

## Cu(II) Y Zeolite에 흡착된 푸란화합물에 대한 EPR 연구

徐 鯤\* · 全學濟

\*전남대학교 공과대학 화학공학과  
한국과학원 화학과  
(1979. 5. 11 접수)

### EPR Study of Furan Compounds Adsorbed on Cu(II) Y Zeolite

Gon Seo\* and Hakze Chon

\*Department of Chemical Engineering, Cheonnam National University,

Kwangju 500-05, Korea

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science,

Seoul 131, Korea

(Received May 11, 1979)

**요 약.** Cu(II) 이온이 교환된 zeolite Y에 푸란이 흡착되는 형태를 알아보기 위해, 푸란과 2-메틸푸란이 흡착될 때 나타나는 EPR 스펙트럼을 조사하였다. 푸란이 흡착되면, Cu(II) 이온의 흡수 피크는 감소되면서  $g$ -factor가 2.002, 폭이 8 gauss인 단일 흡수 피크가 나타난다. 메틸기가 치환된 2-메틸푸란이 Cu(15)Y에 흡착되면, 푸란고리 및 메틸기의 수소에 의한 초미세구조가 나타나며, 구리의 이온 교환도가 커지면, 초미세구조는 약해진다. 푸란이 Cu(II) 이온이 교환된 zeolite Y에 흡착되어 나타나는 새로운 흡수 피크는 Cu(II) 이온과 푸란고리사이에 형성된 전하이동착물에 의한 것으로 생각되었다.

**ABSTRACT.** The EPR absorption of furan compounds adsorbed on CuY zeolite was studied. With the adsorption of furan on CuY a new high field having a width of 8 gauss and  $g$ -factor of 2.002 appeared in EPR spectrum, while the original signal of Cu(II) decreased.

When 2-methylfuran was adsorbed on Cu(15)Y a new absorption band with a hyperfine structure appeared. With the increase of the degree of Cu(II) ion exchange the resolution of the hyperfine structure became poor.

The appearance of the new band was interpreted in terms of the formation of a charge transfer complex between Cu(II) ion and the furan ring.

### 서 론

고체표면에 방향족 화합물의 흡착으로 라디칼이 생성되는 경우가 있다. 친전자적이거나 활성화된 실리카-알루미나 촉매표면에 페릴렌이나 안트라센이 흡착되어, 라디칼 양이온이 생성되는 것이 EPR로 확인되었다<sup>1</sup>. Cu(II) montmorillonite에 벤젠등이 흡착되면 Cu(II)-arene 착화합

물이 생성된다. 이들은 EPR 스펙트럼상에  $g$ -factor가 2.0024이며, 폭이 좁은 단일 흡수 피크를 보여주었으며, 방향족 화합물로부터 Cu(II) 이온으로 전자가 옮겨진 전하 이동착물이 생성된 것으로 생각되었다. 초미세구조가 나타나지 않는 것은 exchange narrowing effect에 의한 것으로 설명되었다.<sup>2</sup>

Pd이나 Ni 금속을 담지시키고 Cu(II) 이온을

교환하여 조제한 Y형 zeolite 촉매상에서 furfural을 수소화시키면, 푸란고리가 수소화되지 않은 furfuryl alcohol이 주로 얻어진다. 푸란의 흡착량은 Cu(II) 이온의 교환도에 따라 증가하나, 공액이중결합이 없는 테트라히드로푸란의 흡착량은 Cu(II) 이온의 교환도에 영향받지 않는다. Cu(II) 이온이 교환된 zeolite Y에 흡착된 푸란의 공액이중결합 신축진동이 낮은 주파수로 옮겨짐이 IR 스펙트럼에 나타난다. 이러한 결과로부터 furfural이 구리가 포함된 촉매상에서, 푸란 고리가 수소화되지 않은 furfuryl alcohol이 생성되는 이유를, Cu(II) 이온과 푸란고리간의 강한 상호작용 때문으로 설명하고 있다<sup>3</sup>.

본 연구는 푸란고리의 수소화를 억제하는 Cu(II) 이온과 푸란고리간의 상호작용 및 그 흡착 형태를, Cu(II) 이온이 교환된 zeolite Y에 푸란과 2-메틸푸란이 흡착될때 나타내는 EPR 스펙트럼으로부터 알아보려 한다.

