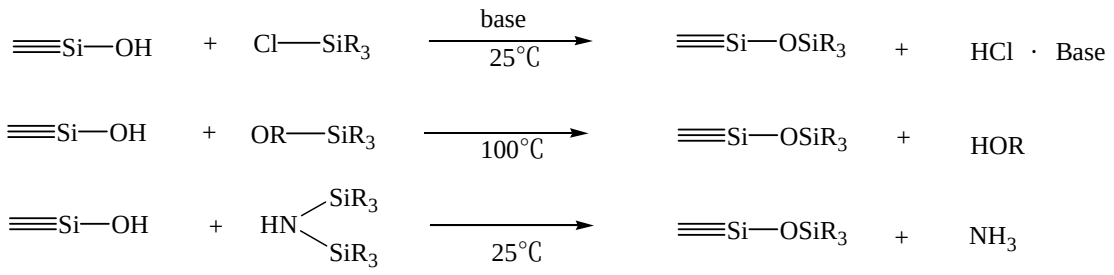
제 3 회 : 메조포어 분자체의 유기 기능화(organic-functionalization)

실리카 계 메조포어 분자체 물질의 유기 기능화는 주로 합성 후 처리 방법 (post-synthetic methods)으로 대부분 이루어 지며, 후 처리 방법을 통한 유기 기능화는 용도에 따라 보다 자세히 살펴보자면 크게 3가지로 나누어 기술할 수 있다. 첫째, 표면의 SiOH 그룹을 유기 실란(organosilane)과 반응시켜서 친수성(hydrophilicity)을 감소시키고 수열안정성(hydrothermal stability)을 증가시키는 silylation, 둘째, 메조 물질 표면의 OH 그룹과 반응시켜 고정화한 유기 실란이나 유기 금속의 functional group 또는 금속의 화학적 기능을 이용하여 산/염기 또는 기타 반응의 촉매로 사용하는 경우(grafting), 그리고 세째로 적당한 유기 실란을 SPACER로 표면에 접합 시킨 다음 여기에 계속해서 기능성 유기 그룹을 결합시키고 산/염기/키랄 촉매로 사용하거나, 계속해서 리간드를 붙인 다음에 최종적으로 전이금속을 도입시켜서 액상 정밀화학 반응 등에 사용하는 경우(tethering)이다. 또한 방법상으로 단순한 silylation, grafting 이나 tethering 외에 단분자층(monolayer)의 유기 구룹을 세공 내부에 동그랗게 부착시키는 filming 방법이 있다. 한편, 메조 지지체의 표면에 OH 구룹의 농도가 낮은 경우에는, post-synthetic 방법으로 붙일 수 있는 유기 그룹의 절대량이 한정되어 있고, 또한 후처리 방법으로 얻은 공유 결합이 약하여 쉽게 떨어져 나갈 경우가 발생하므로, 직접 메조 물질 합성 과정에 유기 실란을 첨가하여 수화/응축(hydrolysis/condensation)의 메조 물질 합성 과정을 거치면서, 직접적인 경로로 유기 기능화를 시도할 수 있다. 다만 이러한 직접 방법의 경우 얻어지는 메조 물질의 세공 규칙성이 감소하며, 25 % 이상으로 유기 실란을 실리카 원에 대해서 첨가하는 경우는 별로 없다. 또한 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane/ ethene과 같은 두 개의 trialkoxysilyl 그룹이 organic bridge(C-C)에 사전에 연결된 유기 실란을 메조포어 물질의 합성 전구체로 사용하여, 유기 성분이 실리카 구조에 균일하고 규칙적으로 도입된 메조포어 분자체 물질을 제조하는 직접 합성도 가능하다. 이러한 전구체는 이미 실리콘과 카본이 일정한 양론 비에 따라 결합되어 있기 때문에 균일하게 유기/무기 성분이 메조 물질의 벽에 분포된 메조세공 분자체의 제조에 유리하다. Ethene, methylene, benzene, vinylene, thiophene, 및 ferrocene과 같은 유기 및 유기금속 성분이 함유된 유기/무기 복합체도 마찬가지 방법으로 합성이 가능하지만, 일반적으로 이들의 메조 구조 규칙성은 크게 감소한다. 유기/무기 복합 메조포어 분자체는 기존의 순수 실리카 메조물질에 비해서 개선된 수열 및 구조 안정성을 갖으며, 친수성/소수성(hydrophilicity/hydrophobicity)의 조절이 가능하고, 합성 후 유기화학적 처리 방법을 통하여 다양한 금속 및 리간드 조합의 촉매 기능성 물질을 도입하는 것이 용이하다. 다만 고온에서의 소성 처리는 유기/무기 구조 내 유기 성분을 파괴시키므로, 구조배향제(template)로 작용하는 계면활성제는 용매추출 방법으로 제거해야만 하며, 일반적으로 유기 기능화 시킨 모든 메조포어 분자체 물질은 계면활성제 제거를 위하여 높은 온도에서 진행하는 소성 처리를 할 수 없다는 제한이 따른다.

