

## 규질이암으로부터 트리스실라트라닐옥시에틸아민의 합성 Synthesis of Tris(silatranyloxyethyl) amines from Siliceous Mudstone

김병규(Byoung Gyu Kim) · 장희동(Hee Dong Jang)

한국지질자원연구원 광물자원연구본부 산업원료화학연구실(kgbkim@kigam.re.kr)

### 1. 서언

금속 알콕사이드는 합성용 시약, 촉매, 전자재료는 물론 정밀요업 분야에 필수적인 원료로 사용되고 있으며, 특히 알콕시 실란은 광섬유, 세라믹의 합성을 위한 출발물질, 그리고 반도체 절연막 형성재료 등으로 많이 사용되고 있다.

알콕시 실란의 대표적인 합성방법은 금속실리콘과 알코올의 반응, 실리콘 수산화물 혹은 산화물과 알코올의 반응, 실리콘염화물과 알코올의 반응, 알코올의 교환반응 등의 여러 가지 방법이 알려져 있으며, 이와 같이 알콕시 실란의 합성방법은 실리콘 금속이나 화합물이 출발물질이며, 천연 광물인 실리카를 원료로 알콕시 실란을 제조하는 방법에 대한 연구는 알려진 것이 거의 없는 실정이다.(Kemmitt et al. 1998, 김병규, 장희동 2007)

본 연구에서는 포항과 경주 일대에서 채취한 규질이암인 국내의 실리카 광물로부터 유기실리콘 화합물을 제조하는 기술을 개발하기 위해 실리카와 트리에탄올아민이 반응하여 금속알콕사이드의 전구체인 트리스실라트라닐옥시에틸아민을 합성하였으며, 이 합성반응에서 질소가스의 유량, 반응온도, 반응시간, 실리카와 트리에탄올아민의 비율 등이 트리스실라트라닐옥시에틸아민의 생성에 미치는 영향에 대해 검토하였다.

### 2. 시료 및 실험 방법

본 연구에 사용한 규질이암의 원광 및 전처리 후에 산처리하여 철분을 제거한 시료용 실리카, 그리고 결정성 실리카와의 반응성을 비교하기 위하여 고순도의 결정성 실리카를 사용하였다. NaOH은 3N 순도의 시약을 그대로 사용하였고, Triethanolamine은 시판품을 진공 증류하여 사용하였다.

트리스실라트라닐옥시에틸아민을 합성과정은 다음과 같다. (Kemmitt et al. 1998, 김병규, 장희동 2007) 염산 침출한 실리카 triethanolamine, NaOH을 250ml의 둥근바닥 플라스크에 넣고, 증류헤드와 응축 냉각기를 부착한다. 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.

실리카로부터 합성한 유기실리콘 화합물의 특성평가는 <sup>1</sup>H-NMR과 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼 분석방법을 사용하였고, NMR 스펙트럼 분석기기는 Bruker 300MHz 또는 Varian 500MHz를 사용하였다. 또한 반응의 생성물은 LC Separation 는 Waters HPLC system(waters, USA), Mass Spectrometer 는 Micromass Quattro micro™ API(Waters, USA)를 사용하여 성분분석을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

합성한 트리스실라트라닐옥시에틸아민의 <sup>1</sup>H-NMR과 <sup>13</sup>C-NMR의 분석결과 트리스실라

트라닐(tris-silatranlyl)의 주요한 산출물인  $N[CH_2CH_2OSi(OCH_2CH_2)_3N]_3$ 의 존재를 확인할 수가 있으며, 작은 신호에서는  $NCH_2CH_2OSi(OCH_2CH_2)_3N$ 과  $HOCH_2CH_2N[CH_2CH_2OSi(OCH_2CH_2)_3N]_2$ 에 기인한 각각 2개의 실라트라닐과 1개의 실라트라닐이 관찰된다.

트리스실라트라닐옥시에틸아민의 합성반응에서 분위기 조절을 위한 질소가스의 유량이 반응율에 미치는 영향을 검토하였다. Fig. 1에는 산 침출한 실리카 (18.0g, 0.284mol), 트리에탄올아민 (59.6g, 0.4mol), NaOH(0.4g, 0.01mol)을 250ml의 둥근바닥 플라스크에 넣고 210°C에서 4시간 반응할 경우, 질소가스의 유량이 20, 60, 100 ml/ml 인 경우에 대한 실리카의 반응율을 나타내 것이다. 반응율은 질소가스의 유량에 비례하여 증가하였으며, 100ml의 경우 반응율은 96.3%이며, 이상의 유량이 증가하여도 반응율의 거의 일정하였다. 이 반응에서는 물이 생성되며, 반응율이 높아짐에 따라 생성되는 물의 양도 증가하게 된다. 따라서 질소가스의 양이 적으면 생성된 물을 밖으로 배출하지 못하게 되어 반응율이 낮아지게 된다.

