

***p*-(tert-Butyloxycarbonyloxy)aniline을 포함하는 포스파젠 고분자의 합성 및 물성조사**

박 영 철 · 공 명 선 · 안 광 덕*

단국대학교 화학과 · *한국과학기술연구원 기능성고분자연구실

(1991년 2월 13일 접수)

Syntheses and Properties of Polyphosphazene Containing *p*-(tert-Butyloxycarbonyloxy)aniline

Young-Cheol Park, Myoung-Seon Gong, and Kwang-Duk Ahn*

Department of Chemistry, Dankook University, Cheonan, Chungnam 330-180, Korea.

*Functional Polymers Lab., Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131 Cheongryang,
Seoul 130-650, Korea.

(Received February 13, 1991)

요 약 : 용해성 polydichlorophosphazene과 과량의 *p*-(tert-butyloxycarbonyloxy)aniline [(t-BOC-oxy)aniline]을 반응시켜 (t-BOC-oxy)anilino 치환체가 측쇄에 결합된 polyphosphazene, $[NP(NHCH_3)_x(NHC_6H_4O-t-BOC)]_n$ [III] 및 [IV]를 합성하였다. 또한 hexachlorocyclotriphosphazene (HCTPZ)과 (t-BOC-oxy)aniline의 반응으로 모델 화합물 hexakis[(t-BOC-oxy)anilino]cyclotriphosphazene [II]을 합성하여, 모델 포스파젠 화합물 [II]와 고분자 [III]과 [IV]의 열적 성질 및 용해성을 관찰하였다. tert-butyloxycarbonyl (t-BOC)기가 보호된 폴리포스파젠은 열분해로 t-BOC기의 탈보호가 165°C 이상에서 나타났으며 측쇄의 구조가 페놀 유도체로 변화하였다. t-BOC기로 보호된 포스파젠 고분자는 보호/탈보호에 따라 용해도에서 큰 차이를 보여, t-BOC 치환체가 88% 결합된 poly[p-(t-BOC-oxy)anilino]phosphazene [III]은 유기용매에 잘 용해되었고, 메탄올, 1% KOH 수용액에서는 불용성을 나타내었으나 열분해 후 페놀 유도체의 폴리포스파젠은 보다 극성용매인 DMF, 1% KOH 수용액에는 용해되었다. 포스파젠 고분자의 열분해에 의한 t-BOC 보호기 이탈 반응은 열분석과 분광분석으로 해석하였다.

Abstract : The t-BOC protected polyphosphazenes with the *p*-(tert-butyloxycarbonyloxy)anilino [p-(t-BOC-oxy)anilino] substituent in side-chains were synthesized by the reaction of soluble linear polydichlorophosphazene with *p*-(t-BOC-oxy)aniline. As a model compound, hexakis[p-(t-BOC-oxy)anilino]cyclotriphosphazene [II] was synthesized by the reaction of hexachlorocyclotriphosphazene(HCTPZ) and (t-BOC-oxy)aniline. Thermal deprotection reaction of the t-BOC protected model compound [II], poly[p-(t-BOC-oxy)anilino]phosphazene and poly[methylamino[p-(t-BOC-oxy)anilino]phosphazene], $[NP(NHCH_3)_x(NHC_6H_4O-t-BOC)]_n$ [III], [IV] were investigated by thermal analysis. In the case of the model compound [II] and the t-BOC protected polymer [III], the deprotection of

tert-butyloxycarbonyl (t-BOC) groups occurred with evolution of carbon dioxide and isobutene above 165°C. The structure of the p-(t-BOC-oxy)anilino substituent was transformed to the p-hydroxyanilino group after the deprotection. Accordingly the solubility of the polyphosphazenes was drastically changed after thermolysis. The protected poly[p-(t-BOC-oxy)anilino]phosphazene [III] and [IV] show good solubility in common organic solvents such as acetone and THF, but they are insoluble in methanol and 1% aqueous KOH. Instead the deprotected polyphosphazenes with phenolic side-chains are soluble in 1% aqueous KOH but insoluble in THF, acetone, etc.

서 론

포스파젠 고분자는 $-P=N-$ 의 무기성분 주쇄 골격을 갖고 다양한 측쇄 기능기를 통하여 여러가지 성질을 나타내어 고분자 화학의 흥미를 끌어들였다. 가장 일반적인 포스파젠 합성경로는 Allcock등에 의해서 보고된 고리 삼량체의 개환 중합과 모체 고분자의 측쇄 치환반응으로 이루어진다.¹ 선형의 모체 고분자 poly(dichlorophosphazene)은 무색 투명한 탄성체이나 수분 존재하에서는 경화가 빠른 속도로 일어나고 이어서 가수분해로 인산염, 암모늄염으로 분해된다. 따라서 가수분해에 안정한 포스파젠 고분자의 합성이 필요하게 되었고 이는 염소 원자를 다른 친핵성 유기 치환체로 치환반응을 시킴으로서 가능하게 되었다. 이러한 수분에 안정한 유기 포스파젠 고분자는 Allcock에 의해서 많이 연구되었으며, 치환기에 따라 다양한 성질을 갖는 유기 포스파젠 고분자가 제조되었다.^{1,2} 그 예로서 최근에는 광화학적, 광물리적 성질을 갖는 고분자가 상당한 관심을 끌고 있으며,^{3~5} 다양한 방식으로 액정고분자가 연구되었다.⁶ 대부분의 유기포스파젠 고분자는 절연체이며 불연성으로 화학적으로 안정성을 갖는 용도로 이용되고 있다.⁷ 또한 전도성 고분자로서 흥미를 끌고 있으며 유기 항암제, metalloporphyrins, 스테로이드에 대한 수용성 운반체 분자로 이용되는 수용성 고분자가 개발되고 있다.^{1,2}

