

용매열 합성 과정을 통한 쉬운 TCPP의 에스테르화 반응

연구자 : 박용환(2학년, pyh4837@naver.com)
 류호석(2학년, dkfifkdeh@naver.com)
 박성준(2학년, shhamin@naver.com)
 전용재(2학년, jeon9601@hanmail.net)

책임지도자 : 최은영(카이스트 부설 한국과학영재학교,
faujasite@kaist.ac.kr)

공동지도자 : 권오필(아주대학교, opilkwon@ajou.ac.kr)

요약문

에스테르화 반응 중 카르복시산과 알코올의 탈수 축합 반응을 이용한 피셔 에스테르화 반응(Fisher esterification reaction)은 유기 화학에서 잘 알려져 있고, 많이 연구되어 있다. 반면 이 반응은 무기 화학의 주요 반응이 아니며, 유기금속 화학(Organometallic chemistry)에서도 마찬가지이다. 하지만 이 연구에서는 유기금속 화학의 한 분야인 금속-유기 골조(Metal-organic framework)의 주요 화합물인 TCPP(4,4',4'',4'''-(Porphine-5,10,15,20-tetra)tetraakis(benzoic acid))와 에틸 알코올 사이의 에스테르화 반응을 성공하였고, 이를 통해 에스테르화 반응의 응용성을 유기금속 화학의 까지 확대시켰다. 또한 이 에스테르화 반응을 이용하여 직접 금속-유기 골조를 만들 수 있는 가능성을 제시하였다.

1. 서론

MOF에 대한 연구는 미세 다공성 무기물(예를 들면, zeolite)에서 시작하였다. 당시 zeolite의 경우 물질의 흡착, 흡수, 양이온의 교환 등 많은 기능이 있어 널리 사용되고 있으나, 제올라이트의 종류가 180여개로 한정되어 있다. 이 때 나온 것이 바로 MOF인데, MOF의 경우 물질들을 연결하는 리간드의 종류와 금속 그룹(metal cluster)에 따라 매우 다양한 구조와 성질이 나올 수 있기 때문에 많은 과학자들이 관심을 가지게 되었다. 또한 금속-유기 골조는 수소나 이산화탄소 등의 기체 저장, 혼합물의 선택적 분리, 센서, 화학적 촉매 등의 응용 가능성으로 인해 화학자들의 많은 주목을 받고 있다. 최근 연구 결과에 따르면 금속-유기 골조 안의 구멍(pore)을 여러 방식으로 장식(decoration)함으로써 기체의 흡착 능력을 늘릴 수 있다고 한다. 그 중 하나의 유용한 방식이 구멍을 불포화 금속(unsaturated metal)로 장식하는 것이다. 이 금속은 MOF를 이용하여 수소를 흡착할 때 수소 원자들이 금속-유기 골조에 흡착될 수 있도록 추가 장소를 제공해준다. 따라서 기체의 흡착량을 늘릴 수 있다.

불포화 금속으로 구멍을 장식하는 하나의 방법은 유기 리간드로 금속 자체를 포함하는 것을 쓰는 것이다. 한 예로 포피린은 4가 리간드(tetravalent ligand)이면서 분자 한 가운데에 구리, 코발트, 백금과 같은 금속을 담을 수 있다. 이러한 리간드를 사용하면 금속-유기 골조의 금속 부분뿐만 아니라 유기물 부분에 포함된 금속의 일부까지 더해지게 되므로 금속에 의한 수소 흡착량의 증가를 확인할 수 있다. 그러나 이렇게 포피린을 사용해서 만들어진 금속-유기 골조는 골조의 안정성에서 문제가 발견되었다. 특별한 처리 없이 상온에 놓아 둘 경우, 대기 중의 수증기와 반응하여 골조가 무너지기 때문이다. 이는 특히 대기 중의 수증기는 포피린 금속-유기 골조 안에 포함된 아연 클러스터(zinc cluster)를 공격하기 때문이다. 그러므로 우리는 포피린 금속-유기 골조 안에서 아연 클러스터를 사용하지 않고 다른 방식을 이용하여 포피린들을 서로 연결시켜 골조를 만들려고 하였다. 강하고 물에 안정적이면서, TCPP(4,4',4'',4'''-(Porphine-5,10,15,20-tetrayl)tetrakis(benzoic acid)가 카르복시산임을 고려하여 가능한 결합을 생각해 보았을 때, 강력한 후보는 에스테르 결합이었다. 이 결합을 이용하여 MOF의 골격을 만들기 위한 초석을 쌓기 위해 이 연구에서는 TCPP와 가장 간단한 알코올 중 하나인 에탄올과의 반응을 시도하였고 결정을 얻었다. 또한 에탄올뿐만이 아니라 다른 여러 알코올에도 시도를 했고, 그

중 메탄올에 대해서 시도한 반응에서 결정을 얻을 수 있었다.

이 연구의 주요 목표는 다음과 같다.

