

측쇄로 아조벤젠 Mesogenic Moiety를 갖는 새로운 광응답성 폴리아세틸렌 유도체의 합성과 성질

오 세 용[†] · 홍 승 민 · 오 성 일

서강대학교 화학공학과
(1997년 7월 31일 접수)

Synthesis and Properties of Novel Photoresponsive Polyacetylene Derivatives with an Azobenzene Mesogenic Moiety in the Side Group

Se Young Oh[†], Seung Min Hong, and Sung Il Oh

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 100-611, Korea

(Received July 31, 1997)

요약: 5-[4-(4'-alkylphenylazo)phenoxy]-1-pentyne(alkyl group : H, pentyl, etc.)과 같은 아조벤젠 액정 moiety를 측쇄로 갖는 새로운 치환 아세틸렌을 합성하여 Ziegler-Natta($\text{Fe}(\text{acac})_2\text{-AlEt}_3$), metathesis(WCl_6 , MoCl_5) 및 $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2\text{-Et}_3\text{N}$ 촉매를 가지고 중합하였다. 특히 Rh 착체 촉매는 벤젠을 용매로 사용하였을 때 97%의 매우 높은 수율로 cis rich 형태의 고분자를 생성하였다. 고분자의 분자량, 구조 및 열적 성질 등은 GPC, FT-IR, ^1H , ^{13}C -NMR, UV-Visible 분광학 장치와 DSC를 사용하여 조사하였다. 편광현미경을 통해 pentylazobenzene기를 함유한 고분자가 부채꼴 조직을 나타내는 스멕틱 액정상을 가지는 것을 알 수 있었다. 또한 단파장의 자외선 조사시 고분자의 광응답성 특성에 대해 조사하였다.

ABSTRACT: We have synthesized novel mono-substituted acetylenes with a liquid crystalline azobenzene moiety in the side group such as 5-[4-(4'-alkylphenylazo)phenoxy]-1-pentyne (alkyl group: H, pentyl, etc.) and then polymerized them with Ziegler-Natta($\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$), metathesis(WCl_6 , MoCl_5), and $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2\text{-Et}_3\text{N}$ catalysts. Especially, the Rh complex catalyst containing benzene as a solvent produced a cis rich polymer with an extremely high yield of 97%. Spectroscopic characterizations of all polymers were also carried out in view of molecular weight, structure, and thermal history using GPC, FT-IR, ^1H , ^{13}C -NMR, UV-Visible, and DSC. Polyacetylene derivative having a pentylazobenzene group showed a smectic liquid crystalline phase with a fan-shaped texture through the polarizing optical microscope measurement. Also, photoresponsive characteristics of all monomers and polymers upon the irradiation of a UV monochromatic light have been investigated.

Keywords: Rh complex catalyst, polyacetylene derivative, thermal history, liquid crystalline, photoresponsiveness.

서 론

1977년 I_2 로 도핑된 폴리아세틸렌이 금속과 필적할만한 전기 전도도를 가진다고 보고된 이후 이와 같

은 전도성 고분자는 그 소재가 갖는 다양한 물리적 성질과 응용 가능성 때문에 많은 관심을 받아왔다.¹⁻³

특히 Tsukamoto 그룹에서 폴리아세틸렌의 전기 전도도가 금속 중에서 가장 높은 전도도를 가지는 구리

와 비슷한 값을 가진다는 흥미로운 결과가 최근 보고되었다.⁴ 하지만 폴리아세틸렌은 고분자 사슬의 비편재화된 π 전자간의 강한 Van der Waals 상호작용으로 유기용매에 용해되지 않고 용융되지도 않아 고분자의 특성분석 및 가공이 곤란하다는 단점을 가지고 있다.

폴리아세틸렌의 측쇄에 치환기를 도입시키면 고분자의 물리적 특성이 크게 변한다. 예를 들면 poly(4-phenyl-1-butyne), polyphenylacetylene과 같은 치환 폴리아세틸렌은 치환기의 입체장애에 의한 유효 공액길이의 감소 때문에 전기 전도도가 크게 떨어지지만, 고분자의 안정성 및 용해도가 향상된다.⁵⁻⁸

치환 폴리아세틸렌의 전도도를 향상시키기 위해서는 고분자의 구조제어가 매우 중요한 역할을 한다. 본 연구 그룹에서는 액정기를 측쇄로 갖는 폴리아세틸렌 유도체를 합성한 후 액정 상태에서 자기 또는 전기장으로 측쇄분자를 배열시키고 그에 따른 고분자 골격제어가 전기 전도도 향상에 미치는 영향에 관해 이전에 보고하였다.⁹

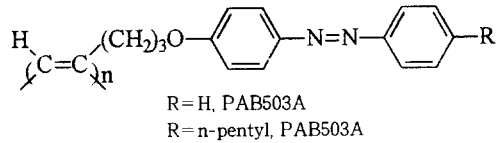
한편 아조벤젠 화합물은 자외선 조사에 의해 안정한 trans 형태에서 덜 안정한 cis 형태로 가역적인 구조변형이 일어난다. 아조벤젠기의 광자극적인 활성을 이용하여 측쇄로 아조벤젠 moiety를 갖는 고분자를 광변환 소자로 이용하기 위해 최근 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁰⁻¹²

본 연구에서는 이와 같은 아조벤젠기의 특성을 토대로 Scheme 1과 같은 폴리아세틸렌의 측쇄로 아조벤젠 mesogenic moiety를 갖는 다기능성 (전도성, 가공성, 액정성, 광특성 등) 공액계 고분자를 개발하고자 한다.

