

폴리실란의 합성 (II): 초음파 화학적 연구

李揆煥* · 全兌夏

한남대학교 이과대학 화학과
(1998. 7. 31 접수)

Syntheses of Disubstituted Polysilanes (II): Sonochemical Study

Gyu-Hwan Lee* and Tae-Ha Jeon

Department of Chemistry, Han Nam University, Taejon 306-791, Korea

(Received July 31, 1998)

요 약. 크기가 큰 치환기의 폴리실란 $-[2-(R^1R^2\text{-phenyl})propyl]Si[R^3]-$ [예: $R^1=R^2=H$, $R^3=n\text{-hexyl}$; 폴리(2-페닐프로필)(n-헥실)실란]을 초음파 화학적 방법을 사용하여 Wurtz 축합반응에 의해 합성하였다. 초음파는 톨루엔 용매 중 금속 나트륨을 분산시켜 작은 크기와 높은 표면 활성의 나트륨을 형성하였으며 이에 의해 Wurtz 축합반응이 진행되었고 또한 초음파는 부 생성물인 염화나트륨이 나트륨 표면에 침착되는 것을 방지하여 표면활성이 지속적으로 유지되도록 하여 효율적인 반응이 기대되었다. 폴리실란 생성물은 저분자량의 중합체(분자량 $\sim 10^3$)와 고분자량의 중합체(분자량 $\sim 10^6$)의 혼합물로 얻어 졌다. 전체 수득률은 75-99% 이었으나 R^3 가 n-hexyl기인 경우에는 혼합비율은 고분자량 중합체가 주 생성물로, cyclohexyl 또는 2-phenylethyl기인 경우에는 저분자량 중합체가 주 생성물로 얻어져 폴리실란의 치환기 종류에 영향을 받는 것으로 나타났으나 R^1 , R^2 의 변화는 영향을 나타내지 않았다.

ABSTRACT. Polysilanes with sterically bulky substituents, $-[2-(R^1R^2\text{-phenyl})propyl]Si[R^3]-$, such as poly(2-phenylpropyl)(n-hexyl)silane [$R^1=R^2=H$, $R^3=n\text{-hexyl}$] were prepared by Wurtz-type coupling reactions with Na using a sonochemical method. The high-intensity ultrasound provided the formation of high quality Na dispersion in toluene and its active surface which was important for the synthesis of polysilanes in Wurtz-type coupling reaction was freshly and continuously regenerated during the process. The polysilanes products were mixtures of high molecular weight polymers with \bar{M}_w of $\sim 10^6$ and low molecular weight polymers with \bar{M}_w of $\sim 10^3$. It was found that the formation of high molecular weight polymer was greatly influenced by the substituents R^3 , directly attached to Si. On the contrary, changes on substituents (R^1 , R^2) gave no influences at all. Overall yields for polysilanes were 75-99% in general but high molecular weight polysilanes were obtained as a major product when substituent R^3 is n-hexyl group and low molecular weight polysilanes were obtained as a major product when substituent R^3 is cyclohexyl and 2-phenylethyl groups. Effects of reaction conditions to polysilane yields were investigated.

서 론

폴리실란은 규소-규소 결합을 기본 골격으로 하고 유기 치환기를 갖는 무기고분자 화합물의 하나로서^{1,2} 대표적인 특성은 규소-규소 결합의 기본 골격 사슬을 따라 상당한 σ 전자의 비편재화가 허용되어 있어 이로 인해 강한 자외선 흡수 스펙트럼이 나타난다. 쿼텟이션되어 있는 불포화 탄화수소의 π 전자 비편재화와 비슷해서 σ 쿼텟이션이라고도 하는 폴리실란

의 이러한 전자적인 특징은 σ - σ^* 전자전이 결과 규소-규소 결합의 약화 및 끊어짐이 발생하게 되어 폴리실란이 광반응에 의한 lithography 등의 전자재료로 이용되거나³ 전자적 특성을 이용한 광감전도체 또는 비닐 고분자화반응의 반응개시제로서 활용이 기대되며 최근에는 비선형광학성질에 대해서도 많은 연구가 수행되고 있다.⁴ 이외에도 폴리실란은 세라믹 전구체 등의 목적으로도 활용이 가능하다.⁵

폴리실란이 처음으로 알려진 것은 1920년대 Kipping에 의한 폴리디페닐실란의 합성이며 이때의 금속 나트륨을 사용한 Wurtz-type 탈염소화 반응은 현재까지도 폴리실란의 일반적 제법으로 이용되고 있다.^{6,7} 1949년에는 Burkhard가 폴리디메틸실란을 합성하였는데 폴리디페닐실란과 폴리디메틸실란은 용매에도 녹지 않고 열에도 녹지 않으며 가공이 어려운 높은 결정성의 물질로서 당시에는 충분한 연구가 되지 않았다.⁸ 그후 60년대와 70년대에 저분자량의 올리고실란과 고리형 폴리실란의 연구가 계속되는 동안 폴리실란의 독특한 전자적 성질이 알려지기 시작하였다. 1975년 Yajima는 폴리디메틸실란을 고온, 고압하에서 열적 재배열시켜 폴리카보실란을 얻는 공정을 발표하였는데 폴리카보실란은 폴리디메틸실란과 다르게 용매에 녹고 열을 가해도 녹는 가공성을 가지고 있어 이로부터 탄화규소 섬유, 박막 등의 세라믹제품을 얻을 수 있었다.^{9,10} 80년대부터는 가용성 폴리실란의 연구가 활발해 졌는데 그 일부를 보면 폴리메틸페닐실란, 폴리디메틸디페닐실란 공중합체, 폴리실라스티렌 등이 있으며 페닐기의 도입으로 메틸기만의 높은 결정성을 깨고 가용성, 열연화성 성질을 부여하는 것으로 보고되고 있다. 근래에는 폴리카보실란과 폴리실란의 구조를 함께 갖는 폴리실라메틸레노실란이 국내에서 개발되어 새로운 목적의 물질로 발표되었다.¹¹ 이러한 연구결과에 의해 고분자 물성, 특성 등을 더 잘 이해하게 되었으며 새로운 목적으로의 활용과 응용을 위한 많은 연구가 진행되고 있다.

