

니트로 치환반응을 이용한 결가지에 트리플로로메틸기를 함유하는 방향족 에테르 술폰계 고분자의 합성과 물성

인인식 · 엄해정 · 김상율[†]

한국과학기술원 화학과

(1998년 3월 25일 접수)

Synthesis and Properties of Poly(aryl ether sulfone)s with Pendant Trifluoromethyl Group via Nitro Displacement Reaction

In Sik In, Hye Jeong Eom, and Sang Youl Kim[†]

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

[†]e-mail : kimsy@kaist.ac.kr

(Received March 25, 1998)

요약: 트리플로로메틸기와 술폰기를 함유하는 두 개의 니트로 단량체를 합성하였다. 그 하나는 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-dinitrophenylsulfone이고 다른 하나는 3,3'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-dinitrophenylsulfone이다. 두 니트로 단량체는 모두 파라 위치에 있는 술폰기에 의해 방향족 친핵성 치환반응에 대해 활성화되어 있고 이와 더불어 오르토나 메타 위치에 있는 트리플로로메틸기에 의해서 이중으로 활성화되어 있다. 따라서 이들 단량체는 통상의 방향족 에테르계 고분자의 중합 조건보다 더 온화한 조건에서 니트로 치환반응을 통해 고분자량의 중합체 형성이 가능하리라고 생각하였다. 하지만 니트로기가 이중으로 활성화되어 있는 것과 마찬가지로 술폰기 또한 트리플로로메틸기와 니트로기에 의해 이중으로 활성화가 되어 있기 때문에 모형 반응으로부터 여러가지 부생성물들이 생겨나는 것을 확인하였고 중합 결과 고분자량의 중합체를 얻는데 실패하였다. 이와 같은 중합 실패의 원인은 활성화된 술폰기가 중합도중 결합이 끊어져서 반응성이 낮은 sulfinate로 바뀌어 저서 더 이상 중합에 참여할 수 없기 때문으로 고려된다.

ABSTRACT: Two dinitro monomers with sulfone and trifluoromethyl groups which activate nitro leaving group were synthesized. One is 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-dinitrophenylsulfone and the other is 3,3'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-dinitrophenylsulfone. These two monomers were prepared from 5-chloro-2-nitrobenzotrifluoride or 2-chloro-5-nitrobenzotrifluoride with sodium sulfide followed by oxidation of the resulting sulfide group with sodium perborate or chromium oxide. Polymerization of dinitro monomers with dihydroxy or dithiol comonomers produced poly(aryl ether sulfone)s and poly(aryl thioether sulfone)s with low molecular weight. From the model reaction, it was found that the nitro displacement reaction was competing with the sulfone cleavage reaction because sulfone group was doubly activated and susceptible to S_NAr reaction. This sulfone cleavage reaction is the primary reason of the low molecular weight of resulting polymers.

Keywords: nitro displacement, poly(ether sulfone), trifluoromethyl.

서 론

방향족 폴리에테르술폰(PES)은 상업적으로 유용한 열가소성 수지 중 가장 열적으로 안정한 고분자 중의 하나이다. 상업화된 PES로는 Udel™과 Radel™(Union Carbide) 그리고 Victrex™(ICI) 등이 있다. 이들은 몰딩 요소나 필름 그리고 섬유나 코팅의 형태로서 가정, 의료 용품 이외에 전자 부품이나 자동차 엔진 등에 많이 응용되고 있다.^{1,2}

기존의 PES의 합성 방법으로 가장 많이 사용되는 것은 bisphenolate와 활성화된 할로겐 화합물간의 방향족 친핵 치환반응(S_NAr)인데 불소기가 가장 반응성이 좋아 빠른 시간에 효과적으로 분자량이 큰 고분자를 얻을 수 있다고 알려져 있다.³ 지금까지 PES계 고분자의 합성 및 화학구조와 물성의 상관관계에 대한 연구는 주로 주사술의 구조변화에 중점을 두어 왔으며 치환체를 갖는 PES에 대한 연구도 치환체가 히드록시기를 갖는 단량체에 도입된 경우로 한정되어져 왔다.

한편 S_NAr 의 이탈기로서 니트로기는 부피가 큰 작용기이므로 전이 상태에서 단량체의 입체 장애를 오히려 해소할 수 있는 경우에는 불소와 비슷하거나 더 좋은 반응성을 보임이 알려져 있다.⁴ 또한 니트로기는 불소기를 도입하기 위해 필요한 값비싼 시약이나 격렬한 조건의 공정이 필요없이 단량체 합성을 경제적이고도 쉽게 할 수가 있다. 하지만 이런 니트로 치환반응의 용이성에도 불구하고 실제 고분자 반응에서의 응용은 체계적이지 않고 poly(ether imide)^{5,6} 및 poly(biphenylene oxide)⁷ 등의 제한적인 경우에만 이용되어져 왔는데 그 이유는 부생성물인 nitrite(NO_2^-) 이온의 반응성 때문이다. 부생성물인 nitrite 이온은 온화한 중합 조건에서는 부반응을 일으키지 않지만 140 °C 이상의 고온에서 오랜 시간을 반응시키게 되면 출발 물질이나 생성물의 다른 친핵성 자리를 공격함으로써 부반응을 일으키고 결과적으로 고분자량의 중합체를 얻을 수 없다.^{8,9} 따라서 니트로 치환기의 이같은 특징을 고려할 때 니트로 치환반응을 이용하여 고분자량의 중합체를 얻기 위하여는 두 가지 방법을 고려하여야 한다. 첫번째는 고분자의 주사술이나 결과지에 nitrite 이온에 민감하게 반응하지 않는 기능기를 도입하여 성장하고 있는 고분자 사