## 실 험

사용한 zeolite는 Linde 합성 zeolite NaY (Lot. No. 968050009)로서 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Fisher Certified) 용액으로 이온교환하여, Cu(II) 이온의 교환정도가 전체 양이온 (Na<sup>+</sup> 기준)의 15, 29, 42, 60%가 되도록 준비하였다. 이온교환정도( $\mu$ )는 화학분석으로 정하였으며, Cu( $n$ )Y로 괄호안에 나타내었다.

EPR 스펙트럼은 X-band Varian E-4 spectrometer로 실온과 액체질소 온도에서 측정하여 얻었다.  $g$ -Factor는 DPPH와 비교하여 결정하였다. 시료관은 유동식 연결관을 이용하여 직접진공장치에 연결, 흡착이나 배기등의 조작과 동시에 측정이 가능하도록 하였다. Zeolite 시료는 200°C, 10<sup>-5</sup>mmHg 진공중에서 2시간 배기후 실온으로 냉각하여 측정하였고, 흡착은 실온에서 행하였다. EPR 스펙트럼의 simulation에는 HP-3000 computer를 사용하였다. 푸란 및 2-메틸푸란은 Tokyo Kasei의 GR 시약이었다.

## 결 과

Fig. 1은 Cu(15)Y를 배기하여 측정된 EPR 스펙트럼으로 수평성분과 수직성분에 모두 초미세 구조를 보여준다. 수평성분의 초미세구조는  $g_{\perp} = 2.376$ ,  $A_{\perp} = 126G$ ,  $g'_{\perp} = 2.328$ ,  $A'_{\perp} = 162G$ 의 값을 갖는 두 사중선의 중첩으로 Cu(II) 이온의 자기적인 환경이 모두 같지 않음을 보여준다. Leith와 Leach 등이 보고한 CuX의 경우에서와 같이 가열배기등의 조작으로 Cu(II) 이온이 존재하는 자리가 달라지기 때문으로 생각된다.<sup>4</sup>

탈수배기된 Cu(15)Y에 푸란이 흡착되는 과정에서 나타나는 EPR 스펙트럼이 Fig. 2에 실려있다. 푸란이 흡착됨에 따라 Cu(II) 이온의 흡수 피크는 점점 적어지면서,  $g = 2.002$ 이며 폭이 8gauss인 새로운 단일 흡수피크가 나타난다. Cu(15)Y의 색깔이 푸란의 흡착으로 옅은 하늘색에서 짙은 보라색으로 변한다. 이 흡수피크는 액체질소온도에서도 단일피크였으며, 실온

탈수배기된 Cu(15)Y에 푸란이 흡착되는 과정에서 나타나는 EPR 스펙트럼이 Fig. 2에 실려있다. 푸란이 흡착됨에 따라 Cu(II) 이온의 흡수 피크는 점점 적어지면서,  $g = 2.002$ 이며 폭이 8gauss인 새로운 단일 흡수피크가 나타난다. Cu(15)Y의 색깔이 푸란의 흡착으로 옅은 하늘색에서 짙은 보라색으로 변한다. 이 흡수피크는 액체질소온도에서도 단일피크였으며, 실온

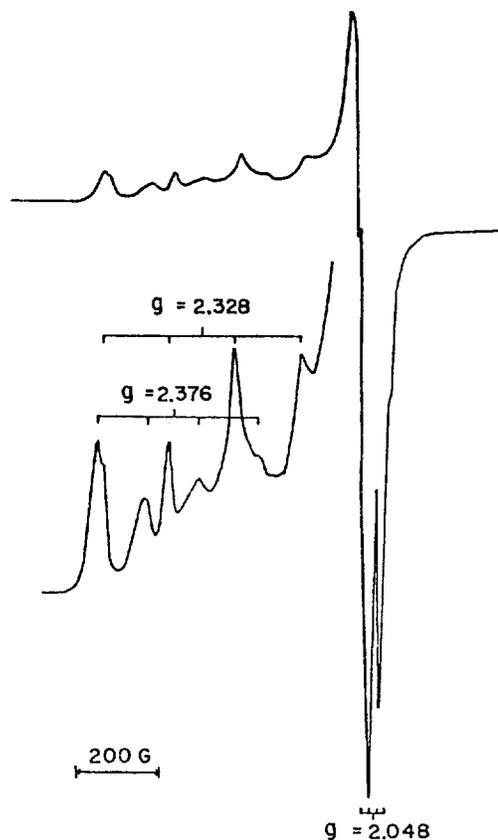


Fig. 1. EPR spectrum of dehydrated Cu(15)Y.

