

가교 폴리(4-비닐피리딘)-구리(II) 착물에 의한 Ascorbic Acid의 산화반응 2. 가교제의 영향

이석기* · 서재곤 · 구광모* · 전일련* · 김우식†

경북대학교 고분자공학과, *경일대학교 공업화학과
(1999년 6월 15일 접수)

Oxidation of Ascorbic Acid by Crosslinked Poly(4-vinyl pyridine)- Cu(II) Complexes 2. Effect of Crosslinker

Suk-Kee Lee*, Jae-Kon Suh, Kwang-Mo Koo*, Il-Ryon Jeon*, and Woo-Sik Kim†

Department of Polymer Science, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Kyungil Univ., Kyungsan 712-701, Korea

†e-mail : wskim@bh.kyungpook.ac.kr

(Received June 15, 1999)

요약: 4-비닐피리딘과 N,N' -1,6-헥사메틸렌비스아크릴아미드를 라디칼중합하여 여러 가지 가교도를 가지는 가교 폴리(4-비닐피리딘) (CHP4VP)을 합성하였고, 이들 가교고분자와 구리(II)와의 착물을 평형흡착법으로 제조하였다. 제조한 착물들을 ascorbic acid (AA)의 산화반응 촉매로 사용하여 촉매활성을 조사하였다. CHP4VP-Cu(II) 착물에 의한 AA 산화반응은 Michaelis-Menten형 동력학적 거동을 나타내었다. CHP4VP-Cu(II) 촉매계의 촉매활성은 CHP4VP의 가교도가 증기할수록 증가하였고, 또 CHP4VP-Cu(II) 착물은 재사용 후에도 촉매활성이 거의 감소하지 않았다. 그러나 CHP4VP-Cu(II) 착물은 전보의 N,N' -메틸렌비스아크릴아미드가 가교제로 포함된 가교 폴리(4-비닐피리딘)-구리(II) 착물보다 AA 산화반응에 대한 촉매활성이 감소하는 경향을 나타내었다. 이들 결과로부터 촉매계에 포함된 CHP4VP의 가교도와 가교제의 소수성이 AA 산화반응에 중요한 역할을 함을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Various crosslinked poly(4-vinylpyridines) (CHP4VP) having different degrees of crosslinking were synthesized by radical copolymerization of 4-vinylpyridine with N,N' -1,6-hexamethylenebisacrylamide, and CHP4VP-Cu(II) complexes were prepared by the method of adsorption equilibrium. The catalytic activity of the complexes for the oxidation of ascorbic acid (AA) was investigated. The oxidation of AA by these complexes showed a kinetic behavior of the Michaelis-Menten type. The catalytic activity of CHP4VP-Cu(II) catalytic system was increased with increasing the degree of crosslinking of CHP4VP, and its activity was scarcely decreased even after repeated use. However, the tendency of the catalytic activity of CHP4VP-Cu(II) complexes was decreased for the oxidation of AA when compared with that of the previously reported catalytic system containing crosslinked poly(4-vinylpyridine) prepared using N,N' -methylenebisacrylamide as a crosslinker. These results indicate that the degree of crosslinking of CHP4VP and the hydrophobicity of the crosslinker play an important role in the catalytic system of the oxidation of AA.

Keywords: crosslinked poly(4-vinylpyridine), degree of crosslinking, ascorbic acid, catalytic activity, hydrophobicity.

서 론

고분자-전이금속 착물을 각종 화학반응의 촉매로 사용할때 고분자 매트릭스(배위자)의 tacticity, conformation, 수소결합, 소수성 상호작용, 정전기적 인력 및 협동효과 등은 촉매활성에 중요한 역할을 하며, 따라서 저분자-전이금속 착물과는 대별되는 몇 가지 특징을 가진다. 즉, 고분자 촉매는 저분자 촉매에 비해 생성물로부터 분리가 용이하고 회수하여 재사용이 가능할 뿐만 아니라 저분자의 냄새나 독성을 감소시킬 수 있기 때문에 취급이 용이하고 대기나 수용액에 대한 안정성이 크다는 장점을 가진다.¹⁻³ 반면에 고분자 촉매는 저분자 촉매에 비해 촉매활성 및 반응성이 감소하는 단점도 가지고 있다. 그러나 이러한 고분자 촉매의 단점은 반응부위 및 활성점의 구조 개선, 미립자화에 의한 비표면적의 증대, 고정화기술의 개량 등을 통해 개선될 수 있다.⁴

