



NMR Analysis of the Substitution of Titanium Tetraisopropoxide with Phenol and Carboxylic Acid

Jeong Chul Choi and Kwang-Jin Hwang*

Department of Bio & Chemical Engineering, Hongik University, 2639 Sejongro, Jochiwon, Sejong 30016, Korea

Received Aug 11, 2017; Revised Sep 19, 2017; Accepted Nov 25, 2017

Abstract Titanium phenoxide and titanium carboxylate derivatives were prepared by ligand exchange of titanium tetraisopropoxide with the corresponding phenol and carboxylic acids. The substitution reactions were analyzed by NMR focused in the liberation of isopropylalcohol. The chemical shift of secondary proton of isopropyl group shifted to upfield after liberation; from 4.47 ppm at titanium-bound to 4.1~4.3 ppm at free alcohol state in CDCl₃. The substitution reaction of titanium tetraisopropoxide with carboxylic acid was applied to form dye-Ti complex for dye-sensitized solar cell.

Keywords Titanium tetraisopropoxide, Titanium dioxide, N719 dye, solar cell

서문

이산화티탄(TiO₂) 표면에서의 유기분자의 배향 및 결합은 TiO₂의 3차원 배향 및 물리화학적 성질에 결정적 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다.^{1,2} 일 예로 염료감응형 태양전지에 이용되고 있는 루테늄계열 염료에서 생성된 여기 전자는 TiO₂의 티탄 원자에 결합된 염료의 카복실레이트의 산소를 통하여 이동하는 것으로 알려져 있다.³ 실제 염료감응형 태양전지에서 이산화티탄을 용액상의 염료를 흡착시키어 사용하는데, 이때 광전자 전달을 위하여 염료와 TiO₂의 결합 및

배향이 어떻게 변화하는지는 아직도 많은 연구진의 관심을 받고 있다.⁴⁻⁷ 이에 본 연구에서는 이산화티탄과 염료의 복합체를 제조하여 이를 태양전지에 이용하는 것을 염두에 두고 일차적으로 티타늄 알콕사이드(Titanium tetraisopropoxide, TTIP)의 리간드 치환반응으로 염료-티탄 복합체를 합성하고자 하였다. 친핵성 리간드와 TTIP의 isopropanoxide의 치환반응이 실온에서도 빠르게 진행되므로 반응물의 거동을 in situ NMR로 분석하였다.

실험 및 결과

일반적인 리간드 치환반응은 직경 0.5cm NMR 튜브에 Titanium tetraisopropoxide (99.99%) 30~50 mg을 CDCl₃ 또는 DMSO 용매에 녹이고 이에 페놀 및 카복실산을 조금씩 넣으면서 300 MHz (제올, 시마즈) NMR로 반응을 분석하였다.

Phenol의 치환반응. Titanium tetraisopropoxide와 4-chlorophenol을 반응시키어 펜옥시 티타늄 화합물을 합성하는 반응의 NMR 분석 결과를 그림 1에 나타내었다. 반응 전 TTIP의 isopropanol(iOP)의 2번 탄소의 수소(H_A)는 4.47ppm에서 나타나고 phenol이 첨가됨에 따라서 해리된 isopropanol(iOP)이 2번 탄소의 수소 피크가 4.10 ppm 근처로 이동하였다. 여러 종류의 페놀에 대하여 치환반응에 따른 해리된 iOP의 수소 NMR 피크를 표 1(entry 1-4)에 나타내

* Correspondence to: Kwang-Jin Hwang, Department of Bio & Chemical Engineering, Hongik University, 2639 Sejongro, Jochiwon, Sejong 339-701, Korea, Tel: 82-44-860-2217; E-mail: kjhwang@hongik.ac.kr

었다. 모든 페놀의 경우 치환이 진행되고 해리된 iOP의 이차수소의 피크는 TTIP에서 보다 upfield에서 나타났다. 이는 TTIP의 경우 Ti에 의한 전자당김으로 deshield 되는 것으로 해석되었다. 참고로 순수한 iOP 경우 H_A , H_B 의 델타 값은 각각 4.04, 1.22에서 나타났다. TTIP의 iOP가 페놀로 부분 치환되는 경우 그림 1-c 처럼 4.70 ppm 근처에서 broad 피크로 관찰되었다. TTIP에서 보다 iOP의 델타 값이 TTIP에서 보다 downfield에서 나타났는데 이는 이소프로필옥사이드 보다 펜옥사이드에 의한 전자당김이 더 큰 것으로 해석할 수 있다.

