

1- 및 2-Vinylnaphthalene과 α -Methylstyrene의 양이온 공중합에 관한 반응성과 용매 효과

오상택* · 정진곤 · 하창식 · 박동규** · 강동필*** · 조원제[†]
부산대학교 고분자공학과 · *한국신발연구소 · **경성대학교 화학과 · ***한국전기연구소
(1992년 11월 28일 접수)

Reactivity and Solvent Effect on the Cationic Copolymerization of 1- or 2-Vinylnaphthalenes with α -Methylstyrene

S. T. Oh*, J. G. Jeong, C. S. Ha, D. K. Park**, D. P. Kang*** and W. J. Cho[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

**Korea Institute of Footwear Technology, Pusan 614-100, Korea*

***Department of Chemistry, Kyung-sung University, Pusan 608-736, Korea*

****Insulation Materials Lab. Korea Electrotechnology Research Institute, Chang Won, Kyeongnam 641-120, Korea*

(Received November 28, 1992)

요약 : 1-vinylnaphthalene(1-VN) 혹은 2-vinylnaphthalene(2-VN)과 α -methylstyrene의 양이온공중합에 대한 반응성과 용매의 영향을 연구하였다. 용매로서는 dichloromethane, chloroform 및 toluene 을 사용하여 -60°C 에서 TiCl_4 를 개시제로 1-VN 혹은 2-VN을 α -methylstyrene과 각각 양이온공중합하였다. 단량체 상대 반응성비 r_1 과 r_2 (r_2 는 α -methylstyrene에 대한 값)은 Kelen-Tüdös방법에 의해 구하였다. 1-VN과 α -MeSt의 공중합계는 dichloromethane에서 $r_1=0.62$, $r_2=2.67$, chloroform에서 $r_1=0.26$, $r_2=3.55$, toluene에서 $r_1=0.10$, $r_2=5.23$ 이었으며, 2-VN과 α -MeSt의 공중합계는 dichloromethane에서 $r_1=0.76$, $r_2=3.01$, chloroform에서 $r_1=0.43$, $r_2=5.14$, toluene에서 $r_1=0.20$, $r_2=6.55$ 이었다. 1-VN 및 2-VN과 α -MeSt의 공중합에 있어서 $1/r_1$ 의 값들은 용매의 유전 상수가 증가할수록 감소하였으나 $1/r_2$ 의 값들은 용매의 유전 상수가 증가함에 따라 증가하였다. α -MeSt 양이온에 대한 1-VN의 반응성은 2-VN의 반응성보다 컸다. α -MeSt 양이온과 1-VN 및 2-VN의 공중합에 있어서 $1/r_2$ 값은 1-VN 혹은 2-VN의 초국재화값(superdelocalizability)이 증가할수록 그리고 1-VN과 2-VN의 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 β 탄소의 chemical shift의 값이 감소할수록 증가했다.

Abstract : The cationic copolymerizations of 1- or 2-vinylnaphthalenes with α -methylstyrene were carried out with titanium tetrachloride as an initiator at -60°C in dichloromethane, chloroform, and toluene, respectively. Reactivity and solvent effects for the cationic copolymerizations were investigated. The monomer reactivity ratios, r_1 and r_2 (r_2 is for α -methylstyrene) were determined by the Kelen-Tüdös method ; for the 1-vinylnaphthalene and α -methylstyrene system, $r_1=0.62$ and $r_2=2.67$ in dichloromethane, $r_1=0.26$ and $r_2=3.55$ in chloroform, and $r_1=0.10$ and $r_2=5.23$ in toluene, and

[†]To whom all correspondence should be addressed.

1- 및 2-Vinylnaphthalene과 α -Methylstyrene의 양이온 공중합에 관한 반응성과 용매 효과

for the 2-vinylnaphthalene and α -methylstyrene system, $r_1=0.76$ and $r_2=3.01$ in dichloromethane, $r_1=0.43$ and $r_2=5.14$ in chloroform, and $r_1=0.20$ and $r_2=6.55$ in toluene. The values of $1/r_1$ for the copolymerizations of 1- or 2-vinylnaphthalenes with α -methylstyrene decreased with increasing dielectric constants of solvents, but the $1/r_2$ values increased with increasing dielectric constants of solvents. The reactivity of 1-vinylnaphthalene to α -methylstyrene cation was greater than that of 2-vinylnaphthalene. The values of $1/r_2$ for the copolymerizations of 1- or 2-vinylnaphthalene with α -methylstyrene cation increased with increasing superdelocalizability values of 1- or 2-vinylnaphthalene. The $1/r_2$ values increased with decreasing values of chemical shift of β -carbon in ^{13}C -NMR spectra of 1- and 2-vinylnaphthalenes.

