

NOTE

MoCl₅에 의한 페닐아세틸렌의 중합에서 극성 아세틸렌 유도체의 활성화제로서의 효과

갈 영 순[†] · 정 발 · 이 원 철* · 최 삼 권**

국방과학연구소, *경북산업대학교 섬유공학과, **한국과학기술원 화학과

(1993년 9월 24일 접수)

The Effect of Polar Acetylenic Derivatives as Activator on the Polymerization of Phenylacetylene by MoCl₅

Yeong-Soon Gal[†], Bal Jung, Won-Chul Lee*, and Sam-Kwon Choi**

Agency for Defense Development, 4-4-5, P. O. Box 35, Yuseong 305-600, Taejeon, Korea

*Department of Textile Engineering, Kyungpook Sanup University, Taegu 701-702, Korea

**Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Yuseong 305-701, Taejeon, Korea

(Received September 24, 1993)

서 론

페닐아세틸렌 (phenylacetylene, PA)은 아세틸렌 유도체중에서 가장 많이 연구된 단량체로서 radical, cationic, anionic, 전이금속촉매등 수많은 종류의 개시제에 의해서 그 중합거동이 연구되었으며 생성된 폴리(PA)의 전기적 특성, 열적 특성, 고분자 반응등에 관한 연구가 광범위하게 진행되었다.¹⁻³

올레핀 메타제시스(olefin metathesis)나 고리올레핀 화합물의 메타제시스 중합(metathesis polymerization of cycloolefins)에 많이 사용되어온 W- 및 Mo-계 촉매가^{4,5} 아세틸렌 유도체들의 중합에 매우 효과적이라는 사실이 1970년대 중반에 발표된 이래,^{6,7} 여러가지 아세틸렌계 단량체들의 중합거동(polymerization behaviors),⁸ 중합반응기구(mechanism),⁹ 큰 치환기를 갖는 아세틸렌 유도체

(예 : diphenylacetylene,¹⁰ 1-(trimethylsilyl)-1-propyne,¹¹ [o-(trifluoromethyl)phenyl] acetylene¹²)의 중합 및 이들 중합체들의 특성(예 : 기계투과성,¹³⁻¹⁵ 조사분해^{16,17})을 이용한 응용연구가 광범위하게 진행되고 있다.

본 연구실에서도 W- 및 Mo-계 촉매를 사용하여 (유기알루미늄계 화합물을 조촉매로 사용) 방향족 헥테로 고리화합물을 갖는 아세틸렌 유도체 및 1,6-헵타디인(1,6-heptadiyne) 유도체들의 중합과 생성된 중합체들의 특성을 연구한 바 있다.¹⁸⁻²¹

최근에 MoCl₅를 사용해서 2-프로핀-1-올을 중합시키는 과정에서 그 반응이 거의 폭발적이라는 사실을 발견하고,²² 아세틸렌 알콜(acetylenic alcohol)이 MoCl₅ 촉매를 활성화(activation)시킬 수 있다는 가정아래 MoCl₅에 의한 PA의 중합에서 2-프로핀-1-올의 영향을 조사한 결과 2-프로핀-1-올이 MoCl₅

촉매를 활성화시킨다는 것을 알았다.^{23,24} 실제로 EtOH를 활성화제로 사용한 MoCl₅-계 촉매는 거의 알려져 있지 않으나, WCl₆-계 촉매에서 WCl₆/EtAlCl₂/EtOH system에 의한 cycloalkenes의 메타세시스 중합은 알려져 있다.^{25,26}

본 연구에서는 MoCl₅에 의한 PA의 중합에 있어서 2-프로핀-1-올 및 유사 극성아세틸렌 유도체 (알콜, 아민, 산 등)에 대한 활성화제로서의 효과를 조사, 검토하였다.

실 험

단량체인 PA 및 활성화제로 사용된 아세틸렌 유도체는 Aldrich Chemicals사의 제품으로 건조한 후 분별증류하여 사용하였다. 촉매인 MoCl₅(재순화, 99+%)도 Aldrich Chemicals사에서 구입하여 그대로 사용하였다. 본 실험에 사용한 분석장비 및 실험 방법, 촉매용액 제조, 중합과정 등은 전보와 동일하였다.²⁴

활성화제는 0.2 M 혹은 0.4 M의 클로로벤젠 용액으로 만들어 사용하였다. 합성한 폴리(PA)의 구조 분석(NMR, IR, UV-visible 등)과 분자량 측정은 전보와 같은 방법으로 수행하였다.²⁴

