

# The Color and Spectroscopic Properties of Polyacetylene Derivatives (VI): Synthesis and Properties of Poly(2-ethynyl-N-methylpyridinium iodide) and Poly(2-ethynyl-N-methylpyridinium tetraphenylborate)

이원철, 제갈영순\*, 진성호\*\*, 임용진\*\*\*

경일대학교 섬유패션학부, \*경일대학교 교양학부, \*\*부산대학교 과학교육학부,  
\*\*\*경북대학교 염색공학과

## 1. 서 론

아세틸렌 화합물의 삼중결합은 2개의  $\pi$ -결합을 가지고 있는 전자풍부 화학종으로서 다양한 측매 system에 의해서 비교적 쉽게 부가중합반응이 진행되며 이를 통하여 공액구조 고분자를 쉽게 제조할 수 있다

가장 간단한 삼중결합 화합물인 아세틸렌은 다양한 측매 system에 의해서 쉽게 부가중합반응이 진행되어 분말상의 폴리아세틸렌이 합성되었으며 1974년 일본의 Shirakawa 등은 Ziegler-Natta 촉매의 일종인  $Ti(OC_4H_9)_4-Al(C_2H_5)_3$  ( $Al/Ti = 3-4$ ) 촉매 system을 사용하여 실험한 결과 은빛의 필름형 폴리아세틸렌의 합성에 성공하였다.<sup>1,2</sup> 이렇게 제조된 폴리아세틸렌 필름을 염소, 브롬, 요오드,  $AsF_5$  와 같은 화합물을 사용하여 dop핑시킬 경우 획기적인 전도성증가 ( $10^{11}$ 배)에 관한 놀라운 연구결과를 보고하였다.<sup>3-5</sup> 여러 가지 분석결과 약 1% 정도의 도펀트가 절연체-금속간의 전이를 가능하게 하는 것으로 나타났다. 아세틸렌 및 그 유도체로부터 만들어지는 공액구조 고분자는 그 분자구조에 기인하는 전기전도성, 상자성, 에너지의 이동과 전환가능, 색, 및 착체형성과 같은 화학반응성 등의 특성을 보인다.<sup>6</sup>

폴리아세틸렌의 산화불안정성을 개선하고 용해성을 증진할 목적으로 다양한 기능기를 갖는 폴리아세틸렌 유도체들이 설계되고 합성되었으며, 이들을 분리가능성 막, 측쇄형 액정고분자, 화학 센서, HPLC에 의한 라세메이트의 선택분리, 비선형 광학특성 및 발광특성 고분자재료 등으로의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되어 오고 있다.<sup>7-15</sup>

본 연구에서는 2-에티닐피리딘과 요오드화메탄의 직접중합반응을 통한 새로운 이온성 공액구조 고분자인 poly(2-ethynyl-N-methylpyridinium iodide) [PEMPI]와 이  $NaBPh_4$ 를 사용한 PEMPI의 이온교환반응을 통한 poly(2-ethynyl-N-methylpyridinium tetraphenylborate) [PEMP-TPB]을 합성하고 이들의 특성을 규명하고자 한다.

