

# 실리콘 하이드라이드 및 에폭시 관능기를 양 말단에 포함하는 테트라메틸디실록산 치환체의 합성에 관한 연구

정대원<sup>†</sup> · 강민하

수원대학교 공과대학 신소재공학과  
(2007년 1월 9일 접수, 2007년 2월 14일 채택)

## Study on the Synthesis of Tetramethyldisiloxane Derivatives Containing Silicone Hydride and Epoxy Functionalities at Each End

Dae-Won Chung<sup>†</sup> and Min Ha Kang

Department of Polymer Engineering, College of Engineering, Suwon University, Suwon 400-600, Korea

(Received January 9, 2007; accepted February 14, 2007)

양이온 개환중합형 광고분자 시스템용 단량체의 합성에 핵심적인 중간체로 사용되는 1-[2-(3-{7-oxabicyclo[4.1.0]heptyl}1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (Mono)의 합성방법의 최적화에 관하여 연구하였다. Speier 촉매의 존재 하에서, 4-vinyl-1-cyclohexene 1,2-epoxide (VCHO)를 과량의 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (TMDS)과 수소규소화 반응시켜 TMDS의 한쪽 실리콘 하이드라이드를 미반응 상태로 유지하고 나머지 한쪽만이 VCHO와 반응한 형태의 Mono를 합성할 수 있었으며, 생성된 Mono의 구조 및 순도는 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>29</sup>Si-NMR을 통하여 확인할 수 있었다. VCHO와 TMDS의 몰비를 1 : 4로 고정하고 촉매 함량 및 반응 온도를 변화시킨 결과, Speier 촉매 함량 5 ppm, 반응온도 55 °C가 Mono의 선택적 합성에 가장 최적의 반응조건으로 판단되었다.

The synthesis of 1-[2-(3-{7-oxabicyclo[4.1.0]heptyl} 1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane (Mono), which is a key intermediate for the synthesis of monomers applied for photopolymer systems based on the cationic ring opening polymerization, was studied. Mono was successfully synthesized by the hydrosilylation reaction of 4-vinyl-1-cyclohexene 1,2-epoxide (VCHO) with an excess amount of 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (TMDS) in the presence of a Speier catalyst. The structure and the purity of Mono were characterized by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, and <sup>29</sup>Si-NMR. The optimum conditions for the hydrosilylation reaction were found to be 1:4 molar ratio of VCHO to TMDS and 5 ppm of the catalyst at the temperature of 55 °C.

**Keywords:** epoxide, disiloxane, hydrosilylation, Speier catalyst, photopolymer

### 1. 서 론

홀로그래피 정보저장법은 차세대 고품격 정보통신 사회에 필수적인 대용량 스토리지, 3차원 영상 및 보안용 소자 등을 포함한 다양한 분야로 응용 가능한 첨단 정보처리 기술이다. 이를 위한 다양한 매질들이 검토되어 왔으나, 현재까지는 Write-once Read-many (WORM) 형태의 광고분자 복합체가 가장 상업화에 근접한 재료로 인식되고 있다. 이 시스템에서는 홀로그램 정보가 중합반응을 통하여 매질에 기록되므로 저장된 광기록은 장기간 안정적으로 보존된다는 장점이 있다. 1969년에 광고분자를 이용하여 홀로그래피 정보저장용 매질로의 가능성이 처음 알려진[1] 이후로, 아크릴 단량체를 기본으로 하는 다양한 물질이 연구되어 왔으며[2,3], 현재는 E.I. DuPont.에서 Omnidex 라는 상품명으로 판매하고 있다[4,5]. 그러나 이와 같은 광고분자 시스템은 광기록 후에 체적이 수축되는 결정적인 결함이 있어서 대용량 정보의 저장에는 한계가 있다.