슬이 중합에 필요한 140 °C 이상의 고온에서 반응성이 큰 nitrite 이온에 의해 공격받지 않게 하는 것이다. 이는 poly(biphenylene oxide)의 합성에서 알 수가 있는데 중합은 170 °C 이상의 고온에서도 니트로 치환반응을 통해 훌륭히 진행된다.⁷ 이는 활성화기인 trifluoromethyl 기가 중합에 필요한 고온의 중합 조건에서 니트로 이온에 의해 공격받지 않기 때문이다. 두번째로는 아주 강하게 활성화된 니트로 단량체를 합성하고 이를 통상적인 poly(aryl ether)의 합성에 필요한 온도보다 더 낮은 온도에서 중합하여 고분자량의 중합체를 얻는 방법이다. 이같은 온도에서는 부생성물인 nitrite 이온이 반응성이 낮아서 중합반응을 방해하지 않는다.¹⁰

본 연구에서는 trifluoromethyl기를 치환체로 가지고 있는 출발 물질로부터 trifluoromethyl기와 니트로기가 각각 오르토, 메타 위치에 있는 술폰 단량체를 합성하고 니트로기를 이탈기로 하는 중합반응을 이용하여 PES를 합성하고자 하였다. 결과지에 있는 trifluoromethyl기는 술폰기와 더불어 니트로 치환반응을 활성화시키므로 중합은 더 낮은 온도에서 부반응없이 진행될 수 있을 것이다. 또한 생성된 PES는 결과지에 trifluoromethyl기를 가지고 있으므로 생성된 고분자의 특성을 기존의 PES와 비교하여 그 영향을 알아보려고 하였다.

실 험

시약 및 기기. 5-Chloro-2-nitrobenzotrifluoride, 2-chloro-5-nitrobenzotrifluoride는 Marshallton에서 구입하여 정제하지 않고 사용하였고, NMP(anhydrous grade), K_2CO_3 (99%), 4,4'-thiobisbenzenedithiol (98%)는 Aldrich의 시약을 구입하여 사용하였다. $Na_2S \cdot 9H_2O$ 는 J. T. Baker의 시약을 사용하였으며 *m*-cresol과 DMSO는 Junsei의 시약급을 구입하여 감압 증류하여 사용하였다. Bisphenol-A는 재결정하고 이를 다시 승화시켜 정제하였다. FT-IR 스펙트럼은 KBr pellet을 이용하여 Bomem Michelson series의 FT-IR spectrometer로부터 얻었고, 1H -NMR 및 ^{13}C NMR spectrum은 $CDCl_3$ 나 acetone- d_6 , DMSO- d_6 를 용매로 Bruker AC200 (200 MHz) spectrometer를 이용하여 얻었다. 열분

석에 사용된 DSC와 TGA는 각각 TA사의 DSC 2010과 TGA 2050을 이용하였다.

단량체의 합성.

Bis(4-nitro-2-trifluoromethylphenyl)sulfide (1)의 합성: 500 mL 삼구 플라스크에 Dean-stark trap과 냉각기를 연결하고, 한 쪽에는 질소 선을 연결하여 질소를 불어 넣는다. 2-Chloro-5-nitrobenzotrifluoride (20 mL)와 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (13.5746 g)을 160 mL의 NMP에서 반응시킨다. 200 mL의 toluene으로 물을 제거하고 반응 온도를 140 °C로 유지하며 3시간동안 반응시켰다. 상온으로 식힌 후 물에 반응 혼합물을 붓고 MC (methylene chloride)로 추출한 뒤에 MC를 증발시키고 약 12시간 방치하면 연노란색의 결정이 생긴다 (14 g, 수율=62%). **M.W.**=412.26 **¹H-NMR** (CDCl_3 , ppm) (δ =8.63 (d, 2H), 8.29 (dd, 2H), 7.40 (d, 2H)) **IR** (KBr , cm^{-1}) (3106, 2351, 1607, 1578, 1532, 1461, 1411, 1351, 1307, 1254, 1167, 1133, 1029).

Bis(4-nitro-2-trifluoromethylphenyl)sulfone (2)의 합성: 250 mL 둥근 플라스크에 1 (8.0921 g)과 sodium perborate (17.4235 g)을 넣는다. Acetic acid (150 mL)를 부어주고 온도를 60 °C로 올려 주면 모두 녹는다. 이 온도를 유지하고 5시간 반응시켰다. 뜨거운 상태에서 거르면 침전물인 하얀 색의 sodium perborate가 걸리고 뜨거운 acetic acid에 생성물은 녹아 내려오므로 이를 물에 침전을 시켜 하얀 색의 생성물을 얻을 수 있었다 (7.8 g, 수율=93%). Toluene/hexane에서 재결정하여 연한 미색의 결정을 얻었다. **M.W.**=444.26 **¹H-NMR** (CDCl_3 , ppm) (δ =8.62 (dd, 2H), 8.58 (d, 2H), 8.12 (d, 2H)) **IR** (KBr , cm^{-1}) (3101, 1611, 1537, 1411, 1356, 1298, 1266, 1186, 1132, 1090, 1069, 1030).

