

전이금속촉매를 사용한 프로파길 술포늄 유도체들의 중합을 통한 공액구조 고분자의 합성

박상준** · 이상섭* · 제갈영순† · 박성하**

**대전산업대학교 화학공학과, *서구기연, 경일대학교 교양학부
(1997년 9월 1일 접수)

Synthesis of Conjugated Polymers from Propargylsulphonium Compounds Using Transition Metal Catalysts

Sang-Jun Park**, Sang-Seob Lee*, Yeong-Soon Gal†, and Seong-Ha Park**

**Department of Chemical Engineering, Taejon National University of Technology, 305
Samsung-Dong, Dong-Gu, Taejon, Korea

*Seo-Gu Research Institute, 410-4 O-Jeong Dong, Taeduk-Gu, Taejon, Korea

Polymer Chemistry Laboratory, College of General Education, Kyungil University,
Hayang 712-701, Kyungsangbuk-Do, Korea

Email : ysgal@bear.kyungil.ac.kr

(Received September 1, 1997)

요약: 본 논문은 새로운 공액구조 고분자 합성의 일환으로 분자내에 이온성 술포늄염을 갖는 단량체 4종을 합성하고 이들의 중합거동과 그 결과 생성된 고분자의 특성에 관한 연구내용을 다룬 것이다. 프로파길 브로마이드와 디알킬 술포이드와의 반응 및 이들의 NaBPh₄를 사용한 이온교환반응을 통하여 4종의 이온성 단량체를 합성하고 여러가지 전이금속촉매 (MoCl₅, WCl₆, PdCl₂, PtCl₂, RuCl₃ 등)를 사용하여 중합실험을 수행하였다. 그 결과 술포늄염을 치환기로 갖는 새로운 공액구조 고분자를 비교적 높은 수율로 합성할 수 있었다. 본 중합에 있어서는 PdCl₂, PtCl₂, RuCl₃과 같은 촉매가 효과적인 반면에 일반 아세틸렌 유도체들의 중합에 매우 효과적인 것으로 알려진 W- 및 Mo-계 촉매의 활성은 떨어지는 것으로 밝혀졌다. 합성한 중합체의 구조를 여러 가지 분석장비로 확인한 결과, 본 중합체는 고분자 주쇄에 공액이중결합을 포함하고 있음을 확인할 수 있었다. 합성한 중합체들은 유기용매에 대부분 용해하지 않는 갈색 혹은 검은색의 분말상이었다.

ABSTRACT: This paper deals with the synthesis and characterization of novel conjugated polymers via the polymerization of acetylenic sulphonium salts using various transition metal catalysts such as MoCl₅, WCl₆, PdCl₂, PtCl₂, and RuCl₃. The monomers, propargylsulphonium salts were easily prepared by the simple reaction of dialkylsulfide and propargyl bromide and by the ion-exchange reaction of propargylsulphonium bromide using tetraphenylboron sodium. These monomers were easily polymerized by using above catalysts to give conjugated polymers with moderate yield. The catalytic activities of W- and Mo-based catalysts were found to be less effective than those of PdCl₂, PtCl₂, and RuCl₃. The chemical structures of the resulting polymers are characterized to have conjugated polymer backbone system. The resulting polymers were brown and black powders, and mostly insoluble in common organic solvents.

Keywords: conjugated polymer, propargyl derivative, sulphonium salts, ion-exchange reaction, transition metal catalysts.

서 론

고분자 주쇄에 공액이중결합을 도입하는 방법은 다음과 같이 여러 가지가 있다. 첫째는 촉매나 개시제를 사용한 부가중합에 의한 것으로 가장 많이 이용되고 있는 방법이다.¹⁻³ 둘째는 dialdehyde와 diamine을 축합반응시켜 polyazine이나 polyazomethine을 합성하는 것이며,^{4,5} 셋째는 티오펜이나 피롤과 같은 방향성 헤테로고리 화합물을 전기화학중합시켜 폴리(티오펜)이나 폴리(피롤)을 만드는 것이고,⁶⁻⁹ 넷째는 공액이중결합을 포함하고 있지 않은 고분자(prepolymer)를 합성한 후 이것을 반응시켜 공액이중결합을 포함하는 중합체를 합성하는 방법이다.¹⁰ 이 밖에도 개환중합에 의하거나 디아세틸렌화합물의 고상중합에 의한 방법 등이 알려져 있다.^{11,12}

고분자 주쇄에 공액이중결합을 포함하는 고분자들은 일반적으로 전기전도성을 보이며 상자성이고 에너지의 이동과 전환이 가능하며 화학반응성과 착물형성 능력 등의 특성을 보인다. 지난 30여년간 이들 중합체를 이용한 고분자 밧데리, 태양전지, EMI 차폐기, 분리기능막, 습도센서 등으로의 응용에 관한 연구가 광범위하게 진행되어 왔다.¹³⁻¹⁷

아세틸렌 및 그 유도체들의 중합은 비교적 간단한 방식으로 다양한 개시 방법에 의해서 중합반응이 진행되어 선형의 공액구조 고분자를 쉽게 합성할 수 있는 장점이 있다. 아세틸렌 유도체들의 중합에는 열, 빛, 방사선 조사(radiation), 이온 개시제 등에 의하여 중합이 시도되었으나 대부분의 경우 치환기의 입체장애로 인하여 높은 분자량의 중합체가 얻어지지 않고, 선형올리고머나 시클로트리머(cyclotrimers)가 주로 생성되었다.¹⁸

1974년 일본의 Masuda 등에 의하여 지금까지 주로 cycloolefin의 metathesis중합에 사용되어온 텅스텐 및 몰리브덴계 촉매가 페닐아세틸렌의 중합에 매우 효과적이라는 사실이 밝혀졌다.¹⁹ 본 연구진 등은 이러한 텅스텐 및 몰리브덴계 촉매를 사용한 단일 및 이중치환된 아세틸렌 유도체의 중합과 디프로파길 유도체의 고리화중합에 대한 일련의 연구결과를 발표한 바 있다.²⁰⁻²⁴

이온을 포함하는 아세틸렌 유도체들의 중합에 관한 연구는 지금까지, (i) γ -선 조사에 의한 propiolic

salt의 고상중합(solid-state polymerization),²⁵ (ii) poly(6-bromo-1-hexyne)의 4차염화반응에 의한 수용성 폴리엔(polyene)고분자 합성,²⁶ (iii) 에티닐피리딘(ethynylpyridine)을 강한 전자끌개 치환기와 반응시킴으로서 아세틸렌기의 활성화를 통한 치환된 이온성 폴리아세틸렌의 합성²⁷ 등의 방법이 알려져 있다.

