



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이 학 석 사 학 위 논 문

구리 실리케이트 물질의 나노채널 내
에서의 사이클로헥센 촉매산화반응에
관한 연구



2019년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 과

이 동 현

이 학 석 사 학 위 논 문

구리 실리케이트 물질의 나노채널 내
에서의 사이클로헥센 촉매산화반응에
관한 연구

지도교수 김 현 성

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함.

2019년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 과

이 동 현

이동현의 이학석사 학위논문을 인준함.

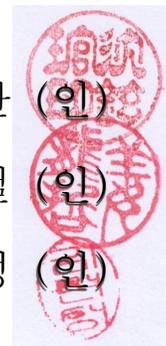
2019년 2월 22일



위원장 이학박사 심현관 (인)

위원 이학박사 강용철 (인)

위원 이학박사 김현성 (인)



목차

목차	i
표 목록	ii
그림 목록	iii
초록	iv

I. 서론	1
II. 연구배경	3
1. 제올라이트	3
1.1 정의	3
1.2 특징	4
(1) 양이온 교환성질	4
(2) 산성 및 염기성	4
(3) 흡착성질	5
1.3 제올라이트 유사물질	6
1.4 제올라이트 촉매	7
2. 구리 실리케이트 SGU-29	9
3. 촉매	12
3.1 정의	12
3.2 균일계 촉매와 불균일계 촉매	13
III. 실험방법	15
1. 제올라이트합성	15
2. 촉매테스트	15
3. 기기분석	16
IV. 결과	18
V. 결론	31
VI. 참고문헌	32

표 목 록

표 1. 생성된 PBN aduuct의 ESR hyperfine 상수 -----	28
---	----



그림 목록

그림 1. 합성한 SGU-29와 반응 후 SGU-29의 SEM image -----	9
그림 2. SGU-29의 CuO_4^{2-} 평면 사각형 단위구조와 ETS-10, AM-6의 MO_6^{2-} 팔면체 단위 구조 -----	10
그림 3. 합성한 SGU-29와 반응 후 SGU-29의 XRD pattern과 BET N_2 흡착곡선 및 비표면적 -----	11
그림 4. 촉매를 사용하지 않는 반응과 촉매를 사용하는 반응의 활성화 에너지 그래프 -----	12
그림 5. (a) SGU-29와 분자 산소를 이용한 cyclohexene의 촉매반응이 일어나는 3가지 장소 (b) 각각의 장소에서 일어나는 반응의 수율과 전체 수율 -----	18
그림 6. 본 연구에서 사용한 radical scavenger의 구조와 kinetic size -----	19
그림 7. SGU-29를 촉매로써 이용한 cyclohexene의 산화 반응의 전환 수율과 생성물의 선택성 (a) 반응시간, (b) O_2 압력, (c) 반응온도, (d) 재사용 실험 ---	20
그림 8. SGU-29와 분자 산소를 산화제로 이용한 cyclohexene의 촉매반응의 반응경로와 반응을 통해 생성되는 라디칼 화학종들 -----	23
그림 9. cyclohexene 산화 반응에서의 Arrhenius plot (a) SGU-29 반응 (b) SGU-29 없는 반응 -----	23
그림 10. AM-6, ETS-10, SGU-29를 촉매로 한 cyclohexene 산화 반응에서 얻은 전환 수율 비교 -----	25
그림 11. SGU-29의 XPS $\text{Cu } 2p_{3/2}$ spectra (a)반응하지 않은 SGU-29 (b) 5회 촉매 반응한 SGU-29 (c) PBN을 이용하여 관찰한 SGU-29 촉매 반응에서의 radical adduct의 ESR 흡수 스펙트럼과 위의 그래프를 적분한 스펙트럼 -----	26
그림 12. PBN을 이용하여 관찰한 SGU-29가 없는 상태의 반응에서 얻은 radical aduuct의 ESR 흡수 스펙트럼과 위의 그래프를 적분하여 얻은 스펙트럼 -----	28

구리 실리케이트 물질의 나노채널 내에서의 사이클로헥센 촉매산화반응에 관한 연구

이동현

부 경 대 학 교 대 학 원 화 학 과

요약

본 연구는 SGU-29라고 불리는 구리 실리케이트 물질을 촉매로 사용하여 온화한 조건에서 산소를 산화제로 하는 cyclohexene의 촉매산화반응을 조사하였다. 특히 주목한 것은 SGU-29가 가지고 있는 CuO_4^{2-} 평면 사각형 구조의 촉매로써의 성질이며, 이 활성자리를 이용하여 cyclohexene을 산화시켜 세 가지의 주 생성물(2-cyclohexene-1-ol, 2-cyclohexene-1-one, cyclohexene hydroperoxide)을 얻을 수 있었다. 또한 본 연구를 통해서 나노채널을 가지는 SGU-29를 이용한 cyclohexene의 촉매반응이 SGU-29의 외부표면이나 옴매 상에서 일어나는 것보다 채널 내부에서 대부분 일어난다는 것을 명백하게 증명하였고 이 연구결과가 제올라이트 촉매 연구 분야에 중요한 기여를 할 것으로 기대된다. 그리고 SGU-29가 가지고 있는 CuO_4^{2-} 평면 사각형구조가 촉매반응에서 어떠한 역할을 수행하는지에 주목하여 이와 관련된 조사도 진행하였다.

Catalytic Cyclohexene Oxidation in the Nano Channels of a Copper Silicate Material

Lee Dong Hyeon

Department of Chemistry, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

This study examined the catalytic activity of the copper silicate material SGU - 29 for the aerobic partial oxidation of cyclohexene under mild conditions. In particular, the catalytic properties of the CuO_4^{2-} square planar units in SGU - 29 were investigated as the active sites for cyclohexene oxidation to generate three main oxidation products (i.e., 2-cyclohexene-1-ol, 2-cyclohexene-1-one, and cyclohexene hydroperoxide). We believe that our study makes a significant contribution to the literature because we demonstrate unequivocally that catalysis occurs only within the inner channels of SGU - 29, rather than on its external surface or within the solvent, and we highlight the special role of the CuO_4^{2-} square planar units in catalysis.

I. 서론

정밀화학산업에서 탄화수소 체를 다루는 다양한 반응 중 올레핀의 알릴 자리 산화 반응은 고부가가치 물질을 만드는 중간체를 합성하는 데 중요하게 사용되는 반응이다^[6-9]. 대표적으로 많이 사용하는 물질에 고리형 올레핀으로 분류되는 cyclohexene이 있다.

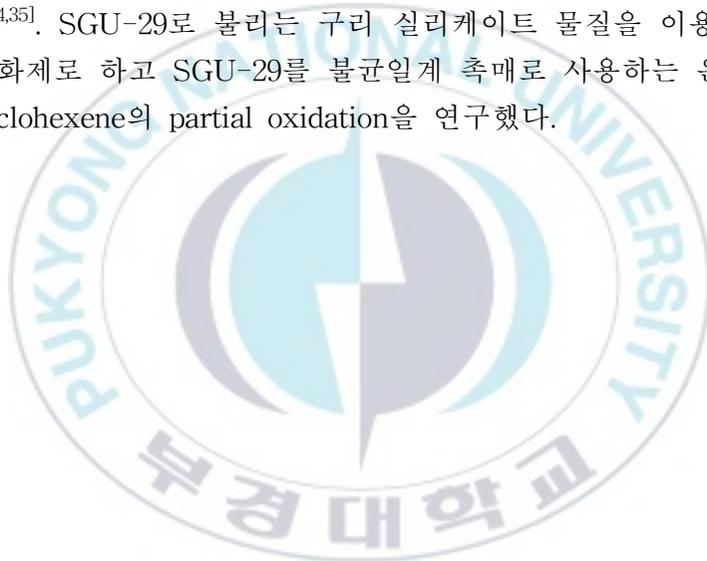
산화 반응을 통해서 cyclohexene은 산소를 포함하는 형태의 다양한 유도체들(알코올, 케톤, 산 등)로 산화될 수 있다. 어떤 산화제를 반응에 사용하는가에 따라서 몇 가지 형태로 cyclohexene이 산화된다. 예를 들면 cyclohexene을 산화제인 H_2O_2 ^[10,11]나 $NaOCl$ ^[12,13], $PhIO$ ^[14,15]와 함께 반응시키면 epoxy cyclohexene이나 adipic acid가 생성된다. 분자 크기가 큰 t-butyl hydroperoxide를 산화제로 사용하면 cyclohexene은 2-cyclohexene-1-ol과 2-cyclohexene-1-one을 만든다^[16-20]. 이때 생성되는 두 화합물은 향수제조산업이나 유기합성에서 중요하게 사용되는 중간체들이다.

그러나 앞에서 언급한 t-butyl hydroperoxide를 산화제로 사용하는 경우에 환경오염을 유발하는 유해한 부산물들이 생성된다. 제조 공정에 부산물을 제거하는 과정이 추가로 필요해지므로 생성물을 얻는 데 많은 비용이 든다. 이 문제를 해결할 수 있는 산화제는 분자 산소이다. 녹색화학 개념이 도입된 후로 분자 산소를 산화제로 하는 다양한 반응들이 연구되고 있다. 공기 중에서 쉽게 분자 산소를 얻을 수 있고, 반응 부산물로 물이 생성되며, 분자가 두 개의 산소로 구성되어 있으므로 단위 질량 당 가장 높은 산화율 값을 가지는 산화제이다^[21].

현재까지 보고된 산소를 이용한 cyclohexene의 산화 반응은 noble metal 나노 입자를 이용하거나^[22,23], 카본 나노튜브^[24] 또는 중간크기 세공을 가진 물질(mesoporous material)들^[25,26]이 사용되었다. 계속해서 분자산소를 산화제로 이용할 수 있는 촉매들을 찾아내고 특성을 조사하는 연구들이 진행되고 있다. 불균일계 촉매 시스템에 사용할 수 있는 유력한 후보 물질 군중에 미세세공을 가지는 제올라이트^[27,28]나 금속 유기 구조체(Metal Organic Framework)^[29-32]가 있다. 이러한 물질들은 내부에 나노 크기의

좁은 공간을 가지며, 이 공간에서 특징적인 반응들이 일어날 수 있다. 이러한 나노 크기의 공간은 화학반응의 속도를 가속하는 것뿐만 아니라 반응물과 생성물의 선택성을 조절하는 것도 가능하게 한다. 특히 미세 세공을 가지는 제오 타입 물질이 촉매 분야에서 널리 연구되고 있는데 제오 타입 물질은 제올라이트의 골격구조에 있는 Al이나 Si 원자가 다른 전이 금속으로 치환된 물질을 말한다. P^{5+} , Ti^{4+} , Ge^{4+} , Ga^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} 등 다양한 금속으로 치환된 제오 타입 물질들이 많이 만들어졌고, 이를 이용한 촉매연구가 많이 진행되고 있다^[1].

본 연구에서는 최근에 성공적으로 합성되었고 CO_2 를 잘 흡착하는 특이한 성질을 가진 제오 타입 물질인 구리 실리케이트가 가진 촉매특성을 조사하였다^[34,35]. SGU-29로 불리는 구리 실리케이트 물질을 이용하여, 분자 산소를 산화제로 하고 SGU-29를 불균일계 촉매로 사용하는 온화한 조건에서의 cyclohexene의 partial oxidation을 연구했다.



