

규질이암으로부터 실리콘 유기화합물 합성

Synthesis of Organic Silicon Compounds from Siliceous Mudstone

김 병 규 (Byoung-gyu Kim)^{1*} · 장 희 동 (Hee-Dong Jang)¹ · 김 종 석 (Jong-Seok Kim)²

¹대전시 유성구 가정동 30, 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부
(Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geosciences and Mineral Resources,
Daejeon 305-350, Korea)

²익산시 마동 194-5, 익산대학 공업화학과
(Department of Industrial Chemistry, Iksan National College, Iksan-si 570-752, Korea)

요약: 국내의 실리카 광물인 규질이암으로부터 실리콘알콕사이드와 같은 실리콘 유기화합물을 합성하였다. 이 실험에서는 알칼리금속염 촉매 존재 하에서 트리에탄올아민과 규질이암의 반응에 의해 트리에탄올아민의 치환체인 트리스실라트라닐옥시에틸아민의 합성이 관찰되었다. 이 트리스실라트라닐옥시에틸아민은 산성촉매인 발연황산의 존재 하에서 메탄올과의 반응으로 메톡시실란을 얻을 수가 있었으며, 이 메톡시실란과 메탄올과의 반응으로 테트라메톡시실란이 합성되었다. 반응의 중간 생성물 및 최종 산물은 FT-IR, XRD, SEM, ¹H and ¹³C NMR 및 가스크로마토그래피에 의해 확인할 수 있었다.

주요어: 실리카 광물, 유기 실리콘 화합물

ABSTRACT: A novel route to the synthesis of tetramethoxysilane and other silicon alkoxides is described using siliceous mudstone as the raw material. The reaction of amorphous silica with triethanolamine is enhanced by using an alkali metal hydroxide catalyst to form a range of triethanolamine-substituted silatrane species. These can undergo alkoxide exchange in acidic alcohols to form alkoxysilatrane, tetraalkoxysilane, hexaalkoxydisiloxane and higher siloxanes. Products were identified by FT-IR spectroscopy, XRD, SEM, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, or gas chromatography.

Key words: silica mineral, organic silicon compound

*교신저자: kgbkim@kigam.re.kr

서 론

금속 알콕사이드는 1970년대 이전까지는 합성용 시약 혹은 촉매 등으로 사용되었으며, 공업적으로는 그다지 주목받지 못했다. 그러나 1970년대부터는 세라믹, 요업 분야에서 금속알콕사이드를 사용하게 되었고, 최근 전자재료는 물론 정밀요업 분야에 필수적인 원료로 사용되게 되었다. 특히, 알콕시 실란은 광섬유, 세라믹의 합성을 위한 출발물질, 그리고 반도체 절연막 형성재료 등으로 많이 사용되고 있다. 현재 알콕시 실란은 국내에서 생산되지 않고 있으며 국내 수요량 년 300억 원 정도를 전량을 수입에 의존하고 있다.

알콕시 실란은 일반적으로 $RnSi(OR')_{4-n}$ 의 화학구조로 표기된다. OR' 은 가수분해성의 알콕시기로 물, 공기중의 수분, 무기재료 표면에 흡착된 수분에 가수분해되어 실라놀기($Si-OH$)를 생성한다. 이때 가수분해 속도는 미량의 산과 염기의 존재로 현저하게 촉진된다. 다시 실라놀기는 무기재료 표면($M-OH$)과의 사이에 옥산결합($Si-O-M$)을 형성하여 무기재료와 결합한다.

한편 R기는 소수성의 탄화수소기로 대표적인 것으로는 메틸기, 페닐기, 옥시데실기 등이 있다. 일반적으로 R기의 탄소수가 많은 고급 알킬시란일수록 소수성이 강하고, 특히 무기재료의 개질, 예를들면 발수성, 이형성, 분산성, 분리성, 내마찰성의 향상 및 응집방지 등에 폭넓게 이용되고 있다.

1846년 Ebelmen은 사염화실리콘과 에탄올로부터 TEOS를 합성하여 최초의 알콕시 실란 합성반응에 대해 보고하였고, 1920년 이후 알콕시 실란을 비롯한 각종 금속 알콕사이드의 합성반응 메커니즘과 물성에 관한 많은 연구가 추진되어 왔다.

알콕시 실란의 대표적인 합성방법은 1) 금속 실리콘과 알코올의 반응(Mehrotra, 1988), 2) 실리콘 수산화물 혹은 산화물과 알코올의 반응(Mehrotra, 1988; Okubo *et al.*, 1989), 3) 실리콘 염화물과 알코올의 반응(Okamura *et al.*, 1986; Wright *et al.*, 1958), 4) 알코올의 교환반응(Mehrotra *et al.*, 1967; Guglielmi *et al.*, 1988) 등의 여러 가지 방법이 알려져 있다.