서 론

라디칼 중합에 의한 1-vinylnaphthalene 및 2-vinylnaphthalene의 중합성은 좋지 못하며 α -methylstyrene은 styrene의 α 위치에 있는 methyl기 때문에 라디칼 중합에 있어서 ceiling temperature 가 낮은 것으로 보고되어 있다.¹ 이들 단량체들의 양이온 공중합에 대한 반응성은 1- 및 2-vinylnaphthalene과 styrene 및 이들과 styrene유도체들과의 중합에 대하여 보고되어 있다.^{1~3}

양이온 공중합에서 단량체의 반응성은 라디칼 중합에 비해 반응온도 뿐만 아니라 단량체의 구조, 개시제의 종류 및 용매 등에도 크게 의존하는 것으로 보고되어 있다. 이들 중 용매의 영향은 용매와 이온쌍, 자유이온 및 이온 회합체(aggregate) 간의 복잡한 상호 작용으로 인해 정확히 고찰하기가 어려운 것으로 보고되어 있다.¹ 단량체의 반응성비에 미치는 용매의 영향에 대한 연구는 Overberger,^{4~6} Higashimura^{7~11} 그리고 Marechal^{12~16, 18} 연구팀에서 주로 이루어져 왔다. 예를 들면, 4-chlorostyrene과 styrene계의 경우 carbon tetrachloride 및 benzene을 용매로 사용하였을 때 용매의 영향이 거의 없는 것으로 보고되어 있으나 Higashimura 등은¹⁷ carbon tetrachloride와 dichloromethane 혼합용매와 nitrobenzene을 용매로 사용했을 경우 용매의 영향이 큰 것으로 보고하였다. 한편 Cohen과 Marechal¹⁹은 acenaphthylene과 styrene계에 nitrobenzene, dichloromethane 및 toluene 등을 용매로 사용했을 때 용매의 영향은 거의 없다고 보고하였으며, Overber-

ger와 Kamath²⁰는 4-chlorostyrene과 isobutylene계의 경우 사용된 용매의 성질에 크게 의존한다고 보고하였다.

본 연구는 1-vinylnaphthalene 및 2-vinylnaphthalene과 α -methylstyrene의 양이온 공중합에 관한 반응성과 용매의 영향을 검토하기 위하여 용매를 dichloromethane, chloroform 및 toluene을 사용하여 -60°C 에서 TiCl_4 를 개시제로 하여 공중합하였다. 각 용매에서의 단량체 반응성비 r_1 과 r_2 를 Kelen-Tüdös 식을 이용하여 구하였다. 단량체들의 ^{13}C -NMR spectrum에서 구한 chemical shift 값 및 분자궤도함수법으로 계산한 초국재화(superdelocalizability) 값과 실험에서 얻은 단량체 반응성을 비교 논의하였다.

실 험

시 약. 1-Vinylnaphthalene(1-VN)은 2-(1-naphthyl) ethanol을 탈수화하는 방법으로 합성하였다.³ 1-VN의 IR spectrum의 1640 cm^{-1} 에서 $\text{C}=\text{C}$ 의 신축진동 및 890 cm^{-1} 에서 방향족 $\text{C}-\text{H}$ 의 면외변각진동과 ^1H -NMR spectrum의 5.35, 5.70 및 7.35 ppm에서 vinyl기의 $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 와 7.28~8.2에서 방향족 $\text{C}-\text{H}$ 를 확인하였으며, GC에서 구한 순도는 99.99%이었다. 2-Vinylnaphthalene(2-VN)은 Aldrich계 특급시약을 정제하여 사용하였고 α -Methylstyrene(α -MeSt)(Aldrich)은 10% NaOH 수용액, 증류수의 순서로 씻은 다음 무수 K_2CO_3 로 탈수하여 두 번 감압증류한 중간유분(b. p. $30^\circ\text{C}/5\text{ mmHg}$)을 사용하였다.

Dichloromethane(Wako)은 증류수, 10% KHSO₄ 수용액, 증류수의 순서로 씻은 다음 P₂O₅로 탈수하고 P₂O₅ 존재하에 사용직전 두 번 증류한 중간유분(b.p. 39.5~40°C)을 사용하였다. Chloroform(Hayashi)은 진한 황산, 증류수, 10% NaOH 수용액 그리고 증류수의 순서로 씻은 다음 P₂O₅로 탈수하고 질소 기류하에서 두 번 증류한 중간유분(b.p. 60~61°C)을 사용하였고 toluene(Wako)은 molecular sieve 4A를 가하여 탈수한 후 사용직전 두 번 증류한 중간유분(b.p. 110~111°C)을 사용하였다. Titanium tetrachloride(Hayashi)는 소량의 copper powder를 가하여 4시간 동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였으며, nitrogen gas는 시판기체를 pyrogallol의 알칼리 용액, 황산, KOH 그리고 실리카겔 순서로 통과시켜 정제한 기체를 사용하였다. 기타 시약은 시판되고 있는 일급시약을 사용하였다.

기 기. 분석기기로는 IR spectrophotometer(Perkin-Elmer 1330), UV spectrophotometer(Hitachi 220), ¹H-NMR spectrophotometer(Varian A 60), Gas Chromatography(Varian 3300) 및 ¹³C-

NMR spectrophotometer(JEOL JNM-FX60)을 사용하였다.

