

Siloxylcellulose 유도체의 합성

홍재진·양재건[†]

단국대학교 이과대학 화학과
(1998년 9월 28일 접수, 1998년 12월 8일 채택)

Synthesis of Various Siloxylcellulose Derivatives

Jae-Jin Hong and Jae-Kun Yang[†]

Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received September 28, 1998; accepted December 8, 1998)

요약 일반적으로 셀룰로오스는 그 골격구조 안에 서로 다른 반응성을 갖는 3개의 히드록시기를 가지고 있다. 이 기능기에 trimethylsiloxy-, vinyl-dimethylsiloxy-, allyldimethylsiloxy-, phenyldimethylsiloxy-, 3,3,3-trifluoropropyl-dimethylsiloxy-과 tris(trimethylsiloxy)siloxy-기를 치환반응을 이용하여 도입하였다. IR, NMR, 그리고 원소분석을 이용하여 그 구조분석 및 치환도, 그리고 siloxylation agent의 반응성을 검토하였다. 치환도는 각각 2.5, 2.2, 2.1, 2.2, 2.6, 0.7이었다.

Abstract: Cellulose has three hydroxyl groups with different reactivity. By substitution reaction, trimethylsiloxy-, vinyl-dimethylsiloxy-, allyldimethylsiloxy-, phenyldimethylsiloxy-, 3,3,3-trifluoropropyl-dimethylsiloxy- and tris(trimethylsiloxy)siloxy-cellulose were synthesized. IR, NMR, and elemental analysis were used for confirming their structures, degree of substitution (D.S.) and the reactivity of siloxylation agent, respectively. The D.S. values were 2.5, 2.2, 2.1, 2.2, 2.6, 0.7 for the corresponding siloxylcellulose.

Key words: Siloxylcellulose, Siloxylation, D.S. (degree of substitution)

1. 서 론

천연 셀룰로오스 및 그 유도체들은 매우 흥미로운 구조적 특징 때문에 물리적인 외압에 의한 변형이 어렵고 이 때문에 여러 생명체, 특히 식물 및 곤충의 골격구조를 이루고 있다. 이것은 Figure 1같이 C3위치의 히드록시기가 인접한 글루코오스 단위에 있는 산소원자와의 수소결합이 용이하기 때문이다[1]. 또한 이러한 셀룰로오스는 분자구조 안에 히드록시기를 갖고 있기 때문에 화학적인 변형이 가능하다. 이러한 물리적, 화학적 성질 때문에 셀룰로오스의 다양한 유도체 합성은 새로운 물성과 다양한 화학적 가능성을 갖는 신소재를 무한히 만들어 낼 수 있는 매우 흥미로운 분야이며 이미 celluloseacetate, cellulosenitrate, methylcellulose, carboxymethylcellulose 등과 같이 실용화된 여러 유도체들이 널리 사용되고 있다.

본 연구에서는 셀룰로오스 유도체의 이러한 잠재력을 감안하여 여러 가지 유기실리콘 화합물을 이용한 유도체 합성을 모색하게 되었다. Trimethylchlorosilane을 siloxylation agent로 이용한 trimethylsiloxy-cellulose는 이미 셀룰로오스의 선택적인 아세틸화 반응을 위한 중간물질로서[2], 또는 셀룰로오스의 활성화를 위한 중간생성물로서 보고된 바 있다[3]. 또한 siloxylation agent의 셀룰로오스에 대한 몰비를 증가시키면서 그 치환도를 검토한 경우, 글루코오스 단위에 대하여 trimethylchlorosilane을 1:9 몰 반응시켜 2.75의 치환도를 얻어낸 경우에서부터[4], siloxylation agent로서

일반적으로 사용하는 chlorosilane대신에 silylamide를 이용하여 부피가 큰 methyldiphenylsiloxy기에 대해서도 평균 2.5의 치환도를 얻어내기도 하였다[5].

이러한 반응들은 크게 고체상태인 셀룰로오스와 액체상태인 siloxylation agent를 반응시키는 불균일계[6]와 DMAc/LiCl 용매계[7]를 이용하여 셀룰로오스를 액상으로 만들어 반응시키는 균일계로 나눌 수 있다. 균일용매계를 이용하여 chlorosilane이 아닌 hexamethyldisiloxane을 siloxylation agent로 이용하여 치환도가 1.55인 trimethylsiloxy-cellulose를 얻어내기도 하였다[8]. 그러나 DMAc/LiCl 용매계는 그 치환도를 높이는 데는 큰 역할을 하지만 분리, 정제시 많은 어려움이 따르기 때문에 본 연구에서는 불균일계를 이용하여 siloxylation agent의 종류에 따른 변화를 관찰하였다.

