

전이금속 촉매에 의한 Poly(1,2-diethynylbenzene)의 합성 및 특성연구

김 동 진* · 김 경 립** · 조 현 남 · 김 정 업†

* 한국과학기술원 신소재공학과, ** 연세대학교 화학공학과, 한국과학기술연구원 고분자연구부
(1994년 2월 8일 접수)

Synthesis and Properties of Poly(1,2-diethynylbenzene) by Transition Metal Catalysts

D. J. Kim*, K. L. Kim**, H. N. Cho, and C. Y. Kim†

*Department of Advanced Materials Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

**Department of Chemical Engineering, Yonsei University,
Polymer Division, Korea Institute of Science and Technology

(Received February 8, 1994)

요 약 : 단량체인 1,2-디에틸닐벤젠은 1,2-비스(트리메틸실릴 에틸닐)벤젠을 KF와 반응시켜 제조하였으며 이를 여러 메타세시스 촉매를 사용하여 단일중합 및 디에틸디프로파길 말로네이트와 공중합하였다. MoCl_5 촉매계가 일반적으로 좋은 중합결과를 나타냈으며 중합 수율은 단량체의 초기 농도가 클수록, 또한 촉매와 단량체에 대한 몰비가 클수록 높게 나타났다. 얻어진 단일중합체들은 대부분 클로로포름이나 테트라하이드로퓨란과 같은 일반 유기용매에 불용성이었으나 공중합체인 경우 매우 잘 용해되었으며 3만정도의 수평균분자량을 보였다. 특히 이들 공중합체는 NMR과 IR 스펙트럼상에서 아세틸렌기의 특성 피크들이 없는 것으로 보아 고분자의 구조는 가교가 되지않고 고리화 중합이된 고분자임을 알 수 있었다. 한편, 단일 중합체는 230°C 까지 그리고 1:1 공중합체인 경우는 320°C 까지 열적 안정성을 보여 주었으며 이들 중합체들을 I_2 로 도핑 시켰을 때 전도도 값은 약 10^{-6}S/cm 를 나타내었다.

Abstract : The monomer, 1,2-diethynylbenzene, was prepared by the reaction of 1,2-bis(trimethylsilyl ethynyl)benzene with KF, and homopolymerization and copolymerization with diethyldipropargyl malonate were carried out by various metathesis catalyst systems such as WCl_6 - and MoCl_5 -based catalysts associated with organo-aluminum and tin compounds. It was generally observed that the MoCl_5 -based catalysts were more effective for both the homopolymerization and copolymerization, and polymer yields increased with increasing initial concentration of the monomer and mole ratios of the catalyst to the monomer. The resulting dark red homopolymer, poly(1,2-diethynylbenzene), is hardly soluble in common organic solvents such as chloroform and tetrahydrofuran, whereas the violet copolymers which have number average molecular weight of ca. 3×10^4 are soluble in those solvents. The structure of the copolymers was identified by NMR and IR spectroscopies. From the spectral and solubility data, it is proposed that the copolymer structure is a cyclized form with conjugation. Homopolymer and copolymer(1:1) are thermally stable up to 230°C and 320°C , respectively and conductivities of the I_2 -doped polymers at room temperature were found to be about 10^{-6}S/cm .

서 론

대표적인 전도성 고분자인 폴리아세틸렌은 높은 전도도와 많은 응용가능성에도 불구하고 유기용매에 녹지않을 뿐 아니라 용융되지도 않으며 공기중에서 불안정하기 때문에 상업화하는데 한계점이 되어왔다.^{1~2} 그래서 많은 연구자들은 비록 전도성은 다소 감소되더라도 가용성과 안정성을 갖는 치환 폴리아세틸렌 중합체에 관심을 갖고 연구를 시작하였다. 그러나 이러한 치환된 아세틸렌의 중합에 사용된 방법으로서 라디칼, 이온, 및 지글러-나타 촉매 등에 의한 경우 낮은 중합수율에 분자량도 작은 올리고머가 얻어 지기 때문에 새로운 방법이 요구되어 왔었다.^{3~5}

Masuda 등이 메타세시스촉매로 주로 5 및 6족의 전이금속 촉매들을 사용하여 보다 큰 고분자량의 가용성 치환 폴리아세틸렌 중합체를 제조한 이래 이러한 방법이 아세틸렌유도체들의 중합에 널리 사용되고 있다.^{6~8} 한편, 디아세틸렌인 1,6-헵타디인(1,6-heptadiyne)을 지글러-나타 촉매를 사용하여 중합하는 경우 고리화된 불용의 전도성고분자 필름이 생성되나,⁹ 최근에는 이의 여러 유도체를 메타세시스촉매로 중합시키면 일반 유기용매에 쉽게 용해될 뿐 아니라 다양한 기능을 갖는 필름상태의 고리화 중합체를 얻을 수 있다고 보고되었다.^{10~13} 그러나 제조된 이들 중합체는 주로 6각형의 구조를 갖는 공액 고분자들로서 아직 메타세시스 중합에 의한 5각형 구조의 중합체를 제조하려는 시도는 보고된 바 없다.