이상에서 언급한 내용에 대해서 대표적인 사례들을 들어 보다 구체적으로 살펴보도록 한다.

3.1 Silylation :

실리레이션 반응은 제올라이트를 포함하여 실리카 계 물질의 표면 처리에 가장 기본이 되는 방법이다. 반응에 사용되는 물질로는 chlorosilanes, alkoxysilanes, 그리고 silylamines 들이 있으며, scheme 1과 같은 방법으로 표면의 silanol 그룹과 반응을 진행한다 [1]. 전자의 두 그룹 물질은 silylation을 진행하는 용매나 메조 물질 표면에 수분이 충분히 제거되지 않았을 경우, 수분과 반응하여 중합체를 형성하고 메조 물질 표면에 일부가 단순히 물리 흡착되기 때문에 시간이 지남에 따라 용출 되어 나올 수 있으므로, hexamethyldisilazane과 같은 silylamine이 보다 안정적으로 사용 될 수 있다. 또한 disilazane 중에서는 입체적 제한(steric demand)이 적은 $HN(SiHMe_2)_2$ 같은 물질이 $HN(SiMePh_2)_2$ 보다 표면에 고르고 넓게 분포된다. 다만 표면의 소수성 증가는 결합된 유기 성분의 양 뿐만 아니라 그 화학적 조성에도 영향을 받는다. Silylation 후에는 유기 실란이 세공 내부를 채움에 따라 메조물질의 세공 크기, 세공 부피, 그리고 표면적이 일반적으로 감소하며, 소수성이 증가하여 물 과 극성 유기분자의 흡착은 줄고, 비극성 유기분자의 흡착은 증가한다. 따라서 실리카 계 물질을 촉매나 크로마토그래피 분리매체로 사용할 경우 필요에 따라 일상적으로 적용한다.



