

상이동 촉매에 의한 Phenyl Glycidyl Ether와 이산화탄소의 부가반응

박 대 원 · 문 정 열 · 양 정 규 · 박 성 훈 · 이 진 국*

부산대학교 공과대학 화학공학과, *부산대학교 공과대학 고분자공학과

(1995년 6월 26일 접수, 1995년 11월 14일 채택)

Addition Reaction of Phenyl Glycidyl Ether with Carbon Dioxide Using Phase Transfer Catalysts

Dae-Won Park, Jeong-Yeol Moon, Jeong-Gyu Yang, Sung-Hoon Park, and Jin-Kook Lee*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan Nat'l Univ., Pusan 609-735, Korea

*Dept. of Polymer Science and Eng., College of Eng., Pusan Nat'l Univ., Pusan 609-735, Korea

(Received June 26, 1995, Accepted November 14, 1995)

요 약 : 본 연구는 이산화탄소와 phenyl glycidyl ether(PGE)의 부가반응에 대하여 상이동 촉매의 특성을 고찰한 것이다. 4급 암모늄염 상이동 촉매의 경우 알킬기의 크기가 크고 짝이온의 친수성이 강할수록 좋은 촉매활성을 나타내었다. 폴리에틸렌글리콜과 crown ether도 NaI와 함께 사용한 결과 효율적인 촉매임을 알 수 있었다. 이산화탄소의 압력이 증가하면 용매인 NMP에 대한 CO₂의 용해도가 증가하여 PGE의 전화율이 증가하였다. 또한 상이동 촉매의 역할이 포함된 반응메카니즘을 제시하였다.

Abstract: This study is related to the investigation of the characteristics of phase transfer catalysts on the addition reaction of carbon dioxide and phenyl glycidyl ether(PGE). Quaternary ammonium salts showed a good conversion of PGE at 1atm of CO₂. Among the quaternary ammonium salts tested, the ones with higher alkyl chain length and with more hydrophilic counter anion showed higher catalytic activity. Polyethylene glycol and crown ether were also effective catalysts when they are used with NaI. High pressure of CO₂ increased the conversion of PGE by increasing solubility of CO₂ in NMP. A mechanism of the reaction involving the role of phase transfer catalyst was also proposed.

1. 서 론

지구온난화 문제가 세계적인 관심을 끌게 되면서 이산화탄소의 효율적인 분리와 고정화에 관한 연구가 비교적 활발히 진행되고 있다[1]. 이산화탄소를 원료로 사용하여 화학물질을 제조하는 기술을 개발하는 것은 지구온난화 문제의 해결과 함께 이산화탄소가 보유하고 있는 값싼 산소와 탄소자원의 재활용 효과

를 겸비하고 있어서 범세계적으로 중요한 과제이다. 이산화탄소의 화학적 고정화 방법중에는 메탄올 합성, 메탄의 CO₂ 개질 등이 많이 연구되고 있는 실정이고, 이산화탄소를 에폭사이드와 반응시켜 5원환 carbonate를 합성하는 연구는 상대적으로 아주 미미한 실정이다. 5원환 carbonate는 극성, 배위 결합능, 반응성 등이 아주 강하여 극성용매, 전해질등으로 사용되고, 또한 기능성 고분자 재료의 원료 자원으로서

도 활용된다[2-5].

이산화탄소와 에폭사이드로부터 5원환 carbonate를 합성하는 반응은 몇년 전까지만 해도 주로 고압의 이산화탄소가 필요한 것으로 인식되어 왔다. Rokicki 등[5-7]은 여러 가지의 에폭사이드와 CO₂를 반응시켜 5원환 carbonate를 합성한 연구결과를 발표한 바 있는데 5~50의 고압하에서 주로 알칼리 금속염을 촉매로 사용하였다. 최근에는 Endo 등[8,9]이 poly(glycidyl methacrylate) 등과 같은 pendant epoxide group을 갖는 고분자에 CO₂를 직접 부가하여 5원환 carbonate를 관능기로 갖는 고분자를 상압에서 합성하는 방법에 관하여 연구하였다. 이들은 알칼리 금속염외에도 상이동 촉매로서 벤질트리메틸암모늄염이나 트리페닐메틸인산염을 촉매로 사용하였다.