II. 연구배경

1. 제올라이트

1.1 정의

나노미터보다 더 작은 크기의 세공을 가지는 결정성 물질인 제올라이트는 알루미늄실리케이트라고 불리며, Si 원자와 Al 원자가 네 개의 O 원자와 정사면체 형태를 이룬 채로 O 원자를 공유하며 결합하고 있다. 일반적인 제올라이트의 화학조성은 SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , H_2O 등으로 구성되어 있다. 제올라이트를 처음 발견한 Cronsted는 제올라이트를 가열하였을 때 제올라이트 내부 세공에 채워져 있던 물 분자가 방출되는 현상을 발견하였다. 암석 표면에서 수증기가 방출되는 현상을 보고 그리스어 끓다(zeo)와 돌(lithos), 두 단어를 이용하여 끓는 돌이라는 뜻을 가진 제올라이트(zeolite)라고 명명하였다. Barrer가 수열반응을 통해서 처음으로 제올라이트를 합성해냈고 이후로 A형, X형, ZSM-5 등 다양한 제올라이트가 합성되었다. 현재 천연제올라이트는 약 40여종이 발견되었고, 200여종의 합성제올라이트가 만들어졌다^[1,2].

제올라이트의 골격은 TO_4 라고 불리는 기본단위로 구성되어 있다. 중심 원자가 O 원자 네 개와 배위한 단위를 TO_4 라고 부르며, TO_4 단위가 모여서 사각형 고리, 오각형 고리, 육각형 고리, 팔각형 고리, 겹 사각형 고리, 겹 육각형 고리 등 다양한 2차 결합 구조를 만들게 된다. 이러한 2차 결합 구조가 규칙성을 가지고 결합하여 결정성 물질이 된다. 제올라이트가 일정한 모양을 가진 2차 결합구조들이 규칙적으로 배열되어 생긴 물질이므로, 그 내부에는 크기와 모양이 일정한 세공이 생성된다. 제올라이트의 종류에 따라 미세 세공의 크기와 모양이 다르지만, 어느 제올라이트나 많은 세공을 가지고 있다. 세공의 입구보다 크기가 작은 분자들은 세공 내부로 이동할 수 있고 세공 내부에서 흡착 또는 화학반응이 일어날 수 있다.

1.2 특징

(1) 양이온 교환 성질

제올라이트에 다른 양이온이 들어있는 용액을 가해주는 처리를 하게 되면 세공 내에 있던 양이온들이 다른 양이온들과 자리를 교환하는 성질을 말한다. 제올라이트 골격은 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 와 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 로 구성된 TO_4 단위가 O 원자를 공유하고 있는 형태로 결합되어 있다. +4의 형식전하를 가진 Si는 주위에 있는 4개의 O 원자와 전기적으로 중성을 이루고 있지만, +3의 형식전하를 가지고 있는 Al은 결합하고 있는 4개의 O 원자로 인해 전기적으로 중성인 상태가 아닌 -1의 음전하를 띠고 있는 상태이다. 따라서 제올라이트의 골격은 음전하를 가진 상태이고 이를 보상하기 위해 주변에 양이온들이 존재한다. 일반적인 제올라이트들은 Na^+ 이나 K^+ 같은 알칼리 금속, 혹은 알칼리 토금속 계열의 양이온을 가지고 있다. 이들은 제올라이트 골격과 정전기적인 힘으로 결합되어 있는데, 세공 내에서 비교적 자유롭게 이동할 수 있다. 또한, 주변의 여건에 따라서 다른 양이온으로 바뀔 수 있다. 제올라이트의 양이온 교환성질은 양이온의 크기, 전하수, 반응온도, 주변 양이온의 농도 등에 의해 영향을 받는다^[1,4].

(2) 산성 및 염기성

앞에서 언급한 제올라이트의 다양한 활용은 제올라이트가 가진 산성 및 염기성 성질에 근거한다. 제올라이트 골격이 Al과 Si가 반복되는 구조로 인해 양전하를 띠는 곳과 음전하를 띠는 곳이 존재하고, 골격 내 전자밀도가 낮은 산점(acid point)과 전자밀도가 높은 염기점이 생성된다. 고체산으로써의 제올라이트는 양성자를 내어놓는 Bronsted산점과 전자쌍을 받을 수 있는 Lewis 산점을 생성할 수 있다. 제올라이트가 가진 전체 산점의 개수는 제올라이트 골격이 가진 Al의 함량에 비례하지만, 산의 세기는 제올라이트에 따라 다르다. 산의 세기는 제올라이트의 Si/Al 몰 비가 커질수록 강해진다. Si/Al 몰 비가 1에 가까운 경우 산점이 아주 많고, 산점간의 거리가 가깝게 된다. 전기적 중성을 유지하기 위해서 전자 농도가 높은 자리가 있으면 전자 밀도가 낮은 자리가 생성되므로 산점이 많으면

염기점도 많아지며, 이들이 서로 상쇄되어 전자 밀도의 차이가 거의 없게 된다. 산점간의 거리가 멀게 되면 전자밀도 차이가 뚜렷하게 관찰되며, 산점 하나하나의 산 세기가 세진다. 제올라이트의 염기성은 K^+ 나 Rb^+ 같은 이온이 교환되어있을 경우 나타나며, 이는 이온화 경향이 강한 양이온이 해리되면서 제올라이트의 골격에 있는 산소의 전자 밀도가 높아져서 나타나는 현상이다^[1,36].

(3) 흡착성질

제올라이트의 미세 세공은 일반적으로 물 분자로 가득 차 있다. 이들을 결정수라고 부른다. 이러한 결정수를 충분히 함유한 제올라이트는 안정한 상태에 있는데, 제올라이트를 가열하여 물을 탈착시켜주면 강한 흡착력이 나타난다. 제올라이트는 높은 열적 안정성을 가지고 있으므로 고온으로 가열하더라도 그 구조가 유지되며 결정수만 제거된다^[2]. 이러한 상태에서 제올라이트는 물 분자를 강하게 흡착하는 성질을 보이며 친수성인 극성분자도 선택적으로 흡착하는 성질을 나타낸다. 제올라이트 골격이 음전하를 가지고 있으므로 극성 분자와의 친화도가 높게 나타난다. 제올라이트가 나타내는 흡착특성의 특징은 제올라이트가 가진 세공 입구 크기보다 큰 분자는 제올라이트 내로 이동할 수 없어서 흡착이 일어나지 않는다는 것이다. 앞에서 언급한 것처럼 제올라이트는 많은 세공으로 인해 넓은 표면적을 가지고 있으며 이로 인해 큰 흡착 용량을 가지고 있다. 또한, 세공입구의 크기보다 작은 분자만 흡착할 수 있으므로 제올라이트를 잘 선택하여 사용하면 크기가 다른 기체 분자들의 혼합물을 체분리하는 것이 가능하다. 그래서 제올라이트를 분자체라고도 한다. 흡착된 분자는 가열과정이나 감압 과정을 이용해서 다시 탈착시킬 수 있다. 이러한 특성을 이용하여 기계 장비 조작용 압축공기의 수분을 제거하는 공정 또는 산소를 농축하는 공정 등이 개발되었다^[1,5].

1.3 제올라이트 유사 물질

제올라이트와 유사한 골격 구조를 가지지만 Al과 Si 이외의 다른 원자가 TO_4 구조의 중심을 차지하고 있는 물질을 제올라이트 유사 물질, 혹은 제오 타입이라고 한다. 오늘날에는 넓은 의미에서 이들도 전부 제올라이트라고 지칭한다. B, Ga, Ge, Zn, P, Co, F, Mn, V, Ti 등 여러 원자가 치환된 제오 타입 물질들이 합성되었고 그 구조를 규명하기 위한 연구들이 진행되었다. 골격의 구성 원자가 달라지면 제올라이트의 물리화학적 성질이 달라지는데, 그 예로 MFI 제올라이트에 Al 자리에 Ga, Fe, B 등 원자가 들어있는 경우 산점의 개수가 줄어드는 것을 관찰할 수 있다. 다양한 전이금속을 내포하고 있는 제오타입들은 전이금속이 지닌 촉매 특성을 이용할 수 있을 것으로 예상되어 다양한 형태의 전이금속 제올라이트가 합성되고 그 성질이 연구되고 있다^[1].

많은 연구가 진행되고 있는 제올라이트 유사 물질인 알루미늄포스페이트(AIPO) 분자체의 경우 Si 자리에 P가 치환된 형태이다. Potter 연구팀은 Co, Mn, Fe, Ti 가 치환된 다양한 AIPO를 합성하였고 이를 이용하여 탄화수소 체나 방향족 고리 분자의 산화 반응 연구를 진행했다. 이외에도 Ru-Sn같이 한가지 금속이 아닌 금속 쌍을 치환하여 두 개의 금속 활성 자리를 가지는 형태도 개발되어 그 성질이 연구되고 있다^[37,38].

1.4 제올라이트 촉매

제올라이트가 석유화학 공정에서 중요하게 여겨지는 크래킹 촉매로서 가치가 있다는 것이 밝혀진 후, 석유화학산업에서 중질유의 접촉분해 공정에서 사용되던 실리카-알루미나 촉매가 제올라이트로 교체되었고, 그 이후로 다양한 제올라이트들의 촉매 성질이 연구되었다^[4].

제올라이트가 가진 미세세공의 크기보다 크기가 큰 물질은 세공 내부로 들어갈 수 없어서 반응이 일어나지 않는다. 세공 내에서 일어난 촉매반응을 통해 얻은 생성물 중 세공을 빠져나올 수 있는 크기의 생성물만 얻어진다. 이러한 반응물 선택성과 생성물 선택성을 가지고 있는 촉매반응을

형상선택성 촉매반응이라고 한다. 이 외에도 제올라이트가 가진 양이온 교환성질과 Si/Al 비 조절을 통한 산점, 염기점 조절로 성능을 향상 시킬 수 있다. 다양한 연구를 바탕으로 현재에는 원유의 개질, 수소화 분해, 이성질화 공정에서 제올라이트를 이용하고 있다^[1].

제올라이트를 촉매로 이용하는 방법은 크게 세 가지로 볼 수 있다. 첫 번째는 제올라이트 자체를 촉매로 이용하는 것이다. 이 경우 제올라이트 골격구조에 있는 조절 가능한 산점들에 의해서 촉매 작용을 하게 된다. 정유 및 석유화학 공업에서 다양한 탄화수소의 전환반응에 사용한다. 긴 탄화수소를 가솔린이나 나프타로 분해하는 접촉분해, 선형 탄화수소를 옥탄가가 높은 가지 달린 형태로 만드는 개질, 탄소 사슬의 배열 구조를 바꾸는 이성질화, 방향족 탄소화합물에 알킬기를 더하는 알킬화와 같이 탄소-탄소 결합의 분해와 생성에 관련된 공정에 많이 사용된다.

두 번째는 제올라이트 세공 내부에 촉매를 담지하여 사용하는 방법이 있다. 금속 나노입자는 탄화수소 체의 hydrogenation, oxidation, reduction 반응에서 높은 촉매 활성을 나타내기 때문에 많은 연구가 진행되고 있는 물질이다. Noble metal(Pd, Pt, Au)을 사용하는 경우 대표적으로 Pd 나노입자를 이용한 benzyl alcohol의 oxidation 반응이 있으며^[39], non-precious transition metal을 사용하는 경우 대표적으로 Co 나노입자를 Fischer-Tropsch catalyst로 이용한다^[40]. 일반적으로 금속 나노 입자들의 크기가 작을수록 촉매 활성이 좋아지는데, 나노입자들을 작은 크기로 만들게 되면 낮은 열 안정성 때문에 다양한 반응에서 사용되는데 제약이 있다. 제올라이트 내부에 금속 나노입자를 내포함으로써 이러한 문제점을 해결하려는 연구들이 진행되고 있다^[41].

Metal-phthalocyanine(MPc)과 같이 널리 알려진 균일계 촉매를 제올라이트 Y의 세공 내부에서 합성하여 촉매로 사용할 수 있다. 반응물질인 dicyanobenzene은 제올라이트 세공 내로 들어갈 수 있을 만큼 작지만, 내부에서 MPc를 만들면 제올라이트 Y의 세공입구 크기보다 크기가 커져서 MPc가 내부에 갇히게 된다^[42]. 이러한 합성방법을 ship in a bottle 방법이라고 하며, 이렇게 만들어진 CuPc 제올라이트 Y 촉매를 이용하여 styrene의 epoxidation 반응과 같은 유기화학 반응의 촉매로 사용할 수 있다^[43].