에서 배기하거나, 산소를 접촉시켜도 변하지 않았다.

푸란이 흡착된 Cu(15)Y를 300°C로 가열하면

검게 된다. 가열하면 EPR 흡수피크는 약간 커지지만 역시 단일 흡수피크였다. 이때 산소를 접촉시키면 EPR 흡수피크가 Fig. 3에서처럼 현저히 감소되며 배기하면 원래크기로 되 돌아온다. 이러한 현상은 Asycough가 지적한 polymeric carbon의 특성과 일치되는 것으로<sup>5</sup> 300

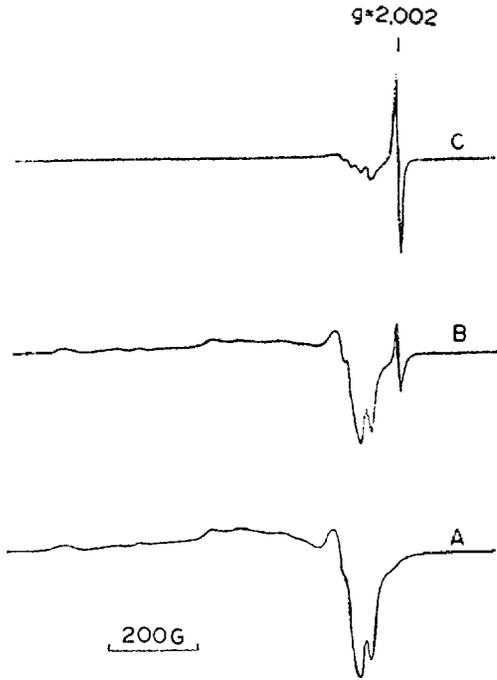


Fig. 2. EPR spectra of Cu(II)Y and effect of furan adsorption. (A) evacuation at 200°C for 4hr. (B) furan on Cu(II)Y. (C) additional furan added to B.

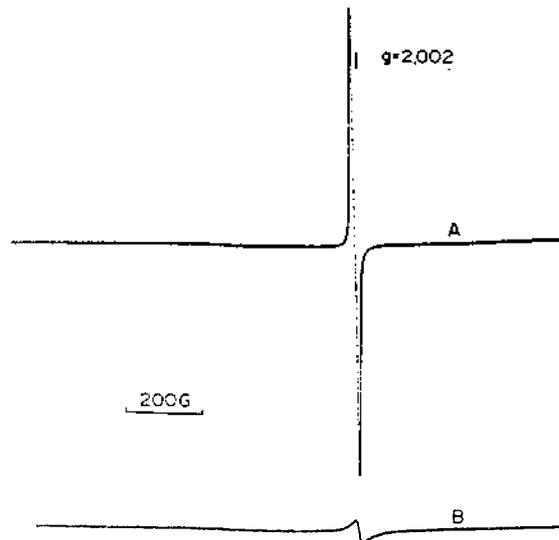


Fig. 3. EPR spectra of Cu(15)Y. (A) after the addition of furan and heating to 300°C. (B) after treating A with oxygen at room temperature.