양이온 공중합.

1-VN과 α-MeSt의 양이온 공중합 : 1-VN과 α-MeSt의 0.1 M dichloromethane 용액을 부피비(v/v)로 0.33에서 3.0까지 상이한 농도비로 조제한 후 교반기, 질소 주입구 및 출구, 용액 주입구가 장치된 500 ml 역삼각 사구 플라스크³에 넣고 질소기류하에 TiCl₄를 4.4×10⁻³ M이 되도록 가하여 -60°C에서 conversion이 10% 이내가 되도록 적당한 시간동안 공중합하였다. 얻어진 공중합체 용액에 중합금지제를 가하고 약 10배의 methanol에 적가하여 중합체를 침전시킨 후 glass filter 1-G3로 여과하여 methanol로 수 회 씻은 다음 항량이 될 때 까지 상온에서 진공건조 하였다. Chloroform 및 toluene 용매에 대한 중합은 dichloromethane 용매에 의한 중합과 같은 방법으로 행하였으며 각 공중합의 conversion %를 구하여 Table 1에 나타내었다.

2-VN과 α-MeSt의 양이온 공중합 : 2-VN과 α-MeSt의 공중합은 1-VN과 α-MeSt의 공중합과 같은

Table 1. Conversions and Compositions of the Copolymers of 1- and 2-Vinylnaphthalene(M₁) with α-Methylstyrene(M₂) in Three Different Solvents at -60°C
[M]=0.1 M/l, [TiCl₄]=4.4×10⁻³M/l

Solvent	1-VN-α-MeSt			2-VN-α-MeSt		
	Conversion(%)	[M ₁ /M ₂]	m ₁ /m ₂	Conversion(%)	[M ₁ /M ₂]	m ₁ /m ₂
CH ₂ Cl ₂	8.71	0.33	0.13	8.95	0.33	—
	9.29	0.60	0.26	7.22	0.60	0.25
	7.68	1.00	0.45	7.86	1.00	0.38
	9.83	1.67	0.73	9.92	1.67	0.90
	8.72	3.00	1.58	6.12	3.00	1.64
CHCl ₃	6.61	0.33	0.09	7.55	0.33	0.06
	7.07	0.60	0.18	6.47	0.60	—
	7.93	1.00	0.27	9.97	1.00	0.27
	8.22	1.67	0.41	9.55	1.67	0.50
	9.18	3.00	0.91	8.25	3.00	0.70
C ₆ H ₅ CH ₃	7.25	0.33	0.06	6.66	0.33	—
	7.07	0.60	0.11	8.92	0.60	0.09
	6.09	1.00	0.17	9.58	1.00	0.17
	8.12	1.67	0.29	7.45	1.67	0.28
	8.80	3.00	0.46	8.29	3.00	0.49

방법으로 행하였다.

양이온 단독 중합.

Poly(α -methylstyrene) [Poly(α -MeSt)] : α -MeSt의 0.1 M dichloromethane, chloroform 및 toluene 용액을 각각 역삼각 사구 플라스크에 넣고 건조된 질소 기류하에 $TiCl_4$ 를 $4.4 \times 10^{-3} M$ 이 되도록 가하고 적당 시간 동안 중합하여 중합체를 얻었다.

Poly(1-vinylnaphthalene) [Poly(1-VN)] : 1-VN의 0.1 M dichloromethane, chloroform 및 toluene 용액을 poly(α -MeSt)의 중합과 같은 방법으로 중합하여 중합체를 얻었다.

Poly(2-vinylnaphthalene) [Poly(2-VN)] : 2-VN의 0.1 M dichloromethane, chloroform 및 toluene 용액을 poly(α -MeSt)와 같은 방법으로 중합하여 중합체를 얻었다.

공중합체의 분석. 공중합체를 구성하는 각 단량체들의 단일중합체들을 여러가지 농도비로 혼합한 용액에 대한 UV spectrum을 측정하여 얻은 검량선으로부터 구한 식에 의하여 합성한 공중합체내의 각 단량체 단위의 함량을 구하였다.

결과 및 고찰

공중합체의 조성. 공중합체에 대한 일반적인 분석법은 문헌^{22,23}에 알려져 있다. 중합체의 몰 흡광계수는 분자량에 비례하지만 중합체의 무게농도와 관계되는 고유 흡광 계수(specific extinction coefficient)는 분자량에 관계없이 일정하다.²⁴ 그러므로 고유 흡광계수를 측정하여 조성을 알지 못하는 공중합체 내의 1-VN 및 2-VN의 무게농도를 결정할 수 있다. 1-VN과 α -MeSt 공중합체 내의 1-VN단위를 정량하기 위하여 chloroform에 녹인 poly(1-VN) (10 mg/l)과 poly(α -MeSt) (10 mg/l)의 혼합액에 한 흡광도를 288 nm에서 측정하였으며 poly(1-VN), poly(α -MeSt) 및 poly(1-VN-co- α -MeSt)의 UV spectrum을 Fig. 1에 나타내었다.

