

고분자결합 금속포르피린을 촉매로 한 2,4,6-트리클로로페놀의 산화 분해반응

박 해 옥 · 이 보 영 · 이 인 숙*

서울여자대학교 자연과학대학 화학과

(2000. 12. 29 접수)

Oxidative Decomposition of 2,4,6-Trichlorophenol Catalyzed by Polymer Supported Metalloporphyrins

Hye-Ok Park, Bo-Young Lee and Insook Rhee Paeng*

Department of Chemistry, Seoul Women's university, Seoul 139-774, Korea

(Received December 29, 2000)

요 약: 금속포르피린과 그들의 고분자결합 유도체를 산화촉매로 한 2,4,6-trichlorophenol (TCP)의 산화분해반응을 수행하였다. 산화제로는 KHSO_5 와 *tert*-butylhydroperoxide (TBHP)가 사용되었다. 금속포르피린은 TCP의 산화분해반응에서 매우 낮은 촉매활성을 보인 반면, 금속포르피린이 새로이 합성된 고분자나 XAD2 수지에 화학결합 되어있는 고분자결합 금속포르피린을 촉매로 사용한 TCP의 산화 분해반응에서는 매우 높은 촉매활성을 보여주었다. 또한, 피리딘이나 이미다졸과 같은 전자 주개 리간드가 축방향에 놓여 있는 고분자의 경우에는 더 큰 활성을 나타내었다. Maleic acid와 chloromaleic acid는 생성물로서 ESI-MS로 확인되었다. 특히, XAD2 수지에 결합된 촉매의 경우 산화제에 대한 안정성과 용매에 대한 불용성으로 인해 촉매로서 재사용이 가능함을 확인하였다.

Abstract: Oxidative decomposition of 2,4,6-trichlorophenol (TCP) was studied in aqueous solution. Iron and manganese protoporphyrin [or tetrakis (*p*-carboxyphenyl)porphyrin] and their polymer supported derivatives were used as catalysts, and KHSO_5 and *tert*-butylhydroperoxide (TBHP) as oxidants. Metalloporphyrin itself shows very poor catalytic activity in oxidative decomposition of TCP with oxidant. However, very high catalytic activity was observed when metalloporphyrin was chemically bound to newly synthesized polymers or XAD2 resin. Additionally, it revealed much higher catalytic activity in the presence of water-soluble polymers having a electron-donating axial ligand such as pyridine and imidazole. Maleic acid and chloromaleic acid were found in the resulting solution by ESI-MS. Especially, XAD2-supported metalloporphyrins can be reused as catalysts due to insolubility to solvent, and stability against oxidant.

Key words: metalloporphyrin, trichlorophenol, oxidative decomposition, polymer-supported metalloporphyrin

* Corresponding author

Phone : +82-(0)2-970-5657

Fax : +82-(0)2-970-5660, +82-(0)2-978-7931

E-mail : irpaeng@swu.ac.kr

1. 서 론

할로겐화 방향족 화합물들은 일반 환경오염물질로 분류되고 있다. 이들 오염물질 중의 대부분은 자연계에서 일어나고 있는 산화·환원적인 효소화반응에 의하여 독성이 낮은 유기물로 변환되고, 궁극적으로는 미생물들에 의하여 생분해(biodegradation) 되어진다. 그러나, 염소화 방향족 화합물들은 이러한 반응에 대해 활성이 매우 낮아서 미생물에 의한 생분해 반응이 어렵거나, 매우 느리게 진행되어 환경에 오래 잔류하게 되므로 심각한 환경오염문제를 일으키고 있다. 또한, 이들은 그 물질들이 갖는 소수적 성질에 의해 생체 내의 조직에 축적되어 배설이 쉽지 않고 세포들연변이를 일으키거나 암을 유발하고 있다.¹

염소화 방향족 화합물로는 석유화학이나 제지산업 등의 화학공업분야에서 반응 중간체로 사용되거나, 공정 중 부산물로 생성되는 염화페놀류, 염화벤젠류, polychlorinated biphenols (PCBs), 소각장 등에서 발생하는 맹독성의 dioxin, 그리고 농약으로 사용되었던 DDT 등 그 종류가 다양하다. 이러한 염소화 방향족 화합물들이 환경 중에 포함되어 있을 때, 이를 제거 방법으로는 활성탄 등에 흡착 제거한 후, 소각시키거나 매립하는 방법을 이용하여 왔다. 그러나, 소각은 오히려 dioxin 등의 맹독성 오염물을 다량 발생시킬 우려가 있으며, 매립의 경우는 오염물의 재용출의 문제가 있다.