현재, 알콕시실란의 제조에 가장 널리 사용되는 방법은 사염화실란과 알코올을 반응시켜 제

조하는 방법이다. 그러나, 상기 방법은 염화수소가 부생되어 제조장치의 부식으로 이를 방지하기 위한 특수한 재질의 장치가 필요하며, 이의 제거 및 폐기에 많은 경비가 소요되는 단점이 있다. 이를 극복하기 위하여, 금속실리콘 분말과 저급 알코올을 구리촉매를 이용하여 반응시킴으로써 테트라알콕시실란을 제조하는 방법이 제안되었으나, 실제로 이 반응에서는 목적 화합물인 테트라알콕시실란 뿐만 아니라 트리알콕시실란 및 기타 실리콘 유도체들이 함께 생성되며, 분자량이 크고, 비등점이 높은 디실란류 화합물도 생성되는 단점이 있다. 그리고 실리콘 금속 혹은 산화물과 알코올의 반응은 고온, 고압, 금속의 넓은 표면적, 그리고 실질적인 빠른 반응속도를 얻기 위한 이들 인자를 최적화할 필요가 있다. 그리고, 전해 방법으로 실리콘 알콕사이드를 제조할 수 있으나, 이 방법은 많은 투자비와 운전 경비가 필요하고, 생성물의 분리도 어렵다는 문제가 있다.

이러한 테트라알콕시실란의 생산효율을 향상시키기 위해 촉매로서 금속 구리나 이의 화합물을 사용하는 방법이 이미 공개되어 있다. 예를 들면 미국특허 제 4,289,889호와 제 4,762,939호에서는 구리 촉매와 특수한 형태의 용매를 혼합사용하여 액상에서 반응시키거나, 미국특허 제 4,447,632호에서는 알칼리 금속 카보네이트를 고압반응 촉매로 사용하는 방법이 있으며, 또는 미국특허 제 4,211,717호, 제 4,752,647호에서는 알칼리 금속 또는 알칼리 금속 알콕사이드를 촉매로 하고 특수한 형태의 용매를 사용하여 액상에서 반응시키는 방법 등이 공개되어 있다. 이러한 직접합성법에 의한 테트라알콕시실란의 제조방법은 고압하에서 진행되어 고압반응 용기가 필요하거나, 또한 트리알콕시실란 등의 다양한 알콕시실란이 동시에 생성되고, 연속공정이 불가능하다는 등의 문제점이 있으며, 사용하는 실리콘 금속은 고순도 금속 실리콘을 사용하고 있다. 이와 같은 다양한 알콕시실란이 동시에 생성하는 문제의 개선에 관한 공지기술로서는 한국특허출원 제10-2006-0005031호가 있으며, 이 기술은 고비점 알칼리 알콕사이드 촉매의 존재 하에서 폐기물로부터 분리, 회수한 금속 실리콘(Silicon)과 메탄올, 에탄올 등의 저가알코올을 180~210°C에서 반응시켜 테트라알콕시실란을 제조하는 방법에 관한 것이다.

Table 1. Elemental components of domestic siliceous mudstone by X-ray fluorescence analysis (XRF)

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Mgo	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
raw silica	76.67	10.04	1.95	0.28	0.59	<0.01	1.19	0.19	0.37	0.06
HCl Leached Silica	90.60	4.64	0.73	<0.01	<0.01	<0.01	0.57	0.06	0.27	0.02



Fig. 1. Scanning Electron Microscope of Siliceous mudstone.

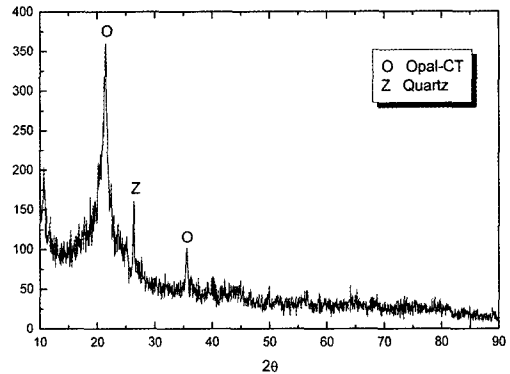


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of siliceous mudstone.

이와 같이 알콕시 실란의 합성방법은 실리콘 염화물과 알코올의 반응, 금속 실리콘과 알코올의 반응, 실리콘 수산화물 혹은 산화물과 알코올의 반응, 알코올의 교환반응 등으로 실리콘 금속이나 화합물이 출발물질이며, 천연 광물인 실리카를 원료로 알콕시 실란을 제조하는 것은 거의 알려진 것이 없다. 실리콘 화합물 제조 원료에 있어서 실리카 광물을 알콕시 실란의 제조의 원료로 직접 사용하게 되면 실리콘 금속을 사용하는 것보다 많은 에너지를 절약할 수가 있어 경제적인 방법이라고 할 수 있다(Kemmitt, 1998).

본 연구에서는 실리콘 광물로부터 유기실리콘 화합물을 제조하는 기술을 개발하기 위해 국내에서 산출되는 실리카인 규질이암과 트리에탄올아민을 반응시켜 트리스일라트라닐옥시에틸아민을 얻고, 산성조건에서 이 반응물과 에탄올 혹은 메탄올과의 알코올과의 반응에 의한 테트라알콕시실란의 합성에 대하여 검토하였다.