1. TCPP의 -COOH와 용매의 -OH 사이에 에스테르화 반응이 가능하다.
2. 만들어진 결정은 안정하다.
3. 에스테르화 반응을 이용하여 골조를 만들 가능성이 있다.
4. 포피린을 통하여 금속-유기 골조를 만들 때 사용하는 용매열 반응의 조건이 까다롭다. 온도를 변화시키는 단계, 촉매, 금속의 유무 등이 특히 중요하다.

II. 연구방법 및 이론

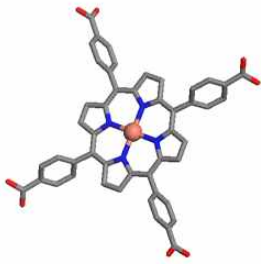
1. 반응물

가. TCPP(4,4',4'',4'''-(Porphine-5,10,15,20-tetrayl)tetrakis(benzoic acid)

0.005mmol (3.954mg)

나. CuCl₂ 0.1mmol (17.048mg)

다. 3ml Ethanol



[그림1] TCPP



[그림2] Auto
clave



[그림3] Oven
(temperature-time
control available)

2. 반응 조건

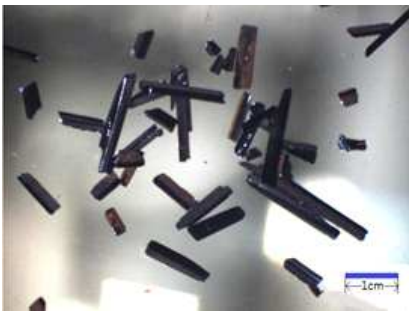
상온에서 섭씨 180도까지 2시간동안 온도 상승, 3시간 동안 유지 후 섭씨 180도에 서 상온까지 48시간에 걸쳐서 하강하였다.

3. 반응 장비

1. Acid digestion bomb (Stainless steel autoclave)
2. Oven (LDO-080NP, 220V-60Hz, 1.5kW-7A)

III. 연구 결과

[그림 3]과 같은 결정이 얻어졌다. 막대 모양이며 보라색을 띠고 있었다. 길이는 다양했으며 가장 긴 것이 [그림 4]의 오른쪽처럼 2~3cm 정도였다.

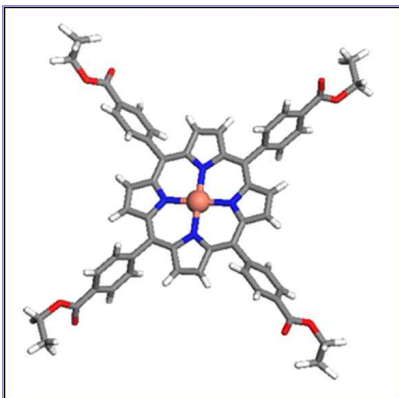


[그림 3]

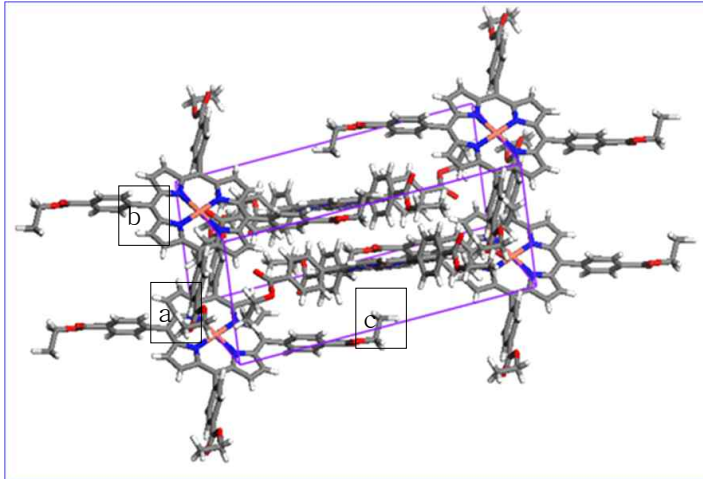


[그림 4]

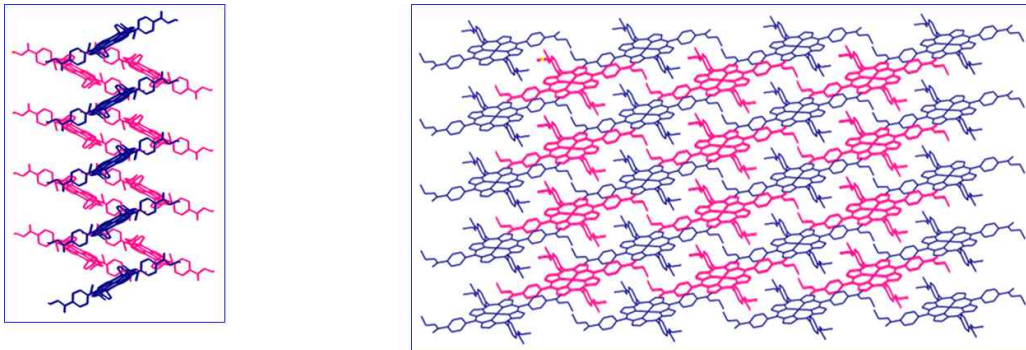
1. SC-XRD(single crystal X-ray diffraction)으로 얻은 결정 구조



[그림 5] 단위체의 구조



[그림 6] 단위 격자의 구조, 각각의 알파벳은 방향을 가리킨다.