마지막은 골격 내 전이금속을 가지고 있는 제오 타입 물질을 사용한다.

전이금속이 가지고 있는 촉매 성질을 이용할 수 있다. 제올라이트 골격구조에 titanium을 가지고 있는 ETS-10을 Meerwein-Ponndorf-Verley 반응(케톤과 알데하이드를 상응하는 알콜로 환원시키는 반응)의 촉매로 사용할 수 있고^[44], 앞에서 언급된 AIPO의 경우 ethylene의 oligomerization 촉매로 이용할 수 있다^[45].



2. 구리 실리케이트 SGU-29

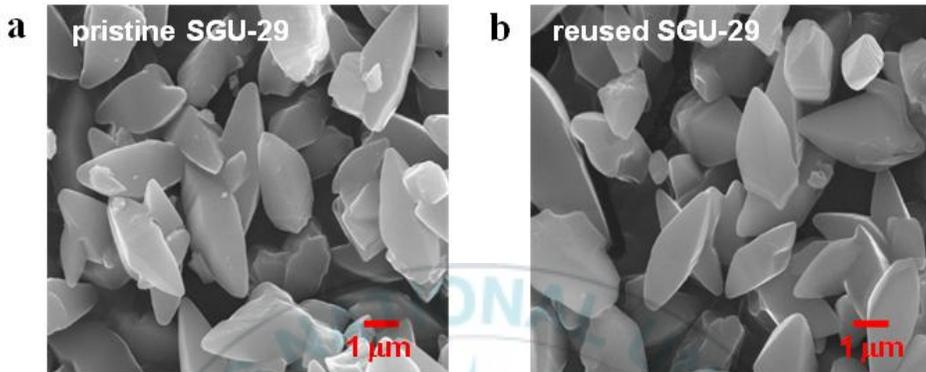


그림 1. 합성한 SGU-29(좌측)와 5회 촉매 반응한 SGU-29(우측)를 scanning electron microscopy 측정을 통해 얻은 사진.

SGU-29는 제올라이트 골격구조를 구성하는 Al 대신 Cu를 포함하고 있는 제올 타입 이며, 이미 알려진 제올타입인 ETS-10과 유사한 골격구조를 가지고 있는 물질이다. SGU-29의 화학식은 $\text{Na}_2\text{CuSi}_5\text{O}_{12}$ (화학식량 : 441.97)이다. SGU-29는 sodium silicate와 copper sulfate로 구성된 겔을 수열반응 시켜서 얻게 되며 크기가 균일하고 사각 쌍뿔 형태인 보라색 결정물을 얻을 수 있다(그림 1-a). 이 결정은 열적으로 안정하여 대기 중에서 550°C까지 가열하여도 결정구조를 유지한다^[34].

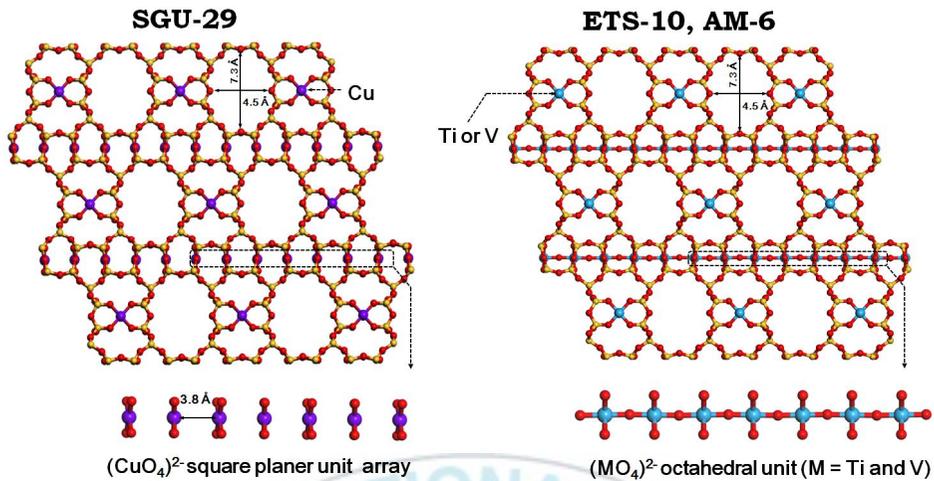


그림 2. SGU-29 (좌측)의 $[\text{CuO}_4]^{2-}$ 평면 사각형(square planer) 단위구조와 ETS-10, AM-6(오른쪽)의 $[\text{MO}_6]^{2-}$ 팔면체(octahedral) 단위구조.

SGU-29의 구조는 그림 2에서 보이는 것과 같이 $[\text{CuO}_4]^{2-}$ 평면 사각형 구조가 4개의 SiO_4 사면체로 둘러싸인 채 3차원 적으로 배열되어 있다. $[\text{CuO}_4]^{2-}$ 평면 사각형 구조는 3.629 Å 간격과 3.732 Å 간격이 반복되는 형태로 평행하게 배열되어 있다. 그림 2의 좌측과 2의 우측을 보면 SGU-29와 유사한 구조를 가진 ETS-10과 AM-6의 구조가 나타나 있다. 이들과 SGU-29의 차이는 전이금속 산화물의 결합 형태가 다르다는 것인데, ETS-10은 중심금속으로 Ti를 가지고 있고, AM-6는 중심금속으로 V를 가지고 있다. 이 두 제올라이트는 $[\text{MO}_6]^{2-}$ 의 형태로 중심금속들이 1차원 적으로 연결되어 있다. 이러한 구조로 인해 이 제올라이트들은 quantum wire로 사용될 수 있다^[46]. 반면 SGU-29는 평면 사각형의 전이금속 중심을 가지고 있고, 축 방향이 비어있는 형태를 가진다.

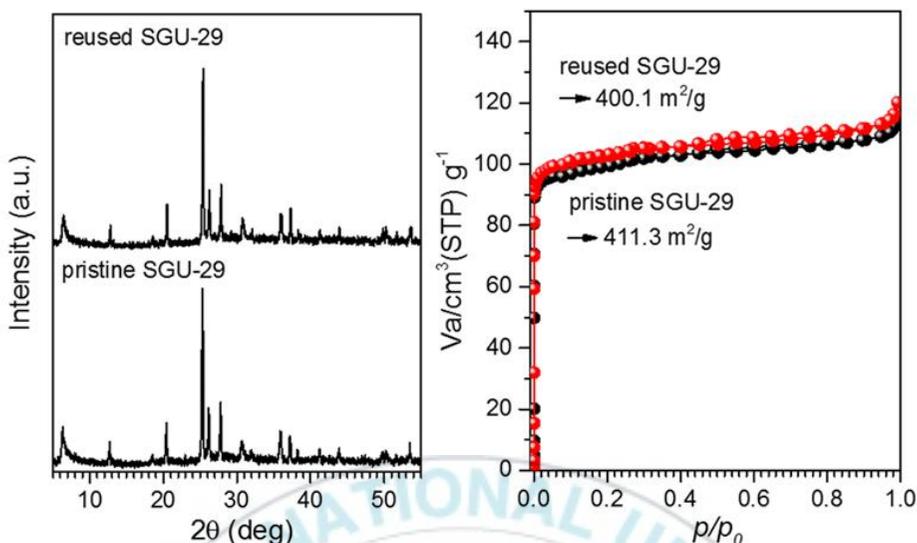


그림 3. 촉매 반응을 하기 전과 촉매 반응 한 후의 SGU-29의 XRD pattern(좌측), 촉매 반응 하기 전과 후의 SGU-29를 이용하여 얻은 N₂ 흡착 곡선과 BET 분석을 통해서 얻은 표면적 값(우측).

그림 3의 좌측 그래프는 SGU-29의 X-ray diffraction pattern(XRD)이며, 기존에 보고된 결과와 일치하였다. 그림 3의 우측에는 BET 분석을 통해서 얻은 SGU-29의 비표면적과 N₂ 흡착 곡선(붉은색 그래프)이 나타나 있다. SGU-29의 비표면적은 411.3 m²/g이며 이 값 역시 보고된 값과 비슷한 값을 얻었다^[34].

SGU-29는 습도에 영향을 받지 않는 높은 CO₂ 흡착성질을 가지고 있는데 이는 SGU-29의 특이한 구조와 관련이 있다. Intra-crystalline Cu center로 정의할 수 있는 [CuO₄]²⁻ 단위구조 사이의 빈 공간은 다양한 화학 반응에서 특정한 촉매 역할을 하는 것이 가능하다. SGU-29는 4.5 Å x 7.3 Å의 입구 크기를 가지는 채널을 가지고 있고, 이 채널이 후술할 allylic oxidation에서 반응물로 사용될 수 있는 cyclohexene(kinetic diameter: 5.7 Å)이 들어가기에 충분한 크기이다. 본 연구에서는 분자 산소를 산화제로 하는 cyclohexene의 partial oxidation 반응을 실시하였고 SGU-29를 촉매로써 사용하여 실험하였다.

3. 촉매

3.1 정의

화학반응의 속도는 반응물의 농도와 온도에 영향을 받는다. 이러한 반응 속도를 가속시키거나 감속시키는 역할을 하는 물질이 촉매이다. 촉매는 반응과정에서 자신은 소모되지 않으면서 반응의 속도를 변화시키며, 반응의 속도를 빠르게 하는 것이 정 촉매, 반응속도를 느리게 하는 것이 부촉매이다. 산업이든 생명체이든 화학반응을 이용하는 곳에서 촉매의 역할은 중요하다. 화학 산업에서는 반응의 선택성을 높이고, 반응조건(온도, 압력)을 낮추어 비용을 절감시키기 위해서 사용한다. 환경 분야에서는 자동차 매연에서 발생하는 NO_x 가스를 줄이기 위한 백금 촉매와 같이 오염물질을 제거하는 용도로 사용한다. 생명체에서는 항상성을 유지하기 위해서 효소라는 형태로 촉매가 존재하며 생체 내 신호전달이나 반응에 사용된다 [3].

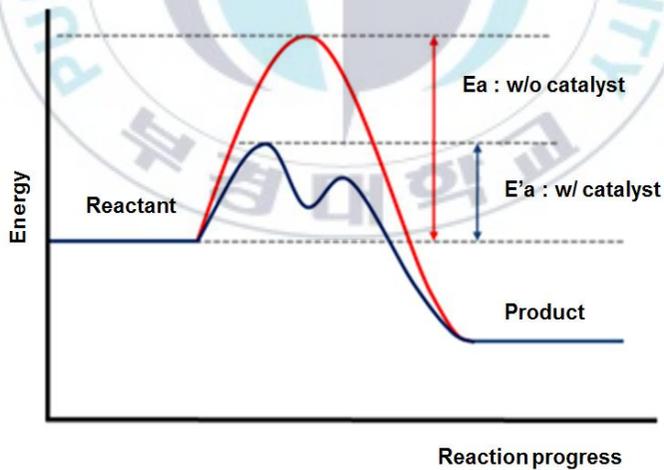


그림 4. 촉매를 사용하지 않는 반응과 촉매를 사용하는 반응의 활성화 에너지 그래프.

정촉매 반응의 경로는 촉매가 포함되지 않은 반응의 경로에 비해서 빠른 속도를 가지는데 이는 촉매가 반응의 활성화 에너지를 낮추어주는 역할을 하기 때문이다.

촉매를 사용하는 경우에는 반응은 여러 단계를 거쳐 진행되며 복잡한 형태를 나타낸다. 단일 단계의 반응에 촉매가 참여하는 경우 반응중간체를 포함한 새로운 형태의 경로가 제시된다. 여러 단계가 생겼지만, 촉매를 사용한 경우에 속도결정단계의 활성화 에너지가 촉매를 사용하지 않은 반응의 경우보다 더 낮으므로 반응속도가 빨라지게 된다.