실험 방법

가. 규산염 광물 및 시약

그림 1과 그림 2에는 본 실험 재료로 사용된

규질이암 원광의 SEM 사진과 X선 회절 분석기(XRD, Rigaku Co., Model RTP 300 RC) 결과를 나타내었다. 외관상 미세한 조직과 입도를 보이고 엷은 다갈색을 나타내며, 결정형 분석 결과 규조암과 유사한 매우 가벼운 암석으로 단백석(opal-CT)이 주된 광물을 이루고 그 밖에 수정을 일부 포함하고 있었다. 이들 광물 시료는 포항분지의 신제3기층을 연일층군에서 채취하였으며, 규질이암(siliceous mudstone)이 균일한 암상을 이루며 대규모로 부존되어 있다. 이들 규질 이암은 해양성 부유 퇴적물들이 퇴적되어 고결된 암석으로 세립질이고, 매우 균질한 암상을 보인다. 이 퇴적암은 열역학적으로 불안정한 성분이 단백석(opal-CT)으로 주로 구성되어 있기 때문에 화학적으로 반응성이 클 것으로 예상된다. 따라서 비교적 낮은 온도에서 유기실리콘화합물을 얻기에 용이한 것으로 생각된다. 이 퇴적암은 현재로서는 자원으로써의 효용가치는 낮으며, 매우 값싼 가격으로 공급할 수가 있으며, 또한 물량을 걱정할 필요가 없을 만큼 대규모로 부존하기 때문에 실리콘 유기화합물의 합성 연구결과를 실용화하기에 적합한 조건을 갖춘 것으로 판단된다.

표 1에서는 본 연구에 사용된 규질이암의 원광 및 전처리 후에 산처리하여 철분을 제거한

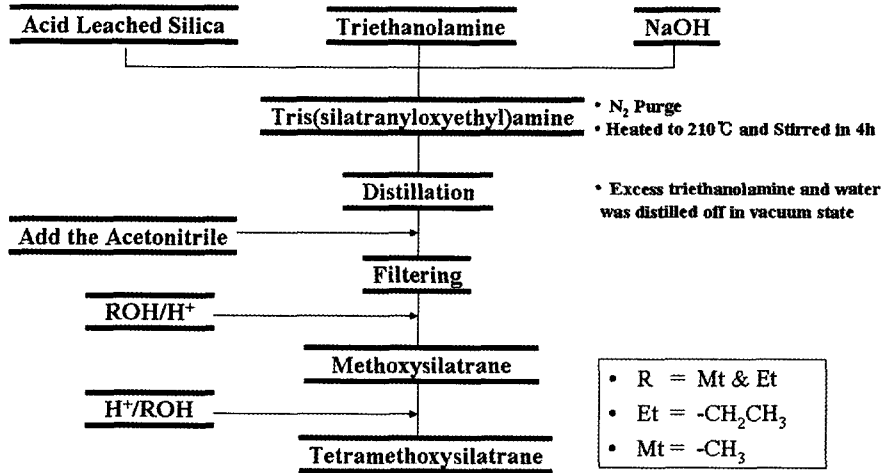


Fig. 3. Diagrams for synthetic process of silicon alkoxides.

시료용 실리카의 XRF 성분 분석 결과이다. 원광에서는 SiO₂가 76.67%로 대부분을 차지하고 있으며, 그 밖에 Al₂O₃ 10.04%, Fe₂O₃ 1.95%를 비롯하여 기타 원소들도 미량 포함되어 있다. 한편 시료용의 경우는 원광인 규질이암을 Jaw crusher, pulverizer 및 ball mill을 순차적으로 사용하여 미세하게 분쇄한 후 800°C에서 2시간 동안 열처리하여 유기물 및 수분을 제거한 분말을 105°C에서 2시간 염산으로 침출하면, SiO₂ 90.60%, Al₂O₃ 4.64%, Fe₂O₃ 0.73%로 실리카 성분의 비율은 증가하고, 알루미늄과 철분은 현저히 감소하였다.

본 연구의 실리콘 유기화합물을 합성하는 실험에서는 사용한 실리카 광물은 산처리하여 정제한 실리카 광물을 원료로 사용하였고, 트리에탄올아민(Triethanolamine)은 시판품을 진공 증류하여 사용되었다. 그리고 알코올 등의 유기용매는 3 N 이상의 시약을 몰레큐라시브(Aldrich) 3 Å로 건조하여 사용하였다. 또한 산성 촉매는 시판되는 3 N의 발연황산을 사용하였다.

나. 실리콘화합물 합성 방법

알콕시 실란의 합성은 국내에서 산출되는 실리카와 트리에탄올아민이 반응하여 트리스실라트라닐옥시에틸아민을 얻고, 산성조건에서 이 반응물과 에탄올 혹은 메탄올과의 알코올과의 반응에 의한 테트라알콕시실란을 합성하였다.

본 실험의 합성과정을 그림 3에 나타내었으며, 합성과정을 상세하게 기술하면 아래와 같다. 모든 통합과 조작용 질소 또는 아르곤 분위기에서 실행하였다(Kemmitt, 1995).