본 연구에서는 phenyl glycidyl ether(PGE)와 CO₂의 부가반응에 대해서 대표적인 몇 가지의 상이동 촉매를 사용하여 활성을 조사하고 속도론적 연구를 실시하였으며, 다른 연구자들이 사용하지 않은 테트라알킬암모늄염 할로젠화물을 촉매로 사용하여 상이동 촉매의 양이온 및 음이온의 구조가 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 한편 가격이 저렴한 PEG와 NaI의 혼합촉매를 사용하여 CO₂의 압력상승에 따른 전하율의 변화를 관찰하고, 촉매의 역할이 포함된 반응 메카니즘에 관하여 고찰하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 4급염 촉매인 tetrabutylammonium chloride(TBAC, Sigma), tetraoctylammonium bromide(TOAB, Aldrich), tricaprylmethylammonium chloride(Aliquat 336, Aldrich) 등과 polyethylene glycol(PEG, Fluka), 18-crown-6(Sigma), NaI (Junsei), 그리고 용매인 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP, Junsei) 등 각종 시약은 모두 특급 시약이며 순도를 확인 후 그대로 사용하였다. 반응기로는 부피 300ml의 autoclave(Parr 4841)를 사용하였다. 먼저 질소 분위기에서 용매인 NMP에 용해시킨 phenyl glycidyl ether(PGE)와 촉매를 반응기에 넣은 후, 온도가 80℃에 이르면 이산화탄소를 몇차례 통과시켜 N₂를 몰아내고 CO₂만 반응기에 존재하도록 하고

3ml/min 정도의 아주 적은 유량으로 CO₂를 계속 흘린다. 그리고 교반을 시키면서 반응을 시작하여 임의의 반응시간에 시료를 주사기로 채취하여 분석을 실시하였다.

대표적인 실험의 경우, 1기압의 CO₂ 분위기에서 30mmol의 PGE와 3mmol의 상이동 촉매, 50ml의 NMP를 사용하였다. 분석은 불꽃이온 검출기가 부착된 가스크로마토그래프(HP5890A)에서 실시하였고, 이때 사용한 칼럼은 10wt% SE-30/chromosorb W이었으며 carrier gas는 헬륨을 30ml/min으로 사용하였고, 오븐온도는 180℃로 유지하여 PGE의 농도를 분석하였다. 한편 생성물인 4-(phenoxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one의 구조확인을 위해서는 원소분석기(Elemental Analyzer, Perkin-Elmer 240), ¹H-NMR과 ¹³C-NMR(Jeol PMX-60 SI, TMS를 내부표준물로 사용)을 사용하였다. 또한 적외선분광기(FTIR, Mattson Polaris)를 사용하여 1800cm⁻¹(carbonate, ν_{C=O})와 910cm⁻¹(oxirane, ν_{C-O-C})의 흡수띠 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

에폭사이드와 이산화탄소의 부가반응에 일반적으로 많이 사용되고 있는 촉매로는 알칼리 금속염과 4급염 상이동 촉매이므로 본 연구에서는 이것을 분류하여 별도로 기술하였다.

3.1. 4급염 촉매

현재 많이 사용하고 있는 상이동 촉매중의 하나인 4급염 촉매는 서로 다른 상사이에서 음이온을 전달하여 촉매작용을 하는 것으로 알려져 있다. 에폭사이드와 이산화탄소의 부가반응에 대해 4급염의 응용을 고찰하기 위해 100℃에서 benzyltrimethylammonium chloride(BTMAC), TBAC, Aliquat 336 등의 4급 암모늄염과 종래에 사용되던 NaI를 촉매로 사용하여 실험한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이것은 시간에 따른 PGE의 농도 변화를 나타낸 것으로 4급 암모늄염이 NaI보다 높은 활성을 보임을 알 수 있다.