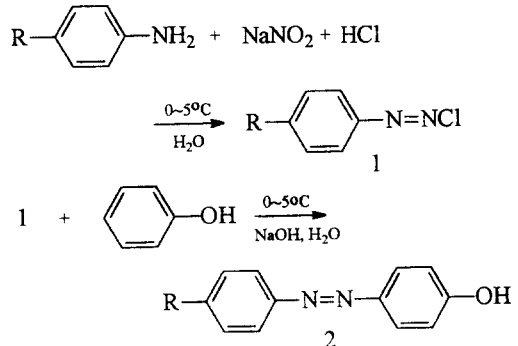
Scheme 1에서 P, AB, R, 0, 3과 A는 각각 고분자, 아조벤젠, 아조벤젠기에 붙어있는 알킬기의 수, ether linkage, phenoxy와 아세틸렌기 사이의 methylene 수와 말단 아세틸렌을 나타낸다. 본 논문에서는 아세틸렌 유도체 (ABR03A)의 합성, Ziegler-Natta, metathesis 및 Rh 촉매를 사용한 아세틸렌 유도체의 최적 중합조건과 분광학 장치를 통한 생성된 고분자의 구조, 열적 성질, 액정성 및 광이성질화 반응 등에 관해 논하고자 한다.

실 험

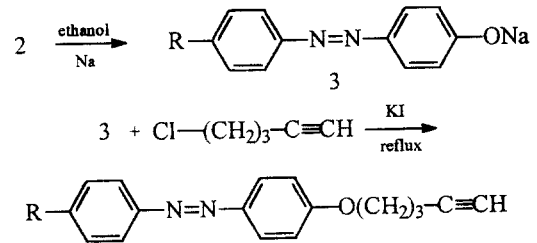
시약. 단량체의 합성에 사용한 아닐린, 4-pentyl-



Scheme 1. Polyacetylene derivatives.



Scheme 2. Synthetic route to ABR00.



Scheme 3. Synthetic route to ABR03A monomer.

aniline, 페놀, 나트륨 등의 시약과 $\text{Fe}(\text{acac})_3$, AlEt_3 , WCl_6 , MoCl_5 , Ph_4Sn , $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ 등의 중합촉매는 Aldrich Chem. Co.의 특급 시약을 구입하여 정제 없이 사용하였다. 기타 합성용 시약들인 NaNO_2 , HCl , NaOH , Na_2CO_3 와 KI 는 Kanto Chem. Co.에서 구입하였다. 합성용매로 사용한 에탄올은 Carlo Erba의 특급 시약을 molecular sieve로 건조시켜 사용하였고, 중합용매인 톨루엔과 Et_3N 은 아르곤 분위기하에서 소량의 나트륨을 첨가하여 증류한 후 사용하였다. 벤젠, 클로로포름, THF 등과 같은 용매는 시판되는 1급 시약을 수시간 환류시킨 후 증류하였다.

5-[4-(4'-alkylphenylazo)phenoxy]-1-pentyne (ABR03A, R=H, pentyl)의 합성. ABR03A (R=H, pentyl) 단량체의 합성은 Scheme 2와 3에 나타

넨 바와 같이 두 단계 반응을 통해 합성하였다.

4-hydroxy-4'-alkyl-azobenzene (ABR00, R=H, pentyl)의 합성. ABR00(R=H, pentyl)은 4-alkylaniline을 직접법에 의해 alkylphenyl diazonium salt로 만들고 이것과 페놀과의 커플링에 의한 두 단계의 반응으로 합성하였다(Scheme 2). 자세한 합성순서는 다음과 같다. 교반기와 dropwise funnel이 설치된 1000 mL의 3구형 둥근 플라스크에 염산 수용액 (42 mL, 6.0 N)과 4-alkylaniline (0.1 mole, alkyl=H, pentyl)을 넣고 교반하여 완전히 용해시킨 후 반응온도를 0~5 °C로 조절하였다. 이 용액에 NaNO₂ 수용액 (25 mL, 4 mole/L)을 10분 동안 적하시키면서 4-alkylaniline을 diazoh화시켰다. 두 번째 단계로 페놀 10 g (0.11 mole), NaOH 4 g (0.1 mole)과 Na₂CO₃ 2 g (0.02 mole)이 들어있는 수용액 350 mL를 위 반응 용액에 20분 동안 적하시키면서 반응을 계속 진행시켰다. 15분 동안 반응시킨 후 HCl 수용액을 첨가하여 pH를 2~3으로 조절하였다. 반응용액 중에서 석출된 결정 성분을 여과시키고 증류수로 여러번 세척한 후 21시간 동안 진공건조시켜 분말상태의 ABR00을 얻었으며 수율은 98%이었다. AB000의 원소분석 결과 분석치는 C (72.63%), H (4.99%), N (14.03%)이었고, AB500은 C (75.54%), H (7.75%), N (10.59%)이었으며 계산된 이론치는 각각 C (72.71%), H (5.08%), N (14.13%)와 C (76.09%), H (7.51%), N (10.44%)로 나타났다. 또한 DSC 분석결과 AB000과 AB500의 용점은 각각 T_m=152 °C와 T_m=74 °C로 나타났다. 이와 같이 합성된 중간체 물질을 HPLC, FT-IR, ¹H, ¹³C-NMR 분광학 장치를 사용하여 정량·정성분석하였다.