(1) 트리스실라트라닐옥시에틸아민의 합성

실리카와 트리에탄올아민이 반응하여 트리스실라트라닐옥시에틸아민(Tris(silatranyloxyethyl) amine)을 합성하는 방법은 다음과 같다. 염산 침출한 실리카, 트리에탄올아민, NaOH을 250 mL의 둥근바닥 플라스크에 넣고, 증류헤드와 응축 냉각기를 부착하였고, 반응온도는 온도조절기로 조절하였다. 이 혼합물은 180~230°C 온도범위에서 1~4시간 반응하였으며, 이 반응에서 생성된 물은 증류하여 제거한다. 일정 시간 후 실리카의 대부분은 반응하며, 과잉의 트리에탄올아민은 진공에서 증류하여 제거한다.

1차 반응 생성물은 건조한 아세트니트릴을 혼합하여 용해시킨 다음, 유리필터로 여과하여 미 반응물인 실리카를 제거한다. 여과액인 아세트니트릴 용액은 증류하여 아세트니트릴을 제거하고, 잔여 용매는 150°C에서 진공 증류하여 중간 생성물인 트리스실라트라닐옥시에틸아민을 얻는다.

(2) 메톡시실란의 합성

트리에탄올아민 실리케이트(triethanolamine si-

licate)는 건조한 메탄올 첨가한 다음, 발연황산을 한 방울씩 첨가하며, 모두 첨가한 다음 잔여 용매는 증류하여 제거한다. 에탄올/디에틸에테르 혼합액으로부터 재결정하여 메톡시실란(Methoxy silatrane) 결정체를 얻었다.

(3) 테트라메톡시실란의 합성

위의 반응에서 얻은 트리에탄올아민으로 치환된 실라트렌은 건조한 메탄올에 용해된다. 그리고 실온의 산성분위기에서 이 반응 혼합물을 2시간 반응하였다. 건조한 디에틸 에테르로 추출하여 증류하여 테트라메톡시실란(Tetramethoxysilane, 이하 TMOS)을 얻었다.

다. 특성평가

실리카 광물로부터 실리콘 유기화합물 반응의 중간생성물, 최종 산물의 특성평가는 FT-IR (Nicolet 380), XRD (Rigaku Co., Model RTP 300 RC), SEM (Scanning Electron Microscope, JEOL JSM 6300), 그리고 ^1H and ^{13}C NMR (Varian 500MHz) 분석은 내부 표준물질 SiMe_4 를 사용하였다. 또한 합성 및 정제한 고순도 TMOS의 특성평가는 가스크로마토그래피(DS-6200, Donam Inst.)를 사용하였으며, OV-1계열의 칼럼과 열전도검출기(TCD)를 사용하였다. 이 때 시판품인 5 N 고순도의 TEOS를 표준물질로 사용하였고, 측정된 체류시간은 TMOS 1.39 min, 에탄올 0.51 min 이었다.

실험 결과 및 고찰

실리콘 알콕사이드의 합성을 위한 실리콘 원료는 일반적으로 실리카 광물을 1200°C 정도의 높은 온도에서 탄소로 환원하는 탄소환원반응에 의해 얻은 실리콘 금속을 사용한다(Goodwin *et al.*, 1990). 이러한 실리콘 금속 제조방법은 많은 에너지비용이 소요되므로, 에너지 문제가 심각한 현재의 상황에서는 에너지 절약할 수 있는 새로운 접근방법이 필요하다고 할 수가 있다. 즉, 금속 실리콘 대신에 천연 그대로의 실리카를 활용하여 실리콘 화합물을 제조하는 것은 에너지 절약할 수 있는 새로운 대안으로 생각된다.

일반적인 포틀랜드시멘트와 다른 실리카 광

물로부터 테트라에트실란과 다른 유기 실리콘 응축화합물이 동시에 생성되는 반응을 시도한 바가 있다. 이 반응에서는 생성되는 물이 여러 가지의 가수분해 반응을 일으켜 공비 증류는 시스템으로부터 물을 제거하지만 상대적으로 반응율은 낮다고 보고하였다(Kirk-Othmer, 1979; Goodwin, 1988). 다른 접근 방법은 알콕사이드 원료로 디메틸카보에이트를 사용하는 방법이며, $500\sim 600^\circ\text{C}$ 에서 실리카 겔로부터 높은 수율의 테트라메톡시실란을 만들었다(Suzuki, 1992). 메톡사이드의 원료로 실리카겔의 사용이 반응에서 물은 생성되지 않고, 그 결과 가수분해반응은 일어나지 않으며 반응율은 높아진다. 다만, 고가인 디메틸카보에이트를 대량 사용하므로 경제성이 낮다는 문제점이 있다.

킬레이트리간드(chelating ligands)로 카테콜(catechol)이나 에탄-1,2-디올(ethane-1,2-diol)을 사용하는 방법은 5배위나 6배위의 실리케이트 음이온들을 만들 수 있다는 연구결과도 보고되어 있다(Rosenheim *et al.*, 1931; Barnum, 1972; Laine *et al.*, 1991; Blohowiak *et al.*, 1994; Gainsford *et al.*, 1995). 이 카테콜 착화합물들은 가수분해에 안정하고, 에탄-1,2-디올 착화합물은 물의 비점 이상의 온도에서 만들어진다. 따라서 합성반응 동안에 연속 증류에 의해 물은 제거가 된다.