고분자 배위자중에서 폴리(4-비닐피리딘)은 염기성 및 반응성이 큰 피리딘 관능기를 함유하기 때문에 다양한 전이금속이온들과 안정하고 빠른 속도로 고분자 착물을 생성한다고 보고되어 있다.⁵⁻⁷ Tsuchida 등은⁸ 1,4-dibromobutane으로 4차화된 가교 폴리(4-비닐피리딘)과 여러가지 금속이온과의 착물을 합성하고 그 흡착 특성을 조사한 결과, 가교고분자의 가교도가 작을 수록 흡착능 및 안정화 상수가 증가한 것을 가교제에 의한 입체장애 효과로 설명하였으나 제조한 착물을 촉매반응에는 적용하지 않았다. 또한 그들은⁹ poly(4-vinylpyridine-co-styrene)-Cu(II)와 benzoyl chloride로 부분 4차화된 폴리(4-비닐피리딘)-Cu(II) 착물을 2,6-xyleneol의 산화반응 촉매로 이용하였을 때 폴리(4-비닐피리딘)-Cu(II) 착물보다 높은 촉매활성의 결과를 얻고, 이 결과를 고분자 배위자와 Cu(II)이온과의 결합강도가 촉매활성에 중요한 역할을 하며 고분자 배위자에 의해 형성된 비극성 장(nonpolar field)이 촉매활성점으로 작용한다고 설명하였다. Skurlatov 등은¹⁰ dimethylsulphate로 부분 4차화된 폴리(4-비닐피리딘)-Cu(II) 착물을 ascorbic acid(AA)의 산화반응에 사용하여 산화반응의 mechanism을 보고하였다. 그외 고분자-Cu(II) 착물을 산화반응의 촉매로 적용한 예는 poly(4-vinylpyridine-co-N-vinylpyrrolidone)-Cu(II)/

hydroquinone계,^{11,12} poly(4-vinylpyridine)-Cu(II)/3,5-di-t-butylcatechol계,¹³ β -di 및 tri-ketone기를 함유하는 polyphenylene-Cu(II)/3,5-di-t-butylphenol계^{14,15} 등이 있다.

한편, 가교고분자-전이금속 착물을 이용한 촉매반응에의 적용에 대한 연구는 Egawa 등이¹⁶ 스티렌 유도체와 메틸 메타아크릴레이트 유도체를 각각 디비닐벤젠으로 공중합하여 제조한 가교고분자와 전이금속과의 착물을 2,6-dihydroxyphenylacetic acid 및 hydroquinone의 산화반응 촉매로서 사용하였고, 그중에서 가교고분자-Cu(II) 착물이 가장 높은 촉매활성을 나타내었으며 재사용 후에도 촉매 활성이 저하되지 않는다고 보고하였다. 그러나 지금까지 가교 폴리(4-비닐피리딘)-Cu(II) 착물을 촉매로 적용한 반응은 보고 된바 없으며, 본 연구자들이 전보에¹⁷ *N,N'*-methylenebisacrylamide로 가교된 가교 폴리(4-비닐피리딘)-Cu(II)/AA 촉매계에서 가교고분자의 가교도 변화에 따른 AA 산화반응의 촉매활성을 보고하였다. 서술한 바와 같이 각종 산화 반응에 대한 고분자-금속 착물의 촉매활성 연구는 많이 보고되고 있으나 가교고분자-금속 착물의 촉매활성에 관한 연구는 아직 미미하며, 특히 가교고분자-금속 착물의 촉매 활성이 높게 나타나는 원인은 아직 구체적으로 밝혀져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 기질(substrate)로서 AA를 사용하여 AA의 산화 반응에 대한 가교 폴리(4-비닐피리딘)-Cu(II) 착물의 촉매 활성과 가교도 및 가교제 성질과의 관계를 검토하기 위해 가교제로서 *N,N'*-1,6-hexamethylenebisacrylamide를 합성하여 이들과 Cu(II)의 착물을 제조하였다. 제조한 착물을 AA 산화반응의 촉매로 사용하여 그 촉매 활성을 조사하고, 이들 결과를 이전 연구의 결과와¹⁷ 비교 검토 하였다.

