유기-무기 복합 메조포어 분자체의 합성, 물성조사, 및 응용 연구

안화승+, 정진성
인하대학교 화학공학과

Synthesis, characterization, and application of organic-inorganic hybrid mesoporous materials

Wha-Seung Ahn, Jin-Seong Chung
School of Chemical Science and Engineering, Inha University 402-751

Introduction

유기/무기 복합 메조포어 분자체는 기존의 M41S 계열 물질에 비해서 수열 및 구조 안정성이 우수하며, 친수성/소수성(hydrophilicity/hydrophobicity)의 조절이 가능하고, 합성 후 유기화학적 처리 방법을 통하여 다양한 금속 및 리간드 조합의 촉매 기능성 물질을 도입하는 것이 용이하다[1-3]. 본 연구에서는 두 개의 trialkoxysilyl 그룹이 ethane으로 연결된 전구체를 이용하여 유기 functional 그룹이 골격내에 균일하게 분포된 메조포어 분자체(organically functionalized mesoporous materials)를 다양한 방법으로 제조하고, 물리/화학적 특성을 분석하였다. 세공 크기를 확장하기 위해 mesitylene를 일정 몰비로 첨가하여 XRD 및 BET, SEM, TEM 분석을 하였으며, HPLC 분리 매체로 이용하기 위하여 세공 크기를 확장하는 연구와 병행하여 3차원 벽 구조 갖는 hybrid MCM-48을 합성하고 hybrid MCM-41과 hybrid MCM-48을 reverse phase HPLC separation용 컬럼으로 사용하여 세공 구조와 크기가 분리능에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 또한 망간-살렌 복합체를 합성한 물질의 표면에 고정화시키고 액상 산화반응을 시도하였으며, 헤테로폴리산에 대한 지지체로서의 효과도 간단히 살펴보았다..

Experimental

1. 메조포어 분자체 합성

전구체로 Ethane(-CH2-CH2-)이 두 개의 trimethoxysilyl 그룹 끝에 부착된 1,2 bis(trimethoxysilyl)ethane(BTME)과, surfactant로는 CTAB(cetyltrimethyl ammonium bromide)를 이용하여 MCM-41구조를 갖는 메조포어 분자체를 합성하였고, mesitylene을 이용하여 pore size를 크게 하려는 시도를 하였다. 먼저 계면활성제를 물과 NaOH 수용액에 녹인 후 용액이 맑게 변하면 전구체인 BTME를 첨가하고 상온에서 19시간 교반 후 95도에서 21시간 동안 안정화시킨다. 합성된 물질을 여과하고 세척, 건조한다. 계면활성제를 녹인 후 mesitylene을 surfactant 첨가 몰수에 0.55배와 1.1배를 첨가하고 용액이 맑게 변하면 전구체를 넣고 교반하여 순수한 hybrid MCM-41과 같이 처리한다. 위의 MCM-41의 합성시 surfactant를 CTACl(cetyltrimethyl ammonium chloride)로 합성을 하면 3차원의 벽 구조를 갖는 MCM-48이 합성된다.

2. 메조포어 분자체의 응용연구

2-1. Mn Salen - Hybrid MCM-41

위의 hybrid MCM-41과 MCM-41을 지지체로 이용하여 촉매를 제조하였다. hybrid MCM-41은 표면

에 C-C bond가 있기 때문에 상대적으로 MCM-41에 비하여 hydrophobicity를 가지고 있다. 따라서 이러한 촉매에 hydrophobicity를 가지고 있는 반응물을 사용하면 반응에서 더 높은 수율을 기대할 수 있을 것이다. Hybrid MCM-41과 MCM-41을 200℃에서 4시간 건조한다. 질소 분위기에서 3mmol의 3-trimethoxysilylpropylethylenediamine과 hybrid MCM-41, MCM-41을 toluene을 이용하여 8시간 동안 reflux시킨다. 다음 toluene과 ether로 filtering, washing을 하고 8시간 동안 진공상태에서 건조한다. 6mmol의 salicylaldehyde를 20ml의 ethanol에서 8시간동안 reflux시키고 여기에 6mmol의 MnCl2를 가하고 ethanol에서 8시간 reflux 시킨다. hybrid MCM-41과 MCM-41의 활성을 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. 0.25g의 Mn catalyst, 1.26ml의 cyclohexene(Sigma), 1ml의 TBHP (5.5M in decane), 10ml의 dichloromethane을 50℃에서 10시간동안 reflux시켰다. 액체 생성물은 가스크로마토그래피로 분석하였다. cyclohexene의 catalytic oxidation에서 Di-(2-cyclohexenyl) ether가 main product(> 98% selectivity)로 나온다.