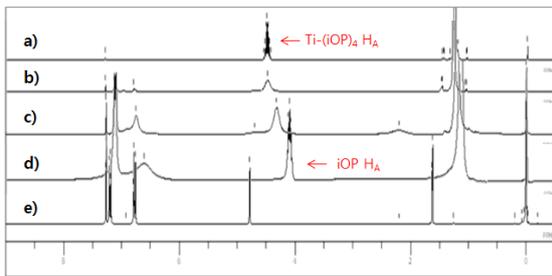


Figure 1. TTIP 와 4-Cl-phenol 의 치환반응 H-NMR(CDCl₃) 스펙트럼. ArOH 와 Ti(ⁱPrO)₄의 질량 비 a) Ti(ⁱPrO)₄ only b) 1:1 c) 2:1 d) 4:1 e) ArOH only. Ti-(iOP)₄H_A는 해리되지 않은 isopropanisol의 이차수소이고 iOP는 해리된 isopropanisol.

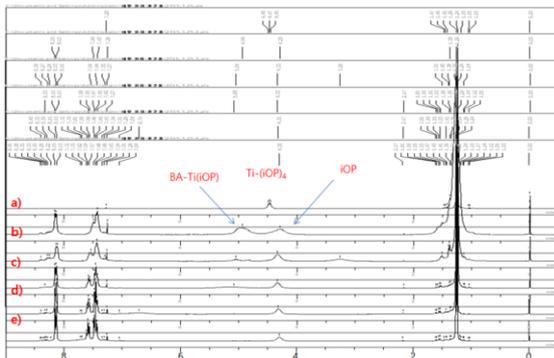
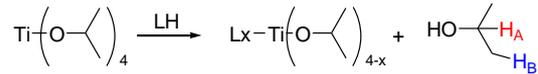


Figure 2. TTIP 와 benzoic acid 의 치환반응 H-NMR(CDCl₃) 스펙트럼. Benzoic acid 와 Ti(ⁱPrO)₄의 질량 비 a) Ti(ⁱPrO)₄ only b) 1:1 c) 2:1 d) 3:1 e) 4:1. BA-Ti(iOP)는 티탄에 벤조산이 일부 치환된 것이고 iOP는 해리된 isopropanisol을 나타냄.

Table 1. Chemical shift of isopropyl alcohol after released from TTIP by ligand substitution with phenols and carboxylic acid derivatives in CDCl₃ (H_A of TTIP observed at 4.47ppm).



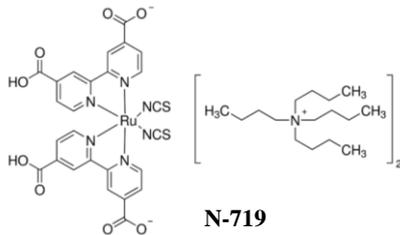
entry	LH	H_A	H_B
1		4.09	1.10
2		4.12	1.19
3		4.30	1.22
4		4.12	1.16
5		4.30 (3.80)*	1.24 (1.06)*
6		4.30	1.26
7		4.08	1.21

* in DMSO

Benzoic Acid 의 치환반응: TTIP 와 벤조산과의 치환반응의 NMR 결과를 그림 2에 나타내었다. 벤조산의 양이 많아짐에 따라 반응 전 4.47 ppm에서 보였던 iOP가 해리되어 4.30 ppm으로 이동하여 관찰되었고, 부분 치환되는 경우 Ti에 남아있는 iOP의 이차수소가 4.70 ppm에서 뚜렷하게 나타났다(그림 2-b). 이는 아마도 카복실기와 Ti의 결합이 매우 안정하여 해리된 iOP와의 역방향교환반응이 일어나지 않아서 관찰되는 것으로 사료되었다. 카복실산을 달리하여 치환반응을 진행시키고 해리된 iOP의 H_A , H_B 의 델타 값을 표 1(entry 5-7)에 나타내었다. 방향족 산보다 지방족 카복실산(2-ethylmalonic acid)의 경우 해리된 iOP의 H_A , H_B 델타 값이 더 upfield로 이동되었음을 확인하였다(entry 7). 참고로,

카복실산의 치환반응을 DMSO에서 진행하였을 때 CDCl₃에서처럼 upfield 이동이 관찰되었는데 해리 iOP의 이차수소(H_A)의 경우 CDCl₃에서 보다 더 많이 이동한 3.80 ppm에서 확인되었다(표 1, entry 5).