실 험

시약 및 기기. 4-vinylpyridine (Aldrich제)은 중합 직전에 감압증류하여 사용하였고, 염화아크릴로일 (Aldrich제)은 분별증류하여 사용하였다. 트리에틸아민 (Showa제)은 sodium wire로 환원시킨 후 분별 증류하였으며 1,6-디아미노헥산 (Aldrich제)은

승화법으로 정제하여 사용하였다. 개시제인 아조비스 이소부틸로니트릴 (AIBN)은 메틸알코올로 2회 재결정하였으며 완충용액의 제조에 사용한 초산 및 초산 나트륨 (Duksan제)은 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 흡착실험에 사용한 CuCl₂ (Wako제)은 특급시약을 그대로 사용하였고, 촉매반응의 기질로 사용된 ascorbic acid (Shinyo제; AA)는 메틸알코올로 2회 재결정하여 사용하였다. 합성한 가교제의 확인을 위해 양성자핵자기공명스펙트럼은 EM-360 NMR Spectrophotometer로 측정하였고, 가교제 및 가교고분자의 적외선 흡수스펙트럼은 FT-IR Spectrometer (Midac)을 사용하여 측정하였다. 가교도는 Hawlett Packard 185 C, H, N Elemental Analyzer를 사용하여 가교고분자의 원소분석 결과로부터 구하였다. 완충 용액의 pH 측정은 DMS pH/ion meter로 하였다. AA의 산화 속도는 Shimadzu UV-2100 Spectrophotometer로 측정하였다.

N,N'-1,6-헥사메틸렌비스아크릴아미드 (HMBA)의 합성. 가교제로 사용된 *N,N'*-1,6-헥사메틸렌비스아크릴아미드는 전보에서^{18,19} 보고한 바와 같이 염화아크릴로일과 1,6-디아미노헥산을 트리에틸아민 촉매하에서 0-5 °C로 Schotten-Baumann 반응시켜 합성하였고, 합성한 HMBA는 아세톤-초산에틸 (V/V, 1/1)로 2회 재결정하였다. 합성수율은 53.3%였고, 융점은 148-150 °C였다.

폴리(4-비닐피리딘)(HP4VP) 및 가교 폴리(4-비닐피리딘)(CHP4VP)의 합성. 폴리(4-비닐피리딘)(HP4VP)은 이전 연구에서¹⁷ 합성한 방법과 동일하게 용액중합하였고, 점도법으로 측정한 평균분자량 (M_v)은 51300이었다. 가교폴리(4-비닐피리딘)(CHP4VP)은 Scheme 1에 나타낸 바와 같이 4-비닐피리딘 (4VP), 가교제 HMBA, 개시제 AIBN 및 용매 메틸알코올을 중합관에 넣고 산소를 질소로 치환한 후 중합관을 65 °C에서 24시간 라디칼중합하여 3 종류의 가교고분자 CHP4VP-I, II 및 III를 합성하였다. 생성된 가교고분자를 메틸알코올로 여러번 세척하여 미반응물을 제거하고 감압건조한 후 입경이 150 μm 미만 (100 mesh)이 되도록 분쇄한 CHP4VP를 착물제조에 사용하였다. 제조된 CHP4VP의 가교도는 원소분석하여 측정한 탄소 (C)와 질소(N)의 함량

Table 1. Crosslinking Degree of Crosslinked Poly(4-vinylpyridines)^a

code of polymer	feed composition (mole%)		α^b	elemental analysis		yield (%)
	[4VP]	[HMBA]		C (%)	N (%)	
HP4VP	100	0	0	-	-	97
CP4VP-I	95	5	2.6	77.35	12.98	94
CP4VP-II	85	15	16.7	74.35	12.85	95
CP4VP-III	75	25	26.6	73.06	12.81	94

^a Radically copolymerized in methyl alcohol at 65 °C.

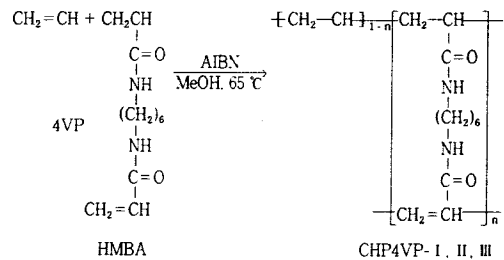
^b Degree of crosslinking in copolymer. $\alpha = [\text{HMBA}]/[\text{4VP}] \times 100$.

비로부터 구하여 Table 1에 나타내었고, CHP4VP의 IR 스펙트럼의 결과는 다음과 같다.

IR (KBr, cm⁻¹): 3300, 1540 (N-H), 3050 (aromatic C-H), 2920 (aliphatic C-H), 1670 (C=O), 1600, 1415, 800 (pyridine).