광기록 시에 발생하는 체적 수축을 효과적으로 억제하기 위해서 에폭사이드기를 포함하는 단량체의 양이온 개환중합을 기본으로 하는 광고분자 시스템이 최근 주목을 받고 있다[6-9]. 특히, 1,3-bis-[2-(3-{7-oxabicyclo-[4.1.0]heptyl}tetramethyldisiloxane (Figure 1의 Di)을 기본 단량체로 하는 광고분자 시스템에서 체적수축률을 0.05% 이하까지 억제할 수 있는 것으로 보고되었으며[10,11], Figure 2에 그 구조를 나타낸 다관능성 에폭시 단량체(Tetramer)를 Di와 동시에 사용한 경우에는 낮은 체적수축률을 그대로 유지하며 광택도 등의 물성을 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 주목을 받고 있다[12]. 또한 최근에는 Tetramer를 포함하는 광고분자 시스템에서는 측쇄에 에폭사이드기를 포함하는 실리콘 올리고머도 단량체로 사용할 수도 있음이 밝혀져 [13] 향후 광고분자용 매질로서의 응용 가능성이 더욱 커지고 있으나, Tetramer 합성의 핵심 중간체인 Mono의 합성에 관하여서는 체계적으로 연구되어지지 않고 있다.

Mono는 실리콘 하이드라이드(Si-H) 및 에폭시 관능기를 양 말단에 포함하는 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (TMDS)의 치환체이며 그의 합성반응은 TMDS의 한쪽 실리콘 하이드라이드를 미반응 상태로 유지

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: dwchung@suwon.ac.kr)

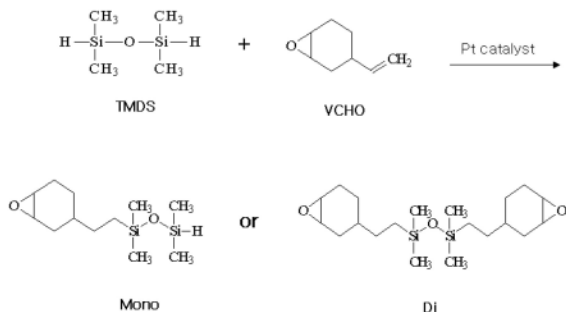


Figure 1. Synthesis of Mono and Di.

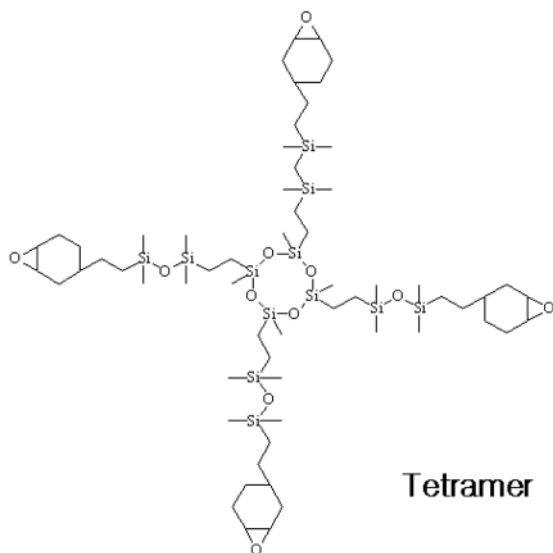


Figure 2. Chemical structure of Tetramer.

하고 나머지 한쪽만을 4-vinyl-1-cyclohexene 1,2-epoxide (VCHO)와 수소규소화 반응시키는 선택적 반응을, 두 반응물의 몰비를 포함하는 다양한 조건에 따라 반응성 및 선택성에 변화가 생긴다. 본 논문에서는 반응물의 몰비 변화 및 반응온도, 촉매 함량 등의 변화에 따른 Mono의 전환율 및 선택성에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

VCHO, TMDS, hydrogen hexachloroplatinate (IV) hydrate (CPA) 등의 시약은 Aldrich에서 시약급을 구입하여 정제과정 없이 사용하였다. Speier 촉매는 CPA 5 mg을 이소프로필 알코올 1 mL에 용해시킨 후 냉장 보관한 후 사용하였다.

