

염기성 금속을 이용한 선형과 고리형 알카인 분자의 선택적인 탈수소화 촉매 반응

화학과 백무현

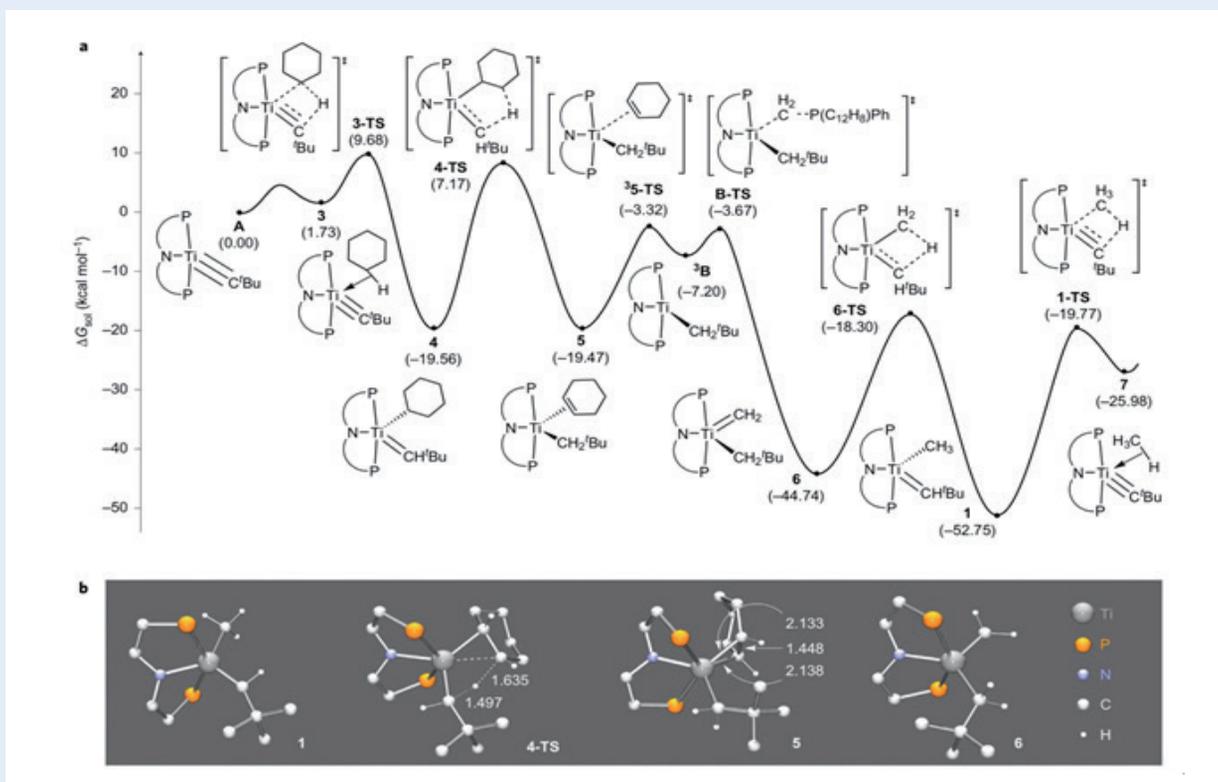
오늘날까지, 간단한 알케인 분자를 고부가 가치의 기초 원료로 전환하기 위한 올레핀화 반응은 로듐과 루테튬 등과 같이 희소성이 높고 값비싼 전이금속을 촉매로 사용함과 동시에, 굉장히 높은 온도가 필요했다. 따라서, 화학 산업계에서는 보다 효율적으로 올레핀을 얻기 위해, 지구상에 풍부한 전이금속을 사용하면서도 상대적으로 낮은 온도에서 알케인을 올레핀으로 변환시킬 수 있는 올레핀화 반응의 개발을 위해 지속적으로 노력해왔다. 이에 본 연구팀은 지구상에 풍부한 염기성 금속인 타이타늄을 이용한 지속적인 연구를 기반으로, 온화한 조건 (75 °C)에서 촉매적 탈수소화반응을 통해 알케인 분자를 선택적으로 올레핀화 시킬 수 있는 반응을 최초로 개발하였다 (Nature Chemistry 2017, 9, 1126). 본 연구팀은 밀도범함수(Density Functional Theory)를 활용한 계산 화학을 통해 이러한 올레핀화 반응들의 메커니즘에 대한 이해를 높임으로써, 10년이 넘는 기간 동안 긴밀한 협력적 연구를 수행해오고 있는 미국 펜실베이니아 대학의 Dan Mindiola 교수 연구팀과 함께 해당 반응의 개발에 성공하였다. 이번 연구는 지난해 보고된 이리듐 촉매를 이용한 메탄가스의 탄소-수소 결합 활성화 반응(Science2016, 351, 1424)의 연구 결과를 토대로 진행하였다.