HP4VP-Cu(II) 착물 및 CHP4VP-Cu(II) 착물의 제조. AA 산화반응의 촉매로 사용한 고분자-구리(II) 착물은 이전 연구에서와¹⁷ 동일하게 100mesh sieve로 거른 분말상의 고분자 1.5g과 0.1 M의 CH₃COOH-CH₃COONa로 만든 pH 5.0 완충 용액을 사용하여 제조한 1 × 10⁻²M의 구리(II) 용액 500 mL에 넣고 상온에서 2시간 동안 교반하여 제조하였다. 착물 형성후 pH 5.0의 완충 용액으로 착물을 여러번 세척한 다음 여액의 구리(II) 농도를 UV-VIS spectrophotometer의 흡광도로부터 측정하여 고분자에 흡착된 구리(II)의 양을 결정하였다.

AA 산화 반응의 촉매활성 측정 및 재사용 실험. 고분자-구리(II) 착물에 의한 AA 산화반응은 전보와¹⁷ 같이 pH 5.0의 완충용액을 사용하여 고분자에 흡착된 구리(II)의 농도가 5.0 × 10⁻⁴M로 일정하게



Scheme 1. Synthesis of crosslinked poly(4-vinylpyridines).

되도록 하여 다음과 같이 하였다. 여러 가지 농도의 AA 용액 3.5 mL와 제조한 고분자-구리(II) 착물 일정량을 UV cell에 넣고 20 °C에서 시간에 따른 AA의 농도 변화를 최대 흡수 파장인 264 nm에서 측정하였다. AA 산화반응 속도는 산화반응 시간(2, 4, 6, 8, 및 10분)에 따른 AA의 흡광도 감소를 플랫폼하였을 때 직선의 초기 기울기로부터 구하였다. 한편, 고분자-구리(II) 착물을 재사용 실험에 사용하기 위해 AA 산화반응에 적용한 착물을 여과하여 회수하고, 완충용액으로 여러번 세척하여 반응기질 및 산화물을 제거한 다음 감압건조하였다. 이 착물에 의한 AA의 산화반응은 original 착물에 의한 AA 산화반응과 동일하게 하였다.

결과 및 고찰

가교 폴리(4-비닐피리딘)의 가교도 결정. Scheme 1에 나타낸 가교 폴리(4-비닐피리딘)(CHP4VP)을 원소분석하여 측정된 탄소(C)와 질소(N)의 무게%를 이용하여 (1)식과 (2)식으로부터 가교도(α)를 구하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

$$\frac{[C원자량 \times 4VP의 C수 \times (1-n)] + [C원자량 \times HMBA의 C수 \times n]}{[N원자량 \times 4VP의 N수 \times (1-n)] + [N원자량 \times HMBA의 N수 \times n]}$$

$$= \frac{C원소의 함량(\%)}{N원소의 함량(\%)} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{n}{(1-n)} \times 100 \quad (2)$$

이들 식에서 n 은 가교제 HMBA의 mole fraction을 나타내고, α 는 가교고분자의 가교도를 나타낸다.

Ascorbic acid의 산화 반응. 본 연구에서는 HP4VP-Cu(II)/AA 및 CHP4VP-Cu(II)/AA계의 산화반응속도를 조사하기 위해 20 °C에서 시간에 따른 산화된 AA의 농도를 도시하여 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 보는 바와 같이 고분자-구리(II) 착물에 의한 AA 산화반응은 반응시간이 약 30분정도까지는 급격히 진행되다가 약 60분 이후부터는 거의 일정하게 나타났고, 이 도시의 초기직선의 기울기로부터 산화반응속도를 측정하였다. 또한 HP4VP-

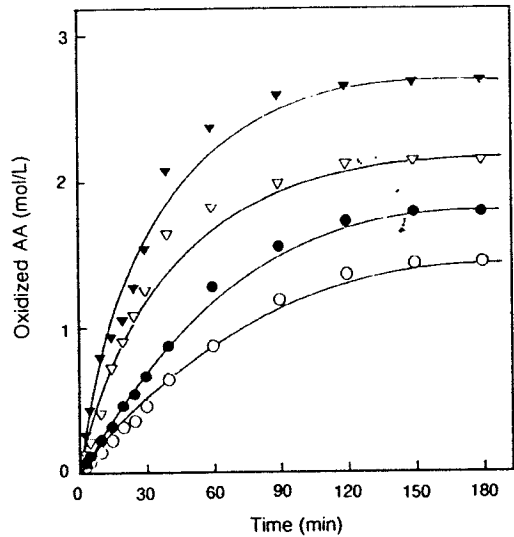


Figure 1. Reaction time and oxidation reaction of AA at 20 °C. [Cu]= 5.0×10^{-4} , (○): HP4VP-Cu(II), (●): CP4VP-I-Cu(II), (▽): CP4VP-II-Cu(II), and (▼): CP4VP-III-Cu(II).

