

새로운 고리 화합물의 개환중합 Exploratory Ring-Opening Polymerizations

조 의 환*

머 리 말

여러가지 고리화합물에 대한 개환중합은 이제 단순히 새로운 중합의 방법으로서가 아니고, 이미 일부는 공업화의 단계에 들어가 있다. 그러나 아직도 대부분의 개환이 가능한 모노머들이 여러가지 이유로 개환중합에 성공하지 못하고 있다. 본 연구실에서는 지난 10년 동안 여러 모노머들의 개환중합에 대해 연구해 왔으며, 다음은 그러한 결과들을 요약, 정리한 것이다.

활성화된 시클로프로판 유도체의 중합^{1~6}

개 요 시클로프로판 화합물은 상당한 rings strain을 갖고 있으며 친전자체, 친핵체, 라디칼 등에 의한 개환점가 반응등에서 탄소-탄소 이중결합과 비슷한 성질을 보여 주는데, 이러한 성질은 극성기나 비닐기등 적당한 치환기의 도입으로 더욱 현저해진다. 이러한 시클로프로판의 특이성 때문에 개환반응, 이성질화 반응, 중합반응 등이 광범위하게 연구되어 왔으나 개환반응에 의해 구조가 확실한 고분자량의 중합체를 얻은 예가 없었다. 그 이유는 열역학적으로 중합이 가능한 시클로프로판이지만, 중합조건 선택에 실패했거나, 동력학적으로 중합이 일어날 수 없는 단량체의 구조를 선택했기 때문으로 생각되며, 본 연구실에서는 지난 몇 년 동안 시클로프로판 유도체의 구조설계 및 중합조건 탐색을 통하여 이들의 중합성 향상에 있어 몇가지 성공

적인 결과를 얻게 되었다.

라디칼 중합 일반적으로 시클로프로판 자체는 중합반응을 일으킬 만큼 충분한 반응성은 없으며 특히 라디칼에는 안정한 편이지만, 비닐기가 도입되면 Ziegler-Natta 촉매에 의한 1,2-형 중합, 양이온 개시제에 의한 혼합형 중합이 가능하며, 비닐기 이외의 적당한 관능기의 도입으로 라디칼 개시제에 의한 1,5-형 중합도 가능하지만 보통 저분자량이거나 가교를 이루게 된다.

본 연구실에서는 좀더 반응성의 증가를 유도하기 위해 ethoxycarbonyl 및 carbonitrile기활 도입하여 (Ia-d) 라디칼에 의한 각종 중합을 시도하였으며, 그 결과 Id를 제외한 나머지 모노머들은 높은 수율로 고분자량 중합체를 얻었는데, 수득률에 의한 중합 경향은 $Ib > Ic > Ia \gg Id$ 와 같았고, 구조확인 결과로 아래 Scheme 1 같은 1,5-형 반응 메카니즘을 갖는 것이 확인되었다.

Cyclopropyl carbonyl 라디칼(A)은 시클로프로필기에 의해 약간 안정화되지만 allyl carbonyl 라디칼(B)은 두개의 치환기 R_1, R_2 에 의해 훨씬 더 안정화될 수 있어서 이들 치환체의 라디칼 안정화 효과는 1,5-형 중합반응에 지대한 영향을 미치게 된다. 실험결과에 따르면 니트릴기가 ethoxycarbonyl기보다 효과적인 것으로 나타났으며, Id의 경우는 allyl carbonyl 라디칼이 두개의 케닐기에 의해 과안정화되기 때문에 중합이 실패한 것으로 보인다.