본 연구에서는 단량체인 1,2-디에티닐벤젠(1,2-diethynylbenzene)(DEB)을 합성하고 이를 메타세시스 촉매를 사용하여 여러 중합조건하에서 단일 중합 및 디에틸디프로파길 말로네이트(diethylpropargyl malonate)(DEDPM)와 공중합시켜 5각형 구조 및 5각형 구조와 6각형 구조를 함께 갖는 중합체들의 제조와 이들의 구조분석 및 특성에 대하여 조사하였다.

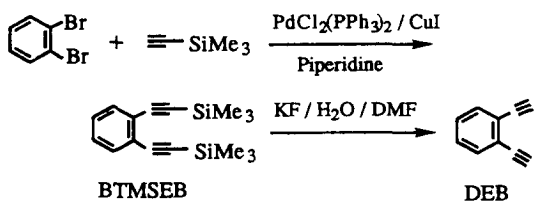
실 험

시 약. 1,2-Dibromobenzene(Aldrich Chemicals)은 감압 증류(95~97°C/10 mmHg)하여 사용하였으며(trimethylsilyl)acetylene($\text{CH}\equiv\text{CSiMe}_3$), copper iodide(CuI), bis(triphenylphosphine)palladium chloride($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$), potassium fluoride(KF)(Aldrich Chemicals)는 정제없이 사용하였다. Diethyldipropargyl malonate는 문헌의 방법대로 합성하여 사용하였고(mp 45°C)^{14~15} tungsten(VI) chloride와 molybdenum(V) chloride(순도 99% 이상) 그리고 organotin 및 aluminum 화합물(Aldrich Chemicals)은 그대로 사용하였다. 기타 중합용매나 반응용매는 CaH_2 나 MgSO_4 로 건조 후 분별 증류하여 사용하였다.

기 기. FT-NMR은 Bruker AM300 spectrometer (internal standard ; TMS)를 사용하였으며 적외선 분광기로는 Bomem MB-100 spectrophotometer(KBr pellet)를 그리고 UV/VIS spectrophotometer는 Shimadzu UV-3100S 모델을 이용하였다. 열분석 기기(TGA)로는 Du Pont 951을 그리고 분자량 및 분자량분포는 Waters사의 GPC-150C 모델을 사용하였다. 제조된 고분자의 전도도는 Ando사의 AG-4303 LCR meter를 사용하여 4단자법으로 측정하였다.

단량체의 합성. Scheme I에 단량체인 DEB의 합성 경로를 나타내었다.

1,2-Bis(trimethylsilylethynyl)benzene(BTMSEB)의 합성.¹⁶ 질소 분위기에서 300 ml의 piperidine에 1,2-dibromobenzene 23.6 g(0.1 mol)과 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 1.4 g(2.0 mmol) 및 CuI 0.19 g(1.0



Scheme I

mmol)를 넣고 잘 교반하면서 $\text{CH}\equiv\text{CSiMe}_3$ 29.5 g (0.3 mol)을 서서히 첨가하여 60°C에서 4시간동안 반응시킨다. 반응이 끝나면 감압하에서 용매를 충분히 제거한 뒤 400 ml의 벤젠으로 추출한 후 다시 용매를 제거하고 헥산을 사용하여 컬럼을 통과하면 23.1 g의 순수한 고체가 얻어진다(수율 : 85%, 녹는점 : 49~50°C). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.3(s, 6H), 7.3~7.5(q, 4H).