본 반응은 상압에서 극소량의 CO₂를 계속 공급하면서 반복분석으로 수행되었으므로 반응중 용액속에

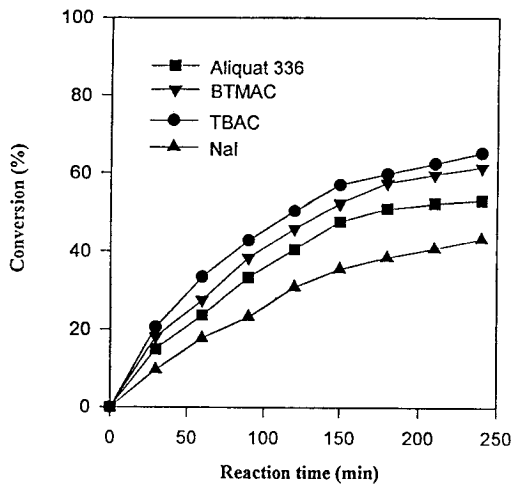


Fig. 1. Effects of catalysts on the conversion of PGE.

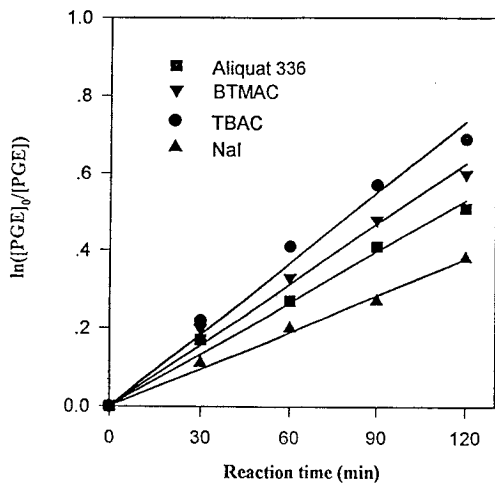


Fig. 2. Plot of $\ln([PGE]_0/[PGE])$ vs. reaction time at 100°C.

높아있는 CO_2 의 농도는 일정하다고 볼 수 있다. 그러므로 식(1)에 나타난 2차반응 형태의 PGE 소멸속도는 식(2)와 같이 PGE의 농도에 대하여 1차반응으로 나타낼수 있다.

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

$$-\frac{d[PGE]}{dt} = k'[PGE] \quad (2)$$

Table 1. Pseudo-first Order Rate Constant(k') with Various Catalysts

Catalysts	Rate Constant(1/min) $\times 10^3$
NaI	3.15
Aliquat 336	4.42
BTMAC	5.22
TBAC	6.12

Reaction Condition : 30mmol of PGE, 3mmol of catalyst, rpm=550, 50ml of NMP, time=4hr, T=100°C

Table 2. Effect of Quaternary Ammonium Cation on the Pseudo-first Order Rate Constant(k')

Catalysts	Rate Constant(1/min) $\times 10^3$
$Pr_4N^+Br^-$	1.23
$Bu_4N^+Br^-$	2.13
$Hex_4N^+Br^-$	2.78
$Oct_4N^+Br^-$	3.49
$Dod_4N^+Br^-$	2.78

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

여기서 $k' = k[CO_2]_0$ 이고, $[CO_2]_0$ 는 초기에 반응기에 용해되어 있는 CO_2 의 농도를 의미한다. 식(2)를 적분하면 식(3)과 같다.

$$\ln([PGE]_0/[PGE]) = k' t \quad (3)$$

따라서 시간에 대한 PGE의 농도를 측정하여 $\ln([PGE]_0/[PGE])$ 값을 계산하여 도시하면 직선의 기울기로부터 반응속도 상수 k' 를 구할 수 있다.