지금까지의 일반적인 폴리실란 제조 방법은 디알킬디염화실란을 환류 톨루엔 중에서 용융 금속 나트륨과 반응시키는 Wurtz 축합반응인 열적 합성방법이었다. 이 방법은 반응 특성상의 장점에도 불구하고 재현성이 비교적 낮고 수득률이 낮으며, 또한 생성물인 폴리실란을 저분자량과 고분자량 성분의 혼합물로 주는 것으로 알려져 폴리실란의 활용을 높이는 데 합성방법이 장애가 되어 왔다. 이의 요인으로는 동시에 진행되는 두 개의 고분자화 반응경로 또는 고분자화가 진행되면서 폴리실란의 용해도 등을 들 수 있으며 또한 반응시간이 길어짐에 따른 고분자량 성분의 back biting 반응경로에 따른 저분자량 성분의 형성 등을 들 수 있다.¹² 그러나 상업적인 용도로 활용하기 위해서는 이의 합성과정 중 폴리실란

의 치환기 구조를 조절할 수 있어야 물질의 특성을 최대한 살릴 수 있을 것으로 기대되며, 높은 재현성과 수득률, 그리고 혼합물이 아닌 단일 성분의 분자량 분포 등이 얻어져야 한다.

강한 세기의 초음파는 여러 범위의 화학 반응에 대해서 바람직한 결과를 주며, 특히 금속 표면이 반응에 참여하는 불균일계 화학 반응에 대한 증진 효과가 큰 것으로 알려져 있고 근래에 폴리실란의 새로운 합성방법으로 초음파를 이용한 연구가 많이 진행되고 있다.¹³⁻¹⁵ 초음파의 특징은 용매 증기 방울의 생성, 팽창, 폭축에 의해 나타나며^{16,17} 반응의 선택성 증가, 반응시간의 감소, 금속 활성의 증가 등의 효과를 주고 특히 불균일 반응에서 금속 표면의 계속적인 훑음(sweeping)에 의해 반응 부위의 활성도 유지 및 빠른 재생 효과를 준다.¹⁸ 뿐만 아니라, 용매 증기 방울의 붕괴가 일어나는 동안 상당히 높은 온도와 압력이 발생하게 되는데 sonochemical hot spot에 관한 연구에 의하면 반응 영역에서 기체상과 액체상의 실제적인 온도는 각각 약 5,000°C와 1,600°C로 보고되었으며 이로 인한 빠른 반응속도를 기대할 수 있다.^{19,20} 일반적으로 초음파를 이용해서 고분자화에 영향을 줄 수 있는 많은 요인들이 있는데 온도와 압력은 물론이고 액체 중에서 공동화(cavitation)에 영향을 줄 수 있는 용매의 점도, 표면 장력, 증기압인 물리적인 성질과 공동화의 수를 결정짓는 초음파의 강도가 중요한 인자이다.²¹⁻²⁴

본 연구진은 이미 큰 유기 치환기를 가진 가용성 폴리실란의 열적 반응에 관한 결과를 보고한 바 있으며¹² 본 연구에서는 새로운 합성방법으로서 초음파 합성방법을 이용해서 폴리실란을 합성하고자 하였고 결과를 기존의 열적 합성방법과 비교 검토해 보고자 하였다.

실 험

시약 및 기기

유기염화실란 화합물은 공기 중의 수분과 반응해서 가수분해되기 때문에 용매 등 반응에 사용한 n-헥산, 톨루엔, 테트라히드로퓨란 등은 사용하기 전에 나트륨/벤조페논 하에서 증류 건조시켰으며, 반응 유리 기구들은 불꽃 건조하였고 모든 실험은 질소 대기 하에서 수행하였다. 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실

렌, 1-헥센, 시클로헥센, 나트륨 등은 Aldrich Chemical사의 제품을 사용하였다. 반응 출발물질인 알릴디염화실란은 한국과학기술연구원에서 직접법으로 합성한 것을 사용하였다.²⁵

생성물 및 반응물을 확인하기 위해서 사용된 기체 크로마토그래피는 열전도도 검출기와 Packed column(OV 101-6ft, WHP 100/120, 19001A-D12)이 장착된 Hewlett Packard 5890 series II Gas Chromatography를 사용하였고, 폴리실란의 전자적 특성은 Shimadzu UV-3101PC UV-Visible-NIR Scanning Spectrophotometer로 측정하였다. 반응 완결 후에 합성된 생성물의 구조는 CDCl_3 용매를 사용하여 Bruker AM-200-SY(200 MHz)와 Varian Gemini 300 (300 MHz) 핵자기 공명 분광기(NMR)로 확인하였다. 폴리실란의 분자량 측정은 Waters 사의 Gel Permeation Chromatography(GPC)를 이용하였고(보정표준시료: Polystyrene, Polymer Laboratories사) 초음파의 발생장치인 Sonifier는 Branson사의 Model 450(Ultrasonic energy 20 KHz, Max. power 400 Watt; 1/2" Flat horn tip)을 사용하였다.

디유기디염화실란과 폴리디유기실란의 합성

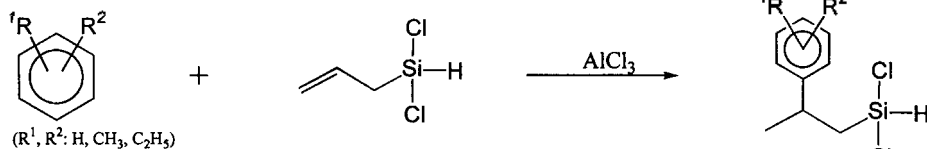
[2-(페닐)프로필]디염화실란의 합성. 폴리실란 출

발물질의 첫 번째 합성과정으로 [2-(페닐)프로필]디염화실란을 알릴디염화실란의 Friedel-Crafts반응을 이용하여 합성하였다(Scheme 1a). 이 방법은 한국과학기술연구원의 연구진에 의해 개발된 합성방법이다.²⁵ 적가갈대기와 환류콘덴서, 질소기체 유도관을 장치한 100 mL 3구플라스크에 벤젠 12.70 g(0.13 mol)과 무수알루미늄클로라이드 0.18 g(0.001 mol)을 넣고 냉각조에서 저어주면서 적가갈대기를 통해서 알릴디염화실란 3.0 g(0.13 mol)을 10분 동안 적가시키고 30분 동안 더 교반하여 주었다. 반응의 종료는 기체크로마토그래피 분석을 통하여 확인하였다. 반응이 종료된 후에 염화나트륨 0.78 g(0.13 mol)을 넣고 반응온도를 110°C 로 올려 1시간동안 교반하여 촉매의 활성을 제거하였다. 반응생성물을 진공중류($64-67^\circ\text{C}/0.6\text{ mmHg}$)하여 [2-(페닐)프로필]디염화실란 3.70 g(90%)을 얻었다.