따라서, 최근에는 위와 같은 소극적인 회수에만 그치지 않고, 염소화 방향족 화합물로부터 치환된 염소를 제거하거나, 방향족 고리를 절단할 수 있는 시스템의 개발을 통하여 더욱 쉽고 빠르게 생분해 반응을 가능하게 하는 화합물로의 전환을 기대할 수 있는 적극적인 연구가 진행되고 있다.²

이러한 연구는 산업 폐수 중에서 대량으로 유출되고 있는 염소화 페놀을 산화적인 방법에 의해 분해하는 효과적인 화학 촉매를 필요로 하게 되었다. 산화촉매로서 활성자리에 금속포르피린 화합물을 가지고 있는 일산화효소인 시토크롬(cytochrome P-450)은 산화촉매반응에 금속효소로서 좋은 예이다. 이들은 산화제와 반응하여 활성이 매우 강한 metal-oxo 중간체를 만들고 이때 활성화된 산소원자가 기질에 전달되어 산화촉매반응을 수행한다.^{3,4}

Meunier 등은 포르피린과 유사한 구조를 가진 프탈로시아닌을 금속과 결합시킨 금속프탈로시아닌을 산화촉매로, 그리고 H_2O_2 와 $KHSO_5$ 를 산화제로 사용하여 2,4,6-trichlorophenol (TCP)을 기질로 한 연구에서 산화분해반응이 진행되어 생성물로 chloromaleic, chlorofumaric, maleic 그리고 fumaric acids와 기타 oxidative coupling products가 있음을 제시하였다.^{5,8} 또한, 위에서 언급한 촉매를 이온교환수지에 정전기적으로 결합시킨 산화촉매를 사용하여 반응의 효율성과 선택성을 향상시킬 수 있었다고 보고하였다.⁹ Sublette¹⁰는 산화촉매로 Fe^{3+} 를 포함하는 3가지 수용성 포르피린(sulfonated ironporphyrins)과 이들을 수지에 흡착시킨 촉매를 사용하였으며, Shirai 등¹¹은 양이온성 고분자에 결합된 금속프탈로시아닌을 산화촉매로 사용하여 산화분해반응을 시도하였다. 즉, TCP의 산화분해반응에 사용한 대부분의 금속효소로는 금속프탈로시아닌이며, 금속포르피린을 사용한 연구에서도 수용성포르피린을 사용하므로써 2차오염원이 될 수 있다. 또한, 물리적 흡착이나 정전기적인 결합 방법을 사용하여 고분자에 금속효소를 결합시킨 촉매를 사용하였다.

본 연구는 다음과 같은 세가지 점에서 TCP의 효율적인 산화분해반응을 연구하였다. 첫째로는 새로이 고분자를 합성하여 이를 금속효소에 화학결합(케톤결합, 에스터 결합)을 통해 결합시킨 고분자결합 금속포르피린을 사용하여 산화분해반응의 효율성을 연구하였다. 또한 앞서 연구된 고분자^{9,11}와는 달리 전자주개 리간드(피리딘, 이미다졸)가 금속효소의 촉방향에 존재할 수 있도록 고분자를 디자인하여 TCP의 분해반응의 효율성을 연구하였다. 둘째로는 반응활성자리로 존재하는 금속효소로는 금속 protoporphyrin IX (PPIX)을 처음으로 사용하였다. 이는 시토크롬 P-450과 peroxidase에 존재하는 포르피린이다. 셋째로는 불용성 XAD2 수지와 불용성인 금속포르피린을 화학결합시킨 산화촉매를 사용하여 TCP의 1차 분해반응 후 촉매의 회수정도와 이에 따른 재사용의 가능성 그리고 효율성에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 시 약

포르피린류는 2종으로 PPIX는 Aldrich사(Milwaukee, WI)에서 구입하였으며, tetrakis (p-carboxy-

phenyl) porphyrin (TCPP)는 pyrrole과 4-carboxybenzaldehyde를 propionic acid 용매에서 환류시켜 합성하여 준비하였다. 금속 포르피린은 문헌에 보고되어 있는 방법을 이용하여, Fe와 Mn을 결합시켜 준비하였다.¹²

고분자 지지체, poly (4-vinylpyridine-co-styrene) (PSP4), poly (4-vinylimidazole-co-styrene) (PSII) poly (4-vinylimidazole-co-4-hydroxystyrene) (PS(4OH)P4)는 앞서 본 실험실에서 발표한 논문에 보고되어 있는 방법으로 합성하였고,^{13,14} amberite, XAD2 수지는 Aldrich사에서 구입하여 soxhlet 장치를 통하여 메탄올로 정제하여 사용하였다.

고분자결합 금속포르피린의 합성에서 고분자, PSP4, PSII 그리고 XAD2는 ketone linkage를 통해, 그리고 PS(4OH)P4는 ester linkage로 금속포르피린과 결합시켰다.^{13,14} 이렇게 합성된 고분자결합 금속포르피린 중 금속포르피린의 양은 중심 금속 이온의 atomic absorption spectroscopy (AAS)를 통하여 간접적으로 계산하였다. 산화제로 사용한 KHSO_5 와 *tert*-butylhydroperoxide (TBHP), 그리고 기질로 사용한 TCP는 Aldrich사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다.