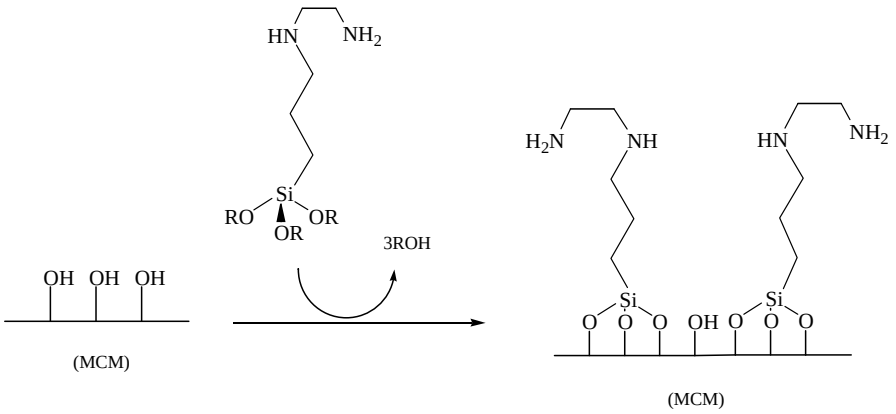
Scheme 1

티타늄 함유 메조포어 분자체 촉매인 Ti-MCM-41과 Ti-MCM-48은 과산화수소를 산화제로 이용하여 큰 유기 분자의 액상 epoxidation 반응에 유용하지만, 표면의 소수성이 높지 않아서 과산화수소 수용액 중 수분이 촉매 표면에 흡착하므로 유기 반응물의 접근이 억제되어, 반응 속도가 높지않고 epoxide에 대한 선택성도 낮다. Tatsumi 등[2]은 이들의 표면을 Me_3SiCl 과 $(Me_3Si)_2O$로 처리하여 소수성을 증가시킨 다음 cyclohexene의 epoxiadtion을 수행 한 결과, 반응 속도가 20 배 정도 증가하며, epoxide 선택성도 개선되었고, 수분에 대한 촉매의 구조적 안정성도 크게 개선되었다고 하였다. 다만 이러한 표면 처리에 동반하여 세공 부피 및 크기가 감소하므로, 보다 큰 유기 분자의 경우는 세공 내부로의 확산 저항이

심화 될 여지도 존재한다.

3.2 Grafting

Grafting은 기본적으로 silylation과 같은 반응이지만 단순히 표면을 소수성으로 개질 시키는 용도가 아니라 특정 활성 종을 표면에 부착시킨다는 목적이 있기 때문에 따로 분류하였다. 주로 toluene 등 비극성 용매에 반응기질을 용해 시키고 reflux 조건에서 표면의 SiOH와의 반응만을 이용하여 표면에 고정화 시키기 때문에, 도입시킬 수 있는 물질이 광범위하며 다양한 작용기들의 접합이 가능하다. 촉매 반응과 관련하여, 2가지 대표적인 예를 들어보자. MCM-41에 고정화 시킨 염기(base) 촉매는 3-trimethoxysilylpropylethylenediamine을 메조 물질 표면에 scheme 2와 같이 grafting 시켜서 제조하며, Knoevenagel 또는 Aldol condensation 반응에 우수한 활성을 나타낸다[3]. 물론 이 외에도, 3-trimethoxysilylpropylamine과 같이 염기 전구체 물질을 바꾸어, 다양한 종류의 amine 그룹을 동일한 방법으로 MCM-41 표면에 부착 시킬 수 있으며, 산성을 나타내는 기능기 역시, 표면의 OH 그룹과 반응할 수 있는 유기 전구체만 바꾼 다음, 염기 물질과 대동소이한 과정으로 메조 물질 표면에 고정화 시킬 수 있다.

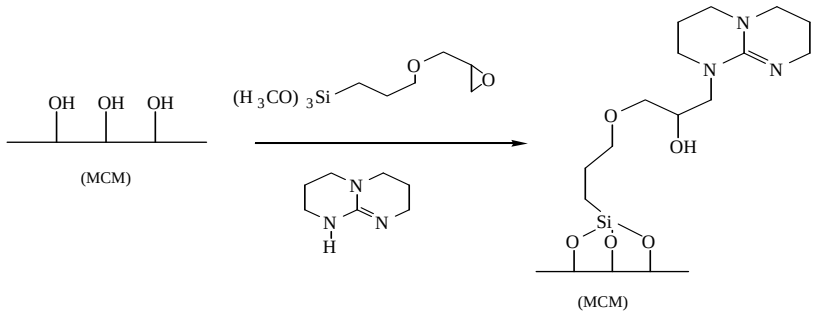


Scheme 2

금속의 활성 종 역시 메조물질의 표면에 고정화 시킬 수 있다. Aluminium isopropoxide를 MCM-41에 grafting 방법으로 고정화 시킨 촉매는 알루미늄의 Lewis 산 특성과 표면에 고정화 된 후 낮아진 알루미늄의 배위 결합 수를 통해서 4 tert-butylcyclohexanone에서 4-tert butylcyclohexanol로의 MPV(Meerwein-Ponndorf-Verley) reduction 반응에 활성이 우수한 촉매를 제조하였다 [4].