한편, 근래에 측쇄에 보호기를 도입한 후 탈보호 반응을 통하여 고분자의 극성을 변화시켜 물성 변화를 초래하는 연구가 관심을 끌고 있다. C.G. Willson과 H. Ito⁸등은 poly(p-hydroxystyrene)을 모체로

하는 tert-butyloxycarbonyl (t-BOC) 보호된 고분자를 합성하여 포토레지스트로서 연구하였고, 또한 J.M.J. Fréchet⁹등은 쉽게 광화학적인 acidolysis에 의해서 이탈될 수 있는 tertiary, allylic 또는 benzylic ether를 poly(p-hydroxystyrene)에 도입하여 레지스트 재료로서 보고하였다.

본 연구에서는 phosphazene 고분자 주쇄에 보호 및 탈보호가 유리한 t-BOC기가 함유된 유도체를 측쇄로 도입하고, t-BOC기로 보호된 포스파젠 고분자의 용이한 탈보호 반응에 의한 고분자 구조의 변화와 이에 따른 특성변화를 검토하였다.

실 험

시 약

Hexachlorocyclotriphosphazene (mp 110~120°C) (Shinnisso Kaco Co.)은 두번 승화(50°C, 0.1 torr)하여 사용하였으며, THF는 수소화 칼슘으로 1차적으로 물을 제거하고 다시 나트륨과 벤조페논으로 환류시켜서 증류하여 바로 사용하였다. 톨루엔은 수소화 칼슘으로 환류시켜서 사용하였고 메틸아민 가스 (Aldrich, 98.5%), 파라-아미노페놀(Fluka), di-tert-butylidicarbonate (Aldrich, 97%)는 정제 없이 직접 반응에 사용하였다. 메틸렌클로리드는 수소화 칼슘을 사용하여 물을 제거한 후 사용하였으며 트리에틸아민(Aldrich 99+%)은 산화바륨으로 환류시켜 증류하고 다시 리튬알루미늄히드라이드와 함께 환류시켜 증류 정제하였다. DMF는 수소화 칼슘으로 건조시킨 다음 감압 증류하였고 노르말헵탄은 특급 시약으로 수소화 칼슘과 함께 48시간 동안 건조하여

사용하였다.

기 기

적외선 분광분석기는 Perkin-Elmer Model 1310, 핵자기공명 분광분석기는 Varian EM-360A(60 MHz)를 이용하였고 녹는점 측정은 Gallenkamp 용접 측정장치 (MFB-595-010M)를 사용하여 측정하였다. 열적 성질을 관찰하기 위해서 DuPont사의 910 DSC와 961 TGA를 사용하였으며 승온속도는 10°C/min으로 질소하에 수행하였다. 점도 측정은 Schott Gerate사의 AVS 400 자동점도계를 사용하였고, 평균 분자량 측정에는 THF 용액을 35°C에서 Waters Assoc.의 Model 150-C ALC/GPC를 사용하였는데 4개의 μ -styragel 칼럼을 사용하여 폴리스티렌 표준 물질과 비교하였다.

Hexachlorocyclotriphosphazene(HCTPZ)의 열 개환중합

정제된 고리 삼량체(HCTPZ) (녹는점 : 113°C) 10.0g을 150°C에서 건조시킨 앰플에 넣고 질소가스를 충전시키고 0.1 torr에서 20분 동안 탈기체 시킨 다음 120°C에서 녹이고 다시 실온에서 냉각을 반복한 후 앰플을 봉합하였다. 앰플을 잘 통체된 가열기에서 48시간 동안 250°C로 유지하여 HCTPZ를 용융 중합시켰다.

중합이 완료된 후 유동성이 없는 투명한 탄성체로 되는데 실온으로 냉각시키면 중합이 되지 않은 소량의 고리 삼량체 또는 올리고머가 서서히 결정화한다. 중합반응물은 작은 조각으로 잘라서 진공 승화기에 넣고 미반응 고리 삼량체를 제거하기 위해서 80°C (0.1 torr)에서 24시간 동안 승화시켰다. 선형 poly(dichlorophosphazene)은 THF에 용해되지만 가교된 폴리머는 용해되지 않고 팽윤되므로 여과하여 용액을 노르말 헵탄에 침전시켜 선형 고분자를 수율 38% 정도로 얻었다.