이번 연구에서는 일반적인 trimethylsiloxy-cellulose의 합성방법을 응용하여 siloxylation agent의 알킬기를 trimethyl, 비닐, 알릴, 페닐, 3,3,3-trifluoropropyl, tris(trimethylsiloxy)기 등으로 바꿔가면서 새로운 여러 가지 siloxylcellulose유도체를 합성하면서 그 반응성을 검토하였으며, 특히 비닐, 알릴, 페닐을 도입함으로써 반응성 siloxylcellulose 유도체를 합성하였다.

2. 실험

2.1. 시약

Trimethylchlorosilane, vinyl-dimethylchlorosilane, allyldimethylchlorosilane, phenyldimethylchlorosilane, 3,3,3-trifluoropropyl-dimethylchlorosilane, tris(trimethylsiloxy)chlorosilane 등은 ABCR

[†] 주 저자 (e-mail: jkyang@dankook.ac.kr)

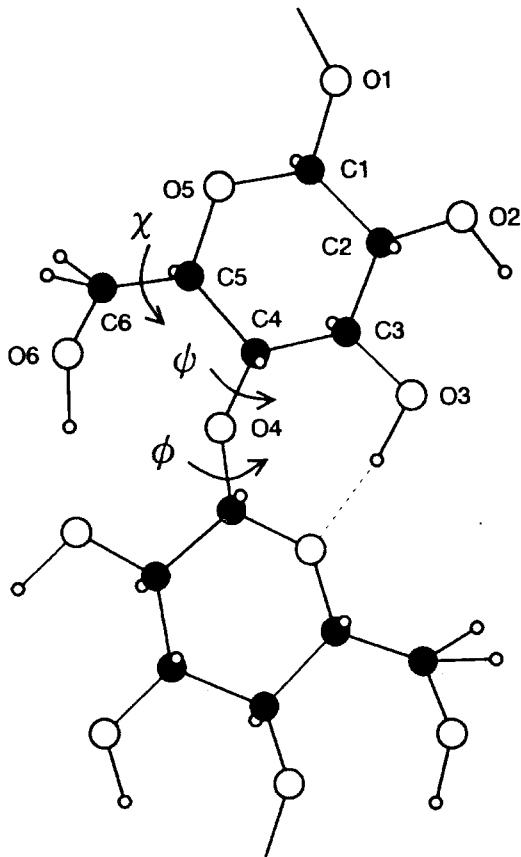


Figure 1. Intramolecular hydrogen bonding of cellulose.

Gmbh & Co.에서 구입하여 사용하였으며, 에탄올, THF, 피리딘 등은 덕산 이화학의 시약을 사용하여 일반적인 정제방법으로 정제한 후 사용하였다.

2.2. Siloxylcellulose의 합성

2.2.1. Cellulose의 activation

Whatman 사의 크로마토그래피용 종이(Ch. #1)를 잘게 부수고 H₂O/EtOH(1:1, v/v)에 48시간 동안 상온에 담가둔다. 다시 H₂O/EtOH(1:3, v/v)에서 24시간 동안 상온에서 담가두고 최종적으로 100% 에탄올에 3시간 동안 상온에서 침적한 후 100 °C/20 mmHg에서 15시간 건조한다.

2.2.2. 셀룰로오스의 siloxylation

활성화시킨 셀룰로오스 1 g을 취하여 피리딘 50 mL와 함께 24 시간동안 환류시키고 상온으로 냉각한 뒤 THF를 30 mL 가하고 trimethylchlorosilane을 글루코오스 단위에 대하여 1:9의 몰비로 첨가한다. 이때 약 30분에 걸쳐 방울방울 첨가하는 것이 중요하다. Siloxylation agent의 첨가가 끝나면 다시 10 mL의 THF를 더 첨가하고 상온에서 10시간 반응시킨다. 시간이 경과함에 따라서 반응물의 점성이 조금씩 증가하면 THF를 조금씩 더 첨가해 가면서 점도가 높아지지 않도록 조절해 준다. 10시간이 지나면 MeOH 100 mL와 함께 1시간 더 교반시키고 침전물을 여과 분리한다. 이 생성물을 MeOH로 몇차례 더 씻어주고 진공건조한다.