이러한 고분자들은 이온성과 공액구조를 동시에 가지고 있으므로 이온 및 전자전도도를 동시에 가질 수 있는 재료로 이용되거나, 에너지 저장용 장치, 투과 선택막, 화학센서 등으로의 응용이 기대된다.²⁸

최근에 본 연구진 등은 이온성을 갖는 monopropargyl 및 dipropargyl 유도체들의 전이금속촉매를 사용한 중합을 통한 새로운 이온성 공액 고분자 전해질의 합성에 관한 다수의 논문이 발표된 바 있다.²⁹⁻³¹ 또한 황원소를 포함하는 이온성 단량체인 propargyl-dimethylsulphonium bromide를 합성하고 이의 중합 거동과 생성된 중합체의 특성에 관한 연구결과를 발표한 바 있다.³² 본 연구에서는 황원소를 포함하는 이온성 고분자합성의 일환으로 propargyl bromide와 dimethylsulfide 혹은 tetrahydrothiophene과의 반응을 통한 2종의 프로파길 술포늄 브로마이드를 합성하고 메탄올 용액에서 이들과 NaBPh₄의 이온교환 반응을 통하여 Br⁻ 대신에 bulky한 BPh₄⁻이 치환된 나머지 2종의 단량체를 합성하며, 여러가지 전이금속촉매를 사용한 이들의 중합거동을 연구하고, 중합결과 얻어지는 공액구조 고분자들의 구조와 특성을 규명하고자 한다.

실 험

재 료. 프로파길 브로마이드(propargyl bromide, Aldrich Chemicals, 80 wt%의 톨루엔 용액)는 CaH₂로 건조한 후 단순증류하여 사용하였다. 메틸술포이드(methyl sulfide, Aldrich Chemicals, 98%)와 테트라히드로티오펜(tetrahydrothiophene, Aldrich Chemicals, 99%)은 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 이온교환 반응에 사용하는 NaBPh₄(Aldrich Chemicals, 99.5+%, A. C. S. reagent) 역시 그대로 사용하였다.

염형태를 갖는 아세틸렌 단량체들의 중합에 사용될

촉매는 PdCl₂, PtCl₂, RuCl₃, WCl₆, MoCl₅ 등이며 Aldrich Chemicals 사로부터 구입한 그대로 사용하였다. (Ph₃P)₂PdCl₂는 문헌에 나와 있는 방법에 따라 합성하였다.³¹ 단량체 합성 및 중합에 사용된 용매는 CaH₂, MgSO₄ 등의 건조제를 사용하여 환류시킨 후에 분별증류하였다.

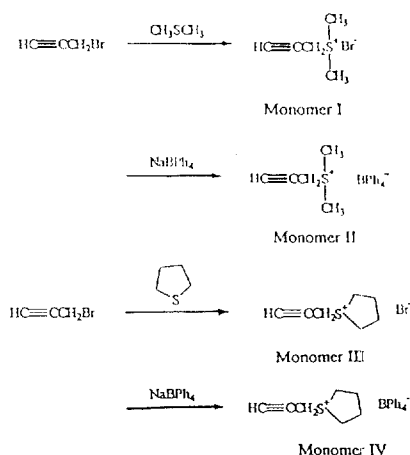
분석. 시료의 핵자기공명분석 스펙트럼 (¹H- 및 ¹³C-NMR)은 Bruker사의 AM-200 Spectrometer를 이용하여 측정하였으며 화학적 이동 (chemical shift)은 TMS (tetramethylsilane)를 내부표준물질로 하여 ppm단위로 기록하였다.

FT-IR 스펙트럼은 Bruker사의 EQUINOX 55 spectrometer를 이용하여 시료분말을 섞은 KBr 펠렛을 만든 후 측정하였다. UV/VIS 스펙트럼은 Shimadzu사의 UV-3100S spectrometer를 이용하여 THF용매에 녹여 측정하였다. 고분자 시료의 원소분석은 240C elemental analyzer를 사용하여 수행하였다. 열분석은 DuPont사의 TGA 9900과 Mettler사의 TA72를 사용하였으며 질소분위기 하에서 10 °C/min의 승온속도로 측정하였다. 고분자시료의 X-선 회절분석은 Waurus의 평판형 카메라를 장착한 Rigaku사의 Geigerflex X-ray diffractometer를 사용하여 분당 4°의 주사속도로 측정하였다.

단량체 합성. 본 연구에서 다들 이온성 아세틸렌 단량체들의 합성은 아래와 같은 반응에 의해서 이루어 졌다 (Scheme 1).

프로파길 브로마이드와 숄파이드의 반응은 숄파이드 화합물의 친핵성 치환반응에 의해서 실온에서도 쉽게 반응이 진행되어 원하는 단량체 I 과 III을 합성할 수 있었으며 단량체 및 중합체의 물리화학적 성질을 개질하기 위하여 극성이 상대적으로 작은 큰 치환기를 갖는 단량체를 합성하기 위하여 NaBPh₄를 사용한 이온교환 반응을 이용하여 새로운 단량체 II와 IV를 합성하였다. 그 세부반응 과정은 다음과 같다.