기타 용매와 시약들은 특급시약을 구입하여 추가 정제의 과정을 거치지 않고 사용하였으며, 이 때 사용한 물은 Milli-Q를 통과시켜 탈염한 초순수를 사용하였다.

2.2. 실험방법

반응 시료는 20 μmole TCP (40.0 mM, 500 μL)에 금속포르피린 양으로 계산된 0.4 μmole (40.0 mM, 500 μL)의 촉매로 구성된다. 따라서, 촉매 (catalyst)/기질 (substrate)의 비율(c/s ratio)은 2%이다. 이 곳에 산화제로 KHSO_5 50 μmole 이나, TBHP 450 μmole 을 첨가하여 총 부피가 10 mL가 되게끔 용매 (citric acid 완충 용액: 메탄올의 부피 비 = 8 : 1)로 채운다. 반응온도는 산화제 KHSO_5 는 실온에서, TBHP는 55°C이다. 이 때 산화제는 반응의 마지막에 첨가하며, 반응이 시작되면 주기적으로 일정한 시간(1분, 10분 그리고 20분)마다 반응혼합물 150 μL 씩을 취하여, 0.45 μm pore size의 syringe filter로 거른 뒤, 100 μL 를 취하여 이곳에 내부표준물질로 2,4-dichlorophenol 4.0 μmole 을 첨가한다. 이 중 20 μL 를 HPLC에 주입하여 분석한다.

위와 같은 실험 조건에서 주기적으로 반응혼합물을

채취하여, 방출되는 염소이온의 농도 측정에 사용하였다. 이 때 염소 이온은 mercury thiocyanate 방법에 의하여 측정하였다.¹⁵

2.3. 분석방법

합성한 고분자결합 금속포르피린의 확인은 자외선-가시광선 분광기 (Hewlett Packard HP8452A diode array spectrophotometer) 및 적외선 분광기 (MIDAC: GRAMS/322[®] spectrometer)를 이용하였다. 촉매에 의한 TCP의 분해 산물은 고성능 액체 크로마토그래피법 (HPLC)으로 SHIMADZU LC-10AD Pump와, 검출기로는 Perkin-Elmer LC-95 UV-Vis detector를 사용하였다. 컬럼으로는 Rainin사의 C_{18} (size, 150.0 mm \times 4.6 mm; pore size, 100Å; particle size, 5 μm)를 사용하였으며, 이동상은 methanol과 water를 65 : 35의 비율로 혼합하여 사용하였다. 검출기의 파장은 280 nm로 고정하였다.

2.4. 고분자결합 금속포르피린의 재사용에 의한 촉매효과

고분자결합 금속포르피린을 1차 사용 후, 여과하고 감압 건조시켜서 TCP의 산화분해 반응의 촉매로 재사용을 하였다. 이와 같이 고분자결합 금속포르피린을 2차에 걸쳐 사용하고 촉매 효과를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고분자결합 금속포르피린

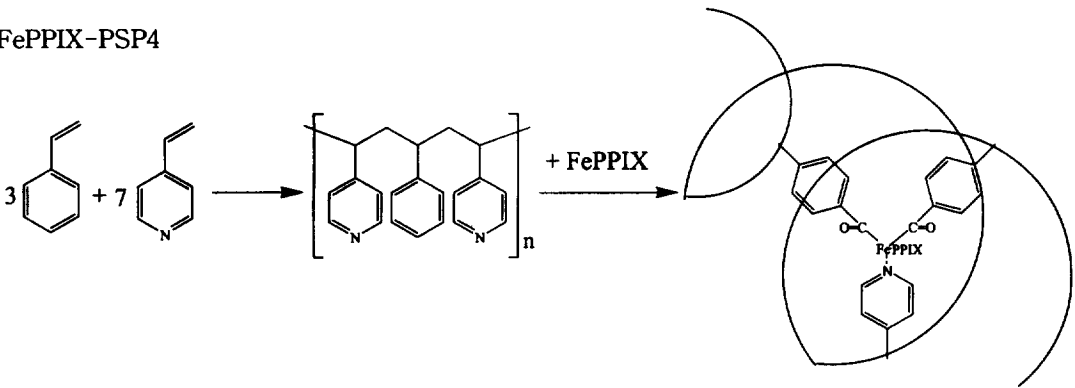
TCP의 산화분해 반응에 새로이 합성된 산화촉매들을 사용하였다. 효과적인 산화촉매로서 시토크롬 P-450과 같은 모형화합물을 합성하기 위하여, 기질에 대하여 높은 촉매 활성도와 선택성을 초래하는 시토크롬 P-450의 폴리펩티드 매트릭스와 같은 역할을 수행할 있는 다양한 형태의 고분자[PSP4, PSII, PS(4OH)P4]를 합성하였으며 이를 금속효소와 물리적 흡착¹⁰이나 정전기적 방법⁹에 의한 결합이 아닌 화학결합을 통하여 금속효소의 안정성을 피하였으며, 그에 따른 촉매의 효율성을 연구하였다. 또한, 앞서 연구된 고분자⁹⁻¹¹와는 달리 고분자 안에 존재하여 금속효소의 촉방향 리간드로서 피리딘이나 이미다졸과 같은 전자 주개 리간드가 촉방향에 존재할 수 있도록 고분자를 디자인하여 높은 촉매 활성을 기대하였다. 이들은 중심금