* 한국과학기술원 화학과(Iwhan Cho, Dept. of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology, P. O. Box 150, Chorgyangni, Seoul 131, Korea)

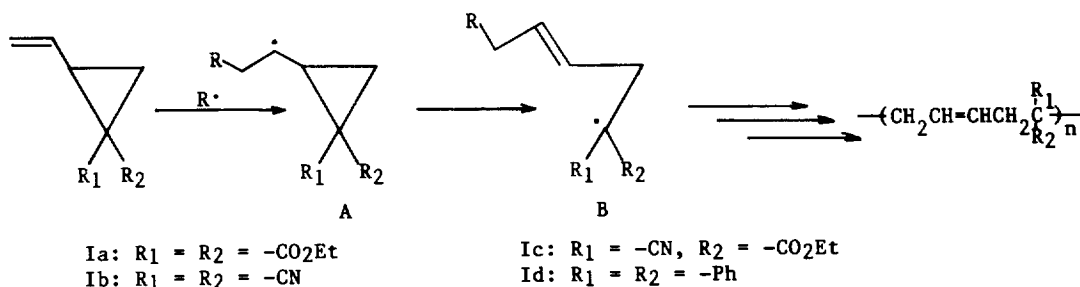
이들 모노머의 스티렌, MMA, AN 등과의 공중합은 1,5-형 개환에 의해 잘 일어났으며, Id도 maleic anhydride와 같은 모노머와 1,5-형 공중합이 일어났다. 그러나 강한 전자끄는기를 갖는 Ib와 alkyl vinyl ether와의 공중합은 의외로 1,2-형으로 일어났는데, 이는 개환에 의해 생성된 라디칼이 전자가 풍부한 alkyl vinyl ether와 전자 주고-받기 착체를 형성한 후 양이온 메커니즘을 따르기 때문인것 같다(Scheme 2).

음이온 중합 시클로프로판 화합물들의 이온

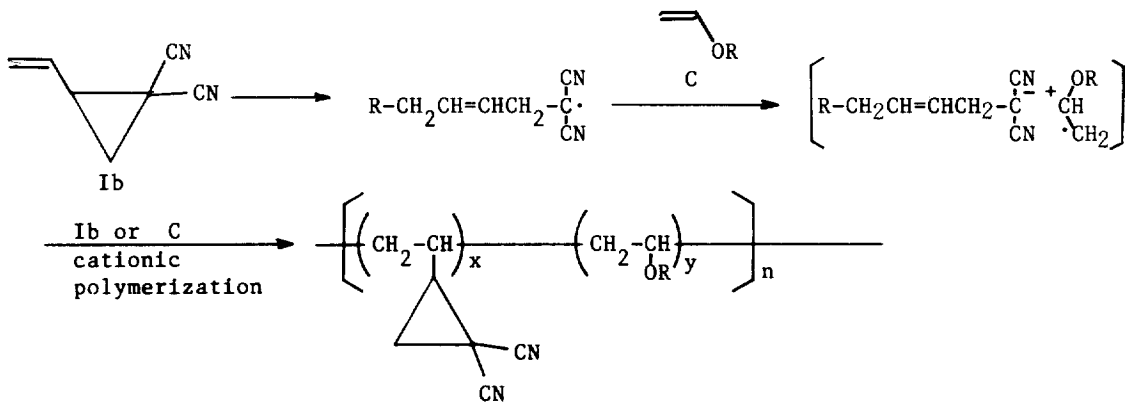
에 의한 개환반응은 Cram과 Danishefsky⁷의 연구에 의해 다음과 같이 "push-pull" 구조의 zwitter ion 상태로 활성화된다면 약한 친핵체로도 가능해짐이 밝혀졌다(Scheme 3).

본 연구실에서는 Ia-d의 NaCN에 의한 음이온 중합을 시도한 결과 Ib와 Ic가 3,5-형의 개환중합이 일어났고, Ia와 Id는 강력한 염기로도 중합이 일어나지 않았다. 이때의 반응성은 $Ib > Ic \gg Ia > Id$ 로 나타났으며, 이는 생성된 음이온의 안정성과 깊은 관계가 있음을 알 수 있다.

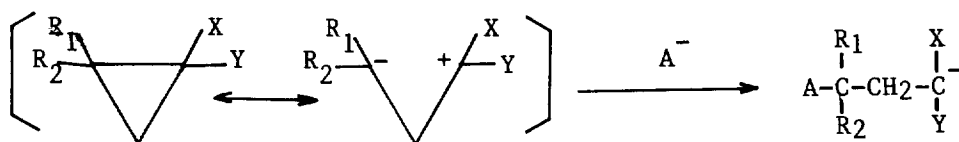
Scheme 1.