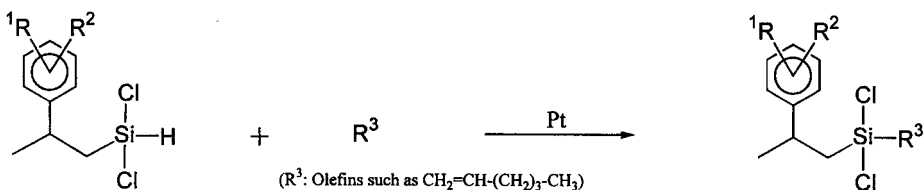
$^1\text{H-NMR}$: δ 1.42(d, $J=7\text{Hz}$, 3H, CH_3), 1.61-1.66 (m, 2H, CH_2) 3.19 (hex, $J=7\text{Hz}$, 1H, CH), 5.33 (t, $J=2\text{Hz}$, Si-H), 7.22-7.37(m, 5H, aryl-H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ 24.91(Si-CH_2), 30.37(CH_3), 34.89(CH), 126.51, 126.63, 128.68, 146.56(aryl-carbon)

같은 방법으로 [2-(페닐)프로필]디염화실란, [2-(메

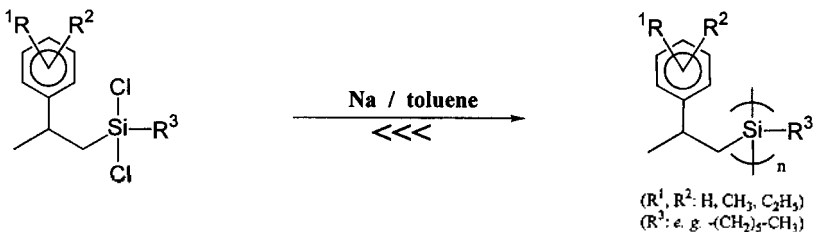
a. Friedel - Crafts Reaction



b. Hydrosilylation Reaction



c. Wurtz - type Coupling Reaction



Scheme 1. Preparations of polysilanes.

틸페닐)프로필]디염화실란, [2-(에틸페닐)프로필]디염화실란, [2-(디메틸페닐)프로필]디염화실란 등을 합성하였다.

[2-(메틸페닐)프로필][2-(페닐)에틸]디염화실란의 합성. 폴리실란 출발물질의 두 번째 합성과정으로 [2-(메틸페닐)프로필][2-(페닐)에틸]디염화실란을 [2-(메틸페닐)프로필]디염화실란의 수소규소화반응으로 합성하였다(Scheme 1b). 이 역시 한국과학기술연구원 연구진에 의해 개발된 합성방법이다.²⁵ 적가 깔대기와 환류콘덴서 그리고 질소기체 유도관을 장치한 100 mL 3 구플라스크를 불꽃 건조하여 질소 대기 하에서 유지하였다. 플라스크에 스티렌 8.67 g (0.083 mol)과 1% 염화백금산 용액 10 μ l를 넣고 적가깔대기를 통해서 [2-(메틸페닐)프로필]디염화실란 2.23 g(0.010 mol)을 천천히 첨가한 후 60 °C에서 2시간 동안 교반하여 주었다. 반응의 종료는 기체크로마토그래피 분석을 통하여 확인하였다. 반응생성물을 진공증류(130-132 °C/0.6 mmHg)하여 [2-(메틸페닐)프로필][2-(페닐)에틸]디염화실란 1.0 g(31%)을 얻었다.

¹H-NMR: δ 1.08-1.24(m, 2H, CH₂), 1.47-1.49(d, 3H, CH₃), 1.67-1.71(m, 2H, CH₂), 2.44(s, 3H, CH₃), 2.66-2.79(m, 2H, CH₂), 3.18-3.25(hex, 1H, CH), 7.13-7.38(m, 9H, aryl-H, phenyl-H); ¹³C-NMR: δ 21.6(SiCH₂), 22.8(CH₂Si), 25.6(CH₃), 28.4(CH₂), 30.7(CH₃), 35.3(CH), 126.2, 126.4, 127.5, 127.6, 127.7, 127.9, 128.6, 128.8, 129.3, 138.2, 142.5, 147.6 (aryl-carbons).

같은 방법으로 [2-(페닐)프로필](*n*-헥실)디염화실란, [2-(페닐)프로필](사이클로헥실)디염화실란, [2-(페닐)프로필][2-(페닐)에틸]디염화실란, [2-(메틸페닐)프로필](*n*-헥실)디염화실란, [2-(메틸페닐)프로필](사이클로헥실)디염화실란, [2-(메틸페닐)프로필][2-(페닐)에틸]디염화실란, [2-(에틸페닐)프로필](*n*-헥실)디염화실란, [2-(에틸페닐)프로필](사이클로헥실)디염화실란, [2-(에틸페닐)프로필][2-(페닐)에틸]디염화실란, [2-(디메틸페닐)프로필](*n*-헥실)디염화실란, [2-(디메틸페닐)프로필](사이클로헥실)디염화실란, [2-(디메틸페닐)프로필][2-(페닐)에틸]디염화실란 등을 합성하였다.