디메틸프로파길숄포늄 브로마이드 (Dimethylpropargyl sulphonium bromide, DPSB): 250 mL의 1구 플라스크에 50 mL의 CH₃CN를 투입하고 프로파길 브로마이드 (14.28 g, 0.12 mol)와 디메틸숄파이드 (6.2 g, 0.1 mol)를 부가한 후 실온에서 계속 환류시켰다. 10 여분 후부터 흰색의 분말상 덩어리가 생기기 시작하였다. 이 반응혼합물을 24시간 동안 계속 반응시켰



Scheme 1. Preparation of monomers.

다. 반응완료 후의 미반응물을 제거하기 위하여 약 20 mL의 CH₃CN를 추가한 후 유리필터를 사용하여 여과하고 에틸에테르로 2회 세척하였다. 이렇게 얻은 흰색의 시료를 40 °C 진공오븐에서 5시간 이상 건조한 후 에탄올/에테르 공용매 (부피비 2 : 1)로 재결정하여 15.3 g (0.0845 mol, 수율 : 84.5%, mp : 92 °C)의 흰색의 DPSB를 합성하였다.

¹H-NMR (δ, ppm) : 3.85 (≡C-H), 4.05 (-CH₃), 4.33 (-CH₂-).

¹³C-NMR (δ, ppm) : 21.6, 25.2, 73.1, 80.4.

FT-IR (wavenumbers, cm⁻¹) : 2116 (C≡C), 3188 (≡C-H).

디메틸프로파길숄포늄 테트라페닐보레이트 (Dimethylpropargylsulphonium tetraphenylborate, DPSTB) : 500 mL의 1구 플라스크에 100 mL의 메탄올에 녹인 9.06 g의 DPSB (0.05 mol)를 넣은 후 17.8 g의 NaBPh₄ (0.052 mol)를 150 mL의 메탄올에 녹인 용액을 서서히 적가하였다. 두 반응물이 접촉하는 순간 흰색의 침전물이 생기기 시작하였다. 실온에서 약 2 시간 환류시킨 후, 침전물 (precipitant)을 glass filter를 사용해서 거르고 증류수와 메탄올로 수회 세척하고 건조한 후 재결정하였다. 18.92 g [10.045 mmol, yield : 90%, mp : 181 °C (decompose)]의 흰색의 디메틸프로파길숄포늄 테트라페닐보레이트를 합성하였다.

¹H-NMR (δ, ppm) : 2.76 (-CH₂-), 2.85 (-CH₃),

3.88 ($\equiv\text{C-H}$), 6.83-7.28 (aromatic $\equiv\text{C-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , ppm) : 27.2, 31.1, 84.4, 86.0, 121.5, 125.3, 135.6.

FT-IR (wavenumbers, cm^{-1}) : 2140 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3285 ($\equiv\text{C-H}$).

프로파길테트라히드로티오펜일술포늄 브로마이드 (Propargyltetrahydrothiophenylsulphonium bromide, PTTSB): 세번째 단량체인 PTTSB는 첫번째 단량체인 DPSB의 합성과정에서 한가지 반응물이 디메틸술폰에서 테트라히드로티오펜 (tetrahydro thiophene)으로 바뀐 점을 제외하고는 동일하였다. 재결정 후의 수율은 75.4% (mp : 84-86 °C) 였으며 흰색의 결정으로 얻어 졌다.

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm) : 2.2 ($-\text{CH}_2-$), 3.24-3.75 ($-\text{CH}_2-\text{S}-$), 3.87 ($\equiv\text{C-H}$), 4.44-4.65 ($-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , ppm) : 28.4, 31.0, 43.4, 73.0, 80.1.

FT-IR (wavenumbers, cm^{-1}) : 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3240 ($\equiv\text{C-H}$).

프로파길테트라히드로티오펜일술포늄 테트라페닐보레이트 (Propargyltetrahydrothiophenylsulphonium tetraphenylborate, PTTSTB): 네번째 단량체인 매우 큰 치환기를 갖는 이온성 아세틸렌 단량체인 PTTSTB 역시 두번째 단량체인 DPSTB의 합성과 같이 극성 메탄올 용매에서 브로마이드 이온과 테트라페닐보레이트 이온 (BPh_4^-)의 이온교환 반응을 통해서 흰색의 단량체를 합성하였다. 재결정 후의 수율은 84.3% (mp : 183-184 °C)였으며 역시 흰색의 결정상으로 얻어졌다.

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm) : 2.14 ($-\text{CH}_2-$), 3.37 ($-\text{CH}_2-\text{S}-$), 3.52 ($\equiv\text{C-H}$), 4.25 ($-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}$), 6.79-7.24 (aromatic $\equiv\text{C-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , ppm) : 27.8, 46.1, 84.1, 86.1, 121.5, 125.2, 135.5.

FT-IR (wavenumbers, cm^{-1}) : 2142 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3215 ($\equiv\text{C-H}$).

중합과정. 촉매의 준비 및 중합 전 과정은 질소 분위기 하에서 수행하였다. PdCl_2 , PtCl_2 , 및 RuCl_3 촉매인 경우는 대부분 질소분위기 하에서 분말상태로 무게를 달아서 중합반응기에 직접 투입하였다. 반면에 공기중의 산소 및 수분에 매우 민감한 WCl_6 , MoCl_5 와 같은 이중치환반응 촉매 (metathesis cata-

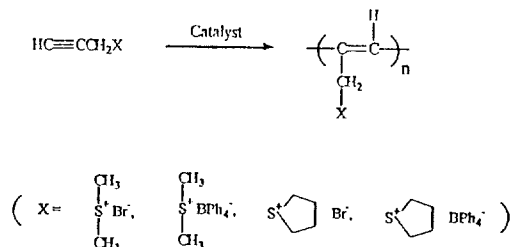
lyst)는 사용전에 미리 중합용매 (chlorobenzene)에 0.05 M 또는 0.1 M의 농도로 희석한 후 주사기를 이용하여 주입하였다. 중합의 일반적인 예는 다음과 같다.

