



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2009-0124859

(43) 공개일자

2009년12월03일

(51) Int. Cl.

C01B 33/18 (2006.01) C01B 33/157 (2006.01)

B01J 21/08 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2008-0051304

(22) 출원일자

2008년05월31일

심사청구일자

2008년05월31일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

박상언

인천광역시 남구 학익1동 풍림아이원아파트 115동 1402호

에코아디

인천광역시 남구 용현동 87-21 문화 201-102

정승민

서울특별시 구로구 향동 1-5 그린빌라 C동 29호

(74) 대리인

특허법인신세기

전체 청구항 수 : 총 7 항

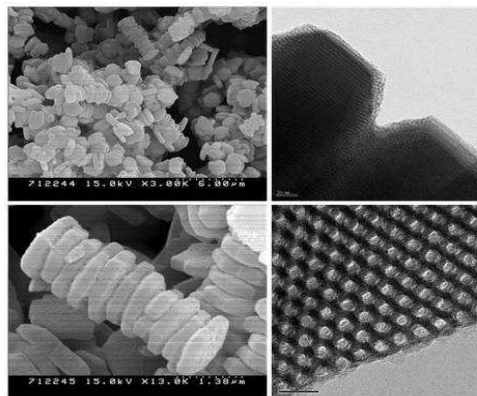
(54) 키랄성 유기물 관능기를 갖는 플러드 메조세공 구조의하이브리드 실리카

(57) 요약

본 발명은 키랄성 유기물 관능기를 갖는 플러그형 메조세공 구조의 하이브리드 실리카에 관한 것으로 산성조건에서 졸겔법에 의하여 관능기를 갖는 유기 실리카 전구체, 계면활성제와 무기 실리카 전구체로부터 얻어진 겔에 마이크로포를 조사함으로써 직접 합성되는 관능기를 갖는 플러드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카를 제공한다.

본 발명의 키랄성 유기물 관능기를 가지는 플러드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카는 마이크로웨이브 가열에 의하여 단일 반응기 합성 (one pot) 방법으로 직접 합성되고 디에틸 말로네이트(diethyl malonate) 첨가 반응에서의 키랄성의 증대와 DL- alanine 의 흡수를 통한 키랄성의 인지력의 측정시 놀란만한 촉매 활성을 보여준다.

대 표 도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R0A-2007-000-20021-0

부처명 한국과학재단

연구사업명 도약연구지원사업(2007년 선정 구NRL, 국가지정연구실사업)

연구과제명 마이크로파 합성 나노구조촉매에 의한 그린 화학

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2007년 07월 01일 ~ 2012년 06월 30년

특허청구의 범위

청구항 1

산성조건에서 졸겔법에 의하여 관능기를 갖는 유기 실리카 전구체, 계면활성제와 무기 실리카 전구체로부터 얻어진 겔에 마이크로파를 조사함으로써 직접 합성되는 관능기를 갖는 플럭드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 관능기가 키랄성 유기물 관능기인 플럭드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 키랄성 유기물 관능기가 L-proline 관능기인 플럭드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 유기 실리카 전구체가 실리켄((S)-N-(3-(triethoxysilyl) propyl)pyrrolidine-2-carboxamide)이고, 상기 계면활성제가 P123이고 상기 무기 실리카 전구체가 소듐메타실리케이트9수화물인 L-proline 관능기를 갖는 플럭드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카

청구항 5

제1항에 있어서, 관능기를 갖는 유기 실리카 전구체가 무기 실리카 전구체에 대하여 물 비율로 2-10% 범위인 플럭드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 마이크로파를 조사함에 있어 300-1200w 출력범위, 온도는 20-100 도 범위이며 조사시간은 0.5-10 시간으로 행하는 플럭드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카