속의 전자밀도에 서로 다른 영향을 줄 수 있으므로 산화촉매의 효율성에 영향을 미치기 때문이다. 금속으로는 Fe과 Mn을 사용하였다.

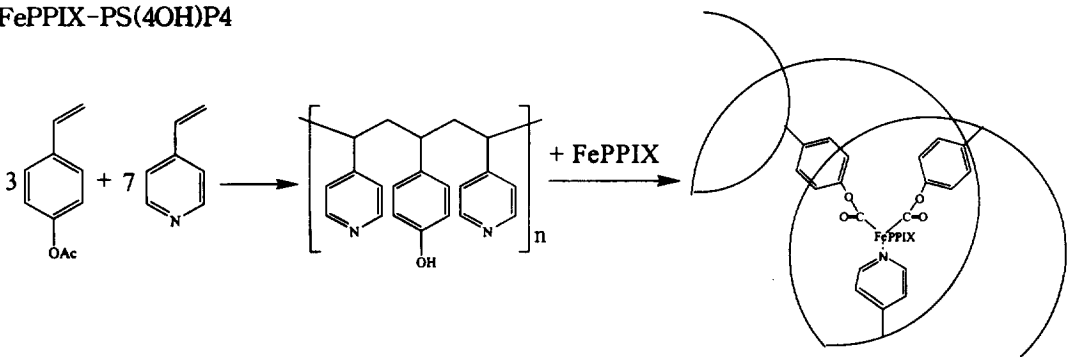
반응의 활성자리로 존재하는 금속효소는 금속 PPIX를 처음으로 사용하였다. 이는 시토크롬 P-450과 헤모글로빈 등에 존재하는 포르피린류 이다. 금속포르피린은 alkyl peroxide (ROOH)나 H₂O₂와 같은 산화제와의 반응을 통하여 중심금속은 metal-oxo의 결합을

갖는 높은 산화상태의 반응중간체를 형성한다. 이 반응중간체는 활성이 매우 크므로 활성산소를 기질에 제공하는 역할을 한다. 이들 금속 PPIX는 반응성이 좋음에도 불구하고 현재까지 사용되지 않은 것은 자체산화반응^{16,17}을 통한 μ-oxo 이합체와 같은 비활성인 회합체를 쉽게 형성하기 때문이다. 자체 산화를 방지하기 위하여 고분자를 도입하고 금속효소의 안정성을 피하기 위하여 금속효소와 고분자를 화학결합을 시켰

FePPIX-PSP4



FePPIX-PS(4OH)P4



FePPIX-XAD2

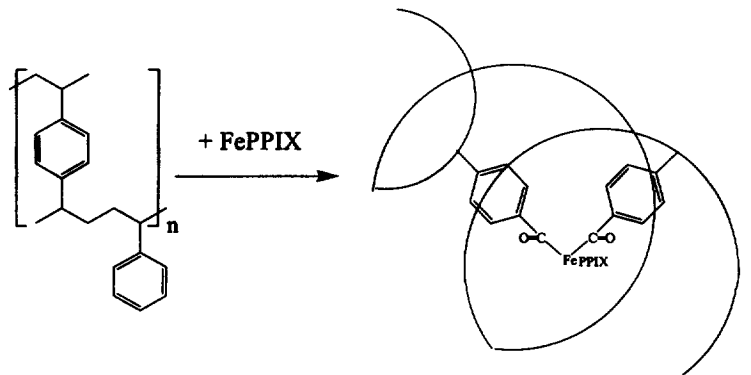


Fig. 1. Idealized structures of synthetic polymer supported iron protoporphyrin IX.

으며, 산화제에 의하여 형성된 반응중간체를 안정화할 수 있는 축 방향 리간드를 도입하여, 고분자결합 금속포르피린을 합성하여 TCP의 산화분해반응에 사용하였다. Fig. 1은 대표적으로 케톤 결합에 의한 고분자결합 금속효소(축방향 리간드: 피리딘)인 FePPIX-PSP4와 에스터결합에 의한 산화효소(축방향 리간드: 피리딘)인 FePPIX-PS(4OH)P4 그리고 축방향 리간드를 가지고 있지 않은 FePPIX-XAD2의 합성과정^{13,14}과 구조를 도시하였다.