PdCl_2 에 의한 DPSB의 중합: 25 mL용량의 반응용기 (ampule)에 DPSB 0.5 g (2.76 mmol), PdCl_2 (16.31 mg, 0.092 mmol), 및 중합용매 DMF (5.02 mL, $[\text{M}]_0=0.5\text{ M}$)를 이 순서대로 투입하고 질소분위기로 바꾸고 약 40 °C에서 1시간 방치한 후 90 °C에서 24시간 반응시켰다. 반응완료 후 10 mL의 에탄올을 중합용기에 부가하고 환류시킨 후 과량의 에틸에테르에 침전시켰다. 1시간 경과 후 가라앉은 검은색의 침전물을 유리필터를 사용해서 거른 후 40 °C의 진공오븐에서 건조하였다.

MoCl_5 에 의한 DPSTB의 중합: 25 mL 용량의 반응용기에 단량체인 DPSTB 0.5 g (1.189 mmol)과 중합용매인 클로로벤젠 (1.88 mL, $[\text{M}]_0=0.5\text{ M}$)을 투입하여 질소분위기로 바꾸고 40 °C 오븐에서 1시간 이상 방치한 후, 0.1 M의 MoCl_5 촉매 (클로로벤젠 용액, 0.396 mL, 0.0396 mmol)를 주사기로 투입한 후 90 °C 오븐에서 24시간 반응시켰다. 반응완료 후 10 mL의 에탄올을 중합용기에 부가하여 환류시킨 후 과량의 에틸에테르에 침전시켰다. 1시간 경과 후 가라앉은 검은색의 침전물을 유리필터를 사용해서 거른 후 40 °C의 진공오븐에서 건조하였다.

결과 및 고찰

중합. 합성한 4종의 이온성 단량체를 여러가지 전이금속촉매를 사용하여 중합반응시켰으며, 이때의 중합거동 (polymerization behaviors)을 관찰하였다. Scheme 2에 본 중합반응의 개요를 나타내었다.



Scheme 2. Polymerization of propargylsulphonium monomers.

Table 1. Polymerization of DPSB by PdCl₂, PtCl₂, and RuCl₃ Catalysts^a

exp. No	catalyst	M/C ^b (mole ratio)	[M] ₀ ^c	solvent	polymer yield (%)
1	PdCl ₂	30	0.5	DMF	51
2	PdCl ₂	50	0.5	DMF	42
3	PdCl ₂	100	0.5	DMF	17
4	PdCl ₂	30	0.5	DMSO	62
5	PdCl ₂	30	0.5	Pyridine	49
6	PdCl ₂	30	0.5	HCO ₂ H	44
7	PdCl ₂	30	0.5	Nitrobenzene	45
8	(Ph ₃ P) ₂ PdCl ₂	30	0.5	DMF	40
9	PtCl ₂	30	0.5	DMF	36
10	RuCl ₃	30	0.5	DMF	37

^a Polymerization was carried out at 90 °C for 24 hrs, ^b Monomer to catalyst mole ratio, ^c Initial monomer concentration (M).

Table 1은 가장 간단한 단량체인 DPSB를 PdCl₂, PtCl₂, RuCl₃와 같은 촉매에 의해서 중합시킨 결과를 나타낸 것이다. 이 단량체는 PdCl₂, PtCl₂, RuCl₃와 같은 촉매에 의해서 중합반응이 비교적 잘 진행되는 것으로 밝혀졌으며 그 중합수율은 중합실험 조건에 따라 최저 17%에서 최고 62% 범위의 값을 보였다. 촉매에 대한 단량체의 몰비 (M/C)가 클 경우 (Exp. No. 3) 중합수율이 현저히 떨어졌다. 본 중합의 용매효과를 살펴보기 위하여 DMF외에 DMSO, 피리딘, 포름산, 니트로벤젠을 사용하였는데, DMSO에서 중합시켰을 때 수율이 62%로 가장 높게 나타났으며, 나머지의 경우는 44%에서 51%까지로 비교적 비슷한 중합결과를 보여주었다. Ph₃P의 팔라듐착체인 (Ph₃P)₂PdCl₂를 사용해서 중합시켰을 경우 PdCl₂만을 사용했을 경우보다는 중합수율이 약간 떨어지는 경향을 보였다. Table 1은 동일한 반응조건하에서 촉매를 PtCl₂, RuCl₃로 바꾸어 중합시킨 결과도 표시하였는데, 전체적으로 중합수율이 PdCl₂ 촉매를 사용한 경우보다 약간 감소하였다.

Table 2는 비이온성 아세틸렌 유도체인 페닐아세틸렌,^{18,19} 2-에티닐티오펜,³⁴ 및 디프로파길 유도체들의³⁵⁻³⁷ 중합에 매우 효과적이었던 텅스텐 및 몰리브덴계 촉매를 사용한 DPSB의 중합결과를 나타낸 것이다. 이 촉매의 활성도는 본 중합에서 매우 떨어지는 것으로 나타났으며, MoCl₅ 혹은 WCl₆ 촉매만을 사용했을 경우나 조촉매로 유기주석 화합물인 Ph₄Sn

Table 2. Polymerization of DPSB by Mo- and W-Based Catalyst Systems^a

exp. no	catalyst system ^b (mole ratio)	M/C ^c (mole ratio)	[M] ₀ ^d	polymer yield (%)
1	MoCl ₅	30	1.0	0
2	MoCl ₅ -Ph ₄ Sn(1:1)	30	1.0	0
3	MoCl ₅ -EtAlCl ₂ (1:2)	30	1.0	19
4	MoCl ₅ -EtAlCl ₂ (1:2)	50	1.0	12
5	MoCl ₅ -EtAlCl ₂ (1:2)	30	0.5	7
6	WCl ₆	30	1.0	0
7	WCl ₆ -Ph ₄ Sn(1:1)	30	1.0	0
8	WCl ₆ -Et ₃ Al(1:2)	30	1.0	7
9	WCl ₆ -Et ₂ AlCl(1:2)	30	1.0	10
10	WCl ₆ -EtAlCl ₂ (1:2)	30	1.0	21

^a Polymerization was carried out at 90 °C for 24 hrs in chlorobenzene, ^b Mixture of catalyst and cocatalyst was aged at 30 °C for 15 min before use, ^c Monomer to catalyst mole ratio, ^d Initial monomer concentration (M).