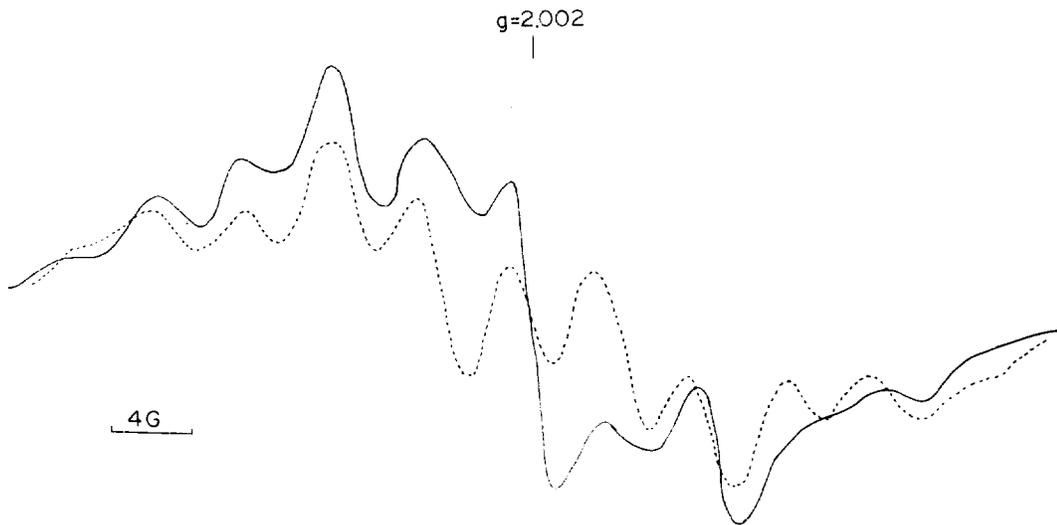


Fig. 4. Expanded (new band portion) EPR spectrum of 2-methylfuran adsorbed on Cu(15)Y. — Experimental, ---- simulated.

°로 가열하면 흡착되어 있던 푸란이 polymeric carbon으로 변하는 것으로 생각된다.

공액이중결합이 없는 테트라히드로푸란이 CuY에 흡착되었을 때에는, 새로운 흡수피이크의 생성도 Cu(II) 이온의 흡수피이크의 감소도 관찰되지 않았다. CuY를 300°C에서 수소로 환원시킨 경우에는 푸란과 2-메틸푸란이 흡착되어도 새로운 흡수피이크가 나타나지 않았다.

2-메틸푸란을 Cu(15)Y에 흡착시키면 푸란때와는 달리 Cu(II) 이온의 흡수피이크의 감소와 함께, 폭이 넓고, 초미세구조가 있는 새로운 흡수피이크가 EPR 스펙트럼에 나타난다(Fig. 4). 이 스펙트럼은 5위치 수소에 의한 이중선, 3, 4위치 수소에 의한 삼중선 및 메틸기에 의한 사중선의 중첩으로 설명될 수 있으며, 각각의 분리정수를  $a_5=15$  gauss,  $a_3=a_4=9$  gauss 및  $a_{CH_3}=$

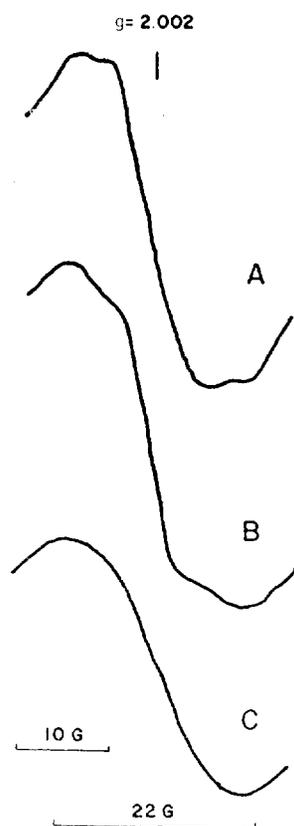


Fig. 5. Expanded (new band portion) EPR spectra of 2-methylfuran adsorbed on Cu(29)Y-A, Cu(42)Y-B, and Cu(60)Y-C.

4gauss, (선폭은 2.5gauss로 하고 피이크 모양을 가우시안 함수로 보고 simulation 해본 결과, 중앙피이크를 제외하고는 잘 일치되었다. Cu(II) 이온의 교환도를 29.42%로 높인 경우 Fig. 5에서 처럼 2-메틸푸란이 흡착될 때 나타나는 흡수피이크의 초미세구조는 점점 약해져, 60%로 교환되어 있을 때는 단일 흡수피이크로 나타난다.

