

The Color and Spectroscopic Properties of Polyacetylene Derivatives(II): Synthesis and Properties of Poly(dipropargylfluorene)

이원철, 제갈영순*, 임용진**

경일대학교 섬유패션학과, *경일대학교 교양학부, **경북대학교 염색공학과

1. 서론

중합체내에 고리(ring) 구조를 생성시키면서 진행되는 고리화중합(cyclopolymerization)은 1940년대 미국의 Butler 등이 diallyl화합물의 4차 암모늄염을 라디칼 중합시킴으로서 처음 시도된 이래 계속 연구되어 오고 있으며, 이러한 diallyl계 중합체를 이용하여 음이온 교환수지나 정전기 방지제, 의약품 등의 용도로 사용하고자 하는 연구가 활발히 진행되어 왔다.^{1,2}

반면에 단일치환된 아세틸렌의 일종인 비공액 디인(nonconjugated diyne)들의 중합에 관한 연구는 1961년 Stille 등에³ 의해서 $TiCl_4/(i-Bu)_3Al$ (1 : 3) 촉매에 의한 1,6-heptadiyne의 중합이 처음 시도된 이래 거의 연구가 진행되지 않다가 80년대에 들어와 전도성 고분자에 대한 관심이 고조됨에 따라 고분자 주쇄가 conjugation되어 있을 뿐만 아니라 고리구조를 갖게 되는 dipropargyl계 전도성 고분자에 관한 연구가 수행되었다.⁴

외국의 선도 연구 group에서 poly(1,6-heptadiyne)계 π -공액구조 고분자의 관심을 가지게 되었는데 대표적인 예가 MIT의 Schrock group이다. 이들은 KAIST 연구팀에서 처음으로 중합시킨 DEDPM의 cyclopolymerization을 well-defined alkylidene complex인 $Mo(CH-t-Bu)(NAr)[OCMe(CF_3)_2]_2$ 를 사용한 living polymerization으로 합성된 poly(DEDPM)의 수평균 분자량을 3600에서 100,000까지 제어할 수 있으며 매우 짧은 분자량 분포 (polydispersity: 1.09-1.25)를 갖게 조절할 수 있다고 발표하였다.⁵ 이들은 또한 중합반응기구에 대한 흥미로운 결과를 발표하였는데 이 중합반응의 경우 반응개시단계에서 2가지 형태의 부가반응이 가능한데 (α -addition, β -addition), 이에 따라 다른 중간체가 형성되며 그 결과 5각형 혹은 6각형 고리구조를 갖는 고분자가 형성된다고 발표했으며 이를 ¹³C-NMR spectrum 등으로 확인하였다.

그후 KAIST 연구팀은 생성되는 고분자의 5각형 및 6각형 생성 비율은 사용되는 촉매 뿐만 아니라 치환기의 크기 (bulkiness)가 매우 중요함을 제시하였다. 즉 치환기가 클수록 5각형의 고분자가 대부분 합성된다는 사실을 밝혔다.⁶

이러한 결과들이 발표된 이후 흥미로운 poly(DEDPM)을 응용하고자 하는 연구가 광범위하게 진행되어 왔다. 그 대표적인 예로 A. J. Heeger등은 poly(DEDPM) 고분자의 3차 비선형광학 특성을 이용한 160-femtosecond optical image processor 개발에 관한 연구를 수행했으며 MIT의 R. J. Silbey등은 living중합으로 합성한 poly(DEDPM) oligomer의 "saturation of cubic optical nonlinearity"에 관한 흥미로운 결과를 Science지에 발표했다.^{7,8}

특히 플로렌을 포함하는 고분자들은 최근 유기 EL 및 PL 소재로 많은 관심을 끌고 있다. 본 연구에서는 최근 많은 관심을 끌고 있는 fluorene기를 poly(1,6-heptadiyne) π -공액구조 고분자 주쇄에 수직으로 가지고 있으므로 이와 π -공액계와의 상호작용으로 인한 매우 흥미로운 결과가 예측되는 poly(DPF)를 합성하고 합성된 poly(DPF)의 구조확인, 특성에 관한 연구 결과를 제시하고자 한다. 아울러 공액구조 고분자는 치환기의 종류나 중합조건에 따라서 다양한 색을 보이는 데 본 연구에서 합성한 poly(DPF)의 측정용매에 따른 분광학적 특성 변화등에 관한 연구내용을 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1. 재 료 (Materials)