2-2. HPLC separation의 분리매체로서의 응용

MCM-41은 합성방법에 따라 20-100Å의 포어 사이즈와 1200m2/g 정도의 표면적을 가짐으로서 HPLC의 분리매체로서 잠재력을 가지고 있다고 여겨졌다. 본 연구에서는 에탄 그룹이 벽 구조에 균일하게 참여하고 있는 유기 무기 복합 분자체를 분리매체로 이용하여, 분리능을 기존의 실리카와 비교하였다. Reverse phase HPLC separation에 응용하기 위하여 C-18 modification을 수행하였다. Hybrid-MCM-41을 피리딘과 자일렌을 섞은 용액에 넣은 후 환류하면서 교반한다. 순차적으로 C-18 precursor을 첨가한 후 100도에서 5시간 교반한 후 톨루엔, THF, 메탄올로 세척한 후 여과, 건조한다. Hybrid-MCM-41에 남아 있는 실란올기를 비활성화시키기 위하여 trimethylsilylation을 수행한다. 피리딘, 자일렌, 클로로메틸실란을 을 섞고 100도에서 3시간 교반한 후 위와 동일한 방법으로 세척 건조한다. 분리실험은 o,m,p Nitoaniline isomer 의 분리와 8종의 방향족 물질의 HPLC 분리를 조사하였다.

Results and Discussion

세 개의 합성한 hybrid MCM-41 시료에서 hexagonal structure의 특성 peak를 관찰 할 수 있었다. XRD peak를 통해 swelling 과정에서 구조의 붕괴가 일어나지 않고, hexagonal 구조를 유지하고 있으며 peak가 왼쪽으로 이동하여 격자상수가 커졌음을 알 수 있고, 질소 흡착과정을 통해 포어 볼륨도 스웰링의 정도에 따라 커졌음을 알 수 있다. BET data로부터 pore size가 28 Å에서 33, 39Å까지 커지는 것을 관찰할 수 있었다. HPLC에서 hybrid MCM-41을 분리매체로 사용할 경우에 큰 세공를 갖는 분자체가 큰 분자의 물질을 분리할 때 유용성을 가진다고 예측 할 수 있다. 합성된 MCM-41시료의 SEM 사진으로부터 스웰링을 했을 때 구조의 붕괴나 변화 없이 비교적 균일한 분포의 외형을 볼 수 있고, 균일한 세공을 가진 물질이 합성되었음을 볼 수 있는데 TEM 사진에서는 스웰링의 정도가 커질수록 세공의 크기는 현저히 늘어났으나 세공의 불규칙성이 드러나고 있는 것을 알 수 있었다.

추출한 MCM-48의 물질은 cubic symmetry에 해당하는 격자상수가 111Å인 일곱 개의 peak를 가진다. 주 peak(120)의 d 값은 49.5Å 이고 이 값은 추출하기 전과 후가 같다. SEM 사진은 MCM-48이 8㎛의 균일한 입자로 구성되어 있음을 보여준다. 세공의 규칙성을 TEM 사진으로 확인하였고 질소 흡착을 통해 28Å의 균일할 세공분포를 가진 물질임을 알 수 있었다. HPLC 분리능을 향상시키

기 위하여 합성시간을 줄임으로써 좀 더 작은 크기의 입자(6㎛)를 합성하였으나 합성 시간만의 조절로 입자 크기를 조절하는데에는 한계가 있다고 판단되었다. 따라서 microwave 가열을 이용하여 합성시간을 단축하고 입자의 크기를 줄이려는 연구를 수행하였으며, 합성 시간을 24시간에서 4시간 정도로 줄이되 구형의 morphology를 갖는 hybrid 시료를 합성하였다.