을 사용했을 경우는 중합체를 전혀 얻을 수 없었다. 반면에 WCl₆ 및 MoCl₅에 의한 올레핀의 이중치환 (metathesis)반응이나³⁸ 시클로올레핀 화합물의 메타세시스중합 (metathesis polymerization)에서³⁹ 효과적인 것으로 알려진 유기알루미늄 화합물 (organoaluminium compounds)을 조촉매로 사용했을 때에는 중합수율은 낮았지만 중합체를 얻을 수 있었다. WCl₆를 사용한 중합에서 유기알루미늄 화합물의 조촉매로서의 활성순서는 EtAlCl₂, Et₂AlCl, Et₃Al 순이었다. 이 중에서 가장 효과적인 EtAlCl₂를 MoCl₅, WCl₆ 촉매와 같이 사용할 경우 각각 19% 및 21%의 중합체를 얻을 수 있었다.

Table 3은 PdCl₂, PtCl₂, RuCl₃ 촉매 system에 의한 중합에서 단량체에 따른 중합결과를 표시한 것이다. 첫번째 단량체 DPSB의 Br⁻이온을 큰 치환기인 BPh₄⁻로 치환시킨 두번째 단량체 DPSTB의 중합수율은 36%로 감소하였다. 세번째 단량체인 PTTSTB를 PdCl₂로 중합시킨 결과 43%의 수율로 중합체를 합성할 수 있었으며, 이 단량체의 Br⁻이온을 큰 치환기인 BPh₄⁻이온으로 치환시킨 네번째 단량체 PTTSTB의 중합수율은 27%로 나타났다. Br⁻이온이 치환된 아세틸렌 염단량체의 중합수율이 큰 치환기인 BPh₄⁻이온이 치환된 단량체보다 중합수율이 다소 높은 것은 입체적인 요인과, Br⁻와 BPh₄⁻의 coordination strength에서의 차이 등의 영향에

Table 3. Polymerization of Propargylsulphonium Monomers by PdCl₂, PtCl₂, and RuCl₃^a

exp. no	monomer	M/C ^b (mole ratio)	[M] ₀ ^c	polymer yield(%)		
				PdCl ₂	PtCl ₂	RuCl ₃
1		30	0.5	51	36	37
2		15	0.25	36	35	31
3		30	0.5	43	33	35
4		15	0.25	36	27	15

^a Polymerization was carried out at 900 °C for 24 hours in DMF, ^b Monomer to catalyst mole ratio, ^c Initial monomer concentration (M).

Table 4. Polymerization of Propargylsulphonium Monomers by Mo- and W-Based Catalyst System^a

exp. no.	monomer	M/C ^b (mole ratio)	[M] ₀ ^c	polymer yield(%)	
				MoCl ₅ -EtAlCl ₂	WCl ₆ -EtAlCl ₂
1		30	0.5	19	21
2		15	0.25	31	40
3		30	0.5	13	15
4		15	0.25	23	27

^a Polymerization was carried out at 900 °C for 24 hours in chlorobenzene, ^b Monomer to catalyst mole ratio, ^c Initial monomer concentration (M).

의한 것으로 추정된다.

Table 4는 MoCl₅-EtAlCl₂ 및 WCl₆-EtAlCl₂ 촉매계를 사용한 중합에서 단량체에 따른 중합결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 중합수율은 PdCl₂, PtCl₂, 및 RuCl₃를 사용했을 경우보다 다소 떨어지는 것으로 나타나는데, 이것은 본 단량체의 분자구조내의 술포늄 부분이 MoCl₅ 및 WCl₆ 촉매에 촉매독작용을 하기 때문으로 추정된다.

MoCl₅-EtAlCl₂ 촉매계를 사용한 경우는 술포늄의 반대 이온이 Br⁻인 경우보다 BPh₄⁻인 경우가 더 높은 중합수율을 보였다. 그 이유는 큰 치환기인 BPh₄⁻가 효과적으로 각 단량체의 이온성을 차폐(shielding)해 주기 때문으로 판단된다. 일반적으로 디메틸술포늄계 단량체의 중합수율이 테트라히드로

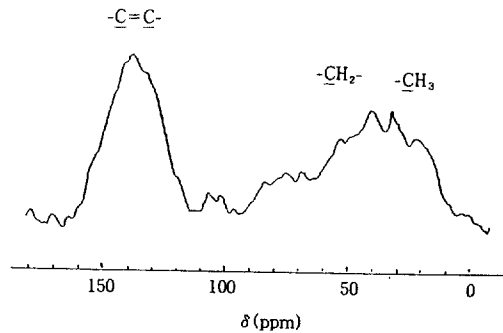


Figure 1. ¹³C-magic angle spinning-cross polarization NMR spectrum of poly(DPSB) [5-s repetition time, 3.5-ms cross polarization mixing time, 8-W decoupler power, and 3.8-KHz spinning].

티오페닐술포늄계 단량체의 중합수율보다 높은 것으로 나타났다.

동일한 단량체를 WCl₆-EtAlCl₂ 촉매계로 중합시켜 얻은 결과를 MoCl₅-EtAlCl₂ 촉매계로 중합시켜 얻은 결과와 비교해 볼 때, 그 중합결과에는 별 차이가 없음을 알 수 있었다. 단지 중합수율이 MoCl₅-EtAlCl₂ 촉매계를 사용한 경우보다 약간 증가하였다.

고분자 구조. 본 연구에서 합성한 4종의 공액구조 고분자들은 대부분의 용매에 녹지 않아 용액상태로 측정하는 분석 스펙트럼을 얻을 수 없었다. 따라서 합성한 고분자의 구조를 확인하기 위해서 원소분석, 고상 ¹³C-NMR, IR, 및 소량 녹는 부분의 UV/VIS 스펙트럼을 측정하였다.

Poly(DPSB)의 원소분석 결과치는 다음과 같이 이론적으로 계산한 값과 같이 비교적 잘 일치함을 알 수 있다.