트리스실라트라닐옥시에틸아민의 합성반응에서 촉매량이 반응율에 미치는 영향을 검토하였다. Fig. 2은 산 침출한 실리카 (18.0g, 0.284mol), 트리에탄올아민 (59.6g, 0.4mol)을 250ml의 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소가스의 유량이 100 ml/ml, 반응온도 210°C에서 4시간 반응할 경우, 촉매량 0 - 0.8g(NaOH 0.08mol)에 대한 실리카의 반응율을 나타내 것이다. 촉매량 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.88g에서 반응율은 각각 28.0%, 32.2%, 65.2%, 93.2, 99.6%, 96.2%, 94.5%로 촉매량이 0.4g까지는 반응율이 증가하였으나, 그 이상의 농도에서는 반응율은 약간 낮아지는 경향을 보였다.

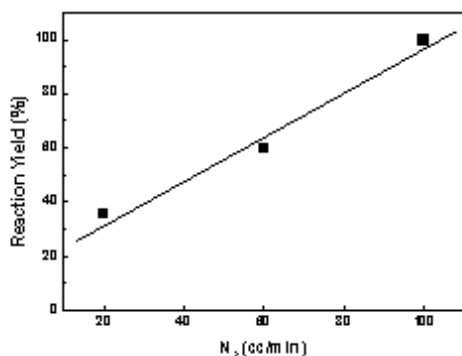


Fig. 1. The relationship between reaction yield and N<sub>2</sub> Gas flow rate in synthesis reaction of tris- (silatranlyoxyethyl) amine from silica.

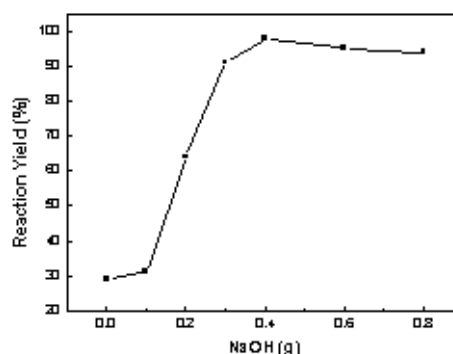


Fig. 2. The relationship between reaction yield and NaOH(g) in synthesis reaction of tris(silatranlyoxyethyl) amine from silica.

트리스실라트라닐옥시에틸아민의 합성반응에서 트리에탄올아민과 실리카의 반응비율이 반응율에 미치는 영향을 검토하였다. Fig. 3은 산 침출한 실리카 (18.0g, 0.284mol), 트리에탄올아민 (59.6g, 0.4mol), NaOH(0.4g, 0.01mol)을 250ml의 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소가스의 유량이 100 ml/ml, 반응온도 210°C에서 4시간 반응에서 실리카의 반응율을 나타내 것이다. 이 그림에서 트리에탄올아민과 비정질인 규질이암은 실리카의 반응비율이 1, 1.5, 2.0, 2.5에서 반응율은 각각 53%, 86%, 98%, 80%이었으며, 반응비율이 2.0일 경우 가장 높은 값을 나타내었다. 그러나 트리에탄올아민과 결정성 실리카의 반응비율이 1, 1.5, 2.0, 2.5에서 반응율은 각각 36%, 36%, 40%, 38%으로 아민과 실리카의 비율에 그다지 영향을 받지 않았으며, 이는 결정성 실리카의 반응율이 비정질 실리카에 비해 현저히 낮음을 보여준다.

트리스실라트라닐옥시에틸아민의 합성반응에서 반응온도가 반응율에 미치는 영향을 검토하였다. Fig. 4는 산 침출한 실리카 또는 결정성 실리카 (18.0g, 0.284mol), 트리에탄올아민