3.2. 고분자결합 금속포르피린에 의한 TCP의 산화분해반응

산화촉매들과 산화제들에 따른 TCP의 분해율과 TCP의 분해율에 따른 염소 이온의 방출을 통하여 방향족 고리화합물의 산화분해반응을 연구하였다. 본 실험에서 사용한 포르피린의 종류는 PPIX과 TCPP이며, 금속으로는 Fe와 Mn를 각각 사용하였다. 본 실험에 사용한 고분자결합 금속포르피린과 각 산화촉매를 사용한 TCP의 산화분해 반응의 결과는 Table 1에 정리하였다.

Table 1의 1번부터 9번은 KHSO₅를 산화제로 사용한 결과이다. TCP의 산화분해반응에서 산화촉매로

FePPIX (Table 1의 1번)만을 사용한 경우는 매우 낮은 분해능을 보여주었다. 2%의 c/s비율에서 반응시간 10분에 초기 TCP 양의 오직 4.9%만이 분해되었으며, 20분에서도 14.7%의 분해만을 나타내었다. 그에 반하여, FePPIX을 고분자에 케톤 다리를 통해 결합시킨 FePPIX-PSP4 (Table 1의 2번)는 20분에서 93.7%의 초기 TCP가 분해되는 높은 촉매 활성도를 나타내었다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 고분자 지지체에 의한 공간 확보로 인하여 비활성인 이합체의 형성이나, 포르피린 간의 회합을 방지하여 산화촉매의 활성자리의 안정화에 기인한다고 볼 수 있다. FePPIX에 서로 다른 고분자를 결합시킨 고분자결합 금속포르피린들 (Table 1의 2번-5번)의 촉매 효율성에 대하여 살펴보면 고분자를 중심으로 볼 때, PSP4 (93.7%, 20분에서) > PSI1 (90.3%) > PS(4OH)P4 (70.8%) > XAD2 (25.4%)의 순서임을 볼 수 있다. 이는 축방향 리간드인 피리딘(PSP4와 PS(4OH)P4)과 이미다졸(PSI1)의 질소 원자에 의하여 중심 금속의 전자밀도를 증가시켜서 metal-oxo 종을 안정화시키기 때문이라고 생각된다. 이것에 반하여 축방향 리간드를 가지고 있지 않은 XAD2의 경우는 25.4%의 분해반응만을 나타내었으며, 이는 산화촉매의 불용성으로 인한, heterogeneous

Table 1. Oxidative decomposition of TCP with KHSO₅ and TBHP as oxidants and various metalloporphyrin as catalysts

Entry	Oxidant	Catalyst	Decrease* (%)		
			1 min	10 min	20 min
1	KHSO ₅	FePPIX	1.0±0.6	4.9±1.3	14.7±2.0
2		FePPIX-PSP4	69.0±1.9	85.2±5.9	93.7±4.2
3		FePPIX-PSI1	63.9±0.1	86.6±3.0	90.3±0.4
4		FePPIX-PS(4OH)P4	51.2±4.1	66.6±3.5	70.8±1.1
5		FePPIX-XAD2	11.1±3.2	16.8±0.2	25.4±0.4
6		MnPPIX-PSP4	15.6±2.7	21.6±1.4	23.1±0.9
7		FeTCPP	14.9±3.9	30.0±0.6	51.3±2.7
8		FeTCPP-PSP4	49.4±1.2	53.2±3.6	54.4±3.4
9		FeTCPP-XAD2	8.4±3.8	60.6±0.6	75.7±0.1
10	TBHP	FePPIX-PSP4	61.7±3.8	75.8±2.9	81.7±0.5
11		FePPIX-PSI1	72.3±2.4	81.3±3.5	87.2±1.4
12		FePPIX-PS(4OH)P4	56.8±2.7	65.3±0.1	67.5±2.2
13		FePPIX-XAD2	30.2±4.2	35.1±0.5	51.7±2.1
14		MnPPIX-PSP4	13.0±0.2	20.1±0.8	23.9±1.5
15		FeTCPP-PSP4	26.3±8.3	37.7±4.7	45.9±7.5
16		FeTCPP-XAD2	28.0±0.5	63.6±1.8	80.4±2.2

* mean ± S.D. S.D. is standard deviation for n=10.

반응에 기인한다고 볼 수 있다. 같은 고분자에 결합되어 있는 서로 다른 금속효소촉매의 경우(FePPIX-PSP4 vs. FeTCPP-PSP4), 일반적으로 포르피린의 안정성 때문에 사용되던 TPP류의 TCPP보다는 실제 생체 효소로 존재하는 PPIX의 경우 더 높은 촉매 효과를 보였다.