Bis(4-nitro-3-trifluoromethylphenyl)sulfide (3)의 합성: 1의 합성과 동일한 방법으로 5-chloro-2-nitrobenzotrifluoride (16 mL)와 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (12.2074 g)를 NMP (160 mL)에 넣는다. Toluene 200 mL로 140 °C로 가열하며 물을 제거한다. 140 °C로 반응 온도를 유지하며 3시간 반응시킨 후, 물에 부어 주면 노란색의 침전이 생기고 반응하지 않은 과량의 반응물이 짙은 노란색의 점성이 있는 액체로 가라앉는다. 대부분의 노란색 고체를 거르고, 에탄올로 씻

은 후 말린다 (7.8 g, 수율=35%). **M.W.**=412.26 **m.p.**=131 °C **¹H-NMR** (CDCl_3 , ppm) (δ =7.90 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 7.20 (q, 2H)) **IR** (KBr , cm^{-1}) (3108, 2350, 1575, 1536, 1477, 1351, 1305, 1153, 1048) **¹³C-NMR** (CDCl_3 , ppm) (140.190, 134.676, 129.782(q), 126.570, 125.350(q), 121 (q)).

Bis(4-nitro-3-trifluoromethylphenyl)sulfone (4)의 합성: 2의 합성과 동일한 방법으로는 깨끗한 반응에 실패하였다. 환류 냉각기를 장착한 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 bis(4-nitro-3-trifluoromethylphenyl)sulfide (6.5 g)을 CrO_3 (6.5 g)과 acetic acid (170 mL), 증류수 (5 mL), 진한 H_2SO_4 (2 mL)를 넣고 12시간 환류시킨다. 상온으로 식힌 후 반응물을 얼음물에 부어 침전시키면 하얀색의 분말이 생긴다. 침전물을 여과한 후 1,2-dichloroethane에서 재결정하여 바늘 모양의 미세한 결정을 얻었다 (5.5 g, 수율=83%). 180 °C에서 승화시켜서 모형 반응과 중합 반응에 이용하였다. **M.W.**=444.26 **m.p.**=253 °C **¹H-NMR** (CDCl_3 , ppm) (δ =8.74 (q, 2H), 8.69 (d, 2H), 8.36 (d, 2H)) **IR** (KBr , cm^{-1}) (3106, 2908, 1550, 1373, 1306, 1150, 1049) **¹³C-NMR** (acetone- d_6 , ppm) (151.88, 144.66, 135.74, 129.45 (q), 127.83, 127.78(q), 125.35(q)).

모형반응.

Bis(2-trifluoromethyl-4-nitrophenyl)sulfone과 m-Cresol (2M의 합성): Dean-stark trap과 냉각기가 장치된 100 mL 삼구 플라스크에 2 (0.4449 g), m-cresol (0.224 mL)과 K_2CO_3 (1.1265 g)를 각각 넣고 NMP (2.5 mL)를 가한다. 질소 기체 주입선을 장치하고, 질소를 불어준다. Toluene 10 mL로 물을 제거하고 반응 온도를 140 °C로 유지하며 5시간 반응시키고, 온도를 170 °C로 올린 후 2시간동안 더 반응시켰다. 반응을 끝내고 물과 MC로 추출한 후에 MC를 증발시키고 컬럼 크로마토그래피로 생성물을 분리하였다. 생성된 세개의 화합물 중 (2M')과 (2M'')의 **¹H-NMR** (CDCl_3) spectrum을 Figs. 2와 3에 각각 나타내었다. **2M**: **¹H-NMR** (CDCl_3 , ppm) (δ =8.56 (d, 1H, J=2Hz), 8.28 (dd, 1H, J=2Hz and 8Hz), 7.04 (d, 1H, J=8Hz), 7.20-7.08 (m, 2H), 6.95-6.77 (m, 2H)) **2M'**: **¹H-NMR** (CDCl_3 , ppm) (δ =8.52

(d,1H,J=2Hz), 8.36 (d,1H,J=8Hz), 8.01 (dd,1H, J=2Hz and 8Hz)) **IR** (KBr,cm⁻¹) (1583, 1529, 1458, 1348, 1240, 1120, 1031) **2M'**: ¹H-NMR (CDCl₃,ppm) (δ =7.32-6.75 (m,7H), 2.33 (s,3H)).