[그림 7] 왼쪽 : c 방향, 오른쪽 : a 방향

[그림 7]은 단위체들이 결정 안에서 어떻게 배열되어 있는지 보여준다. 서로 다른 색으로 표시된 두 종류의 기울기를 가진 포피린 분자들이 서로 반복적으로 얹혀 있는 구조이다. 이 결정을 얻고 나서 이 결정이 만들어지는 원동력을 설명하기 위해 포피린 사이를 엮어주는 결합에 대해서 알아보게 되었다. 결정의 구조를 분석한 결과 이 결정은 수소 결합과 pi-pi stacking에 의해 형성되었다는 것을 알 수 있었다.

2. 수소 결합

SC-XRD(single crystal X-ray diffraction)을 통해 얻어진 결정의 구조를 나타내는

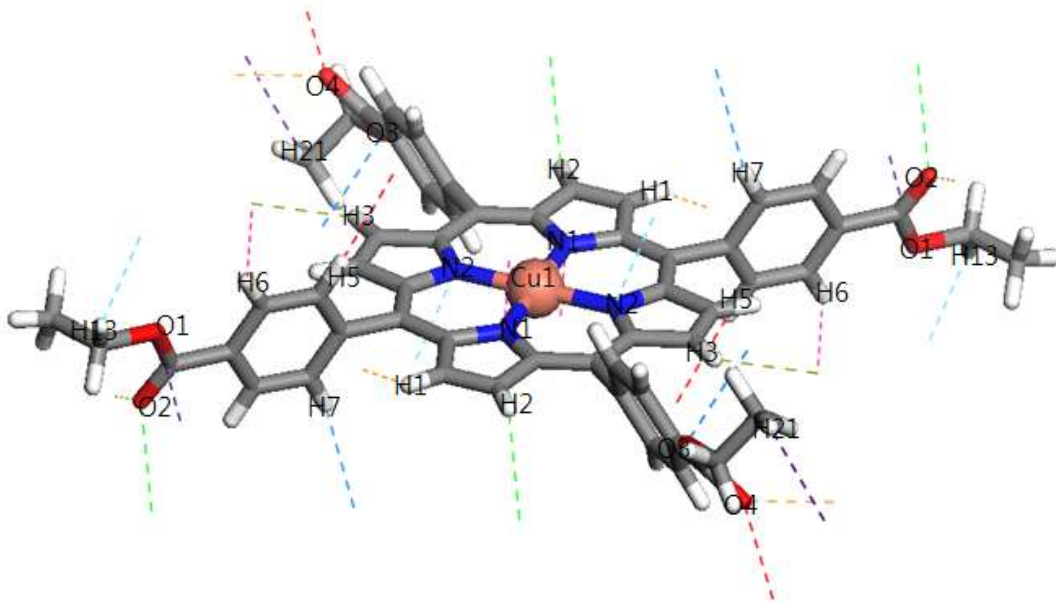
cif 파일을 material studio(4.3version)를 통해서 여러 조건을 부여하여 수소 결합을 찾아내었다.

조건1 : H-bonding Scheme -> N, O, S + Halogens + C as Donor

조건2 : H-bond Geometry -> Maximum hydrogen-acceptor distance : 3.0Å

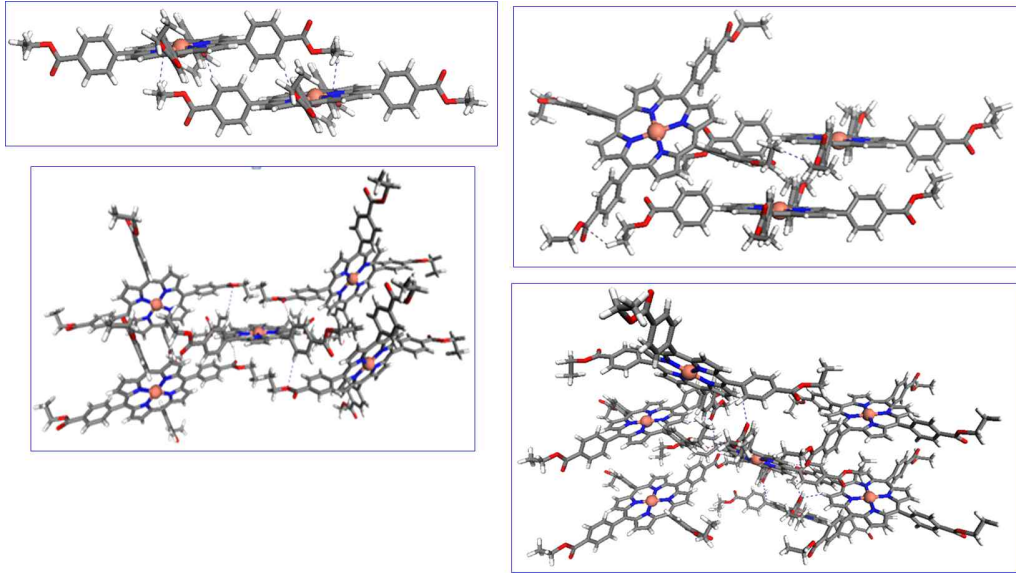
(*통상적인 수소 결합의 길이)

그 결과 총 8가지 종류의 결합이 나왔다. [그림 8]이 그 결과를 하나의 TCPP 분자에 대해서 보여준다.



