

## 고분자에 지지된 천이금속촉매 (II). Chitosan에 지지된 Tungsten촉매를 사용한 Maleic Acid의 에폭시화

이학기 · 신영조\*

경북대학교 공과대학 공업화학과

\*부산대학교 공과대학 고분자공학과

(1984년 1월 18일 접수, 1984년 3월 13일 심사완료)

**요약:** 에폭시 화합물은 고분자공업에서 가소제와 에폭시 수지를 제조하는 중간체로서 매우 중요하다. 촉매 존재 하에서 과산화수소로서 올레핀을 에폭시화시키는 연구와 특허는 매우 많다<sup>1,2</sup>. 여기에 사용되는 무기촉매로서 W, Mo, V, Os, Zr, Th, Nb, Ta, Cr, Ru, 등의 금속산화물이 널리 사용되고 있다. maleic acid를 산화시켜 cis-epoxysuccinic acid를 만들때 촉매로서 텅스텐의 산화물이 특히 유효함이 알려졌다<sup>3</sup>. 본 연구는 천연고분자물질인 chitosan에 텅스텐을 지지시킨 chitosan-tungsten착제를 촉매로하여 maleic acid를 에폭시화시켜 cis-epoxysuccinic acid를 만들때 고분자에 지지된 촉매의 개념을 소개하였고 이 불균일계의 반응이 의사균일반응이라고 가정했을때 60°C에서 반응속도항수,  $k$ 를 구하였다. 이 연구에서 얻어진 결과는 다음과 같다.

1) Chitosan에 지지된 텅스텐촉매는 maleic acid를 산화시켜 cis-epoxysuccinic acid를 만들때 훌륭한 촉매효과가 있었다. 2) 수소이온농도(pH)가 반응속도항수,  $k$ 에 미치는 영향이 현저했는데 가장 좋은 pH조건은 pH5였다. 3) 반응계에 존재하는  $WO_3$ 의 농도가 일정할때(표 2에서  $V/W=50$ ) 60°C에서 반응속도항수,  $k$ 는 담체에 지지된  $WO_3$ 의 함량이 작을수록 증가했는데 촉매 중의  $WO_3$ 의 함량이 5%, 10%, 20%, 30%일때 반응속도항수,  $k$ 는 각각  $33.4 \times 10^{-3}$ ,  $29.1 \times 10^{-3}$ ,  $17.9 \times 10^{-3}$  및  $12.4 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$ 였다. 4) 이 사실은 고분자에 지지된  $WO_3$ 의 함량이 작을수록 균일하게 지지되어 반응장의 제공이 균일하고  $--NH_2$  및  $--OH$ 기등의 인접기의 효과에 의한 것으로 생각된다.

### 1. 서 론

에폭시화합물은 산업적으로 매우 중요한 화합물로서 플라스틱의 가소제 및 에폭시수지의 제조 원료일 뿐 아니라 반응성이 크므로 다른 합성의 원료 물질로 널리 사용된다. 올레핀을 과산화수소 혹은 유기과산화물로서 산화시켜 에폭시화합물로 만들 때의 촉매로서 W, Mo, V, Os, Ti, Zr, Th, Nb, Ta, Cr, Ru 등의 산화물이 널리 사용되는데 그 중에서도 특히 W의 산화물이 유효한 것으로 알려져 있다<sup>4</sup>. 그런데 이들 금속 산화

물을 촉매로 사용하여 올레핀을 산화시킬때 특히 텅스텐 산화물을 촉매로 사용할 때 촉매효과는 좋으나 다음과 같은 불리한 점이 있다. 첫째 생성물과 촉매와의 분리가 용이하지않아 고가인 촉매의 회수가 어렵고, 둘째 생성물이 잔존하는 미량의 촉매가 생성물의 안정도를 손상시키고 독성을 일으키는 경우가 있다<sup>5</sup>. 이러한 결점을 보완하기 위하여 용해성인 촉매를 고분자 물질에 고정시켜 불용성 촉매로 만들어 사용함으로써 생성물로부터 촉매의 분리와 재생을 용이하게 할 수 있다. 촉매의 고분자화는 여러 사람들에 의하여

고분자에 지지된 친이금속촉매 (II) Chitosan에 지지된 Tungsten촉매를 사용한 Maleic Acid의 에폭시화

시도되어 왔다<sup>6,7</sup>. 고분자 착체를 촉매로 한 산화 반응에는 여러가지 형태의 고분자 물질 혹은 이온교환수지를 담체로 한 금속의 착체가 촉매로 사용되고 있다<sup>8-12</sup>.

Chitin 혹은 poly(N-acetyl-D-glucosamine)은 셀룰로오스의 2의 자리에 acetyl amino기가 붙은 다당류로서 자원적으로 대단히 풍부하다. 이 chitin을 알칼리처리하여 탈아세틸화한 chitosan은 한 분자 내에  $-NH_2$ 기와  $-OH$ 기가 공존하는 천연 고분자 물질로서 매우 재미있는 물질이다. 이 chitosan은 여러가지 금속과 작용하여 고분자 착체를 형성할 뿐 아니라<sup>13</sup> 어떤 때는 chitosan에 존재하는  $-NH_2$ 기가 제 4급 암모늄 형태로 되어 음이온교환을 하는 경우도 있다<sup>14</sup>.