Vinyltrimethylsiloxylcellulose, allyldimethylsiloxylcellulose, phenyldimethylsiloxylcellulose, 3,3,3-trifluoropropyltrimethylsiloxylcellulose, tris(trimethylsiloxy)siloxylcellulose의 합성방법은 위에 기술한

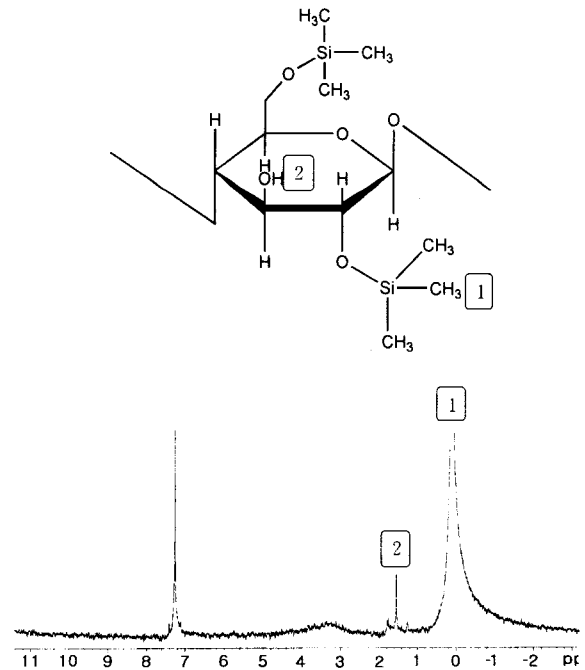


Figure 2. ¹H-NMR spectrum of trimethylsiloxylcellulose.

바와 동일하다.

2.3. 분석

NMR은 Varian FT-NMR (200 MHz) Gemini 2000을 사용하였는데, siloxylcellulose가 갖고 있는 Si-CH₃ 때문에 TMS를 기준물질로 포함하지 않는 CDCl₃를 NMR용 용매로 사용하였으며, 1% 불순물로 포함되어 있는 CHCl₃의 피크를 7.3 ppm에서 기준으로 하였다. IR은 ATI Mattson Co.의 Genesis series FT-IR을 사용하여 KBr pellet으로 만들어 측정하였다. 원소분석은 YANACO, MT-3을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Siloxylcellulose의 구조분석

3.1.1. Trimethylsiloxylcellulose

Figure 2의 ¹H-NMR에서는 Si-CH₃의 methyl proton을 0.1 ppm에서 폭이 넓은 singlet으로 관찰할 수 있으며 7.3 ppm에서 CDCl₃에 1% 포함되어 있는 CHCl₃의 proton을 관찰할 수 있다. 그러나 셀룰로오스의 글루코오스 단위 안에 있는 여러 proton들은 3~4 ppm 부근에서 묻혀버리기 때문에 확실하게 관찰되지 않는다.

Figure 3의 FT-IR에서는 지방족 C-H stretching band를 2900 cm⁻¹에서 볼 수 있으며 1100 cm⁻¹에서 전형적인 Si-O stretching band와 1200과 900 cm⁻¹에서 Si-C의 stretching band를 관찰할 수 있다. 그리고 3500 cm⁻¹부근에서 O-H vibration에 의한 peak가 많이 감소한 것으로부터 셀룰로오스가 가지고 있는 히드록시기가 siloxylation 되었음을 확인할 수 있었다. 그리고 조금 남아 있는 3500 cm⁻¹ 부근의 O-H peak는 셀룰로오스의 특성상 C3위치의 히드록시기로 사료된다. 그러나 셀룰로오스의 C2, C3, C6의 위치별 치환여부는 NMR 과IR을 통해서서는 위치확인이 힘들었다.

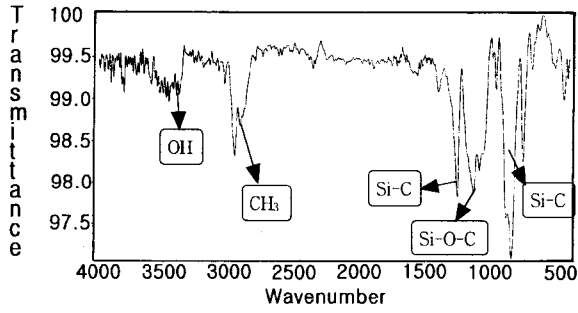


Figure 3. FT-IR spectrum of trimethylsiloxyethylcellulose.

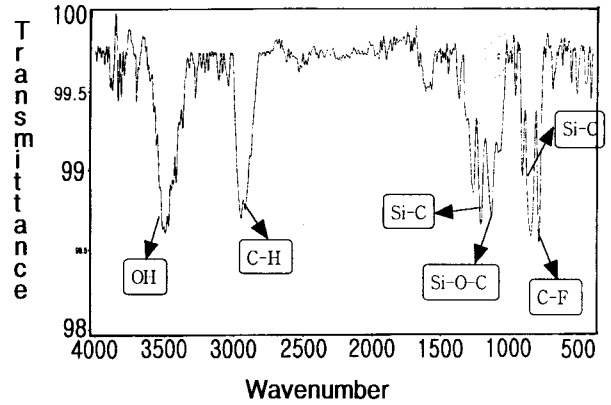


Figure 5. FT-IR spectrum of 3,3,3-trifluoropropyltrimethylsiloxyethylcellulose.