(C₅H₉SBr)_n의 각 원소에 대한 무게백분율 계산치 : C, 33.16% ; H, 5.01% ; S, 17.71% ; Br, 44.12%. 분석결과치 : C, 32.85% ; H, 4.90% ; S, 17.10% ; Br, 43.50%.

Fig. 1은 PdCl₂ 촉매를 사용해서 합성한 poly(DPSB)의 고상 ¹³C-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 화학적 이동(chemical shift) 133 ppm 부근에서의 큰 피크는 공액고분자 주쇄의 이중결합 탄소에 해당하는 것이며 술포늄 양이온에 인접한 메틸(CH₃-) 및 메틸렌(-CH₂-)의 탄소 피크가 각각 15-60 ppm 사이에서 broad하게 관찰되었다.

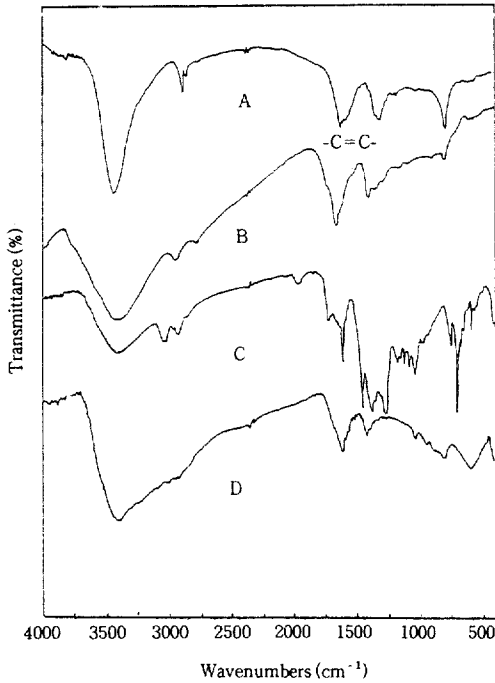


Figure 2. FT-IR spectra of poly(DPSB) [A], poly(PTTSTB) [B], poly(DPSTB) [C], and poly(PTTSTB) [D] in KBr pellet.

Fig. 2는 4종의 프로파길 술포늄 화합물로부터 합성한 고분자의 분말시료를 KBr 펠렛으로 만든 후 측정된 FT-IR 스펙트럼이다. 고분자의 IR 스펙트럼은 그것의 단량체에서 관찰되었던 3250 cm^{-1} 부근에서의 아세틸렌의 $\equiv\text{C-H}$ 신축띠와 2116~2142 cm^{-1} 부근에서 관찰되었던 아세틸렌의 $\text{C}\equiv\text{C}$ 신축띠에 해당하는 특성 피이크를 보이지 않는 대신 1590~1640 cm^{-1} 부근에서 새로운 피이크가 관찰되고 있는데 이것이 공액구조 고분자 주쇄의 $\text{C}=\text{C}$ 신축띠에 기인한 것이다. 테트라페닐보레이트를 counter ion으로 갖는 poly(DPSTB)와 poly(PTTSTB)의 IR spectrum인 경우는 각각 1441 cm^{-1} , 1421 cm^{-1} 에서 보론과 결합하고 있는 벤젠의 고리 진동에 해당하는 특징적인 피이크를 보여주고 있다.

Fig. 3은 세번째 중합체인 poly(PTTSTB)의 THF에 극소량 녹는 부분 (색깔의 변화만 관찰)의 UV/VIS 스펙트럼을 참고로 측정된 것이다. 400 nm 이상의 가시광선 영역에서 단량체의 UV/VIS 스펙트럼에

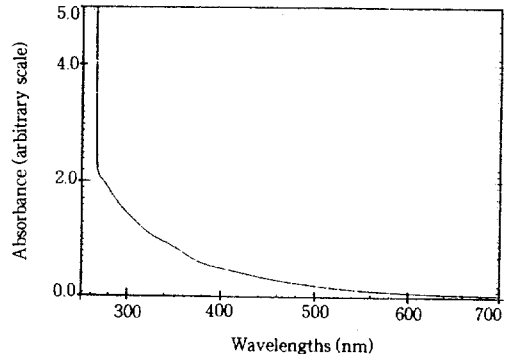


Figure 3. UV-visible spectrum of soluble part of poly(PTTSTB) in THF.

서는 관찰되지 않는 약한 흡수 피이크를 보여주고 있는데 이것은 공액구조 고분자의 $\pi\rightarrow\pi^*$ 전이에 기인한 것이다. 이와 같이 용매에 용해하는 분자량이 적은 올리고머 상태인 고분자 시료의 UV/VIS 스펙트럼에서도 장파장 영역에서의 흡수현상이 관찰되는 것으로 보아 본 중합체는 대부분 고분자 주쇄에 공액구조를 가지고 있음을 간접적으로 알 수 있었다.

중합체 구조에 대한 이상의 분석결과 본 중합체의 대부분이 유기용매에 녹지 않는 관계로 용액상태의 분석을 할 수 없었기 때문에 정확한 분자구조의 확인은 어려웠으나 고상 NMR 및 IR 스펙트럼 그리고 고분자시료중 소량 녹는 부분의 UV/VIS 스펙트럼 결과로부터 본 중합체는 유기술포늄 치환기를 갖는 공액구조 고분자임을 알 수 있었다.

고분자 특성. 본 연구에서 합성한 4종의 고분자는 대부분 갈색 혹은 검은색의 분말상이었으며, 앞에서 간단히 언급한 바와 같이 대부분이 유기용매에 용해하지 않았다. 본 중합체의 이러한 불용성은 이온성 공액구조 중합체중에서 poly(propargyltriphenylphosphonium bromide)나⁴⁰ 이 중합체의 Br^- 이온을 BPh_4^- 이온으로 치환시킨 poly(propargyltriphenylphosphonium-tetraphenylborate)가⁴¹ 유기용매에 용해한다는 관점에서 볼 때 중합과정 혹은 중합 후에 가교화반응 (cross-linking reaction)이 진행되기 때문으로 추정된다. 이러한 가교화반응은 중합반응이 진행되면서 생기는 활성알릴수소에 의해서 더욱 촉진되는 것으로 추정된다.