표면처리를 하지 않은 hybrid MCM-41은 normal phase liquid chromatography에서 일정수준의 분리능을 가지긴 하지만 결과는 상업용 실리카의 성능에 크게 떨어지게 된다. 하이브리드가 갖는 특성인 낮은 극성은 기대했던 바와 같이 normal phase separation에는 적당하지 않다. Reverse phase HPLC separation 실험에서 C-18로 표면처리된 hybrid MCM-41이 p-,m-,o-nitroaniline isomers 분리에 효과적이다. C-18로 표면처리 후 트리메틸시릴레이션을 통해 캡핑을 하면 니트로 아닐린과 같은 비교적 작은 극성 용매의 분리능을 향상시킨다. 반면에 C-18 표면처리한 후 트리메틸시릴레이션을 하는 경우 에틸 벤젠과 페난트렌, 안트라센과 같은 큰 비극성 용매를 분리할 때 분리능을 향상시키지 못한다. 이는 표면에 실란올기가 적은 하이브리드 물질을 캡핑할 경우 C-18 modification을 통해 표면에 부착한 유기 리간드가 트리메틸시릴레이션을 함으로써 비활성화되기 때문으로 여겨진다.

세공이 큰 swelling 처리된 hybrid MCM-41의 경우 분리되는 시간이나 분리 후 peak의 resolution이 hybrid MCM-48보다 좋지 않다. 위의 그림에서 같은 hexagonal structure를 갖는 경우 세공이 큰 (Me/S:1.1) hybrid MCM-41이 세공이 작은 hybrid MCM-41 보다 분리능이 좋지만, 이보다 세공이 작은 hybrid MCM-48에 비해 분리능이 떨어진다는 것을 알 수 있다. 분리능에 영향을 미치는 인자로는 세공의 구조, 입자의 크기나 외형을 들 수 있다. 좁고 긴 세공구조를 가지는 분자체는 물질이동이 느리고, 분석물질이 퍼지게 된다. 상업용 실리카를 컬럼으로 사용하였을 때 3차원 구조를 가진 구형의 균일한 입자를 통해서 물질이동이 빨리 일어나고 분석물질의 퍼짐도 최소화된다. 위의 연구를 바탕으로 세공크기가 28Å이고 입자크기가 6㎛인 hybrid-MCM-48을 합성, reverse phase HPLC 컬럼으로 사용하여 입자의 분리능을 살려 보았다. 합성방법은 위의 hybrid MCM-48 합성과정과 같으며 입자크기를 줄이기 위하여 안정화 시간을 15시간으로 단축하였다. reverse phase HPLC의 컬럼으로 입자크기 6㎛인 hybrid-MCM-48을 사용하였을 경우 p-,m-,o-nitroaniline isomers와 같은 작은 극성 물질의 분리에 탁월한 분리능을 나타내었지만, 페난트렌, 안트라센과 같은 큰 비극성 용매를 분리할 때는 상업용 실리카의 분리능에는 다소 못 미치지만 향상된 결과를 보였다.

Manganese Schiff base complexes는 NaOCl, PhIO등과 같은 산화제에 의한 olefin의 epoxidation에 활성이 매우 높다고 알려져 있다. 지난 수 십 년 동안 균일계 촉매를 표면적이 넓은 고체 지지체 위에 붙여서 불균일화 촉매화한 연구가 많이 진행되었다. 위의 hybrid MCM-41과 MCM-41을 지지체로 이용하여 촉매를 제조하였다. hybrid MCM-41은 표면에 C-C bond가 있기 때문에 상대적으로 MCM-41에 비하여 hydrophobicity를 가지고 있다. 따라서 이러한 촉매에 hydrophobicity를 가지고 있는 반응물을 사용하면 반응에서 더 높은 수율을 기대할 수 있을 것이다. cyclohexene의 catalytic oxidation에서 Di-(2-cyclohexenyl) ether가 main product(> 98% selectivity)로 나온다. Hybrid MCM-41과 MCM-41의 TBHP를 산화제로 한 반응 실험에서 망간 살렌이 고정화된 촉매 각각의 cyclohexene conversion 은 24.7%와 21%로 측정되었다. HPA를 SBA-15, MCM-41, 상업용 실리카 및 활성탄에 담지시키고 XRD, BET 분석과 esterification(hexanoic acid + propan-1-ol) 그리고 acylation(2-methylnaphthalene + acetic anhydride) 반응을 수행하였다. HPA의 최적 담지량은 약 40%였으며, 세

공이 큰 SBA가 촉매활성이 우수하였다. Hybrid MCM-41의 경우 실리카 MCM-41과 같은 활성을 나타내었으며. 유기성분의 도입에 따른 장점은 관찰되지 않았다.