Bis(3-trifluoromethyl-4-nitrophenyl)sulfone과 *m*-Cresol (**4M**의 합성): **2M**의 합성과 동일한 방법으로 장치하고 **4** (0.1694 g), *m*-cresol (0.085 mL)과 K₂CO₃ (0.4200 g)를 넣고 용매 (DMSO, DMF, DMPU, 혹은 THF 0.95 mL)를 가한다. 질소 기체 주입선을 장치하고 질소를 불어준다. 온도와 용매는 Table 2와 같이 변화시켰으며 120 °C에서 toluene 을 불변 끓음 증류(azeotropic distillation)하여 물을 제거하였다. 반응을 끝내고 물과 MC로 추출한 후에 MC를 증발시키고 컬럼 크로마토그래피 (EA:Hx =1:3)로 **4M**과 부반응물 (**4M'**)을 분리하였다. Table 2에 보인 반응 수율은 **4M**의 생성 수율이고 **4M'**의 생성 수율은 정량화하지 못하였다. **M.W.**=506.54 **m.p.**=152 °C ¹H-NMR (CDCl₃,ppm) (δ =8.19 (d,1H,J=2Hz), 7.94 (dd,1H,J=2Hz and 8Hz), 7.07 (d,1H,J=8Hz), 7.33-7.24 (m,1H), 6.94-6.84 (m,3H), 2.38 (s,3H)) **IR** (KBr,cm⁻¹) (1464, 1319, 1264, 1143).

Bis(3-trifluoromethyl-4-nitrophenyl)sulfone과 Thiophenol (**4MS**의 합성): **4M**의 합성과 동일한 실험 방법으로 수행되었으며 사용된 시약의 양은 다음과 같다. **4** (0.5460 g), thiophenol (0.2979 g), K₂CO₃ (1.0190 g), 그리고 용매 (3 mL). **M.W.**=570.7 **m.p.**=194 °C ¹H-NMR (Acetone-*d*₆,ppm) (δ =8.26 (d,1H,J=2Hz), 8.02 (dd,1H,J=2Hz and 8Hz), 7.63-7.53 (m,5H), 7.12 (d,1H,J=8Hz)) **IR** (KBr, cm⁻¹) (1461, 1311, 1158).

중합반응.

일반적인 중합 방법: 고분자의 합성 방법은 다음과 같다. 적당한 삼구 플라스크에 당량의 니트로 단량체 **4**와 히드록시 혹은 티올 단량체를 넣고 과량의 K₂CO₃를 가한다. 용매는 DMSO로 중합시의 농도가 25-30% 정도가 되도록 조절하여 넣어주며 또한 적당한량의 벤젠을 넣어준다. 혼합물을 질소 분위기 하에서 상온에서 적당한 시간 동안 교반한 후 100 °C에서 4시간동안 벤젠과 물을 불변 끓음 증류한다. 용액의 색은 진한 갈색이 되는데 반응 온도를 120 °C

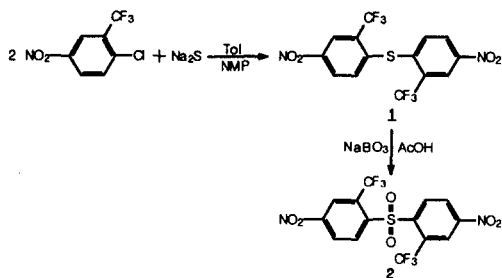
까지 올려준 후 상온으로 식힌다. 반응물을 물에 부어 침전시킨 후 생성된 침전물을 거르고 뜨거운 물과 메탄올로 씻은 후 진공 하에서 건조시켰다.

중합체 4P의 합성: 위의 실험 절차가 사용되며 필요한 시약의 양은 다음과 같다. **4** (0.7922 g), bisphenol-A (0.4071 g), K₂CO₃ (1.4783 g), 4 mL DMSO, 그리고 3 mL의 벤젠. 중합 수율=90%. **M.W.**=(578.6)_n *T*_g=176 °C [η]=0.12 dL/g (DMAC at 30 °C) ¹H-NMR (Acetone-*d*₆,ppm) (δ =8.31 (s,1H), 8.20 (dd,1H,J=2Hz and 10Hz), 7.40 (d,1H,J=10Hz), 7.10 (d,1H,J=14Hz), 7.08 (d,1H,J=2Hz), 1.71 (s,3H)) **IR** (KBr,cm⁻¹) (1493, 1310, 1288, 1170,1135).

중합체 4P'의 합성: 위의 실험 절차가 사용되며 필요한 시약의 양은 다음과 같다. **4** (1.0000g), 4,4'-thiobisbenzenedithiol (0.5637 g), K₂CO₃ (1.87 g), 5 mL DMSO, 그리고 1 mL의 벤젠. 중합 수율=85%. **M.W.**=(600.7)_n *T*_g=156 °C [η]=0.11 dL/g (DMAC at 30 °C) ¹H-NMR (DMSO-*d*₆,ppm) (δ =8.32 (b,1H), 8.22 (b,1H), 7.7-7.2 (b,4H), 7.18 (b,1H)) **IR** (KBr,cm⁻¹) (1460, 1308, 1141).