5-[4-(4'-alkyl)phenylazo]phenoxy]-1-pentyne (ABR03A, R=H, pentyl)의 합성. ABR03A (R=

H, pentyl)는 이전에 보고한 치환아세틸렌 단량체의 합성방법을 토대로 ABR00의 나트륨염과 5-chloro-1-pentyne의 반응에 의해 합성하였다(Scheme 3).¹³ 500 mL의 4구형 둥근 플라스크에 교반기, 무수 염화칼슘관이 장착된 냉각관과 dropwise funnel을 설치하고 플라스크 내부를 아르곤 가스로 치환한 후 90 mL의 무수 에탄올을 넣었다. 나트륨 3.5 g (0.15 mole)을 아르곤 분위기하에서 무수 에탄올에 천천히 첨가한 후 실온에서 30분 동안 교반시켰다. 이렇게 해서 얻은 에톡시나트륨 용액에 ABR00 0.15 mole이 함유된 무수 에탄올 용액 60 mL를 40분 동안 적하시키고 1시간 동안 교반시켰다. 반응기의 온도를 75 °C로 올리고 KI 10 g을 첨가한 후 5-chloro-1-pentyne (30.1 g, 0.3 mole)이 함유된 무수 에탄올 용액을 30분 동안 적하시켰다. 이 용액을 4일 동안 환류시키면서 반응시킨 후, 감압하에서 에탄올을 증발시키고 에테르로 유기상을 추출하였다. 이 유기상을 물로 여러번 세척한 다음 무수 염화칼슘으로 하루 동안 건조시킨 후 에테르를 증발시켰다. 석출된 결정물을 에탄올로 2번 재결정하여 분말형태의 ABR03A를 얻었으며 수율은 61-62%이었다. AB003A의 원소분석 결과 분석치는 C (76.82%), H (6.03%), N (10.59%)이었고 AB503A는 C (78.32%), H (7.97%), N (8.44%)이었으며 계산된 이론치는 각각 C (77.25%), H (6.10%), N (10.60%)과 C (79.01%), H (7.84%), N (8.38%)로 나타났다. 또한 DSC 결과 AB003A와 AB503A의 용점은 각각 T_m=73 °C와 T_m=68 °C로 나타났다.

두 단계 반응으로 합성한 ABR03A (R=H, pentyl) 단량체는 원소분석, HPLC, FT-IR, ¹H, ¹³C-NMR과 UV-Visible 분광학장치를 사용하여 분석하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. NMR, FT-IR, and UV-Visible Results of ABR03A Monomer

monomer	¹ H-NMR	¹³ C-NMR		≡CH	FT-IR C≡C (cm ⁻¹)	≡CH	UV-Visible, λ _{max} (ε _{max})		
	-C≡CH (ppm)	HC ^α ≡C ^β α (ppm)	β (ppm)				^a Bz ring π-π*(nm)	trans ^b AB π-π*(nm)	cis AB n-π*(nm)
AB003A	2.02	68.92	83.32	3265	2114	664	242 (1.3×10 ⁴)	346 (2.3×10 ⁴)	438 (1.5×10 ³)
AB503A	2.00	68.96	83.26	3265	2114	664	242 (1.7×10 ⁴)	351 (2.5×10 ⁴)	437 (2.1×10 ³)

^a Bz : Benzene, ^b AB : Azobenzene.

중합. Rh 착체 촉매를 사용하여 아세틸렌 유도체를 중합하는 전형적인 순서는 다음과 같다. [Rh(NBD)Cl]₂ 촉매 0.014 g (0.03 mmole)을 2.18 mL의 클로로포름이 들어있는 Schlenk 플라스크에 아르곤 분위기하에서 첨가하고 교반시킨다. 조촉매로 Et₃N 0.42 mL (3 mmole)를 상온에서 위 용액에 천천히 적하시키고 30분 동안 숙성시킨 후 단량체인 AB003A 0.396 g (1.5 mmole)을 넣어 실온에서 6시간 동안 중합시켰다. 중합용액을 다량의 메탄올에 넣어 생성된 고분자를 침전시키고, 세척 및 여과 후 진공건조시켜 노란색의 분말을 얻었으며 수율은 90%이었다. Fe계 및 metathesis 촉매 (Mo, W)에 의한 중합도 유사한 방법으로 행하였다.

분광학 측정. 합성된 단량체의 정량분석은 ISCO ODS 25 칼럼과 V4 UV 검출기를 갖춘 HPLC 장치로 행하였다. FT-IR 스펙트럼은 MIDAC PRS spectrometer를 사용하여 얻었다. NMR 측정은 Varian Gemini 300 MHz FT-NMR 기기를 사용하였고, ¹H-NMR 스펙트럼은 1% TMS가 들어있는 CDCl₃ 용매를 사용하여 얻었다. 고분자 분자량의 측정은 Waters HT6E 칼럼과 ISCO V4 UV 검출기가 설치된 GPC를 사용하였고, 평균 분자량은 polystyrene 보정곡선을 토대로 계산하였다. 고분자의 열적 성질은 Perkin-Elmer DSC 7을 사용하여 10 °C/min의 스캔 속도로 질소 분위기하에서 측정하였고, 액정구조는 Mettler FP82HT hot stage와 Nikon HFX-DX의 편광현미경으로 관찰하였다. 단량체 및 고분자의 가역적 광이성질화 반응은 Oriel의 150 W Xe 램프 (resolution 20 nm), water 필터, monochromatic 광필터와 Jasco V-550 UV-Visible spectrometer의 장치를 사용하여 조사하였다.

결과 및 고찰

Ziegler-Natta, Metathesis와 Rh 착체 촉매에 의한 중합. 다양한 촉매를 사용한 AB003A 단량체의 중합결과를 Table 2에 요약하였다. 이전 본 연구그룹에서 중합한 phenylcyclohexyl moiety를 갖는 폴리치환아세틸렌의 경우 고수율로 고분자를 생성한 Mo 또는 W계의 metathesis 촉매는 azobenzene moiety를 갖는 AB003A 단량체의 경우 아조벤젠기

Table 2. Polymerization of AB003A by Ziegler-Natta, Metathesis, and Rh Complex Catalysts^a

sample No.	catalyst	solvent	yield(%)	M _n (×10 ³)	M _w (×10 ⁴)	M _w /M _n
1	Fe(acac) ₃ -AlEt ₃	toluene	44	8.2	42	51.2
2	MoCl ₅ -Ph ₄ Sn	toluene	trace	-	-	-
3	WCl ₆ -Ph ₄ Sn	toluene	trace	-	-	-
4	[Rh(NBD)Cl] ₂ -Et ₃ N ^b	chloroform	90	9.0	3.0	3.3
5	[Rh(NBD)Cl] ₂ -Et ₃ N	triethylamine	54	6.9	2.2	3.2

^a Polymerized at room temperature for 6 hours, [monomer/catalyst]=50, [catalyst]=0.01 mole/L, [Al]/[Fe]=6, [Ph₄Sn]/[Mo]=0.5, [Ph₄Sn]/[W]=0.5. ^b [Et₃N]/[Rh]=100.