3.3 Tethering

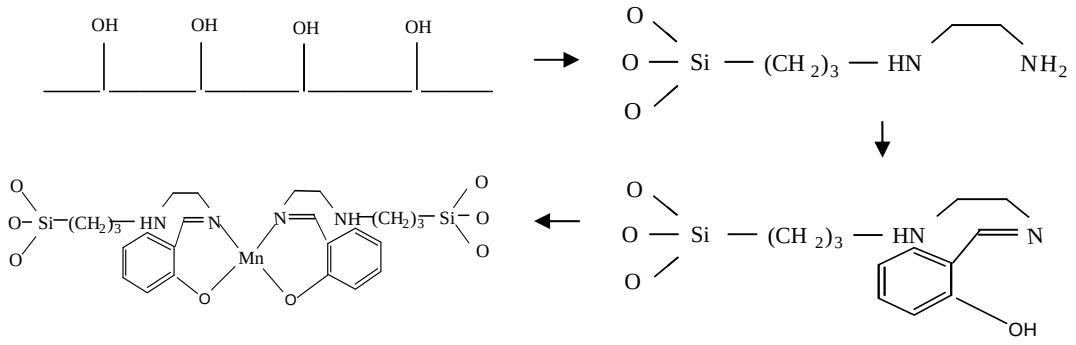
염기 촉매의 경우 propylamine을 위에서 언급한 grafting 방법으로 고정화하여 사용하는 경우 외에도, propylchloride를 먼저 메조 물질 표면에 grafting 시킨 후, 아민 계 물질을 chloride와 치환 반응 시켜서 제조 할 수 있다[5]. 이 때 propyl chloride와 같이 사전 처리에 사용된 물질을 spacer 라고 명명하는데, 궁극적으로 표면에 기능화 시키고자 하는 물질을 붙이기 위해서 이와 반응 할 수 있는 화학 물질을 먼저 표면과 결합시키거나, 표면에서부터 일정 거리 이상 분리시키기 위하여 사용한다. 물론 spacer와 추 후에 부착시키고자 하는 유기 그룹은 일반적으로 알려진 다양한 유기 합성 방법으로 결합이 가능하다. 한 예로서, scheme 3에 propoxymethyloxirane을 메조 물질 표면에 spacer로 고정화 후, amine의 ring opening반응을 이용하여 epoxide에 amine을 첨가 시키는 방법으로 강 염기 촉매를 제조하는 과정을 나타내었다[6].



Scheme 3

그밖에 tethering 방법으로 지지체에 고정화 시킬 수 있는 중의 대표적인 예로서 Mn-salen 화합물을 들 수 있다. 1986년에 Srinvasan 등[7]에 의해 olefin의 epoxidation에 Mn-salen 화합물이 처음 도입되었고, 키랄 Mn-salen 화합물이 enantiomeric epoxidation에 큰 장점이 있음이 밝혀지자 많은 연구가 진행되기 시작하였다. Mn-salen 화합물은 zeolite[8], clay[9], polymer[10]와 같은 고체 지지체에 대하여 고정화되었고 촉매로서 응용되었으며, 최근에는 표면적이 넓고 세공이 규칙적인 메조포어 분자체에 고정화 시킨 연구가 많이 진행되고 있다[11-12]. 전이 금속 화합물을 메조 세공 분자체의 표면에 도입하는 방법에는 spacer로서 유기 그룹을 메조 물질에 붙이고 다른 유기 그룹을 tethering시킨 다음, 전이 금속을 도입하는 단계적인 방법과, 먼저 전이 금속 화합물을 합성하고 이 화합물을 직접 고체 지지체에 도입하는 방법[13], 그리고 전이금속을 알루미늄을 함유한 메조포어 물질과 이온 교환시킨 후에 유기 그룹을 도입하는 방법 등이 보고 되었다[14]. 고정화된 Mn-salen 화합물은 PhIO[13], m-CPBA[15], TBHP[12] 등과 같은 산화제를 이용한 olefin의 epoxidation에 높은 활성과 선택도를 가지고 있음이 보고되었고, Mn 이외에도 Cr[16], Co[17], Ni[18]등과 같은 다른 금속에 대해서도 활성이 있음이 증명되었다. 특히 키랄

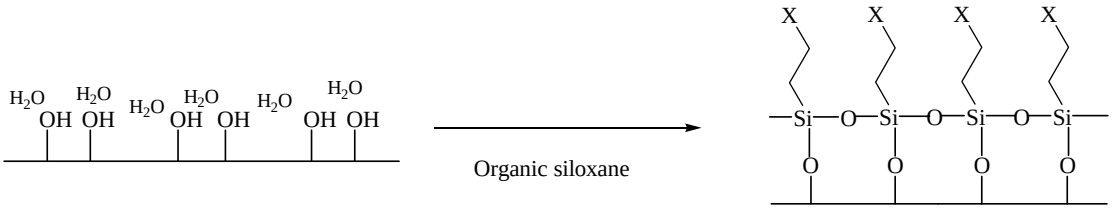
Mn-salen 화합물은 높은 광학 선택성을 가지고 있어 정밀화학 반응에 많이 이용되고 있다. [19-20].연속적 tethering 방법의 고정화 과정을 scheme 4에 정리 하였다.