1. 연구배경

휘발성 알케인을 올레핀과 같은 보다 산업적으로 유용한 원료로 전환하기 위한 공정은 매우 중요하다. 이와 관련하여, 알케인의 스팀 크래킹 (steam cracking)은 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐과 같은 올레핀의 제조를 위한 중요한 공정으로 자리를 잡았다. 하지만, 현재까지 효율적으로 올레핀을 제조하기 위해서 비금속 알킬리덴을 이용한 화학 양론적 반응에 대한 광범위한 연구가 진행되었음에도, 800 °C이상의 높은 온도가 요구되고, 값비싼 금속 기반의 촉매가 필요로 하는 등 아직까지도 올레핀 생성에는 많은 한계점이 존재하고 있는 실정이다. 또한, 기존에는 포스핀 물질의 제거없이 티타늄 복합체(PNP)Ti=CHtBu (CH₂tBu)와 반응하여 포스피노 알킬리덴 복합체 (PNP)Ti=CHPh₂(Ph) 및 H₃CtBu를 형성하는 메틸렌 일라이드가 보고된 바 있으나, 이 방법은 일라이드 (H₂CPPh₃)의 변질로 인하여 대량의 올레핀 합성에 부적합하였다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서, 본 연구에서는 염기성 금속 티타늄 촉매와 함께 새로운 일라이드(CH₂P (C₁₂H₈) (Ph))를 활용, 온화한 조건에서 탈수소화 촉매 반응을 통하여 고리형부터 C₄-C₈의 선형에 이르는 알케인을 올레핀으로 변환하는 데 성공하였다.

2. 연구내용

본 연구에서는 티타늄 촉매와 함께 산화제와 수소 수용체 역할을 동시에 수행할 수 있는 일라이드 등의 메틸렌 전달체를 사용하면 알케인을 탈수소화하여 올레핀을 합성할 수 있다는 것이 증명되었다. 또한, 동위원소 추적분석과 화학 반응성 및 계산화학 연구를 기반으로, 휘발성의 알케인에 대한 탈수소화의 완전한 촉매 반응 메커니즘을 제안하였다. 이 메커니즘에 따르면, 먼저 촉매[(PNP)Ti≡CtBu]에 사이클로 헥세인의



1,2-첨가 반응이 일어난 후 베타-수소 추출이 일어나며, 그 결과로 준 안정한 사이클로 헥세인 첨가 생성물(PNP) $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{tBu})(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})$ 이 형성된다. 그 후 사이클로 헥세인 생성물이 해리되면서 Ti(II) 삼중항 상태로의 스핀 교차가 일어난다. 마지막으로, 촉매의 삼중항 중간체가 메틸리덴기 전달 메커니즘을 통해 일라이드와 반응하면서 $(\text{P}(\text{C}_{12}\text{H}_9)\text{Ph})$ 가 해리되며 촉매가 재생성된다.

본 연구는 다음과 같은 의의를 가진다. 첫째, 기존에 보고된 균일 촉매들과는 달리, 본 촉매는 온화한 온도에서 반응을 진행할 수 있다. 둘째, 본 촉매에서는 선형 알케인의 말단기에서만 선택적으로 반응이 일어난다. 또한, 현재 상태에서는 제한적인 전환수만이 가능하지만, 활성 상태의 촉매 형성속도와 메틸리덴 전환 시약의 근원을 원리적으로

조절할 수 있기 때문에, 반응 최적화를 통하여 실용적인 전환수 역시 얻어낼 수 있을 것으로 보인다.

3. 기대효과

본 연구는 기존의 올레핀 생성 반응에서 고온(800 °C)조건과 일라이드(H_2CPPPh_3) 물질의 변질을 동시에 해결함과 더불어, 온화한 조건에서 저렴한 타이타늄 촉매를 활용하여 올레핀 생성반응에 성공하였다. 즉, 본 연구는 친환경적이면서 동시에 보다 효율적으로 올레핀 생성을 가능하게 하였고, 이를 응용하여 플라스틱, 전도성 고분자, 의약품과 같은 중요한 화합물 생성에 있어서 상당한 부가가치를 창출할 수 있을 것으로 기대된다.

| 연구성과 |

[논문] Solowey, D. P.; Mane, M. V.; Kurogi, T.; Carroll, P. J.; Manor, B. C.; Baik, M.-H.; Mindiola, D. J. "A new and selective cycle for dehydrogenation of linear and cyclic alkanes under mild conditions using a base metal" *Nat.Chem.* 2017, 9, 1126–1132