본 연구는 자원적으로 대단히 풍부한 chitosan을 담체로 하고 텅스텐을 고정시켜 chitosan-tungsten착체를 만들고 이 고분자 착체 촉매를 사용하여 maleic acid를 산화시켜 cis-epoxy succinic acid를 만들 때의 동력학적인 면을 고찰하려고 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약 및 기기

$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ , 무수말레인 산 및 epichlorohydrin은 東京化成의 특급 시약을 그대로 사용하였고, 양이온교환수지는 Dowex-50(Dow Chemical Co.)를 사용하였다. IR은 Perkin-Elmer 1130을 사용하였고 pH meter는 Metrom E-632를 사용하였으며 항온 반응조는 Yamato제의 Uni-Thermo bath를 사용하였다.

### 2-2. Chitin의 조제

Chitin은 오징어 뼈를 잘 씻어 으물을 제거하고 5~6% (V/V)의 염산에 담구어 실온에서 가끔 저어주면서 24시간동안 방치하면 내 중의 탄산칼슘은 염화칼슘으로 되어 물에 용해되어 제거된다. 이 탈칼슘된 오징어 뼈를 물로써 잘 씻은 다음 5% 가성소다 용액에 계면 활성제를 약간 가하여 4~6시간동안 끓이면 단백질이 제거된 조제 chitin을 얻을 수 있다. 이 조제 chitin을 물로 씻은 다음 색소를 제거하기 위하여 0.5%의 과망간산칼륨 용액에 담구어 가끔 교반하면서 1

시간동안 처리하고 충분히 수세한 후 1% 수산용액에 넣어 60~70°C에서 30분동안 처리하면 순백색의 chitin을 얻을 수 있다. 철 및 망간을 제거하기 위하여 1% HCl 용액으로 처리한후 잘 수세하여 건조시켜 사용하였다. 여기서 얻어진 chitin의 IR spectrum은 Fig.1.의 (A)와 같다.

### 2-3. Epichlorohydrin으로 가교된 Chitosan의 조제

Chitin의 N-acetyl기를  $-NH_2$ 기의 보호기로 이용하여  $-NH_2$ 기를 보호하고, Chitin을 epichlorohydrin으로 가교결합시켜 epichlorohydrin으로 가교된 chitin을 얻고 이것을 강염기중에서 탈아세틸하여 epichlorohydrin으로 가교된 chitosan을 얻기 위하여 다음과같이 처리하였다. 2-2에서 얻은 chitin분말 10그램을 100ml의 증류수에 현탁시켜 30분동안 끓인다. 6그램의 epichlorohydrin을 가하여 환류시키면서 끓이면 25%가성소다 용액 100ml를 가하여 120°C에서 2시간동안 끓여 가교생성물을 얻었다. 이를 수세한 다음 200ml의 40%가성소다용액에 넣고 10mmHg 감압하 상온에서 500시간 처리한 다음 중성이 될때 까지 수세하고 건조시켜 사용하였다. 여기서 얻어진 chitosan은 산과 알칼리에 안정하여 용해하

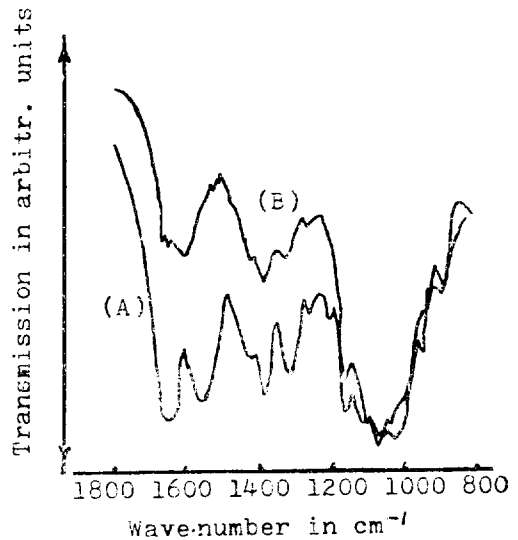
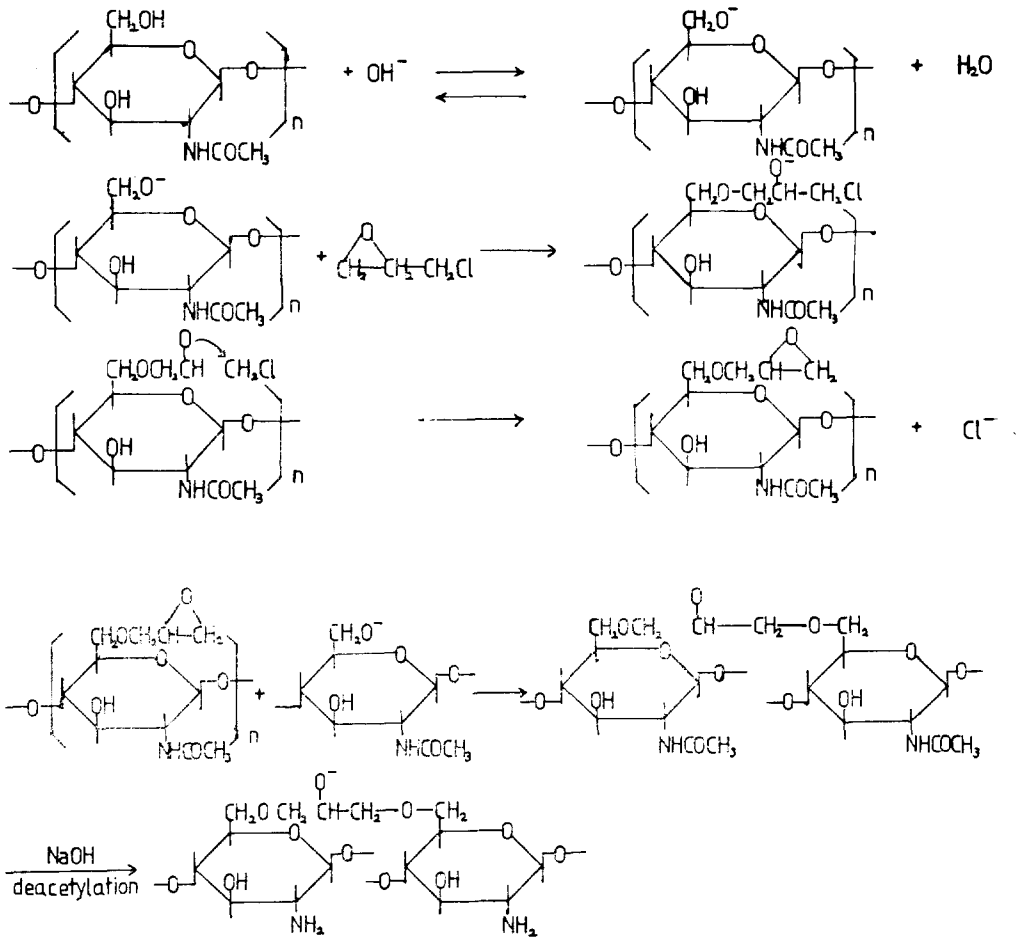