청구항 7

제4항에 있어서, 말로네이트 치환반응이나 알돌 축합반응의 광학 활성 촉매로 사용되는 플럭드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 메조세공 구조의 하이브리드 실리카에 관한 것으로, 특히 키랄성 유기물 관능기를 가져 광학적 촉매 활성이 있는 플럭드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 관능기를 갖는 메조세공체, 특히 유기 관능기를 가지는 메조세공 구조의 실리카는 기능성 촉매, 유기물흡착제, 전자소자를 위한 필름 등 분야에서 활발히 응용되고 있다.
- <3> 유기 관능기를 가지는 실리카는 두가지 방법으로 합성되어 왔다. 첫 번째 방법은 이식("grafting pathway")법으로서 이미 합성된 순수한 메조세공체의 실리카벽을 수식하는 접근법이다. 이러한 접근법은 세공벽의 수산화관능기와 유기관능기의 축합반응에 의하여 진행되는 데 세공벽에 한 개, 두 개, 심지어는 세 개의 공유결합을 형성한다.
- <4> Liu 등의 보고에 의하면 메조세공체 실리카 표면에 $RSiX_3$ 를 사용하여 수식할 때 Si-O-Si 연결에 의하여 세공표면에 수식된 유기 관능기의 분포가 균일하지 않다고 하고 있다. 이런 이식법에 사용되는 반응제는 가수분해에 대하여 불안정하다.

<5> 최근에 Van Der Voort 등은 플럭드형 메조세공체 실리카를 수열합성법으로 합성하였고 플럭드 세공의 높은 응용 가능성과 이런 물질의 뛰어난 수열 안정성을 규명했다.

<6> Can Li 등은 나노세공물질의 표면과 유기 관능기 사이 연결이 좀더 단단해지고 세공의 크기가 적합한 범위에 있을 때 선택성이 있는 촉매로 응용할 수 있음을 선호하였다. 특히 비대칭촉매분야에서 공간의 제한성을 이용하여 반응의 선택성을 보였다. 이러한 특별한 현상은 오직 비대칭성 촉매가 제올라이트와 같은 마이크로세공을 가진 물질이나 작은 메조세공을 가진 MCM-41 같은 확산에 영향을 주는 세공체에서만 관찰된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<7> 본 발명은 마이크로파를 이용한 직접 합성법으로 잘 분산되고 안정한 플럭드 메조세공 구조의 실리카 특히, 키랄 관능기를 갖는 플럭드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카를 제공하기 위한 것이다.

과제 해결수단

<8> 본 발명에 의하여, 관능기를 갖는 유기 실리카 전구체, 계면활성제와 무기 실리카 전구체의 혼합물 겔에 마이크로파를 조사함으로써 직접 합성되는 관능기를 갖는 플럭드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카가 제공된다. 상기 관능기는, 바람직하게는 키랄성 유기물 관능기, 가장 바람직하게는 키랄성 아미노산으로, 예를 들자면, L-proline 또는 이들의 유도체이다.

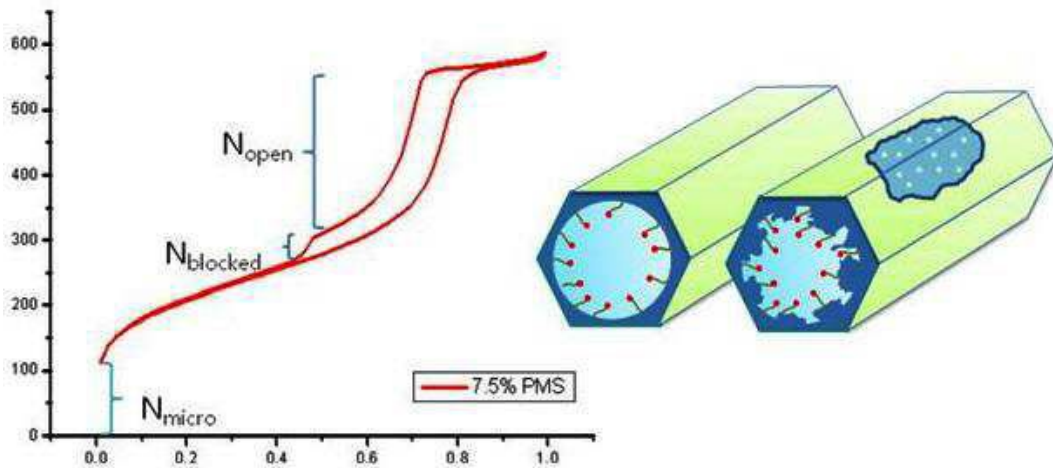
<9> 본 발명의 하이브리드 실리카는 바람직하게는 짧은 채널을 가진 6각 디스크 형이다.