Cu(II) 및 CHP4VP-Cu(II) 착물들을 이용하여 AA 산화반응의 촉매로 사용하였을 때, 그 촉매활성을 동력학적으로 검토하기 위해 20 °C에서 AA의 농도 변화에 따른 산화반응속도를 도시한 것이 Figure 2이다. Figure 2에서 보는 것처럼 AA의 농도에 대한 반응속도가 AA의 농도가 낮을 때는 1차 반응의 형태를 나타내다가 일정농도 이상이 되면 반응속도가 증가하지 않는 0차 반응의 형태를 나타내었다. 이러한 기질농도에 따른 속도의존성 반응은 효소반응에서 나타나며 기질의 농도가 증가하더라도 촉매의 활성점은 제한되어 있기 때문에 더 이상 반응속도는 증가하지 않는다. 따라서 본 연구에 사용된 HP4VP-Cu(II) 및 CHP4VP-Cu(II) 착물을 촉매로 적용한 AA의 산화반응은 전형적인 Michaelis-Menten형 속도론 거동을 나타내었다.

고분자-금속 착물의 촉매 반응이 Michaelis-Menten형에 해당되는 경우, 일정한 촉매 농도 (5.0×10^{-4} M)에서 반응기질(AA)의 초기농도 [S]를 여러 가지로 변화시키면서 초기 속도 v 를 측정하여 식 (3)에 따라 Michaelis-Menten 정수 K_m 및 최대 속도 V_{max} 를 구할 수 있으나 곡선을 분석하는 난점이 따르기 때문에 일반적으로 Lineweaver-Burk 방

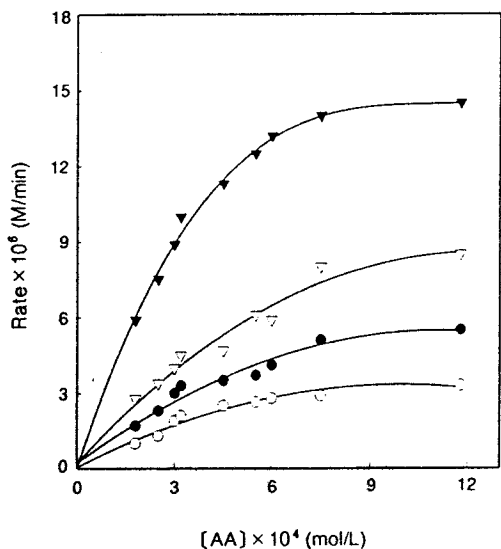


Figure 2. Rate of oxidation reaction as a function of AA concentration at 20 °C. [Cu]=5.0 × 10⁻⁴, (○): HP4VP-Cu(II), (●): CP4VP-I-Cu(II), (▽): CP4VP-II-Cu(II), and (▼): CP4VP-III-Cu(II).

법²⁰(식 (4))을 이용, 1/v과 1/[S]를 도사하여 이 직선의 기울기와 절편으로 부터 K_m 및 V_{max}를 구하고 있다. 그리고 기질의 반응 속도 상수 k_{cat}는 V_{max}를 구한 후 초기의 촉매 농도[catalyst]₀를 대입하여 V_{max}=k_{cat}[catalyst]₀로부터 산출할 수 있다.

$$v = V_{max} / (1 + K_m / [S]) \quad (3)$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{K_m}{V_{max}} \times \frac{1}{[S]} \quad (4)$$

Figure 3은 20 °C에서 HP4VP-Cu(II) 및 CHP4VP-Cu(II) 착물을 산화촉매로 사용하였을 때 반응속도의 역수와 기질 농도([AA])의 역수를 도사한 Lineweaver-Burk plot를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 직선 관계를 잘 나타내었고, 이 직선으로부터 AA 산화 반응의 속도 parameter 값 K_m, V_{max} 및 k_{cat}를 구하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 것처럼 본 연구의 고분자 촉매에 의한 AA 산화반응에서 CHP4VP-Cu(II) 촉매는 HP4VP-Cu(II) 촉매보다 최대 속도 V_{max}