Fig. 1. IR spectra of the chitin(A) and chitosan (B).



지 않으므로 중화적정법에 의한 탈아세틸화도를 적정할 수 없었으나 epichlorohydrin으로 가교시키지 않은 chitin을 같은 조건하에서 탈아세틸하여 중화적정법으로 탈아세틸화도를 측정한 결과 약 90%의 탈아세틸화도를 나타내었고 이것의 IR spectrum은 Fig.1의 (B)와 같다.

野口, 荒戸, 駒井<sup>18</sup> 등이 분석한 epichlorohydrin으로 가교시킨 chitosan수지의 질소량 분석 결과는 Table 1과 같이 보고하였다. 즉 탈아세틸화에 의해서 생성된 질소는 대부분 제 1 아민 형태의 아민으로 존재함을 알 수 있다.

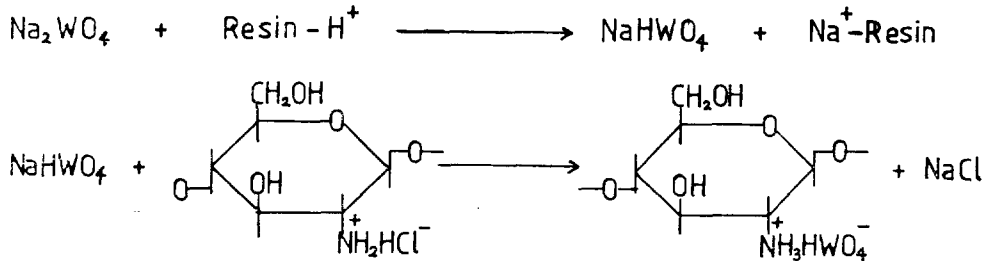
Table 1의 결과는 전 질소함량(6.97%)의 93%는 glucosamine잔분(C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>)에 기인하는 amino 형태의 질소이고, 7%가 acetyl glucosamine

Table 1. The Basic Type and Pri-Amino Type Nitrogen in the Epichlorohydrin Crosslinked Chitosan.

Method of analysis	Total N <sub>2</sub> (%)	Cl <sub>2</sub> (%)	Basic N <sub>2</sub> (%)	NH <sub>2</sub> (%)	Basic N <sub>2</sub> / Total N <sub>2</sub> × 100	NH <sub>2</sub> / Total N <sub>2</sub> × 100
Kjeldahl	6.97					
Volhard		4.3	5.9		85	
FHO		4.4	6.2		89	
Barnstein				6.5		93

(C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>)에 기인하는 amino acetyl형태의 질소라고 생각할 수 있다. 또한 이 수치의 分析値는 C=43.1%, H=7.60%, N=6.97%로서 93(C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>)+7(C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>)+35(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O)+94(H<sub>2</sub>O)

고분자에 지지된 천이금속촉매 (II) Chitosan에 지지된 Tungsten촉매를 사용한 Maleic Acid의 에폭시화



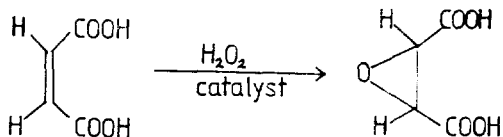
로 계산한 계산치 C=42.5%, H=7.38%, N=6.97%와 같다. 따라서 이 수치는 chitosan단위 100개 대해서 약 35개의 epichlorohydrin단위가 결합되어 그 일부가 가교결합에 관여하고 있는 구조라고 추정할 수 있다고 보고하였다<sup>13</sup>.