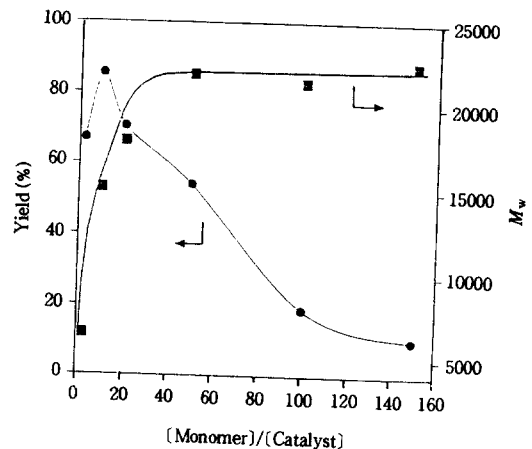


Figure 1. Effects of mole ratios of monomer and catalyst on the polymerization of AB003A by a [Rh(NBD)Cl]₂-Et₃N catalyst.

의 질소원자에 함유된 독립전자대 때문에 중합활성이 떨어져 거의 고분자를 생성하지 않았다. 반면에 클로로포름을 중합용매로 사용한 Rh 착체 촉매는 90% 전후의 높은 수율을 갖는 고분자를 생성하였다. Ziegler-Natta 촉매인 Fe(acac)₃-AlEt₃은 phenyl cyclohexyl moiety를 갖는 아세틸렌 유도체의 중합 결과와 마찬가지로 고분자량의 고분자를 생성하였다.¹³

Fig. 1은 AB003A 단량체를 Rh 착체 촉매로 triethylamine 용매에서 단량체와 촉매의 몰비율을 바꾸면서 중합한 결과이다. 생성된 고분자의 분자량은 단량체의 분자수가 많을수록 고분자의 성장반응이 진행될 확률이 크기 때문에 증가하다가 단량체와 촉매의 몰비가 50 이상에서는 거의 일정하였다. 고분자

의 수율은 단량체와 촉매의 몰비가 작은 경우 고분자의 분자량 증가에 따라 증가하다가 그 비율이 10 이상에서는 오히려 급속히 감소하는 결과를 보였다. 이와 같이 고분자 수율이 감소하는 원인은 중합형태의 변화 때문이라고 사료된다. 즉 단량체와 촉매의 몰비가 커지면 순간적으로 중합된 고분자량의 분자수가 많아지고, 결과적으로 균일한 중합용액은 석출된 고분자의 양이 많아지면서 불균일해지므로 중합활성이 떨어져 단량체의 분자수가 많음에도 불구하고 생성된 고분자의 수율은 작은 값을 나타낸다고 생각된다. Rh 착체 촉매에 의한 AB003A의 중합에 있어서 단량체와 몰비에 따른 생성된 고분자의 분자량 및 수율을 검토한 결과 단량체와 Rh 촉매의 몰비를 50으로 이하 중합에 있어서 최적조건으로 하였다. 한편 Rh 착체 촉매를 사용한 AB003A의 중합에 있어서 중합 시간 및 농도의 증가에 따라 생성된 고분자의 분자량은 큰 차이를 보이지 않았지만, 중합시간이 3시간 이내로 작은 경우 중합체의 수율이 작아 이후 중합시간의 최적조건을 6시간으로 하였다. 조촉매겸 용매로 triethylamine을 사용하여 Rh 촉매의 농도에 따른 중합결과 생성된 고분자 수율 및 분자량은 거의 비슷한 값을 나타냈다.

Table 3은 triethylamine을 조촉매로 사용하고 (Et₃N/Rh=100) 중합용매를 바꾸어 중합한 결과이다. 조촉매겸 중합용매로 triethylamine을 사용한 경우 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 단량체와 Rh 촉매의 몰비가 커질수록 중합 거동은 비균일해지고 생성된 고분자의 수율은 감소하여 단량체와 Rh 촉매의 몰비가 50에서 54%의 중합수율을 나타내지만 클로로포름, 벤젠과 THF를 중합용매로 사용하면 79-90%의 높은 수율을 나타낸다. 이러한 결과는 생성된 PAB003A 고분자가 triethylamine에는 녹지 않지만 클로로포름, 벤젠과 THF 용매에는 잘 녹아 단량체와 촉매의 몰비가 큰 경우에도 중합이 균일하게 진행되기 때문이라고 사료된다. 조촉매로 Et₃N을 사용하지 않거나 중합용매로 에탄올을 사용한 경우에는 중합활성이 떨어져 매우 낮은 중합수율을 나타냈다.

Fig. 2는 [Rh(NBD)Cl]₂-Et₃N 촉매에 의한 AB003A 단량체의 중합에 있어서 중합온도의 영향을 조사한 결과이다. 조촉매겸 중합용매로 triethylamine

Table 3. Effects of Solvent on the Polymerization of AB003A by a [Rh(NBD)Cl]₂-Et₃N Catalyst^a

sample No.	solvent	yield(%)	M_n ($\times 10^3$)	M_w ($\times 10^4$)	M_w/M_n
4	chloroform	90	9.0	3.0	3.3
5	triethylamine	54	6.9	2.2	3.2
6	THF ^b	79	8.0	2.7	3.4
7	benzene ^b	97	4.8	2.0	4.2
8	ethanol ^b	28	3.5	1.3	3.7
9	ethanol ^c	1	3.9	1.2	3.1
10	chloroform ^c	trace	-	-	-

^a Polymerized at room temperature for 6 hours, [monomer]/[catalyst]=50, [catalyst]=0.01 mole/L. ^b [Et₃N]/[Rh]=100, ^c [Et₃N]/[Rh]=0.