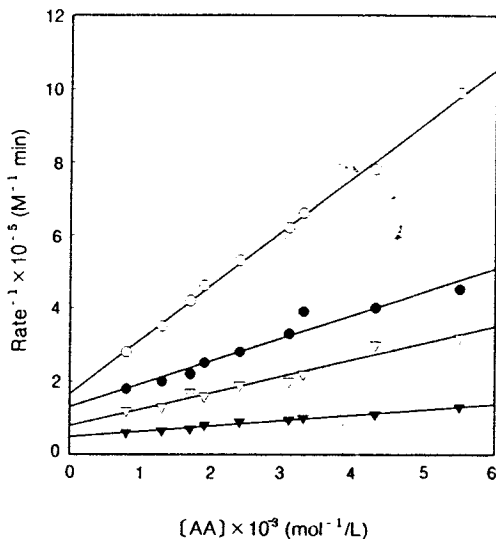


Figure 3. Lineweaver-Burk plots of the oxidation reaction of AA at 20 °C: [Cu]=5.0 × 10⁻⁴, (○): HP4VP-Cu(II), (●): CP4VP-I-Cu(II), (▽): CP4VP-II-Cu(II), and (▼): CP4VP-III-Cu(II).

Table 2. Kinetic Parameters for Oxidation of Ascorbic Acid Catalyzed by Polymer-Cu(II) Complexes^a at 20 °C

code of catalyst	V _{max} × 10 ⁵ (mol/L min)	K _m × 10 ⁴ (mol/L)	k _{cat} × 10 ² ^b (min ⁻¹)
HP4VP-Cu(II)	0.70	10.10	1.35
CHP4VP-I-Cu(II)	0.93	8.28	1.79
CHP4VP-II-Cu(II)	1.33	6.30	2.56
CHP4VP-III-Cu(II)	2.37	5.01	4.56

^a [Cu(II) in complex]=5.0 × 10⁻⁴ M. Measured in 0.1 M CH₃COOH-CH₃COONa buffer of pH 5.0.

^b k_{cat}=moles of substrate/mole of copper × min⁻¹.

및 반응 속도 상수 k_{cat}가 1.3-3.4배 정도 더 큰 값을 나타내었다. 이 결과는 CHP4VP-Cu(II) 촉매의 촉매 활성이 HP4VP-Cu(II) 촉매보다 더 우수하다는 것을 의미한다. CHP4VP-Cu(II) 착물체가 AA의 산화 반응시 HP4VP-Cu(II) 착물보다 더 높은 촉매 활성을 나타내는 것은 CHP4VP-Cu(II) 착물체의 고분자 배위자가 가교로 인해 compact한 구조로 변형됨으로서 소위 "가교 hole"^{18,21,22} 가지게 되고, 가교 hole 내의 피리딘 및 아미드기에 함유된 질소가 Cu(II) 이온과 배위결합을¹⁶ HP4VP보다 많이 형성하여 촉매활성점이 됨으로서 기질인 AA의