DEB의 합성.¹⁷ BTMSEB 14 g(52 mmol), KF 4.53 g(78 mmol)과 4 ml의 H_2O 를 150 ml의 DMF에 넣고 4시간동안 상온에서 교반하며 반응시킨다. 반응이 끝나면 반응용액을 100 g의 얼음물에 붓고 이를 CH_2Cl_2 200 ml로 2회에 걸쳐 추출한 후 무수 MgSO_4 로 물을 제거한 뒤 감압하에서 증류하면 6.3 g의 무색의 점성을 갖는 물질이 얻어진다(수율 : 97%, b.p. 33~35°C/0.5 torr). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 3.3(s, 2H), 7.3~7.5(q, 4H).

DEDPM의 합성.^{14~15} 나트륨 금속 12.6 g(0.55 mol)을 200 ml의 무수에탄올에 넣어 sodium ethoxide를 만든 다음 이 용액에 diethyl malonate 40 g (0.25 mol)을 첨가시킨다. 약 5분후 propargyl bromide 65.5 g(0.55 mol)을 상온에서 잘 교반되고 있는 용액속에 서서히 첨가한 다음 30분 동안 환류시킨다. 반응이 끝나면 감압하에서 알콜을 제거한 뒤 남은 여액을 물로 묽히고 중화시킨 후 분리하여 헥산과 에테르의 1 : 1 용액에서 재결정하면 침상의 결정이 얻어진다(수율 : 79%, 녹는점 : 45~46°C). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.3(t, 6H), 2.1(t, 2H), 3.0(d, 4H), 4.3(q, 4H).

중 합. 전형적인 중합과정은 다음과 같다. 즉 질소 분위기에서 용매, 촉매(클로로벤젠 0.2몰 용액) 그리고 필요한 경우 조촉매를 주어진 순서로서 고무마개로 밀폐된 20 ml 시험관에 주사기를 통해 주입한 다음 중합용매에 녹인 단량체를 한번에 넣고 잘 저어준 후 반응혼합물을 60°C에서 24시간 동안 중합시킨다. 단 조촉매가 사용될 경우에는 단량체를 주입하기전에 30°C에서 15분간 숙성시킨 후 중합용매에 녹인 단량체를 중합시험관에 주입시킨다. 그

다음 소량의 메탄올을 첨가하여 중합을 종결시킨 후 중합용액을 과량의 메탄올에 부어 침전시키고 여과하여 얻어진 중합체를 감압 오븐에서 40°C로 24시간 동안 건조시킨다. (원소분석 ; 계산치 : C 95.21, H 4.79, 실험치 : C 94.89, H 4.95)

결과 및 고찰

Metathesis 촉매를 사용하여 단량체인 DEB의 단일 중합 및 DEDPM과의 공중합을 시도하였으며 Scheme II에 반응을 요약하였다.

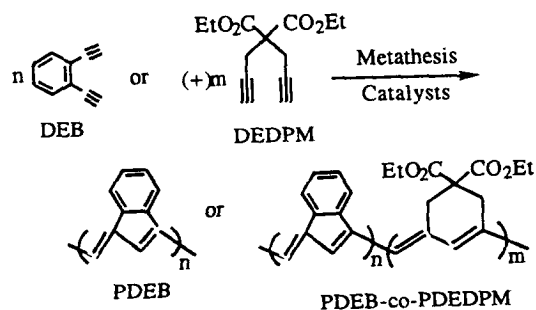


Table 1에서 보는 바와같이 DEB의 단일중합은 MoCl_5 및 WCl_6 촉매 모두 중합수율에서 우수한 효과를 나타내었다. 이는 관능기가 없는 경우 메타세시스 중합의 일반적인 경향과 일치하는 결과이다. 중합반응은 단량체의 초기농도가 클수록 또한 단량체에 대하여 촉매의 물비가 클수록 중합수율이 증가하였다. 그리고 조촉매를 사용하는 경우 일반적으로 알루미늄 화합물이 주석 화합물보다 더 효과적으로 나타났는데 특히 $\text{MoCl}_5/\text{EtAlCl}_2$ 촉매시스템이 가장 좋은 중합결과를 주었다. 중합반응은 매우 빠르게 진행되어 단량체인 DEB를 중합 시험관에 투입하자 곧바로 중합이 완결되며 중합체가 검은 가루 형태로 침전이 일어난다. 이러한 중합체는 일반적인 유기용매인 THF나 클로로포름 등에 매우 적은 양만이 용해되는 것으로 보아 가교반응이 일어난 것으로 생각된다.