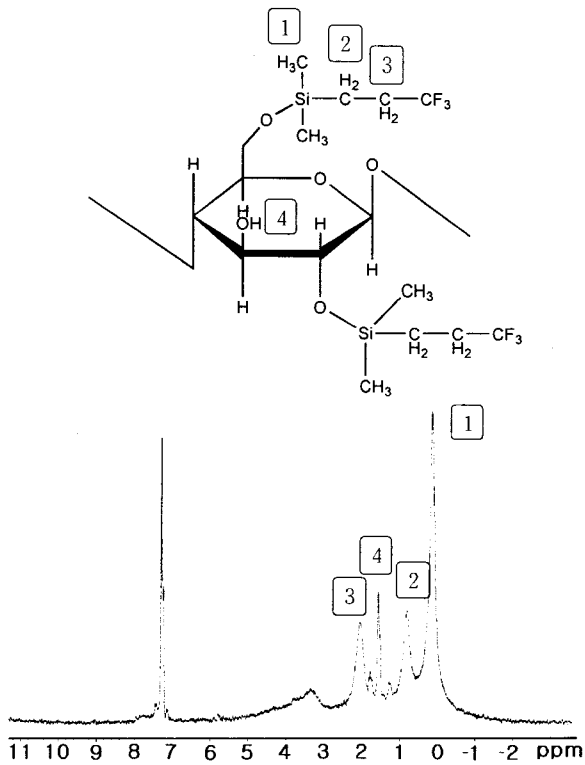


Figure 4. ¹H-NMR spectrum of 3,3,3-trifluoropropyltrimethylsiloxyethylcellulose.

3.1.2. 3,3,3-trifluoropropyltrimethylsiloxyethylcellulose

Figure 4에서 보면 trimethylsiloxyethylcellulose에서보다는 약간 낮은 쪽으로 이동된 0.69 ppm의 Si-C methyl proton을 관찰할 수 있으며 0.82, 2.04 ppm에서 propyl의 methyl proton을 관찰할 수 있다.

Figure 5에서는 전형적인 Si-O와 Si-C의 stretching이 많이 변형되어 나타남을 관찰할 수 있고 2900 cm⁻¹의 지방족 C-H결합의 stretching과 함께 3500 cm⁻¹에서 히드록시기가 관찰된다.

3.1.3. Vinyltrimethylsiloxyethylcellulose

Figure 6의 ¹H-NMR에서 역시 trimethylsiloxyethylcellulose에서와 마찬가지로 0.1 ppm부근에서 Si-CH₃의 methyl proton을, 그리고 5.9 ppm부근에서 vinyl proton을, 그리고 1.62 ppm 부근에서 치환되지 않은 셀룰로오스의 히드록시기와 수분 등의 수소결합에 의한 peak가 나타난다.

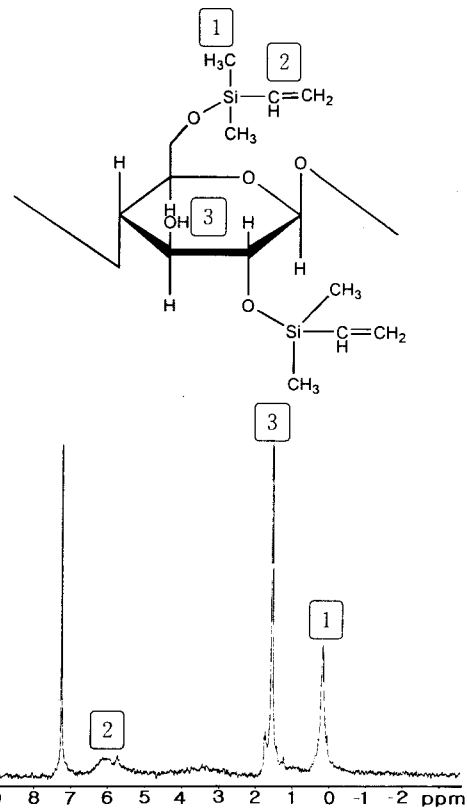


Figure 6. ¹H-NMR spectrum of vinyltrimethylsiloxyethylcellulose.

Figure 7의 FT-IR spectrum을 통하여 3050 cm⁻¹에서 vinyl proton에 의한 C-H stretching band를, 역시 1100 cm⁻¹에서 전형적인 Si-O의 stretching band와 1200, 900 cm⁻¹ 등에서 Si-C의 peak를 관찰할 수 있었다. 3500 cm⁻¹의 hydroxyl group 등이 아직 남아있음은 앞선 경우와 마찬가지로 C3위치의 hydroxyl group의 치환도와 관계한다고 볼 수 있으며 trimethylsiloxyethylcellulose의 경우보다 더 크게 나타나는 히드록시기에 의한 peak와 NMR상의 1.62 ppm의 peak를 연관지을 수 있다.