염료 N719의 치환반응: 카복실기와 치환반응 결과를 바탕으로 TTIP와 태양전지용 염료 N-719 [Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II)]와의 치환반응을 진행하였고 NMR 분석 결과를 그림 3에 나타내었다.



암모늄양이온과의 염상태로 존재하는 N719 염료의 용해도를 고려하여 DMSO 용매에 D₂O를 첨가하였다. 그림 3-a에 나타난 것처럼 D₂O와의 반응으로 염료를 넣기 전에 iOP와 D₂O의 치환반응이 진행되었고 염료를 0.5(질량비)정도 넣었을 때 TTIP가 전부 소모되었음을 확인하였다(그림 3-d).

결론 및 요약

NMR 분광기를 사용하여 TTIP와 페놀, 카복실기를 가지는 리간드와의 치환으로 유기-티타늄 복합체를 합성하는 반응을 분석하였다. Ti에 결합 또는 해리된 iOP를 분석하여 치환반응을 추적하였는데; a) Ti에서 해리된 iOP의 이차 수소(H_A)의 chemical shift 값은 TTIP에 결합되었을 때 보다 upfield로 이동하였다. b) TTIP에 결합하였던 일부 iOP가 phenol, 카복실기로 치

환되면 이들에 의한 전자 당김으로 deshield 현상이 나타난 남아있는 iOP 이차수소의 chemical shift 값은 약한 자기장 쪽으로 더 이동하였다.

PhOH이 치환되어 결합 할 경우에는 0.3 ppm, 카복실기의 치환경우 0.5 ppm downfield로 이동하였다.

c) TTIP의 카복실산 치환반응에서 해리된 iOP의 chemical shift 값은 upfield로 이동하였는데, CDCl₃ (4.30 ppm) 보다 DMSO(3.80 ppm) 용매에서 더 크고 뚜렷한 이동이 관찰되었다 (table 1, entry 5). d) N715 염료와 TTIP의 치환반응에서도 카복실기와 마찬가지로 해리된 iOP가 3.77ppm 관찰되었다.

결론적으로 본 연구에서 TTIP의 페놀 및 카복실산과의 치환반응으로 펜옥시-티탄, 카복실옥시-티탄 복합체를 합성하였고 이들 반응을 in situ NMR로 분석할 수 있었다. 이러한 결과는 카복실기 및 페놀기를 가지는 태양전지염료와 티탄 복합체를 제조하는데 이용될 수 있을 것으로 예상된다.

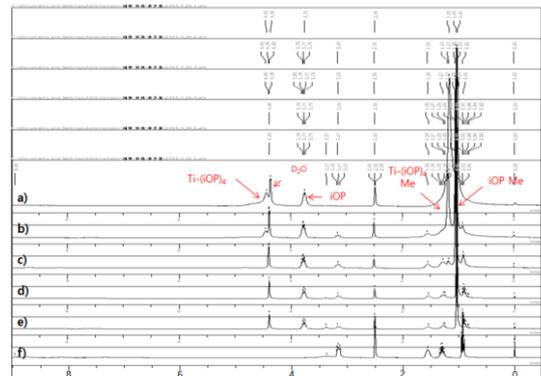


Figure 3. 염료 N719와 Ti(PrO)₄의 치환반응 H-NMR(DMSO + D₂O) 그림. Dye와 Ti(PrO)₄의 몰비율 a) Ti(PrO)₄ only with D₂O b) 0.1:1 c) 0.3:1 d) 0.5:1 e) 0.8:1 f) N719 only.

감사의 글

본 연구는 홍익대학교 2015 년 학술연구진흥비의 재정적 지원으로 진행되었다

References

1. P. D. Cozzoli, A. Kornowski, and H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14539 (2003)
2. S. Ye, A. Kathiravan, H. Hayashi, Y. Tong, Y. Infahsaeng, P. Chabera, T. Pascher, A. P. Yartsev, S. Isoda, H. Imahori, and V. Sundström, *J. Phys. Chem. C* **117**, 6066 (2013)
3. F. D. Angelis, S. Fantacci, and A. Selloni, *Nanotechnology* **19**, 424002 (2008)
4. X. Chen and S. Mao, *Chem. Rev.* **107**, 2891 (2007)
5. M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **4**, 145 (2003)
6. B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* **335**, 737 (1991)
7. S. P. Albu, D. Kim, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 1916 (2008)