Table 1. Polymerization of DEB with Various Transition Metal Catalysts^a

Expt. no	Catalyst system (mole ratio)	[M ₀] ^b (mol/l)	M/C ^c	Polym. yield ^d (%)
1	MoCl ₅	0.5	50	87
2	MoCl ₅	1.0	50	92
3	MoCl ₅	0.5	25	93
4	WCl ₆	0.5	50	91
5	WCl ₆	1.0	50	95
6	MoCl ₅ /EtAlCl ₂ (1 : 4)	0.5	50	97
7	MoCl ₅ /(n-Bu) ₄ Sn (1 : 4)	0.5	50	86
8	WCl ₆ /EtAlCl ₂ (1 : 4)	0.5	50	90
9	WCl ₆ /(n-Bu) ₄ Sn (1 : 4)	0.5	50	82

a : Polymerization was carried out at 60°C for 24 hr in chlorobenzene.

b : Initial monomer concentration.

c : Monomer to catalyst mole ratio.

d : Methanol-insoluble polymer.

Table 2는 촉매로서 MoCl₅를 사용하고 여러 유기용매에서 중합실험을 한 결과를 보여주고 있다. 일반적으로 중합반응은 극성용매에서 보다는 비극성용매에서 보다 우수한 결과를 나타냈는데 이는 촉매가 극성용매에 의하여 활성이 떨어지는 것으로 생각된다. 한편, DEB의 단일 중합체인 PDEB는 Table 1에서와 같이 촉매의 변화나 Table 2에서의 중합용매의 변화에서도 유기용매에 대부분 녹지않는 중합체로서 그 구조는 확실하지는 않으나 Fig. 1에서 보는 바와같이 단량체에서 나타났던 3300 cm⁻¹부분의 아세틸렌 수소에 의한 stretching vibration peak가 없는 것으로 부터 Scheme에서와 같은 5각형을 이루는 고리화된 구조로 추정된다. 한편 이러한 디아세틸렌의 고리화중합은 6각형을 이루는 1,6-heptadiyne 이나 dipropargyl유도체등에서 일어난다고 보고하고 있다.^{9~10} 본 연구에서도 5각형을 이루는 DEB와 6각형을 이루는 DEDPM과의 공중합을 시도함으로써 가용성의 공중합체를 제조할 수 있었다. DEDPM 단일 중합체는 이미 보고된 바와같이 유기

Table 2. Solvent Effects on Polymerization of DEB by MoCl₅ Catalyst^a

Expt. no	Solvents	[M ₀] ^b (mol/l)	M/C ^c	Polym. yield ^d (%)
1	Chlorobenzene	0.5	50	87
2	Chlorobenzene	0.5	25	93
3	Chlorobenzene	1.0	50	92
4	Toluene	0.5	50	82
5	Chloroform	0.5	50	85
6	THF	0.5	50	trace
7	1,4-Dioxane	0.5	50	trace
8	DMF	0.5	50	trace

a : Polymerization was carried out at 60°C for 24 hr.

b : Initial monomer concentration.

c : Monomer to catalyst mole ratio.

d : Methanol-insoluble polymer.

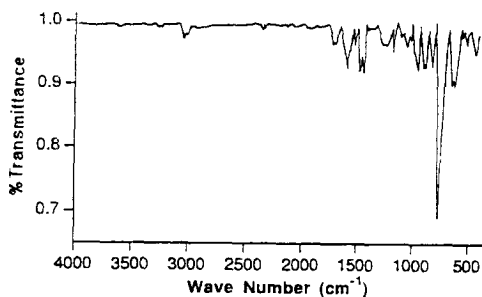


Fig. 1. IR spectrum of PDEB.

용매에 쉽게 녹는 고분자로 알려져 있다.¹⁵ Table 3에서 볼 수 있듯이 20%의 DEDPM을 사용하여도 공중합체는 일반유기용매, 예를들면 클로로포름, THF 및 클로로벤젠등에 잘 녹았으며 GPC에 의한 수평균 분자량이 2.3~3.2×10⁴ 정도의 고 분자량이 얻어졌다. 일반적으로 DEDPM의 함량이 증가할수록 중합수율과 수평균 분자량이 증가함을 보였으며 얻어진 공중합체는 용매 캐스팅에 의한 필름화가 가능하였다. 한편 공중합체의 구조는 ¹H 및 ¹³C NMR, IR, 그리고 UV/VIS분석을 통하여 확인할 수 있었다. 즉 Fig. 2의 DEB와 DEDPM의 1 : 1 공중합체의 ¹H NMR spectrum에서 볼 수 있듯이 DEB와 DEDPM 단량체들로 부터 나타났던 아세틸렌의 뚜렷한