## 2. 실험

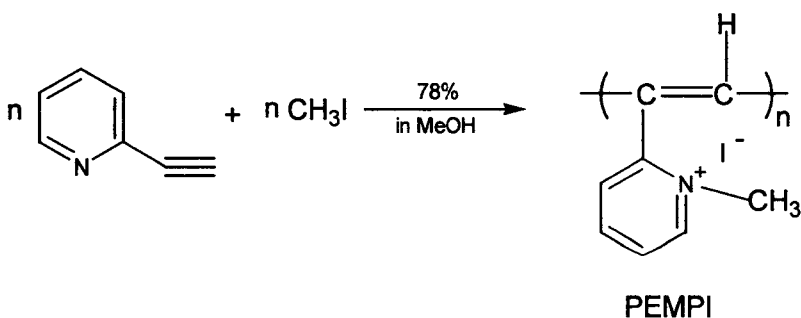
2-에티닐피리딘(2-EP)은 2-비닐피리딘의 bromination-dehydrobromination 과정을 거쳐서 합성하였다. 요오드화메틸은  $\text{NaBPh}_4$ 는 Aldrich Chemicals.에서 구입한 그대로 사용하였다. 이온성 공액구조 고분자인 PEMPI는 2-EP와 요오드화메탄과의 직접중합반응을 통하여 합성하였다. 이 중합반응은 별도의 촉매나 개시제의 없이도 잘 진행되는 자가중합형 반응의 전형적인 예이다. 본 중합에서는 요오드화메탄의 낮은 끓는점 때문에 2-EP와 요오드화메탄을 실온에서 한시간 정도 환류시킨 후  $70^\circ\text{C}$ 의 온도로 중합반응을 시도하였다. 중합시간이 경과함에 따라 중합용액의 점도가 증가하고 진한 붉은 색으로 변해갔다. 또 다른 이온성 공액구조 고분자인 PEMP-TPB는 메탄올 용매에서  $\text{NaBPh}_4$ 를 사용한 이온교환반응을 통하여 쉽게 합성하였다. PEMPI 및  $\text{NaBPh}_4$ 의 두 균일용액을 서로 접하게 되면 갈색의 PEMP-TPB (methanol-insoluble)가 침전한다.

시료의 핵자기공명 분석스펙트럼( $^1\text{H}$ - 및  $^{13}\text{C}$ -NMR)은 Bruker사의 AM-200 Spectrometer를 이용하여 측정하였으며 (tetramethylsilane)를 내부표준물질로하여 ppm단위로 기록하였다. FT-IR 스펙트럼은 Bio-Rad Digilab 사의 FTS-60 spectrometer 혹은 Bruker사의 EQUINOX 55 spectrometer를 이용하여 분말시료를 섞은 KBr pellet을 만든 후 측정하였다. UV-visible 스펙트럼은 Shimadzu사의 UV-3100S spectrometer 등을 이용하여 메탄올, THF 등의 용매에 녹여 측정하였다. 시료의 원소분석은 Carlo Erba EA 1108 Elemental Analyzer를 사용하여 수행하였다. 열분석은 Dupont사의 TGA 9900 thermogravimetric analyzer와 Mettler사의 TA72를 사용하였으며 질소분위기하에서  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 측정하였다. 광흡수 스펙트럼은 Shimadzu사의 UV-VIS-NIR Spectrometer를 이용하여 측정하였다. 광발광 스펙트럼에서는 여기 광원(excitation source)으로 488nm의 Ar 레이저를 이용하였다. 각 레이저의 앞에는 레이저의 플라즈마 선들을 제거하기 위해 band pass 필터를 설치하였고, 분광기 앞에는 low pass 필터를 설치하여 레이저 파장보다 짧은 플라즈마 선의 2차 회절광을 제거하였다. 시료의 크기는 5mmx5mm로서 은풀(silver paste)을 이용하여 구리 판에 접착한 후, 저온 장비(cryogenic system)와 연결된 cold finger에 연결하였다. 시료의 온도는 Si-410A diode thermometer를 이용하여  $\pm 0.5\text{eV}$ 의 정밀도로 측정하였고 Air Product사의 IR02-A displax를 이용하여 20K 근처에서 상온까지 변화시켰다. 광발광 신호는 레이저 빛이 시료에 입사된 다음에 발생하므로, 배경 잡음을 제거해주기 위해 레이저 앞에 chopper를 설치하여 Lock-in-Amplifer의 reference 신호로 사용하였다. 시료 앞쪽으로 산란되어 나오는 광발광 신호는 집광렌즈로 모아서 Spex사의 750M 분광기에 입사시켜 단색화한 후 Hamamatsu R943-02 PM tube detector로 그 세기를 측정하였다. PM tube로부터의 신호는 EG&G 사의 5101 Lock-in Amplifer에서 증폭하였고 Autoscan system에서 디지털 신호로