<10> 본 발명의 하이브리드 실리카는 산성조건에서 졸겔법에 의하여 관능기를 갖는 유기 실리카 전구체, 계면활성제와 무기 실리카 전구체로부터 얻어진 겔에 마이크로파를 조사함으로써 직접 합성된다.

<11> 본 발명의 하이브리드 실리카에 L-proline 관능기를 도입하기 위해서는, 예를 들면, 실리켄 ((S)-N-(3-(triethoxysilyl) propyl)pyrrolidine-2-carboxamide)를 사용한다. 계면활성제는, 바람직하게는 P123이고 상기 무기 실리카 전구체는 예를 들면 TEOS(Tetraethyl orthosilicate), 소듐실리케이트 또는 그 수화물이고 바람직하게는 소듐메타실리케이트9수화물이다.

<12> "SBA-15"은 캘리포니아 대학(University of california, Santa Babara)에서 만든 메조 세공 실리카 물질로 결정학적으로 2-d 6각(p6mm)구조를 가진 물질이고 P123의 계면활성제에 의해서 산성조건에서 합성된 메조 세공 실리카를 말한다. 계면활성제 P123(Pluronic P-123, BASF)은 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드-폴리에틸렌옥사이드의 트리블록옥사이드로 화학식 $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ 으로 표시된다.

<13> 전형적인 메조 세공물질인 SBA-15와 같은 물질들은 세공의 크기가 7~8nm정도 된다. 이러한 메조 세공 체에 관능기를 갖는 유기 실리카 전구체인 L-proline CSDA ("Co structure directing agent")을 실리카 벽에 붙여서 세공의 크기가 5~6nm 정도로 줄게 된다. 전구체인 L-proline CSDAs을 메조세공 실리카 물질에 부착하면, 전형적인 메조세공 물질의 6각 세공 구조보다 짧은 길이의 채널을 갖게 되며, 또한 실리카 벽의 중간 중간에 마이크로 사이즈의 천공이 생긴다. 이와 같이 본 발명에서 "플럭드"(plugged)라 함은 메조세공의 채널의 일부가 부착물질에 의하여 채널이 좁아짐을 의미한다. 다음 그림은 이러한 상태를 도식적으로 보여준다.



<14>

<15>

직접 합성에서 관능기를 갖는 유기 실리카 전구체가 무기 실리카 전구체에 대하여 몰 비율로 2~10% 범위로 사용되고 전구체와 계면활성제로부터 얻어진 겔에 대하여 마이크로파를 조사함에 있어 200~1200w, 바람직하게는 300~500w의 출력범위, 온도는 20~100도, 바람직하게는 100도 근방, 조사시간은 0.5~10 시간, 바람직하게는 2~4 시간으로 행하여 진다. 이러한 직접합성은 산성조건 하에, 바람직하게는 염산을 산으로 사용하여 계면활성제의 자기조립과 유기관능기 화합물이 참여한 실리카물질의 졸겔과정을 통하여 합성한다. 최종적인 플럭드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카는, 바람직하게는 $500 \sim 1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 범위의 BET 표면적과, $0.5 \sim 1.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 의 범위의 공극을 갖는다.

<16>

본 발명의 키랄 관능기를 가진 플럭드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카는 광학 활성을 보이므로 말로네이트 치환반응이나 알돌 축합반응에서 광학 선택성 촉매로 사용될 수 있다.