[그림 8] 하나의 분자에 대한 수소 결합의 위치들

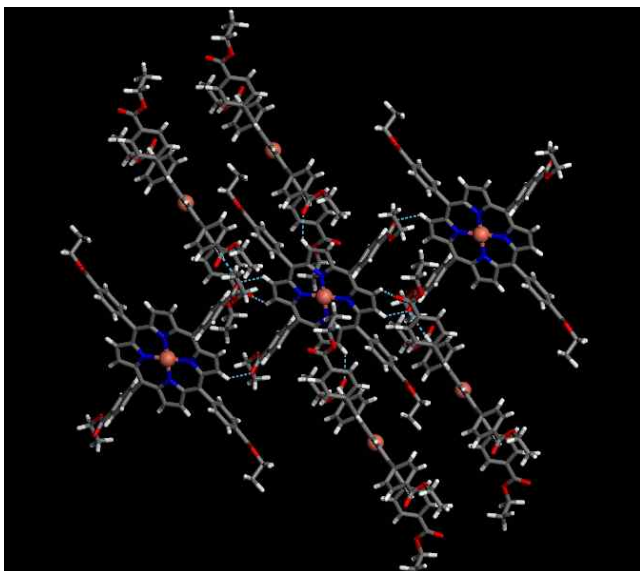
같은 색깔은 위상적으로 동등한 위치에 놓이며, 8가지 종류의 결합은 같은 기울기를 가진 분자들([그림7]에서 같은 색깔을 가진 분자들) 사이에서 작용하는 결합과 다른 기울기를 가진 분자들([그림7]에서 다른 색깔로 표시된 분자들)로 나눌 수 있다.



[그림 9] 왼쪽 위(a), 왼쪽 아래(b), 오른쪽 위(c), 오른쪽 아래(d)

[그림7]에서 같은 색깔로 표시된 분자들 사이에서는 [그림9]의 (a)와 같은 두 종류의 N-H 수소 결합이 존재하며 상하 관계를 엮어준다. 남은 여섯 가지 종류의 결합은 [그림7]에서 서로 다른 색깔로 표시된 분자들 사이에서 작용하는데, (b)는 두 종류의 O-H 수소 결합을 나타내며, (c)는 한 종류의 O-H 수소 결합을 나타내고, (d)는 세 종류의 O-H 수소 결합을 나타내는데, 7가지 종류들 중에서 결합 길이가 2.572Å, 2.620Å, 2.659Å로 가장 짧으므로 가장 강한 세 가지 결합이다. [그림 8]에서의 포피린 분자가 존재하는 평면과 수직이 아닌 방향으로 존재하는 결합은 모두 다른 기울기로 존재하는 TCPP 분자와의 결합에 관여한다.

특히 [그림 9]의 (d)에서 가장 짧은 길이의 세 결합을 중요하게 생각하여 그림을 그려보면 [그림 10]과 같다.

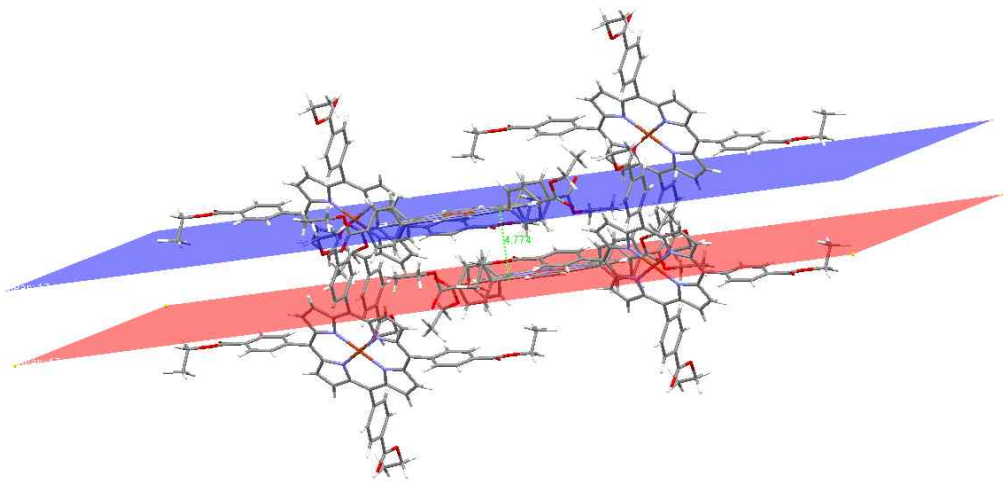


[그림 10] 가장 강한 세 타입의 수소 결합

그림에서 보는 것과 같이 서로 다른 기울기 사이의 결합에 크게 관여하고 있다. 가장 센 3개의 결합이 서로 다른 기울기를 가지는 분자 사이의 결합에 관여하는 것은 곧 수소결합이 이 결정을 만드는 데에 큰 역할을 하였다는 것을 의미한다.