p-(tert-Butyloxycarbonyloxy) aniline, [(t-BOC-oxy) aniline]의 제조

250 ml의 삼구 플라스크에 교반기를 설치하고 p-aminophenol 10.0g과 정제된 DMF 150 ml를 넣고 실온에서 질소 가스하에 20분 동안 교반한 다음

17 ml의 sodium methoxide(28%)을 넣고 얼음 중탕에서 30분 동안 교반한다. 이 현탁액에 di-tert-butyl-dicarbonate 20.0 g과 DMF 10 ml를 섞은 용액을 천천히 적하한다. 적하가 완전히 끝난 후 3시간 동안 얼음 중탕에서 질소 가스하에 교반한다. 반응이 끝난 후 미리 준비해 놓은 차가운 증류수 2000 ml에 침전시켜 여과한 다음 증류수로 세척한 후 건조시켜 연황색 분말의 p-(tert-butyloxycarbonyloxy)aniline [I] 16.0g(수율 : 84%, 녹는점 : 113.8°C)을 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3), δ =6.85(d, 2H, aromatic), 6.50(d, 2H, aromatic), 3.44(s, 2H, amine), 1.45(s, 9H, t-butyl). IR (KBr) : 3465, 3375(N-H), 1735(s, C=O) cm^{-1}

HCTPZ와 (t-BOC-oxy)aniline의 반응

250 ml의 삼구 플라스크에 HCTPZ에 대응되는 10.8g(각 염소 원자의 3배)의 (t-BOC-oxy)aniline과 5.5g의 트리에틸아민을 THF 100ml에 녹여 30분 동안 교반한 다음 HCTPZ 1.0g을 정제된 톨루엔 50 ml에 녹인 용액을 적하한다. 이 혼합물을 천천히 가열하여 96시간 동안 환류시킨 후 반응 혼합물을 냉각시키고 용매를 제거하였다. 그리고 메틸렌클로라이드로 용해하고 물로 여러번 세척하여 무수 magnesium sulfate로 건조시켜 여과한다. 용액을 석유 에테르에 침전시킨 후 메틸렌클로라이드/에틸아세테이트 (1/1)에 다시 녹이고 실리카겔(70~230 mesh) 칼럼을 통과시킨 다음 뜨거운 시클로헥산으로 침전시켜 하얀분말의 hexakis[p-(t-BOC-oxy)anilino]cyclotriphosphazene [II] 2.8 g(수율 : 70.4%, 녹는점 : 116°C)을 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3), δ =6.9 (s, 4H, aromatic), 5.3(s, 1H, amine), 1.5 (s, 9H, t-butyl). IR (KBr) : 3470, 3480 (N-H), 1740(C=O), 1150~1200 (P=N), 910~960(P-N) cm^{-1} .

Poly(dichlorophosphazene)과 (t-BOC-oxy)-aniline의 반응

300 ml의 삼구 플라스크에 THF 100 ml와 poly(dichlorophosphazene) 2.0g을 넣은 다음 과량의 정제된 트리에틸아민 8.6g을 넣어 30분간 질소가스하

에서 교반 후 (t-BOC-oxy)aniline 10.6g (NPCl₂에 대하여 3 eq.)을 THF 100ml에 녹여서 적하한다. 이 혼합물을 천천히 가열하여 질소 가스하에서 96시간 동안 환류시킨다음 0°C로 냉각시키고 드라이 아이스 콘덴서를 설치하였다. 냉각된 혼합물을 질소 가스하에서 과량의 트리에틸아민 4.5g을 넣은 후 액화한 메틸아민 2.0 g을 적하시키고 2시간 교반후 실온으로 올려 24시간 동안 교반한다. 치환반응이 끝난 후 반응액을 여과하여 염을 제거하고 농축시킨 다음 THF에 녹여 노르말 헥산에 침전시키고 물로 세척하여 치환된 poly[p-(t-BOC-oxy)anilino]phosphazene [III] 0.9 g (수율 : 45%)을 얻었다.

¹H-NMR (60MHz, CDCl₃), δ=6.5~7.2 (m, 4H, aromatic), 2.7~3.9(m, 1H, amine), 2.3(br, 3H, =NCH₃), 1.5 (s, 9H, t-butyl). IR (KBr) : 3500~3100 (N-H), 1750 (C=O), 1320~1100 (P=N), 910~960 (P-N, C-N) cm⁻¹.

Methylamine과 (t-BOC-oxy)aniline이 혼합 치환된 Polyphosphazene의 합성

300 ml 삼구 플라스크에 질소가스 기류하에 poly-(dichlorophosphazene) 3.7 g을 THF 150 ml에 녹여 넣은 다음 트리에틸아민 4.7 g을 넣어 30분간 실온에서 교반한다. (t-BOC-oxy)aniline 6.0g (NPCl₂에 대하여 0.9 eq.)을 THF 100 ml에 녹여서 적하한 다음 이 혼합물을 천천히 가열하여 수분이 완전히 배제된 조건에서 65시간 동안 환류시킨다. 앞에서와 같이 냉각된 조건에서 액화 메틸아민을 가하여 실온에서 72시간 동안 교반한다. 반응물을 여과하고 농축시킨 다음 뜨거운 시클로헥산에서 침전시켜 미반응물을 제거하고 재침전시켜 증류수로 세척한 다음 건조시켜 연황색 분말의 poly[methylamino[p-(t-BOC-oxy)anilino]phosphazene], [NP(NHCH₃)_x(NHC₆H₄O-t-BOC)_y]_n [IV] 2.5 g(수율 : 26%)을 얻었다.