중합체의 고유흡광계수 (ϵ_1)와 공중합체 내의 1-VN 단위의 무게 분율(χ_1)로부터 식 (1)을 얻었다.

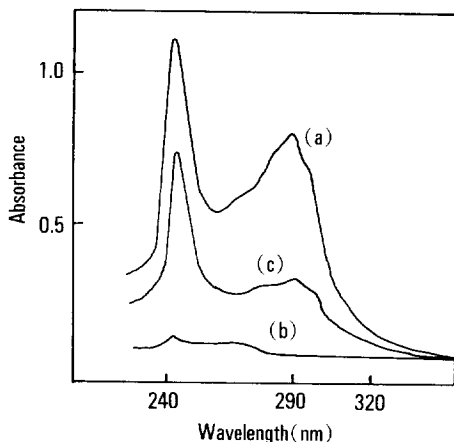


Fig. 1. UV spectra of poly(1-vinylnaphthalene) (a), poly(α -methylstyrene) (b), and poly(1-vinylnaphthalene-co- α -methylstyrene) (c) in chloroform(10mg/l).

$$\epsilon_1 = 32.11\chi_1 + 0.19(1 - \chi_1) \tag{1}$$

동일한 방법으로 2-VN- α -MeSt 공중합체 내의 2-VN의 정량은 278.1 nm에서 측정하였으며 중합체의 고유흡광계수(ϵ_2)와 2-VN 단위의 무게분율(χ_2)의 관계식 (2)를 얻었다.

$$\epsilon_2 = 32.9\chi_2 + 1.5(1 - \chi_2) \tag{2}$$

식 (1)과 (2)로 부터 공중합체 내의 1-VN 및 2-VN 단위의 양을 구하여 Table 1에 나타내었다.

단량체의 반응성 비에 대한 용매의 영향. 용매 변화에 대한 공중합성을 검토하기 위해 1-VN 및 2-VN과 α -MeSt을 dichloromethane, chloroform 및 toluene 에서 공중합 하였다. Kelen-Tüdös 방법에 의한 단량체 반응성비의 결정은 10% 이내의 conversion에서 만족스럽게 성립하므로 공중합 시간을 경험적으로 조절하였다. 단량체 반응성비는 Kelen-Tüdös 식(3)에 의해 구하였으며 그 대표적인 예를 Table 2 와 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 $r_1 = 0.62$ 이고 $r_2 = 2.67$ 이었다. 동일한 방법으로 각 용매에서 구한 r_1 과 r_2 값을 Table 3에 종합하였다.

$$\eta = (r_1 + r_2/a)\xi - r_2/a \tag{3}$$

Table 2. Determination of Monomer Reactivity Ratios for the Cationic Copolymerization of 1-Vinylnaphthalene (M_1) and α -Methylstyrene(M_2) in Dichloromethane
 $[M]=0.1$ M, $[TiCl_4]=4.4 \times 10^{-3}$ M, $\alpha = \sqrt{F_{min} \times F_{max}} = 2.18$

$X = \frac{M_1}{M_2}$	$Y = \frac{m_1}{m_2}$	X^2	$Y-1$	$F = \frac{X^2}{Y}$	$G = \frac{X(Y-1)}{Y}$	$\alpha + F$	$\eta = \frac{G}{\alpha + F}$	$\xi = \frac{F}{\alpha + F}$
0.33	0.13	0.11	-0.87	0.84	-2.21	3.02	-0.73	0.28
0.60	0.26	0.36	-0.74	1.38	-1.71	3.57	-0.48	0.39
1.00	0.45	1.00	-0.55	2.22	-1.22	4.41	-0.28	0.50
1.67	0.73	2.79	-0.27	3.82	-0.62	6.00	-0.10	0.64
3.00	1.58	9.00	0.58	5.70	1.10	7.88	0.14	0.72

Table 3. Effect of Dielectric Constant of Solvents on Monomer Reactivity Ratios in Cationic Copolymerization of 1-VN and 2-VN with α -MeSt at -60°C

System	Solvent (Dielectric constant)	r_1	$\frac{1}{r_1}$	$\log r_1$	r_2	$\frac{1}{r_2}$	$\log r_2$	$r_1 \times r_2$
1-VN- α -MeSt	CH_2Cl_2 (8.9)	0.62	1.61	-0.21	2.67	0.37	0.43	1.66
	CHCl_3 (4.7)	0.26	3.85	-0.59	3.55	0.28	0.55	0.92
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (2.38)	0.10	10.00	-1.00	5.23	0.19	0.72	0.52
2-VN- α -MeSt	CH_2Cl_2 (8.9)	0.76	1.32	-0.12	3.01	0.33	0.48	2.29
	CHCl_3 (4.7)	0.43	2.33	-0.37	5.14	0.19	0.72	2.21
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (2.38)	0.20	5.00	-0.70	6.55	0.15	0.82	1.31

