 우수한 결과가 나왔고, 다음으로 SAPM의 반응성이 높았다. CAPM의 전화율은 높았으나, 표면에 기능화된 아민의 양이 SAPM이나 BAPM에 비해 2배 이상 많아 TON은 가장 낮은 결과를 나타내었다. 높은 전화율을 보여주었던 CAPM이 단위활성점당의 반응성이 가장 낮은 이유는 많은 양의 아민이 도입되어 인접한 아민의 양이 증가하였고, 이러한 인접한 아민은 독립적으로 존재하는 아민에 비하여 활성이 크게 떨어졌기 때문이다. 이는 ECA와 DEM을 비교하여 보았을 때 확실히 나타났다. ECA를 반응물로 사용하였을 때 BAPM이나 APM보다 높은 전화율을 보여주었던 CAPM이 DEM을 반응물로 사용하였을 때, 오히려 더 낮은 전화율을 보여주었다. 높은 pK_a 를 갖는 DEM의 활성화가 활성점(아민)의 양보다는 활성점의 세기에 많은 지배를 받기 때문이다. 이러한 결과로 보았을 때, CAPM은 아민의 도입량은 다른 방법에 비해 월등히 높지만, 인접한 아민간의 수소결합 등으로 인한 활성의 저하로 염기도가 떨어진 것으로 사료된다. 유사한 사례로 Yang 등은 다양한 종류의 아민을 HMS에 도입을 하였고, 도입된 아민의 양이 증가할수록 반응활성이 떨어지는 경향을 보고하였다[17]. 또한, 상대적으로 낮은 양의 아민이 도입된 SAPM에서 APM에서 보다 높은 전화율이 관찰되었고, BAPM에서도 다른 물질에 비해 높은 TON 수치를 보여주었다. 표면에 아민을 기능화시킨 염기촉매는 그 특성상 공기 중의 수분이나 이산화탄소에 의해 쉽게 피독 되는데, 특히 축합반응의 경우 반응 중 물이 생성되기 때문에 아민 활성점이 쉽게 피독이 된다. Macquarrie 등은 Dean-Stark 장치를 이용하여 반응 중에 생성되는 물을 제거하면서 반응을 진행하였고, 그 결과, 물을 제거함에 따라 약 1.5배 이상의 전화율 차이를 보였고[8], Luechinger 등은 APM, SAPM과 유사한 촉매를 제조하여 이들의 수열안정성을 평가하였는데, SAPM은 물과 실리카 지지체의 접촉이 차단되기 때문에 APM에 비해 수열안정성이 크게 증가하였다고 보고하였다[18]. 이러한 이유로 표면에 OH를 제거되고 C/N 비율이 높아 물의 접근이 어려운 SAPM이나 BAPM이 활성점의 반응성이 우수한 것으로 보여진다. 또한,

BAPM은 표면기능화시 두 작용기의 치환반응으로 활성이 우수한 2차 아민을 형성하고[19], 입체저항이 없는 형태로 표면에 기능화가 진행될 수 있다고 사료된다. 또한, 치환반응이 일어나지 않은 일부 1차 아민은 독립적인 상태를 유지하기 때문에 단위활성점당 반응성이 높게 유지된다.