(59.6g, 0.4mol), NaOH(0.4g, 0.01mol)을 250ml의 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소가스의 유량이 100 ml/ml에서 4시간 반응할 경우, 반응온도 180 - 230°C에서 반응온도에 대한 실리카의 반응율을 나타내 것이다. 규질이암의 경우는 반응온도 180, 190, 200, 210, 220, 230°C에서 반응율은 각각 60%, 86.2%, 93.5%, 99.6%, 94.8%, 96.2%로 반응율은 180에서 210°C까지는 반응온도가 높아짐에 따라 반응율이 증가하였으나, 그 이상의 온도에서는 반응율은 약간 낮아지는 경향을 보였다. 그러나 결정성 실리카는 반응온도 200, 210, 220, 230, 240, 250°C에서 반응율은 각각 20%, 26%, 42%, 49%, 81.4%, 62%로 반응율은 200에서 240°C까지는 반응온도가 높아짐에 따라 반응율이 증가하였으나, 그 이상의 온도에서는 반응율은 약간 낮아지는 경향을 보였다. 이결과로부터 규질이암의 경우가 결정성 실리카 보다 반응온도가 낮고, 반응수율도 상대적으로 높은 것을 알 수가 있으며, 이는 실리카의 반응성이 다르기 때문으로 생각된다.

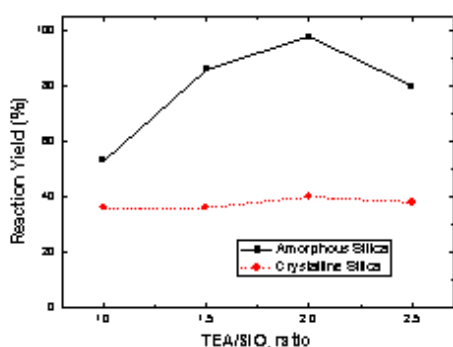


Fig. 3. The relationship between reaction yield and TEA/SiO<sub>2</sub> ratio in synthesis reaction of tris(silatranyloxyethyl) amine from silica.

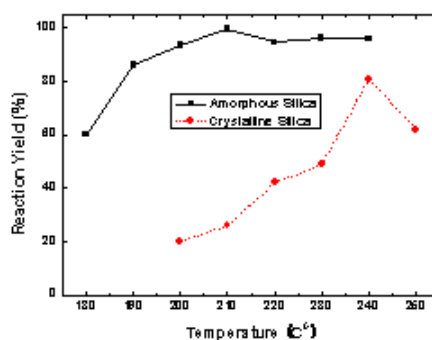


Fig. 4. The relationship between reaction yield and reaction temperature in synthesis reaction of tris(silatranyloxyethyl) amine from silica.

트리스실라트라닐옥시에틸아민의 합성 반응에서 반응시간이 반응율에 미치는 영향을 검토하였다. Fig. 5는 산 침출한 실리카 (18.0g, 0.284mol), 트리에탄올아민 (59.6g, 0.4mol), NaOH(0.4g, 0.01mol)을 250ml의 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소가스의 유량이 100 ml/ml, 반응온도 210°C에서 반응시간 1, 2, 3, 4에서 실리카의 반응율을 나타내 것이다. 반응시간 1, 2, 3, 4시간에서 반응율은 각각 33%, 78%, 92%, 98%로 증가하였으며, 그 이상의 반응시간을 길게 하여도 반응율의 거의 일정하였다.

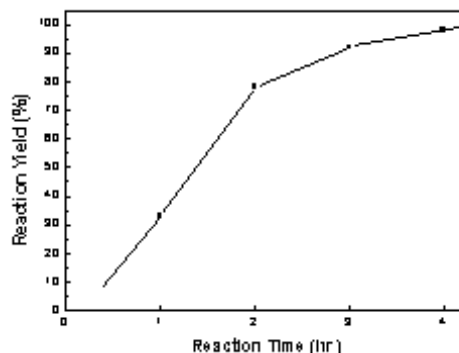


Fig. 5. The relationship between reaction yield and reaction time in synthesis reaction of tris(silatranyloxyethyl) amine from silica.

#### 4. 결론

국내 포항지역의 비정질 실리카(규질이암) 또는 결정성 실리카와 트리에탄올아민의 반응에서 트리스실라트라닐옥시에틸아민을 얻을 수가 있었다. 이 반응 등에서 질소가스의 유량, 반응온도, 반응시간, 실리카와 트리에탄올아민의 비율에 따라 반응율이 현저히 달라지는 것

을 확인할 수 있었다. 규질이암으로부터 트리스실라트라닐옥시에틸아민을 얻는 최적조건은 질소분위기, 약 210°C의 온도에서 0.1mol%의 촉매 NaOH을 첨가하면 반응속도가 증가하여 4시간 정도이며, 이때 반응 수율은 99.6% 이었다.

### 참고문헌

- Kemmitt, T and Henderson, W, Australian (1998) Journal of Chemistry, 51(11) 1031 - 1035  
김병규, 김종석, 장희동 (2007) J. Miner. Soc. Korea, 20(3), 155-163 .