Gas chromatography (GC) 측정은 M600D (Young-Lin INSTRUMENT CO., LTD)의 capillary column [HP-1 (30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm)]을 사용하였으며, 합성된 물질의 화학 구조 변화를 FT-IR (Nicolet Instrument Corp. U.S.A, NEXUS)을 사용하여 관찰하였고, 구조 해석을 위하여 Bruker사의 FT-NMR Spectrometer (500 MHz)를 사용하였다. <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>29</sup>Si-NMR은 CDCl<sub>3</sub>를 용매로 사용하여 측정하였으며, <sup>29</sup>Si-NMR 측정 시에는 완화시간(relaxation time)을 줄이기 위해서 시료대비 약 10 wt%의 Cr(acac)<sub>3</sub> 을 첨가하였으며[14], 지연시간(delay time)은 5 sec로 하였다.

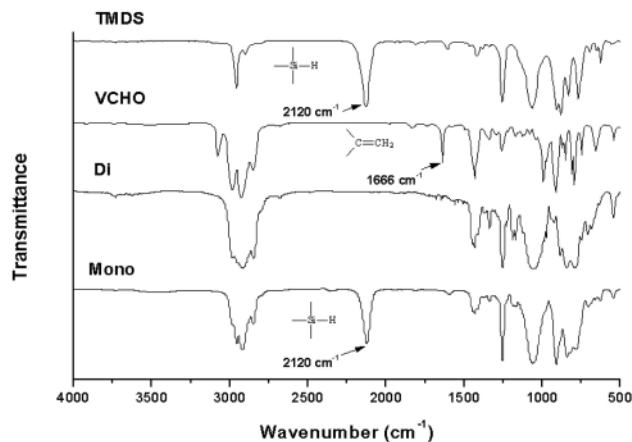


Figure 3. IR spectra of TMDS, VCHO, Di, and Mono.

### 2.2. Mono 합성

Mono를 합성하기 위한 촉매로 Speier 촉매를 사용하고, VCHO와 TMDS의 몰비를 1 : 4로 반응시킨 예를 아래에 서술하였다. 즉, 75 °C에서 1000 mL 환저형 반응조(4구)에 TMDS 160.8 g (1.2 몰)과 VCHO 37.2 g (0.3 몰), 헥산 200 mL을 첨가한 후 Speier 촉매 1.98 mL를 넣어준다. 일정시간이 경과한 후에 반응물로부터 소량을 채취하여 GC로 분석함으로써 Mono 및 Di의 전환율을 구하였다.

GC를 이용한 반응 전환율 계산에 사용할 검량선을 작성하기 위하여 필요한 순수한 Mono는 진공 증류에 의해서 68%의 수율(VCHO 기준)로 얻었으며, Di는 과량의 VCHO의 존재 하에서 반응한 후 기존의 방법[13]에 의해서 정제하였다. 이렇게 얻은 Mono와 Di를 일정량, 즉 Mono 대비 Di의 양을 1, 2, 4, 6, 8, 및 10 몰% 넣어준 후 GC를 측정하여 검량선을 작성하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Mono 합성 및 구조 해석

일반적으로 수소규소화 반응의 촉매로는 다양한 ligand와 결합한 백금 복합체가 사용되어지고 있으며, 이와 같은 백금 복합체로는 Lamoreaux[15], Karstedt[16] 및 Speier 등에 의해 개발된 촉매 시스템이 알려져 있다. 각각의 촉매는 반응물질에 따라 그 특성에 차이가 있으나, 일반적으로 Lamoreaux 및 Karstedt 촉매는 수소규소화 반응에서의 입체 선택성이 우수하나 제조법이 상대적으로 까다롭다는 단점이 있다. 본 연구에서는 제조가 용이하며 공업적으로 가장 많이 사용되는 Speier 촉매를 이용하였다.

수소규소화 반응의 진행 정도는 IR에서 2120 cm<sup>-1</sup>에 나오는 Si-H의 신축진동에 의한 피크의 소멸 정도에 따라서 분석하는 것이 일반적인 방법[17]이나, 본 연구에서는 Mono에 Si-H가 계속 남아있게 되므로 IR에 의한 분석은 불가능하므로, GC를 사용하여 Mono의 전환율을 측정하였다.