3.1.4. Allyltrimethylsiloxyethylcellulose

Figure 8의 ¹H-NMR spectrum에서 0.1 ppm에서 Si-C의 methyl

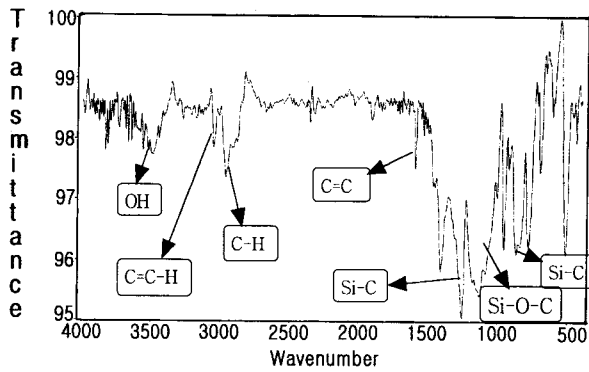


Figure 7. FT-IR spectrum of vinyltrimethylsilyloxy cellulose.

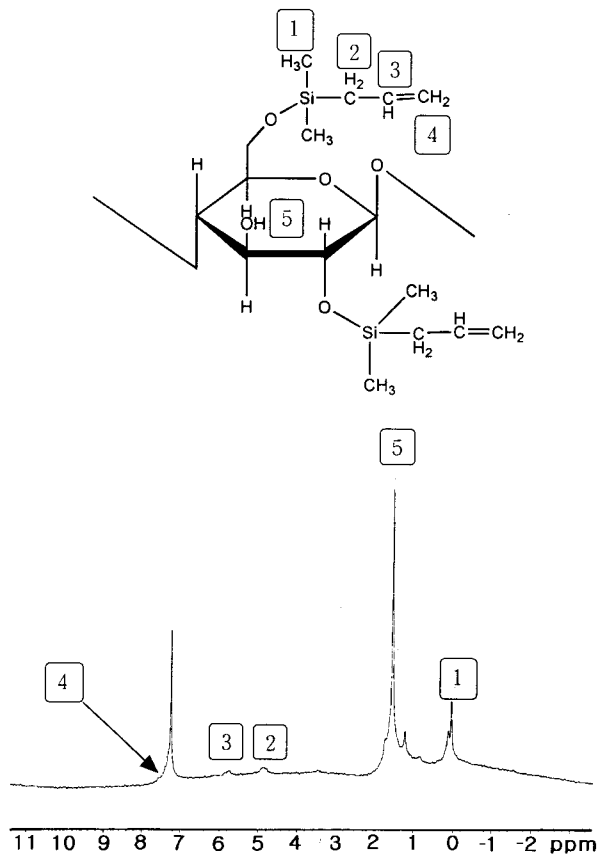


Figure 8. ¹H-NMR spectrum of allyltrimethylsilyloxy cellulose.

proton과 4.9, 5.8, 그리고 7.2 ppm에서 allyl proton을, 그리고 1.62 ppm에서 수분과의 수소결합에 의한 peak를 확인할 수 있었다.

Figure 9의 FT-IR spectrum에서 역시 Si-O를 1100 cm⁻¹에서 Si-C를 1200과 900 cm⁻¹ 관찰할 수 있었으며 3100 cm⁻¹에서 allyl에 의한 불포화 C-H stretching band를 관찰할 수 있었다. 3500 cm⁻¹에서도 치환되지 않은 셀룰로오스의 히드록시기를 확인할 수 있었다.

3.1.5 Phenyltrimethylsilyloxy cellulose

Figure 10의 ¹H-NMR spectrum에서 0.1 ppm에서는 Si-C의 methyl proton을 관찰할 수 있었으며 7.3 ppm부근에서 전형적인 Si-phenyl proton을 multiplet으로 관찰할 수 있었다.

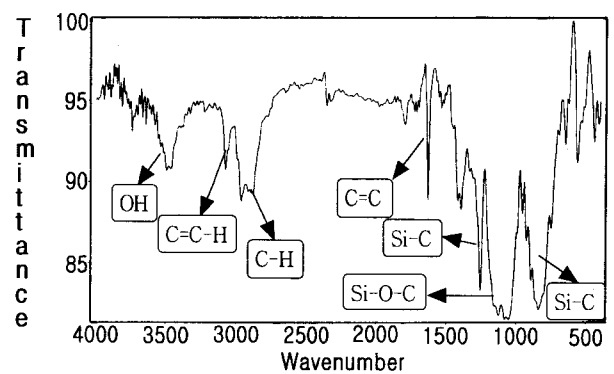


Figure 9. FT-IR spectrum of allyltrimethylsilyloxy cellulose.