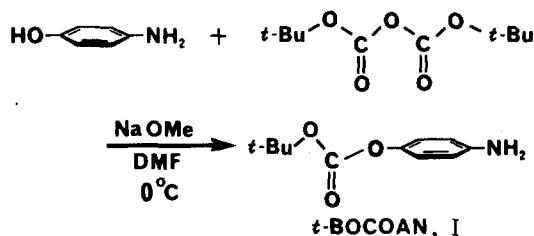
¹H-NMR (Acetone-d₆), δ=6.5~7.2(br, 4H, aromatic), 2.9~3.8(br, 1H, amine), 2.0(m, 3H, methyl), 1.5 (s, 9H, t-butyl). IR (KBr) : 3370 (N-H), 1750(C=O), 1320~1100(P=N), 980~

910(P-N, C-N) cm⁻¹.

결과 및 고찰

p-(tert-Butyloxycarbonyloxy)aniline의 합성

열분해가 쉬운 t-BOC기를 도입하기 위하여 p-(t-BOC-oxy)aniline (t-BOCOAN)을 tert-butyloxycarbonylation 반응을 이용하여 Scheme 1과 같이 합성하였다.¹⁰ 먼저 p-aminophenol의 염을 만들고 di-tert-butylidicarbonate와 반응하여 수율 84%로 (녹는점 : 113.8°C) 합성하였다.



Scheme 1

합성된 화합물 [I]은 IR 분광 분석기 및 ¹H-NMR 분광 분석기를 사용하여 확인하였다. IR 분광 분석에서 카보네이트의 카르보닐기(1735 cm⁻¹)와 아민의 N-H 흡수띠(3470과 3375 cm⁻¹)가 확인되었고, ¹H-NMR 분광 분석 (Fig. 1)에서 t-butyl의 수소 9개는 δ=1.45에서 아민의 수소 2개는 δ=3.44에서 관찰되었다.

고리 삼량체와 t-BOCOAN의 모델 반응

고리 삼량체 HCTPZ, (NPCl₂)₃과 t-BOCOAN을 반응하여 모델 화합물 [II]을 합성하였다(Scheme 2).

이때 생성되는 염화수소 포착체로서 트리에틸아민 (TEA)을 사용하였으며, TGA 열분석을 근거로하여 염소가 t-BOC-oxyanilino (t-BOCOA)기로 100% 치환된 것을 확인하였다. 수율 70%로 합성된 hexakis [(t-BOC-oxy)anilino]cyclotriphosphazene [II] 또는 [N=P(t-BOCOA)₂]₃의 용해성은 Table 2와 같다. IR 분광분석에서 아민기와 카르보닐기의 흡수띠를

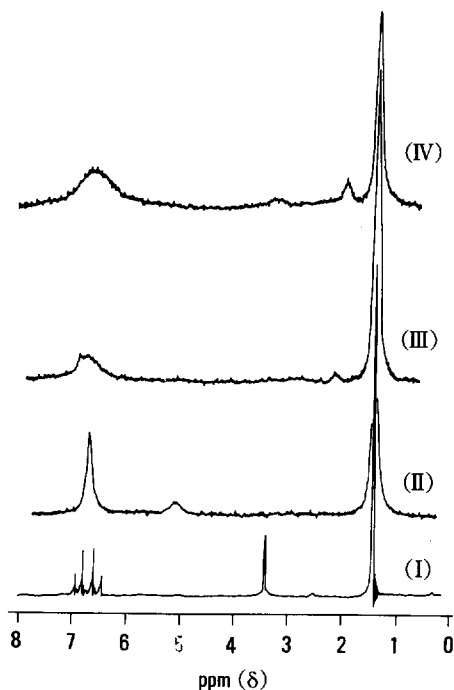
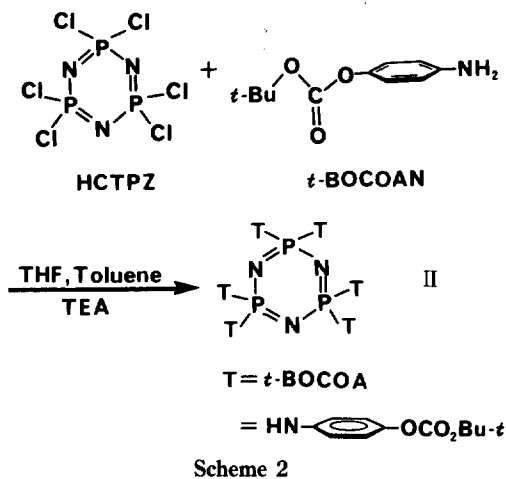


Fig. 1. ^1H -NMR spectra of p-t-BOC-oxyaniline [I], t-BOC protected model cyclic phosphazene [II], t-BOC protected polyphosphazene [III], and mixed polyphosphazene [IV].