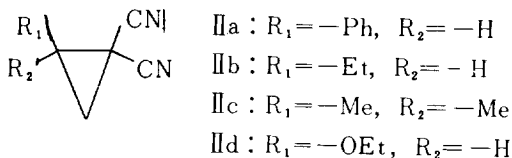
Scheme 2.



Scheme 3.



R_1, R_2 : positive-charge-distributing groups
 X, Y : negative-charge-distributing groups



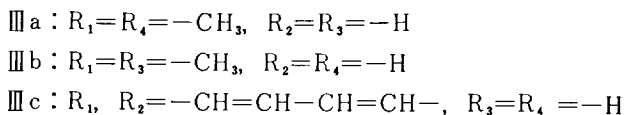
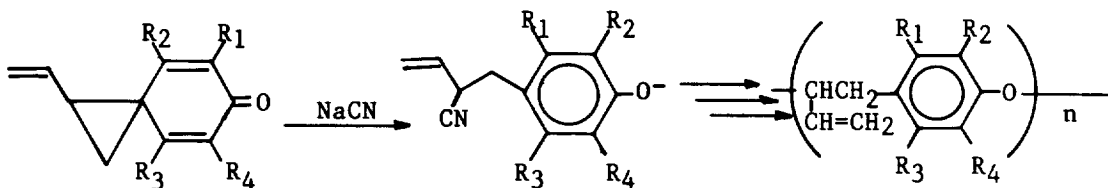
한편 비닐기를 갖지 않는 활성화된 시클로프로판의 중합도 시도되었는데, IIa와 IId의 경우 개환중합이 잘 일어났으며, 중합의 경향은 $\text{IId} > \text{IIa} > \text{IIb} > \text{IIc}$ 로 나타나서, 치환기의 전기적 특성이 가장 큰 영향을 주며, 아래 두 조건이 음이온 중합의 성공 요인임을 알 수 있었다.

1) 전자주는 기와 끄는기가 “push-pull” 구조를 이루도록 배치되어 1,2-위치가 zwitter ion 상태로 활성화 될 수 있을 것.

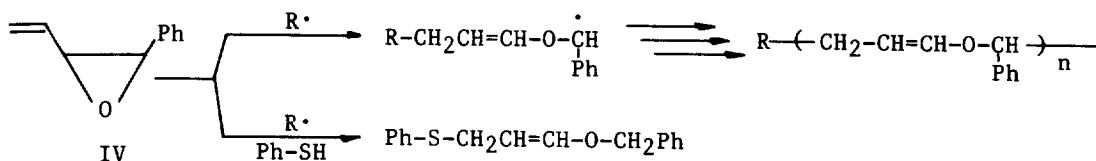
2) 1-위치의 치환기가 생장되는 음이온을 안정화시킬 수 있을 것.

Spiro(vinylcyclopropane) 화합물의 중합 다음의 spiro(vinylcyclopropane), III a-c을 합성하여 음이온 중합을 시도한 결과 3,5-형의 개환중합체를 얻었다. 그러나 이때의 중합추진력은 음이온의 공격으로 생기는 phenoxide ion이 aromatization에 의해 안정화 되기 때문으로 생각된다. (Scheme 4)

Scheme 4.



Scheme 5.



활성화된 헤테로고리 화합물의 중합^{8~14}

개요 활성화된 시클로프로판 외에도 본 연구실에서는 여러가지 헤테로고리 화합물을 활성화시킨 모노머들을 합성하여 이들의 라디칼 및 이온중합을 시도하여 몇가지 성공적인 결과를 얻게 되었다.

Vinyl Oxirane 유도체의 개환중합 개환중합에 있어 생기는 이온이나 라디칼의 안정화가 가장 중요한 요건이 된다는 것은 앞서 말한 바와 같다. vinyl oxirane의 경우에도 2-위치에 페닐기를 도입한 모노머(IV)를 합성하여 라디칼 중합을 시도하였다. 그 결과 DTBP를 개시제로 120°C에서 중합할 때 가장 좋은 결과를 얻었으며, NMR 및 IR 스펙트럼 분석에 의해 아래 구조임을 확인하였다. 중합의 메카니즘은 탄소-탄소 결합이 끊어지고, 생기는 라디칼이 페닐기에 의해 안정화되는 것으로 생각되며, 이를 benzene thiol을 사용한 모델화합물로 확인하였다(Scheme 5).