#### 2-4. 촉매 조제

WO<sub>3</sub>로 환산하여 chitosan수지에 대하여 각각 5%, 10%, 20% 및 30%에 상당하는 량의 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O를 200ml의 증류수에 용해시키고 여기에 양이온교환수지 Dowex-50을 가하여 pH5로 조절하면 chitosan수지와 착화하기 쉬운 NaHWO<sub>4</sub>가 된다. 이를 여과하여 이온교환수지를 제거하고 여액에 10그램의 epichlorohydrin으로 가교시킨 chitosan수지를 가하여 잘 교반하면서 상온에서 24시간 방치하면 텅스텐을 흡착하여 착화된다. 이것을 여과하고 여액에 텅스텐이 검출되지 않을때까지 수세하고 감압하 60°C에서 건조시켜 150 mesh로 분쇄하여 촉매로 사용하였다. 이 chitosan에 지지된 텅스텐 촉매중의 WO<sub>3</sub>의 함량은 일정량의 촉매를 450±10°C에서 5시간 가열하여 생성되는 WO<sub>3</sub>의 량을 중량분석법에 의하여 정량하였다.

#### 2-5. Maleic acid의 산화

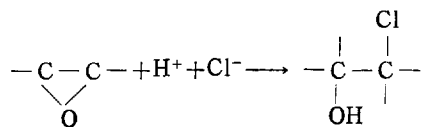
촉매 존재하에서 maleic acid가 과산화수소에 의해 산화되어 cis-epoxysuccinic acid가 되는 반응은 다음과 같다.



±0.1°C로 조정되는 항온조 속에 교반기, 냉각기, 온도계 및 50ml의 분액여두가 장치된 250ml 용량의 4구 플라스크에 9.8그램(0.1mole)의 두수말레인산을 100ml의 증류수에 용해시키고 2N-NaOH로써 pH 5가 되도록 조절한다. 여기에 0.001 mole의 촉매를 가하고 항온조의 온도를 60±0.1°C로 유지시킨다. 한편, 분액여두속에 넣어 둔 20ml의 30% 과산화수소를 적하시킴으로써 에폭시화 반응이 시작된다. 반응이 진행됨에 따라 발열하게 되는데, 반응온도가 일정하게 유지되도록 조정해야한다. Maleic acid가 산화됨에 따라 반응계의 pH가 감소하게 되는데 1N-NaOH를 사용하여 pH를 5로 유지시켜야 한다. 반응의 진행양상은 pH를 5로 유지하기 위해서 소비되는 1N-NaOH용액의 소비속도로서도 짐작할 수 있다. 일정한 시간 간격으로 일정량의 반응액을 채취하여 Jungnickel의 방법<sup>16</sup>에 의해서 cis-epoxy-succinic acid를 정량하였다.

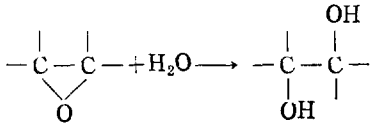
#### 2-6. 생성물의 분석

α-epoxy group을 화학적인 방법으로 정량하는 Jungnickel의 방법<sup>16</sup>이 이용되는데 이의 원리는 규정액의 염산용액으로 α-epoxy group을 hydrochlorination시킬때 소비되는 염산의 량으로부터 산출된다.

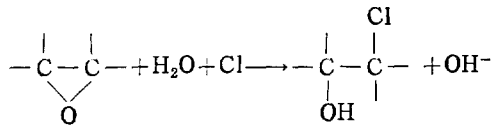


이때 규정액의 염산의 용매로서 a) 물 또는 알코올, b) 에테르, c) 피리딘 등을 사용할 수 있으나 본 연구에서는 반응이 수용액중에서 행하여

지므로 염산의 수용액을 사용하여  $\alpha$ -epoxy group을 정량했는데, 수용액 중에서  $\alpha$ -epoxy group가 hydrochlorination되기전에 산을 촉매로하여 수화(hydration)가 일어나서 hydrochlorination에 의한 epoxy group의 정량이 곤란하게 된다.



그러나 과잉량의  $\text{Cl}^-$ 가 존재할 때는 다음과 같이 hydrochlorination이 일어난다.



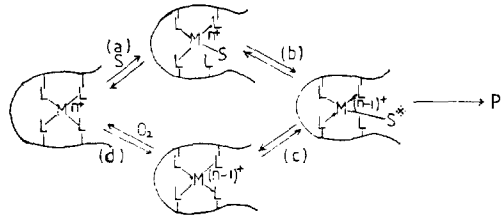
따라서 본 연구에서는 염화마그네슘의 포화용액중의 0.1N-HCl규정액을 사용하여 Jungnickel의 방법<sup>16</sup>으로  $\alpha$ -epoxy group을 정량했다.

### 3. 결과 및 고찰

고분자 착체에 의한 산화반응은 일반적으로 scheme 1과 같은 소반응 과정을 거치는 cycle반응이라고 생각되고 있다<sup>14</sup>. 즉, a) 반응기질과의 배위자 교환 반응을 위해 혼합착체가 형성되고 b) 중심금속과 반응기질간의 전자 이동 반응이 일어나고 c) 반응생성물이 탈리하며 d) 촉매가 재생되는 과정으로 이루어진다.

산화반응에서 가장 중요한 과정은 b)의 전자 이동이며 고분자 금속 착체의 전자이동반응은 이런 의미로 매우 중요하다. 반응기질의 전자적 구조 및 입체적 구조의 조그만 차이, 촉매 중심 금속 M, 배위자 L의 종류, 용매의 pH, 조성등은 각각 소반응 단계에 영향을 미치며 촉매작용을 지배할 가능성이 있다. 특히 배위자의 성질은 촉매작용에 민감한 환경되어 고분자 배위자의 효과가 현저하게 나타난다.