폴리[2-(페닐)프로필](*n*-헥실)실란의 합성. 두 개의 유기치환기를 갖는 폴리실란인 폴리[2-(페닐)프로필](*n*-헥실)실란은 Wurtz-type coupling 반응을 이용

하여 [2-(페닐)프로필](*n*-헥실)디염화실란을 탈염소화 촉합 반응시켜서 합성하였다(Scheme 1c). Wurtz-type coupling 반응의 모든 과정은 질소 대기 하, 빛이 차단된 조건에서 수행하였다. 용매인 톨루엔에 금속 나트륨을 넣고, 초음파를 이용해서 나트륨을 작은 알맹이로 분산시켜서 활성이 좋은 상태로 만든 후, 여기에 디유기디염화실란을 천천히 주입해 주면, 분산된 금속나트륨의 표면에서 탈염소화 촉합반응이 일어나 규소-규소의 결합을 기본 골격구조로 하는 폴리실란과 부 생성물인 염화나트륨이 생성된다. 반응의 진행 정도와 저분자량 및 고분자량 중합체의 합성 및 분포는 기체크로마토그래피와 자외선/가시선 흡수분광 분석법으로 확인하였으며, ¹H-NMR을 통해서 폴리실란의 구조를 확인하였다. 이 반응과정의 구체적인 예는 다음과 같다. 적가깔대기, 환류콘덴서 그리고 질소기체 유도관을 장치한 100 mL 3 구플라스크를 불꽃 건조하여 외부 광선을 차단시켜 주는 반응기 상자에 넣은 후 질소 대기 하에서 유지시키고, Fig. 1에서와 같이 반응장치를 준비하였다. Sonifier의 hom tip이 반응 플라스크내 용매에 잠기는 높이로 초음파 발생장치를 설치한 후 반응 플라스크에 톨루엔 30 mL과 나트륨 0.31 g(0.013 mol)을 넣고 30분 동안 초음파(초음파 에너지: 20 KHz, 출력: 150-200 watt)를 조사시켜 나트륨을 분산시켜 주었으며 이때의 온도는 톨루엔이 환류할 수 있는 상태이었다. 여기에 [2-(페닐)프로필](*n*-헥실)디염화실란 1.43 g(0.0047 mol)을 주사기뿔프로 10분 동안 천천히 주입시켜 주었으며 이후 10분 동안 환류 조건에서 반응시켜 완결시켜 주고, 기체크로마토그래피와 자외선 흡수분광기를 통해서 반응물의 존재여부 및 저분자량 중합체와 고분자량 중합체의 조성비를 확인하였다. 폴리실란은 빛에 민감하게 반응하므로 반응과정과 생성물 분리과정 중 외부 광선을 차단시켜 주었다. 생성물에 적당량의 톨루엔을 첨가하여 점도를 낮추고, 원심분리기를 이용해서 톨루엔에 녹는 부분과 녹지 않는 부분을 일차 분리한 후 다시 가용성 폴리실란 용액을 양끝 주사기 바늘 방법을 이용해서 따로운 일부 고체 나트륨 및 염화나트륨로부터 분리시켰다. 가용성 폴리실란의 톨루엔 용액을 회전식 증발기를 이용해서 용매를 제거시키고, 자외선/가시선 흡수분광기로 저분자량과 고분자량 중합체의 폴리실란의 조성비를 다시 확인하였다. 이소프

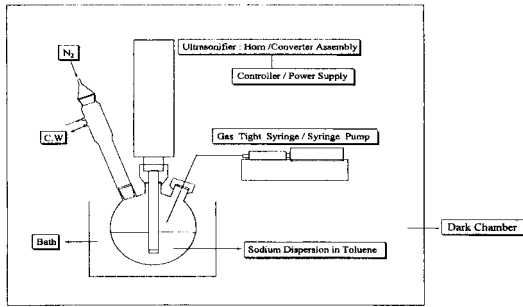


Fig. 1. Experimental apparatus for sonochemical preparation of polysilanes.

로필알콜 또는 *n*-헥산에 대한 용해도 차이를 이용해서 저분자량과 고분자량 폴리실란을 분리시키고 2시간 동안 진공조건을 시켰다. 불용성 부분은 물과 에탄올을 이용해서 나트륨의 활성을 제거시키고, 염화나트륨을 용해시켜 불용성 고체 성분들을 분리하였다. 이어서 자외선/가시선 흡수스펙트럼을 이용해서 폴리실란의 존재의 유무를 확인하였다. 폴리[2-(페닐)프로필](*n*-헥실)실란의 저분자량 중합체 0.03 g (2%)과 고분자량 중합체 1.54 g(89%)을 얻었다.

저분자량 폴리실란 중합체:

$$\lambda_{\max} = 282 \text{ nm} (\epsilon_{\max} \text{ per Si unit} = 7.63 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$$

$$\bar{M}_w = 1.8 \times 10^3, \bar{M}_n = 1.56 \times 10^3, R = 1.15$$

고분자량 폴리실란 중합체:

$$\lambda_{\max} = 327 \text{ nm} (\epsilon_{\max} \text{ per Si unit} = 2.33 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$$

$$\bar{M}_w = 2.6 \times 10^6, \bar{M}_n = 0.96 \times 10^6, R = 2.70$$

¹H-NMR 스펙트럼에서는 δ 7.1-7.4 ppm에서 아릴기 수소의 피크를 관찰할 수 있었고 δ 2.8-3.1 ppm에서 -CH-기 수소피크, δ 1.0-1.5 ppm에서는 CH₂기 수소피크를 확인함으로써 반응물인 디유기디염화실란의 스펙트럼과 일치하는 것으로 보아 단위 규소 주변의 구조적인 변화는 없는 것을 알 수 있었다.

같은 방법으로 폴리[2-(페닐)프로필](*n*-헥실)실란, 폴리[2-(페닐)프로필](사이클로헥실)실란, 폴리[2-(페닐)프로필](2-페닐에틸)실란, 폴리[2-(메틸페닐)프로필](*n*-헥실)실란, 폴리[2-(메틸페닐)프로필](사이클로헥실)실란, 폴리[2-(메틸페닐)프로필](2-페닐에틸)실란, 폴리[2-(에틸페닐)프로필](*n*-헥실)실란, 폴리[2-(에틸페닐)프로필](사이클로헥실)실란, 폴리[2-(에틸페닐)프로필](2-페닐에틸)실란, 폴리[2-(다메틸페닐)프로필](*n*-헥실)실란, 폴리[2-(다메틸페닐)프로필](사이클로헥실)실란, 폴리[2-(다메틸페닐)프로필](2-페

닐에틸)실란 등의 합성에 관한 실험을 하였다.