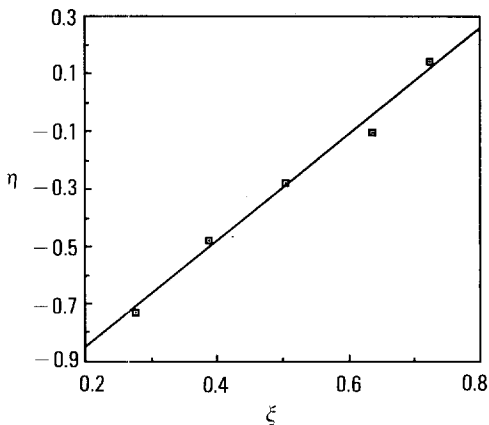
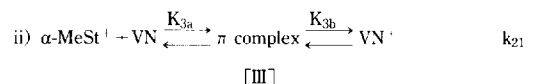
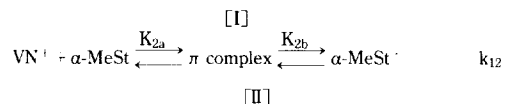
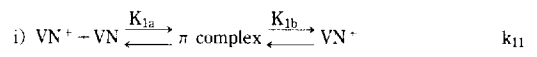


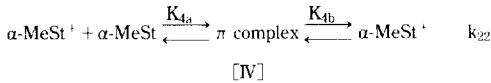
Fig. 2. Kelen-Tüdös plot for the cationic copolymerization of 1-vinylnaphthalene($r_1=0.62$) and α -methylstyrene($r_2=2.67$) in dichloromethane.

Table 3에서 알 수 있는 것처럼 1-VN 과 α -MeSt 의 양이온 공중합의 경우 용매의 종류에 관계없이 $1/r_1(1\text{-VN}) = k_{12}/k_{11} > 1$ 및 $1/r_2(\alpha\text{-MeSt}) = k_{21}/k_{22} < 1$ 이었다. 이러한 사실은 1-VN 양이온은 α -MeSt과 반응하는 것이 1-VN과 반응하는 것보다 확률이 크

다는 것을 뜻하며 α -MeSt 양이온은 α -MeSt과 반응하는 것이 1-VN과 반응할 확률 보다 크다는 것을 의미한다. 또한 2-VN과 α -MeSt의 양이온 공중합의 경우 $1/r_1(2\text{-VN}) = k_{12}/k_{11} > 1$ 및 $1/r_2(\alpha\text{-MeSt}) = k_{21}/k_{22} < 1$ 이므로 2-VN 양이온이 2-VN과 반응하는 것보다 α -MeSt과 반응하는 확률이 더 크다는 것을 의미하며 α -MeSt 양이온은 2-VN과 반응하는 것보다 α -MeSt과 반응할 확률이 더 크다는 것을 뜻한다. 이러한 사실은 Overberger와 Kamath²⁰가 제안한 선택적 용매화와 입체장애 및 공명안정화에 의하여 다음 메카니즘으로 설명할 수 있다.



[III]



i) 및 ii) 반응에서 단량체의 친핵성이 반응 속도의 주요한 요인이 되어 a 단계가 속도 결정 단계이다. i) 반응에서 1-VN 및 2-VN 양이온은 VN보다 α -MeSt과의 반응이 용이하게 일어난다고 할 수 있으며 따라서 $K_{2a} > K_{1a}$ 가 되어 $1/r_1$ 의 값은 1 보다 크게 된다고 할 수 있다. ii) 반응에서 α -MeSt 양이온은 1-VN 및 2-VN과 반응하는 것 보다 α -MeSt과의 반응이 용이하여 $K_{4a} > K_{3a}$ 의 관계가 성립되고 따라서 $1/r_2$ 의 값은 1 보다 작게 된다고 할 수 있다. i) 반응에서 용매의 유전상수가 증가함에 따라 $1/r_1$ 의 값은 감소함을 나타내었다. 이러한 사실은 용매의 극성이 클수록 π complex [II]가 π complex [I]보다 상대적으로 용매화가 많이 되고 따라서 $K_{1b} > K_{2b}$ 가 되는 정도가 큰 데 기인하는 것으로 생각할 수 있다. ii) 반응에서 유전상수가 증가함에 따라 작기는 하지만 $1/r_2$ 의 값은 증가함을 나타내고 있다(Table 3 및 Fig. 3 참조). 이러한 현상은 용매의 극성이 증가할수록 π complex [IV]가 π complex [III]보다 상대적으로 용매화가 많이 되어 $K_{3b} > K_{4b}$ 가 되는 정도가 큰 데 기인한다고 할 수 있다.

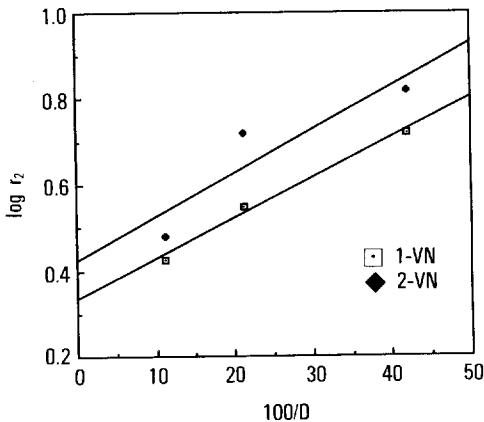


Fig. 3. Variations of $\log r_2$ with the reciprocal of the dielectric constant D for the cationic copolymerization of 1-VN and 2-VN with α -MeSt.