촉매반응에서 한 가지 더 고려해야 할 점은 촉매의 화학적 성질뿐만 아니라 반응계의 물리적인 인자들에 의해서도 반응속도가 달라진다는 점이다. 불균일계 촉매반응을 고려할 때 촉매 표면에서 반응이 일어나므로 반응물은 촉매 표면에 흡착된 후 표면 반응을 거쳐 탈착되는 형태로 진행되므로, 촉매의 세공 크기나 물리화학적 성질, 교반 속도가 촉매 반응의 속도에 영향을 미친다^[3].

3.2 균일계 촉매와 불균일계 촉매

촉매를 구분하는 방법은 다양한 방법이 존재한다. 촉매의 상태, 촉매의 전기전도도, 제조방법, 활용하는 반응을 기준으로 하는 구분방법이 있다. 화학 산업에서 관심을 가지는 촉매는 불균일계 촉매이며, 이는 촉매의 상태를 기준으로 구분하는 경우에 속한다. 균일계 촉매와 불균일계 촉매로 구분한다. 균일계 촉매의 경우 반응물질과 상이 같으므로 반응계는 단일 상으로 되어있다. 그렇지만 불균일계 촉매의 경우는 주로 고체 형태로, 고체-액체 상 또는 고체-기체 상으로 구분된다^[3].

균일계 촉매의 경우 목표하는 생성물만을 만들어내는 높은 선택성을 가지고 있는 경우가 많아 효율적이다. 반응물이 촉매와 같은 상이이므로 서로 만나기 쉽고 그러므로 높은 촉매 활성을 나타낸다. 하지만 반응이 완료된 용액에서 촉매와 생성물을 분리해내는 문제를 가지고 있다. 액체-액체 상으로 이루어진 균일계 촉매의 예로서 Rh가 포함된 유기금속촉매를

이용한 methanol로부터 acetic acid를 합성하는 Monsanto process 반응이 있다^[3].

불균일계 촉매는 반응물과 다른 상을 가지고 있으므로 반응계에서 분리해내기가 쉽고, 간단한 처리를 통해서 재사용할 수 있다. 불균일계 촉매 반응은 촉매 표면에서 반응이 일어나고, 그 반응이 일어나기 위한 물리적인 과정들이 포함되어있다. 반응물이 active site로 이동하여야 하므로 흡착, 탈착 과정들이 불균일계 촉매반응에서는 중요한 과정이다. 앞서서도 소개한 것처럼 대표적으로 제올라이트 촉매인 USY를 이용하여 석유화학 공정에서 중유를 접촉분해하는 반응이 있다. FCC 공정이라고 불리는 반응을 통해서 가솔린과 나프타를 만드는 데 사용된다^[3].



III. 실험 방법

1. 제올라이트 합성

SGU-29 합성 (coppersilicate, $\text{Na}_2\text{CuSi}_5\text{O}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)
Sodium silicate(10.6% Na_2O , ~26.5% SiO_2 , sigma-aldrich) 40 g을 증류수 60 g과 혼합한 후 NaOH 1.3 g, KCl 12 g, NaCl 18.5 g을 넣고 상온에서 3시간 동안 강하게 교반하여(800 rpm) silicon source를 만든다. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 9 g을 1.2 g의 H_2SO_4 가 포함된 증류수 30 g에 녹여서 copper source를 준비한다. Copper source 용액을 silicon source 용액에 dropwise 방법으로 첨가한다. 첨가가 끝난 혼합물을 상온에서 15시간 동안 교반하면서 숙성시킨다. 그 후에 묽은 황산 수용액을 이용하여 pH를 10.66으로 조절해준다. ETS-10 seed 100 mg을 만들어진 혼합물에 첨가한다. 혼합물을 50 ml Teflon 용기에 담은 후 auto clave에 넣고 220 °C 오븐에서 24시간 동안 둔다. 얻어진 보라색의 결정을 증류수를 이용하여 씻어낸다. 상등액이 중성이 될 때까지 이 작업을 반복한다. 얻어진 SGU-29 분말을 80 °C 오븐에서 6시간 동안 건조한다.

2. 촉매 테스트

Cyclohexene의 산화 반응은 25ml의 Teflon 용기를 사용하는 Autoclave reactor를 이용하여서 진행하였다(Berghof, model: BR-25, K-type thermocouple, pressure gauge). 반응용액의 실제 온도 측정을 위해서 thermocouple을 용액에 담근 채로 반응을 진행하였다. 일반적인 반응조건은 cyclohexene 4.0 g, acetonitrile 4.8 g, 내부 표준물로 사용되는 toluene 1.0 g, 그리고 촉매인 SGU-29가 0.01 g 사용되었다. 촉매는 특별한 전처리 과정을 거치지 않았고, 촉매와 반응물을 Teflon 용기에 담은 후 밀봉

하여 반응을 진행하였다. 반응용기의 온도를 올리기 전에 내부를 고순도 $N_2(99.999\%)$ 를 이용하여 몇 회 flushing 한 후 고순도의 $O_2(99.999\%)$ 를 채워주었다. 반응이 끝난 후 차가운 물을 이용하여서 반응기를 식힌 후, 반응용기 내부의 산소를 방출시켜 대기압 상태로 만들어주었다. 촉매는 원심분리기를 이용하여서 반응용액에서 분리하였고, 상등액은 gas chromatography를 이용하여 분석하였다. Flame ionization detector (FID)가 설치된 gas chromatography (model: Agilent 5890 series II)를 이용하였고 컬럼은 Restek packed column ($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ mm}$)을 이용하였다. 반응물인 cyclohexene의 소모량과 생성물인 cyclohexene oxide, 2-cyclohexene-1-ol, 2-cyclohexene-1-one and cyclohexenyl hydroperoxide을 정량 분석하였다. cyclohexenyl hydroperoxide의 양을 분석하기 위해서 두 번의 분석을 진행하였고, cyclohexenyl hydroperoxide에 triphenyl phosphine (Acros, 99%)을 처리하여 2-cyclohexene-1-ol으로 전환시키기 전과 후를 분석하였다.

3. 기기분석

Scanning electron microscopy (SEM) 사진은 SGU-29와 촉매반응을 실시한 후의 SGU-29의 이미지를 얻었다. FE-SEM (JEOL, JSM 7610F)를 이용하였고 40 kV의 가속전압 조건에서 측정하였다.

SGU-29의 구조를 확인하기 위해서 X-ray diffraction (XRD) pattern을 측정하였다. XRD는 Rigaku diffractometer (D/MAX- 1 C)를 사용하여 측정하였고, 단색화된 Cu K α 를 광원으로 사용하여 측정하였다.

N_2 adsorption-desorption isotherm은 BELsorp-Max (BEL,JAPAN)를 이용하여 77K조건에서 측정하였다. 시료의 비표면적(surface area)과 세공크기(pore size)는 각각 Brunauer - Emmett - Teller(BET) 방법과 non local density functional theory(NL-DFT)를 통해서 계산하였다.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)는 photon energy가 1487 eV인 Al K α excitation source를 이용하여 VG Multilab 2000 spectrometer (Thermo VG Scientific, UK)로 측정하였다. 결과는 hybrid mode를 통해서 얻었다.

Electron paramagnetic resonance (EPR) 분석은 Bruker의 Bruker(EMXplus-9.5/2.7) electron spin resonance spectrometer를 이용하여 상온에서 측정하였고, 9.41 GHz frequency와 2.00 mW microwave power 조건에서 측정하였다. Center field value 값은 3348.760 G이며 sweep width는 400.000 G이다.



IV. 결과

SGU-29의 나노채널 내에서 일어나는 cyclohexene의 촉매 반응을 실시하였다. cyclohexene이 분자 산소를 산화제로 하는 촉매 반응에서 2-cyclohexene-1-ol, 2-cyclohexene-1-one, cyclohexene-1-peroxide를 만들어 내는가를 확인해 보았다. 촉매 활성은 용액 상에서 실험하였으며 온화한 조건에서 반응을 진행하였다(O₂ 1기압, 343 K, 12시간 반응). 그림 5-a에서 나타난 것처럼 주 생성물은 3가지로 2-cyclohexen-1-ol (1), 2-cyclohexen-1-one (2), and cyclohexene hydroperoxide (3)이다. 반응물인 cyclohexene의 전환 수율은 47.8%(그림 5-b)이며 세 가지 생성물의 선택성은 (1) 20.1%, (2) 46.4%, (3) 27.5%이다. cyclohexene의 산화 반응의 또 다른 생성물로 알려진 cyclohexene oxide의 경우 무시할 수 있을 정도의 소량이 생성되었고, 생성물 (1), (2), (3)이 생성되는 것과는 다른 반응메커니즘을 통해 생성되므로 이 논의에서는 제외한다.

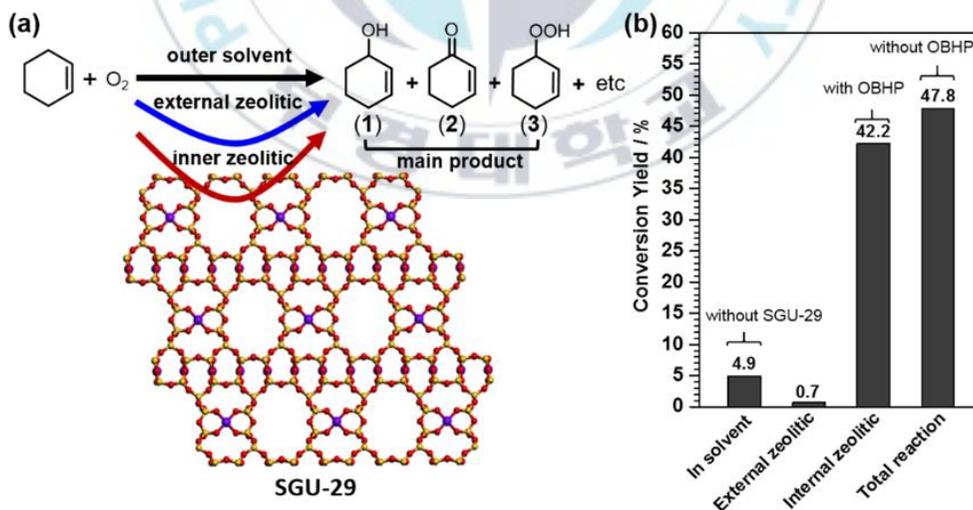


그림 5. (a) SGU-29와 분자 산소를 이용한 cyclohexene의 촉매반응이 일어나는 3가지 장소(용매 내부, SGU-29 표면, SGU-29 나노채널 내부) (b) 각각의 장소에서 일어나는 반응의 수율과 전체 수율

이론적으로는 SGU-29를 이용하는 촉매 시스템에서 cyclohexene의 산화 반응은 3개의 구분된 장소에서 일어날 수 있다. SGU-29의 나노채널 내부, SGU-29의 외부 표면, 용매 내부로 나뉜다(그림 5-a). 따라서 미세세계를 가진 제올라이트를 cyclohexene 산화 촉매로 이용한 반응을 3개의 범주로 구분한다면 채널의 내부에서 반응이 일어나는 ‘제올라이트 내부 전환(inner zeolitic)’, 제올라이트의 외부 표면에서 일어나는 ‘제올라이트 외부 전환(external zeolitic)’, 그리고 auto-oxidation 과정을 통해 일어나는 ‘용매 내 전환(conversion in solvent)’으로 구분할 수 있다. 이렇게 해서 얻은 47.8%의 수율은 세 개의 3개로 구분된 영역에서 일어난 cyclohexene 산화 반응의 수율을 합한 것으로 볼 수 있다.