효 과

<17>

발명의 키랄성 유기물 관능기를 가지는 플럭드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카는 마이크로웨이브 가열에 의하여 단일반응기 합성 (one pot synthesis) 방법으로 직접 합성되고 디에틸말로네이트(diethyl malonate) 첨가 반응에서의 키랄성의 증대와 DL- alanine의 흡수를 통한 키랄성의 인지력의 측정시 놀란만한 촉매 활성을 보여준다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<18>

이하 실시예에 의하여 본 발명을 예시하여 설명한다. 하기에서 CSDA는 "co structure directing agent"의 약어로서 본 발명의 L-proline 관능기를 갖는 유기실리카 전구체를 말한다.

<19>

실시예1

<20>

키랄 개질제 인 L-proline 유도체를 함유한 플럭드 키랄 메조세공 촉매의 제조

<21>

L-proline을 함유한 키랄 관능기가 도입되는 본 발명의 플럭드 메조 세공체는 소듐메타실리케이트와 유기 실리카 전구체 L-Proline CSDA인 (S)-N-(3-(triethoxysilyl) propyl)pyrrolidine-2-carboxamide를 포함하는 겔 상태의 합성물을 마이크로파를 이용하여 직접 합성한다.

<22>

L-Proline CSDA: 소듐메타실리케이트9수화물의 몰 비율은 2.5%이며 ($\text{CSDA}:\text{SiO}_2=0.025$), 이 물질의 합성법은 다음과 같다. 10%(w/w) P123 수용액 16g을 증류수 26.6g에 넣은 후 실온에서 강하게 교반하여 균일한 혼합물을 만든다. 그 혼합물에 L-proline CSDA과 4.32g의 소듐메타실리케이트9수화물을 넣고, 기계식 교반으로 균일한 용액을 얻을 때까지 강하게 섞는다. 혼합물에 2M의 염산용액을 넣어 이 용액을 산성화 시키고, 이 혼합물을 40 도에서 1시간 동안 섞어 준 후 공축합 반응 (co-condensation) 과 결정화를 위해 마이크로웨이브로 가열한다. 겔 상태의 반응물을 옴니 테프론 용기(Omni Teflon vessel)에 넣고 마이크로 파를 쏘인다. 마이크로파의 조건은 300Watt에서 100℃를 유지하며 2시간 동안 가열하도록 설정하였다. 결정화된 생성물을 따뜻한 증류수와 에탄올을 이용하여 거르고 말린다. 계면활성제는 에탄올을 사용한 추출 방법으로 제거하며 이러한 과정을 통하여 계면활성제가 없는 아미노 기능화된 SBA-15을 얻을 수 있다. 이 물질은 주사전자현미경 분석을 통해 섬유질 모양

의 막대형태를 가짐을 알 수 있고, 투과전자현미경 분석에 의하여 6각형 모양의 세공 배열을 확인 할 수 있다. 또한 질소의 흡탈착 분석을 통하여 BET의 표면적은 $715\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 세공의 부피는 $0.78\text{ cm}^3/\text{g}$ 임을 알 수 있다. 바렛, 조이너와 할렌다(Barrett, Joyner and Halenda) 방법에 의해 산출된 흡착가지(adsorption branch)의 세공의 평균적인 크기는 6.5nm이다.

<23>

<24> 실시예2

<25> 육각 디스크 타입의 L-proline 유도체를 함유한 플러드 키랄 메조세공 촉매의 제조

<26> 실시예1에서의 절차에 따르면, 키랄 개질제인 L-proline이 담지되어 있는 균일한 결정 사이즈를 갖는 육각 디스크 타입의 키랄 메조세공물질은 겔 합성물에 마이크로웨이브를 이용한 직접적인 합성방법으로 합성된다. 이 겔 합성물은 유기 실리카 전구체인 L-Proline CSDA : 소듐메타실리케이트9수화물의 몰비율은 5%이다. (CSDA:SiO₂=0.05) 이 물질의 합성 방법은 유기 실리카 전구체의 함량을 제외한 실시 예1의 절차와 동일하다. 이 물질은 주사전자현미경 분석을 통해 300~400nm의 길이를 갖는 6각 모양의 디스크 타입의 형태를 가짐을 알 수 있고, 투과전자현미경 분석에 의하여 6각형 모양의 세공 배열을 확인 할 수 있다. 질소의 흡탈착 분석을 통하여 BET의 표면적은 $707\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 세공의 부피는 $0.75\text{ cm}^3/\text{g}$ 을 알 수 있다. 바렛, 조이너와 할렌다(Barrett, Joyner and Halenda) 방법에 의해 산출된 흡착가지(adsorption branch)의 세공의 평균적인 크기는 5.7nm이다.