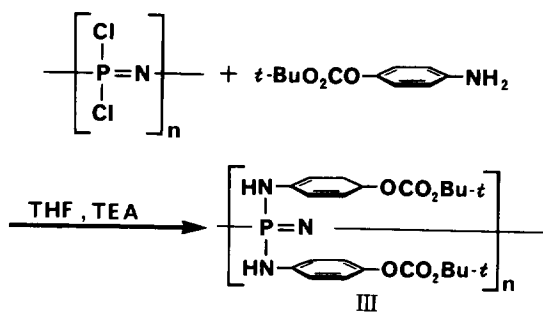


3500~3100, 1750 cm^{-1} 영역에서 각각 관찰하였으며 910~960 cm^{-1} 에서 P-N 또는 C-N 흡수띠가 확인되었다(Fig. 2). ^1H -NMR 분광분석에서 t-BOCAN과

비교해볼 때 $\delta=3.46$ 에서 하나로 감소한 아민의 양성자를 확인하였다(Fig. 1). 합성된 화합물의 특성은 Table 1에 나타내었다.

선형 고분자와 t-BOCOAN의 반응

선형 고분자 $(\text{NPCl}_2)_n$ 와 t-BOCOAN의 치환반응은 Scheme 3과 같이 수행되었다.



본 반응조건에서 포스파젠 고분자의 염소원자가 커다란 t-BOCOA의 입체장애로 인하여 완전히 치환되지 않았기 때문에 미반응 염소는 메틸아민을 사용하여 완전히 치환시켰다. 합성된 화합물 [III]은 TGA 분석에 의해서 t-BOCOA가 88% 치환된 것을 확인하였으며, 적외선 분광분석 (Fig. 3)에 의하면 -P=N-의 적외선 흡수띠가 1320과 1100 cm^{-1} 에서, 카르보닐기의 흡수띠가 1759 cm^{-1} , 아민의 N-H 흡수띠는 3100~3500 cm^{-1} , 그리고 P-N 및 C-N의 흡수띠는 910~960 cm^{-1} 에서 확인되었다.

Methylamine과 t-BOCOAN이 혼합 치환된 Polyphosphazene의 합성

고분자의 유연성 및 용해성을 증가시키기 위해 Scheme 4와 같이 메틸아민이 혼합치환된 고분자 [IV]를 합성하였다.¹¹

이때 얻어진 용해성 폴리포스파젠 중합체의 수율은 매우 낮는데 이는 메틸아민이 반응할 때 가교반응이 일어나기 때문이라고 생각된다.¹² TGA 측정을 근거로 해서 메틸아민이 62%, t-BOCOA이 38% 치환됨을 확인하였다. 적외선 분광분석(Fig. 4)에 의해 1320과 1100 cm^{-1} 에서 -P=N-의 stretching 흡수띠가 확인되었고, 메틸아민의 대량치환으로 t-

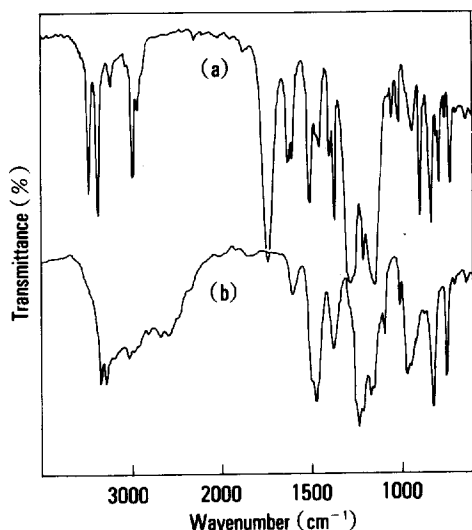
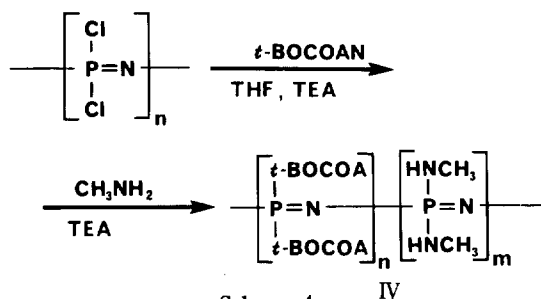


Fig. 2. Infrared spectra of the model t-BOC protected hexakis[p-(t-BOC-oxy)anilino]cyclotriphosphazene [II] in film : before (a) and after (b) thermolysis of the protecting group.