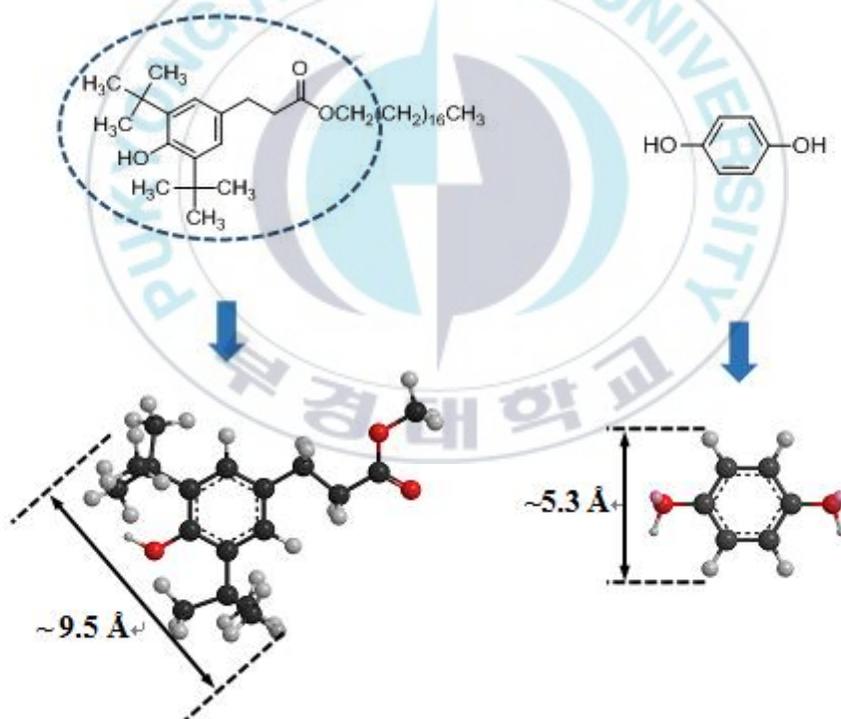


그림 6. 본 연구에서 사용한 radical scavenger의 구조와 kinetic size

SGU-29의 나노채널 내에 있는 $[\text{CuO}_4]^{2-}$ 구조의 촉매 효과를 확인하기 위해서는 '제올라이트 내부 전환'만을 고려해야 한다. 먼저 분자 산소를 산화제로 이용하는 cyclohexene의 산화 반응에서 각각의 전환 수율이 특정한 반응위치에서 일어난 것만을 의미한다고 가정하였고, 반응계에 크기가 다른 라디칼 억제제(radical scavenger)를 도입하여 실험을 실시하였다. 먼저 SGU-29를 이용한 cyclohexene의 산화 반응이 radical 반응인지를 확인하고, 라디칼 억제제의 반응 억제 효과를 확인해보는 실험을 실시하였다. 널리 사용되는 라디칼 억제제인 hydroquinone을 이용하였는데, hydroquinone의 kinetic diameter는 약 5.3 Å이다(그림 6). SGU-29의 채널 내부로 들어갈 수 있는 크기이며 이 분자가 '제올라이트 내부 전환', '제올라이트 외부 전환', '용매 내 전환'을 억제해 줄 것으로 예상하였다. 결과적으로 cyclohexene의 산화 반응이 전혀 일어나지 않았고 이는 분자 산소를 이용한 cyclohexene의 산화 반응이 radical 메커니즘으로 진행된다는 것을 나타낸다.

이와는 반대로 반응 용액 내에 크기가 큰 라디칼 억제제인 octadecyl - 3 - (3,5 - di - tertbutyl - 4 - hydroxyphenyl) - propionate (OBHP, kinetic diameter 약 9.5 Å)를 첨가하여 반응을 진행하였다(그림 6). 이 경우 SGU-29 나노채널 입구 크기(4.5 x 7.3 Å)보다 OBHP가 크므로 채널 내부에 들어가지 않고 용매에만 존재할 것으로 예상된다. 그렇다면 OBHP 분자는 '용매 내 전환'과 '제올라이트 외부 전환'을 억제하겠지만, 내부 채널에서 일어나는 '제올라이트 내부 전환'을 억제하는 것은 불가능할 것으로 생각하였다. OBHP를 라디칼 억제제로 첨가한 O_2 1기압, 343 K, 12시간 조건의 반응에서 얻어진 cyclohexene의 전환 수율은 42.2%이고(그림 5-b), 주 생성물 3가지의 선택성은 각각 (1) 23.3%, (2) 47.7%, (3) 29.0%로 얻어졌다. 이 값은 순수하게 '제올라이트 내부 전환'에 의한 것으로 추정할 수 있다.

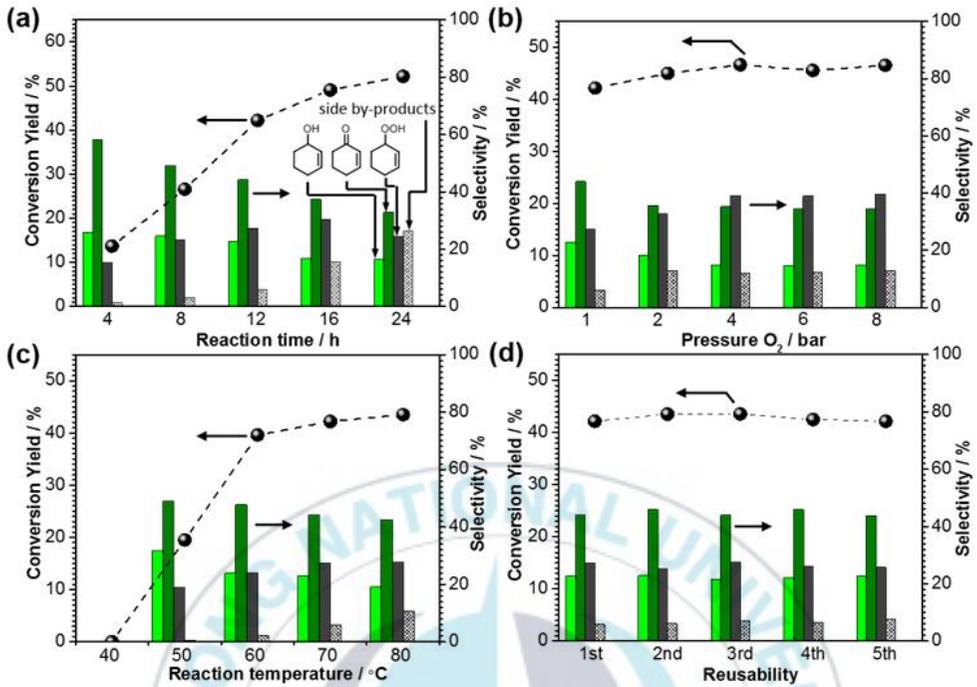


그림 7. SGU-29를 촉매로써 이용한 cyclohexene의 산화 반응의 전환 수율과 생성물의 선택성 (a) 반응시간, (b) O₂ 압력, (c) 반응온도, (d) 재사용 실험

순수한 용매 내에서의 전환 수율을 구하기 위해서 SGU-29가 없는 동일한 조건에서 cyclohexene의 산화 반응을 조사하였다. 얻어진 수율은 4.9%이다. cyclohexene의 산화 반응에서 촉매에 의한 전환은 동일한 조건에서의 순수한 용매 내에서의 수율을 제외해주는 것으로 구할 수 있다. 전체 반응에서 얻은 결과에서 순수한 용매 내에서 수율과 제올라이트 내부 전환의 수율을 빼 주면 0.7%의 값을 얻을 수 있고, 이는 제올라이트 외부표면에서 일어난 반응의 전환 수율로 생각할 수 있다. 이를 통해서 cyclohexene의 산화 반응에서 제올라이트 표면의 기여도는 전체 반응에 비해서 아주 적은 양임을 알 수 있다. 그림 5-b에 각각 3개의 반응영역의 전환 수율을 볼 수 있고, OBHP가 반응에 사용되는 경우에 SGU-29를 이용한 cyclohexene의 불균일계 촉매 반응은 SGU-29 채널 내부에서만 일어난다는 것을 나타낸다.

이어서 ‘제올라이트 내부 전환’ 반응의 성능을 확인하는 실험을 실시하였다. 그림 7-a는 O₂ 1기압, 343 K 조건에서 반응시간에 따른 cyclohexene의 산화 반응 결과를 보여준다. 그림에서 보는 것처럼 반응시간이 증가할수록 수율은 점점 증가하고, 생성물 간의 선택성도 비슷한 값으로 유지된다. 시간에 따른 cyclohexene의 최대 전환율은 24시간 반응조건에서 얻은 52.2%이다. 특히 반응물인 cyclohexene의 양은 시간이 갈수록 계속 감소하였고, 반응이 진행되는 동안에는 3개의 주 생성물은 항상 생성되었다. 반응이 진행되면서 부산물로 cyclohexene oxide, adipic acid, succinate acid가 과산화 과정에 의해서 생성되었다. 부산물들의 선택성은 낮았다. 12시간 반응 조건에서 부산물의 전환은 5% 미만이었고 반응시간이 증가 할수록 부산물의 비율이 증가하였다. 이를 통해서 생성물의 과산화가 일어나면 다른 부산물들이 생긴다는 것을 확인하였다.

SGU-29를 이용한 cyclohexene의 산화 반응에서 O₂ 압력에 따른 촉매 성능도 측정하여 보았다. O₂의 압력을 변경해 가면서 343 K에서 반응을 실시하였다(그림 7-b). 압력이 1기압에서 4기압으로 갈수록 전환 수율은 증가하였다. 여기서 주목할 만한 것은 peroxide 계열 생성물인 (3)과 부산물의 선택성이 압력이 증가할수록 증가했고, cyclohexene oxide는 높은 압력 조건에서는 관찰되지 않았다. O₂의 압력이 4기압일 때 46.6%의 최대 수율을 얻을 수 있었고, 주 생성물은 2-cyclohexene-1-ol, 2-cyclohexene-1-one, cyclohexene hydroperoxide 3종류임을 확인하였다.

그림 7-c는 SGU-29를 촉매로 하는 cyclohexene의 산화 반응에서 온도 증가에 따른 주 생성물의 수율을 관찰하였다. 313 K부터 343 K까지 온도가 증가하면서 전환 수율이 증가하였고, 343 K에서 생성물 (1), (2), (3)이 가장 많이 생성되었다. 353 K에서는 온도가 증가하였지만, 수율은 증가하지 않았다. 온도가 353 K 미만인 반응 조건에서는 소모된 cyclohexene의 몰수와 주 생성물 3가지의 몰수가 차이가 없었으며, 이는 해당 조건에서는 과산화가 일어나지 않았다는 것을 의미한다.

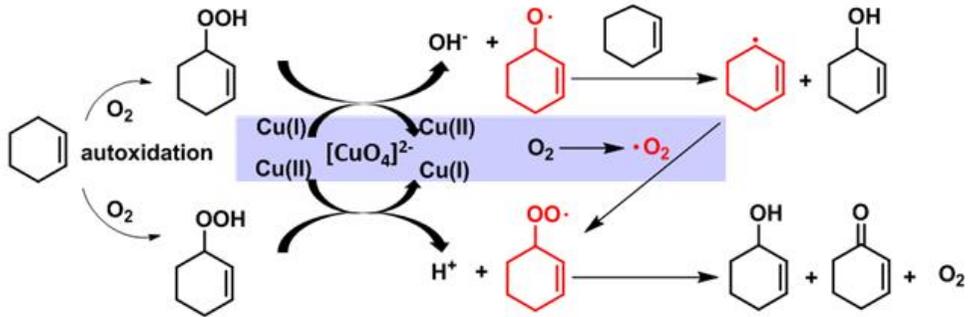


그림 8. SGU-29와 분자 산소를 산화제로 이용한 cyclohexene의 촉매반응의 반응경로와 반응을 통해 생성되는 라디칼 화학종들(붉은색).