<27> 실시예3

<28> 짧은 채널을 갖는 육각 디스크 타입의 L-proline 유도체를 함유한 플러드 키랄 메조세공 촉매의 제조

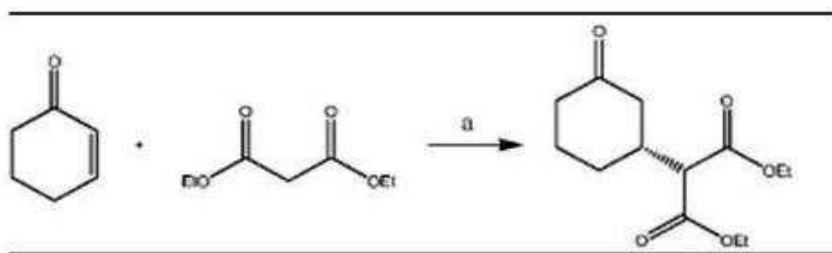
<29> 상기의 실시예2와 비슷하게, 육각의 디스크 타입의 플러드 키랄 메조세공촉매는 짧은 채널의 구조를 갖는다. 이 물질은 L-proline CSDA: 소듐메타실리케이트9수화물의 몰비가 7.5%인 겔에 의해 합성되어진다. (CSDA:SiO₂=0.075) 이 물질의 합성 방법은 유기 실리카 전구체의 함량을 제외하고는 실시예1의 절차와 동일하다. 이 물질은 주사전자현미경 분석을 통해 150~200nm의 길이를 갖는 6각형 디스크 타입의 형태를 가짐을 알 수 있다. 유기 실리카 전구체의 함량이 많아 질수록 채널의 길이가 짧아진다. 또 투과전자현미경 분석을 통해 6각형 모양의 세공의 존재를 확인 할 수 있다. 질소의 흡탈착 분석을 통하여 BET의 표면적은 $727\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 세공의 부피는 $0.77\text{ cm}^3/\text{g}$ 을 알 수 있다. 바렛, 조이너와 할렌다(Barrett, Joyner and Halenda) 방법에 의해 산출된 흡착가지(adsorption branch)의 세공의 평균적인 크기는 5.6nm이다.

<30> 실시예4

<31> 디에틸말로네이트(Diethyl malonate) 첨가 반응은 채널을 갖는 육각 디스크 타입의 L-proline 유도체를 함유한 플러드 키랄 메조세공 촉매의 합성

<32> 본 발명의 Proline을 함유하고 있는 육각의 디스크 형태를 가진 플러드 키랄 메조세공체의 촉매활성은 25도와 40도에서 조사되었다. 디에틸말로네이트의 첨가반응은 대기중에서 0.2mmol의 첨가물과 2mol% 촉매를 넣고 파이렉스배치(Pirex batch) 반응기를 이용한 열적 반응 시스템에서 이루어진다. 반응의 결과는 기체 크로마토그래피에 의해 조사되었다. 촉매의 재활용성을 측정할 때에는 사용한 촉매를 에탄올에 여러 번 씻은 후에 사용하였다.