Fig. 1에 나타난 실험결과로부터 $\ln([PGE]_0/[PGE])$ 를 계산하여 시간에 따라 도시한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 4가지 촉매 모두에서 비교적 식(3)의 직선관계를 잘 만족함을 알 수 있다. 이 직선들의 기울기로부터 본 반응의 겉보기 반응속도상수 k' 를 구하여 Table 1에 나타내었다.

한편 4급염의 촉매성능은 중심 onium 원자의 종류, 양이온의 구조와 음이온의 종류, 유기용매의 극성, 수용액상의 무기염의 농도 등 여러 가지 인자의 영향을 복합적으로 받는 것으로 알려져 있는데[10] 본 연구에서는 4급염의 양이온과 음이온의 영향에 대해 중점적으로 고찰하였다.

Table 3. Effect of Counter Anions on the Pseudo-first Order Rate Constant (k')

Catalysts	Rate Constant(1/min)X10 ³
Bu ₄ N ⁺ HSO ₄ ⁻	0.68
Bu ₄ N ⁺ I ⁻	0.71
Bu ₄ N ⁺ Br ⁻	2.13
Bu ₄ N ⁺ Cl ⁻	3.00

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

3. 1. 1 4급염 양이온의 영향

4급염 촉매의 양이온의 골격구조가 촉매활성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 tetrapropyl-, tetrabutyl-, tetrahexyl-, tetraoctyl-, tetradodecylammonium bromide의 5가지 촉매를 사용하여 실험한 결과를 Table 2에 나타내었다. Phenyl glycidyl ether의 전화율은 알킬기의 크기가 Pr₄<Bu₄<Hex₄<Oct₄의 순서로 커질수록 증가하다가 Dod₄N⁺Br⁻의 경우에는 오히려 감소함을 나타내고 있다. 4급 암모늄염의 양이온의 골격구조가 큰 상이동 촉매는 친유성이 강하여 유기상으로의 분배가 잘 되며, 또한 음이온과의 거리가 멀어 떨어져 있기 때문에 음이온을 활성화하는 능력이 좋은 것으로 알려져 있다. 예를 들면 (C₄H₉)₄N⁺와 Br⁻의 간격은 6.28Å으로 Na⁺와 Br⁻의 간격인 2.85Å보다 약간 크지만 음이온의 활성화 정도는 크게 차이가 있어서 반응속도가 수천 내지 수만배 정도까지 증가될 수 있다고 보고되어 있다[10]. 그러나 tetradodecylammonium bromide 촉매의 경우에는 친유성이 너무 강하여 계면과의 접촉이 어렵게 되므로 [11] 음이온의 전달속도가 감소하여 전화율이 낮은 것으로 판단된다.

3. 1. 2 4급염 짝음이온(counter anion)의 영향

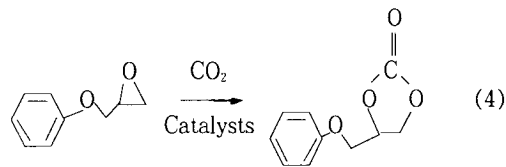
4급염(Q⁺X⁻) 촉매의 짝음이온이 반응활성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 tetrabutylammonium염의 음이온(X⁻)을 I⁻, Br⁻, Cl⁻, HSO₄⁻로 변화시켜 실험한 결과를 Table 3에 나타내었다. PGE의 전화율은 I⁻<Br⁻<Cl⁻ 순서로 증가함을 보이고 있는데, 이것은 이들 음이온의 친수성이 강할수록 Q⁺와 X⁻의 상호작용이 감소되어 음이온의 활성이 증대되기 때문으로 판단된다. 그리고 뒤에 기술할 에폭사이드

와 이산화탄소의 부가반응에 관한 메카니즘에 의하면 음이온이 에폭사이드에 친핵성 공격(nucleophilic attack)을 하는 것이 율속단계로 알려져 있으므로[12] PEG 전화율의 순서는 음이온의 친핵성(nucleophilicity)과도 일치되는 경향을 보여주고 있다. 요오드 이온처럼 유기상에서 4급 양이온과 강하게 결합하는 음이온은 반응속도가 아주 낮으며 간혹 촉매독으로 작용하는 경우도 있는 것으로 알려져 있다[10, 13].