결과 및 고찰

Trifluoromethyl기를 갖는 단량체의 합성 경로를 Scheme 1에 표시하였다. 2-Chloro-5-nitrobenzotrifluoride를 sodium sulfide와 반응시키면 2-chloro-5-nitrobenzotrifluoride에서 Cl은 nitro기와 CF₃기에 의해서 활성화되어 있으므로 S⁻²에 의해 선택적으로 먼저 치환이 일어나 bis(4-nitro-2-trifluoromethylphenyl)sulfide (**1**)가 생성된다. 합성된 생성물은 ¹H-NMR로 확인하였다. 화합물 **1**을 NaBO₃·4H₂O로 산화하여 ¹H-NMR에서 (Fig. 1) c 위치의 피크가 7.40 ppm에서 8.12 ppm으로 이동하는 것으로부터 bis(4-nitro-2-trifluoromethylphenyl)sulfone(**2**)이 만들어졌음을 확인할 수 있었다. 세 개의 치환체를 가진 벤젠 고리는 결합 패턴으로부터 각각의 프로톤 피크를 확실하게 알아볼 수 있다. **2**의 화합물에서 a 위치의 프로톤 피크는 8.62 ppm에서 doublet-doublet (*J*_{a-b} =8.4 Hz, *J*_{a-c}=2 Hz)으로 나타나고, b 위치의 프로톤 피크는 8.58 ppm에서 doublet (*J*_{a-b}



Scheme 1. Synthesis of bis(4-nitro-2-trifluoromethylphenyl)sulfone (2).

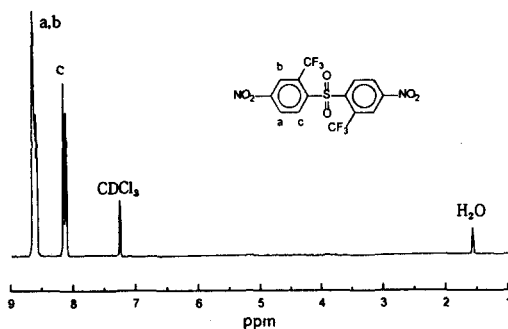
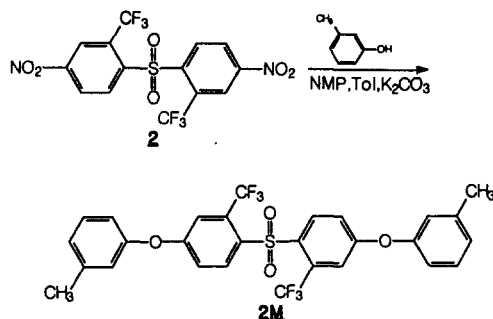


Figure 1. ^1H -NMR spectrum of bis(4-nitro-2-trifluoromethylphenyl)sulfone (2).

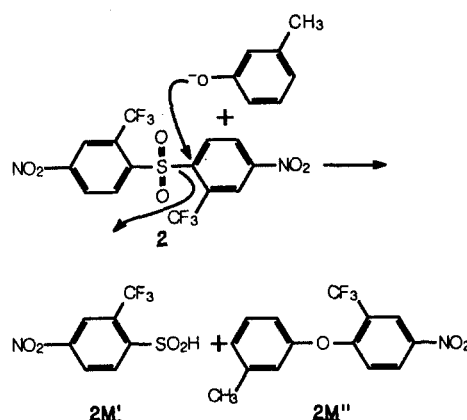
=8.4 Hz)로 나타났으며 c의 프로톤은 8.12 ppm에서 doublet ($J_{a-c}=2$ Hz)으로 나타남을 관찰할 수 있었다. 세 개의 치환체를 가진 벤젠 고리에서 a, b 위치의 결합 상수와 a, c의 결합 상수가 일정하므로 이를 이용하면 앞으로 생성되는 대부분의 화합물의 프로톤 피크를 확인할 수 있다.

$\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ 반응에서 니트로기는 전자 끌기 효과가 강해 halide를 활성화시켜 주는 작용을 하지만 니트로기 자체가 좋은 이탈기로 작용하기도 한다.⁶ 합성된 니트로 단량체에서 술폰에 의해 활성화된 니트로기의 phenoxide에 의한 치환반응이 중합반응으로 사용할 수 있는지를 조사하기 위하여 Scheme 2와 같이 모형반응을 수행하였다.

Toluene/hexane에서 재결정된 2와 감압증류에 의해 순수하게 분리되어진 *m*-cresol을 NMP를 용매로 하고 K_2CO_3 를 염기로 사용하여 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 반응시키면서 TLC로 반응 중간에 생성물을 확인하였다. 초기부터 세 개의 생성물이 관찰되어 반응을 끝내고 각



Scheme 2. Model reaction of bis(4-nitro-2-trifluoromethylphenyl)sulfone (2).



Scheme 3. Sulfonyle cleavage reaction of monomer (2).

각 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 ^1H -NMR로 확인하였다. 두개의 니트로기가 치환되어 생성된 모형 화합물 (2M) 이외에 Scheme 3에 보인 바와 같이 SO_2 가 이탈기로 작용하여 일어난 치환반응에 의한 부생성물로 4-nitro-2-trifluoromethylbenzenesulfonic acid (2M')와 5-nitro-2-(3-methylphenoxy)benzotrifluoride (2M'')가 생성되었음을 각각의 ^1H -NMR (Figs. 2, 3)으로부터 확인할 수 있었다.

Bis(4-nitro-2-trifluoromethylphenyl)sulfone(2)은 오르토 위치의 CF_3 와 파라 위치의 니트로기에 의해 술폰기가 활성화되어 있기 때문에 술폰기가 phenoxide에 의해 치환이 일어났으리라고 생각된다. 이러한 모형반응의 결과로 2의 니트로 치환반응은 중합반응으로 이용할 수 없음을 알 수 있었다.