Scheme 4

3.4 Organic monolayer film

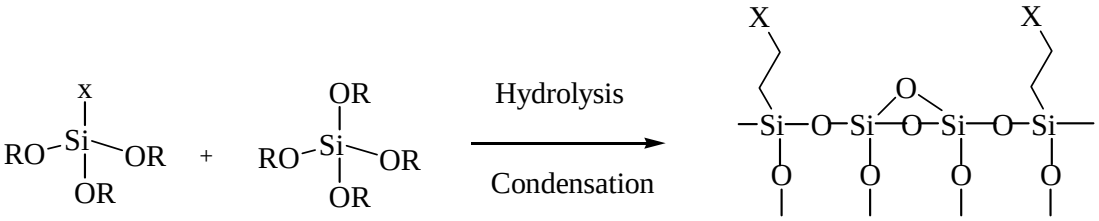
Grafting을 이용한 유기물질의 도입은 메조물질 표면의 SiOH 그룹의 양에 의해 결정되기 때문에 부착 시킬 수 있는 유기 그룹의 양에는 한계가 있다. 이러한 한계를 극복하는 방법으로써 유기실란 그룹을 단분자층으로 메조물질의 표면에 filming시키는 연구가 많은 관심을 끌고 있다. Scheme 5에 표시한 바와 같이, 메조물질의 표면에 물을 코팅하여 표면의 SiOH를 활성화 시키고 표면에 흡착된 물이 유기실란의 알콕사이드 옆 사슬의 가수분해(hydrolysis)에 이용되어 유기실란 그룹의 단분자층의 결합이 이루어진 후 표면의 SiOH와 결합을 한다. 이러한 방법에 의해 도입되는 유기그룹의 양은, 일반적인 grafting방법에 비해 2 – 3배 많을 수 있다. 초기에는 이러한 방법으로 SH 그룹이 결합된 3-mercaptopropyltrimethoxysilane을 표면에 단분자층으로 결합시켜서 Hg등의 중금속을 흡착 분리하는데 사용하거나[21] 이온교환제로 적용하였으나[22], SH을 과산화수소로 산화시켜서 살폰(HSO_3) 그룹으로 전환시킨 다음 이를 산 촉매로 사용하거나[23], phenyl이나 octyl 등을 포함한 유기 전구체를 이용하여 film 코팅함으로써 소수성(hydrophobicity)을 증가시키는 등[24], 다양한 유기물질의 도입이 시도 되었다.



Scheme 5

3.5 Direct organic functionalization (I)

위에서 언급한 후 처리 방법에 의한 표면 고정화 방법은 비교적 쉽고, 다양한 전구체들을 고정화에 사용 할 수 있는 장점이 있는 반면, 고정화 시킨 유기물질의 용출(leaching)이 발생할 수 있다. 또한 SBA-15 같이 산성 분위기에서 제조하는 메조 물질은 grafting에 이용할 수 있는 표면 SiOH의 양이 상대적으로 적어서 고정화 시킬 수 있는 물질의 양에 한계가 있다. 이러한 문제들을 해결하기 위해서는 직접적인 고정화 (direct functionalization)를 시도 할 수 있다. 이 방법은 scheme 6에서와 같이 메조물질의 합성단계에서 실리콘 전구체인 TEOS 또는 TMOS와 고정화 시키고자 하는 유기 물질을 함께 도입하는 방법이다. 물론 이 경우 졸-겔 반응에 의한 균일한 결합이 이루어 질 수 있는 전구체 사이에 만 합성이 가능하다. Si-O-Si 결합의 중간에 유기물질이 도입되기 때문에 결합 강도가 강하고, 기능화 시킨 그룹의 용출이 거의 발생하지 않는다. 하지만 이러한 직접 기능화 방법은 사용 할 수 있는 전구체의 종류가 제한되어 있고, 이들의 첨가에 따라 세공의 규칙성이 감소하므로 유기물질의 도입량도 결국 한계가 있다.