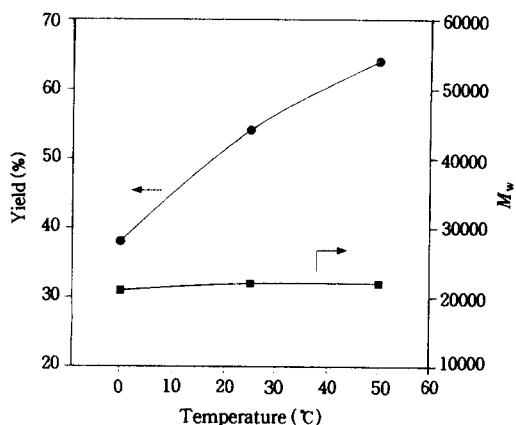


Figure 2. Effects of polymerization temperature on the polymerization of AB003A by a [Rh(NBD)Cl]₂-Et₃N catalyst.

을 사용하는 경우 중합온도의 증가에 따라 생성된 고분자의 수율은 증가하지만 분자량은 거의 일정한 값을 보였다. 특히 중합온도의 증가에 따라 생성된 고분자의 수율이 증가하는 결과는 Table 2의 중합용매의 영향과 마찬가지로 비균일한 중합용액이 온도의 증가에 따라 약간 균일해지기 때문이라고 사료된다.

아조벤젠기 파라 위치에 pentyl기를 함유한 AB503A 단량체를 여러 가지 촉매 (Rh, Fe, W, Mo계)를 사용하여 중합한 경우에도 Table 4에 나타낸 바와 같이 AB003A 단량체와 유사한 결과를 보였다. 특히 Rh 착체 촉매를 사용하여 중합한 고분자

Table 4. Polymerization of AB503A by Ziegler-Natta, Metathesis, and Rh Complex Catalysts^a

sample No.	catalyst	solvent	yield(%)	M_n ($\times 10^3$)	M_w ($\times 10^4$)	M_w/M_n
1	Fe(acac) ₃ -AlEt ₃	toluene	41	12	160	133.3
2	MoCl ₅ -Ph ₄ Sn	toluene	trace	-	-	-
3	WCl ₆ -Ph ₄ Sn	toluene	trace	-	-	-
4	[Rh(NBD)Cl] ₂ -Et ₃ N ^b	chloroform	90	13	3.5	2.7
5	[Rh(NBD)Cl] ₂ -Et ₃ N	triethylamine	90	8.6	3.2	3.7

^a Polymerized at room temperature for 6 hours, [monomer/catalyst]=50, [catalyst]=0.01 mole/L, [Al]/[Fe]=6, [Ph₄Sn]/[Mo]=0.5, [Ph₄Sn]/[W]=0.5. ^b [Et₃N]/[Rh]=100.

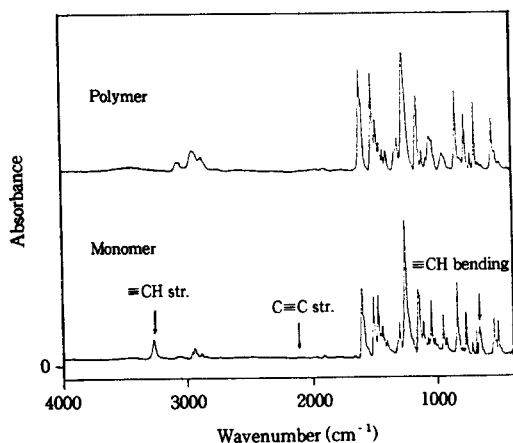


Figure 3. FT-IR spectra of AB003A monomer (bottom) and PAB003A (upper) prepared by a [Rh(NBD)Cl]₂-Et₃N catalyst.

의 수율이 AB003A와 달리 단량체와 Rh 촉매의 물비가 50에서도 90%의 높은 값을 보였지만 그 이상의 물비에서는 AB003A의 중합결과와 마찬가지로 감소하는 경향을 나타냈다.

고분자 구조. 단량체 AB003A와 Rh 착체 촉매로 중합한 PAB003A 고분자의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 3에 나타냈다. 단량체의 삼중결합에 해당되는 3265 cm⁻¹의 ≡C-H 신축진동, 2114 cm⁻¹의 C≡C 신축진동과 664 cm⁻¹의 ≡C-H 변의진동 피크가 PAB003A 고분자의 IR 스펙트럼에서 사라지는 것으로 보아 중합이 잘 진행된 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 현상은 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 단량체와 고분자의 ¹³C-NMR 스펙트럼에서도 확인되었다. 단량체의 아세틸렌 탄소에 해당되는 68.4 ppm과

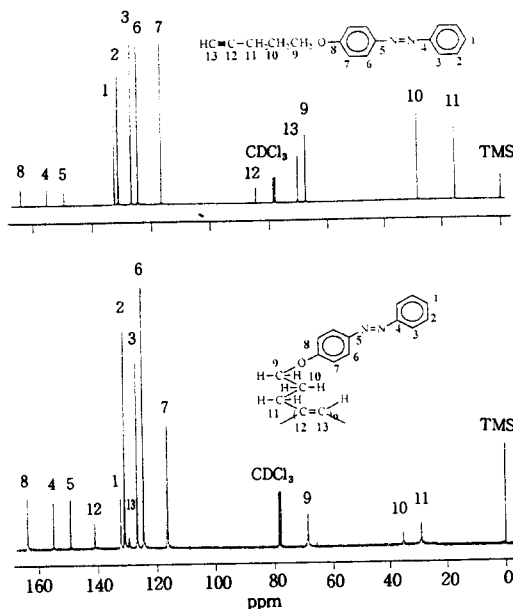


Figure 4. ¹³C-NMR spectra of AB003A monomer (upper) and PAB003A (bottom) prepared by a [Rh(NBD)Cl]₂-Et₃N catalyst.

