

Titanium 촉매가 고정된 Silsesquiazane의 제조

권오민, 한태환, 곽영제*
 숭실대학교 유기신소재·파이버공학과

Preparation of Titanium Catalysts Immobilized Silsesquiazanes

O-Min Kwon, Tae Hwan Han, and Young-Je Kwark*

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soong-sil University, Seoul, Korea

1. Introduction

담체에 고정된 촉매를 이용하는 경우는 생성물 분리 공정의 간소화, 촉매의 재사용, 폐기물의 감소 등의 장점이 있다.¹⁾ 유-무기 하이브리드 물질 중 siloxane 계의 물질은 촉매 담체로 많이 연구되어 왔다. 이와 비슷한 구조를 가진 silazane 계의 물질은 siloxane 계에 비해 상대적으로 적게 연구되어왔다. silazane이 hydrolysis 반응에 약한 성질을 가지고 있는 것이 이런 적은 연구의 한 이유가 될 수 있는데, 이는 silicon에 있는 치환체의 종류를 변화시키고 고분자의 구조를 조절함으로써 극복될 수 있다. 또한 silazane은 amine기가 가지는 반응성을 이용하여 다른 금속을 도입할 수 있으므로 촉매의 담체로 사용할 수 있을 것으로 생각된다. 이 연구에서는 높은 화학적 안정성과 Tg를 가진 Phenylsilsesquiazane (P-SSQZ)²⁾을 titanium halide와 반응하여 titanium 금속이 도입된 SSQZ를 제조하고자 하였다.

2. Experimental

2.1. Materials and characterization

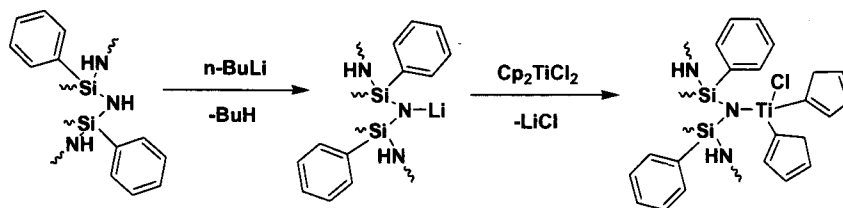
Phenyltrichlorosilane(PTCS, 99.9%), pyridine(99.9%, anhydrous), benzene(99.9%, anhydrous), ammonia gas(99.9%, anhydrous), n-butyl lithium(nBuLi, 1.6M in hexane), tetrahydrofuran(THF, 99.9%, anhydrous), dicyclopentadienyltitanium dichloride (Cp₂TiCl₂, 99.9%)는 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. 제조된 SSQZ의 분자량은 GPC를, 반응성기는 FT-IR을 사용하여 분석하였고, 도입된 titanium의 함량은 XPS를 이용하여 측정하였다.

2.2. Preparation of P-SSQZ

PTCS를 ammonia gas와 반응시켜 aminosilane을 만들고 이들의 ammonolysis에 의한 축합 반응으로 P-SSQZ를 합성하였다. 이 때 pyridine을 용매와 부산물인 HCl의 scavenger로 사용하였다.

2.3. Introducing titanium onto P-SSQZ

P-SSQZ에 THF를 용해시킨 후 nBuLi를 반응시켜 P-SSQZ-Li salt를 만들었다. 이를 다시 TiCl₄나 Cp₂TiCl₂와 반응시켜 Titanium이 도입된 polytitanosilazane(PTSZ)를 합성하였다.³⁾