BOCOA의 카르보닐 흡수띠가 감소하여 중간 크기로 1750 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 합성된 $[\text{NP}(\text{NHCH}_3)_x(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{O}-t\text{-BOC})_y]_n$ 의 용해성은 Table 2에 나타내었다.

t-BOC이 치환된 고리 삼량체 [II] 및 고분자 [III], [IV]의 열분해 반응

합성된 모델 화합물 [II] 및 t-BOC 보호 고분자 [III], [IV]와 탈보호 후의 고분자 특성을 Table 1에 보였다. 고분자 [III], [IV]와 고리 화합물 [II]는 모두 유연한 필름 형성이 잘 되었다. t-BOC기로 보호된 고리 삼량체 및 고분자의 열분해반응은 각각의

Table 2. Solubility Characteristics of the t-BOC Protected Model Compound [II] and the t-BOC Protected Phosphazene Polymers [III] and [IV]

Solvent	t-BOC Protection			After Deprotection		
	II	III	IV	II'	III'	IV'
DMF	+	+	+	+	+	-
THF	+	+	+	+	-	-
Dioxane	+	+	+	+	-	-
Acetone	+	+	+	+	-	-
Benzene	+	+	-	-	-	-
Toluene	+	+	-	-	-	-
CHCl_3	+	+	-	-	-	-
CH_3OH	+	-	+	+	-	-
1% KOH(aq.)	-	-	-	+	+	+

Reference : +, soluble ; -, insoluble

Table 1. Characterization of the Model Compound [II] and Phosphazene Polymers [III], [IV]

Phosphazene	$\bar{M}_w^a$	t-BOC Substitution Ratio (%)	Microanalysis (%)			T_{dp}^b (°C)	T_g^c (°C)	η_{inh}^d	Yield (%)
			C	H	N				
II	-	100 : 0	calc'd	57.26	6.11	9.10	164	-	90
			found	56.96	6.63	8.64			
III	2.9×10^6	88 : 12	calc'd	53.12	6.28	12.79	169	74	0.42
			found	52.93	6.10	11.26			
IV	-	38 : 62	calc'd	36.92	6.49	28.24	147	69	0.14
			found	36.20	6.10	27.95			

^a $\bar{M}_w$ of polymer III was measured by GPC in THF solution.

^b Deprotection temperatures (T_{dp}) measured by DSC.

^c T_g of the deprotected polymer [III'], [IV'].

^d Inherent viscosities in dl/g were measured at a concentration of 0.20g/dl in THF at 25°C.

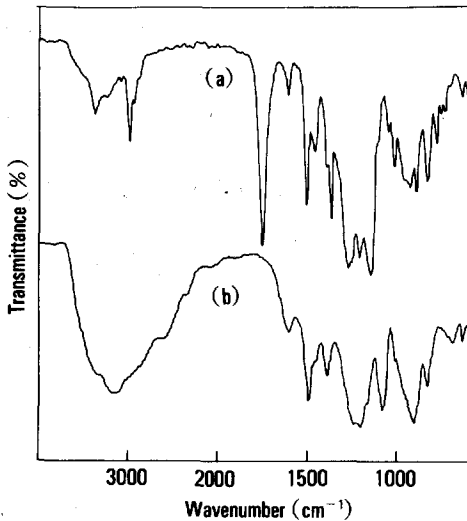


Fig. 3. Infrared spectra of the t-BOC protected poly [(p-t-BOC-oxy)anilino]phosphazene [III] in film : before (a) and after (b) thermolysis of the protecting group.

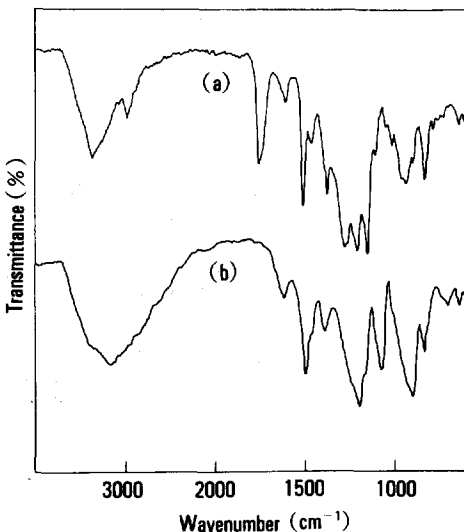


Fig. 4. Infrared spectra of the t-BOC protected [NP(NHCH₃)_x(NHC₆H₄O-t-BOC)_y]_n [IV] in film : before (a) and after (b) thermolysis of the protecting group.

시료를 질소 기류하에 170°C에서 30분간 처리하고 DSC와 TGA 및 IR 분석으로 구조변화를 조사하였다.

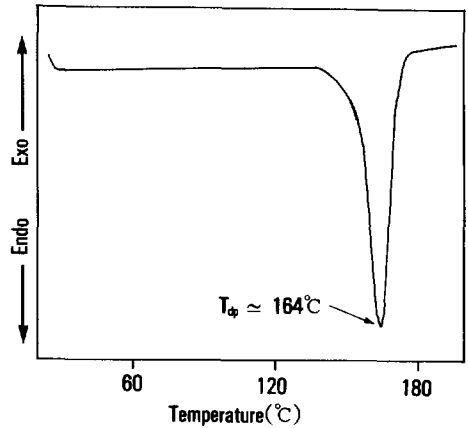


Fig. 5. A DSC thermogram of the t-BOC protected model cyclic phosphazene [II].