산화제로서 TBHP를 사용하여 TCP의 산화분해반응을 실시하였다. 결과는 Table 1의 10번-16번에 나타나 있으며, 이는 각 촉매에 대하여 KHSO₅를 산화제로 사용하였을 때와 같은 경향성을 보여주었으나, KHSO₅ 보다는 낮은 분해효율을 보였다. 그러나, KHSO₅가 강한 산화제이기는 하지만, 앞서 연구된 바와 같이 산화반응 후에 황을 포함하는 부산물을 생성하므로 2차 오염원이 우려된다. 따라서, 산화제 H₂O₂와 같이 분해 반응 후 H₂O나 O₂와 같이 무해한 부산물을 초래하면서도, 강력한 산화력을 가진 산화제가 요구된다.

포르피린에 결합되어 있는 금속에 따른 TCP의 산화분해반응의 영향을 살펴보았다. Table 1의 2번(FePPIX-PSP4)과 6번(MnPPIX-PSP4)은 KHSO₅를 산화제로 사용한 경우이다. 이들은 각각 93.7%와 23.1%를 나타내었다. 또한, TBHP를 산화제로 사용한 Table 1의 10번과 14번의 경우도 각각 81.7%와 23.9%를 보여주었다. 즉, 본 실험에서는 사용한 두 가지

산화제에 대하여 모두 Fe에 비하여 Mn의 촉매효율이 무척 낮았다. 수차례의 고분자결합 금속포르피린의 합성을 통하여 금속포르피린과 고분자의 함량을 일정하게 하여 반복실험을 계속하였으나, 같은 결과를 얻었다. 일반적으로 산화촉매에서 사용하는 금속으로는 Fe와 Mn 그리고 Co들을 들 수 있는데, 산화촉매의 효율로는 Fe와 Mn의 경우는 비슷하며, Co의 경우가 낮은 것이 일반적이다.¹¹

산화 촉매반응 중에 생성되는 염소 이온 농도의 측정에는 mercury (II) thiocyanate method를 이용하여 측정하였다.¹⁵ 이는 염소 이온이 mercury (II) thiocyanate와 반응하여 chloromercurate (II) complex 이온을 형성하여 460 nm에서 흡광도를 나타낸다. 반응용액 중의 염소 이온의 농도는 TCP의 분해에 따라 점차적으로 증

Table 2. The chloride ion release associated with the decomposition of TCP with KHSO₅ as oxidant

Entry	Catalyst	[Cl ⁻] × 10 ⁻³ M	[decomposition of TCP] × 10 ⁻³ M	Cl ⁻ /TCP (mole/mole)
1	FePPIX-PSP4	0.9483	0.3748	2.530
2	FePPIX-PS11	0.8506	0.3612	2.355
3	FePPIX-PS(4OH)P4	0.3174	0.2832	1.121
4	FePPIX-XAD2	0.0935	0.1016	0.920

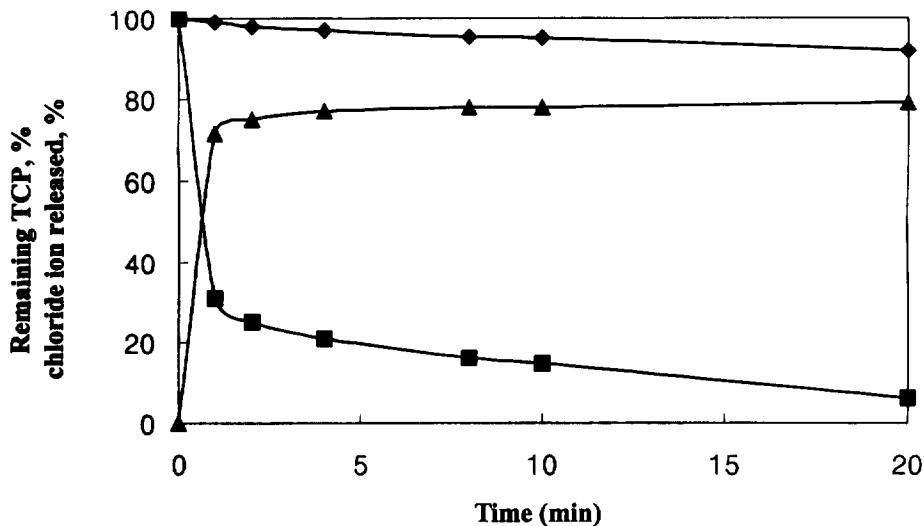


Fig. 2. Time course of KHSO₅ oxidation of TCP in the presence of FePPIX (◆), FePPIX-PSP4 (■), and concomitant chloride ion released (▲).