한편 HSO₄⁻이온의 경우 친수성은 아주 큰 편이지만 본 실험의 경우 Bu₄N⁺HSO₄⁻가 용매인 NMP에 충분히 용해되지 않았기 때문에 PGE의 전화율이 낮게 나타났다. 4급 암모늄염 촉매에서 짝음이온의 영향은 반응계에 따라 조금씩 다르게 나타나는데 이것은 촉매의 용해도와 큰 관계가 있다고 보고되어 있다 [10]. Sasson 등[14]은 1,4-dichlorobutane의 formate 교환 반응에서 4급염의 활성이 촉매의 음이온에 따라 Cl⁻>Br⁻>I⁻>HSO₄⁻의 순으로 나타나고 있음을 보고하였다.

3. 1. 3 4급염 촉매의 역할

이산화탄소와 에폭사이드의 반응에 의한 5원환 carbonate의 합성(식(3))에 있어서 4급염 상이동 촉매의 역할은 Scheme 1의 반응기구조로 설명할 수 있을 것으로 판단된다[15].



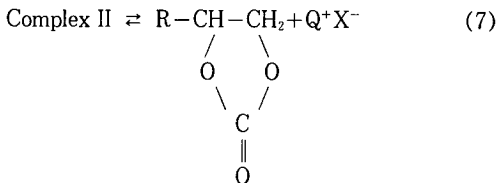
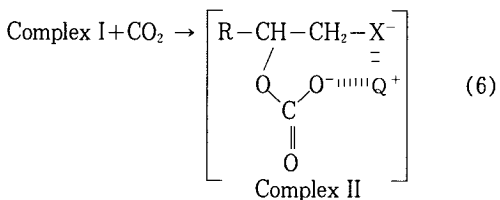
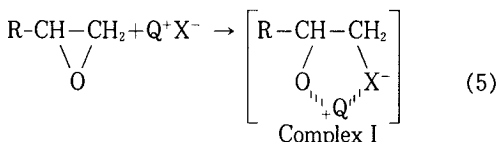
먼저 촉매의 음이온이 oxirane ring을 친핵성 공격하여 CH₂-O나 CH-O 결합이 깨어져서 식(4)와 같이 alcoholate 형의 착화합물(I)이 형성된다. 이 착화합물은 CO₂와 반응하여 식(5)와 같이 carbonate 형 착화합물(II)가 생성되고, 최종적으로 식(6)과 같이 dioxolone ring이 형성되어 5원환 carbonate가 생성되며 촉매는 다시 재사용 된다.

따라서 식(4)에 표시된 반응단계에서 4급염 촉매의 짝음이온의 친핵성이 높을수록 효율적인 촉매가

Table 4. Pseudo-first Order Rate Constant(k') with NaI and Crown Ether Catalyst System

Catalysts(mmol)	Rate Constant(1/min)X10 ⁴
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 : 10mmol of PGE, rpm=300, 50ml of NMP, time=4hr, T=80°C.



Scheme 1. Scheme of PGE addition reaction with CO₂ under phase transfer catalyst.

될 수 있는데 앞의 실험결과에서도 Q⁺I⁻ < Q⁺Br⁻ < Q⁺Cl⁻의 순서로 음이온의 친핵성이 증가할수록 PGE의 전화율이 높았다. 한편 4급염의 양이온은 에폭사이드를 활성화시키는 단계에서 음이온(X⁻)의 활성화를 촉진시킬 수 있는 구조를 가진 것이 좋은 촉매이므로 Pr₄N⁺ < Bu₄N⁺ < Hex₄N⁺ < Oct₄N⁺의 순으로 양이온의 구조가 클수록 음이온을 더 쉽게 활성화시킬 수 있어서 높은 활성을 나타내었다.