산화활성이 증가하였을 것이라고 생각된다. 왜냐하면 가교 폴리(4-비닐피리딘)은 가교되지 않은 폴리(4-비닐피리딘)보다 저분자를 많이 결합하기 때문이다.^{18,21} 또 CHP4VP-Cu(II) 착물은 고분자 배위자의 가교도가 커짐에 따라 k_{cat} 는 증가하였다. 이것은 가교도가 커짐에 따른 가교 hole 크기의 변화와 가교 hole 내부의 배위자리수와 관련이 있을 것으로 생각된다. 즉 고분자 배위자의 가교도가 커짐에 따라 가교 hole 크기는 작아질 뿐만 아니라 비스아크릴아미드 가교제의 함량 증가에 따라 Cu(II) 이온과 배위할 수 있는 아미드기의 수가 많아짐으로써 촉매활성점이 증가하여 기질인 AA가 보다 쉽게 촉매계와 결합할 수 있을 것이다. 한편, 본 연구의 CHP4VP-Cu(II) 착물계에 의한 AA 산화반응의 반응속도 상수 k_{cat} 는 1.79-4.56 min⁻¹로서 이전 연구의¹⁷ N,N'-methylenebisacryl amide (MBA)로 가교된 가교 폴리(4-비닐피리딘)(CMP4VP)-Cu(II) 착물계의 k_{cat} 값(1.92-5.39 min⁻¹)보다 작게 나타났다. 이 결과는 두 고분자 배위자의 성질 즉 가교고분자의 conformation 및 가교제의 소수성(hydrophobicity) 차이에 관계될 것으로 생각된다. 본 연구에 사용된 가교제 HMBA는 이전 연구의 가교제인 MBA보다 탄소수가 다섯 개 더 많기 때문에 이들로 부터 제조된 가교고분자인 CHP4VP는 CMP4VP보다 유사한 가교도에서 소수성이 클 뿐만 아니라 가교고분자의 구조도 더욱 compact해져 Cu(II) 이온과 결합시 보다 안정한 착물을 생성한다고 생각할 수 있다. 일반적으로 촉매계의 고분자 배위자의 구조가 안정해지면 촉매활성은 낮아지는 경향을 나타낸다고 보고되어 있다.^{5,8} 그러나 가교고분자 CHP4VP와 CMP4VP의 소수성-친수성 관계에 따른 촉매활성의 효과는 제외되지 않았으므로 앞으로 검토되어야 할 것이다. 아무튼 이들 결과는 AA 산화반응에 대한 가교 폴리(4-비닐피리딘)-Cu(II) 착물의 촉매활성은 가교고분자의 가교도와 가교제가 중요한 역할을 담당한다는 것을 의미할 것이다.

한편, Michaelis 정수 K_m 은 촉매-기질 복합체의 소멸 속도에 대한 생성 속도의 비로 표현되며, 그 값이 작을수록 촉매와 기질 사이의 친화력이 큰 것을 의미한다. 본 연구의 CHP4VP-Cu(II)/AA 계에서 K_m 값은 가교도가 클수록 감소하였으며, 이전 연구

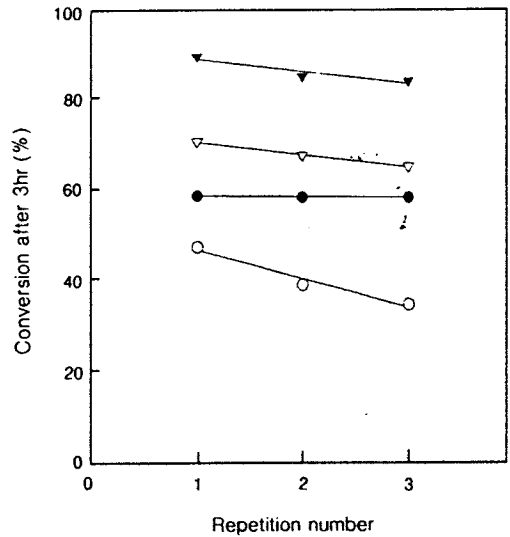


Figure 4. Catalytic activity of polymer-Cu(II) complexes for the oxidation of AA after repeated use at 20 °C. (○): HP4VP-Cu(II), (●): CP4VP-I-Cu(II), (▽): CP4VP-II-Cu(II), and (▼): CP4VP-III-Cu(II)

의 CMP4VP-Cu(II)/AA계보다 3-6배 높은 값을 나타내었다. 이 결과로 볼 때 앞절에서 설명한 가교제 성질에 따른 가교고분자의 구조 및 소수성이 촉매계의 촉매활성에 중요한 요인이 됨을 지지하는 결과로 판단된다. 또한 Table 2에서 보는 것처럼 CHP4VP-Cu(II)/AA계는 고분자 배위자의 가교도가 증가할수록 K_m 은 감소하여 기질 AA에 대한 친화력이 증가됨으로서 V_{max} 및 k_{cat} 는 증가하였고, 결국 CHP4VP-Cu(II)/AA계의 촉매활성은 가교고분자의 가교도에도 영향을 받는다고 생각된다.

가교고분자 착물의 재사용 효과를 검토하기 위해 CHP4VP-Cu(II) 착물을 AA 산화반응에 1회 사용한 후 반복 사용하였을 때, 측정된 촉매활성을 재사용 횟수에 따라 도시한 것이 Figure 4이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 고분자 착물중에서 배위자가 가교고분자인 CHP4VP-Cu(II) 착물의 경우 3회 반복사용하여도 촉매활성은 거의 감소하지 않는 반면 가교되지 않은 HP4VP-Cu(II) 착물은 재사용 횟수에 따라 점차적으로 감소하였다. 이 결과로부터 CHP4VP-Cu(II) 착물은 배위자가 가교됨으로 인해 생성된 착물이 안정화되고 따라서 촉매활성점 및 그 수가 고정되어 재사용하여도 촉매활성이 감소하지 않

는다고 생각된다.