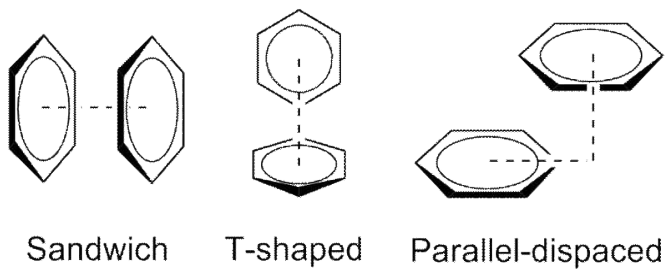
3. pi-pi stacking

pi-stacking은 방향족 벤젠고리들 사이의 서로 끌어당기는 성격의 비공유성 결합 상호작용이다. 통상적으로 알려진 pi-pi stacking의 길이는 약 3Å에서 4Å 정도이다. 결정의 포피린 고리의 평면간의 거리를 모두 측정해본 결과 그 중 같은 기울기를 가진 포피린 고리 사이에서 pi-pi stacking의 결합 길의 범위와 비슷한 4.774Å이라는 거리가 나왔다.



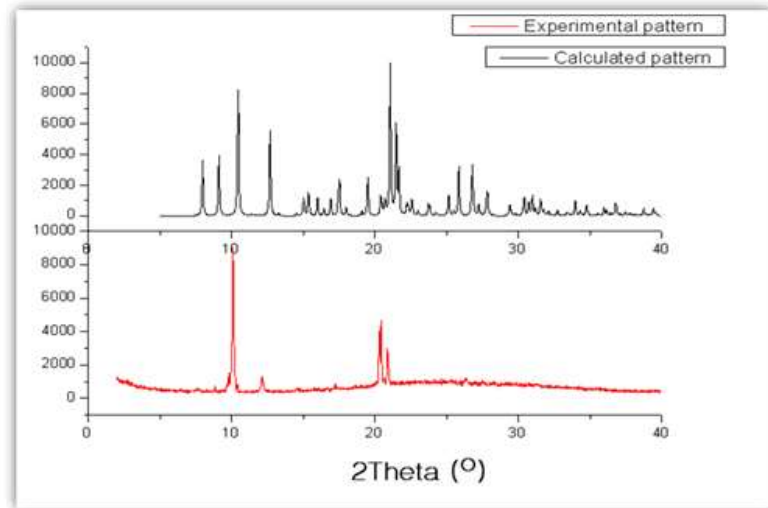
[그림 11] 같은 기울기를 가진 포피린 고리를 포함하는 평면 사이의 거리

4.774Å의거리가 3~4Å거리에 가장 가까운 것으로 보고 이를 약한 pi-pi interaction이 작용하고 있을 거라고 예상했다. 또한 [그림 12]의 sandwich 형의 pi-pi stacking 뿐만이 아니라 [그림 7]의 분홍색 평면의 포피린 고리와 파란색 평면의 포피린 고리 간의 다른 형식(e.g. T-shaped와 sandwich 사이)의 pi-pi stacking이 있을 수도 있다고 생각했었지만, 거리를 측정해 본 결과 너무 멀었기 때문에 주요한 결합 방식은 아니라고 판단하였다.



[그림 12] pi-pi stacking의 종류들

4. XRPD(powder X-ray diffraction) 자료

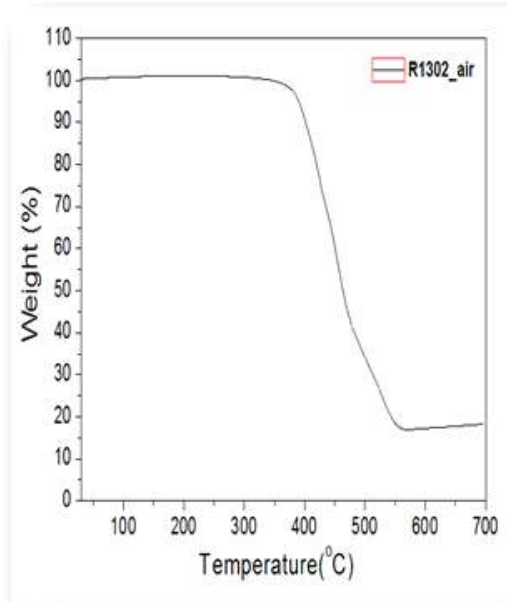


[그림 13] <위> : SC-XRD를 통해서 얻은 XRPD 패턴의 예측값, <아래> :
XRPD 패턴을 실제로 얻은 값, SCAN : 2.0/40.0/0.02/0.24(sec)
Cu(40kV, 150mA) I(cps)=8975

예측된 XRPD 패턴 중 상당수의 피크들이 사라진 것을 볼 수 있다. 또한 10과 20 부근의 피크는 예측된 패턴에서 왼쪽으로 살짝 움직인 것을 볼 수 있다. 이러한 차이는 XRPD를 찍을 때 파우더들이 선호하는 방향으로 서는 경향에서 비롯된다고 생각한다. 또는 실험 실수의 일환으로 결정을 파우더로 바꾸는 과정에서 모든 피크가 보일 만큼 충분히 파우더로 바뀌지 않았을 수도 있다.