Scheme 1. Mechanism of PTSZ

3. Results and Discussion

SSQZ에 도입되는 titanium의 함량을 최대한으로 하기 위하여 lithium salt화과 titanium halide와의 반응 조건을 달리하여 실험하였다.(Table 1) P-SSQZ에 있는 N-H 기의 함량에 비해 40 mol% 이상의 nBuLi을 반응시켰을 때는 최종적으로 얻은 PTSZ가 겔화되었다. 이는 Li salt 반응점이 너무 많이 생겼고, 이와 다관응성의 titanium halide가 반응하여 가교가 일어났기 때문으로 생각된다. 또한 Li salt의 양에 비해 너무 적은 양의 titanium halide를 반응시켰을 때도 겔화된 생성물이 얻어졌다. 이는 반응점에 비해 titanium halide의 함량이 너무 적어서 하나의 titanium center가 여러 개의 Li salt 반응점과 반응하였기 때문으로 생각된다. 촉매의 활성을 높이기 위해서는 담체의 표면적을 늘여야 하므로 생성된 PTSZ는 nanoparticle이나 nanofiber로 성형되어야 한다. 따라서 가교되지 않았으면서도 titanium의 함량이 최대가 된 PTSZ를 만들어야 하므로 nBuLi의 양은 40 mol%로 고정하고 titanium의 양을 늘이면서 도입된 titanium의 양을 검토하였다. 합성된 PTSZ의 FT-IR spectra으로부터 titanium의 도입됨에 따라 SSQZ의 N-H peak가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.(Figure 2) 이는 ESCA 분석으로도 정량적으로 분석할 수 있었는데, silicon peak을 기준으로 한 titanium peak의 크기는 SSQZ-Li salt에 대해 반응시킨 TiCl₄의 양이 증가될수록 증가하였다.(Figure 1) 이로부터 반응시킨 titanium halide의 함량을 조절하여 PTSZ에 도입된 titanium의 함량을 조절할 수 있음을 확인할 수 있었다.

Table 1. synthesis of PTSZ for two type catalyst

실험	nBuLi	Titanium halide	Comment
A	None	None	standard
B	40 mol% to N-H groups	TiCl ₄ , 40 mol% to nBuLi	ungelled
C	40 mol% to N-H groups	TiCl ₄ , 60 mol% to nBuLi	ungelled
D	40 mol% to N-H groups	TiCl ₄ , 80 mol% to nBuLi	ungelled
E	40 mol% to N-H groups	Cp ₂ TiCl ₂ , 40 mol% to nBuLi	Mn=1977 ; PDI=2.92
F	40 mol% to N-H groups	Cp ₂ TiCl ₂ , 60 mol% to nBuLi	Mn=3267 ; PDI=2.56
G	40 mol% to N-H groups	Cp ₂ TiCl ₂ , 80 mol% to nBuLi	Mn=2354 ; PDI=2.83
H	80 mol% to N-H groups	Cp ₂ TiCl ₂ , 40 mol% to nBuLi	gelled

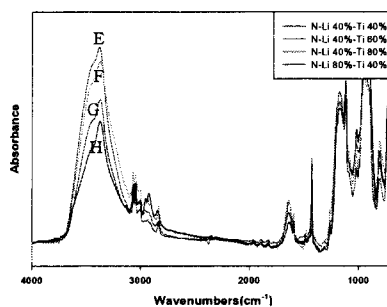
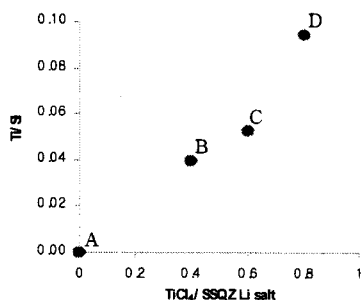


Figure 1. ESCA spectrum of phenyl substituted PTSZ

Figure 2. FT-IR spectra of phenyl substituted PTSZ (N-Li/Ti ratio)

4. Reference

- (1) KEISUKE TAJIMA, GEN OGAWA, TAKUZO AIDA, J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem, Vol. 38, 4821~4825 (2000)
- (2) Stefan Kaskel, Klaus Schlichte, J. Catal, Vol. 201, 270~274 (2001)
- (3) Zhimin Zheng, Yongming Li, Yongming Luo, Shunxing Su, Zhijie Zhang, Shiyang Yang, Wei Gao, Zemin Xie, J. Appl. Polym. Sci, Vol. 92, 2733~2739 (2004)