결과 및 고찰

폴리실란의 반응 출발물질인 디유기디염화실란은 한국과학기술연구원의 연구진에 의해 개발된 방법을 이용하여 합성하였는데 Scheme 1에서와 같이 알릴디염화실란의 알릴기에 Friedel-Crafts 반응에 의한 첫 번째 방향족 치환기의 도입과 다시 수소규소화반응을 통해 두 번째 알킬 또는 아릴알킬기 치환기를 도입시켜 합성하였다.²⁵ 이와 같이 얻어진 디유기디염화실란을 초음파 화학적 방법을 이용해서 Wurtz 축합 반응을 통해 폴리실란을 합성하였다. 본 연구에서의 폴리실란은 그 치환기가 큰 알킬기 또는 아릴기로서 일반적인 유기용매에 녹는 가용성의 성질이 있는 것으로 확인되었다.¹² 그러나 열적 방법을 이용하는 Wurtz 축합 반응이 고분자량의 중합체와 저분자량의 중합체가 함께 존재하는 이성분계 혼합물의 생성물 분포를 가지면서 낮은 재현성과 낮은 생성물 수득률, 긴 반응시간 등의 문제점들이 있어 초음파 화학적 방법을 이용하여 그 영향과 반응과정의 차이를 조사하고자 하였다.

금속 나트륨을 사용하는 Wurtz 축합반응과 같은 불균일 화학반응에 초음파를 적용시킬 때 두 가지 효과를 기대할 수 있다. 용액 중 초미세 공동(microscopic cavity)의 폭축에 의해 매질 내의 분자들이 강하게 교반하므로써 열이 발생하여 금속 나트륨을 용융시키고 또한 작은 입자로 분산시켜 주게 된다. 이때 생성되는 나트륨 분산입자는 기계적 교반기에 의해 생성된 분산입자보다 크기가 작아 금속 표면적이 증가하게 되며 톨루엔 용액 중 반응속도를 크게 증진시켜 주게 된다.²⁶ 또한 지속적으로 작용하는 초음파는 금속 표면에 반응 부 생성물로서 침적되는 염화나트륨을 제거시켜 금속 나트륨의 표면을 깨끗이 유지시켜 화학적 활성을 계속 유지시켜 줄 수 있다.²⁷

본 실험에서는 이러한 장점의 초음파를 이용해서 가용성 폴리실란의 고분자량 중합체를 합성하고자 하였다. 여러 종류의 다양한 치환기 R¹, R², R³를 갖는 디유기디염화실란에 대해 얻은 결과를 Table 1에 정리하였다.

폴리실란을 합성하기 위한 반응 시간을 보면, 용매인 톨루엔이 환류하는 반응온도 조건에서 초음파

Table 1. Preparation of polysilanes by sonochemical method^(a)

No	Substituent			Polymer Yield (%) ^(b)		Low M.W. Polymer		High M.W. Polymer	
	R ¹	R ²	R ³	Low M.	High M.	λ_{max} (nm)	$\bar{M}_w \times 10^3$	λ_{max} (nm)	$\bar{M}_w \times 10^6$
1	H	H	n-Hexyl	3	95	286	1.00	323	2.31
2	H	H	Cyclohexyl	98	trace	281	0.99	320(*)	**
3	H	H	Phenylethyl	75		281	0.91		
4	H	CH ₃	n-Hexyl		99			325	1.21
5	H	CH ₃	Cyclohexyl	76	trace	283	1.06	326	**
6	H	CH ₃	Phenylethyl	95		284	0.89		
7	H	CH ₂ CH ₃	n-Hexyl	2	89	282	1.30	327	1.60
8	H	CH ₂ CH ₃	Cyclohexyl	94	trace	282	1.19	325	**
9	H	CH ₂ CH ₃	Phenylethyl	99		282	1.39		
10	CH ₃	CH ₃	n-Hexyl		95			327	3.10
11	CH ₃	CH ₃	Cyclohexyl	98	trace	282	1.33	327	**
12	CH ₃	CH ₃	Phenylethyl	92		281	1.18		

*Shoulder peak, **Not measured, ^(b)Reaction conditions: Toluene reflux temperature, Under N₂ atmosphere, Sonication time 10 min, ^(b)Polymers were separated by fractionation method using solvent polarity differences.

에 의해 반응물이 모두 소모되는데 실험 정도가 소요되었는데 이는 열적반응의 경우 같은 조건에서의 4시간과 비교하였을 때 초음파 반응 방법의 효율성을 보여 주는 단적인 결과라고 할 수 있다. 일반적으로 Wurtz 축합 반응에 의해 합성된 폴리실란은 고분자량 중합체와 저분자량 중합체의 혼합물로 얻어지는데 이 혼합물은 이소프로필알콜 또는 *n*-헥산에 대한 고분자량 중합체와 저분자량 중합체의 용해도 차이를 이용하여 분리할 수 있다. 이 방법으로 분리시킨 저분자량 중합체는 오일 상태의 액체 형상을 띠고 있었고, 고분자량 중합체는 얇은 막의 고체 형태로 얻을 수 있었으며 유기용매에 녹는 성질을 지니고 있었다. 반응 결과 중 저분자량 중합체와 고분자량 중합체의 수득률을 볼 때, 초음파방법에서는 규소에 *n*-헥실기가 있는 경우 고분자량 중합체가 85-99% 얻어졌다. 이는 열적 반응의 0-27% 수득률과 비교할 때 매우 바람직한 결과라고 볼 수 있다. 그러나 초음파를 이용하여 폴리실란을 합성하고자 한 본 연구에서는 생성물의 분포가 극단적으로 양분화하는 현상을 보여 주었다. 결과 중 Fig. 2에 본 연구에서 합성한 폴리실란 (a) (폴리[2-(페닐)프로필](*n*-헥실)실란, (b) 폴리[2-(디메틸페닐)프로필](*n*-헥실)실란, (c) 폴리[2-(디메틸페닐)프로필](사이클로헥실)실란, (d) 폴리[2-(디메틸페닐)프로필](2-페닐에틸)실란을 반응후 분리시키지 않은 상태로의 생성물에 대한 자외선/가시선 흡수 스펙트럼을 나타내었다. 폴리실