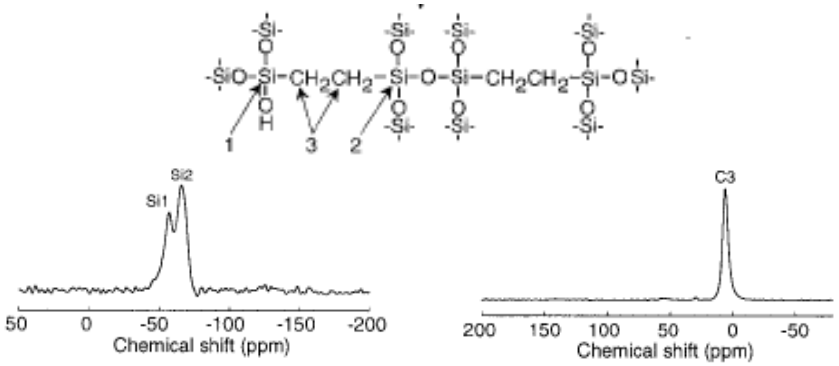
Scheme 6

메조포어 물질 MCM-41의 합성 과정에 실리카 전구체인 TEOS와 aminopropyl(trimethoxy)silane을 혼합하여 직접적인 방법으로 아민 그룹을 MCM-41에 도입시켜도, 위의 grafting 방법과 마찬가지로, 염기성 촉매 반응 반응에 우수한 활성을 얻을 수 있다[25]. 이 경우 grafting 보다 메조 물질에 도입 시킬 수 있는 아민의 양이 상당히 높아지므로 반응에 보다 효과적 일 수 있다.

효소는 높은 촉매 활성과 선택도를 가지고 있기 때문에 이를 적당한 고체 지지체에 고정화하여 물리적으로나 화학적으로 쉽게 분리하려는 노력이 시도되고 있고 다양한 효소를 고정화 하여 사용하고 있다. Trypsin 고정화에는 3-mercaptopropyltrimethoxysilane 과 같이 SH 그룹을 함유한 유기 실란을 메조 물질에 부착시킨 다음 진행하면 효과적이다 [26]. 특히 직접적으로 SH 그룹을 도입시키는 방법이 후 처리에 의한 grafting 방법보다, 얻어진 물질의 세공이 균일하지 못하고 구조적으로 안정성이 떨어지지만 더 많은 양의 유기그룹을 도입할 수 있고, 결과적으로 더 높은 양의 효소와 결합할 수 있으며, 용출 되는 효소의 양도 훨씬 적게 나타난다. 직접적으로 유기 그룹을 도입하게 되면, 실리카 구조 내에 결합이 이루어 지므로 SH 그룹의 구조적 안정성이 증가하게 되기 때문이다.

3.6 Direct organic functionalization (II)

직접적인 유기 기능화 방법의 하나로서, scheme 7의 분석 결과와 같이, 1,2-bis(trimethoxysilyl)ethane (BTME) 등 과 같은 두 개의 trialkoxysilyl 그룹이 organic bridge(C-C)에 사전에 연결된 organosilane을 메조포어 물질의 합성 전구체로 사용하고, 이들을 보통의 메조 물질 합성 경로를 통하여, 수화(hydrolysis) 및 중합(polymerization) 시켜서 유기성분이 실리카 구조에 균일하고 규칙적으로 도입된 메조포어 분자체 물질을 제조할 수 있다 [27,28]. 이러한 전구체는 이미 실리콘과 카본이 일정한 양론 비에 따라 결합되어 있기 때문에 균일하게 유기/무기 성분이 메조 물질의 벽에 분포된 메조세공 분자체의 제조가 가능하다. 세공 벽에 함유된 유기 그룹의 기능기에 따라 추가의 유기 반응을 표면에 진행 시킬 수 있고, BTME를 TMOS 등과 일정 비율로 섞어서 메조 물질을 합성 함으로써 유기 그룹의 농도 조절이나 표면에 BTME 만으로는 부족한 SiOH 그룹을 추가로 생성하여 추가의 고정화 자리로 이용할 수 있다.