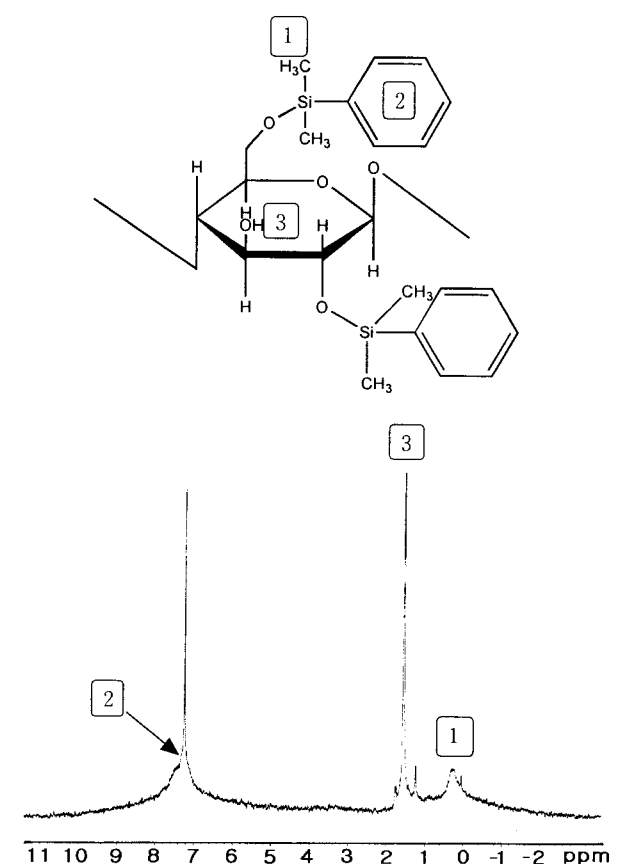


Figure 10. ¹H-NMR spectrum of phenyltrimethylsilyloxy cellulose.

Figure 11의 FT-IR spectrum에서 3500 cm⁻¹의 반응하지 않은 히드록시기와 3100 cm⁻¹에서 페닐의 방향족성 C-H stretching band, 그리고 1100 cm⁻¹에서 전형적인 Si-O stretching band와 Si-C를 1200, 900 cm⁻¹에서 관찰할 수 있었다.

3.1.6 Tris(trimethylsilyloxy)silyloxy cellulose

이 경우에는 d-chloroform에 대하여 녹지 않기 때문에 NMR spectrum은 얻을 수 없었다. 그리고 Figure 12의 FT-IR spectrum에서 볼 수 있듯이 silylation을 하지 않은 셀룰로오스와 거의 같은 결과를 볼 수 있다.

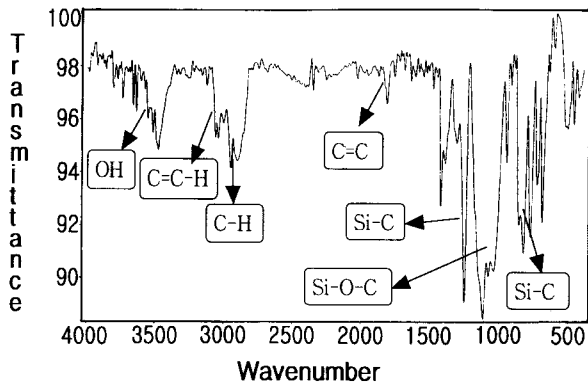


Figure 11. FT-IR spectrum of phenyldimethylsiloxycellulose.

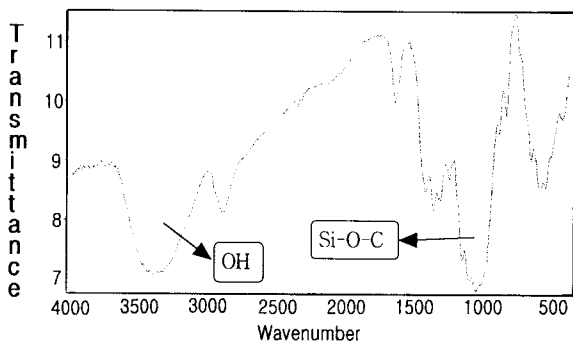


Figure 12. FT-IR spectrum of tris(trimethylsiloxy)siloxycellulose.