여러가지 물질이 고분자 금속 착체의 담체로서 검토되고 있는데 chitosan을 담체로 택한 이유는 a) chitosan은 자원적으로 대단히 풍부한 다당류의 천연 고분자 물질로서 비교적 순수하게 얻기가 용이하고, b) 한 분자 내에  $-\text{OH}$ 기와  $-\text{NH}_2$ 기 및 부제탄소가 존재하기 때문에 이



Scheme 1. Oxidation by polymer-supported metal catalyst. M: Metal ion, L: Ligand, S: Substrate, S\*: Electron transferred substrate, P: Oxidation product.

들 기들이 소반응에 미치는 영향을 기대할 수 있다. c) chitin과 chitosan은 금속 특히 중금속과 배위하는 능력이 커서 쉽게 고분자 착체를 형성한다. d) epichlorohydrin으로 가교된 chitosan은 산과 알칼리에 대해서 안정할 뿐 아니라 일반적인 유기용매에 용해되지 않으므로 불균일 반응의 촉매 담체로서 적합하다.

Chitosan-W 착체를 촉매로하여 과산화 수소로 maleic acid를 산화시켜 cis-epoxysuccinic acid를 만들때의 반응속도는 pH의 영향을 받는다. 60°C에서 0.1mole의 maleic acid에 과잉량의 과산화수소를 가하고 0.001mole의 chitosan-W촉매로 산화시켰을 때 pH와 반응속도항수 k와의 관계는 Fig.2.와 같다.

chitosan이 텅스텐과 착체를 형성할때 pH 5 부근에서 착체형성이 가장 좋았는데 이것은 pH 5 이하의 산성에서는 chitosan이 불안정하여 산해 용해되기 쉽고 pH가 상승하여 알칼리영역에서는 텅스텐산소다가 가수분해되므로 pH 5 부근에서 생성되는 착체가 가장 안정하고 이 부근의 pH영역에서 가장 촉매효과가 클것으로 생각된다. 또한 M. Aijaz Beg 및 I. Ahmad<sup>15</sup>에 따르면 텅스텐산소다( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )를 촉매로하여 과산화수소로서 maleic acid를 산화시켜 cis-epoxysuccinic acid를 만들때 과산화수소가 직접 maleic acid를 산화시키는 것이 아니고 다음의 반응식 (1) 및 (2)에 따라  $\text{HWO}_5^-$ 가 생성되고 이  $\text{HWO}_5^-$ 가 maleic acid와 작용하여 intermediate complex를 형성하고 이 complex가 해리하여 epoxy화합물과  $\text{HMO}_4^-$ 를 생성한다.  $\text{HWO}_5^-$ 의 생성은 용액의

고분자에 지지된 철이금속촉매 (II) Chitosan에 지지된 Tungsten촉매를 사용한 Maleic Acid의 에폭시화

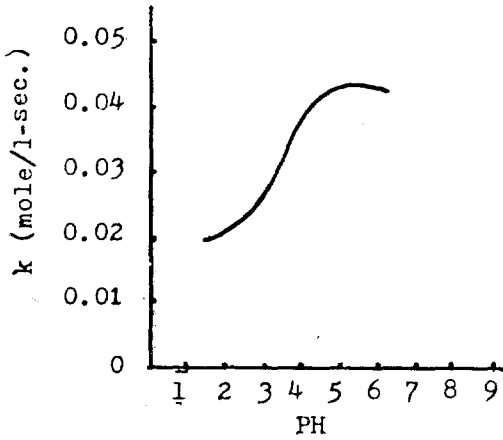
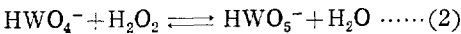
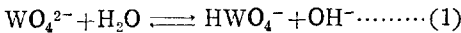


Fig. 2. The PH dependence of the reaction velocity constant.

pH조건에 따라 다른데 pH=5부근에서 가장 잘 생성되는 것으로 알려졌다. 따라서 Fig.2.에서 보는 바와같이 pH 5 부근에서 반응속도항수,  $k$ 가 가장 큼을 볼 수 있다.



고분자에 지지된 금속촉매를 사용하여 maleic acid를 산화시켜 cis-epoxysuccinic acid를 만들 때의 불균일계의 반응을 의사균일반응이라고 가정하면 반응속도식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{M}]}{dt} = k C_c [\text{H}_2\text{M}] \dots\dots(4)$$

여기서  $[\text{H}_2\text{M}]$ 는 maleic acid의 농도이고  $C_c$ 는 촉매의 농도이며,  $k$ 는 의사불균일반응의 반응속도항수이다. 만약  $C_o$ 를 maleic acid의 초기농도 (moles/liter)라 하고,  $f$ 를 cis-epoxysuccinic acid로 변화하는 분율,  $W$ 를 고분자촉매중의 hydrogen tungstate ion의 함량(mole)이라하면 식

(4)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$C_o V df = k C_o (1-f) W dt \dots\dots(5)$$

$\phi$ 를 촉매의 bulk volume,  $\rho$ 를 밀도,  $\alpha$ 를  $\text{WO}_3$ 의 함량(g/g)이라하면

$$W = \phi \alpha \rho / \text{MW. of } \text{WO}_3 = \phi \alpha \rho / 232 \dots\dots(6)$$