플로렌 (fluorene, Aldrich Chemicals., 98%)은 구입한 그대로 사용하였다. 프로파길 브로마이드(propargyl bromide, PB Aldrich Chemicals., 80wt%의 톨루엔 용액)는 CaH₂로 건조한 후 단순증류하여 사용하였다. 아세틸렌 단량체들의 중합 (polymerization)에 사용되는 촉매인 MoCl₅ (Aldrich Chemicals., 99.9+%)와 WCl₆ (Aldrich Chemicals., 99.9+%)는 별도의 정제없이 0.1 혹은 0.2 M 농도로 클로로벤젠에 녹여 사용하였다. PdCl₂ (Aldrich Chemicals., 99.999%), PtCl₂ (STREM), RuCl₃ (Aldrich Chemicals.,)는 구입한 그대로 분말 상태로 사용하였으며, 단량체 합성 및 중합에 사용된 용매는 CaH₂, MgSO₄등의 건조제를 사용하여 환류시킨 후에 분별증류 (fractional distillation)하였다.

2.2. 중 합 (Polymerization)

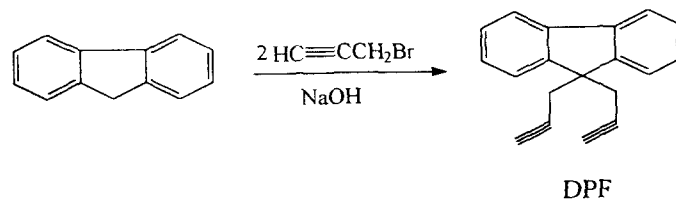
촉매 system 준비 및 중합의 전 과정은 질소분위기하에서 수행되었다. 공기중의 산소 및 수분에 매우 민감한 MoCl₅, WCl₆와 같은 메타세시스 촉매 (metathesis catalyst)는 사용 전에 미리 중합용매 (보통 chlorobenzene)에 0.1 또는 0.2M의 농도로 만든 후 주사기를 이용하여 사용하였다. 중합반응 후 클로로포름을 추가하여 용액을 묽히고 과량의 메탄올에 침전시키고 glass filter를 사용해서 거른 후 40°C 진공 오븐에서 건조하였다.

2.3. 분석장비 및 측정 (Instruments and Measurement)

합성한 단량체 및 고분자의 NMR 스펙트럼은 Bruker사의 AM-200 Spectrometer를 이용하여 측정하였으며 화학적 이동(chemical shift)은 TMS (tetramethylsilane)를 내부표준물질로 하여 ppm단위로 기록하였다. FT-IR스펙트럼은 Bruker사의 EQUINOX 55 spectrometer를 이용하여 분말시료를 섞은 KBr pellet을 만든 후 측정하였다. UV-visible 스펙트럼은 Shimadzu사의 UV- 3100S spectrometer로 용매를 변수로 하여 측정하여 그 거동을 관찰하였다. 열중량분석은 DuPont 2200 thermogravimetric analyzer를 이용하여 10°C/min 의 승온속도로 측정하였다.

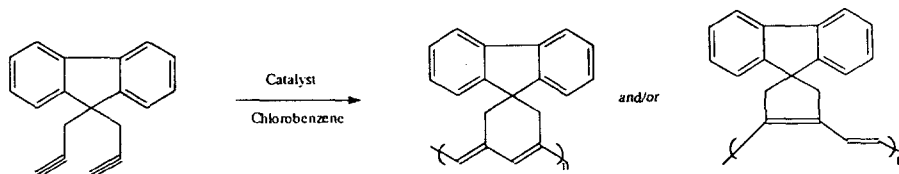
3. 결과 및 고찰

단량체인 DPF는 플로렌과 프로파길브로마이드를 50% NaOH /benzyltrimethyl ammonium chloride 용액에 넣어 70°C에서 3시간 반응시켜 합성하였다 (Scheme 1).



Scheme 1. Synthesis of Dipropargylfluorene

여러 가지 전이금속촉매를 사용하여 DPF의 고리화중합을 시도하였다 (Scheme 2).