란의 경우 규소와 규소결합골격의 전자들의 들뜸에 의해서 특성적으로 강한 흡수스펙트럼이 나타나는데, 저분자량 중합체의 λ_{max} 값은 282 nm에서, 고분자량 중합체의 λ_{max} 은 327 nm에서 관측되고 있다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 폴리실란 (a)와 (b)의 경우는 고분자량의 폴리실란 중합체가 주 생성물로 얻어졌으며 폴리실란 (c)와 (d)의 경우는 저분자량의 폴리실란 중합체가 주 생성물로 얻어졌다. 폴리실란의 고분자화 정도는 GPC로 평균 분자량을 측정하였으며 예로 폴리[2-(페닐)프로필](*n*-헥실)실란에 대한 크로마토그램을 Fig. 3에 나타내었다. 자외선/가시선 흡수 스펙트럼에서 λ_{max} 값이 282 nm에서 관측된 저분자량 중합체의 경우 \bar{M}_n 가 $\sim 10^3$ 부근이었으며 λ_{max} 값이 327 nm에서 관측된 고분자량 중합체의 \bar{M}_n 는 $\sim 10^6$ 정도로 나타났다. 또한 열적 반응과 초음파 반응 방법으로 얻은 생성물들에 대해 분광학적 분석과 평균 분자량의 측정값을 비교해 볼 때 유사한 결과를 주고 있어 동일한 생성물이 형성되고 있는 것을 확인할 수 있었으며, TGA에 의한 열적 성질을 조사한 결과도 열적 반응에 의한 폴리실란과 유사하며 치환기의 변화에 따른 변화가 거의 없음을 알 수 있었다.

본 연구에서 다양한 치환기의 디염화실란을 준비해서 초음파를 이용하여 고분자량의 폴리실란을 합성하고자 하는 이유 중의 하나는 초음파를 Wurtz 축합 반응에 이용할 때 비교적 크기가 큰 치환기들의

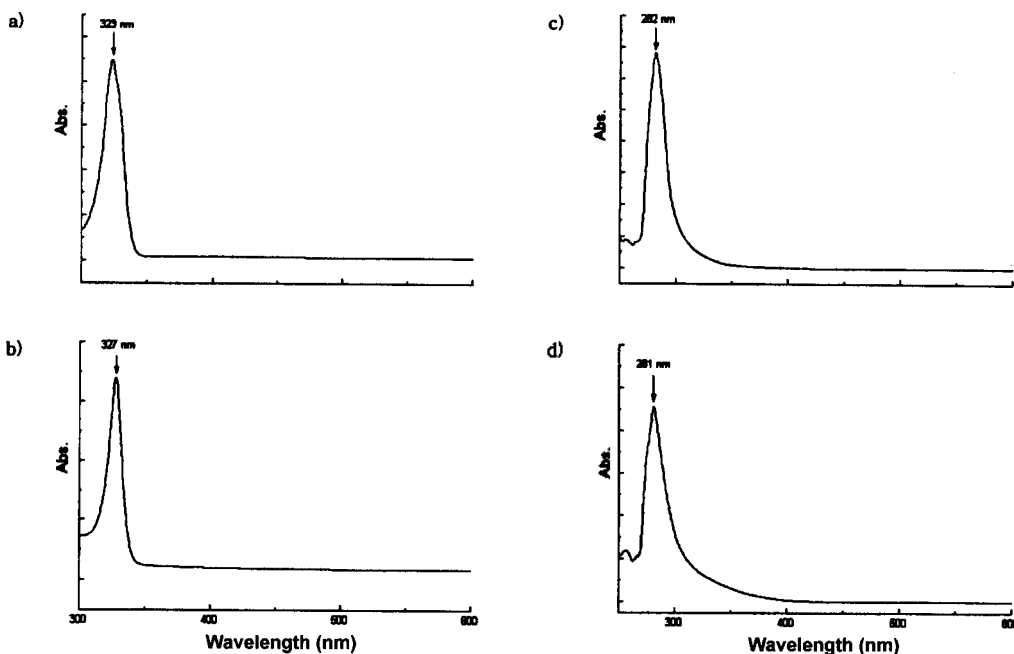


Fig. 2. UV/Vis Spectra of polysilanes prepared by sonochemical Method. (a) Poly(2-phenyloropyl)(*n*-hexyl)silane, (b) Poly(2-(dimethylphenyl)propyl)(*n*-hexyl)silane, (c) Poly(2-(dimethylphenyl)propyl)(cyclohexyl)silane, (d) Poly(2-(dimethylphenyl)propyl)(2-phenylethyl)silane

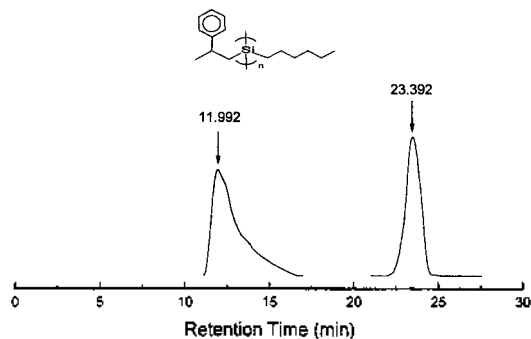


Fig. 3. GPC Chromatograms of polysilanes prepared by sonochemical method.

영향을 확인하고자 하는 것이다. 그러나 Table 1에서 확인할 수 있는 치환기의 영향은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 반응성이 비교적 높게 유지되는 몰루엔의 환류온도를 반응온도로 했을 때 생성물인 폴리실란의 분포는 극단적인 현상을 보이고 있다. 치환기 R^1 과 R^2 의 고분자량 중합체 형성에 대한 영향은 거의 없으며 반면에 R^3 치환기의 영향은 뚜렷하게 나타나고 있다. 실험 1, 4, 7, 10에서와 같이 고분자량 중합체를 높은 수득률로 주는 경우는 규소 원자에

결합하고 있는 R^3 치환기인 *n*-헥실기가 있는 출발물질들이며 모두 거의 정량적이라고 할 수 있는 수득률의 고분자량 중합체가 합성되었으며 실험 2, 5, 8, 11의 R^3 치환기가 사이클로헥실기인 경우에는 저분자량 중합체가 정량적인 주 생성물이면서 고분자량 중합체가 미량으로 존재하는 것을 분리, 농축 후에 분광학적 방법으로 확인하였다. 그러나 실험 3, 6, 9, 12의 R^3 치환기가 페닐에틸기인 경우에는 저분자량 중합체만이 정량적인 주 생성물이며 고분자량 중합체의 존재를 확인하지 못하였다. 이러한 결과는 분자 모델을 이용한 고찰에서 R^3 치환기가 *n*-헥실기, 사이클로헥실기, 페닐에틸기로 변화하면서 분자 구조에서 입체장애 효과의 차이가 존재하는 것으로 (Fig. 4) 생각되었다.