<33> 표 1 l-proline 관능기를 갖는 메조세공 실리카의 촉매활성 조사



촉매	온도 (K)	전환율 ^b (%)	광학순도 ^c (%)
l-Proline homogeneous ^d	298	67	39
SBA-15	298	0	-
2.5% - PMS	298	32	72
2.5% - PMS	313	49	64[64] ^e
5.0% - PMS	298	39	76
5.0% - PMS	313	57	68[67] ^e
7.5% - PMS	298	43	78
7.5% - PMS	313	61	70[69] ^e

1. ^a반응물 (0.2 mmol), 염기성 용매(0.2 mmol), 용매 3ml
2. ^d균일한 l-proline 촉매 (15 mol%).
3. 촉매 (2 mol%)
4. 측정 ① ^b전환율 - GC에 의해 측정
② ^c광학순도 - 키랄 HPLC에 의해 측정
5. ^e[] - 두 번째 재사용된 촉매를 이용한 광학순도
6. PMS는 "Proline functionalized mesoporous silica"로서 본 발명의 proline 관능기를 갖는 플럭드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카

<34>

<35> 실시예 5

<36> 육각 디스크 타입의 L-proline 유도체를 함유한 플럭드 키랄 메조세공 촉매의 키랄성 인식

<37> Proline 메조세공 실리카 물질의 키랄성 인식을 연구하기 위하여, 원편광 2색성 분광 분석 (circular dichroism spectroscopy: CD) 을 이용하여 DL-알라닌의 흡수성을 연구하였다. 우리는 키랄 성을 인지할 수 있는 대표적인 물질로서 DL-알라닌을 선택하였다. 흡수성의 측정은 다음과 같다. 10⁻³M의 증류수에 녹인 라세믹 DL-알라닌 용액을 준비하고 그것의 광학 활성도를 측정한다. 증류수에 녹인 라세믹 DL-알라닌 용액과 2mg/ml의 proline 메조 실리카 물질을 라운드 플라스크에 넣고 실온에서 섞는다. 이 샘플을 필터를 한후에 CD기에 넣고 측정한다. 레세믹 용액의 스펙트럼은 다음 실험을 위하여 베이스라인을 잡는데 사용된다. 이 원편광 2색성 분광 분석 은 JASCO-815 스펙트로폴라리미터(spectropolarimeter)를 사용한다.

도면의 간단한 설명

<38> 도 1. 실시예1에서 얻어진 L-proline 관능기를 갖는 플럭드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카 XRD 패턴(Cu-Kα) 과 SEM/TEM 이미지

<39> 도 2. 실시예2에서 얻어진 L-proline 관능기를 갖는 플럭드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카 XRD 패턴(Cu-

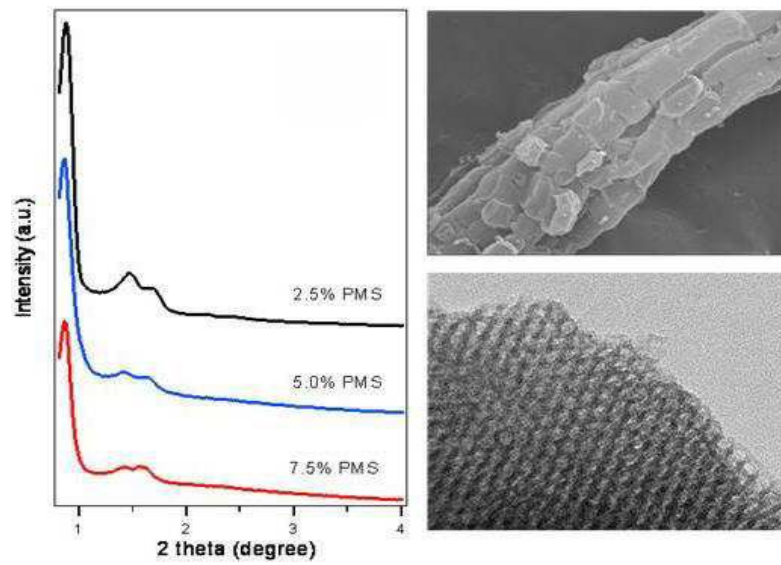
Ka) 과 SEM/TEM 이미지

<40> 도 3. 실시예3에서 얻어진 L-proline 관능기를 갖는 플럭드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카 XRD 패턴(Cu-Ka) 과 SEM/TEM