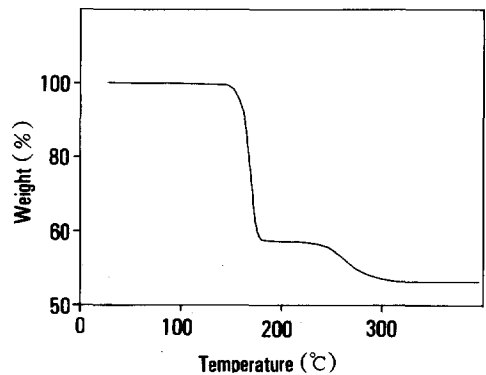


Fig. 6. A TGA thermogram of the t-BOC protected model cyclic phosphazene [II]. The mass loss at 135~180°C is associated with thermolysis of the t-BOC groups.

모델 화합물 [II]의 열분해 여부는 DSC 측정(Fig. 5)에서 열을 가했을 때 164°C (T_{dp})에서 날카로운 흡열반응이 관찰되었는데, 이것은 치환체 t-BOCOA에서 t-BOC으로 보호된 페놀기의 열분해 반응에 의한 것이다. [II]의 TGA 측정 (Fig. 6)에서는 135~180°C에서 시료의 질량의 감소가 42%로 나타났으며 이 감소는 이론적으로 계산된 탄산가스와 isobutene의 발생으로 인한 무게 감소와 일치하였다. 또한 IR 분광분석에서 (Fig. 2) 1735 cm⁻¹의 카르보닐 흡수띠가 소실되었고, 넓은 페놀 흡수띠가 3200~3600 cm⁻¹에

새로이 나타났다. 이때 t-BOC이 탈보호된 고리화합물 [II']은 DMF, THF, 아세톤 그리고 1% KOH 수용액에는 잘 용해되었으나 보다 극성이 낮은 벤젠, 톨루엔, 클로로포름에는 불용성을 나타내었다(Table 2). t-BOC 보호된 모델 고리 삼량체 [II]의 열분해 후 생성되는 페놀 유도체 [II']의 화학반응은 Scheme 5로 표현된다.

t-BOCOA가 치환된 고분자 [III]는 DSC 측정(Fig. 7)결과 169°C(T_{dp})에서 흡열반응이 관찰되었으며 이때 탄산가스와 이소부텐이 발생되었다. TGA

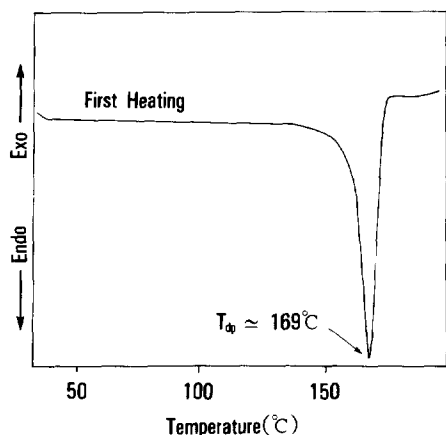


Fig. 7. A DSC thermogram of the t-BOC protected poly[p-(t-BOC-oxy)anilino]phosphazene [III].

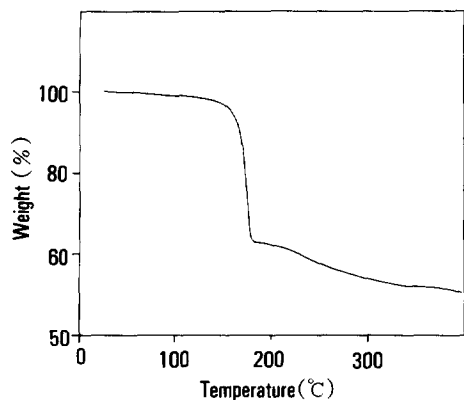
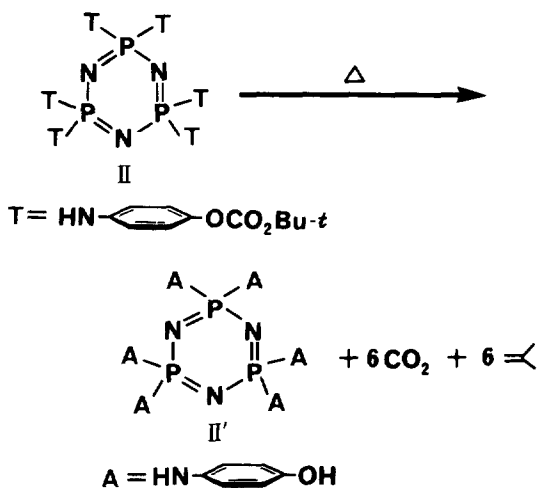
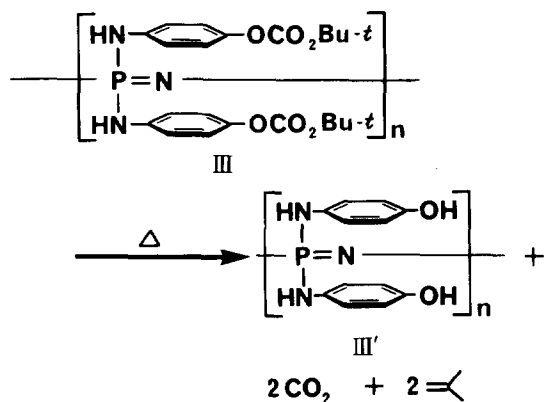


Fig. 8. A TGA thermogram of the t-BOC protected poly[p-(t-BOC-oxy)anilino]phosphazene [III]. The mass loss at 130~180°C is associated with deprotection of the t-BOC groups.