결과 및 고찰

본 연구의 중합조건은 용매로 클로로벤젠을 사용하였고 60°C에서 24시간 수행하였다. MoCl₅만을 사용한 PA의 중합에 있어서는 중합반응이 초기 1~2 시간내에 대부분 진행되어 최종 중합수율에 근접하였으나 MoCl₅-HC≡CCH₂OH 촉매계에 의한 PA의 중합에 있어서는 그 초기중합반응속도가 MoCl₅만을 사용한 경우보다 느리나 24시간 경과 후에 그 중합반응이 거의 완결되며, 이때의 중합수율은 MoCl₅만을 사용했을 경우보다 더 높은 것으로 밝혀졌으므로 중합시간을 24시간으로 하였다. MoCl₅와 2-프로핀-1-올을 혼합한 촉매용액의 전처리온도(활성화온도)와 중합온도는 본 촉매 system을 사용한 PA의 중

합에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 밝혀졌으며,²⁴ 본 연구의 극성 아세틸렌 유도체를 활성화제로 사용한 MoCl₅에 의한 PA의 중합에 있어서도 그 영향은 크지 않았다.

Table 1은 MoCl₅에 의한 PA 중합에서 아세틸렌 유도체 및 페놀의 활성화제로서의 효과를 나타낸 것이다. MoCl₅에 대한 활성화제의 몰비(mole ratio)는 2-프로핀-1-올에 있어서 5인 경우에 중합수율이 가장 높게 나타났으므로 각 활성화제에 대한 몰비를 5로 고정하였다. 1차 아민 유도체를 제외한 대부분의 알콜, 산, 페놀인 경우에 MoCl₅만을 사용한 경우보다 중합수율이 증가함을 알 수 있었다. 실험 번호 3~5를 보면 아세틸렌 알콜에서 아세틸렌기와 알콜기 사이의 메틸렌(methylene)이 증가할수록 중합수율이 현저히 떨어짐을 관찰할 수 있었다. 실험 번호 5, 6에서 보듯이 아세틸렌기와 알콜기 사이의 메틸렌 탄소에 알킬 및 페닐 치환기가 있는 경우에는 2-프

Table 1. The Effect of Activator on the Polymerization of Phenylacetylene by MoCl₅^a

Experi- ment No.	Activator ^b (mole ratio to MoCl ₅)	Polymer yield ^c (%)	$\bar{M}_w$ ^d
1	—	34	6850
2	HC≡CCH ₂ OH(3)	54	7030
3	HC≡CCH ₂ OH(5)	58	7200
4	HC≡C(CH ₂) ₂ OH(5)	47	6500
5	HC≡C(CH ₂) ₃ OH(5)	39	5740
6	HC≡CCH(CH ₃)OH(5)	64	6230
7	HC≡CC(CH ₃)(C ₆ H ₅)OH (5)	61	8050
8	HC≡CCH ₂ NH ₂	5	—
9	HC≡CC(Et) ₂ NH ₂	0	—
10	HC≡CCO ₂ H	57	5170
11	C ₆ H ₅ OH	50	4250

^a Polymerization was carried out at 60°C for 24 hr in chlorobenzene. Initial monomer concentration ([M]₀) and monomer to catalyst mole ratio(M/C) were 1 M and 50, respectively.

^b Mixture of MoCl₅ and activator was aged for 15 min at 30°C before use.

^c Methanol-insoluble polymer.

^d Measured by means of Waters GPC-150C using a calibration curves for polystyrene standard in THF.

로핀-1-올의 것과 유사한 중합결과를 보여주었다.

이러한 결과로 부터 아세틸렌의 α -히드록시(hydroxy)기가 MoCl_5 를 효과적으로 활성화시킴을 알 수 있었으며, acid기를 갖는 propionic acid와 페놀도 활성화제로서의 효과를 보여 주었다.

촉매용액제조시 보라색인 MoCl_5 용액에 활성화제 용액을 주입하면 촉매의 색이 순간적으로 사라져 무색이 되는데, 이는 현재로는 정확히 알 수 없으나 활성화제가 Mo와 complex를 형성하며 Mo의 Cl원소를 부분적으로 치환하기 때문이라고 생각되었다.