3. 2 NaI와 양이온 치환 상이동 촉매와의 혼합촉매

알칼리 금속염이 에폭사이드와 CO₂의 부가반응에

Table 5. Pseudo-first Order Rate Constant(k') with NaI and PEG Catalyst System

Catalysts(mmol)	Rate Constant(1/min)X10 ³
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 : 10mmol of PGE, rpm=300, 50ml of NMP, time=4hr, T=80°C

서 촉매로 사용된 것은 잘 알려져 있으므로 본 연구에서는 NaI를 선정하여 폴리에틸렌글리콜(PEG)이나 18-crown-6 등과 혼합하여 촉매로 사용한 실험 결과를 기술하고자 한다.

3. 2. 1 Crown ether 와의 혼합촉매

18-crown-6를 단독 혹은 NaI와 공동으로 사용한 경우의 시간에 대한 PGE의 전화율을 Table 4에 나타내었다. NaI만 사용한 경우에 반응 4시간 후의 PGE의 전화율은 12.1%였으나 여기에 18-crown-6를 첨가하면 전화율이 증가함을 알 수 있다. 한편 NaI의 양을 1mmol에서 3mmol로 증가시킨 경우에는 PGE의 전화율은 크게 증가하지 않았다. 그러나 촉매로서 0.1mmol의 18-crown-6를 단독으로 사용한 경우 그 전화율이 7.1%로 낮게 나타남을 알 수 있다. Crown ether 계열의 상이동 촉매는 양이온과 착체를 형성하여 활성 음이온의 상이동을 촉진시키는 촉매로 알려져 있으나[15] 18-crown-6 단독으로 사용한 본 반응의 경우에는 착체를 이룰 양이온이 존재하지 않기 때문에 낮은 전화율을 보이는 것으로 판단된다.

한편 Kihara 등[12]은 crown ether를 금속염 촉매에 첨가하면 촉매의 활성이 감소한다고 보고하였는데 이들은 이것을 강한 리간드 존재하에서는 양이온의 Lewis acidity가 감소되기 때문으로 설명하였다. 그러나 본 연구에서 촉매로 NaI와 18-crown-6를 공동으로 사용한 결과 이와는 대조적으로 상이동 촉매의 영향을 알 수 있었다. Crown ether의 경우 용매인 NMP에서는 배위능력이 매우 낮기 때문에

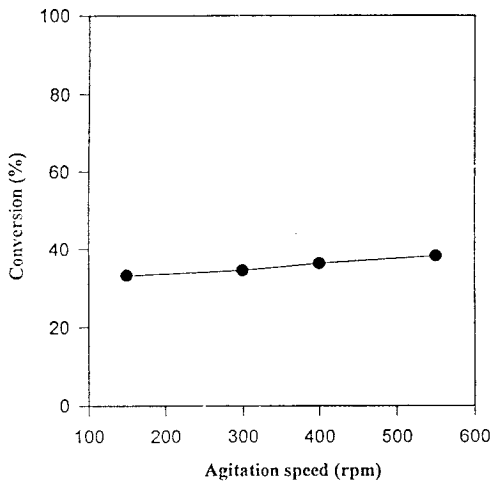


Fig. 3. Effects of agitation speed on the conversion of PGE.

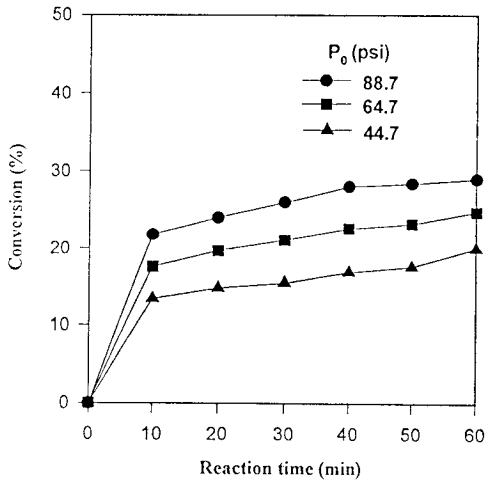


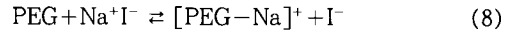
Fig. 4. Effects of CO₂ partial pressure on the conversion of PGE.