위의 관계를 써서 식 (5)를 정리하면

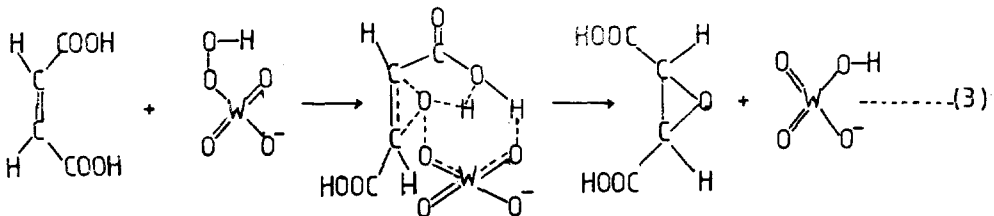
$$k \left( \frac{W}{V} \right) \Delta t = \int_{f_1}^{f_2} \frac{df}{1-f} = \ln \frac{1-f_1}{1-f_2} \dots\dots(7)$$

혹은

$$k \Delta t = \frac{V}{W} \ln \frac{1-f_1}{1-f_2} \dots\dots(8)$$

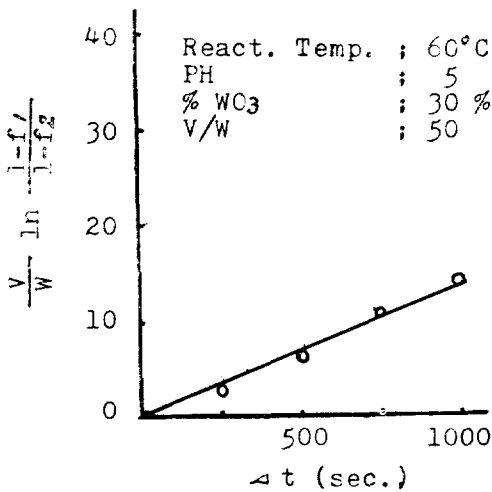
식 (8)의 결과  $\Delta t$ 에 대해  $\frac{V}{W} \ln \frac{1-f_1}{1-f_2}$ 을 plot

하여 이 직선의 기울기로부터 반응속도 항수,  $k$ 를 구할 수 있다. Chitosan-W촉매에 있어서 고분자 담체가 촉매효과에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 여러가지  $\text{WO}_3$ 함량의 chitosan-W착체촉매를 사용하여 pH 5, 반응 온도  $60^\circ\text{C}$ 에서 maleic acid를 산화시킬때 반응 시간에 따른 epoxy화합물로의 변환율,  $f$ 는 Table 2와 같고,  $\Delta t$ 에 대한  $\frac{V}{W} \ln \frac{1-f_1}{1-f_2}$ 을 plot한 결과는 Fig.3.에서 Fig.6.까지와 같다. 이 사실은 반응제에 존재하는  $\text{WO}_3$ 의 농도가 일정할때 (Table 2에서  $\frac{V}{W} = \text{const} = 50$ ) 고분자에 지지된  $\text{WO}_3$ 의 함량(g/g)에 따라 촉매효과가 달라짐을 의미한다. 즉  $\text{WO}_3$ 의 함량이 5%, 10%, 20%, 및 30%일때 반응속도항수,  $k$ 는 각각  $33.4 \times 10^{-3}$ ,  $29.1 \times 10^{-3}$ ,  $17.9 \times 10^{-3}$  및  $13.4 \times 10^{-3}$  (mol/l-sec)로 촉매중에 지지된  $\text{WO}_3$ 의 량(wt. %)이 증가함에 따라 반응속도항수,  $k$ 는 감소함을 나타낸다. 이것은 반응제에



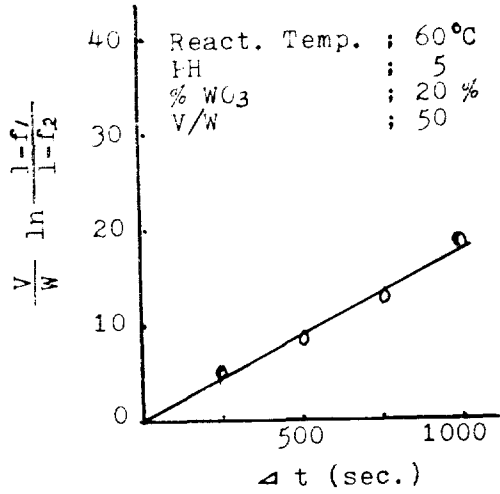
**Table 2.** Epoxidation of Maleic Acid by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Using a Chitosan-Tugsten Catalysts.