반응 후에 정제한 Mono와 Di의 FT-IR 스펙트럼을 반응물인 VCHO와 TMDS와 비교하여 나타낸 Figure 3을 보면, VCHO의 비닐기에 의한 흡수대(1666 cm<sup>-1</sup>) 및 TMDS의 Si-H에 의한 흡수대(2120 cm<sup>-1</sup>)가 Di에서는 완전히 소멸된 것을 알 수 있으나, Mono에서는 Si-H에 의한 흡수대가 일부 남아있는 것을 확인할 수 있다.

더욱 상세한 구조 해석은 <sup>1</sup>H-NMR (Figure 4) 및 <sup>29</sup>Si-NMR (Figure 5)을 통하여 수행하였다. Figure 4에 나타낸 VCHO의 <sup>1</sup>H-NMR에서는

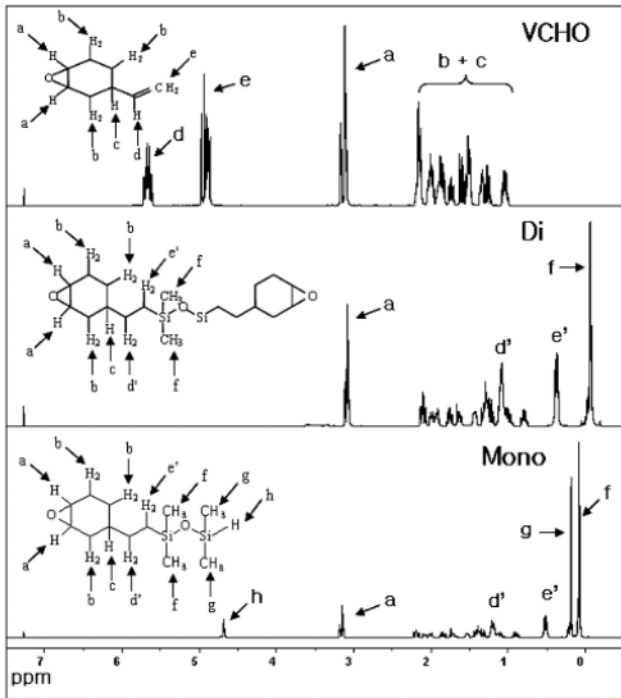


Figure 4.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of VCHO, Di, and Mono.

입체이성질체의 존재에 의해서 시클로헥실환의 프로톤에 해당하는 b, c는 0.9~2.2 ppm 영역에 매우 복잡하게 나타나는 것을 알 수 있으며, 이는 기존의 결과[13,18]들과 일치한다. Di의  $^1\text{H-NMR}$ 에서는 VCHO의 이중결합 양쪽의 d와 e가 각각 1.1 ppm 및 0.4 ppm으로 이동하는 것을 알 수 있으며, Si에 결합한 메틸기의 프로톤이 0 ppm에 새롭게 나타나며, 또한 a : e' : f의 적분비는 이론치인 1 : 1 : 3과 일치하였다. 그러나, Mono의  $^1\text{H-NMR}$ 의 전체적인 스펙트럼은 Di와 유사하지만 4.7 ppm에 Si-H에 해당하는 피크가 존재하며 a : e' : f : h의 적분비가 2 : 2 : 6 : 1로 나타남으로써 순수한 형태의 Mono가 생성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 Si-CH<sub>3</sub>의 프로톤의 경우에는 Si에의 H의 결합 여부에 따라서 분리되는 현상이 나타나는 것으로 알려져 있으며 [13] 이와 같은 현상을 Mono의  $^1\text{H-NMR}$ 에서도 확인할 수 있었다. 즉, Di에서는 하나의 피크(f)로 0.00 ppm에 나왔던 Si-CH<sub>3</sub>의 프로톤이 Mono에서는 0.15 ppm (g) 및 0.05 ppm (f)에 적분비 1 : 1로 분리되어 나타났다.