Kihara 등의 주장이 완전한 것은 아니라고 판단된다 [16].

3. 2. 2 폴리에틸렌글리콜(PEG)과의 혼합촉매

상이동 촉매인 PEG의 분자량을 150, 200, 400, 2000, 4000로 달리하여 NaI와 공동으로 사용한 실험의 결과를 Table 5에 나타내었다. NaI만을 사용하여

실험한 결과보다 PEG와의 혼합 촉매를 사용한 경우가 더 좋은 PGE 전화율을 보임을 알 수 있다. 이는 다음과 같이 PEG가 Na⁺ 양이온과 착염을 형성하여 에폭사이드 고리를 친핵 공격하는 음이온인 I⁻의 활동을 원활하게 해주기 때문이라 판단된다.



Rokicki 등[7]도 이산화탄소와 epichlorohydrin 으로부터 4-chloromethyldioxolone을 합성하는 반응에서 KI와 PEG-1500을 사용한 결과 PEG를 첨가함으로써 수율이 증가함을 관찰하였다. 그러나 이들은 반응압력이 40atm으로 높은 조건에서 실험을 수행하였고 반응물의 몰수에 비하여 KI는 6.5배, 상이동 촉매는 2~5배로 과량 사용하였다.

한편 NaI와 PEG-4000의 혼합촉매에 교반속도를 150~550rpm으로 변화시킨 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 교반속도가 150~550rpm으로 변함에 따라 PGE의 전화율이 거의 일정한 값을 보임을 알 수 있다. 본 반응의 총괄 반응은 기상에서 이산화탄소의 NMP로의 물질전달과 에폭사이드 고리에 대한 친핵 공격, 이산화탄소의 부가를 거쳐 5원환 carbonate를 형성하는 반응단계로 나누어 볼 수 있다. 교반속도가 증가함에 따라 기상의 이산화탄소와 NMP의 접촉면적이 증가하여 이산화탄소의 물질전달 속도가 증가할 것으로 예상되나 본 실험의 범위에서 총괄반응에는 그다지 큰 영향이 없었다.

3. 2. 3 CO₂ 압력의 영향

PGE와 CO₂의 부가반응에 미치는 CO₂ 압력의 영향을 관찰하기 위하여 앞의 반회분식 실험과는 달리 고압반응기(Parr 4841)를 이용하여 회분식 반응기에서 더 많은 양의 PGE와 촉매를 사용한 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림은 이산화탄소의 초기 압력이 다른 세가지 경우에 대하여 촉매로는 NaI 6mmol과 PEG-4000 1.2mmol을 사용하고, PGE 60mmol과 NMP 120ml를 사용하여 시간에 따른 이산화탄소의 압력변화를 측정한 다음 이로부터 계산한 PGE의 전화율을 도시한 것이다.

반응이 진행됨에 따라 용매인 NMP에 녹아 있는 CO₂가 PGE와 반응함으로써 기상의 CO₂가 계속 용

매에 용해되기 때문에 압력의 감소가 일어나게 된다. 이산화탄소의 초기압력이 44.7에서 88.7psi로 증가할수록 PGE의 전화율이 증가하고 있다. 이는 Henry의 법칙($x=H'P$)에서 Henry상수(H')가 일정한 경우 CO_2 의 용해도(x)는 CO_2 의 압력(P)이 증가할수록 커져서 Scheme 1의 식(5)의 반응이 촉진되기 때문으로 판단된다.