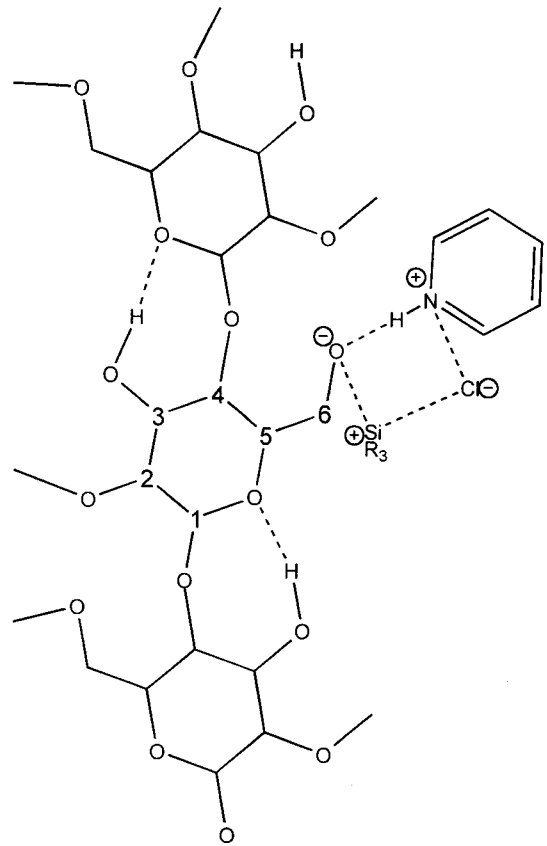


Figure 13. Estimated intermediate of siloxycellulose.

Table 1. Elemental Analysis of Various Siloxycelluloses

Substituents	Analysis			D.S.
	C(%)	H(%)	N(%)	
Me ₃ Si	44.1	7.9	-	2.5
ViMe ₂ Si	51.5	8.0	-	2.2
AllylMe ₂ Si	54.1	8.5	-	2.1
PhMe ₂ Si	60.5	6.9	-	2.2
CF ₃ CH ₂ CH ₂ Me ₂ Si	54.1	7.9	-	2.6
(Me ₃ SiO) ₃ Si	47.3	8.6	-	0.7

3.2. Siloxylation agent의 종류에 따른 치환도의 변화 및 반응성

3.2.1. 치환기의 종류별 치환도

치환기의 종류에 따른 치환도 (D.S.; Degree of Substitution) 값을 살펴보면 Table 1과 같다. 이 결과로부터 C2, C3, C6 위치에 있는 히드록시기의 각각에 대한 치환도를 확실히 알 수는 없다. 이것은 NMR spectrum상에서도 chemical shift가 서로 비슷하기 때문이다. 물 비를 글루코오스 단위에 대하여 9당량으로 첨가해 줌으로써 각각의 히드록시기에 대하여 3당량 가해준 상태에서도 치환도가 3을 넘지 못한다는 것은 셀룰로오스의 구조적 특징과 더불어 3 가지 탄소의 carbocation의 안정도와 연관지을 수 있다. 뿐만 아니라 비교적 높은 D.S. 값을 갖는 trimethylsiloxycellulose의 경우 IR spectrum에서 약간의 히드록시기를 관찰할 수 있는 것도 이 사실을 잘 설명하고 있다.

Figure 13은 O-H 결합의 해리가 용이한 C6의 히드록시기에 대한 siloxylation을 modeling한 것이다. 이 model로 볼 때 셀룰로오스 내부에 있는 C2 및 C3의 치환도가 작다는 것을 쉽게 추정할 수 있다.

3.2.2. 치환기의 크기와 치환도

3,3,3-trifluoropropyldimethylsiloxycellulose의 경우에는 부피가 큰 치환기를 갖고 있음에도 비교적 높은 치환도를 나타내고 있는데 이것은 불소원자에 의해서 silyl cation의 안정도가 높아지기 때문이라고 생각된다.

IR 및 NMR data를 통해서도 이러한 경향성은 뚜렷하게 나타난다. Figure 2, 3의 IR data에서 볼 수 있듯이 siloxylation 후에도 3500 cm⁻¹의 히드록시기를 확인할 수 있으며 치환도가 높을수록 이 peak가 줄어들긴 하지만 완전히 없어지지 않는다는 사실은 C3의 히드록시기에 대한 수소치환이 용이하지 않다는 것을 말해주고 있다.

NMR spectrum에서도 이러한 경향성은 잘 나타나고 있는데 특히 trimethylsiloxycellulose의 경우 0.1 ppm에서 나타나는 Si-C의 methylproton과 3,3,3-trifluoropropyldimethylsiloxycellulose에서 나타나는 0.1 ppm의 methyl proton은 상당한 세기를 갖는데 이러한 경향은 NMR 용매인 CDCl₃에 대한 용해도와 치환도의 연관성을 잘 설명해 주고 있다. 그러나 vinylsiloxycellulose, allyldimethylsiloxycellulose, phenyldimethylsiloxycellulose 등과 같이 trimethylsilyl기보다 부피가 큰 경우에는 그 치환도가 비교적 낮다는 것을 관찰할 수 있다.