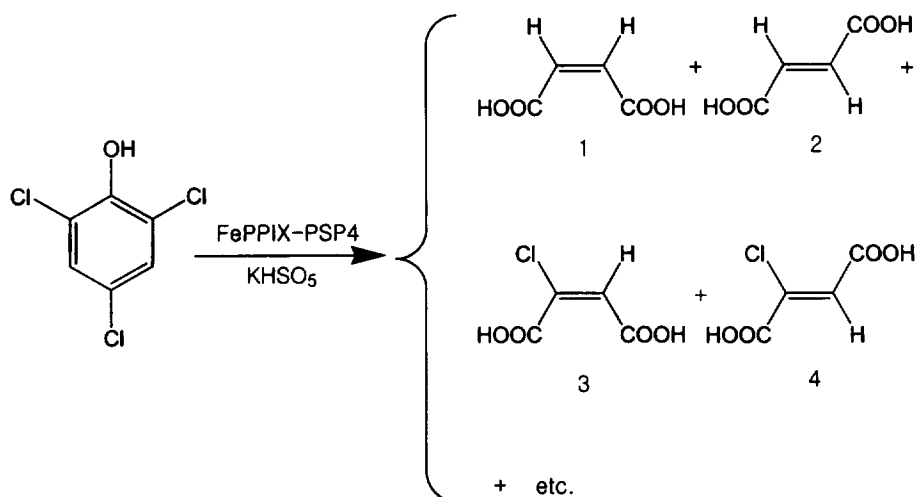


Fig. 3. Product distribution of the decomposition of TCP with KHSO₅ as oxidant and FePPIX-PSP4 as catalyst; 1 (maleic acid), 2 (fumaric acid), 3 (chloromaleic acid), and 4 (chlorofumaric acid).

가하는 것을 볼 수 있으며 (Fig. 2), 이것은 산화분해 반응이 촉매에 의한 TCP의 분해반응으로 진행함을 나타내어주고 있다. 산화제, KHSO₅와의 반응 후 20분에서 시료를 취하여 염소 이온의 농도를 측정하였고 그에 따른 결과는 Table 2에 TCP 1몰 당 방출되는 염소 이온의 몰수로 나타내었다. FePPIX-PSP4 (Table 2의 1번)과 더불어 KHSO₅를 산화제로 사용한 산화 촉매반응에서는 20분 내에 분해되는 TCP의 몰 당 2.53 몰의 염소 이온이 방출되었다. 그리고 FePPIX-PSII (Table 2의 2번)의 경우도 2.36몰이 방출되었다. 이러한 산화분해 반응에서의 염소이온의 농도는 Sorokin 등⁶에 의해 발표되었던 1.74몰 Cl⁻/1몰 TCP나, Shirai 등¹¹에 의해 보고된 2.3몰 Cl⁻/1몰 TCP 보다 더 큰 값을 보여주고 있다. 이러한 높은 염소 이온의 방출 정도는 본 산화촉매를 이용한 TCP의 산화분해반응이 방향성 유기물의 고리를 효율적으로 절단할 수 있는 시스템으로서 더욱 쉽고 빠르게 생분해 반응을 가능하게 하는 화합물의 전환을 기대할 수 있다는 점에서 중요한 의미를 지니고 있다.

산화 촉매반응을 통한 반응 생성물은 표준 시료를 통한 HPLC의 머무름 시간과 ESI-MS로 확인하였다 (Fig. 3). 주 생성물로는 maleic acid (또는 fumaric acid)였으며, 부생성물로는 chloromaleic acid (또는 chlorofumaric acid)였다.

Table 3. Catalyst recovery ratio on the oxidative decomposition of TCP by KHSO₅

Catalyst	Decomposition of TCP (%)		Recovery (%)
	1st	2nd	
FeTCPP-XAD2	75.3	60.2	80.0
	76.8	61.4	82.0
	73.0	58.4	81.2

3.3. 고분자결합 금속포르피린의 재사용에 따른 촉매의 효율성

불용성 산화촉매인 고분자결합 금속포르피린, FeTCPP-XAD2의 1차 산화촉매반응 후, 여과하고 감압 건조 시켜서 TCP의 산화분해 반응의 촉매로 재사용을 하였다. 재사용의 가능성과 이에 따른 효율성을 조사하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 일반적으로, 고분자 지지체나 단백질과 같은 보호기능기가 없는 MPPIX 나 MTCPP 촉매의 경우는 1차 산화촉매 반응 후 95% 이상이 분해되며, 보호기가 있는 촉매도 수용성인 경우는 용매에 녹아 분해가 되지 않더라도 회수가 불가능하며 재사용이 어려운 단점이 있다. 반면에, Table 3에서 보는 것과 같이 FeTCPP-XAD2 촉매의 경우는 1차 사용에서 평균 75.0%의 TCP 분해능을 보여주었으며, 2차 사용에서는 60.0%의 분해능을 보였다. 즉, 촉매로서의 회수율이 81.1%로서 재사용이

가능함을 알 수 있었다.