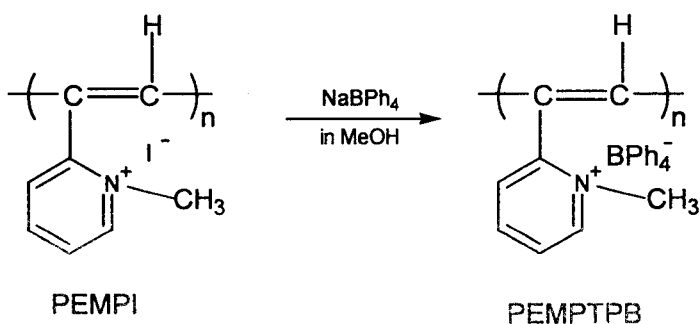
변경되어 컴퓨터로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

2- 및 3-에티닐피리딘과 같은 아세틸렌 화합물은 아세토니트릴, 메탄올, DMF와 같은 극성 용매에서 알킬 할라이드 화합물과의 단순한 N-알킬류 화합물을 생성하지 않고 중합반응이 진행되는 것으로 알려져 있다. 이 중합법은 별도의 촉매나 개시제의 사용없이 단 한 단계로 원하는 이온성 공액구조 고분자를 합성할 수 있는 매우 흥미로운 방법이다. 본 연구에서는 이 중합방법을 이용하여 아래에 제시한 구조의 고분자를 합성하였다 (수율: 78%).



다른 이온성 공액구조 고분자인 PEMP-TPB는 NaBPh<sub>4</sub>을 사용한 이온교환반응 (ion-exchange reaction)을 통하여 합성하였다.



합성한 두 공액구조 고분자의 분자구조를 NMR, IR, UV-visible spectrometer 등을 사용하여 분석하였다. 고분자들의 IR 스펙트럼에서는 단량체인 2-EP의 IR 스펙트럼에서 관찰되었던 2110cm<sup>-1</sup> 및 3293 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었던 아세틸렌 특성 peak가 사라진 대신에 1620 cm<sup>-1</sup>에서 2-EP 자체의 C=C 및 C=N 신축진동띠에 해당하는 것보다 보다 강하게 관찰되었

다. PEMP-TPB의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서 피리딜기의 수소 peak가 7.80-8.85 ppm에서 완만하게 관찰되었으며, 테트라페닐보레이트의 페닐 수소가 6.80, 6.92, 및 7.22 ppm에서 관찰되었다.

Figure 1과 Figure 2는 2-EP와 요오드화메탄을 반응시켜 합성한 PEMPI와 이의 이온교환 생성물인 PEMP-TPB의 UV-visible 스펙트럼 및 광발광(PL) 스펙트럼을 나타낸 것이다. Conjugated polyene의 흡수 peak가 각기 487nm와 486nm로 동일한 흡수최대치를 보이고 있으며 PL역시 568nm와 576nm로 유사한 최대 파장치를 보인다. 이는 conjugated polyene의 conjugation이 치환기에 의해서 영향을 받는데 치환기가 iodine인 경우와 BPh<sub>4</sub>인 경우는 size나 inductive effect가 유사하게 작용했음을 알 수 있다. 반면에 이들의 결과는 뒤에서 언급할 보다 긴 알킬 치환기를 갖는 시료의 동일 스펙트럼에 비해 UV, PL 파장값이 작을 때, 이는 보다 큰 알킬 치환기를 갖는 시료에서는 치환기 R의 크기 영향으로서 암모늄 이온과 할라이드 이온사이의 force가 입체 크기가 큰 R group에 의해서 제한을 받아 상대적으로 force가 약해져서 암모늄 이온의 positive character가 강하게 backbone에 남아있음으로 주쇄의 conjugated double bond가 self doping효과로 band gap이 작아진다고 생각된다.