일반적으로 전하량이 Z_{Ae} 및 Z_{Be} 인 두 구가 유전 상수가 D인 용매안에서 거리 r만큼 접근하여 반응한다고 가정할 때 반응속도는 식 (4)로 나타낼 수 있다.

$$\log k = \log k_0 - \frac{Z_A Z_B e^2}{(R/N) T D r} \quad (4)$$

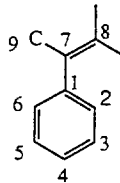
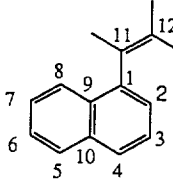
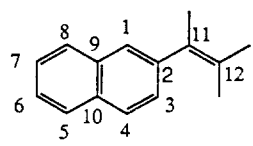
여기서 k는 반응속도 상수이며 k_0 는 $D = \infty$ 인 용매에서의 속도 상수, R은 기체상수 및 N은 Avogadro 수이다. Table 2에서 알 수 있듯이 1-VN- α -MeSt계 및 2-VN- α -MeSt계의 경우 r_1 값의 경향은 (4)식으로 설명할 수 있으며 4-fluorostyrene과 styrene계¹⁶에 대한 연구결과와도 잘 일치하고 있다.

단량체의 반응성. Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 용매에 따른 반응성($1/r_2 = k_{21}/k_{22}$) 값의 크기는 1-VN 과 2-VN이 거의 비슷하였으며 전체적인 경향은 1-VN이 2-VN보다 약간 큼을 나타내었다. 즉, α -MeSt 양이온에 대한 1-VN 및 2-VN의 반응성은 용매의 종류에 관계없이 1-VN이 2-VN보다 약간 크다고 할 수 있다. 이 결과는 vinylnaphthalene 유도체들의 양이온중합에서 transition state는 carbocation성을 띠는 것이며 1-naphthyl기가 2-naphthyl기 보다 π -conjugation에 의해서 전자를 더 잘 내놓을 수 있는데 기인된다고 할 수 있다. 단량체들의 super-delocalizability(Sr)를 Fukui가 제안한 식(5)에 의하여 계산한 값을 Table 4에 나타내었다.

$$Sr = (2 - \nu) \sum_{j=1}^m \frac{Cr_j^2}{\lambda_j} + \nu \sum_{j=m+1}^n \frac{Cr_j^2}{-\lambda_j}$$

여기서 2는 고립된 분자의 π 전자수를 말하고 ν 는 친전자 반응에서는 0으로 두고 라디칼 반응에서는 1, 친핵 반응에서는 2로 둔다. 그리고 $\lambda_j = (E_j - \alpha_r)$ 이고 n은 고립된 원자의 고립된 궤도수를 의미하고 $E_j (= \alpha + \lambda_j \beta)$ 는 고립된 분자의 j 번째 분자 궤도의 에너지를 뜻한다. α_r 는 가상 원자에 대한 쿨롱 적분이다. 이 Sr 값은 거의 보통 물질에 대해서는 양의 값이다. Table 4에서 알 수 있는 바와 같이 1-VN의 탄소 12의 Sr 값은 1.373이고 2-VN의 탄소 12의 Sr 값은 1.296

Table 4. Values of the Superdelocalizability, Sr, by the Hückel Method for Monomers

Number			
1	0.763	0.899	1.139
2	0.930	1.015	0.796
3	0.829	0.864	0.932
4	0.910	1.106	0.985
5	0.829	1.015	0.990
6	0.930	0.869	0.900
7	0.889	0.899	0.873
8	1.573	0.978	1.021
9	1.047	0.752	0.700
10		0.702	0.739
11		0.899	0.909
12		1.373	1.296

이었으며 α -MeSt의 탄소 8의 Sr 값은 1.573이었다. Sr값의 크기 순서는 α -MeSt>1-VN>2-VN이었다. Sr 값이 클수록 반응성이 크다는 것을 의미한다.

또한 ^{13}C NMR spectrum으로 부터 이들 단량체들의 vinyl group의 β -carbon에 대한 chemical shift 값을 구하여 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 알 수 있는 바와 같이 β -carbon의 chemical shift값의 순서는 α -MeSt<1-VN<2-VN이며 이 값이 작을수록 전자 밀도가 큰 것을 의미하므로 carbocation의 공격을 보다 용이하게 받게 된다고 할 수 있다. 실험에서 구한 $1/r_2$ 의 값의 크기순서와 β -carbon의 chemical shift값의 작은 순서와 잘 일치하고 있다.