측정(Fig. 8)에서는 130~180°C에서 질량의 감소가 35%로 분석되었는데, 이는 이론적인 탄산가스와 이소부텐의 발생에 비교하여 t-BOCOA이 88% 치환된 포스파젠 고분자로 계산되었다. IR 분광분석에서(Fig. 3) 1750cm⁻¹ 흡수띠가 소실되고 탈보호된 고분자 [III']의 넓은 페놀의 흡수띠가 3200~3600cm⁻¹에 새로 나타난 것과 잘 일치된다. 그리고 용해성에서 열분해 전의 t-BOC 보호 고분자 [III]은 DMF, THF, 아세톤, 벤젠, 클로로포름과 같은 일반 유기 용매에 용해되었고 물이나 메탄올, 1% KOH수용액에는 불용성을 나타내었다. 그러나 열분해 후 탈보호된 고분자 [III']는 DMF, 1% KOH 수용액에서 용해되었지만 벤젠이나 클로로포름에서는 불용성을 나타내었다. 그리고 혼합치환된 [NP(NHCH₃)_x(NHC₆H₄O-t-BOC)_y]_n, [IV]는 DMF, THF, 아세톤, 메탄올에 잘 용해되었으나 열분해 후에는 1% KOH 수용액에 가용성을 나타내었다(Table 2). t-BOC 보호된 포스파젠 고분자 [III]의 열분해 반응에 의한 페놀 측쇄 고분자 [III']의 생성과 탄산가스, 이소부텐의 발생은 Scheme 6으로 표현된다.



Scheme 5



Scheme 6

결론

포스파젠을 모체로 하여 측쇄 열분해성 고분자를 합성하기 위해서 t-BOC이 포함되어 있는 p-(tert-butyloxycarbonyloxy)aniline을 고리 삼량체와 선형 고분자 (NPCl₂)_n에 도입하고 포스파젠 고분자의 열분해에 따른 특성변화에 대하여 조사하였다. t-BOC 보호된 hexakis(t-BOCOA)cyclotriphosphazene [II], poly[(t-BOCOA)phosphazene] [III], 혼합 치환된 poly[methylamino(t-BOCOA)phosphazene] [IV] 등은 각각 164°C, 169°C, 147°C에서 t-BOC의 열분해에 의한 탈보호가 일어나 페놀 측쇄 구조의 hexakis(p-hydroxyanilino)cyclotriphosphazene [II'], poly(p-hydroxyanilino)phosphazene [III'] 및 poly[methylamino(p-hydroxyanilino)phosphazene] [IV']로 되었다. 열분해로 t-BOC 보호기의 탈보호가 일어나서 모델 화합물 [II] 및 고분자 [III], [IV]는 측쇄의 극성이 증가한 구조의 [II'], [III'], [IV']로 변하고 또한 유기 용매 가용성에서 알칼리 수용액 가용성으로 큰 용해도 변화를 가져왔다.

참고문헌

1. H. R. Allcock, "Phosphorous-Nitrogen Compound", Academic Press, New York, N. Y., 1972; *Chem. Rev.*, **72**, 315 (1972); *Chemtech.*, **5**, 552 (1975).
2. 조의환, 안광덕, *폴리머*, **2**, 105 (1978).
3. M. Gleria, F. Minto, P. Bortolus, W. Porzio, and S. V. Meille, *Eur. Polym. J.*, **26**, 315 (1990).
4. F. Minto, M. Gleria, P. Bortolus, S. Daolio, B. Facchin, C. Pagura, and A. Bolognesi, *Eur. Polym. J.*, **25**, 49 (1989).
5. M. Gleria, F. Minto, P. Bortolus, W. Porzio, and A. Bolognesi, *Eur. Polym. J.*, **25**, 1039 (1989).
6. H. R. Allcock and C. Kim, *Macromolecules*, **23**, 3881 (1990).
7. H. R. Allcock, *Chem. Eng. News*, **63**(11), 22 (1985).
8. C. G. Willson, H. Ito, J. M. J. Fréchet, T. G. Tessier, and F. M. Houlihan, *J. Electrochem. Soc.*, **29**(14), 181 (1989).
9. J. M. J. Fréchet, N. Kallman, B. Kryczka, E. Eichler, F. M. Houlihan, and C. G. Willson, *Polym. Bull.*, **20**, 417 (1988).
10. F. M. Houlihan, F. Bouchard, J. M. J. Fréchet, and C. G. Willson, *Can. J. Chem.*, **63**, 153 (1985).
11. R. E. Singler, N. S. Schneider, and G. L. Hagnauer, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 321 (1975).
12. H. R. Allcock and R. L. Kugel, *Inorg. Chem.*, **5**, 1716 (1966).