술폰의 이탈 능력은 아래의 순서를 참조로 하면

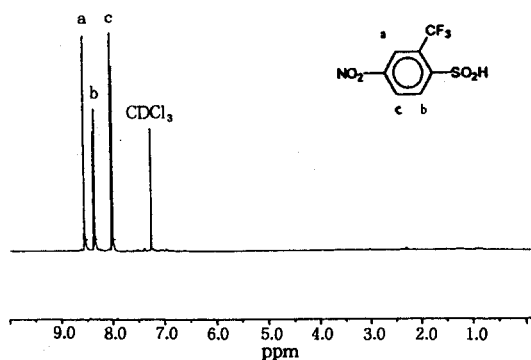


Figure 2. ^1H -NMR spectrum of 4-nitro-2-trifluoromethylbenzenesulfonic acid ($2\text{M}'$).

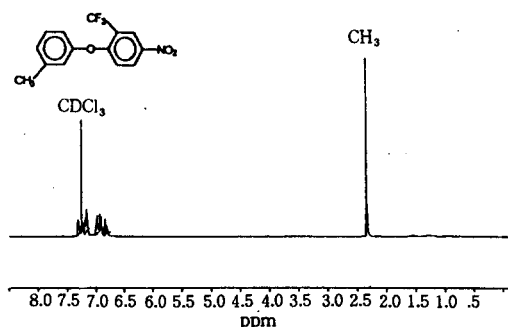
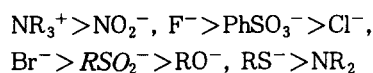


Figure 3. ^1H -NMR spectrum of 5-nitro-2-(3-methylphenoxy)benzotrifluoride ($2\text{M}''$).

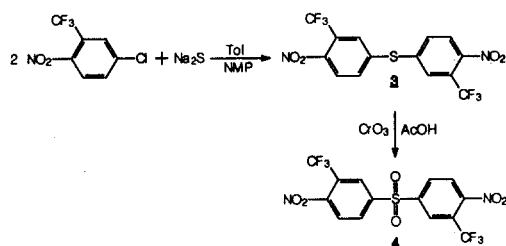
bromide와 phenoxide의 중간 정도를 가짐을 알 수 있다. Table 1에서 보듯이 전자 끌기 효과는 니트로기가 술폰기에 비해 더 강하므로 니트로기에 의해 활성화되어 있는 술폰기는 축합반응 조건에서 이탈기로 작용할 수 있다.¹¹



$\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ 반응에서 니트로기가 이탈기일 경우 니트로기는 주위에 부피가 큰 치환체가 있을 때 훨씬 큰 치환성을 가진다. 치환이 일어나는 전이 상태에서 Meisenheimer complex가 형성되면서 오히려 입체 장애가 감소되기 때문이다. 따라서, CF_3 가 니트로기의 오르토 위치에 치환이 되어 있는 경우는 위와 같은 입체 장애의 감소 효과와 더불어 니트로기가 CF_3 와 술폰기에 의해 이중으로 활성화되어 있으므로 치

Table 1. Relative Rectivity of Various Aromatic Fluorides

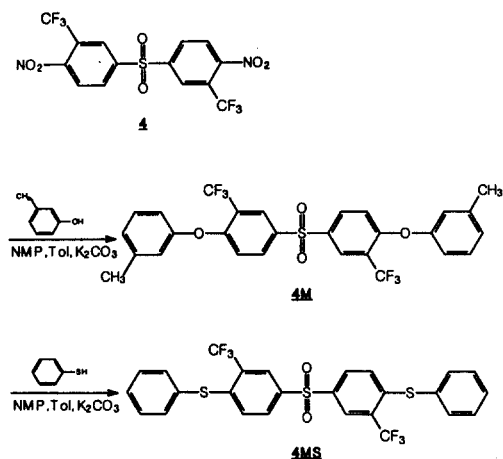
electron withdrawing group	σ_1	σ_2
$-\text{NO}_2$	+0.56	+0.20
$-\text{COPh}$	+0.19	+0.18
$-\text{SO}_2\text{Ph}$	+0.52	+0.14
azine	+0.18	+0.14
$-\text{CF}_3$	+0.38	+0.10
2,5-triazole rings	+0.17	+0.05
$-\text{H}$	+0.08	+0.00
1-triazole ring	+0.49	-0.02
$-\text{CH}_3$	+0.08	-0.15
$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	+0.10	-0.54



Scheme 4. Synthesis of bis(4-nitro-3-trifluoromethylphenyl)sulfone (4).

환이 매우 빨라 술폰의 메타 위치에 CF_3 기를 가지는 PES를 효과적으로 만들 수 있으리라고 예상하고 Scheme 4와 같이 bis(4-nitro-3-trifluoromethylphenyl)sulfone(4)을 합성하였다. 5-Chloro-2-nitrobenzotrifluoride를 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 반응시켜 bis(4-nitro-3-trifluoromethylphenyl) sulfide(3)을 만들고 이를 산화시켜 bis(4-nitro-3-trifluoromethylphenyl)sulfone(4)을 합성하였다. 이 sulfide는 $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 로 산화시키면 여러 가지의 부생성물이 생성되어 CrO_3 를 사용하여 산화시켰다.