Sr값의 크기 순서와 ^{13}C NMR로부터 구한 β -carbon의 chemical shift값의 작은 순서로부터 i) 반응에서 1-VN 및 2-VN 양이온은 1-VN 및 2-VN 단량체와 반응하는 것 보다 α -MeSt 단량체와의 반응이 용이하다는 사실은 Table 5에서 알 수 있는 것처럼 α -MeSt 단량체의 Sr 값이 1-VN 및 2-VN의 Sr 값보다 크다는 사실과 그리고 α -MeSt의 β -carbon의 chemical shift 값이 1-VN 및 2-VN 단량체의 β -car-

Table 5. Values of the Chemical Shift of β -Carbon (δC_β) in ^{13}C NMR Spectrum and Superdelocalizability (Sr) of Monomers

Monomer	$\delta\text{C}_\beta(\text{ppm/TMS})$	Sr	$1/r_2^*$
α -MeSt	112.20	1.573	1.00
1-VN	117.02	1.373	0.28
2-VN	123.15	1.296	0.19

* Relative reactivity was obtained in chloroform solvent.

bon의 chemical shift 값보다 작다는 사실과 일치하고 있다. ii) 반응에서 α -MeSt 양이온은 1-VN 단량체와의 반응이 2-VN 단량체와의 반응보다 크다는 사실은 1-VN의 Sr값이 2-VN의 Sr값 보다 크다는 사실과 또 1-VN의 β -carbon의 chemical shift 값이 2-VN의 β -carbon의 chemical shift 값보다 작다는 사실과 일치함을 알 수 있다. 또한 Streitwieser²⁵의 σ^+ 상수값, 1-naphthyl=-0.35 및 2-naphthyl=-0.2과 Dewar와 Sampson²⁶의 PMO 이론에 의한 비결합 분자 궤도함수(NBMO)의 값, 1-naphthyl=0.61 및 2-naphthyl=0.727의 크기 경향과 잘 일치하고 있다. 위의 사실에 대한 타당성을 설명하기 위하

1- 및 2-Vinylnaphthalene과 α -Methylstyrene의 양이온 공중합에 관한 반응성과 용매 효과

Table 6. The Rate Constants of 1- and 2- Naphthyl Compounds

Compound (Ar=naphthyl group)	Reaction Condition	1/r ₂		K _{1-N} /K _{2-N}
		1-naphthyl	2-naphthyl	
Ar-CH=CH ₂ *	TiCl ₄ , CH ₂ Cl ₂ at -50°C	1.32	0.86	1.5
Ar-CH=CH ₂ *	TiCl ₄ , CH ₂ Cl ₂ at -25°C	1.08	0.72	1.5
Ar-CH=CH ₂	TiCl ₄ , CH ₂ Cl ₂ at -60°C	0.37	0.33	1.1
Ar-CH=CH ₂	TiCl ₄ , CHCl ₃ at -60°C	0.28	0.19	1.5
Ar-CH=CH ₂	TiCl ₄ , C ₆ H ₅ CH ₃ at -60°C	0.19	0.15	1.3

* The data were taken from Ref. 2.

여 몇가지 연구 결과들을 Table 6에 종합하였다.

Table 6에서 알 수 있는 것처럼 실험 조건이 변화 더라도 1-naphthalene 화합물들은 2-naphthalene 화합물들 보다 1.3배 이상 반응성이 크다고 할 수 있다. 이러한 사실은 1-naphthalene 화합물들에서 흔히 예측할 수 있는 peri-hydrogen effect에 의한 steric hindrance 보다 전이상태에서 1-naphthyl기의 π -conjugation에 의한 안정화 효과가 더 중요하다고 보아진다.²⁷

Table 3의 1/r₁ 값의 크기 순서는 용매의 극성에 관계 없이 1-VN < 2-VN이므로 α -MeSt⁺이 1-VN 과의 반응은 2-VN에 대한 반응보다 더 용이하다고 할 수 있다. 이러한 현상은 성장 양이온의 안정도 순서, 1-VN⁺ > 2-VN⁺와 관련된 것으로 생각할 수 있다.

결 론

이상에서 용매로서는 dichloromethane, chloroform 및 toluene을 사용하여 -60°C에서 TiCl₄를 개시제로 1-vinylnaphthalene(1-VN) 혹은 2-vinylnaphthalene(2-VN)과 α -methylstyrene을 각각 양이온 공중합하고, 이들 양이온공중합에 대한 반응성과 용매의 영향을 연구하였다.