Fig. 4는 합성한 poly(DPSB)와 poly(DPSTB)의

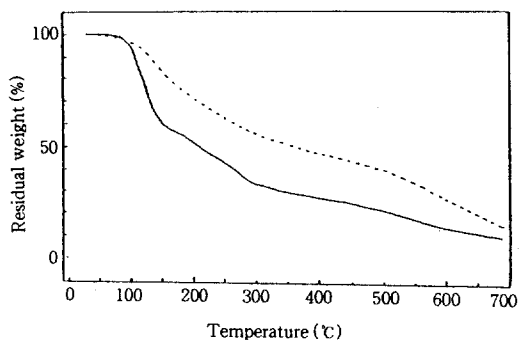


Figure 4. TGA thermograms of poly(DPSB) [—] and poly(DPSTB) [-----].

TGA thermogram을 나타낸 것이다. Poly(DPSB)의 TGA thermogram을 보면 100 °C와 250 °C 부근에서 급격한 무게감소를 보이고 있는데 100 °C 부근에서의 무게감소는 고분자내에 존재할 수 있는 수분이나 유기물의 증발에 기인한 것으로 판단되며, 250 °C 부근에서의 무게감소는 dimethylsulfide와 HBr의 이탈에 의해 고분자구조내에 이중결합을 형성시키는 과정에서 기인하는 것으로 판단된다.

반면에 poly(DPSB)의 Br⁻를 BPh₄⁻이온으로 치환시킨 poly(DPSTB)의 TGA thermogram인 경우는 100 °C가 지나서부터 완만한 무게감소가 700 °C 까지 계속적으로 감소할 뿐 전자에서와 같이 250 °C 부근에서의 급격한 무게감소 현상을 보이지 않았다. 이러한 현상은 이 고분자의 경우, HBr의 이탈이 구조적으로 어렵게 되어 있어 온도 증가에 따른 점진적인 열분해가 주원인인 것으로 판단된다. 이 경우 700 °C 이후의 잔사량은 16.5%였다.

Fig. 5는 poly(PTTSB)와 poly(PTTSTB)의 TGA thermogram을 각각 나타낸 것이다. 앞에서 설명한 폴리디메틸술포늄 유도체들의 TGA thermogram과 거의 유사한 경향을 보이고 있음을 알 수 있었으나 전체적으로는 poly(DPSB)와 poly(DPSTB)의 경우보다는 높은 온도에서 더 많은 잔사량을 보이는 것으로 보아 열적으로 보다 안정한 것으로 판명되었다.

Fig. 6은 합성한 poly(PTTSTB)의 시차주사열분석(DSC) 스펙트럼을 나타낸 것이다. 대부분의 공액구조 고분자가 그러하듯이 유리전이온도(T_g)에 해당하는 피크를 보여주지 않았으며 특징없는 피크

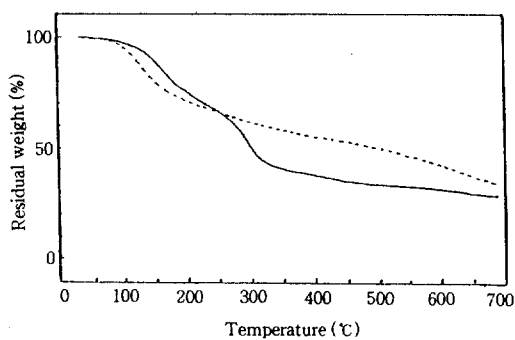


Figure 5. TGA thermograms of poly(PTTSB) [—] and poly(PTTSTB) [-----].

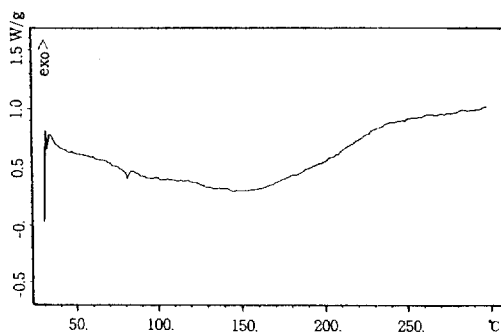


Figure 6. DSC thermogram of poly(PTTSTB).

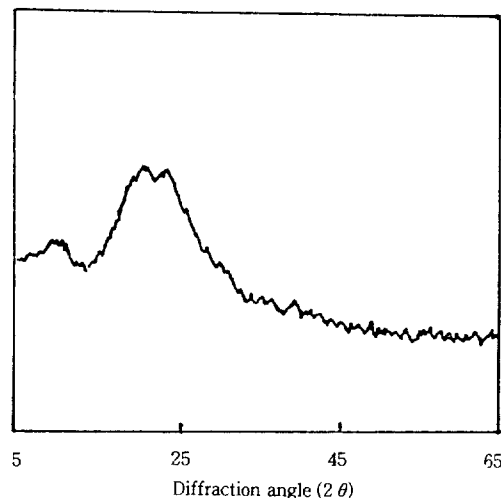


Figure 7. X-ray diffractogram of poly(PTTSTB).

가 관찰되었다.