Scheme 2. Cyclopolymerization of Dipropargylfluorene

Dipropargylfluorene (DPF)의 중합에는 주로 WCl_6 및 $MoCl_5$ -계 촉매 system을 사용하여 chlorobenzene 용매에서 중합시켰다. DPF의 중합에서는 $MoCl_5$ 계 촉매가 WCl_6 -계 촉매보다 훨씬 효과적인 것으로 밝혀졌으며 대부분의 경우 중합수율은 80%이상이었다. Phenylacetylene의 중합에서는 WCl_6 -계 촉매 system이 $MoCl_5$ -계 촉매 system보다 훨씬 효과적인 것으로 나타났으나 본 고리화중합은 다른 유사 유도체인 diethyl dipropargylmalonate (DEDPM)나 dipropargyldiphenylmethane의 중합에서와 같이 Mo-계 촉매가 훨씬 효과적인 것으로 나타났다. $MoCl_5$ 만을 촉매로 사용하고 초기단량체 농도 (initial monomer concentration) 0.25M, monomer to catalyst mole ratio (M/C) 50, $50^\circ C$ 의 반응조건으로 중합시킨 경우, 단량체 용액에 촉매 용액을 주입시키자 바로 약간의 발열반응을 수반하면서 연보라색으로 변했으며 중합시간이 경과함에 따라 중합용액의 점도가 증가하고 색이 진보라로 변하는 전형적인 아세틸렌 단량체의 중합거동을 보였다.

Figure 1은 합성한 DPF 및 poly(DPF)의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 고분자의 IR 스펙트럼은 아세틸렌 단량체의 특성 peak인 3270 cm^{-1} 에서의 $\equiv C-H$ 신축띠와 2117 cm^{-1} 에서의 $C\equiv C$ 신축띠를 보이지 않는 반면에 1600 cm^{-1} 부근에서의 공액이중결합의 $C=C$ 신축띠에 해당하는 peak가 보다 강하게 관찰되고 있음을 확인할 수 있었다. Poly(DPF)의 ^1H-NMR 스펙트럼은 5.6-8.0 ppm 사이에서 방향족 프로테기의 특성 peak와 더불어 공액이중결합의 비닐 수소 peak를 같이 보여주고 있으며, 2.0-3.5 ppm 사이에서 분위가 다른 methylene($-CH_2-$) 수소 peak를 특징적으로 보여주고 있다.

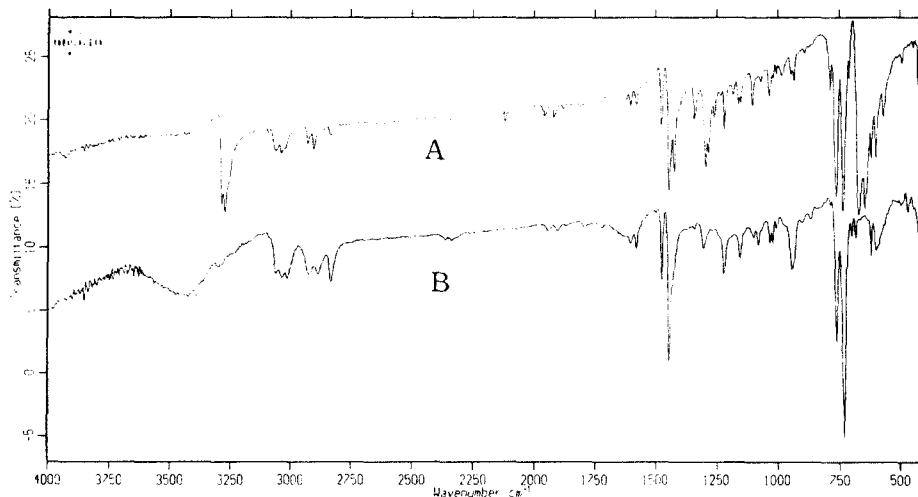


Figure 1. FT-IR spectra of DPF (A) and poly(DPF) (B) in KBr pellets

Figure 2는 측정용매를 바꾸어 가면서 측정한 poly(DPF)의 UV-visible 스펙트럼을 도시한 것이다. 대부분의 경우 500에서 600nm 사이에서 λ_{max} 를 보이고 있다. 측정 용매에 대한 λ_{max} 의존성이 상당한 것으로 밝혀졌으며 이에 대한 정량화 작업이 현재 진행중이다.

합성한 고분자 용액의 색 (color)은 진보라색이었으며 이 용액을 메탄올에 침전하고 건조하여 얻은 시료는 갈색의 분말상이었다. 합성한 중합체들의 용해도 실험은 소량의 분말 시료를 과량의 시험용매에 부가하여 흔들고 30여분 경과한 후 그 용해정도를 확인하였다.