1-Vinylnaphthalene과 α -methylstyrene 공중합체의 chloroform 용액에 대한 고유흡광계수(ϵ_1)와 1-vinylnaphthalene 단위의 무계분율(χ_1)과의 관계는 288 nm에서 $\epsilon_1 = 32.11\chi_1 + 0.19(1 - \chi_1)$ 이었고 2-Vinylnaphthalene과 α -methylstyrene 공중합체의 chloroform 용액에 대한 고유흡광계수(ϵ_2)와 1-vinyl-

naphthalene 단위의 무계분율(χ_2)과의 관계는 278.1 nm에서 $\epsilon_2 = 32.9\chi_2 + 1.5(1 - \chi_2)$ 이었다. 1-Vinylnaphthalene [$r_1(1-VN)$] 및 2-vinylnaphthalene [$r_1(2-VN)$]과 α -methylstyrene(r_2)에 대한 단량체 반응성비의 값은 Kelen-Tüdös방법에 의해 다음과 같이 구하였다.

dichloromethane : $r_{1(1-VN)} = 0.62, r_2 = 2.67$
 $r_{1(2-VN)} = 0.76, r_2 = 3.01$
 chloroform : $r_{1(1-VN)} = 0.26, r_2 = 3.55$
 $r_{1(2-VN)} = 0.43, r_2 = 5.14$
 toluene : $r_{1(1-VN)} = 0.10, r_2 = 5.23$
 $r_{1(2-VN)} = 0.20, r_2 = 6.55$

용매의 유전상수가 증가할수록 1-vinylnaphthalene과 α -methylstyrene 및 2-vinylnaphthalene과 α -methylstyrene계의 경우 모두 1/r₁ 값은 감소하였으나 1/r₂ 값은 증가하는 것으로 나타났으며, 성장하고 있는 1-vinylnaphthalene 양이온 및 2-vinylnaphthalene 양이온이 단량체와 반응할 때 그리고 성장하고 있는 α -methylstyrene 양이온이 단량체와 반응할 때에는 단량체의 친핵성이 반응 속도 결정의 주요한 요인인 것으로 밝혀졌다.

결론적으로, α -methylstyrene 양이온에 대한 1-vinylnaphthalene 및 2-vinylnaphthalene의 반응성의 크기는 1-VN > 2-VN 순이었으며 단량체의 ¹³C-NMR spectrum에서 구한 β -carbon의 chemical shift 값이 작은 순서와 superdelocalizability의 값이 큰 순서와 일치함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Won Jei Cho, Ph. D. Thesis, The University of Paris VI, (1978).
2. D. W. Kim and W. J. Cho, *J. Sci.(Pusan National University)*, **29**, 47 (1980).
3. W. J. Cho, C. Bunel, and E. Marechal, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1995 (1980).
4. C. G. Overberger and V. G. Kamath, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 446 (1963).
5. C. G. Overberger, L. H. Arnold, and J. J. Taylor, *ibid.*, **73**, 5541 (1951).
6. C. G. Overberger, R. J. Ehring, and D. Tanner, *ibid.*, **76**, 772 (1954).
7. Y. Imanishi, T. Higashimura, and S. Okamura, *J. Polym. Sci.*, **A-3**, 2455 (1965).
8. S. Okamura, T. Higashimura, Y. Imanishi, R. Yamamoto, and K. Kimura, *J. Polym. Sci.*, **C16**, 2365 (1967).
9. S. Okamura, T. Higashimura, and K. Takeda, *Kobunshi Kagaku*, **18**, 389 (1961).
10. S. Okamura, T. Higashimura, and K. Takeda, *ibid.*, **20**, 369 (1963).
11. Y. Imanishi, H. Imamura, and T. Higashimura, *ibid.*, **27**, 247 (1970).
12. C. Bunel, S. Cohen, J. P. Laguerre, and E. Marechal, *Polymer J.*, **7**, 320 (1975).
13. P. Blin, C. Bunnel, and E. Marechal, *J. Chem. Soc.*, 206 (1978).
14. E. Marechal, C. Bit, and P. Sigwalt, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **11**, 3487 (1966).
15. A. Anton and E. Marechal, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **268C**, 3753 (1971).
16. F. Laval and E. Marechal, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **15**, 149 (1977).
17. T. Matsuda and T. Higashimura, *Polymer J.*, **2**, 29 (1971).
18. P. Borg and E. Marechal, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A11**, 897 (1977).
19. S. Cohen and E. Marechal, *J. Polym. Sci. : Polym. Symp. Ed.*, **52**, 83 (1975).
20. C. G. Overberger and V. G. Kamath, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2910 (1959).
21. J. G. Jeong, S. T. Oh, Y. M. Kim, and W. J. Cho, *Research Report(College of Engineering, Pusan National University)*, **31**, 211 (1986).
22. C. C. Price, B. D. Halpern, and S. T. Voong, *J. Polym. Sci.*, **6**, 575 (1953).
23. E. J. Meehan, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, 175 (1946).
24. R. P. Quirk, S. Perry, F. Mendicuti, and W. L. Mattice, *Macromolecules*, **21**, 2295 (1988); 이들은 naphthalene으로 labelling된 polystyrene내의 naphthalene 함량을 결정하는 방법을 제안하였다. Extinction coefficient와 수평균분자량으로부터 polystyrene 내에 붙은 naphthalene 수를 결정하였다.
25. A. Streitwieser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5141 (1970).
26. M. J. S. Dewar and R. J. Sampson, *J. Chem. Soc.*, 2946 (1957).
27. E. Berliner and N. Shieh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 3849 (1957).