MoCl_5 -극성 아세틸렌 활성화제를 사용하여 합성한 폴리(PA)의 구조를 NMR, IR, UV-visible 등의 분석장비를 사용하여 측정, 분석하였다. 폴리(PA)의 ^1H -NMR 스펙트럼은 5~8 ppm 사이에서 하나의 peak를 보여주는데 이는 치환 페닐기 및 공액 이중결합의 수소에 해당하는 것이다. ^{13}C -NMR 스펙트럼은 125~130 ppm에서 페닐치환기의 탄소 peak를, 138~144 ppm에서 고분자 주쇄의 공액 이중결합의 탄소 peak를 보여 주었다. 폴리(PA)의 IR 스펙트럼은 $3011\sim 3045\text{ cm}^{-1}$ 에서 페닐치환기의 방향성 =C-H 신축띠를 1600 cm^{-1} 에서 공액이중결합 및 페닐치환기의 C=C 신축띠를 보여주었다. 또한 폴리(PA)의 UV-visible 스펙트럼에서는 공액구조 고분자의 특성 peak인 장파장에서의 $\pi\rightarrow\pi^*$ 흡수 peak가 550 nm까지 관찰되었다. 이러한 스펙트럼으로 부터 MoCl_5 에 의해 합성된 폴리(PA)의 그것과 비교해 볼 때 활성화제가 바뀌더라도 기본구조에는 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. 생성된 폴리(PA)의 색은 활성화제에 따라 다소 차이가 나나 노랑색이거나 연갈색이었으며 분자량($\overline{M}_w$)은 4200~7200이었다.

MoCl_5 에 의한 PA의 중합에서 여러가지 극성기를 갖는 아세틸렌 유도체를 활성화제로 사용했을 경우 1차 아민 유도체를 제외한 알콜 및 산 유도체가 MoCl_5 를 활성화시키는 것으로 밝혀졌다.

앞으로는 활성화제를 MoCl_5 에 가했을 때에 생성되는 활성 중간체(intermediate)의 구조규명 및 아세틸렌 유도체에 작용하는 반응기구 등에 관한 연구를 계속할 예정이다.

참 고 문 헌

1. P. Ehrlich and W. A. Anderson, "Polyphenylacetylene, A Semiconducting Photoconductor", Handbook of Conducting Polymers(Ed by T. A. Skotheim), Marcel Dekker, 1986, Vol 1, Chapter 12, p. 441.
2. M. G. Chauser, Yu. M. Rodionov, V. M. Misin, and M. I. Cherkashin, *Russ. Chem. Rev.*, **45**, 348 (1976).
3. J. Furukawa, E. Kobayashi, and T. Wakui, *Polymer J.*, **12**, 17 (1980).
4. B. A. Dolgoplosk and Yu. V. Korshak, *Russ. Chem. Rev.*, **53**, 36 (1984).
5. G. Natta, G. Dall'Asta, and G. Mazzanti, *Angew. Chem.*, **76**, 765 (1964).
6. T. Masuda, K-I. Hasegawa, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **7**, 728 (1974).
7. T. Ohtori, T. Masuda, and T. Higashimura, *Polymer J.*, **11**, 805 (1979).
8. T. Masuda and T. Higashimura, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 51 (1984).
9. F. Garnier, P. Krausz, and H. Rudler, *J. Organomet. Chem.*, **77**, 186 (1980).
10. T. Masuda, H. Kawai, T. Ohtori, and T. Higashimura, *Polymer J.*, **11**, 813 (1979).
11. T. Masuda, E. Isobe, and T. Higashimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983).
12. T. Masuda, K. Mishima, J-I. Fujimori, M. Nishida, H. Muramatsu, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **25**, 1401 (1992).
13. H. Kita, T. Sakamoto, K. Tanaka, and K-I. Okamoto, *Polymer Bull.*, **20**, 349 (1980).
14. T. Masuda, Y. Iguchi, B-Z. Tang, and T. Higashimura, *Polymer*, **29**, 2041 (1988).
15. S. Tasaka, N. Inagaki, and M. Igawa, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **29**, 691 (1991).
16. B. Z. Tang, T. Masuda, T. Higashimura, and T. Yamaoka, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **27**, 1197 (1989).
17. K. Tsuchihara, T. Masuda, and T. Higashimura, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **29**, 471 (1991).
18. Y. S. Gal, H. N. Cho, and S. K. Choi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2021 (1986).
19. Y. S. Gal and S. K. Choi, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **26**, 115 (1988).
20. M. S. Ryoo, W. C. Lee, and S. K. Choi, *Macromole-*

- cules*, **23**, 3029 (1990).
21. Y. S. Gal, B. Jung, and S. K. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1973 (1991).
22. Y. S. Gal, B. Jung, W. C. Lee, and S. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **16**, 597 (1992).
23. Y. S. Gal, B. Jung, W. C. Lee, and S. K. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **15**, 171 (1993).
24. Y. S. Gal, B. Jung, W. C. Lee, and S. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **17**, 365 (1993).
25. K. J. Ivin, S. Lillie, and J. J. Rooney, *Makromol. Chem.*, **179**, 2787 (1978).
26. R. Streck, *J. Mol. Catal.*, **15**, 3 (1982).