폴리실란의 분자량 분포가 이와 같이 이성분계로 나타나는 이유에 관해서는 여러 가지 해석이 있으나 주로 합성과정 중의 메카니즘에 의한 것으로 생각되고 있다.² 선형 폴리실란의 형성과정 중 치환기의 영향으로 사슬 끝결이 꺾이게 되며 반복단위가 증가할수록 사슬 끝결의 꺾임이 증가하게 되고 사슬이 성장하는 활성자리(active site)가 반대쪽의 사슬 끝 부

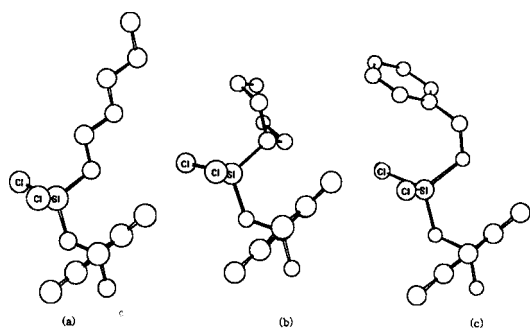


Fig. 4. Molecular structure models of diorganodichlorosilanes. (a) [2-(Dimethylphenyl)propyl](*n*-hexyl)dichlorosilane, (b) [2-(Dimethylphenyl)propyl](cyclohexyl)dichlorosilane, (c) [2-(Dimethylphenyl)propyl](2-phenylethyl)dichlorosilane

분과 반응하여 고리형 폴리실란의 형성이 가능하게 된다. 이때 안정한 화합물의 형성을 위해서는 반복 단위가 5 내지 7 정도의 고리형 폴리실란의 구조가 기대되며 이 경우의 분자량이 약 1,000에서 1,400 정도가 되고, 이는 합성된 저분자량 중합체에 대해 측정된 평균 분자량 값과 일치하고 있다. 분자 모델을 고려해 볼 때도 반복 단위가 5 이하 일때는 고리 스트레인이 커서 안정하지 못하고 반복 단위가 8 이상으로 증가할수록 실란 골격이 지그재그 형태로 구부러진 상태에서 고리형 폴리실란을 형성할 때는 규소 원자의 치환기에 의해 입체장에 효과가 크게 증가하는 것을 판단할 수 있었다. 이와 같은 고리형 폴리실란의 형성과 동등하게 head-to-tail 반응 방법에 의한 선형 폴리실란의 형성도 계속 될 수 있으므로 이러한 과정에 의해 평균 분자량 10^6 정도의 선형 고분자량 중합체가 형성된다고 볼 수 있다. 따라서 저분자량 중합체와 고분자량 중합체의 폴리실란은 메카니즘 상에서 그 형성 과정이 차이가 있는 것으로 판단

되며 또한 두 형성 과정이 서로 경쟁적일 수도 있기 때문에 반응 조건에 따라 두 저분자량 중합체와 고분자량 중합체의 형성 수득률이 변화할 것으로 판단된다. 그러나 최종 생성물의 형성 및 반응 수득률에 변화를 줄 수 있는 두 가지 요인이 반응 메카니즘에 존재하고 있어 이의 영향을 고려해야만 한다. 첫째는 활성자리에 의한 사슬 중 back biting 반응이 발생하여 저분자량의 고리형 폴리실란이 형성될 수 있다.² 따라서 고분자량의 선형 폴리실란이 형성되었다가 저분자량의 폴리실란으로 분해(degradation or fractionation)가 진행될 수가 있다. 둘째로 고분자량 폴리실란의 빛에 대한 반응성이다. 현재 진행 중인 연구의 부분적인 결과로는 용액 중 고분자량 폴리실란은 빛에 의해 분해되어 저분자량의 중합체로 진행하는데 광분해 생성물이 저분자량의 폴리실란의 물성 및 분자량과 일치하는 것을 확인하였으므로 이러한 광반응에 의한 영향을 배제시켜 주어야만 한다.²⁸ 이와 같이 고분자량의 선형 폴리실란은 반응 메카니즘상 또는 최종 생성물의 광반응성 등의 이유로 저분자량의 폴리실란으로 진행이 가능한 반면 저분자량의 폴리실란은 어떠한 방법으로도 다시 고분자량의 폴리실란으로 진행하지 않으므로 본 연구의 목표인 고분자량 폴리실란의 합성 반응에 관해서 반응 조건에 대한 세밀한 적용이 필요하였다.

초음파를 이용하여 화학반응을 진행시킬 때에 반응온도를 낮게 유지시켜 주기도 하는데 이는 반응의 선택성을 높이기 위한 것이다.^{26,27} 앞 실험의 초음파 반응은 내부 반응 온도를 용매인 톨루엔의 환류온도로 하여 수행한 결과이었다. 그러나 반응 온도 변화의 영향을 보기 위해 반응용기 외부에 냉각조를 설치해서 내부 반응 온도를 조절하였고 그 결과를 Table 2에 정리하였다.

Table 2. Preparation of polysilanes by sonochemical method with controlled reaction temperatures

No	Substituent			Reaction Temp. ^{a)} (°C)	Reaction Time (Min)	Polymer Yield(% ^{b)})	
	R ¹	R ²	R ³			Low M.W.	High M.W.
13	H	H	<i>n</i> -Hexyl	50	45		
14	H	H	<i>n</i> -Hexyl	Reflux ^{a)}	15	61.4	4.0
				Reflux ^{a)}	30		
15	Me	Me	<i>n</i> -Hexyl	80	10	56.5	14.7
				80	30	66.7	13.3
16	H	Me	H	60	30	97.2	

^{a)} Reflux in toluene, ^{b)} Polymers were separated by fractionation method using solvent polarity differences.