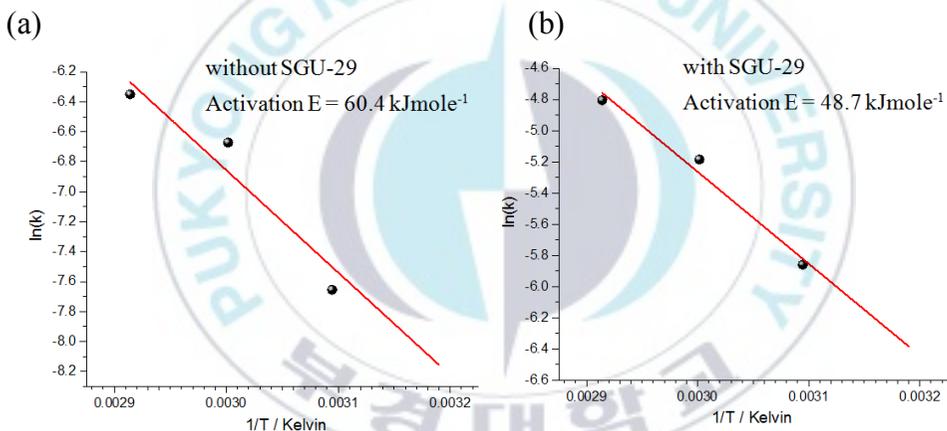


그림 9. cyclohexene 산화 반응에서의 Arrhenius plot (a) SGU-29 없는 반응 (b) SGU-29 반응

SGU-29를 이용한 cyclohexene의 산화 반응과 acetonitrile 용매 내에서 일어나는 auto-oxidation의 반응속도 상수를 313 K부터 343 K까지 실험한 결과를 통해서 계산하였다. 그림 9는 cyclohexene 산화 반응의 Arrhenius plot이며 pseudo-first order 형태의 그래프이다. SGU-29의 내부채널에서 일어나는 cyclohexene의 산화 반응의 활성화 에너지는 48.7 KJ mol⁻¹로 용매 내에서 일어나는 산화 반응의 활성화 에너지인 60.4 KJ

mol⁻¹보다 작다. 이를 통해서 SGU-29의 채널 내의 [CuO₄]²⁻ 평면 사각형 단위 구조가 cyclohexene의 산화 반응에서 촉매 활성 자리로 사용된다는 것을 알 수 있다.

Turnover number(TON)는 촉매로써의 능력을 평가할 때 중요하게 언급되는 값으로 TON은 전환된 기질과 촉매의 몰 비로 정의되는 값이다.

$$\begin{aligned} & \text{사용한 촉매 내 [CuO}_4\text{]}^{2-} \text{ 단위 구조의 수} \\ &= \frac{\text{사용한 촉매의 무게 } g}{\text{SGU-29의 Chemical formula } g \cdot \text{mol}^{-1}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{TON} \\ &= \frac{\text{소모된 cyclohexene 몰수}}{10\text{mg SGU-29 내의 CuO}_4^{2-} \text{ 단위 구조의 몰수}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{TOF} \\ &= \text{TON} / \text{reaction time (h)} \end{aligned}$$

온화한 조건(O₂ 1기압, 343 K, 12시간 반응)에서 진행한 cyclohexene 산화 반응결과를 이용하여 SGU-29 채널 내부에 있는 [CuO₄]²⁻의 TON을 계산하였다. ‘제올라이트 내부 전환’ 값을 이용하여 계산한 TON은 798.1이다. 이 실험을 통해서 얻은 TON 값은 noble metal이 포함되지 않은 미세 세공 물질을 이용한 cyclohexene 산화 반응에서 얻은 TON 값 중 가장 높은 값이다. 촉매 활성 자리의 본질적인 활성을 확인하기 위해서 turnover frequency(TOF) 값도 계산해 보았다. TOF 값은 66.5 h⁻¹이다. 위에 제시한 방법대로 SGU-29를 이용한 cyclohexene의 산화 반응에서 ‘제올라이트 내부 전환’의 수율, TON, TOF를 계산할 수 있었다.

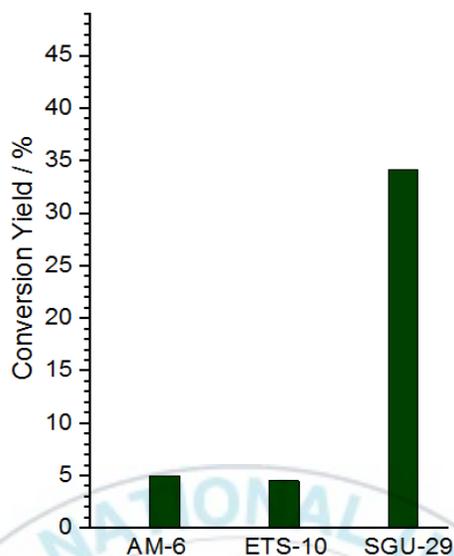


그림 10. AM-6, ETS-10, SGU-29를 촉매로 한 cyclohexene 산화 반응에서 얻은 전환 수율 비교

[CuO₄]²⁻의 촉매 활성 자리로써의 역할을 명확하게 확인하고 SGU-29가 가지고 있는 제한된 나노 크기의 공간에서 일어나는 반응의 성능을 높일 수 있는 방법을 찾기 위해서 ETS-10, AM-6 제올라이트를 이용하여 촉매실험을 실시하였다. 그림 2에서 언급한 것과 같이 ETS-10과 AM-6은 SGU-29와 유사한 구조를 가지고 있다. 특히 ETS-10과 AM-6은 팔면체의 MO₆ (M=Ti and V) 구조이며, 골격에 1차원 quantum wire를 가지고 있는 제올라이트이다. 앞서 언급한 것과 같이 SGU-29와 이들 두 제올라이트의 차이점은 [CuO₄]²⁻ 평면 사각형의 1차원 구조가 아닌 전이 금속이 길게 연결된 1차원 quantum wire를 가지고 있는 점이다. SGU-29는 [CuO₄]²⁻ 평면 사각형의 축 위치에 제한된 공간을 가지고 있고, 이곳이 SGU-29의 촉매 활성 자리로써 활용되지만 ETS-10과 AM-6은 이러한 공간을 가지고 있지 않다. [CuO₄]²⁻ 구조가 가진 축 상의 공간이 촉매 반응에서 어떠한 역할을 하는지 확인하기 위해서 ETS-10과 AM-6을 이용하여 동일한 조건(O₂ 1기압, 343 K, 12시간)에서 촉매 활성을 확인하여 보았다. ETS-10 과 AM-6의 전환 수율은 각각 4.5 % 와 5.0 %로 아주

적은 활성을 보였다(그림 10). 이는 앞에서 언급한 촉매가 없는 조건에서 용매 내 전환의 수율(4.9%)과 비교될 정도이다. 촉 상의 활성 자리가 없는 MO_6 ($M=Ti$ and V) 구조 때문에 ETS-10과 AM-6의 낮은 촉매 활성이 관찰된 것으로 보인다. 추가로 라디칼 억제제인 OBHP를 첨가하여 ETS-10과 AM-6의 cyclohexene의 산화 반응을 진행하였는데 반응이 일어나지 않았다. 이는 SGU-29가 가지고 있는 $[CuO_4]^{2-}$ 구조가 cyclohexene의 산화 반응에서 활성 자리로 작용한다는 것을 나타낸다.

촉매의 안정성은 불균일계 촉매를 연구할 때 중요하게 고려해야 할 요소이다. cyclohexene의 산화 반응에서 SGU-29의 안정성을 평가하기 위해서 O_2 를 사용하는 동일한 조건에서 다섯번의 재사용 실험을 실시하였다. 각 반응이 끝난 후에는 촉매를 acetonitrile을 이용해서 세척하고, 원심분리하여 상등액을 버리는 방법으로 남아있는 반응물과 생성물을 제거해 주었다. 상등액을 gas chromatography로 분석하여 이를 확인하였다. 그림 7-d에는 5회 진행한 재사용 실험 결과가 나타나 있다. 5번의 재사용 실험까지 진행하였고 전환 수율과 선택성이 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 더 나아가서 연속적인 반응을 실시하더라도 SGU-29의 구조가 안정하게 유지되고 있는가를 확인하기 위해서 XRD, BET, SEM 분석을 실시하였다. 그림 1-b, 그림 3을 보면 반응하지 않은 SGU-29와 5회 반응한 SGU-29를 이용하여 분석하였고, 세 가지 분석에서 두 시료 간의 결과가 크게 다르지 않음을 볼 수 있었다. 이를 통해서 SGU-29의 구조가 무너지지 않고 잘 유지되어 있다는 것을 알 수 있고, 구조가 유지되기 때문에 연속적으로 진행한 촉매 반응에서도 좋은 성능을 나타내는 것으로 보인다.

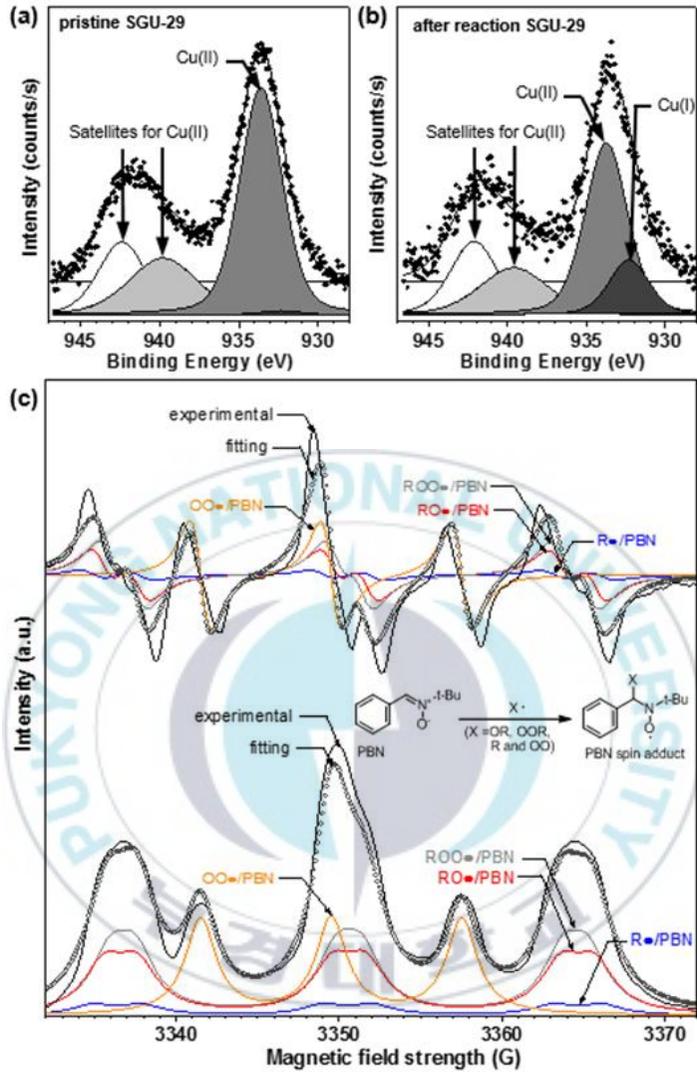


그림 11. SGU-29의 XPS $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 스펙트럼 (a)반응하지 않은 SGU-29 (b) 5회 촉매 반응한 SGU-29(반응 조건 O_2 1기압, 343 K, 12시간) (c) PBN을 이용하여 관찰한 SGU-29 촉매 반응에서의 radical adduct의 ESR 흡수 스펙트럼(위)과 위의 그래프를 적분하여 얻은 스펙트럼(아래)