α -Methylene Cyclic Ether 화합물의 개환중합 α -methylene cyclic ether 화합물은 매우 반응성이 높아 공기중의 수분으로도 중합이 일어나는 것으로 알려져 있지만 라디칼에 의한 완전

한 개환중합의 예는 없었다. 본 실험실에서는 개환시 생기는 라디칼을 페닐기로 안정화 하도록 구조설계한 모노머(Va)를 합성하여 중합을 시도하였는데, 그 결과 아래 그림과 같이 라디칼에 의해 완전히 개환되며 중합된 중합체와, 전혀 개환이 일어나지 않은 비닐형 중합체를 각각 얻는데 성공하였다(Scheme 6).

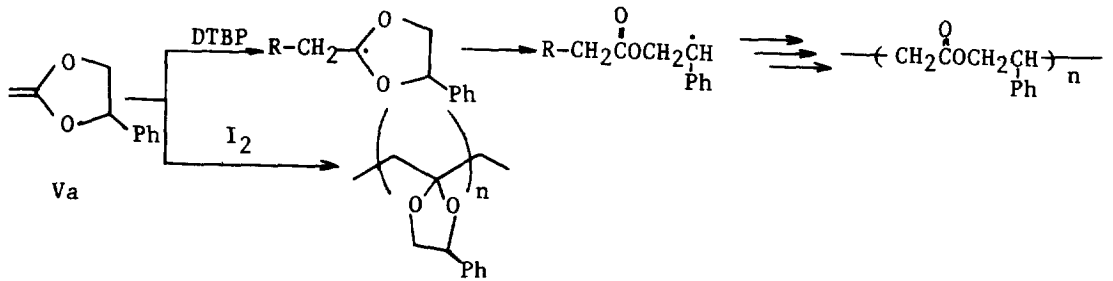
이 경우 라디칼에 의해 얻은 중합체는 합성이 어려운 것으로 알려진 polybutyrolactone의 주쇄 모양을 갖는 것이 특기할 만 하다.

또 이 모노머를 스티렌, MMA, 초산비닐 4-

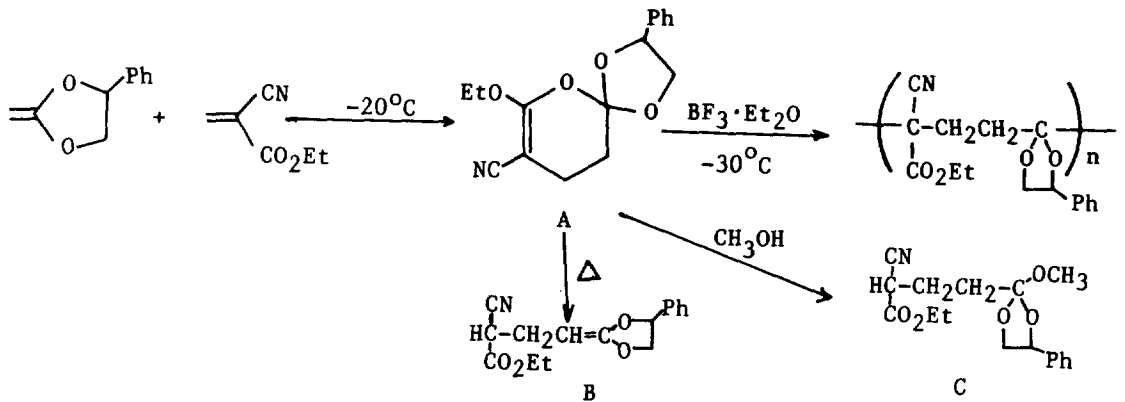
vinylpyridine 등의 상용 모노머들과 공중합시킨 결과, 모두 개환공중합체를 얻었다. 그러나 전자가 부족한 acrylonitrile이나 α -cyanoacrylate와 공중합시켰을 때는 아래 [A]와 같은 중간체를 거쳐 비닐형 중합체가 얻어졌다(Scheme 7).