Si-C와 Si-H를 포함하는 실란 화합물은 그리나드 시약과 리튬 알루미늄 수소화물의 반응에 의해 카테콜이나 에탄-1,2-디올 착화합물로부터 만들 수 있다(Boudin, 1986). 에탄-1,2-디올 착화합물은 세라믹의 선구물질로서 그들의 잠재성이 주목받고 있다(Zhang *et al.*, 1992; Kansal *et al.*, 1994, 1995; Laine *et al.*, 1996).

염기로 알카리 금속 수소화물 대신에 트리에탄올아민과 실리카와 에탄-1,2-디올 사이의 반응에 대한 최근의 연구결과는 에탄-1,2-디올 리간드를 포함하는 실라트렌(silatrane) 화합물이라고 보고하고 있다(Laine *et al.*, 1996; Kmmitt, 1995).

가. 트리스실라트라닐옥시에틸아민 합성

염산 침출한 실리카(18.0 g, 0.284 mol), 트리에탄올아민(59.6 g, 0.4 mol), NaOH (0.4 g, 0.01 mol)을 250 mL의 둥근바닥 플라스크에 넣

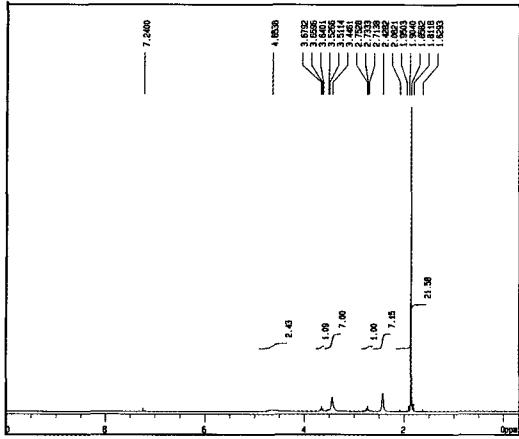


Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ spectra of tris(silatranyloxyethyl) amine synthesized from silica.

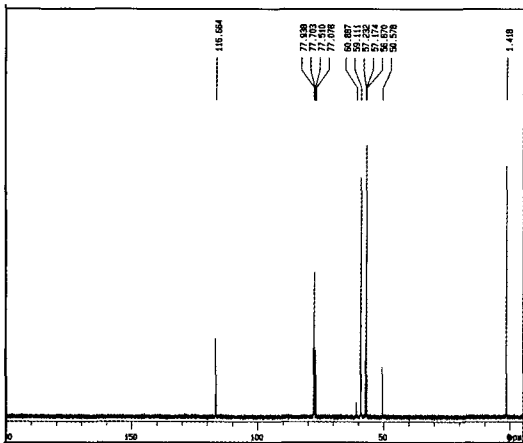


Fig. 5. $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of tris(silatranyloxyethyl) amine synthesized from silica.

고, 증류헤드와 응축 냉각기를 부착한다. 이 혼합물은 210°C 부근에서 4시간 반응하며, 이 반응에서 생성된 물은 증류하여 제거한다. 4시간 후 실리카의 대부분은 반응하며, 과잉의 트리에탄올아민은 진공에서 증류한다. 생성물은 건조한 아세트니트릴 100 mL을 혼합하여 용해시킨 다음, 유리필터로 여과하여 미 반응물인 실리카를 제거한다. 여과액인 아세트니트릴 용액은 증류하여 제거하고, 잔여 용매는 150°C 에서 진공 증류하여 중간 생성물인 트리스실라트라닐옥시에틸아민(Tris(silatranyloxyethyl) amine)을 60.5 g 얻었다.

그림 4와 그림 5에는 합성한 트리스실라트라

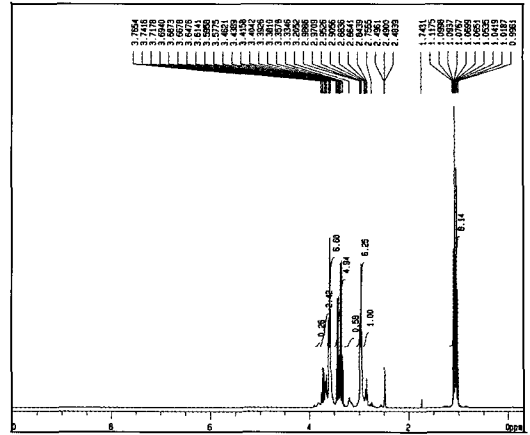


Fig. 6. $^1\text{H-NMR}$ spectra of methoxysilatrane synthesized from silica.

닐옥시에틸아민의 $^1\text{H-NMR}$ 과 $^{13}\text{C-NMR}$ 을 나타내었다. 이 그림으로부터 트리스실라트라닐(tris-silatranyl)의 주요한 산출물인 $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]_3$ 의 존재를 확인할 수가 있으며, 작은 신호에서는 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3$, N 과 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]_2$ 에 기인한 각각 2개의 실라트라닐과 1개의 실라트라니가 관찰된다.