Figure 5에 나타낸 Di의  $^{29}\text{Si-NMR}$ 에서는 하나의 피크가 8.0 ppm에 나오나, Mono에서는 디메틸실록산 및 메틸하이드로젠실록산에 해당하는 피크가 각각 10.1 ppm 및 -6.7 ppm에 적분비 1 : 1로 나타남으로써 Mono의 구조를 재확인할 수 있었다. 그러나, Mono의  $^{29}\text{Si-NMR}$ 에서는 8.0 ppm에 아주 작은 피크가 나타나며 이 위치는 Di에서의 피크와 동일함을 알 수 있다. 즉, 본 연구에서는 감압증류에 의해서 Mono를 정제하였으나, 미량의 Di가 포함되어 있으며, 8.0 ppm 및 10.1 ppm의 피크의 적분비로부터 Di의 함량은 약 0.6 몰% 정도로 나타났다. 이는 GC로부터 분석한 Di의 함량(약 0.8 몰%)과 거의 일치함을 알 수 있었다.

### 3.2. 반응 몰비 변화에 따른 반응성의 변화

Di의 생성량을 최소화하며 Mono를 효율적으로 합성하고자 하는 본 연구에서는 두 반응 물질의 몰비에 따라서 큰 영향을 받게 된다.

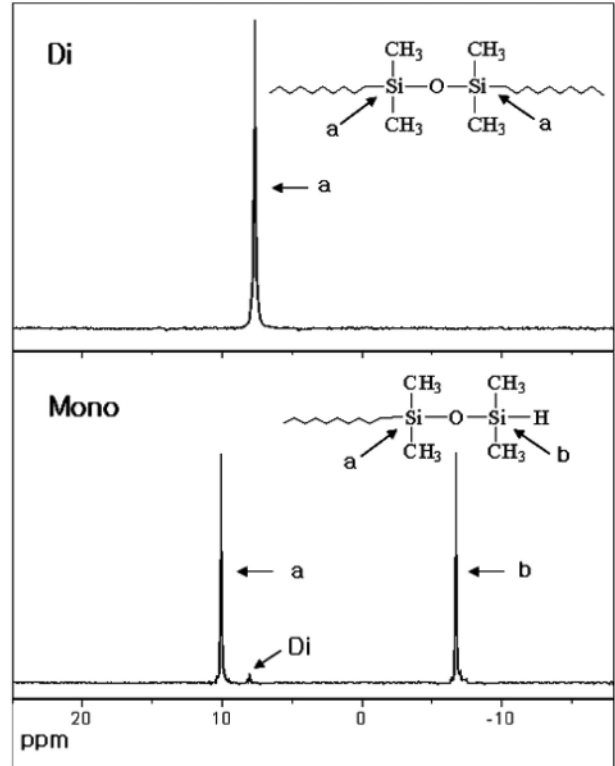


Figure 5.  $^{29}\text{Si-NMR}$  spectra of Di and Mono.

즉, VCHO 대비 TMDS를 과량으로 사용할수록 Di의 생성은 억제되고 Mono로의 전환율은 높아지게 된다. 따라서 반응 조건의 최적화 연구를 위해서는 두 반응물의 몰비 결정이 선행되어야 한다. 반응온도를 55 °C로, 촉매함량을 반응물 대비 5 ppm으로 고정하고 두 반응물의 몰비를 변화시킨 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 상에서 작은 글씨로 첨가된 숫자는 Mono 대비 Di의 몰%로 Mono의 선택성을 상대적으로 나타내는 지표로 사용할 수 있다. 과량으로 들어간 TMDS의 양이 많아질수록 반응 속도가 빨라짐과 동시에 생성되는 Di의 양도 줄어들었다는 것을 알 수 있다. 그러나 1 : 3의 경우에는 반응속도도 매우 낮으며 Di의 생성량도 6% 이상으로 매우 높게 나타났으나, 1 : 4와 1 : 5에서는 반응속도 및 Di의 생성량에서 현저한 차이는 나타나지 않았다. 따라서 본 연구에서는 VCHO와 TMDS의 몰비를 1 : 4로 고정하고, 촉매 함량 및 반응온도에 따른 반응성 변화를 연구하였다.

### 3.3. 촉매 함량에 따른 반응성의 변화

반응 온도를 45 °C, 55 °C 및 65 °C로 고정하고 촉매 함량을 변화시켜 반응시킨 결과를 각각 Figures 7~9에 나타내었다.