83.3 ppm의 두 피크가 고분자에서는 올레핀 탄소에 해당되는 127.7 ppm과 139.2 ppm으로 이동되었다.

치환폴리아세틸렌의 ¹H-NMR 스펙트럼에서 올레핀에 해당되는 수소 피크의 위치로부터 고분자의 cis 또는 trans형의 구조를 확인할 수 있는데, 예를 들면 cis형 구조를 갖는 poly(4-phenyl-1-butyne)과 poly(*p*-(trans-4-alkylcyclohexyl)phenoxy-1-pentyne) 고분자의 경우 올레핀의 수소 피크는 5.9 ppm 근처에서 나타나고, trans형의 수소는 페닐기 수소 피크에 감추어져 있다.^{5,13} Fig. 5에 AB003A 단량체와 Rh 착체 촉매로 중합한 PAB003A 고분자의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타냈다. Cis형 구조에 해당되는 올레핀의 수소 피크가 6.04 ppm에서 나타나는 것으로 보아 AB003A 단량체의 아세틸렌은 중합시 cis opening되는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

고분자의 열적 성질. 일반적으로 cis형 올레핀 구조를 갖는 치환폴리아세틸렌은 clearing point 이하의 온도에서 열처리에 의해 cis에서 trans형으로 이

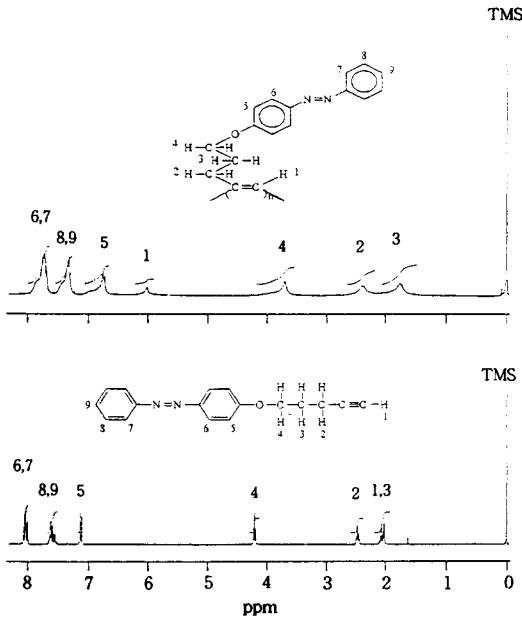


Figure 5. ¹H-NMR spectra of AB003A monomer (bottom) and PAB003A (upper) prepared by a [Rh(NBD)Cl]₂-Et₃N catalyst.

성질화 반응이 일어나고, 그에 따른 고분자 분해가 동반된다.⁵ PAB003A 고분자의 열적 성질을 조사하기 위해 아르곤 분위기하에서 고분자를 70, 120, 140 및 180 °C로 각각 50분 동안 열처리한 후 GPC와 ¹H-NMR 분광학 장치를 사용하여 열처리에 따른 고분자의 분자량과 구조의 변화를 조사하였다. Fig. 6에 열처리 온도의 증가에 따른 고분자의 분자량 변화를 나타내었다. 고분자의 분자량은 열처리 온도의 증가에 따라 점차 감소하다가 180 °C 부근에서 70% 이상 크게 감소하였다. Fig. 7은 PAB003A의 열처리에 따른 ¹H-NMR 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. Cis형 올레핀 수소에 해당되는 6.04 ppm 피이크의 적분값이 열처리 온도의 증가에 따라 작아지다가 180 °C 근처에서 거의 0에 가까워진다. 여기서 이 온도는 cis형 구조를 갖는 고분자가 trans형으로의 이성질화가 일어나는 온도에 해당되고, 이러한 결과는 DSC 측정 결과 폴리아세틸렌 주쇄의 cis-trans 발열 피이크로부터도 확인할 수 있었다. 열처리에 따른 고분자의 구조변화와 그에 따른 분자량의 변화를 검토한 결과 아조벤젠기를 갖는 cis rich형 치환폴리

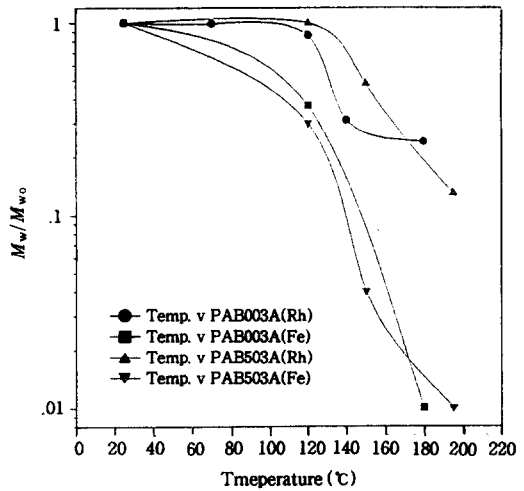


Figure 6. Thermal degradation of PAB003A by thermal heating for 50 min.