그밖에, 4,5-diphenyl-2-methylene-1,3-dioxolane (Vb)도 비슷한 결과를 얻었고, 4,4,5,5-tetramethyl-2-methylene-1,3-dioxolane (Vc)의 경우는 일부가 개환이 일어나지 않은 중합체를 얻었다.

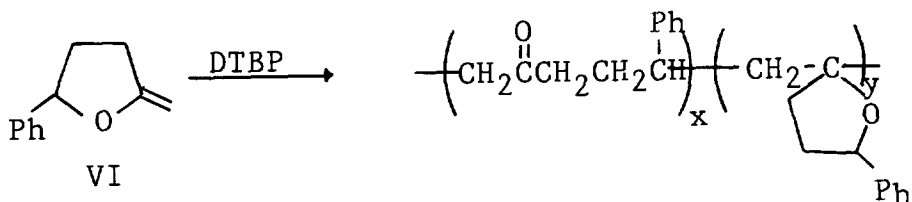
Scheme 6.



Scheme 7.



Scheme 8.



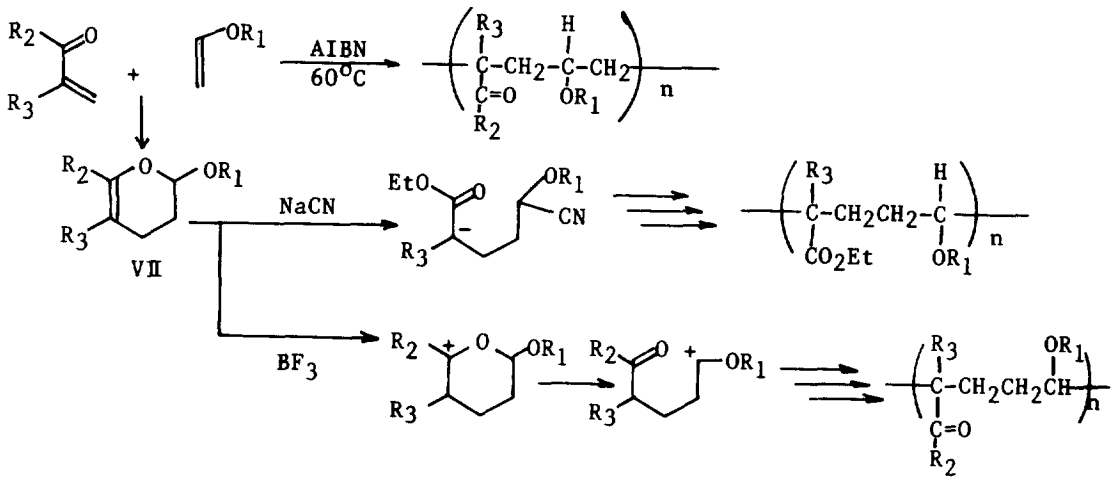
5-Phenyl-2-methylene Tetrahydrofuran의 중합 그림과 같은 모노머(VI)를 합성하여 라디칼 중합시킨 결과, DTBP로 시도했을 때만 소량의 중합체를 얻었는데 약 70% 정도가 개환된 것으로 확인되었다(Scheme 8).

3,4-Dihydro-2H-pyran의 개환중합 ethyl α -cyanoacrylate나 vinyl ketone과 vinyl ether와의 반응으로부터 얻어지는 모노머(VIIa-g)들을 음이온, 양이온 중합을 시도하였다. VIIa-c의 경우

는 음이온, 양이온 모두 머리-머리 교대 공중합체를 얻었고, VIId-g의 경우는 양이온에 의한 머리-머리 교대 공중합체를 얻었다. 비교를 위하여 각 모노머들을 라디칼 중합하여 머리-꼬리 교대 공중합체를 얻었고, 이들의 구조와 물성을 비교, 분석하였다(Scheme 9).