No.	WO content in the catalyst (%)	V/W	Elapsed react. time (sec.)	Fractional conversion. f
1	30	50	0	0.000
2	"	"	250	0.081
3	"	"	500	0.121
4	"	"	750	0.180
5	"	"	1000	0.235
6	20	"	0	0.000
7	"	"	250	0.096
8	"	"	500	0.148
9	"	"	750	0.244
10	"	"	1000	0.301
11	10	"	0	0.000
12	"	"	250	0.130
13	"	"	5000	0.251
14	"	"	750	0.341
15	"	"	1000	0.441
16	5	"	0	0.000
17	"	"	250	0.135
18	"	"	500	0.297
19	"	"	750	0.399
20	"	"	1000	0.488

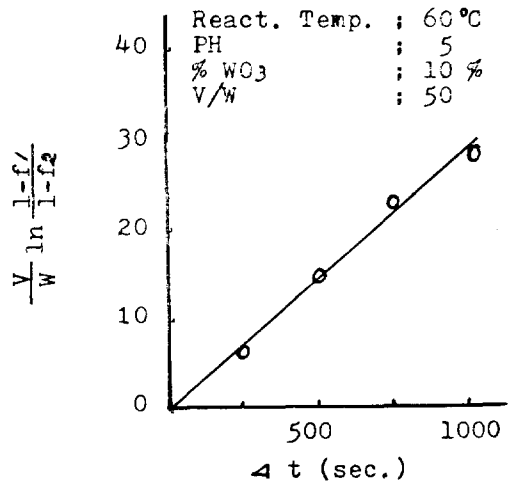


**Fig. 3.** Epoxidation of maleic acid by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using a Chitosan-W catalyst.

존재하는 WO<sub>3</sub>의 농도가 일정할 때 ( $\frac{V}{W}=50$ ) 고분자에 지지된 WO<sub>3</sub>의 량(g/g)이 작을수록 WO<sub>3</sub>



**Fig. 4.** Epoxidation of maleic acid by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using a Chitosan-W catalyst.



**Fig. 5.** Epoxidation of maleic acid by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using Chitosan-W catalyst.

가 고분자 전체에 균일하게 지지되어 반응장(reaction site)의 제공이 고루 분포되어 효율적으로 작용할뿐 아니라 텅스텐이 지지되지않은 인접기 즉 -NH<sub>2</sub> 및 -OH기 등의 효과 때문이라고 생각할 수 있다.

#### 4. 결 론

Chitosan을 epichlorohydrin으로 가교 결합사

고분자에 지지된 철이금속촉매 (II) Chitosan에 지지된 Tungsten촉매를 사용한 Maleic Acid의 에폭시화

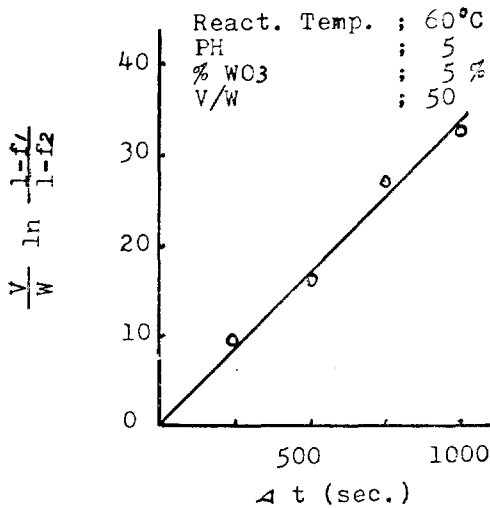


Fig. 6. Epoxidation of maleic acid by  $H_2O_2$  using Chitosan-W catalyst.

Table 3. The Variation of the Reaction Rate Constants with the  $WO_3$  Content in the Chitosan-W Catalyst.

Tungsten content in the polymeric catalyst. (% $WO_3$ )	Reaction rate constants, $k$ (mol./l-sec.)
5	$33.4 \times 10^{-3}$
10	$29.1 \times 10^{-3}$
20	$17.9 \times 10^{-3}$
30	$13.4 \times 10^{-3}$

킨 epichlorohydrin 가교 chitosan수지를 담체로 한 chitosan-tungsten 착체 촉매를 합성하였고, 이 고분자 착체 촉매를 사용하여 불균일 계에서 maleic acid를 산화시켜 cis-epoxysuccinic acid를 합성하는 연구에서 얻어진 결과는 다음과 같다.

1) 알카리에는 매우 강하나 희박한 산에는 약한 chitosan수지를 epichlorohydrin을 가교 결합시킴으로써 산과 알카리에 강한 수지를 얻을 수 있었다.

2) Chitosan에 텅스텐산소다를 작용시켜 chitosan-tungsten 착체를 얻었는데 이는 maleic acid를 과산화 수소로 산화시켜 cis-epoxy succinic acid를 만들때 촉매로서 작용하여 촉매효과를 나타내었다.

3) Chitosan-tungsten 착체를 촉매로하여

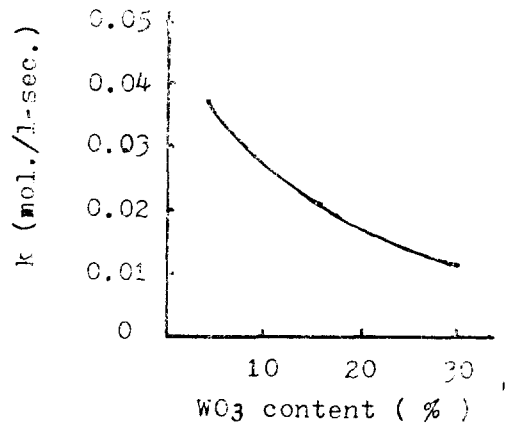


Fig. 7. The variation of the reaction rate constants for the epoxidation of maleic acid with the  $WO_3$  content in the Chitosan-W catalyst.

maleic acid를 산화할 때 반응계의 pH 변화가 반응속도에 미치는 영향이 컸는데 pH 5에서 반응속도가 가장 컸다. 이 사실은 촉매의 안정성과 텅스텐산의 해리에 기인하는 것으로 생각된다.