나. 메톡시실란의 합성

트리에탄올아민 실리케이트(triethanolamine silicate, 33.5 g, 0.128 mol)는 건조한 메탄올 100 mL를 첨가한 다음, 발연황산(7.55 g, 0.077 mol)을 한 방울씩 첨가하며, 모두 첨가한 다음 잔여 용매는 증류하여 제거한다. 에탄올/디에틸 에테르 혼합액으로부터 재결정하여 메톡시실란(Methoxysilatrane) 결정체 20.2 g 0.098 mol (76%)을 얻었다.

그림 6과 그림 7에는 합성한 메톡시실란의 $^1\text{H-NMR}$ 과 $^{13}\text{C-NMR}$ 을 나타내었다. 이 그림으로부터 메톡시실란의 주요 피크가 관찰되었다. ^1H n.m.r. δ (CDCl_3) 2.86, t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$; 3.5, s, CH_3 ; 3.84, t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$. ^{13}C n.m.r. δ (CDCl_3) 51.0. CH_3O ; 51.3. CH_2N ; 57.7. CH_2O . 이 결과는 출발물질로 실리실산을 활용한 메톡시실란을 합성한 Kemmitt 등의 결과와도 잘 일치한다 (Kemmitt *et al.*, 1998).

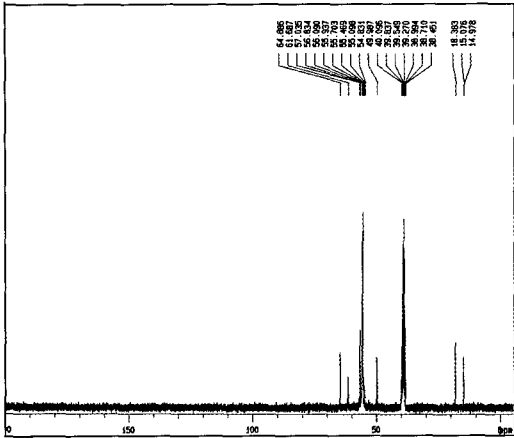


Fig. 7. ^{13}C -NMR spectra of methoxysilatrane synthesized from silica.

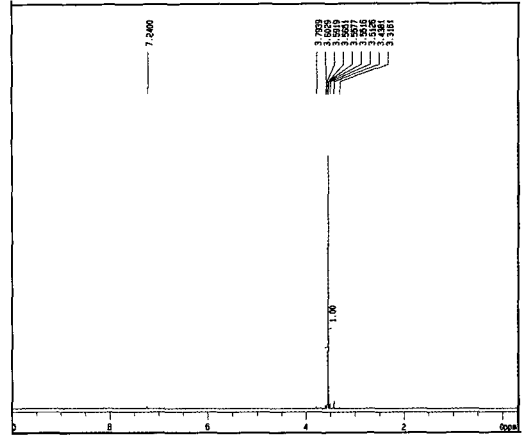


Fig. 9. ^1H -NMR spectra of tetramethoxysilane synthesized from silica.

다. 테트라메톡시실란의 합성

위의 반응에서 얻은 트리에탄올아민으로 치환된 실라트렌(20 g, 0.072 mol)은 건조한 메탄올 100 mL에 용해한다. 실온의 산성분위기에서 이 반응 혼합물을 2시간 반응하였다. 건조한 디에틸 에테르의 100 mL로 추출하여 증류하여 테트라메톡시실란(Tetramethoxysilane) 16.8 g을 얻었다.

그림 8에는 합성한 테트라메톡시실란을 생성물과 증류한 후의 가스크로마토그래피 각각 나타내었다. 정제 전의 합성물에는 얻고자 하는

테트라메톡시실란은 물론 다른 실리콘 유기화합물의 피크가 관찰되지만, 증류 정제한 후에는 테트라메톡시실란의 피크만 관찰된다. 이 결과는 알칼리금속 촉매 존재 하에서 실리콘 금속과 알코올로부터 합성한 테트라메톡시실란의 가스크로마토그래프 분석 조건과 동일한 조건에서 얻은 결과와 일치하는 것을 확인할 수가 있었다(서용재 외., 2004).

그림 9와 그림 10에는 합성한 테트라메톡시실란의 ^1H -NMR과 ^{13}C -NMR을 나타내었다. 이 그림으로부터 테트라메톡시실란의 주요 피크가 관찰되었다. ^1H n.m.r. δ (CDCl_3) 3.6.; ^{13}C