## 고 찰

CuY zeolite에 푸란과 2-메틸푸란이 흡착되면, 새로운 EPR 흡수피이크가 나타나면서, Cu(II) 이온의 흡수피이크가 감소되는 것은 푸란등과 Cu(II) 이온간에 상호작용이 있음을 말해준다. 푸란등이 CuY에 흡착될 때는 새로운 흡수피이크가 나타나지만, 공액이중결합이 없는 테트라히드로푸란의 흡착으로는 CuY의 스펙트럼에 변화가 없다는 점, 또 환원된 CuY에는 푸란이 흡착되어도 새로운 흡수피이크가 나타나지 않는다는 점으로부터, 이 새로운 흡수피이크는 Cu(II) 이온과 푸란고리가 있어야 나타난다고 생각된다. 푸란의 흡착으로 Cu(II) 이온의 흡수피이크가 감소되는 것으로부터 Cu(II) 이온이, EPR 스펙트럼에 나타나지 않는  $d^{10}$ 의 Cu(I) 이온으로 변한다고 생각된다. 다시 말하면 푸란고리와 Cu(II) 이온간에 전자의 주고받음이 일어나, Cu(II)-arene 착화합물에서 처럼<sup>2</sup>, 전하이동착물이 생성되어 새로운 EPR 흡수피이크가 나타나는 것으로 생각된다.

푸란흡착시 나타나는 EPR 스펙트럼에 초미세구조가 없는 것은 polymeric carbon의 생성에 의한 것이 아니고, Cu(II) 이온에 흡착되어 생성된 cationic furan radical과 zeolite Y의 세공내에 흡착되어 있는 중성분자간의 exchange narrowing effect에 의한 것으로 생각된다. Cu(II) 이온간에도 exchange 현상이 가능하나, Cu(II) 이온 농도가 같은 Cu(15)Y에서 2-메틸푸란의 흡착으로 초미세구조가 나타났고, Fig. 5에서 Cu(II) 이온의 농도가 커지면 초미세구조는 약해지나 피이크폭의 감소는 뚜렷하지 않아, Cu(II) 이온간의 exchange에 의해 초미세구조가 보이지 않는다고 보다는, 푸란라디칼과 중성분자간의

exchange 효과에 의한 것으로 생각된다. 2-메틸푸란이 Cu(15)Y에 흡착될 때 초미세구조가 있는 스펙트럼이 나타나는 것은 메틸기에 의한 공간적인 장애로 푸란고리간의 exchange 현상이 억제되기 때문으로 생각된다.

간단한 Hückel 방법으로 푸란 양이온의 전자 농도를 계산하면 2,5위치 탄소의 전자농도가 3,4위치 탄소보다 3 배정도 크다. McConnell equation에 의하면 분리정수는 전자농도에 비례하나 Fig. 4의 스펙트럼에서  $a_2$ 과  $a_3$ 의 두배도 채 안되는 것은, 이 양이온이 자유 양이온이 아닌 전하이동착물이며, 메틸기가 치환되어 있고, zeolite의 제한된 세공내에 있기 때문이 아닐까 본다. Cu(II) 이온의 교환도가 커지면 2-메틸푸란 흡착시 나타나는 초미세구조가 약하게 되는 것은 Cu(II) 이온간의 농도 증가에 의한 spin-spin interaction 때문으로 본다.

2-메틸푸란이 흡착되었을 때 고리의 수소와 메틸기의 수소에 의한 초미세구조가 나타나므로,

unpaired electron은 푸란고리에 비결재화되어 있다고 생각된다. 따라서 CuY에 푸란이 흡착되면 Cu(II) 이온은 전자를 받아 Cu(I) 이온이 되고, 푸란은 전자를 잃고 양이온 이 되어 전하이동착물을 형성하는 것으로 생각되었다.

#### REFERENCES

1. G. M. Muha, *J. Phys. Chem.*, **71**, 633 (1967); **71**, 640 (1967).
2. J. P. Rupert, *J. Phys. Chem.*, **77**, 784 (1973).
3. G. Seo and H. Chon, *J. Catalysis*, in press.
4. I. R. Leith and H. F. Leach, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **330**, 247 1972.
5. P. A. Asycough, "Electron Spin Resonance in Chemistry", p. 374, Methuen & Co, 1967.