Scheme 7

Formation of the organic-inorganic hybrid network structure with peak assignments of the NMR specta.; (a) Si MAS NMR and (b) C CP MAS NMR spectra of the mesoporous material,

References :

1. R.Anwander, C.Palm, J.Stelzer, O.Groeger, G.Engelhardt, Stud.Surf.Sc.Catal.,117, 135 (1998).
2. T.Tatsumi, K.A.Koyano, N.Igarashi, Chem.Commun., 325 (1998).
3. B.M.Choudary, M.Lakshmi Kantam, P.Sreekanth, T.Bandopadhyay, F.Figueras, A.Tuel, J.Mol.Catal. A: Chemical, 142, 361 (1999).
4. R.Anwander, C.Palm, G.Gerstberger, O.Groeger, G.Engelhardt, Chem.Commun., 1811 (1998).
5. A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, J. Org. Chem., 62, 749 (1997).
6. Y. V. Subba Rao, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 36,23 (1997).

7. K. Srinivasan, P. Michaud , J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 108, 2309 (1986).
8. F. Farzaneh, S. Sadeghi, L. Turkian, M. Ghandi, J. Mol. Catal. A: Chemical, 132, 255 (1998).
9. J.M. Fraile, J.I. Garcia, J. Massam, J.A. Mayoral, J. Mol. Catal. A: Chemical, 136, 47 (1998).
10. F. Minutolo, D. Pini, A. Petri, P. Salvadori, Tetrahedron: Asymmetry, 7, 2293 (1996).
11. P. Sutra, D. Brunel, Chem. Commun., 2485 (1996).
12. S.H. Lau, V. Caps, K.W. Yeung, K.Y. Wong, S.C. Tsang, Micropor. Mesopor. Mater., 32, 279 (1999).
13. B.M. Choudary, M.L. Kantam, B. Bharathi, P. Sreekanth, F. Figueras, J. Mol. Catal. A: Chemical, 159, 417 (2000).
14. H. Chen, A. Matsumoto, N. Nishimiya, T. Takeichi, K. Tsutsumi, Micropor. Mesopor. Mater.,40, 289 (2000).
15. D. Pini, A. Mandoli, S. Orlandi, P. Salvadori, Tetrahedron: Asymmetry, 10, 3883 (1999).
16. E.G. Samsel, K. Srinivasan, J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 107, 7606 (1985).
17. J.F. Diaz, K.J. Balkus, F. Bedioui, Chem. Mater., 9, 61 (1997).
18. D. Chatterjee, A. Mitra, J. Mol. Catal. A: Chemical, 144, 363 (1999)
19. N. Komiya, S. Noji, S.I. Murahashi, Tetrahedron Letters, 39, 7921 (1998).
20. P. Pietikainen, A. Haikarainen, J. Mol. Catal. A: Chemical, 180, 59 (2002).
21. X. Feng, G. E. Fryxell, L. –Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. M. Kemner, Science, 276, 923 (2000).
22. M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, Chem. Mater., 10, 467 (1998).
23. W. Van Rhijn, D. De Vos, W. Bossaert, J. Bullen, B. Wouters, P. Grobet, P. Jacobs, Stud. Surf. Sci. Catal., 117, 183 (1998).
24. B. Lindlar, M. Luchinger, A. Rothlisberger, M. Haouas, G. Pringrber, A. Kogelbauer, R. Prins, J. Mater. Chem., 12, 528 (2002).
25. D.J. Macquarrie, D. B. Jackson, Chem. Commun., 1781 (1997).
26. H.P. Yiu, P.A. Wright, N.P. Botting, J. Mol. Catal. B:Enzymatic, 15, 81 (2001).
27. S.Inagaki, S.Guan, Y.Fukushima, T.Ohsuna, O.Terasaki, J. Am. Chem. Soc., 121, 9611 (1999).
28. T.Asefa, M.J.Naclachlan, N. Coombs, G.A.Ozin, Nautre, 402, 867 (1999).