45 °C에서 촉매 함량을 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 30 ppm 등으로 변화시켜 반응시킨 Figure 7을 보면 1 ppm에서는 거의 반응이 가지 않는 것을 알 수 있으며, 30 ppm이 되어야 Mono로의 전환율이 100%에 도달하는데 이마저도 반응 종료 시간이 무척 길다는 것을 알 수 있다. Figures 7~9 상에 기입된 숫자인 Di의 함량은 반응이 진행됨에 따라 늘어나는 것을 알 수 있으며, Mono로의 전환율이 100%일 때(즉, 30 ppm에서 6 h 후) 4.8% 정도 생성된 것을 알 수 있다.

Figure 8은 55 °C에서 촉매 함량을 변화시켜 반응시킨 경우의 전환율 결과이다. 이 경우도 마찬가지로 1 ppm에서는 40% 정도의 전환율에서 반응이 더 이상 진행되지 않는다는 것을 알 수 있으나, 5 ppm

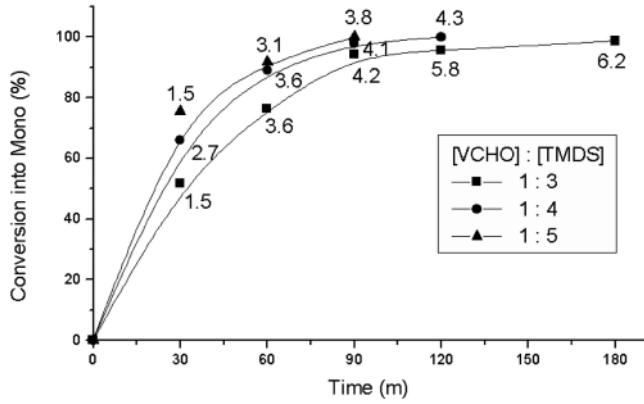


Figure 6. The effect of molar ratio of VCHO to TMDS on the conversion into Mono in the hydrosilylation reactions.

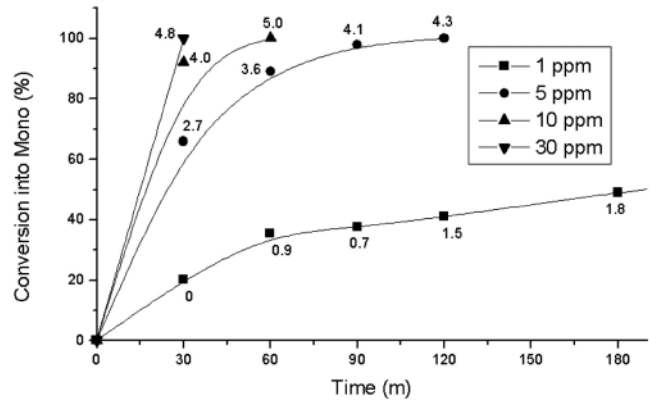


Figure 8. The effect of amount of the catalyst on the conversion into Mono in the hydrosilylation reactions at 55 °C.

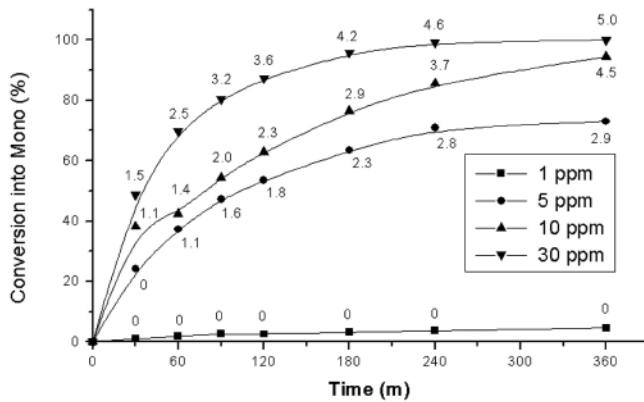


Figure 7. The effect of amount of the catalyst on the conversion into Mono in the hydrosilylation reactions at 45 °C.