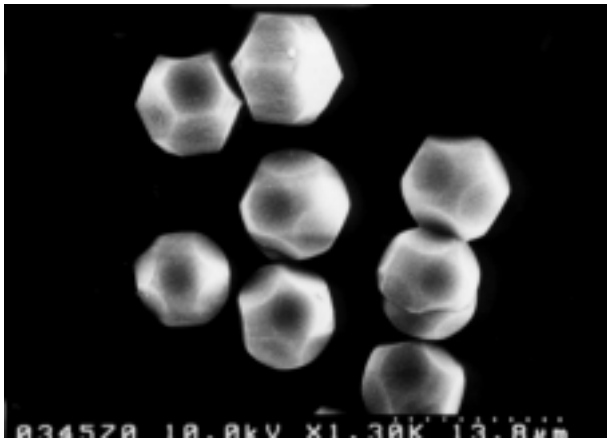

Fig.1. Scanning electron micrographs of the hybrid MCM-48

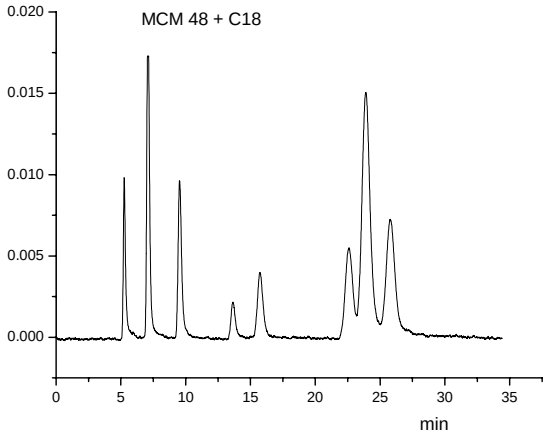

Fig. 2 Chromatograms obtained in 80/20 v/v % MeOH/H2O at the flow rate of 10L/min with stationary phase ;hybrid MCM-48+C18
1;4-Methoxyphenol, 2;Acetophenone,
3;Ethylbenzoate, 4;Ethylbenzene,
5;Acenaphthylene,6;Acenaphthene,
7;Phenanthrene, 8;Anthracene.

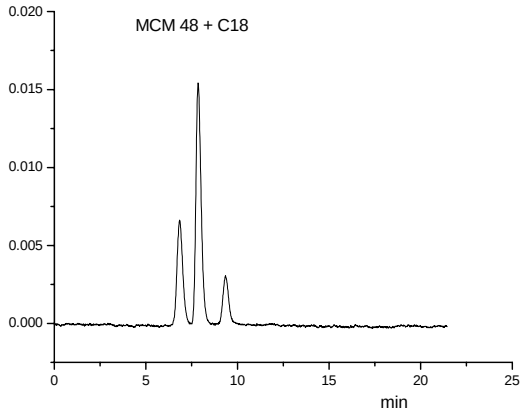

Fig.3. Chromatograms obtained in 70/30 v/v % MeOH/H2O at the flow rate of 10l/min with stationary phase ;hybrid MCM-48+C18
1;o-Nitroaniline,
2;m-Nitroaniline,
3;p-Nitroaniline

References

1. Shinji Inagaki, Shiyio Goan, Yosgiaki Fukishima, Tetsu Ohsuna, and Osamu Terasaki, J.Am. Chem. Soc., 121, 9611-9614, 1999
2. Tewodros Asefa, Mark J. Maclachlan, Nell Coombs and Geoffrey A. Ozin, Nature, vol 402, 23-30,1999.
3. Shiyou Guan, Shinji Inagaki, Tetsu Ohsuna, Osamu Terasaki, J.Am. Chem. Soc.,122. 5660-5661, 2000