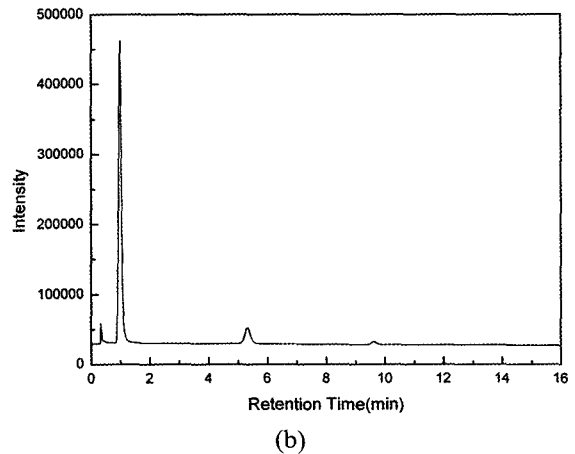
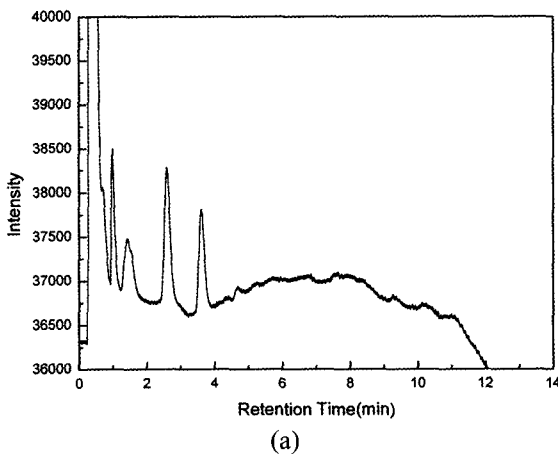


Fig. 8. Gas chromatograph spectra of tetramethoxysilane synthesized from silica. (a) crude tetramethoxysilane, (b) purified tetramethoxysilane

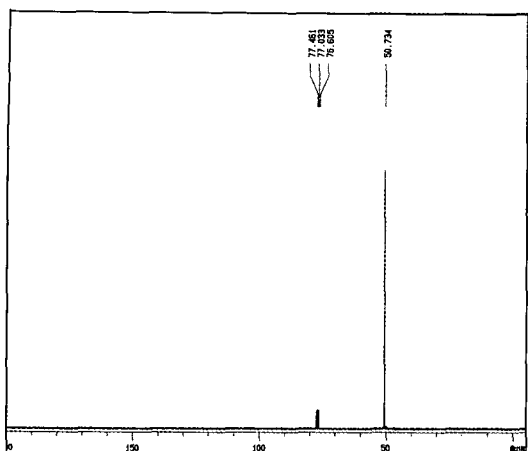


Fig. 10. ¹³C-NMR spectra of tetramethoxysilane synthesized from silica.

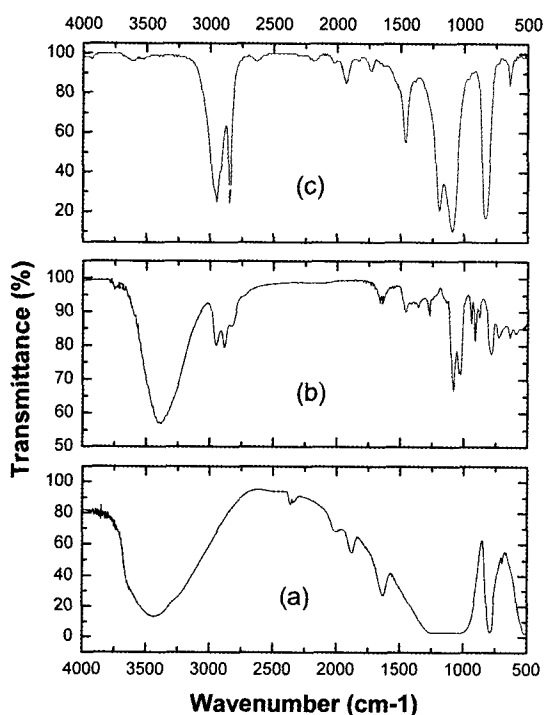


Fig. 11. FT-IR Spectra for SiO₂, silicon intermediate, and TMOS of organic silicon synthesis reaction from silica. (a) siliceous mudstone, (b) silicon intermediate, and (c) TMOS.

n.m.r. δ (CDCl₃) 50.74.

그림 11은 본 연구에서 사용한 실리카(a), 중간생성물(b), 최종생성물인 테트라메토시실란(c)

의 적외선스펙트럼 분석 결과이다. (a)에서 알 수 있는 것처럼 3500과 1040 cm⁻¹ 부근의 큰 흡수대는 규산염 광물의 결정수에 기인한 것이며, (b)의 3385 cm⁻¹ 부근의 흡수대는 아민, 2960~2850 cm⁻¹의 흡수대는 지방족 탄화수소인 -CH₂의 비대칭 및 대칭 진동에 의한 것이다. 또한 (c)에서는 아민의 흡수대는 사라지고, 2960~2850 cm⁻¹의 -CH₃ 비대칭 및 대칭 진동에 의한 흡수대의 강도가 커지는 것을 알 수가 있다. (c)의 테트라메톡시실란의 적외선스펙트럼은 본 연구에서 가스크로마토그래피의 표준물질로 사용하는 TMOS의 FT-IR 스펙트럼과도 일치하는 것을 확인할 수가 있었다.

결 론

실리콘 광물로부터 유기실리콘 화합물을 제조하는 기술을 개발하기 위해 국내에서 산출되는 실리카인 규장이암과 트리에탄올아민을 반응시켜 트리스실라트라닐옥시에틸아민을 얻고, 산성조건에서 이 반응물과 에탄올 혹은 메탄올과의 알코올과의 반응에 의한 테트라알콕시실란을 합성에 대하여 검토하였다. 본 연구에서 얻은 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) 트리스실라트라닐옥시에틸아민 합성 - 국내 포항지역의 비정질 실리카와 트리에탄올아민은 질소분위기, 약 210°C의 온도에서 적은 양의 NaOH을 첨가하면 반응속도가 증가하여 4시간 정도 트리스실라트라닐옥시에틸아민을 얻을 수가 있었다.