5. TGA(Thermogravimetric analysis) 자료

400℃까지 질량 변화가 없는 것은 이 결정 구조 안에 용매가 거의 포함되어 있지 않은 것으로 해석할 수 있고, 400℃에서 500℃부근에서 대부분의 질량이 소실된 것은 결정 구조가 붕괴되는 것으로 해석할 수 있다. 높은 온도까지 결정 구조에 변화



[그림 14] TGA 그래프

가 없었으므로 이 결정은 온도에 대해 매우 안정하다는 것을 알 수 있다. 또한 다른 포피린 기반 MOF들(정확히 TCPP 기반 MOF들)이 비교적 낮은 온도에서 결정 구조가 무너지기 시작한다는 것은 에스테르 결합을 통해 MOF를 만들게 된다면 강한 구조가 만들어질 것이라는 것을 암시한다.

6. 반응 조건의 변화에 따른 반응 결과

가. 구리의 역할

SC-XRD로부터 얻은 결정 구조에서 CuCl₂로부터 나온 구리 이온은 단순히 포피린 고리 가운데에 들어가 있었으므로 구리는 결정의 구조를 형성하는 데에 직접적인 영향을 주지 않는다. 그러나 CuCl₂의 양을 적게 넣거나 아예 넣지 않으면 [그림15]과 같이 결정이 형성되지 않았다. 이는 CuCl₂가 반응에 반드시 필요한 요인 중 하나라는 것을 의미하며 이 화합물이 반응 메커니즘에 포함되어 있다는 것을 암시한다.



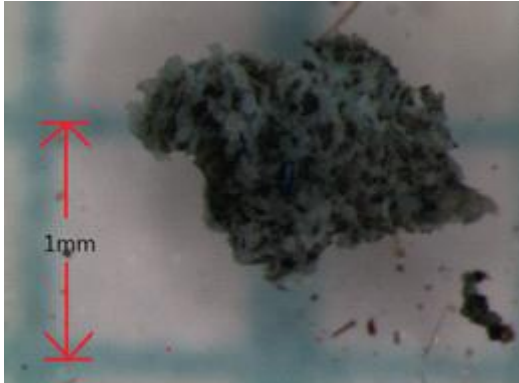
[그림 15] CuCl_2 를 넣지 않고 합성했을 때의 결과

나. 온도 상승과 하락 단계

이 반응을 단순히 180°C 로 급격하게 올렸다가 48~72시간 정도 유지한 후, 상온으로 하락시키는 식으로 반응시켰을 때 결정이 형성되지 않았다. 이것은 온도를 서서히 높이고 낮추는 과정이 이 결정 성장에 결정적으로 중요하다는 것을 암시한다.

다. 황산의 영향

보통 황산은 에스테르화 반응의 주 촉매로 쓰인다. 그러나 이 반응은 황산을 넣으면 오히려 에스테르화 반응이 일어나지 않는다. [그림16]을 보면 초록색과 검정색이 섞인 파우더 덩어리가 형성되었음을 볼 수 있다. 하지만 완전히 결정이 형성되지 않는 것은 아니다. [그림16]의 오른쪽 아래 부분을 보면 결정이 작게나마 형성된 것을 알 수 있다. 또한 전체적으로 형성된 결정의 양이 적지는 않았지만 크기는 매우 작았다.



[그림 16] 같은 조건에서 황산만 첨가했을
시의 결과

7. 반응의 특징

첫 번째 특징은 온도 조건을 제외하고는 반응 조건이 매우 간단하다는 것이다. TCPP와 같이 비교적 큰 분자량을 가진 분자의 에스테르화 반응은 다른 복잡한 촉매를 필요로 할 때가 많다. 하지만 이 반응은 CuCl_2 만 있으면 된다. 두 번째 특징은 용매열 합성 과정을 이용하였다는 것이다. 용매열 합성은 autoclave과 같은 매우 단단한 용기에 용매와 반응물을 넣고 고온, 고압을 이용하는 합성 방법이다. 나노튜브와 MOF의 합성에 쓰이는 이러한 방법이 에스테르화 반응을 일으킬 수도 있다는 것이다.