단량체 4를 Scheme 5와 같이 *m*-cresol과 모형반응을 시키면 파라 위치의 니트로기가 술폰과 CF_3 에 의해 활성화되어 치환이 일어난다. 술폰의 이탈이 없이 반응이 진행될 것을 기대했지만 모형반응을 하는 동안 TLC로 반응 상황을 점검해 보면 앞에서의 모형반응보다는 더 깨끗하게 반응이 진행되지만 역시 반응은 정량적으로 진행되지 않는다는 것을 알 수가 있었다. Table 2에 용매와 온도 그리고 시간에 따른 모형반응의 결과를 정리하였다. Table 2에 따르면



Scheme 5. Model reaction of bis(4-nitro-3-trifluoromethylphenyl)sulfone (**4**).

Table 2. Reaction Conditions and Results of Model Reaction with 4

exp	compound	solvent	temperature (°C)	time (hrs)	yield (%)
1	4M	DMSO	25	18	90
2	4M	DMSO	120	24	65
3	4M	THF	80	72	85
4	4MS	DMSO	120	18	67
5	4MS	THF	80	36	45
6	4MS	DMPU	120	18	65

가장 좋은 수율은 DMSO를 용매로 모형반응을 수행하였을 때 얻어졌다.

모형반응 중 TLC에 의해 관측되어지는 여러 가지 생성물들 중 모형 화합물인 **4M** (Fig. 4)과 부생성물인 (3-methylphenyl-4'-nitro-3'-trifluoromethyl)phenylether (**4M'**)만이 분리되어 분석되어졌고 4-nitro-3-trifluoromethylbenzenesulfonic acid (**4M'**)는 분리하지 못하였다. 이 부생성물의 형성은 Scheme 3의 부반응과 동일한 과정으로서 역시 술폰의 이탈에 따른 결과이다. 니트로기의 오르토 위치에 존재하는 CF₃기는 술폰의 강한 전자 끌기 효과와 더불어 니트로기의 치환을 더욱 활성화시킬 수 있을 것으로 여겨졌고 CF₃가 없을 때와 비교하여 모형반응은 더욱 낮은 온도에서 더욱 빠르고 높은 수율로 진행될 것으로 생각되어졌다. 모형반응 결과 실제로

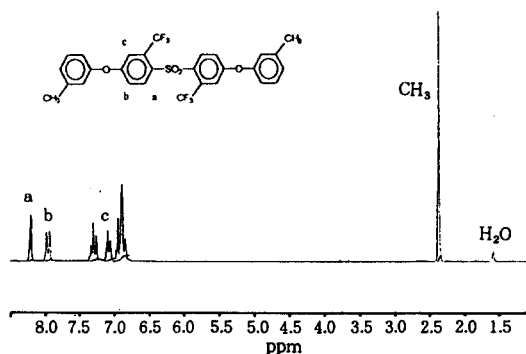
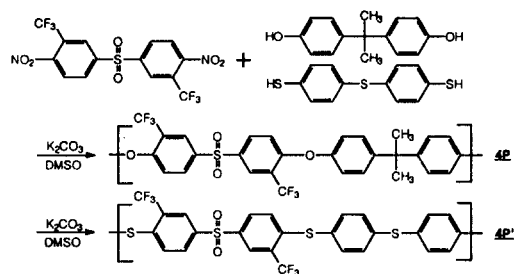


Figure 4. ¹H-NMR spectrum of bis(4-(3-methylphenoxy)-2-trifluoromethylphenyl)sulfone (**4M**).

반응은 상온에서 90%의 수율로 가장 높게 얻어졌으나 반응 온도를 증가시킴에 따라 더 낮은 수율로 얻어졌는데 이는 온도가 올라감에 따라 강하게 전자를 끄는 니트로기에 의해 활성화된 술폰기가 니트로기와 경쟁적으로 치환되기 때문인 것으로 고려된다. 한편 단량체 **4**는 poly(thioether sulfone) 합성의 가능성을 알아보기 위해서 thiophenol과 모형반응을 수행하였다. 하지만 Table 2와 같이 반응은 정량적으로 진행되지 않았고 가장 높은 수율은 DMSO에서 67% 정도로 얻어졌다. 또한 부반응물로서 thiolate를 가지고 니트로 치환반응을 할 때 주된 부생성물로 알려진 phenyldisulfide가 분리되었다.

모형반응의 결과가 그리 정량적인 반응 수율을 나타내지 못했지만 중합을 시도하였다 (Scheme 6). 단량체 **4**를 K₂CO₃를 염기 촉매로 사용하며 DMSO를 용매로 하여 bisphenol-A 혹은 4,4'-thiobisbenzenedithiol과 중합반응을 하였으나 두 경우 모두 고분자량의 중합체를 얻는데는 실패하였다. 이러한 결과는 모형반응과 같이 술폰의 치환이 무시할 수 없을 정도로 일어나고 이로 인해 고분자량의 고분자 합성이 제한되었던 결과이다. 생성된 중합체의 합성 결과 및 물성은 Table 3에 종합되어져 있다.