3. 2. 4 촉매의 역할

앞에서 제시한 4급염 촉매의 역할과 반응메카니즘(Scheme 1)으로부터 NaI만 촉매로 사용한 경우와 NaI와 PEG의 혼합 촉매를 사용한 경우의 촉매역할을 유사하게 설명할 수 있다. 촉매로서 NaI를 사용한 경우에는 Scheme 1에서의 X^- 의 역할과 같이 음이온인 I^- 가 oxirane ring에 친핵성 공격하여 alcoholate형의 착화합물을 형성한 후 이것이 CO_2 와 반응하여 carbonate형 착화합물이 형성되고 dioxolone ring이 형성되는 과정을 거쳐 최종적으로 5원환 carbonate가 생성되는 것으로 판단된다.

한편 NaI와 PEG의 혼합 촉매를 사용한 경우에는 앞에 나타난 식(5)에서의 반응으로 형성되는 $[\text{PEG-Na}]^+$ 가 Scheme 1에서의 Q^+ 의 역할을 하고, 친핵성 공격을 할 음이온 I^- 의 활동을 더욱 원활하게 해주는 것으로 판단된다.

4. 결 론

상이동 촉매에 의한 phenyl glycidyl ether와 이산화탄소의 부가반응을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 4급 암모늄염, NaI, PEG와 NaI의 혼합물 등을 본 반응의 촉매로 사용한 결과 1기압 하에서 PGE로부터 비교적 좋은 수율로 4-(phenoxyethyl)-1,3-dioxolan-2-one을 합성할 수 있었다.

2. 4급 암모늄염을 상이동 촉매로 사용한 경우 알킬기가 커질수록 친유성이 증가하여 상이동 촉매의 유기상으로의 분배를 촉진시켜 반응 활성이 높았다. 실험에 사용한 4급 암모늄염의 짝음이온은 $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{HSO}_4^-$ 의 순서로 반응활성이 좋은 것으로 나타났다.

3. 4급 암모늄염 촉매나 NaI는 이들의 음이온이 5원환 carbonate 합성과정에서 에폭사이드 고리를 친핵성 공격하여 활성화시키는 역할을 하는 것을 알 수 있었다. NaI와 PEG의 혼합촉매에서는 $[\text{PEG-Na}]^+$ 의 형성으로 음이온의 활동이 더욱 원활하게 되므로 반응활성이 높게 나타남을 알 수 있었다.

4. CO_2 압력을 달리하여 실험한 결과 CO_2 의 압력이 증가할수록 NMP에서의 CO_2 용해도가 증가하여 PGE 전화율이 증가하였다.

감 사

본 연구는 통상산업부의 에너지자원 기술개발 지원센터에서 연구비를 지원하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. J. Choi and K. W. Lee, *Catalysis*, **11**, 77 (1995).
2. C. Reichardt, "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", VCH, Weinheim, 2nd edition(1988).
3. H. E. Katz, *Macromolecules*, **20**, 2026(1987).
4. R. Nomura, M. Kori and H. Matsuda, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **9**, 739(1988).
5. G. Rokicki, J. Pawlicki, and W. Kuran, *Polym. J.*, **17**, 509(1985).
6. G. Rokicki and P. Jezewski, *Polym. J.*, **20**, 409 (1988).
7. G. Rokicki, W. Kuran and B. P. Marcinak, *Monat. Chem.*, **115**, 205(1984).
8. N. Kihara and T. Endo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 937(1994).
9. N. Kihara and T. Endo, *Makromol. Chem.*, **193**, 1481(1992).
10. C. M. Starks, C. L. Liotta, and M. Halpern, "Phase Transfer Catalysis", Chapman & Hall, New York(1994).
11. A. W. Herriott and D. Picker, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 97, 2345(1975).
12. N. Kihara, N. Hara and T. Endo, *J. Org. Chem.*, **58**, 6198(1993).
13. E. V. Dehmlow and M. Lissel, *Tetrahedron Lett.*, 1783(1983).
14. Y. Sasson and H. A. Zahalka, *Can. J. Chem.*, **67**, 245(1989).
15. R. A. Schultz, D. M. Dishong, and G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 625 (1982).
16. S. F. Lincoln, I. M. Brereton and T. M. Spotswood, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8134(1986).