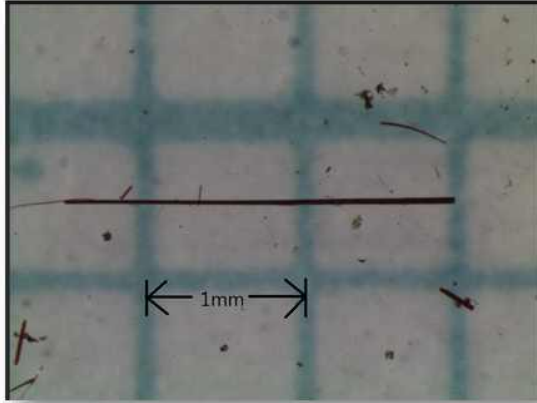
8. 확장

1) TCPP와 다른 분자와의 에스테르화 반응

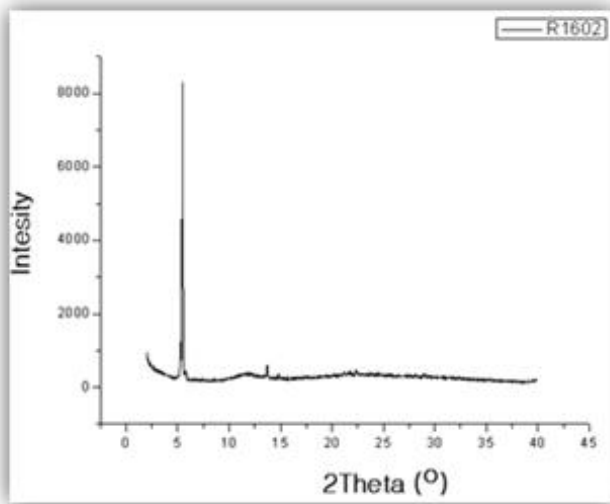
TCPP와 에탄올과의 에스테르화 반응을 성공한 이후 에탄올보다 더 적은 분자량을 갖고, 더 간단한 구조를 가진 메탄올로는 에스테르화 반응을 일으킬 수 없을지 의문이 들었다. TCPP와 에탄올과의 에스테르화 반응 조건과 동일한 조건으로 메탄올과 TCPP와 CuCl_2 를 이용하여 에스테르화 반응을 시도하였다. 몰 수 비뿐만이 아니라 몰 수까지 맞추어 처음 시도했을 때는 반응이 일어났으나 결정이 현미경으로 보아야 할 정도로 작았고, 파우더도 상당히 많이 있었다. 그러나 그 스케일을 3배 키워서 다시 합성을 하니 [그림3], [그림 4]와 같이 상당히 높은 질과 더 많은 양의 결정이 얻어졌다 [그림17]. 직관적으로 몰 수 비만이 반응을 일으키는 데에 중요하고 몰 수 자체는 그다지 상관없을 것 같았다. 그렇지만 이 결과는 합성하는 스케일

이 반응의 유무에 영향을 줄 수 있다는 것을 암시한다. 우선 용매의 양이 증가하면 autoclave안의 증기압력이 증가하고 이는 결정의 형성에 영향을 미칠 수 있다. 또한 스케일이 커졌기 때문에 훨씬 더 수월하고 정확하게 물 수 비를 맞추어서 autoclave에 화합물을 담을 수 있었던 것이 하나의 중요한 원인이라고 생각한다.

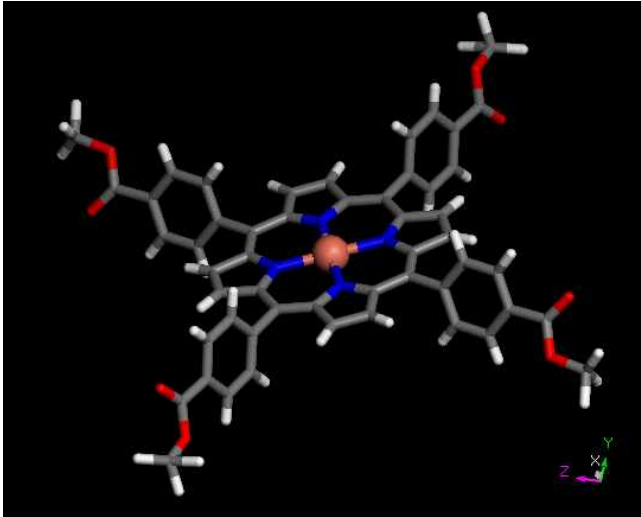
[그림17]에서 드러나듯이 형성된 결정은 에탄올과의 반응에서 형성된 결정과 같이 바늘 모양을 가지고 있었다. 그렇지만 훨씬 더 가늘었고 마치 머리카락과 같았다. 또한 에탄올과의 반응에서 형성된 결정이 보라색에 가까웠다면, 이 반응에서 형성된 결정은 갈색에 더 가까웠다. [그림18]은 이 결정의 XRPD 패턴을 보여준다. 하지만 SC-XRD를 찍어보지 않아서 XRPD 패턴을 계산할 수 없었고 따라서 비교할 대상이 없었다. 하지만 5도에서 드러난 높은 피크는 이 결정이 에탄올과의 반응에서 얻은 결정과는 다르다는 것을 암시한다. [그림19]는 얻은 결정의 단위체의 예상 구조이다. TCPP와 에스테르 결합으로 연결된 알킬기가 에틸기에서 메틸기로 변화되었다. 또한 외관상으로 본 결정의 모양이 같은 것으로 보아 이러한 단위체가 에탄올과 TCPP에서 얻은 결정과 마찬가지로 쌓아지고 결합하여 결정을 만들었다고 생각한다.