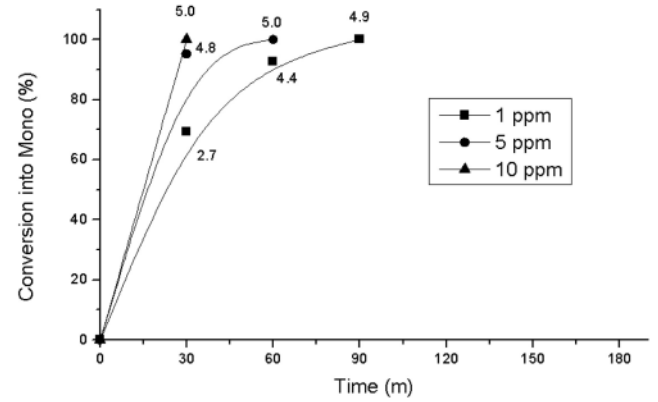


Figure 9. The effect of amount of the catalyst on the conversion into Mono in the hydrosilylation reactions at 65 °C.

이상이 되면 반응이 완결되는 것을 알 수 있다.

65 °C에서 반응시킨 결과(Figure 9)를 보면 반응 시간에 다소 차이가 있긴 하지만 1 ppm에서도 반응이 완전하게 진행되었다는 것을 알 수 있다. 즉, 65 °C 이상의 온도에서는 촉매 함량과 무관하게 반응이 진행 된다는 것을 알 수 있다. 또한 75 °C에서는 1 ppm에서도 30 min 만에 모든 반응이 종료되는 것을 확인하였다.

이상의 결과에서 주목해야 할 점은 촉매 함량을 5 ppm으로 고정 한 결과이다. Mono의 합성 반응인 경우 Di도 함께 생성되므로 가급적 생성되는 Di의 양이 적은 곳에서 반응을 종료하기 위해서는 반응속도가 너무 빠른 것은 바람직하지 않다. 즉, 반응이 너무 빠를 경우 Di도 동시에 급격하게 생성되므로 이를 제어하기 어려울 것으로 생각되어지기 때문이다. 뿐만 아니라 반응이 너무 느린 경우에는, 역시 오랜 시간 반응으로 인해 반응 종료시점에서는 Di의 양이 증가할 가능성이 높다. Figure 7에서는 반응이 원활하게 진행되지 않아서 판단할 수 없지만, Figure 8을 보면 Di의 생성량이나 반응성 측면에서 5 ppm이 적당하다는 것을 알 수 있으며 Figure 9 또한 그것을 뒷받침 해주고 있다. 따라서 Figures 7~9의 실험 결과로부터 반응 온도에 따라 차이가 있긴 하지만 본 연구의 목적을 위해서는 5 ppm에서의 반응이 가장 적합한 것으로 판단된다.

### 3.4. 반응 온도에 따른 반응성의 변화

상기 결과를 바탕으로 하여, 촉매 함량을 5 ppm으로 고정하고 온도

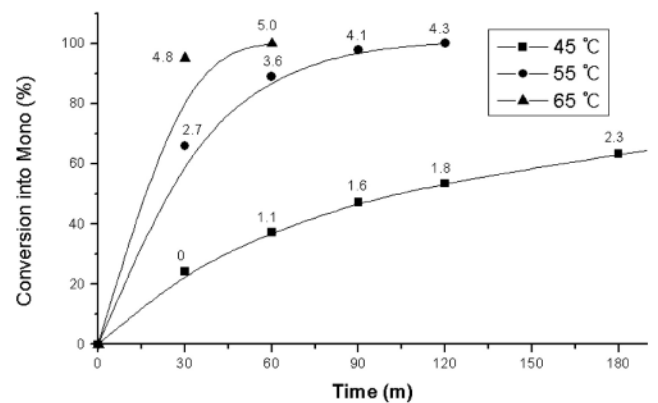


Figure 10. The effect of reaction temperature on the conversion into Mono in the hydrosilylation reactions with 5 ppm of the catalyst.

를 변화시킨 경우의 전환율 결과만을 모아서 Figure 10에 나타내었다.