4. 결 론

세공이 확장된 MCM-41을 합성하였고, XRD 분석으로 확장된 메조구조를 확인하였다. 질소 흡착법으로 표면적($894 \text{ m}^2/\text{g}$), 세공의 크기(4.8 nm), 세공의 부피(1.32 cc/g) 등을 측정하였다. 아민이 포함된 유기실란을 이용하여 MCM-41 표면에 기능화를 하였다. Coating 방법으로 표면기능화를 한 CAPM은 2배 이상의 아민이 도입되어 높은 반응성을 기대하였으나, 기능화시킨 MCM-41의 세공 부피가 크게 감소하고, 상대적으로 많은 양의 아민 도입으로 인접한 아민 간의 수소결합이 생겨 아민의 활성을 저하시키는 요인이 되었다. SAPM은 일반적인 방법으로 표면 기능화시킨 APM에 비해 반응활성이 우수하였다. 이는 표면의 OH를 제거하여 아민의 활성을 높이고, 축합반응시 생성되는 물에 의한 아민의 피독을 방지한 결과이다. BAPM은 가장 높은 C/N 비율이 관찰되었고 표면에 높은 소수성을 지니, 활성점 피독 물질인 물을 효과적으로 배출 차단함으로써 가장 높은 TON 수치를 나타내었다. 또한, 유기실란 합성 전 처리 과정에서 활성이 높은 2차 아민 생성이 높은 촉매 활성의 주요 원인으로 생각된다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구사업 연구비에 의하여 지원되었으며(R01-2003-000-10382-0) 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Hattori, H., "Heterogeneous Basic Catalysis," *Chem. Rev.*, **95**(3), 537-558(1995).
- Ono, Y. and Baba, T., "Selective Reactions over Solid Base Catalysts," *Catal. Today*, **38**(3), 321-337(1997).
- Tanabe, K. and Hilderich, W. F., "Industrial Application of Solid Acid-base Catalysts," *Appl. Catal. A*, **181**(2), 399-434(1999).
- Pines, H. and Eschinazi, H. E., "Studies in the Terpene Series. XXIV.1 Sodium-catalyzed Double Bonds Migration and Dehydrogenation of d-Limonene, l- α -Phellandrene and of 2,4(8)- and 3,8(9)-p-Menthadiene2,2a," *J. Am. Chem. Soc.*, **77**(23), 6314-6321(1955).
- Mortier, W. J., "Zeolite Electronegativity Related to Physicochemical Properties," *J. Catal.*, **55**(2), 138-145(1978).
- Tanaka, K., Yanashima, H., Minobe, M. and Suzukamo, G., "Characterization of Solid Superbases Prepared from γ -alumina and Their Catalytic Activity," *Appl. Surf. Sci.*, **121-122**(2), 461-467(1997).
- Lin, X., Chuah, G. K. and Jaenicke, S., "Base-functionalized MCM-41 as Catalysts for the Synthesis of Monoglycerides," *J. Mol. Catal. A*, **150**(1-2), 287-294(1999).
- Macquarrie, D. J., Clark, J. H., Lambert, A., Mdoe, J. E. G. and

- Priest, A., "Catalysis of the Knoevenagel Reaction by γ -amino-propylsilica," *Reac. Func. Poly.*, **35**(3), 153-158(1997).
9. Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S. and Velty, A., "Designing the Dequate Base Solid Catalyst with Lewis or Bronsted Basic Sites or with Acid-Base Pairs," *J. Mol. Catal. A.*, **182-183**, 327-342 (2002).
10. Kim, K. S., Song, J. H., Kim, J. H. and Seo, G., "Preparation of Guanidine Bases Immobilized on SBA-15 Mesoporous Material and Their Catalytic Activity in Knoevenagel Condensation," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **146**, 505-508(2003).
11. Barcelo, G., Grenouillat, D., Senet, J. P. and Sennyey, G., "Pentaalkylguanidines as Etherification and Esterification Catalysts," *Tetrahed.*, **46**(3), 1839-1848(1990).
12. Cauvel, A., Renard, G. and Brunel, D., "Monoglyceride Synthesis by Heterogeneous Catalysis Using MCM-41 Type Silicas Functionalized with Amino Groups," *J. Org. Chem.*, **62**(3), 749-751(1997).
13. Choudary, B. M., Kantam, M. L., Sreekanth, P., Bandopadhyay, T., Figueras, F. and Tuel, A., "Knoevenagel and Aldol Condensations Catalysed by a new Diamino-functionalised Mesoporous Material," *J. Mol. Catal. A.*, **142**(3), 361-365(1999).
14. Rodriguez, I., Iborra, S., Rey, F. and Corma, A., "Heterogeneized Bronsted Base Catalysts for Fine Chemicals Production: Grafted Quaternary Organic Ammonium Hydroxides as Catalyst for the Production of Chromenes and Coumarins," *Appl. Catal. A:Gen.*, **194-195**, 241-252(2000).
15. Lindlar, B., Luchinger, M., Rothlisberger, A., Haouas, M., Pirngruber, G., Kogelbauer, A. and Prins, R., "Chemical Modification of High-quality Large-pore M41S Materials," *J. Mater. Chem.*, **12**(3), 528-533(2002).
16. Feng, X., Fryxell, G. E., Wang, L.-Q., Kim, A. Y., Liu, J. and Kemner, K. M., "Functionalized Monolayers on Ordered Mesoporous Supports," *Science*, **276**(9), 923-926(1997).
17. Yang, C., Jia, X. P., Cao, Y. D. and He, N. Y., "Functionalization of Hexagonal Mesoporous Silica and Their Base-catalytic Performance," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **146**, 485-488(2003).
18. Luechinger, M., Prins, R. and Pirngruber, G. D., "Functionalization of Silica Surfaces with Mixtures of 3-aminopropyl and Methyl Groups," *Micro. Meso. Mater.*, **85**, 111-118(2005).
19. Jaenicke, S., Chuah, G. K., Lin, X. H. and Hu, X. C., "Organic-inorganic Hybrid Catalysts for Acid- and Base-catalyzed Reactions," *Micro. Meso. Mater.*, **35-36**, 143-153(2000).