[그림 17] 메탄올과 TCPP 사이에서 얻은 needle 모양의 결정



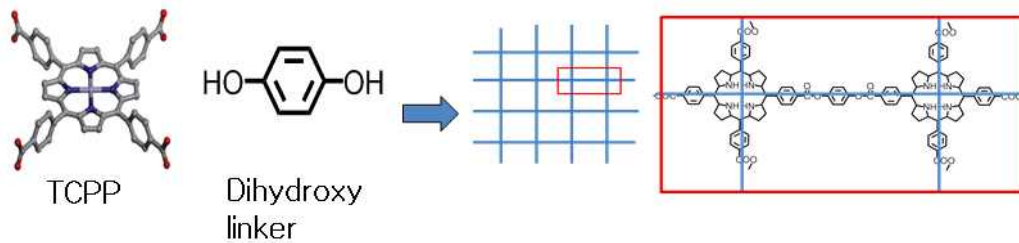
[그림 18] 메탄올과 TCPP의 반응에서 얻은 결정의 XRPD 패턴



[그림 19] 메탄올과의 반응에서 얻은 결정 단위체의 예측 구조

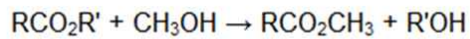
2) 에스테르화 반응을 이용한 새로운 MOF 합성

[그림 20]과 같이 에탄올이나 메탄올처럼 한 방향에만 -OH기가 있는 화합물이 아니라 양쪽에 -OH기가 있는 유기 리간드를 사용하면 단순히 생성물이 0차원에서 끝나는 것이 아니라 다른 화합물과 이어져서 2D의 골격을 형성할 수 있을 것이다. 이 골격은 기존의 포피린 기반 MOF처럼 아연 클러스터(zinc cluster)이 없기 때문에 물에 의해 민감하지 않을 것이며 에탄올과의 생성물에서 얻은 TGA 자료로 보았을 때, 온도에 대해서도 민감하지 않은 안정한 골조가 형성될 것이라고 추측된다. 또한 포피린의 가운데에 있는 Cu를 다른 많은 결합 가지를 가진 금속으로 치환시킨 후 또 다른 유기 리간드를 사용하여 3D로 이 골격을 확장시킬 수도 있을 것이다.



[그림 20] 분자 양 쪽에 달린 -OH를 이용하여 만들어 본 가상의 골격

3) 트랜스 에스테르화 반응



[그림 21] 트랜스 에스테르화 반응의 한 예

트랜스 에스테르화 반응은 위 [그림 21]처럼 이미 완성된 에스테르화 반응의 생성물을 다른 에스테르로 바꾸는 반응이다. 위와 같은 반응을 이용한다면 TCPP를 이용하여 다양한 에스테르들을 합성할 수 있을 것이다.

IV. 결론

용매열 합성 과정과 간단한 합성 조건으로 TCPP와 에탄올 사이의 반응을 성공하였으며 결정을 얻었다. 그로부터 얻은 사진, SC-XRD, XRPD, TGA 자료를 이용하여 이 결정의 구조와 성질을 분석하였다. 또한 메탄올과의 반응에서도 성공하여 새로운 결정을 얻었고 XRPD 패턴을 얻었다. 이와 같은 방법으로 다양한 화합물과의 에스테르화 반응을 성공한다면 TCPP와 분자의 양 말단에 -OH기가 달린 다이하이드록시 리간드를 이용, 에스테르화 반응으로 새로운 MOF를 만들 수 있을 것이라고 생각한다. 반응 조건이 간단했던 것에 비하여 반응 조건을 찾는 것이 매우 어려웠고 반응 조건의 조그만 변화에 대해 결정이 민감하다는 것 또한 중요한 결과이다.

V. 인용

Eun-Young Choi, Curtis A. Wray, Chunhua Hu and Wonyoung Choe*,
CrystEngComm, 2009, 11, 553-555

Eun-Young Choi, Paul M. Barron, Richard W. Novotny, Hyun-Tak Son,
Chunhua Hu and Wonyoung Choe, Inorg. Chem. 2009, 48, 426-428

Eun-Young Choi, Paul M. Barron, Richard W. Novotny, Chunhua Hu, Young-UK
Kwon and Wonyoung Choe, CrystEngComm 2008, 10, 824-826

ABSTRACT

Esterification of TCPP through facile solvothermal synthesis

Researcher : Park, Yonghwan(sophomore, pyh4837@naver.com)

Ryu, Hoseuk(sophomore, dkfifkdeh@naver.com)

Park, Sungjun(sophomore, shhamin@naver.com)

Jeon, Woongjae(sophomore, jeon9602@hanmail.net)

Supervisor : Choi, Eunyoung(Korea Science Academy of KAIST, faujasite@kaist.ac.kr)

One of esterification reaction, so-called Fisher esterification reaction is one of most well-known and well-studied chemical reaction in organic chemistry. However, this reaction is not main reaction in inorganic chemistry and in organometallic chemistry. In this study, we succeeded to make and confirm esterification reaction between TCPP(4,4',4'',4'''-(Porphine-5,10,15,20-tetraly) tetrakis(benzoic acid)) and ethyl alcohol. Since TCPP is one of main compound in field of metal-organic framework, inorganic chemistry, we expanded application of esterification reaction into organometallic chemistry. Moreover, we suggested construction of metal-organic framework through this esterification reaction is possible.