2) 메톡시실란 합성 - 산성촉매인 발연황산의 존재 하에서 트리스실라트라닐옥시에틸아민과 메탄올의 반응으로 메톡시실란이 합성되었다.

3) 테트라메톡시실란 합성 - 산성촉매인 발연황산의 존재 하에서 메톡시실란과 메탄올의 반응으로 테트라메톡시실란이 합성되었다. 합성된 테트라메톡시실란은 에테르로 추출, 분리가 가능하였다.

사 사

본 연구는 공공기술연구회 일반연구사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 미국특허 제 4,211,717호
 미국특허 제 4,289,889호
 미국특허 제 4,447,632호
 미국특허 제 4,752,647호
 미국특허 제 4,762,939호
 서용재, 장희동, 장한권, 김병규, 이병택, 장원철
 (2004) 한국지구시스템공학회지 41(6), 458-465.
 한국특허 출원 제10-2006-0005031호
 Barnum, D.W. (1972) Inorg. Chem., 11, 1424.
 Blohowiak, K.Y., Treadwell, D.R., Mueller, B.L.,
 Hoppe, M.L., Jouppe, S., Kansal, P., Chew, K.W.,
 Scotto, C.L.S., Babonneau, F. and Kampf, J.
 (1994) Chem. Mater., 6, 2177.
 Boudin, A., Cerveau, G., Chuit, C., Corriu, R.J.P.
 and Reye, C. (1986) Angew. Chem., Int. Ed.Engl.,
 25, 474.
 Gainsford, G.J., Kemmitt, T. and Milestone, N.B.
 (1995) Acta Crystallogr., Sect. C, 51, 8.
 Goodwin, G.B. and Kenney, M.E. (1988) in
 'Inorganic and Organometallic Polymers' (Eds M.
 Zeldin, K.J. Wynne and H.R. Allcock) Vol. 18,
 pp. 238-248 (American Chemical Society:
 Washington, DC).
 Goodwin, G.B. and Kenney, M.E. (1990) in
 'Silicon-Based Polymer Science' (Eds J.M. Zeigler
 and F.W. Gordon Fearon) Vol. 15, pp. 251-263
 (American Chemical Society: Washington, DC).
 Guglielmi, M., Scarinci, G., and Maliavsky, N.
 (1988) Ceramics International, 14, 153.
 Kansal, P. and Laine, R.M. (1994) J. Am. Ceram.
 Soc., 77, 875.
 Kansal, P. and Laine, R.M. (1995) J. Am. Ceram.
 Soc., 78, 529.
 Kemmitt, T and Henderson, W (1998) Australian
 Journal of Chemistry, 51(11) 1031 - 1035.
 Kemmitt, T. and Milestone, N.B. (1995) in 'Silicon
 Containing Polymers' (Ed. R.G. Jones) pp. 107-
 112 (Royal Society of Chemistry: Cambridge.
 Kirk-Othmer (1979) Encyclopedia of Chemical
 Technology, 3rd Edn, Vol. 20, p. 750 (Wiley-
 Interscience: New York).
 Laine, K.F., Laine, R.M., Dhumrongvaraporn, S.,
 Tayaniphan, S. and Narayanan, R. (1996) Chem.
 Mater., 8, 2850.
 Laine, R.M., Blohowiak, K.Y., Robinson, T.R.,
 Hoppe, M.L., Nardi, P., Kampf, J. and Uhm, J.
 (1991) Nature (London), 353, 642.
 Laine, R.M., Treadwell, D.R., Mueller, B.L.,
 Bickmore, C., Waldner, K.F. and Hinklin, T.R.
 (1996) J. Mater. Chem., 6, 1441.
 Mehrota, R.C. (1967) Inorganic Chemca. Acta
 Reviews, 99.
 Mehrotra, R.C., (1988) J. Non. Cryst. Solids, 100, 1.
 Okamura, H. and Kent Bowen, H. (1986) Ceramics
 International, 12, 161.
 Okubo, T., Watanabe, M., Kusakabe, K. and
 Morooka, S. (1989) Chem. Eng (Japan), 53, 755.
 Rosenheim, A., Raibmann, B., and Schendel, G.
 (1931) Z. Anorg. Chem., 196, 160.
 Suzuki, E. Akiyama, M. and Ono, Y. (1992) J.
 Chem. Soc., Chem. Commun., 136.
 Wright, J.R., Bolt, R.O., Goldschmidt, A., and
 Abbott, A.D. (1958) J. Am. Chem. Soc., 40, 1733.
 Zhang, Z., Hoppe, M.L., Rahn, J.A., Koo, S. and
 Laine, R.M. (1992) Mater. Res. Soc. Symp. Proc.,
 249, 107.

2007년 7월 18일 원고접수, 2007년 9월 3일 게재승인.