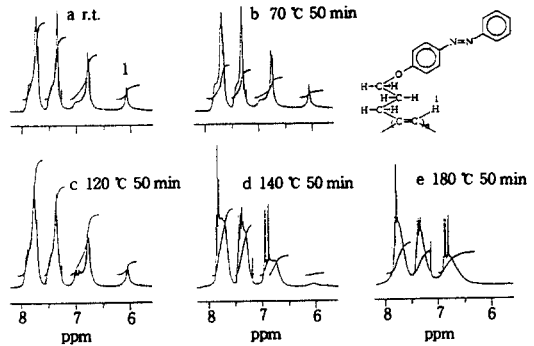


Figure 7. The change of ¹H-NMR spectrum of the heat treated PAB003A prepared by a [Rh(NBD)Cl]₂-Et₃N catalyst.

아세틸렌도 열처리에 의해 trans형으로 열이성질화 반응이 동반되고 그에 따른 고분자의 분해가 부가적으로 발생되는 것을 알 수 있었다.^{13,14} PAB503A 고분자도 PAB003A와 유사한 열적 성질을 나타내었다.

액정구조. 단량체와 고분자의 액정성질은 편광현미경을 사용하여 조사하였다. 본 연구에서 합성한 단량체 중에서 아조벤젠기의 파라 위치에 알킬 사슬을 갖는 AB503A는 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 섬유상 (threaded) 구조를 나타내는 네마틱 액정상을 보였고, Rh 착체 측매로 증합한 PAB503A 고분자는

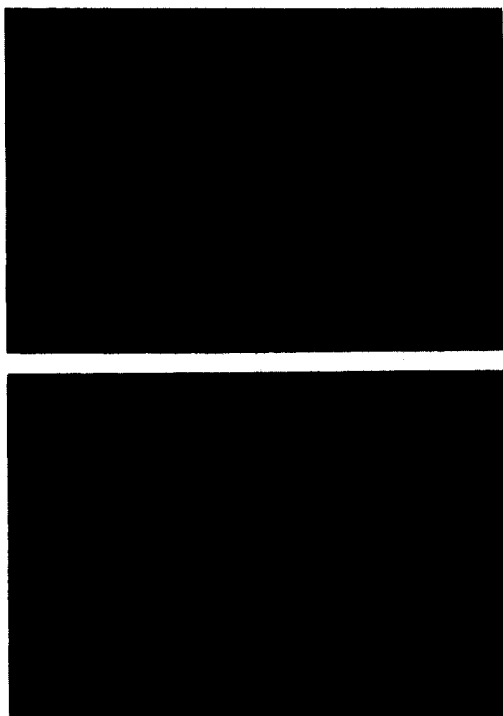


Figure 8. Polarizing microscope photographs of AB503A monomer (upper) and polymer (bottom).

fan-shaped 구조의 스멕틱 액정상을 나타내었다. 일반적으로 측쇄에 아조벤젠기를 갖는 올레핀 고분자는 네마틱 액정상을 나타내지만^{10,15} 본 실험에서 제조한 폴리아세틸렌 유도체에서는 분자의 질서도가 뛰어난 스멕틱 액정상을 나타내었다. 그 이유는 중합이 진행되면서 공액계 사슬간의 강한 상호작용에 의해 액정 분자의 배열 및 packing이 일어나기 때문인 것으로 생각된다.^{16,17}

가역적 광이성질화 반응. ABR03A 단량체와 고분자의 클로로포름 용액을 암흑상태로 6시간 방치한 후 350 nm 단파장의 자외선을 조사하여 아조벤젠기의 trans-cis 광이성질화 반응을 조사하였다. Fig. 9에 PAB003A 고분자의 광조사 시간에 따른 UV-Visible 스펙트럼의 변화를 나타내었다. 광조사 시간에 따른 trans형 아조벤젠기의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 해당되는 340 nm의 흡수 피크가 감소하는 반면 cis형 아조벤젠에 대응하는 430 nm의 흡수 피크가 증가하는 것으로 보아 단량체의 경우와 마찬가지로 이성질화 반응이 비교적 잘 진행되는 것을 알 수 있었다.

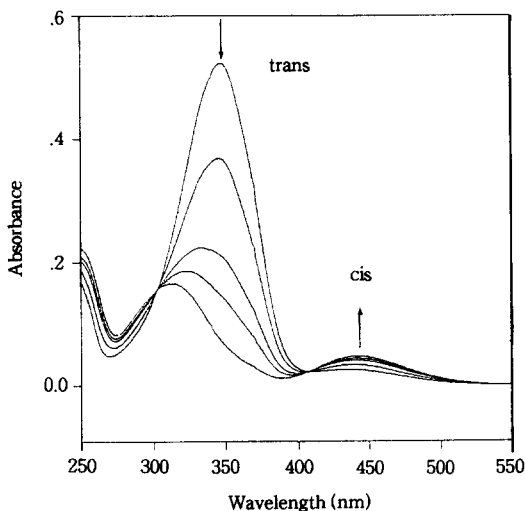


Figure 9. Changes in UV-Visible spectrum of AB003A monomer in chloroform solution due to the irradiation of a 350 nm monochromatic light.

한편 아조벤젠은 각 이성질체에 대하여 오직 한가지 형태를 지니기 때문에 주위에 자유부피가 충분히 제공 된다면 고분자에서도 광이성질화 반응은 1차 지수형태를 따른다.¹⁸ 따라서 아조벤젠의 trans-cis 광이성질화 반응 속도식을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\ln \frac{[t]_0 - [t]_\infty}{[t] - [t]_\infty} = Kt \quad (1)$$

여기서 $[t]$ 는 trans형 아조벤젠의 농도, $[t]_\infty$ 와 $[t]_0$ 는 각각 광조사시 평형상태와 UV 조사전의 trans형 이성질체의 농도를 의미한다.