톨루엔 환류 온도에서 초음파방법으로 반응시간 10분에 고분자량 폴리실란이 주 생성물로 얻어졌던 반응물인 실험 13의 [2-(페닐)프로필](*n*-헥실)디염화실란은 50°C에서는 반응시간 45분에도 저분자량 중합체만이 형성되고 고분자량 중합체를 형성하지 않으며 미반응 출발물질이 검출되어 반응온도를 톨루엔 환류 온도로 올려준 결과 15분 후 완결되었고 저분자량 중합체가 주 생성물이며 고분자량 중합체가 미량 얻어졌다. 이러한 결과는 낮은 반응온도에서는 디유기디염화실란의 반응성이 크게 저하되었으며 반응시간이 길어지는 결과로 저분자량 중합체가 주 생성물로 얻어졌다고 생각되었다. 특히 반응 초기에 선형 폴리실란의 형성이 반응 완결 후 생성물의 분포에 큰 영향을 주는 것으로 판단되었다. 실험 14에서는 초기 반응온도 85°C로 반응을 30분간 진행시키고 다시 톨루엔 환류온도로 올려 반응시킨 결과 저분자량의 중합체가 주 생성물이지만 고분자량의 중합체의 수율이 10% 정도 증가한 것으로 나타나 반응온도가 높을수록 고분자량의 중합체가 많이 형성됨을 알 수 있었다. 실험 15에서는 치환기 R¹와 R²가 다른 출발물질 [2-(디메틸페닐)프로필](*n*-헥실)디염화실란을 반응온도 80°C에서 30분간 반응시킨 결과 실험 14와 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 이는 치환기 R¹와 R²의 변화가 생성물의 분포에 큰 영향을 주지 않고 있는 것으로 판단하게 한다.

실험 16의 출발물질 [2-(메틸페닐)프로필]디염화실란은 R³가 수소로서 규소에 수소가 직접 연결되어 있어 규소원자의 입체장애효과가 작은 화합물인데 반응온도를 60°C로 유지시켜 주고 초음파 화학적 방법으로 폴리실란을 합성하고자 하였을 때에 저분자량의 중합체만이 얻어졌다. 이는 앞에서와 같이 낮은 온도에서의 낮은 반응성과 선택성으로 인한 저분자량 중합체의 형성이 R³와 같은 치환기의 입체장애효과 이외에 반응 온도의 영향도 크게 작용하고 있음을 보여 주고 있으며 반복된 실험에서 재현성을 확인할 수 있었다.

결 론

큰 유기 치환기 때문에 가용성의 성질을 지니는 폴리실란의 고분자량 중합체를 유기용매인 톨루엔 속에 분산시킨 금속 나트륨에 의한 Wurtz 축합 탈염

소화 반응을 통해 합성하였으며 초음파 화학적 방법을 사용하여 합성 반응에 대한 반응 조건 등을 조사, 검토하였다. 초음파 화학적 방법에 의해 불균일 반응계의 금속 나트륨 표면이 항상 활성화된 상태로 유지되므로 치환기의 변화와 반응온도의 영향이 민감하게 나타나는 것으로 생각되었으며 이로 인해 고분자량 폴리실란의 합성에 관한 반응경로에 대해 고찰할 수 있었으며 반응 조건을 확립할 수 있었다.

본 연구에 도움을 주신 한국과학기술연구원의 정일남 박사님께 감사드리며 또한 이 논문은 1997년도 한국과학재단 핵심전문연구(과제번호 971-0306-047-1) 지원에 의하여 수행된 결과로 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Kim, H. K.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3321.
2. Matyjaszewski, K.; Greszta, D.; Jeffrey, S. H.; Kim, H. K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 59.
3. Kani, R.; Nakano, Y.; Yoshida, H.; Mikoshiba, S.; Hayase, S. *J. Polymer Sci.: Part A. Polym. Chem.* **1997**, *35*, 2355.
4. Miller, R. D.; Thomson, D.; Sooriyakumaran, R.; Fickes, G. N. *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.* **1991**, *29*, 813.
5. Suzanne, M.; Bushnell, W.; Michael, J. M.; John, H. S. *Polymer*. **1996**, *37*, 2067.
6. Kipping, F. S. *J. Chem. Soc.* **1924**, *125*, 2291.
7. Robert, E. B.; Cragg, R. H.; Richard, G. J.; Anthony, C. S. *Nature* **1991**, *353*, 26.
8. Yajima, S.; Hayashi, J.; Omori, M. *Chem. Lett.* **1975**, 931.
9. Mazdiyasi, K. S.; West, R.; David, L. D. *J. Am. Ceram. Soc.* **1978**, *61*, 504.
10. Trujillo, R. E. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *198*, C 27.
11. Jung, I. N.; Lee, G.-H.; Suk, M.-Y.; Yeon, S.-H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1991**, *12*, 706.
12. Jang, S.-H.; Park, C.-K.; Song, Y.-S.; Lee, G.-H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1996**, *17*, 443.
13. Christian, P.; Souza, B.; Jayne, C.; Claude, D.; Luche, J.-L. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5761.
14. Miethchen, R. *Ultrasonics* **1992**, *30*, 173.
15. Mason, T. J. *Ultrasonics* **1986**, *24*, 245.
16. Price, G. J.; Norris, D. J.; West, P. J. *Macromolecules* **1993**, *25*, 6447.
17. Boudjouk, P. *J. Chem. Ed.* **1986**, *63*, 427.

18. Price, G. J. *J. Chem. Soc.; Chem. Comm.* **1992**, 1209.
19. Suslick, K. S.; Hammerton, D. A.; Raymond, E. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5642.
20. Didenko, Y. T.; Nastich, D. N.; Pugach, S. P.; Polovinka, Y. A.; Kvochka, V. I. *Ultrasonics* **1994**, *32*, 71.
21. Worsley, D.; Mills, A. *Ultrasonics* **1992**, *30*, 333.
22. Lorimer, J. P.; Mason, T. J.; Fiddy, K. *Ultrasonics* **1991**, *29*, 338.
23. Akulichev, V. A. *Ultrasonics* **1986**, *24*, 8.
24. Mak, K.; Gauthier, J. *Ultrasonics* **1993**, *31*, 245.
25. Yeon, S.-H.; Lee, B. W.; Kim, S. I.; Jung, I. N. *Organometallics* **1993**, *12*, 4887.
26. Sehgal, C.; Steer, R. P.; Sutherland, R. G.; Verrall, R. E. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 2242.
27. Suslick, K. S.; Casadonte, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3459.
28. Lee, G.-H. Manuscript in Preparation for Publication.