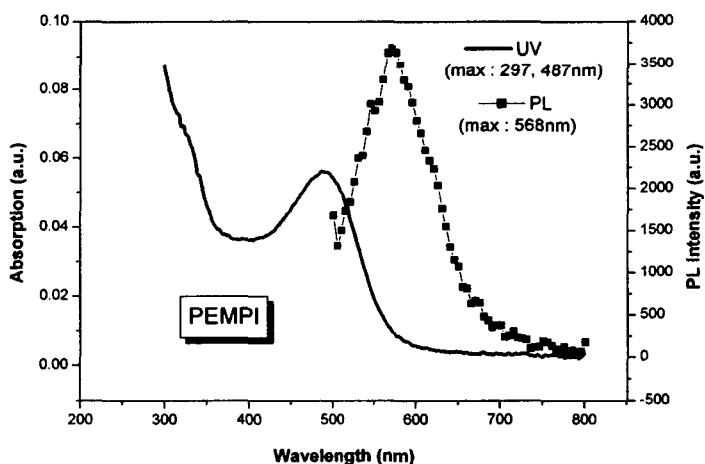


Figure 1. Optical absorption and photoluminescence spectra of PEMPI

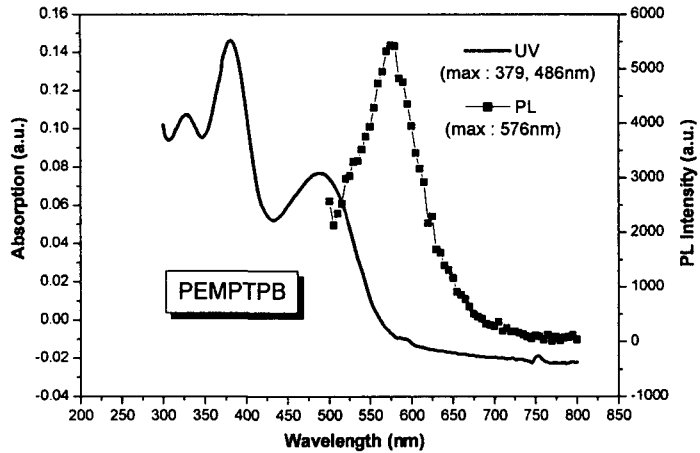


Figure 2. Optical absorption and photoluminescence spectra of PEMPTPB.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 자가중합법을 이용하여 새로운 이온성 공액구조고분자인 PEMPI 및 PEMP-TPB를 합성하고 그 구조와 특성을 분석하였다. 어떠한 촉매나 개시제의 사용없이, 2-EP와 요오드화메탄의 반응으로 수용성 공액구조 고분자인 PEMPI를 높은 수율로 합성하였다. 아울러 NaBPh<sub>4</sub>를 사용한 PEMPI의 이온교환반응을 통하여 용해성 등이 원고분자와는 전혀 다른 이온성 공액구조 고분자인 PEMP-TPB를 합성하였다. 합성한 고분자의 분자구조를 여러 가지 분석장비를 사용하여 분석한 결과 분자설계한 해당 공액구조 고분자가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 합성한 고분자는 XRD 분석결과 대부분 무정형인 것으로 밝혀졌으며, 이들의 광흡수 및 광발광 특성을 연구하였다. 향후 이들 소재는 유기반도체, 화학센서 등의 소재로 응용될 수 있을 것으로 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
2. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1943 (1975).
3. C. K. Chiang, E. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 1098 (1977).
4. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578 (1977).
5. C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, and H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1013 (1978).
6. T. Masuda and T. Higashimura, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 51 (1984).
7. T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Takada, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983).
8. T. Masuda and T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 121 (1987).
9. S. K. Choi, J. H. Lee, S. J. Kang, and S. H. Jin, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 693 (1997).
10. S. K. Choi, Y. S. Gal, S. H. Jin, and H. K. Kim, *Chem. Rev.*, **100**, 1645 (2000).
11. C. Y. Lee, H. M. Kim, J. W. Park, Y. S. Gal, J. I. Jin, and J. Joo, *Syn. Met.*, **117**, 109 (2001).
12. Y. S. Gal, W. C. Lee, S. Y. Kim, J. W. Park, S. H. Jin, K. N. Koh, and S. H. Kim, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **39**, 3151 (2001).
13. Y. S. Gal, S. H. Jin, J. W. Park, W. C. Lee, H. S. Lee, and S. Y. Kim, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **39**, 4101 (2001).
14. Y. S. Gal, W. C. Lee, J. W. Park, B. S. Kim, S. H. Jang, and S. H. Jin, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **371**, 289 (2001).
15. S. H. Jin, J. E. Jin, S. B. Moon, H. J. Lee, Y. S. Gal, H. D. Kim, S. H. Kim, S. H. Kim, and K. N. Koh, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **40**, 958 (2002).