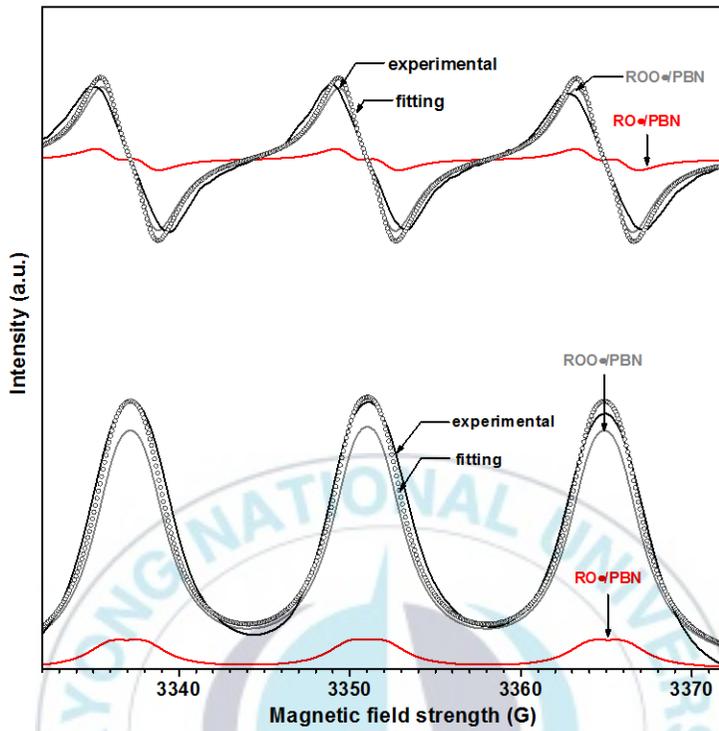


그림 12. PBN을 이용하여 관찰한 SGU-29가 없는 상태에서 반응에서 얻은 radical adduct의 ESR 흡수 스펙트럼(위)과 위의 그래프를 적분하여 얻은 스펙트럼(아래)

Radical Adduct	Hyperfine coupling constants/G	
	A_N	A_H
ROO·/PBN	13.88	1.58
RO·/PBN	14.03	2.06
R·/PBN	14.12	3.00
OO·/PBN	8.02	-

표 1 . 생성된 PBN adduct의 ESR hyperfine 상수.

보고된 문헌에 따르면^[47] SGU-29의 존재하에서 일어나는 cyclohexene의 분자 산소를 산화제로 사용하는 산화 반응은 전형적인 Haber-Weiss radical-chain sequence 메커니즘으로 일어나는 것으로 보인다. Haber-Weiss 산화 반응의 개시단계에서 나타나는 ROOH 종의 증가가 SGU-29를 사용한 cyclohexene 산화 반응에서도 관찰되었다. 그림 8에서 제안한 메커니즘에 따르면 이러한 ROOH 종이 가진 O-O결합이 SGU-29의 골격에 있는 $[\text{CuO}_4]^{2-}$ 에 의해서 균등 분해(homolytic cleavage)되거나 불균등 분해(heterolytic cleavage)되고, Cu의 산화 상태에 따라 어떤 분해가 일어나는지 결정된다.

SGU-29가 가지고 있는 촉매 중심인 Cu의 화학적인 산화 상태를 확인하기 위해서 Cu $2p_{3/2}$ core level의 XPS 스펙트럼을 측정하였다. 반응하지 않은 SGU-29와 5회 반응한 SGU-29를 이용하여 분석하였다. 반응하지 않은 SGU-29의 경우, Cu $2p_{3/2}$ 에 해당하는 peak이 933.7 eV에서 관찰되었고 산화 상태는 +2이며 그림 11-a에서 볼 수 있는 것처럼 2개의 satellite peak이 함께 관찰되었다. 반면에 5회 반응한 SGU-29 시료에서는 932.3 eV에서 Cu $2p_{3/2}$ 에 해당하는 peak이 관찰되었고 산화 상태는 1+이다^[48]. 그림 8에서 설명한 것과 같이 Cu는 peroxide를 분해하는 역할을 한다. Cu^{2+} 와 Cu^+ 비율은 촉매의 반응 횟수에 따라서 증가하고, 5회 이상 반응하였을 때는 일정하게 유지되었다(그림 11-b). 메커니즘을 조금 더 상세히 확인하기 위해서 라디칼 포집제(radical trap agent)를 이용하여 ESR 분석을 실시하였다. 잘 알려진 라디칼 포집제인 phenyl-N-t-butylnitron (PBN)을 이용하였다. 자유 라디칼 포집제인 PBN은 라디칼 종과 반응하여 안정한 radical adduct를 만들어 낸다. Cyclohexene의 산화 반응에 PBN을 도입하면 ROOH 종의 균등 분해 또는 불균등 분해 과정에서 생성되는 중간체를 확인할 수 있을 것으로 생각하였다.

그림 8에서 제안한 메커니즘에 따르면 cyclohexene의 산화 반응에서 4개의 radical 종이 생성된다고 예상할 수 있다. SGU-29를 이용한 산화 반응에 PBN을 첨가하여서 얻은 ESR 스펙트럼을 deconvolution 하여 $\text{ROO}\cdot/\text{PBN}$, $\text{RO}\cdot/\text{PBN}$, $\text{R}\cdot/\text{PBN}$ ($\text{R}=\text{cyclohexenyl}$), $\text{O}\cdot/\text{PBN}$ 로 분리하였다(그림 11-c)^[49]. 각각의 radical adduct는 서로 다른 hyperfine splitting 상수를 가진다. 이전에 보고된 문헌을 참고하여 각 radical adduct에 해당하는 스펙트럼을 구분해 낼 수 있었다(표 1)^[50,51].

이와는 반대로 SGU-29가 없는 경우 cyclohexene의 auto-oxidation 생성물로부터 ROO·/PBN, RO·/PBN 두 가지의 ESR 스펙트럼이 얻어졌다(그림 12). ESR 분석을 통해서 SGU-29의 $[\text{CuO}_4]^{2-}$ 구조가 OO·를 생성하고, ROOH 중을 균등 분해 및 불균등 분해하여 ROO·, RO· 라디칼을 만드는 것을 확인하였고, 이를 통해서 SGU-29가 cyclohexene의 산화 반응을 촉진한다는 것을 확인할 수 있었다. XPS와 ESR분석에서 얻은 결과를 바탕으로 그림 8에 나타나 있는 반응메커니즘을 제안할 수 있었다.



V. 결론

SGU-29의 나노채널에 내포된 $[\text{CuO}_4]^{2-}$ 구조의 cyclohexene의 산화 반응에서의 촉매 성질을 확인하기 위해서 다양한 실험을 실시하였다. 본 연구를 통해서 cyclohexene이 SGU-29의 채널 내부에서 2-cyclohexene-1-ol(1), 2-cyclohexene-1-one(2), cyclohexene hydroperoxide(3)로 산화되는 것을 확인하였다. 약 40%의 수율을 얻었으며 TON은 798.1 그리고 TOF는 66.5h^{-1} 의 값을 얻을 수 있었다.

불균일계 촉매로써 가져야 할 중요한 요소인 반응 후의 구조적 안정성을 확인하기 위해서 XRD, BET, SEM 측정을 실시하였다. 반응 후 SGU-29가 가진 구조의 물리적 또는 화학적 붕괴가 나타나지 않음을 확인하였고, SGU-29는 연속된 촉매반응에서도 일정한 촉매 성능을 나타내었다. 반응 전후의 ESR과 XPS 측정을 통해 SGU-29를 이용한 cyclohexene의 반응 중간체를 확인하고 메커니즘을 제안하였다.

또한, 본 연구를 통해 처음으로 SGU-29가 가지는 촉매 특성을 조사하였고 $[\text{CuO}_4]^{2-}$ 평면 사각형 구조를 cyclohexene 산화 반응의 활성 자리로 사용하였다. 본 연구에서 확인한 SGU-29 채널 내 $[\text{CuO}_4]^{2-}$ 구조의 새로운 촉매로써의 성질이 다양한 유기반응에 적용되어 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

VI. 참고문헌

- [1] 서곤 (2005), *제올라이트 첫걸음*, 전남대학교 출판부.
- [2] 임재석, 임굉(2006), *제올라이트의 특성과 응용기술*, 내하출판사.
- [3] 전학제, 서곤(2002), *촉매개론*, 도서출판한림원.
- [4] 윤경병 (2004), 제올라이트, *물리학과 첨단기술* 13권 no.7: 2-11.
- [5] 김동식, 김권일, 정현도, (2005), 연구논문 : 이온교환된 제올라이트 흡착제의 질소 및 산소 흡착 특성 연구, *한국공업융합학회지* 16권, no.1:123-130.
- [6] Corma, Avelino, and Hermenegildo García. "Lewis Acids as Catalysts in Oxidation Reactions: From Homogeneous to Heterogeneous Systems." *Chemical Reviews* 102, no. 10 (2002): 3837-892.
- [7] Bayeh, Liela, Phong Q. Le, and Uttam K. Tambar. "Catalytic Allylic Oxidation of Internal Alkenes to a Multifunctional Chiral Building Block." *Nature* 547, no. 7662 (2017): 196-200.
- [8] Horn, Evan J., Brandon R. Rosen, Yong Chen, Jiase Tang, Ke Chen, Martin D. Eastgate, and Phil S. Baran. "Scalable and Sustainable Electrochemical Allylic C - H Oxidation." *Nature* 533, no. 7601 (2016): 77-81.
- [9] Chantarojsiri, Teera, Joseph W. Ziller, and Jenny Y. Yang. "Incorporation of Redox-inactive Cations Promotes Iron Catalyzed Aerobic C - H Oxidation at Mild Potentials." *Chemical Science* 9, no. 9 (2018): 2567-574.
- [10] Li, Kaige, Jing Wang, Yongcun Zou, Xiaojing Song, Hongcheng Gao, Wanchun Zhu, Wenxiang Zhang, Jihong Yu, and Mingjun Jia. "Surfactant-assisted Sol - gel Synthesis of Zirconia Supported Phosphotungstates or Ti-substituted Phosphotungstates for Catalytic Oxidation of Cyclohexene." *Applied Catalysis A: General* 482 (2014): 84-91.
- [11] Oldroyd, Richard D., John Meurig Thomas, Thomas Maschmeyer, Philip A. Macfaul, Darren W. Snelgrove, Keith U. Ingold, and Danial D. M. Wayner. "The Titanium(IV)-Catalyzed Epoxidation of Alkenes Bytert-Alkyl Hydroperoxides." *Angewandte Chemie International Edition in English* 35, no. 2324 (1996): 2787-790.
- [12] Yoon, Heungsik, Thomas R. Wagler, Kenneth J. Oconnor, and Cynthia J. Burrows. "High Turnover Rates in PH-dependent Alkene Epoxidation Using

- NaOCl and Square-planar Nickel(II) Catalysts." *Journal of the American Chemical Society* 112, no. 11 (1990): 4568-570.
- [13] Chatterjee, D. "Olefin Epoxidation Catalysed by Schiff-base Complexes of Mn and Ni in Heterogenised-homogeneous Systems." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 144, no. 2 (1999): 363-67.
- [14] Stassinopoulos, Adonis, and John P. Caradonna. "A Binuclear Non-heme Iron Oxo-transfer Analog Reaction System: Observations and Biological Implications." *Journal of the American Chemical Society* 112, no. 19 (1990): 7071-073.
- [15] Medina, Juan Carlos, Nijole Gabriunas, and Edgar Páez-Mozo. "Cyclohexene Oxidation with an Iron Cyclam-type Complex Encapsulated in Y-zeolite." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 115, no. 2 (1997): 233-39.
- [16] Tonigold, Markus, Ying Lu, Björn Breidenkötter, Bernhard Rieger, Stefan Bahnmüller, Julia Hitzbleck, Gerhard Langstein, and Dirk Volkmer. "Heterogeneous Catalytic Oxidation by MFU-1: A Cobalt(II)-Containing Metal-Organic Framework." *Angewandte Chemie International Edition* 48, no. 41 (2009): 7546-550.
- [17] Noh, Hyunho, Yuexing Cui, Aaron W. Peters, Dale R. Pahls, Manuel A. Ortuño, Nicolaas A. Vermeulen, Christopher J. Cramer, Laura Gagliardi, Joseph T. Hupp, and Omar K. Farha. "An Exceptionally Stable Metal - Organic Framework Supported Molybdenum(VI) Oxide Catalyst for Cyclohexene Epoxidation." *Journal of the American Chemical Society* 138, no. 44 (2016): 14720-4726.
- [18] Zhang, Tao, Yue-Qiao Hu, Tian Han, Yuan-Qi Zhai, and Yan-Zhen Zheng. "Redox-Active Cobalt(II/III) Metal - Organic Framework for Selective Oxidation of Cyclohexene." *ACS Applied Materials & Interfaces* 10, no. 18 (2018): 15786-5792.
- [19] Ruano, Daniel, Manuel Díaz-García, Almudena Alfayate, and Manuel Sánchez-Sánchez. "Nanocrystalline M-MOF-74 as Heterogeneous Catalysts in the Oxidation of Cyclohexene: Correlation of the Activity and Redox Potential." *ChemCatChem* 7, no. 4 (2015): 674-81.
- [20] Cancino, Patricio, Verónica Paredes-García, Pedro Aguirre, and Evgenia Spodine. "A Reusable CuII Based Metal - organic Framework as a Catalyst for the Oxidation of Olefins." *Catal. Sci. Technol.* 4, no. 8 (2014): 2599-607.