PABR03A 고분자의 톨루엔 용액에 350 nm의 UV 단파장을 조사한 후 UV-Visible 분광학 장치를 사용하여 시간에 따른 trans형 이성질체의 최대 흡광도 변화를 조사하여 식 (1)을 통해 광이성질화 반응 속도를 구하였다. Fig. 10에 나타난 바와 같이 두 고분자 모두 trans형에서 cis형으로의 광이성질화 반응이 1차 속도식을 따르는 것을 알 수 있었다. 특히 PAB503A 고분자의 광이성질화 반응이 PAB003A 보다 빠른 응답속도를 나타내었는데, 이것은 아조벤젠 말단기의 알킬사슬이 이성질화 반응이 잘 진행될 수 있도록 분자간의 잉여부피를 제공해 주기 때문이

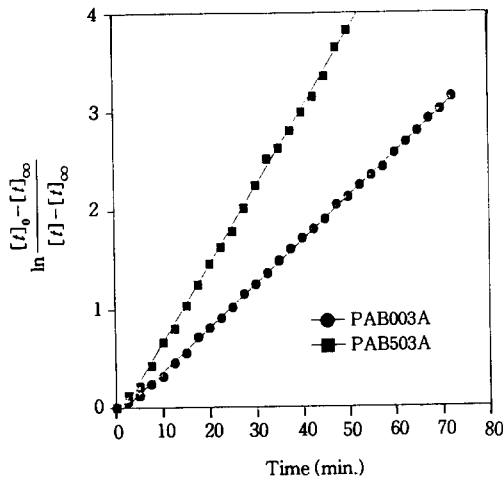


Figure 10. First order plots for the trans-cis photoisomerization of PAB003A prepared by a $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2\text{-Et}_3\text{N}$ catalyst in toluene solution.

라고 사료된다. 또한 cis형 아조벤젠으로 포화된 이후 고분자 용액에 450 nm의 가시광선을 조사하거나 70 °C의 열을 가하면 trans형 구조로 역이성질화 반응이 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 가시광선 조사시 일어나는 역이성질화 반응속도는 고분자의 종류에 상관없이 trans-cis 광이성질화 반응보다 2배 이상 빠르게 진행되었는데, 이러한 결과는 두 이성질체의 양자수득율 차이에 기인한다고 생각된다.

결론

측쇄로 액정성 아조벤젠 moiety를 갖는 아세틸렌 유도체를 Ziegler-Natta, metathesis와 Rh 착체 등의 다양한 촉매로 중합한 후 생성된 고분자의 구조, 열적 성질, 액정성 및 광응답성 등을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Metathesis 촉매는 고분자를 거의 생성하지 않는 반면에 벤젠을 용매로 사용한 $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2\text{-Et}_3\text{N}$ 촉매는 97%의 높은 수율로 고분자를 생성하였다.
2. 생성된 고분자는 cis형의 올레핀 구조를 나타냈으며 열처리에 의한 cis-trans 이성질화 반응이 일어나는 온도에서 고분자의 절단반응이 부가적으로 진행되어 분자량이 감소하였다.
3. 제조한 고분자 중에서 아조벤젠의 말단에 pen-

tyl기를 갖는 PAB503A 고분자는 편광현미경의 관찰로부터 fan-shaped 구조를 가지는 스멕틱 액정상을 나타내는 것을 알 수 있었다.

4. 광조사에 의한 고분자의 광응답성을 검토한 결과 단량체와 마찬가지로 가역적인 아조벤젠기의 광이성질화 반응이 진행되어 광메모리 소자로서의 응용 가능성을 확인할 수 있었다.

5. 고분자의 광이성질화 반응속도는 1차 지수형태를 따랐으며 특히 아조벤젠기에 알킬기를 갖는 고분자의 광응답 속도가 고분자 사슬간에 충분한 인여부피를 제공하기 때문에 빠르게 진행되었다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 한국학술진흥재단의 신진교수 과제 (과제 번호: H 96001) 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. H. Naarmann and N. Theophilou, *Synth. Met.*, **22**, 1 (1987).
2. K. Akagi, S. Suezaki, H. Shirakawa, H. Kyotani, M. Shimomura, and Y. Tanabe, *Synth. Met.*, **28**, D1 (1989).
3. S. Y. Oh, K. Akagi, and H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **32**, D1 (1989).
4. J. Tsukamoto, A. Takahashi, and K. Kawasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 125 (1990).
5. S. Y. Oh, F. Oguri, K. Akagi, and H. Shirakawa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 781 (1993).
6. T. Masuda and T. Higashimura, *Adv. Chem. Ser.*, **224**, 35 (1990).
7. G. Costa, in "Comprehensive Polymer Science", G. Allen, Ed., Pergamon, Oxford, 1989.
8. S. Y. Oh, K. Akagi, and H. Shirakawa, *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 70 (1996).
9. K. Akagi, H. Goto, Y. Kadokura, H. Shirakawa, S. Y. Oh, and K. Araya, *Synth. Met.*, **69**, 13 (1995).
10. T. Ikeda and O. Tsutsumi, *Science*, **268**, 1873 (1995).
11. S. A. Chen and C. S. Liao, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **14**, 69 (1993).
12. A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, and S. Xie, *Macromolecules*, **25**, 2268 (1992).
13. S. Y. Oh, R. Ezaki, K. Akagi, and H. Shirakawa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 2977 (1993).

14. S. Y. Oh, K. Akagi, and H. Shirakawa, *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 154 (1996).
15. D. Lecoine, A. Hochapfel, and R. Viovy, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **31**, 233 (1975).
16. S. Y. Oh, K. Akagi, and H. Shirakawa, *Macromolecules*, **26**, 6203 (1993).
17. J. A. Barltrop and J. D. Coyle, "Excited States in Organic Chemistry", p. 322, John Wiley & Sons. Ltd., 1975.
18. H. Akiyama, Y. Akita, K. Kudo, and K. Ichimura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **280**, 91(1996).