4) 반응계에 존재하는  $WO_3$ 의 농도가 일정할 때 (Table 2에서  $V/W=50$ ) 반응온도  $60^\circ C$ 에서 반응속도항수,  $k$ 는 촉매에 지지된  $WO_3$ 의 함량이 작을수록 증가했는데 고분자 촉매중의  $WO_3$ 의 함량이 5%, 10%, 20%, 및 30%(wt.%)일때 반응속도항수,  $k$ 는 각각  $33.4 \times 10^{-3}$ ,  $29.1 \times 10^{-3}$ ,  $17.9 \times 10^{-3}$  및  $13.4 \times 10^{-3} \text{ mol./l-sec}$ 였다. 이 사실은 고분자에 지지된  $WO_3$ 의 함량이 작을수록  $WO_3$ 가 고분자 담체의 전체에 걸쳐 균일하게 지지되어 반응장의 제공이 균일하고  $WO_3$ 가 지지되지 않고 남아있는  $-NH_2$  및  $-OH$ 기 등의 인접기의 효과에 의한 것으로 생각된다.

## REFERENCES

- Allan, G. G., and Neogi, A. N., *J. Catal.* **16**, 197(1970).
- Allan, G. G., and Neogi, A. N., *J. Phys. Chem.* **73** 2039(1969).
- Allen, G. G., U.S. Pat. 3,156,709 (Nov. 10, 1964).
- Starkuv, S. P., and Baranov, B. A. *Zh. Prikl. Khim* (Leningrad) **41**, 668(1968).



5. Chanh, P.H., and Chanvettey, S., *Agressologie* **8**, 44(1967).
6. Mulder, R.J., *Chem. Weekbl.* **62** 421(1966).
7. Yoshikawa, S., and Kim, O. K., *Bull. Chem. Soc. Jap.* **39**, 1515(1966).
8. Durr, G., *C. R. Acad. Sci.* **242**, 1630(1956).
9. Newman, M. S., *J. Am. Chem. Soc.* **75** 47 40(1953).
10. I. Pecht, A. Levitski, M. Anbar, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 1587(1967).
11. Yu. I. Skurlatov, V. Ya. Kovner, et al., *Eur. Polym. J.* **15** 811(1979).
12. M. Sato, Y. Inaki, K. Kondo, K. Take-  
moto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **15** 2059(1977).
13. 野口順藏, 莞戸和子, 駒井喬, *工業化學雜誌* **72**, 3, 186(1969).
14. 高分子學會編 “機能性高分子(高分子實驗學 7)” 共立出版社(1974) p.160
15. M. Aijaz Beg, and Iftikhar Ahmad, *J. Org. Chem.* **42** No.9 1590(1977).
16. Jungnickel, J. L. Peters, E. D. Polgar, A. Weiss. F. T., Proskauer, E. S., and Weiss-berger, A., “Organic Analysis,” Vol. 1 p. 136. Wiley (Interscience), New York (1953).

## Polymer-Supported Transition Metal Catalysis(II).

### Epoxidation of Maleic Acid by Using Chitosan-Supported Tungsten Catalysts.

Hak-Ki Lee, Young Jo Shin\*

*Dept. of Chemical Technology, Kyungpook National University, Dae-gu, Korea.*

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

(Received January 18, 1984; Accepted March 13, 1984)

**Abstract:** The epoxy compounds are very important intermediates in manufacturing plasticizers and epoxy resins. Many papers and patents have been devoted to the epoxidation of olefins with hydrogen peroxide in the presence of some oxy-compounds of metals such as W, Mo, V, Os, Ti, Zr, Th, Nb, Ta, Cr, and Ru. Tungsten is especially effective for the conversion of maleic acid to the cis-epoxysuccinic acid. In this study, the polymer-supported transition metal catalysts was used for the epoxidation of maleic acid to the cis-epoxysuccinic acid. The concept of heterogeneous catalysis by organometallic polymers is presented. A pseudo homogeneous rate equation is also proposed for this new type catalysts together with the reaction rate constants established. The results obtained from this study are as follows: 1) The chitosan-tungsten polymer supported catalyst has proved to be relatively good in catalytic activity as well as catalyst recovery on the epoxidation of maleic acid to cis-epoxysuccinic acid as compared to inorganic metal oxides. 2) The hydrogen ion concentration (pH) influenced the reaction rate and the optimum pH condition for the epoxidation was to be pH 5. 3) The reaction rate constants (k) at 60°C for this system decreased as the content (wt.%) of supported WO<sub>3</sub> in the chitosan-tungsten catalyst increased, provided that the total concentration of WO<sub>3</sub> in the reaction system was kept constant (V/W=50); the values of k, 33.4×10<sup>-3</sup>, 29.1×10<sup>-3</sup>, 17.9×10<sup>-3</sup>, 13.4×10<sup>-3</sup>, mol/l.-sec. for the contents of WO<sub>3</sub>, 5%, 10%, 20%, and 30%, respectively. 4) This may be ascribed to the fact that the effect of reaction sites uniformly distributed over the supporting polymers and the polymer effects of the free neargroups (i.e., -NH<sub>2</sub>, -OH, etc.) in the polymer supporter become pronounced with the decreasing the content of WO<sub>3</sub> supported in the catalyst complex.