- [21] Nezampour, Fahime, Mehran Ghiaci, and Hossein Farrokhpour. "Dicationic Ionic Liquids/heteropoly Acid Composites as Heterogeneous Catalysts for Cyclohexene Oxidation with Molecular Oxygen under Solvent-free Condition: Insights from Theory and Experiments." *Applied Catalysis A: General* 543 (2017): 104-14.
- [22] Dou, Jian, and Franklin (Feng) Tao. "Selective Epoxidation of Cyclohexene with Molecular Oxygen on Catalyst of Nanoporous Au Integrated with MoO₃ Nanoparticles." *Applied Catalysis A: General* 529 (2017): 134-42.
- [23] Cai, Zhen-Yu, Ming-Qiao Zhu, Jun Chen, Yang-Yi Shen, Jing Zhao, Yue Tang, and Xin-Zhi Chen. "Solvent-free Oxidation of Cyclohexene over Catalysts Au/OMS-2 and Au/La-OMS-2 with Molecular Oxygen." *Catalysis Communications* 12, no. 3 (2010): 197-201.
- [24] Cao, Yonghai, Hao Yu, Feng Peng, and Hongjuan Wang. "Selective Allylic Oxidation of Cyclohexene Catalyzed by Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes." *ACS Catalysis* 4, no. 5 (2014): 1617-625.
- [25] Sang, Xinxin, Jianling Zhang, Tianbin Wu, Bingxing Zhang, Xue Ma, Li Peng, Buxing Han, Xinchun Kang, Chengcheng Liu, and Guanying Yang. "Room-temperature Synthesis of Mesoporous CuO and Its Catalytic Activity for Cyclohexene Oxidation." *RSC Advances* 5, no. 82 (2015): 67168-7174.
- [26] Ansari, Mohd Bismillah, Byung-Hoon Min, Yong-Hwan Mo, and Sang-Eon Park. "CO₂ Activation and Promotional Effect in the Oxidation of Cyclic Olefins over Mesoporous Carbon Nitrides." *Green Chemistry* 13, no. 6 (2011): 1416-421.
- [27] Raja, Robert, Gopinathan Sankar, and John Meurig Thomas. "New Catalysts for the Aerobic Selective Oxidation of Hydrocarbons: Mn(III)- and Co(III)-containing Molecular Sieves for the Epoxidation of Alkenes." *Chemical Communications*, no. 9 (1999): 829-30.
- [28] Yamaguchi, Syuhei, Tomohiro Fukura, Keiko Takiguchi, Chiharu Fujita, Maiko Nishibori, Yasutake Teraoka, and Hidenori Yahiro. "Selective Hydroxylation of Cyclohexene over Fe-bipyridine Complexes Encapsulated into Y-type Zeolite under Environment-friendly Conditions." *Catalysis Today* 242 (2015): 261-67.
- [29] Tuci, Giulia, Giuliano Giambastiani, Stephanie Kwon, Peter C. Stair, Randall Q. Snurr, and Andrea Rossin. "Chiral Co(II) Metal - Organic

- Framework in the Heterogeneous Catalytic Oxidation of Alkenes under Aerobic and Anaerobic Conditions." *ACS Catalysis* 4, no. 3 (2014): 1032-039.
- [30] Sun, Dengrong, Fangxiang Sun, Xiaoyu Deng, and Zhaohui Li. "Mixed-Metal Strategy on Metal -Organic Frameworks (MOFs) for Functionalities Expansion: Co Substitution Induces Aerobic Oxidation of Cyclohexene over Inactive Ni-MOF-74." *Inorganic Chemistry* 54, no. 17 (2015): 8639-643.
- [31] Cancino, P., A. Vega, Andrea Santiago-Portillo, Sergio Navalon, Mercedes Alvaro, P. Aguirre, E. Spodine, and Hermenegildo García. "A Novel Copper(ii) -lanthanum(iii) Metal Organic Framework as a Selective Catalyst for the Aerobic Oxidation of Benzylic Hydrocarbons and Cycloalkenes." *Catalysis Science & Technology* 6, no. 11 (2016): 3727-736.
- [32] Qi, Yue, Yi Luan, Jie Yu, Xiong Peng, and Ge Wang. "Nanoscaled Copper Metal-Organic Framework (MOF) Based on Carboxylate Ligands as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Aerobic Epoxidation of Olefins and Oxidation of Benzylic and Allylic Alcohols." *Chemistry - A European Journal* 21, no. 4 (2014): 1589-597.
- [33] Fu, Yanghe, Dengrong Sun, Meng Qin, Renkun Huang, and Zhaohui Li. "Cu(ii)-and Co(ii)-containing Metal -organic Frameworks (MOFs) as Catalysts for Cyclohexene Oxidation with Oxygen under Solvent-free Conditions." *RSC Advances* 2, no. 8 (2012): 3309-314.
- [34] Datta, S. J., C. Khumnoon, Z. H. Lee, W. K. Moon, S. Docao, T. H. Nguyen, I. C. Hwang, D. Moon, P. Oleynikov, O. Terasaki, and K. B. Yoon. "CO₂ Capture from Humid Flue Gases and Humid Atmosphere Using a Microporous Coppersilicate." *Science* 350, no. 6258 (2015): 302-06.
- [35] Song, Mee Kyung, Shuvo Jit Datta, and Kyung Byung Yoon. "DFT Calculated Structures and Electronic Properties of ETS-10, AM-6, and SGU-29: Structure Stabilization through Periodic Distortions." *The Journal of Physical Chemistry C* 120, no. 36 (2016): 20206-0215.
- [36] Busca, Guido. "Acidity and Basicity of Zeolites: A Fundamental Approach." *Microporous and Mesoporous Materials* 254 (2017): 3-16.
- [37] Potter, Matthew E., A. James Paterson, and Robert Raja. "Transition Metal versus Heavy Metal Synergy in Selective Catalytic Oxidations." *ACS Catalysis* 2, no. 12 (2012): 2446-451.

- [38] Paterson, James, Matthew Potter, Enrica Gianotti, and Robert Raja. "Engineering Active Sites for Enhancing Synergy in Heterogeneous Catalytic Oxidations." *Chem. Commun.* 47, no. 1 (2011): 517-19.
- [39] Sharma, Mukesh, Biraj Das, Mitu Sharma, Biplab K. Deka, Young-Bin Park, Suresh K. Bhargava, and Kusum K. Bania. "Pd/Cu-Oxide Nanoconjugate at Zeolite-Y Crystallite Crafting the Mesoporous Channels for Selective Oxidation of Benzyl-Alcohols." *ACS Applied Materials & Interfaces* 9, no. 40 (2017): 35453-5462.
- [40] Sartipi, Sina, Kshitij Parashar, María José Valero-Romero, Vera P. Santos, Bart Van Der Linden, Michiel Makkee, Freek Kapteijn, and Jorge Gascon. "Hierarchical H-ZSM-5-supported Cobalt for the Direct Synthesis of Gasoline-range Hydrocarbons from Syngas: Advantages, Limitations, and Mechanistic Insight." *Journal of Catalysis* 305 (2013): 179-90.
- [41] Farrusseng, David, and Alain Tuel. "Perspectives on Zeolite-encapsulated Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis." *New Journal of Chemistry* 40, no. 5 (2016): 3933-949.
- [42] Ray, Saumi, and S. Vasudevan. "Encapsulation of Cobalt Phthalocyanine in Zeolite-Y: Evidence for Nonplanar Geometry." *Inorganic Chemistry* 42, no. 5 (2003): 1711-719.
- [43] Seelan, Sindhu, A.k Sinha, D. Srinivas, and S. Sivasanker. "Spectroscopic Investigation and Catalytic Activity of Copper(II) Phthalocyanine Encapsulated in Zeolite Y." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 157, no. 1-2 (2000): 163-71.
- [44] Akata, Burcu, Bilge Yilmaz, and Albert Sacco. "Titanosilicate ETS-10 as a Lewis Acid Catalyst in the Meerwein - Ponndorf - Verley (MPV) Reaction." *Journal of Porous Materials* 15, no. 3 (2007): 351-57.
- [45] Hedge, S.g., P. Ratnasamy, L.m. Kustov, and V.b. Kazansky. "Acidity and Catalytic Activity of SAPO-5 and AlPO-5 Molecular Sieves." *Zeolites* 8, no. 2 (1988): 137-41.
- [46] Jeong, Nak Cheon, Young Ju Lee, Jung-Hyun Park, Hyunjin Lim, Chae-Ho Shin, Hyeonsik Cheong, and Kyung Byung Yoon. "New Insights into ETS-10 and Titanate Quantum Wire: A Comprehensive Characterization." *Journal of the American Chemical Society* 131, no. 36 (2009): 13080-3092.

- [47] Denekamp, Ilse M., Martijn Antens, Thierry K. Slot, and Gadi Rothenberg. "Selective Catalytic Oxidation of Cyclohexene with Molecular Oxygen: Radical Versus Nonradical Pathways." *ChemCatChem* 10, no. 5 (2018): 1035-041.
- [48] Benito, Noelia, and Marcos Flores. "Evidence of Mixed Oxide Formation on the Cu/SiO₂ Interface." *The Journal of Physical Chemistry C* 121, no. 34 (2017): 18771-8778.
- [49] Erben, Milan, David Veselý, Jaromír Vinklársek, and Jan Honzík. "Acyl-substituted Ferrocenes as Driers for Solvent-borne Alkyd Paints." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 353-354 (2012): 13-21.
- [50] Niki, Etsuo, Seiichi Yokoi, Jyunichi Tsuchiya, and Yoshio Kamiya. "Spin Trapping of Peroxy Radicals by Phenyl N-(tert-butyl) Nitron and Methyl N-duryl Nitron." *Journal of the American Chemical Society* 105, no. 6 (1983): 1498-503.
- [51] Haire, Lawrence D., Peter H. Krygsman, Edward G. Janzen, and Uwe M. Oehler. "Correlation of Radical Structure with EPR Spin Adduct Parameters: Utility of the Proton, Carbon-13, and Nitrogen-14 Hyperfine Splitting Constants of Aminoxyl Adducts of PBN-nitronyl-13C for Three-parameter Scatter Plots." *The Journal of Organic Chemistry* 53, no. 19 (1988): 4535-542.