Figure 10을 보면 45 °C의 경우는 반응이 너무 느리다는 것을 알 수 있었으며, 65 °C는 반응이 너무 빠르다는 것과 Di의 생성량도 많다는 것을 알 수 있다. 본 반응에서는 VCHO가 100% 반응한 시점에서 Di의 생성량을 최소화하는 것을 목표로 하고 있으므로, 낮은 온도에서 선택성을 최대한 부여하기 위하여 적당한 반응 시간을 부여하려 하였다. 즉, 반응 시간이 극단적으로 느리거나 빠르면 안 된다는 관점에서

고려하면 55 °C가 가장 최적의 온도라고 판단된다.

결국 촉매와 온도, 이 두 측면에서 가장 좋은 반응은 촉매는 5 ppm, 온도는 55 °C라고 여겨지고, Figures 7~9에서 보듯이 Di의 생성도 최소화할 수 있는 최적의 조건이라고 판단된다.

#### 4. 결 론

양이온 개환중합형 광고분자 시스템의 단량체로 사용되어지고 있는 Tetramer의 핵심 중간체인 Mono의 합성방법 최적화에 관하여 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Speier 촉매의 존재 하에서 VCHO를 과량의 TMDS와 수소규소화반응시켜 Mono를 합성할 수 있었으며, 생성된 Mono의 구조는 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>29</sup>Si-NMR을 통하여 확인하였다.

2) 정제된 Mono에 포함되어 있는 미량의 Di는 <sup>1</sup>H-NMR에 의해서 확인할 수 없었으나, <sup>29</sup>Si-NMR에 의해서는 정량할 수 있었으며, 본 연구에서 정제된 Mono 중의 Di의 함량은 약 0.6 몰%이었다.

3) VCHO 대비 TMDS를 과량으로 사용할수록 Di의 생성은 억제되고 Mono로의 전환율은 높아지게 되나, VCHO와 TMDS의 몰비가 1 : 4 이상에서는 더 이상 현저한 변화는 관찰되지 않았다.

4) VCHO와 TMDS의 몰비를 1 : 4로 고정하고, 촉매 함량 및 반응 온도를 변화시킨 결과, Speier 촉매 함량 5 ppm, 반응온도 55 °C가 Mono의 선택적 합성에 가장 최적의 반응조건으로 판단되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 중소기업청 기술연구회사업(광고분자 기술 연구회)의 연구비 지원에 의하여 수행하였으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. D. H. Close, A. D. Jacobson, I. D. Margerum, R. G. Brault, and F. J. McClung, *Appl. Phys. Lett.*, **14**, 159 (1969).
2. S. Sugawara, K. Murase, and T. Kitayama, *Appl. Opt.*, **14**, 378 (1975).
3. S. Blaya, R. Mallavia, L. Carretero, A. Fimia, and R. F. Madrigal, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1628 (1998).
4. B. L. Booth, *Appl. Opt.*, **14**, 593 (1975).
5. V. Moreau, Y. Renotte, and Y. Lion, *Proc. SPIE*, **3951**, 108 (1999).
6. J. V. Crivello and Z. Mao, *Chem. Mater.*, **9**, 1554 (1997).
7. J. V. Crivello and J. H. W. Lam, *Macromolecules*, **10**, 1307 (1977).
8. W. G. Kim, H. K. Ahn, H. W. Lee, S. H. Kim, and J. V. Crivello, *Opt. Mater.*, **21**, 343 (2002).
9. J. V. Crivello and M. Jang, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, **159**, 173 (2003).
10. S. Blaya, P. Acebal, L. Carretero, and A. Fimia, *Opt. Commun.*, **228**, 55 (2003).
11. U.S. Patent 6,784,300 (2004).
12. U.S. Patent 5,759,721 (1998).
13. D. W. Chung, J. P. Kim, D. Kim, and J. Lim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 783 (2006).
14. M. L. Vadala, M. Rutnakornpituk, M. A. Zalich, T. G. St Pierre, and J. S. Riffle, *Polymer*, **45**, 7449 (2004).
15. U.S. Patent 4,279,717 (1981).
16. U.S. Patent 3,775,452 (1973).
17. M. Rutnakornpituk, *Eur. Polymer J.*, **41**, 1043 (2005).
18. J. V. Crivello, D. Bi, and M. Fan, *Pure Appl. Chem.*, **A31**, 1001 (1994).