Table 3. Copolymerization of DEB with DEDPM by MoCl_5 Catalyst^a

Expt. no	DEB/DEDPM (mole ratio)	$\bar{M}_n (\times 10^{-4})^b$	$\bar{M}_w (\times 10^{-4})$	Polym. yield ^c (%)
1	4 : 1	2.3	6.1	83
2	2 : 1	2.5	6.3	86
3	1 : 1	2.6	5.6	87
4	1 : 2	3.2	5.8	92

a : Polymerization was carried out at 60°C for 24 hr in chlorobenzene. Initial monomer concentration and monomer to catalyst mole ratio were 0.5 and 50, respectively.

b : Values were obtained by GPC analysis with polystyrene standard calibration.

c : Methanol-insoluble polymer.

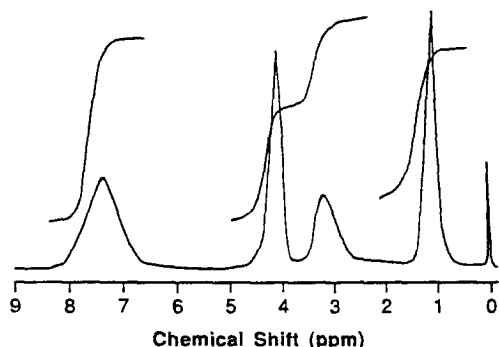


Fig. 2. ^1H -NMR spectrum of PDEB-co-PDEDPM (1 : 1).

수소 peak가 사라지는 대신 중합이 일어나면서 형성되는 공액이중결합과 DEB의 방향족 수소 peak들이 6.8~8.0 ppm에서 넓게 겹쳐 나타나며 다른 수소의 적분값과 비교하여 볼 때 공중합체가 이루어졌음을 알수있다. ^{13}C NMR분석 결과도 일치하였는데 즉, 70과 85 ppm사이에서 나타나던 단량체들의 아세틸렌 탄소 peak들이 사라지고 120 ppm과 140 ppm에서 이중결합의 탄소 peak들이 나타났다. IR 분석 (Fig. 3)에서도 마찬가지로 단량체에서 나타나던 아세틸렌 수소의 stretching vibration에 의한 3300 cm^{-1} 및 2150 cm^{-1} 에서의 삼중결합의 흡수밴드가 사라지고 1600 cm^{-1} 근처에서의 이중결합에 의한 흡수밴드가 보인다. 또한 클로로포름에 녹인 공중합체의 UV-VIS spectrum (Fig. 4)에서도 공액이중결합이 형성

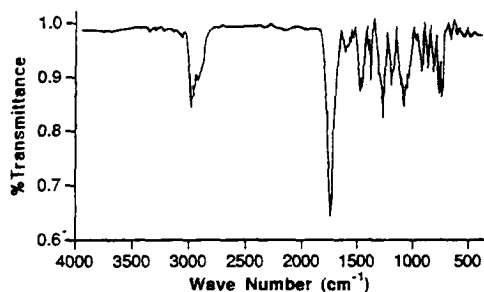


Fig. 3. IR spectrum of PDEB-co-PDEDPM (1 : 1).

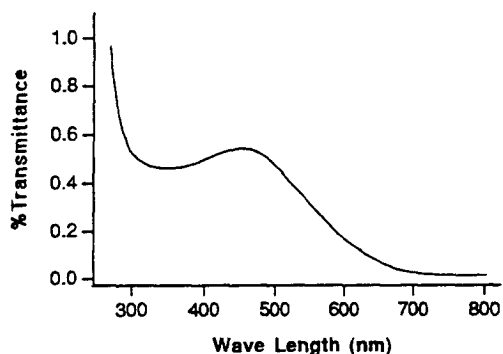


Fig. 4. UV-VIS spectrum of PDEB-co-PDEDPM (1 : 1).

되었음이 350~650 nm ($\lambda_{\text{max}} = 460\text{ nm}$)에 걸쳐. 완전한 흡수 밴드를 통하여 알 수 있는데 이것은 공액이중결합의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 의한 것으로 보인다.¹² 이상의 용해도 및 분석결과로 비추어 볼 때 생성된 공중합체의 구조는 가교가 일어나지 않고 Scheme II에서 보는 바와 같이 고리화 반응이 일어난 5각형과 6각형의 구조를 함께 갖는 것으로 생각된다.