Tris(trimethylsiloxy)siloxycellulose와 같이 아주 부피가 큰 치환기를 갖고 있는 경우에는 그 치환도가 1에도 못 미치는 극단적인 예를 보여주고 있다. 따라서 치환기의 크기와 그 화학적 특성에 의한 치환도의 변화를 살펴볼 수 있었다.

3.2.3. 불포화 기능기에 의한 효과

Vinylsiloxycellulose, allyldimethylsiloxycellulose, phenyl-

dimethylsiloxy cellulose의 경우를 치환도 측면에서 살펴보면 서로 비슷한 경향을 보이고 있다. 때문에 이들 서로 다른 불포화 기능이 siloxylation에 미치는 영향을 확실하게 구분 지어 설명하기는 매우 힘들다. 그러나 NMR상에서 나타나는 methyl proton에 의한 peak를 비교해 보면 약간의 차이를 관찰할 수 있다. 각각의 서로 다른 세기와 모양을 그 peak height로 비교해 보면 비닐 > 알릴 > 페닐의 순서로 볼 수 있다. 그러나 역시 뚜렷한 차이는 발견할 수 없었다.

4. 결 론

여러 가지 다양한 알킬기를 갖는 siloxylation agent를 사용하여 여러 가지 치환도를 갖는 siloxycellulose를 합성하였으며, 원소분석, IR, NMR spectrum을 통하여 그 구조분석을 하였다. 이들 siloxycellulose의 치환도는 siloxylation agent의 알킬기의 크기가 작을수록 더 커지지만 3,3,3-trifluorodimethylsiloxy cellulose의 경우에는 예외적인 결과를 보였다. 이를 해석하기 위해서 우리는 셀룰로오스의 O-H 결합의 해리와 silyl cation의 안정성에 바탕을 둔, model intermediate를 도입하였다. 전기음성도가 큰 불소원자가 silyl cation의 안정도에 영향을 줄 수 있는 것으로 생각된다. tris(trimethylsiloxy)siloxycellulose의 경우에는 치환기의 크기가 치환도에 영향을 주는 아주 극단적인 결과를 나타내었으며, 이를 통해서 치환기의 크기가 그 반응성에 미치는 영향을 다시 한번 확인할 수 있었다.

불포화기를 알킬기로 갖는 경우에는 비닐, 알릴, 페닐의 경우 모두 비슷한 치환도를 나타내었고, trimethylsiloxy cellulose의 경우보다 모두 작은 치환도를 보이는 것은 역시 치환기의 크기에 영향을 받는 것으로 보인다. 이들 세 가지 경우만을 비교해 볼 때, 그 공명구조는 silyl cation의 안정도에 큰 영향을 미치지 않는 것 같다.

Siloxylation agent의 물비를 각각의 히드록시기에 대하여 1:3으로 과량 반응시켰으나 모든 IR spectrum에서 -OH peak를 관찰할

수 있었으며 이는 셀룰로오스의 고유한 특성으로 인하여 C3위치 또는 siloxylation agent의 반응성에 의한 C1, C2 등에 의한 peak를 관찰할 수 있었다.

또한 이들 불포화 알킬기를 갖는 반응성 siloxycellulose는 첨가 반응이나 친전자성 방향족 치환반응을 통하여 보다 다양한 여러 유도체들의 합성이 가능하기 때문에 막, 흡착제, bioactive agent carrier, 농업 및 환경공학분야에 쓰일 수 있는 새로운 출발물질로 기대된다.

감 사

본 연구는 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. D. Gilbert, "Celluloseic Polymers", 26, Hanser/Gardner Inc., (1994).
2. D. Horton and J. Lehmann, *Carbohydrate Research*, 61, 553 (1978).
3. G. K. Cooper, K. R. Sandberg and J. F. Hinck, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 3827(1981).
4. H. A. Schuyten, J. W. Weaver, J. D. Reid and J. F. Jurgens, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1919(1948).
5. J. F. Klebe and H. L. Finkbeiner, *J. Polym. Sci. Part A-1*, 26, 3827(1981).
6. K. Matsuzaki, I. Yamamoto and T. Sato, *Makromol. Chem.*, 186, 449(1985).
7. C. L. McCormick and P. A. Callais, *Polymer*, 28, 2317(1987).
8. W. P. Pawlowski, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 25, 3355(1987).