결 론

폴리(4-비닐피리딘) (HP4VP)과 가교제로서 *N,N'*-1,6-헥사메틸렌비스아크릴아미드가 포함된 3종의 가교 폴리(4-비닐피리딘) (CHP4VP)을 합성하여 Cu(II)와의 착물을 제조하고, 이들 착물을 ascorbic acid (AA) 산화 반응의 촉매로 적용하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

HP4VP-Cu(II) 및 CP4VP-Cu(II) 착물은 AA 산화반응에서 전형적인 Michaelis-Menten의 동력학적 거동을 나타내었다. CHP4VP-Cu(II) 착물은 HP4VP-Cu(II) 착물보다 AA 산화 반응에 대해 촉매활성이 높게 나타났다. 또한 CHP4VP-Cu(II)/AA 촉매계에서 고분자 배위자의 가교도가 증가할수록 촉매활성이 증가하였으며, 재사용하여도 촉매활성은 감소하지 않았다. 그러나 본 연구의 CHP4VP-Cu(II)/AA 촉매계는 이전 연구의 *N,N'*-메틸렌비스아크릴아미드로 가교된 가교 폴리(4-비닐피리딘)-Cu(II)/AA 촉매계보다 촉매활성은 낮았다. 이들 결과로부터 AA 산화반응에 촉매로 적용한 가교 폴리(4-비닐피리딘)-Cu(II) 착물은 고분자 배위자의 가교도 및 가교제가 촉매활성에 중요한 인자가 된다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 1993년도 한국과학재단 특정연구 (과제번호 93-0300-03-01-3) 연구비 지원에 의한것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Saegusa, H. Hirai, and E. Tsuchida, "Polymer-Metal Complexes", Kagaku Do-jin, Kyoto, 1978.
2. C. G. Gebelein and C. E. Charraher, Jr., "Bioactive Polymeric Systems", Plenum Press, New York, 1985.
3. K. Takemoto, Y. Inaki, and R. M. Ottenbrite, "Functional Monomers and Polymers", Marcel Dekker Inc., New York, 1987.
4. A. Guyot, P. Hodge, D. C. Shemington, and H. Widgecke, *React. Polym.*, **16**, 233 (1991).
5. N. H. Agnew, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2819 (1976).
6. C. Carlini and G. Sbrana, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A16**, 323 (1981).
7. R. Ran, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 1561 (1993).
8. H. Niside, J. Deguchi, and E. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **49**, 3498 (1976).
9. E. Tsuchida, H. Nishikawa, and E. Terada, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 825 (1976).
10. Yu. I. Skurlatov, V. Ya. Kovner, S. O. Travin, Yu. E. Kirsh, A. P. Purmal, and V. A. Kabanov, *Eur. Polym. J.*, **15**, 811 (1979).
11. K. Yamashita, I. Okada, Y. Susuki, and K. Tsuda, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **9**, 705 (1988).
12. K. Yamashita, T. Kanamori, M. Nango, and K. Tsuda, *Polymer*, **34**, 2638 (1993).
13. A. Miyagi, S. Nishitama, S. Tsuruya, and M. Masai, *J. Mol. Catal.*, **55**, 379 (1989).
14. P. M. Henry, X. Ma, G. Noronha, and K. Zaw, *Inorg. Chim. Acta.*, **240**, 205 (1995).
15. K. Zaw and P. M. Henry, *J. Mol. Catal.*, **101**, 187 (1995).
16. H. Egawa, T. Nonaka, and M. Kozakura, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **55**, 3536 (1982).
17. W. S. Kim, S. K. Lee, K. Y. Nam, K. M. Koo, G. J. Lee, and B. K. Park, *Polymer(Korea)*, **22**, 1020 (1998).
18. W. S. Kim, S. K. Lee, and K. H. Seo, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 449 (1994).
19. S. K. Lee and W. S. Kim, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **8**, 1054 (1997).
20. H. Lineweaver and D. Burk, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 658 (1934).
21. S. K. Lee, K. H. Seo, and W. S. Kim, *Polymer*, **34**, 2392 (1993).
22. S. K. Lee and W. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **21**, 725 (1997).