4. 결 론

환경오염물질로 분류되어 있는 TCP의 방향족 고리를 절단할 수 있는 시스템의 개발을 통하여 더욱 쉽고 빠르게 생분해 반응을 가능하게 하는 화합물로의 전환을 위한 TCP의 산화분해반응은 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 사용한 산화촉매 중 FePPIX-PSP4가 93.7%로서 가장 큰 분해능을 나타냈다. FePPIX에 결합되어 있는 고분자들의 촉매 효율성에 대하여 살펴보면 고분자를 중심으로 볼 때, PSP4 (93.7%) > PS11 (90.3%) > PS(4OH)P4 (70.8%) > XAD2 (25.4%)의 순이다. 이는 촉매방향 리간드인 피리딘 (PSP4와 PS(4OH)P4)과 이미다졸(PS11)의 질소원자에 의하여 중심 금속의 전자 밀도를 증가시켜서 metal-oxo종을 안정화시키기 때문이라고 생각된다.

2. 금속에 따른 TCP의 산화분해반응은 FePPIX-PSP4와 MnPPIX-PSP4는 KHSO₅를 산화제로 사용한 경우 각각 93.7%와 23.1%의 분해능을 나타냈다.

3. 산화촉매, FePPIX-PSP4와 산화제, KHSO₅를 사용한 TCP의 산화 촉매반응에서 2.53몰 Cl⁻/1몰 TCP 몰의 염소 이온이 방출되었다. 이는 Sorokin 등⁶에 의해 발표되었던 1.74몰 Cl⁻/1몰 TCP나, Shirai 등¹¹에 의해 보고된 2.3몰 Cl⁻/1몰 TCP 보다 큰 값으로서, 이러한 높은 염소 이온의 방출 정도는 본 산화촉매를 이용한 TCP의 산화분해반응이 방향성 유기물의 고리를 효율적으로 절단할 수 있는 시스템으로서 더욱 쉽고 빠르게 생분해 반응을 가능하게 하는 화합물로의 전환을 기대할 수 있다는 점에서 중요한 의미를 지니고 있다.

4. 불용성 산화촉매인 고분자결합 금속포르피린, FeTCPP-XAD2의 1차 산화촉매반응 후, 여과하고 감압 건조 시켜서 TCP의 산화분해 반응의 촉매로 재사용을 한 결과, 촉매로서의 회수율이 81.1%로서 재사용이 가능함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 서울여자대학교 자연과학연구소 연구지원비의 지원으로 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. E. E. Hackman, "Toxic organic chemical : Destruction and waste treatment", 1, NOYES Publication, Park Ridge, NY, U.S.A., 1978.
2. B. K. Afghan and A. S. Y. Chau, Eds. "Analysis of trace organics in the aquatic environment", 1, CRC press, Boca Raton, U.S.A., 1989.
3. M. Kimura, Y. Yamaguchi, T. Koyama, K. Hanabusa and H. Shirai *J. Porp. Phtaloc.*, **1**, 309 (1997).
4. B. Meunier, *Chem. Rev.*, **92**, 1411 (1992).
5. A. Sorokin and B. Meunier, *J. Chem. Soc. Chem.*, 1799 (1994).
6. A. Sorokin and B. Meunier, *Science*, **268**, 1163 (1995).
7. A. Sorokin and B. Meunier, *Acc. Chem. Res.*, **30**, 470 (1997).
8. C. Hemmert, M. Renz and B. Meunier, *J. Mol. Catalysis A*, **137**, 205 (1999).
9. A. Sorokin, S. Dezard, D. Pollain, J.-P. Noel and B. Meunier, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7410 (1996).
10. S. Hansan and K. L. Sublette, *Appl. Biochem. Biotech.*, **63-65**, 845 (1997).
11. T. Ichinohe, H. Miyasaka, A. Isoda, M. Kimura, K. Hanabusa and H. Shirai, *React. Polym.*, **43**, 63 (2000).
12. A. D. Alder, F. R. Longo and J. D. Finarelli, *J. Org. Chem.*, **32**, 476 (1967).
13. D.-G. Kim, M.-O. Jung, I. R. Paeng, J.-S. Rhee and K.-J. Paeng, *Microchem. J.*, **63**, 134 (1999).
14. J.-Y. Shin, K.-A. Kim, H.-G. Kim, I. R. Paeng, D.-G. Kim and K.-J. Paeng, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **19**, 875 (1998).
15. T. M. Florence and Y. J. Farrar, *Anal. Chim. Acta.*, **54**, 373 (1971).
16. D. L. Hickman, A. Nanthakumar and H. M. Goff, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6384 (1988).
17. A. Nathakumar and H. M. Goff, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4047 (1990).