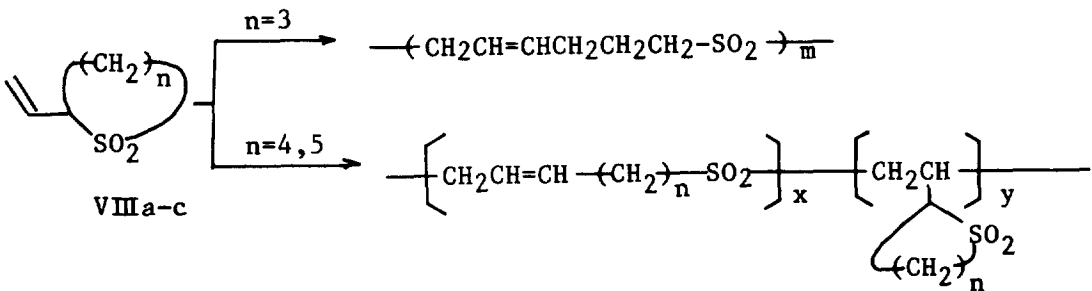
α -Vinyl Cyclic Sulfone 화합물의 중합 비닐기가 치환되어 활성화된 슬론기를 갖는 α -vinyl cyclic sulfone 화합물들을 합성하여 라디칼 중합

Scheme 9.



- VIIa : R₁ = Me, R₂ = OEt, R₃ = CN
- VIIb : R₁ = Et, R₂ = OEt, R₃ = CN
- VIIc : R₁ = n-Bu, R₂ = OEt, R₃ = CN
- VII d : R₁ = Me, R₂ = Me, R₃ = H
- VII e : R₁ = Et, R₂ = Me, R₃ = H
- VII f : R₁ = n-Bu, R₂ = Me, R₃ = H
- VII g : R₁ = Et, R₂ = Ph, R₃ = H

Scheme 10.



- VIII a : n=3
- VIII b : n=4, x=42, y=58
- VIII c : n=5, x=83, y=17

을 시도한 결과, 5각형고리의 경우 α, ω -형의 완전한 개환중합체를 얻었고, 6, 7각형 고리의 경우는 일부만 개환된 중합체를 얻었다. 개환의 정도는 ring strain에 따라 5>7>6각형 고리의 순으로 나타났다(Scheme 10).

맺 음 말

이와같이 여러가지 탄소고리 혹은 헤테로고리 화합물들이 치환체의 도입이나, 적당한 구조설계에 의해 활성화 되면 개환중합에의 반응성이 향상됨을 알 수 있게 되었으며, 이는 개환중합의 가능성을 더욱 넓은 범위의 고리화합물에 적용시킬 수 있음을 의미하는 것이다. 더불어 개환중합을 통하여 기존의 방법으로는 얻을 수 없었던 여러 가지 중합체를 설계, 합성할 수 있다는 점 또한 특기할 만한 일이라 하겠다.

본 원고의 정리에 이명훈박사의 수고가 많았습니다.

참 고 문 헌

1. I. Cho and K.-D. Ahn, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 751 (1977).
2. I. Cho and K.-D. Ahn, *J. Polym. Sci., Polym.*

Chem. Ed., **17**, 3169 (1979).

3. I. Cho and K.-D. Ahn, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3183 (1979).
4. I. Cho and J.B. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 3053 (1980).
5. I. Cho and J.Y. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 639 (1980).
6. I. Cho and W.T. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **24**, 109 (1986).
7. a) A.B. Chmurnu and D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4237 (1973).
b) S. Danishefsky and R.K. Singh, *J. Org. Chem.*, **40**, 3807 (1975).
8. I. Cho and J.B. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 433 (1983).
9. I. Cho and M.S. Gong, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 361 (1982).
10. I. Cho and B.J. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 487 (1984).
11. I. Cho and J.Y. Lee, *Macromolecules*, **16**, 150 (1980).
12. I. Cho and J.Y. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 389 (1983).
13. I. Cho and J.Y. Lee, *Macromolecules*, **16**, 1245 (1983).
14. I. Cho, S.K. Kim and M.H. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, in press (1986).