합성한 고분자의 morphology를 알아보기 위하여

X-선 회절분석작업을 수행하였다. Poly(PTTSTB)의 대표적인 X-ray diffractogram을 Fig. 7에 나타내었다. 회절패턴에 나타나는 피크가 broad하고 회절각(diffraction angle)에 대한 1/2 높이(half-height width)의 비(ratio)가 0.35보다 크므로 다른 유사한 폴리아세틸렌 유도체와 같이 본 고분자도 무정형인 것으로 밝혀졌다.¹⁸

결 론

술포늄 염을 치환기로 갖는 새로운 공액구조 고분자 합성의 일환으로 프로파길 브로마이드와 dialkyl sulfide와의 반응 및 이들의 NaBPh₄를 사용한 이온 교환반응을 통하여 4종의 이온성 단량체를 합성하고 여러가지 전이금속촉매(MoCl₅, WCl₆, PdCl₂, PtCl₂, RuCl₃ 등)를 사용하여 중합실험을 수행하였다. 그 결과 술포늄염을 치환기로 갖는 새로운 공액구조 고분자를 비교적 높은 수율로 합성할 수 있었다. 본 중합에 있어서는 PdCl₂, PtCl₂, RuCl₃과 같은 촉매가 효과적인 반면에, 일반 아세틸렌 유도체들의 중합에 매우 효과적인 것으로 알려진 텅스텐 및 몰리브덴계 촉매 system의 활성은 떨어지는 것으로 나타났는데 이것은 단량체내에 존재하는 술포늄 이온이 텅스텐 및 몰리브덴계 촉매의 활성을 감소시키기 때문으로 판단된다. 합성한 중합체의 구조를 NMR (solid-state), IR, UV/VIS 스펙트럼등으로 확인한 결과, 본 중합체는 고분자 주쇄에 공액이중결합을 포함하고 있음을 확인할 수 있었다. 합성한 중합체들은 유기용매에 대부분 용해하지 않았는데, 이것은 중합과정 혹은 중합후 처리과정중에 황원소와 인접해 있는 메틸렌의 활성화된 수소에 의해서 가교화반응이 진행된 것이 그 원인으로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단의 '96핵심전문연구과제(과제번호: KOSEF 961-0301-001-2)의 연구비지원에 의해서 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. H. Kim, Y. H. Kim, H. N. Cho, S. K. Kwon, H. K. Kim, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **29**, 5422 (1996).

2. P. Zhou and A. Blumstein, *Polymer*, **37**, 1477 (1996).
 3. D. J. Liaw and J. S. Tsai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **35**, 475 (1997).
 4. W. B. Euler, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5795 (1987).
 5. G. Manecke, W. E. Wille, and G. Kossmehl, *Makromol. Chem.*, **160**, 111 (1972).
 6. H. S. C. Chan, H. S. Munro, C. Davies, and E. T. Kang, *Synth. Met.*, **22**, 365 (1988).
 7. A. Berlin, G. Pagani, G. Zotti, and G. Schiavon, *Macromol. Chem.*, **193**, 399 (1992).
 8. Z. Jiang and A. Sen, *Macromolecules*, **25**, 880 (1992).
 9. Y. F. Nicolau and P. Moser, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **31**, 1529 (1993).
 10. P. L. Burn, A. Kraft, D. R. Baigent, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, and R. W. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10117 (1993).
 11. M. Orczyk, E. Pater, and J. Sworakowski, *Macromol. Chem.*, **193**, 1135 (1992).
 12. T. Ogawa and S. Fomine, *TRIP*, **2**, 308 (1994).
 13. J. C. W. Chien, "Polyacetylene", Academic Press, U. S. A., 1984.
 14. J. S. Yang and G. H. Hsiue, *J. Membrane Sci.*, **120**, 69 (1996).
 15. T. Aoki, K.-I. Shinohara, T. Kaneko, and E. Oikawa, *Macromolecules*, **29**, 4192 (1996).
 16. A. Furlani, G. Iucci, M. V. Russo, A. Bearzotti, and A. D'Amico, *Sensors and Actuators B*, **8**, 123 (1992).
 17. H. Y. Xu, S. Y. Guang, D. Xu, D. Y. Yuan, Y. H. Bing, M. H. Jiang, Y. I. Song, and C. F. Li, *Materials Res. Bull.*, **31**, 351 (1996).
 18. T. Masuda and T. Higashimura, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 51 (1984).
 19. T. Masuda, K. Hasegawa, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **7**, 728 (1974).
 20. Y. S. Gal, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **9**, 361 (1985).
 21. Y. S. Gal and S. K. Choi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 345 (1993).
 22. Y. S. Gal, B. Jung, W. C. Lee, H. J. Lee, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **28**, 2086 (1995).
 23. H. J. Lee, S. K. Choi, and Y. S. Gal, *J. Macromol. Sci.-Pure and Appl. Chem.*, **A32**, 1863 (1995).
 24. H. J. Lee, Y. S. Gal, W. C. Lee, J. M. Oh, S. H. Jin, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **28**, 1208 (1995).

25. B. E. Davidov, B. A. Krentsel, and G. V. Kchutareva, *J. Polym. Sci. Part C.*, **16**, 1365 (1967).
26. M. Kawasaki, T. Masuda, and T. Higashimura, *Polymer J.*, **15**, 767 (1983).
27. A. Subramanyam and A. Blumstein, *Macromolecules*, **24**, 2668 (1991).
28. A. Subramanyam and A. Blumstein, U. S. Patent 5, 037,916 (1991).
29. K. L. Kang, S. H. Kim, H. N. Cho, K. Y. Choi, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **26**, 4539 (1993).
30. S. H. Kim, S. J. Choi, J. W. Park, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **27**, 2339 (1994).
31. Di. C. Choi, S. H. Kim, J. H. Lee, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **30**, 176 (1997).
32. Y. S. Gal, *Macromolecular Reports*, **A32**, 275 (1995).
33. M. H. Colguhoun, J. Holton, D. J. Thompson, and M. V. Twigg, "New Pathways for Organic Synthesis", p. 383, Plenum Press, New York and London, 1984.
34. Y. S. Gal, H. N. Cho, and S. K. Choi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2021 (1986).
35. Y. H. Kim, Y. S. Gal, E. Y. Kim, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **21**, 1991 (1988).
36. M. S. Jang, S. K. Kwon, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **23**, 4135 (1990).
37. Y. S. Gal and S. K. Choi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **26**, 115 (1988).
38. W. J. Kelly and N. Calderon, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A9**, 911 (1975).
39. H. N. Cho and S. K. Choi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1469 (1985).
40. Y. S. Gal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 327 (1994).
41. Y. S. Gal, B. Jung, W. C. Lee, and S. K. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **15**, 267 (1994).