한편, 중합체의 열적 성질을 알아보기 위하여 단일 중합체인 PDEB와 DEDPM과 1 : 1 공중합체의 열분석(TGA) 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 질소 분위기하에서 PDEB는 230°C까지 열적 안정성을 보였으며 그리고 1 : 1 공중합체의 경우는 단독중합체인 PDEB 보다 열적 안정성이 높아져 320°C 이후에야 급격한 무게감소를 보여주었다. 또한 이들 중합체들은 공액이중결합을 갖고 있기 때문에 펠렛화하여 요오드 도핑 후 전도도를 측정한 결과 단일 및 공중합체 모두 10^{-6} S/cm 정도의 값을 나타내었다.

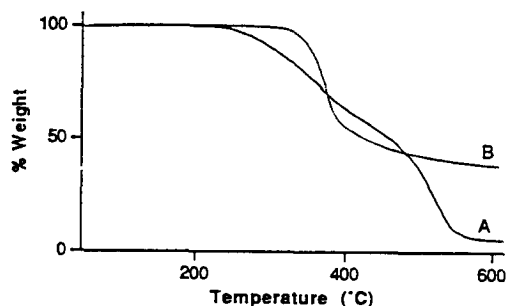


Fig. 5. TGA thermograms of PDEB[A] and PDEB-co-PDEDPM(1:1)[B].

결 론

DEB는 BTMSEB와 KF를 반응시켜 제조하였으며 이를 여러 메타세시스 촉매를 사용하여 단일중합 및 DEDPM과 공중합시킨 결과 $\text{MoCl}_5/\text{EtAlCl}_2$ 촉매시스템이 가장 좋은 중합결과를 나타냈다. 중합 수율은 단량체의 초기농도가 클 수록, 또한 촉매와 단량체에 대한 몰비가 클수록 높게 나타났으며 얻어진 단일중합체들은 일반 유기용매에 불용성이었으나 공중합체인 경우 매우 잘 용해되었고 GPC에 의한 수평균 분자량은 3만정도 였다. 특히 이들 공중합체는 NMR과 IR 스펙트럼상으로 부터 그 구조는 가교가 되지않고 고리화 중합이 된 5각형과 6각형의 구조를 함께 갖는 고분자임을 알 수 있었다. 한편, 단일 중합체는 230℃까지 그리고 1:1 공중합체인 경우는 320℃까지 열적 안정성을 보여 주었으며 이들 중합체들을 I_2 로 도핑 시켰을때 전도도 값은 약 10^{-6}S/cm 를 나타내었다.

감사의글 : 본 연구를 수행하는데 많은 도움과 조언을 주신 한국과학기술원의 최삼권교수님과 연구실의 여러분께 깊이 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. C. W. Chien, "Polyacetylene", Academic Press, New York, 1984.
2. T. A. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymers", Marcel Dekker, New York, Vol. 1 and 2, 1986.
3. C. I. Simionescu, and V. Percec, *Prog. Polym. Sci.*, **8**, 133 (1982).
4. M. G. Chauser, Y. M. Rodionov, V. M. Misin, and M. I. Cherkashin, *Russ. Chem. Rev.*, **45**, 695 (1976).
5. H. W. Gibson, and J. M. Porchan, "Encyclopedia Polymer Science and Engineering", 2nd. John Wiley & Sons, New York, Vol. 1, 1984, p. 87.
6. T. Masuda, K. Hasegawa, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **7**, 728 (1974).
7. T. Masuda, and T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 121 (1987).
8. T. J. Katz, and S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 422 (1980).
9. H. W. Gibson, F. C. Bailey, A. J. Epstein, H. Rummelmann, S. Kaplan, J. Harbour, X. Q. Yang, D. B. Tanner, and J. M. Pochan, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4417 (1983).
10. S. K. Choi, *Die Makromol. Chem. Symp.*, **33**, 145 (1990).
11. J. W. Park, J. H. Lee, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **26**, 1191 (1993).
12. S. H. Jin, S. J. Choi, W. Ahn, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **26**, 1487 (1993).
13. K. L. Kang, S. H. Kim, K. Y. Choi, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **26**, 4539 (1993).
14. G. Eglinton, and A. R. Galbraith, *J. Chem. Soc.*, 889 (1959).
15. M. S. Ryoo, W. C. Lee, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **23**, 1191 (1990).
16. S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, and N. Hagihara, *Synthesis*, 627 (1980).
17. C. Huynh, and G. Linstrumelle, *Tetrahedron*, **44**, 6337 (1988).