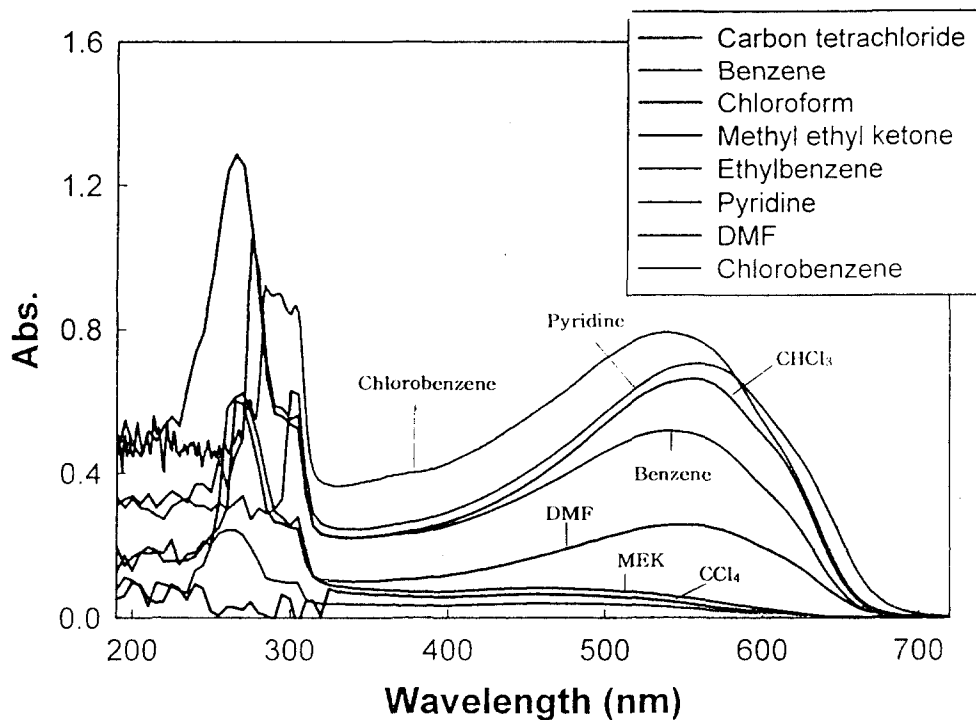


Figure 2. UV-visible spectra of poly(DPF) according to the measuring solvents

Poly(DPF)는 chlorobenzene, toluene, benzene과 같은 방향족성 용매나 CHCl_3 , CCl_4 , THF 등의 용매에 완전히 용해하였으나 메탄올, 헥산 등에는 용해하지 않았다. 4-위치에 치환기를 갖지 않았던 poly(1,6-heptadiyne)의 경우는 공기산화에 매우 약하여 수주내에 IR 스펙트럼상으로 1700 cm^{-1} 부근에서 나타나는 카르보닐 특성 peak를 강하게 보여준 반면에 Poly(DPF)는 공기산화에 매우 안정한 것으로 밝혀졌다.

4. 결 론

본 연구에서는 최근 발광고분자소재로 많이 연구되고 있는 플로렌을 포함하면서 특징적인 색을 보이는 공액구조 고분자를 합성하고 이들의 구조분석 및 그 특성을 종합적으로 검토하였다. DPF의 중합에 있어서도 다른 유사 유도체들의 중합에서와 같이 Mo-계 촉매 system이 W-계 촉매 system보다 훨씬 우수한 것으로 밝혀졌으며 MoCl₅ 단독촉매만을 사용한 경우도 거의 정량적인 수율로 고분자를 합성할 수 있었다. 합성한 고분자의 구조를 여러 가지 분석장비를 사용하여 분석한 결과 설계한 고분자가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 합성한 고분자의 UV-visible 흡수특성을 측정 용매를 변수로 하여 연구하였다.

5. 참 고 문 헌

1. S. K. Choi, Y. S. Gal, S. H. Jin, and H. K. Kim, *Chem. Rev.*, **100**, 1645 (2000).
2. Y. S. Gal, W. C. Lee, S. S. Lee, J. S. Bae, B. S. Kim, S. H. Jang, S. H. Jin, and J. W. Park, *Korea Polym. J.*, **8**, 131 (2000).
3. J. K. Stille and D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1697 (1961).
4. H. W. Gibson, F. C. Bailey, A. J. Epstein, H. Rommelmann, S. Kaplan, J. Harbour, X.-Q. Yang, D. B. Tanner, and J. M. Pochan, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4417 (1983).
5. H. H. Fox, M. O. Wolf, R. O'Dell, B. L. Lin, R. R. Schrock, and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2827 (1994).
6. S. H. Kim, Y. H. Kim, H. N. Cho, S. K. Choi, S. K. Kwon, H. K. Kim, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **29**, 5422 (1996).
7. D. W. Samuel, I. Ledoux, C. Dhenaut, J. Zyss, H. H. Fox, R. R. Schrock, and R. J. Silbey, *Science*, **265**, 1070 (1994).
8. C. Halvorson, A. Hays, B. Kraabel, R. Wu, F. Wudl and A. J. Heeger, *Science*, **265**, 1215 (1994).