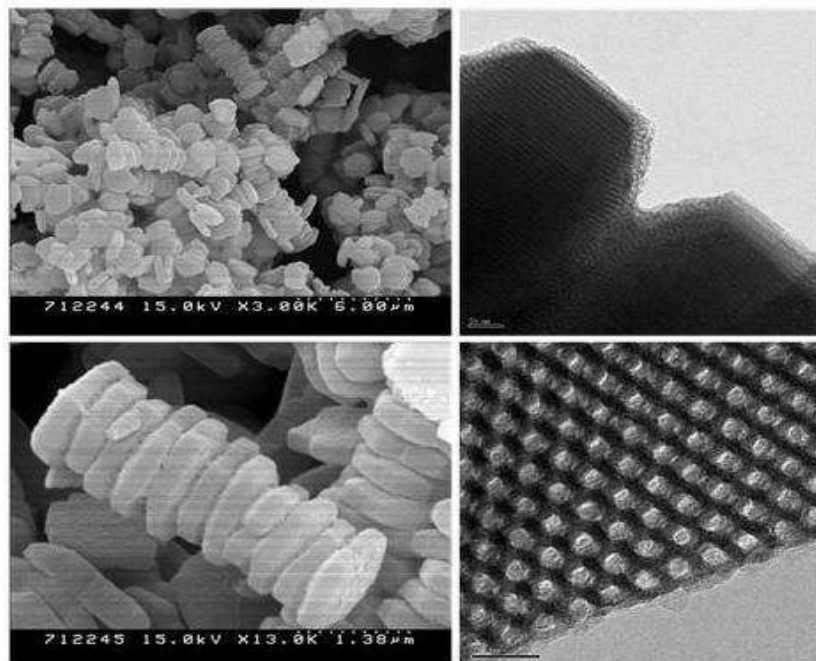
<41> 도 4. 실시예4에서 얻어진 L-proline 관능기를 갖는 플럭드 메조세공 구조의 하이브리드 실리카의 CD스펙트럼

도면

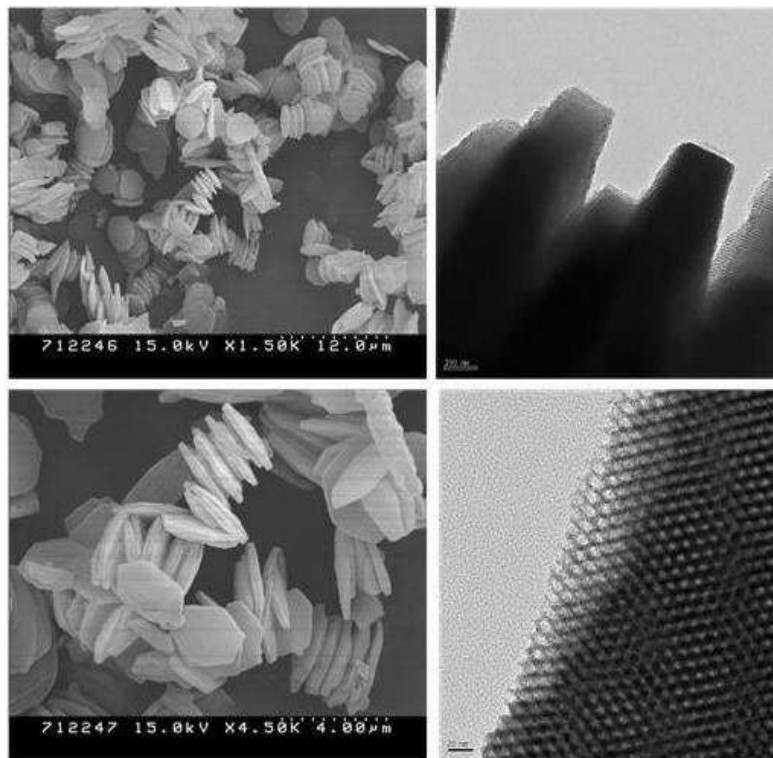
도면1



도면2



도면3



도면4