중합이 완전히 진행되지 않았다는 것은 IR 스펙트럼으로부터 알 수 있었는데 실제 니트로기에 의한 1550과 1570 cm⁻¹사이의 피크가 완전히 사라지지 않은 것로부터 반응을 하지 않은 니트로기가 남아있음을 알 수가 있었다. ¹H-NMR에서도 여러 가지



Scheme 6. Synthesis of polymers 4P and 4P'.

Table 3. Polymerization Results and Properties of 4P and 4P'

polymer	temperature (°C)	time (hrs)	yield (%)	$[\eta]^a$ (dL/g)	T_g^b (°C)	T_g^c (°C)
4P	25	18	90	0.12	176	440
4P'	80	12	85	0.11	156	420

^a Measured at concentration of 0.5 g/dL in DMA at 25 °C.

^b Measured by DSC at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen.

^c Onset of 5% weight loss on TGA with a heating rate of 10 °C/min under nitrogen.

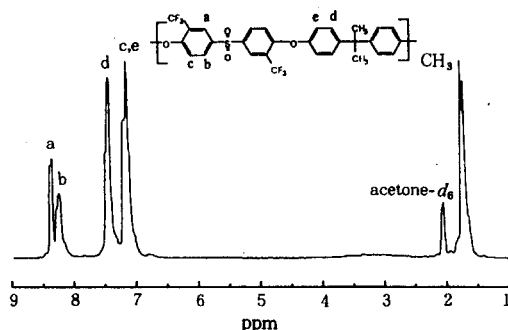


Figure 5. ¹H-NMR spectrum of polymer 4P.

저분자량 중합체의 사슬 끝이나 불순물로 보이는 작은 피크들이 확인되었다 (Fig. 5).

이들 중합체들의 열적 상전이 특성은 DSC 분석을 통해 이루어졌는데 4P는 178 °C 그리고 4P'는 155 °C의 유리전이온도 (T_g)를 나타냈다 (Fig. 6). 또한 중합체들의 열적 안정성은 질소 분위기 하에서 TGA를 통해 이루어졌는데 5% 무게 감소 온도가 각각 440 °C와 420 °C로 측정되었다. 이같은 중합체의 낮은 열적 안정성은 치환체가 없는 기존의 상업화된 PES와 비교하여 상당히 낮게 측정되었는데 이와 같

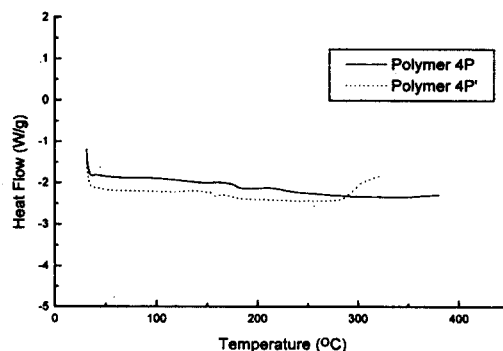


Figure 6. DSC thermograms of polymer 4P and 4P'.

은 낮은 열적 성질은 저분자량이 원인인 것으로 생각된다. 생성된 중합체는 아세톤, 클로로포름 등과 같은 유기 용매에 잘 녹았다.

결론

방향족 니트로 치환반응을 이용하여 치환체를 갖는 PES을 합성하기 위하여 2개의 단량체 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-dinitrophenyl sulfone과 3,3'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-dinitrophenyl sulfone을 합성하였다.

두 단량체의 니트로 이탈기는 모두 파라 위치에 있는 술폰기에 의해 방향족 친핵성 치환반응에 대해 활성화되어 있고 이와 더불어 오르토나 메타 위치에 있는 트리플로로메틸기에 의해서 이중으로 활성화되어 있어 통상의 방향족 에테르계 고분자의 중합 조건보다 온화한 조건에서 니트로 치환반응이 가능하였다. 그러나 니트로기가 이중으로 활성화되어 있는 것과 더불어 술폰기도 트리플로로메틸기와 니트로기에 의해 활성화되어 있어 이탈기로 작용하여 sulfinate가 형성되는 부반응이 일어났다.

부산물인 sulfinate 화합물은 반응성이 낮아 더 이상 중합에 참여할 수 없기 때문에 결과적으로 위의 두 단량체로부터 니트로 치환반응을 이용하여 고분자량의 방향족 폴리술폰을 얻을 수 없었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단의 특정연구과제 (95-0501-08-01-3) 연구비로 수행되었으며 이에 감사의 글을 표합니다.

참 고 문 헌

1. A. Ticktin and K. Elbl-weiser, "Polymeric Materials Encyclopedia", ed. by J. C. Salamone, vol. 8, p. 5936, CRC Press, New York, 1996.
2. R. J. Cotter, "Engineering Plastics: A Handbook of Polyarylethers", ed. by Gordon and Breach, Amsterdam, 1995.
3. R. N. Johnson, A. G. Farnham, K. A. Clendinning, W. F. Hale, and C. N. Merriam, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **5**, 2375 (1967).
4. S. Maiti and B. K. Mandal, *Prog. Polym. Sci.*, **21**, 111 (1986).
5. T. Takekoshi, J. G. Wirth, D. R. Health, J. E. Kochanowski, J. S. Manello, and M. J. Webber, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **18**, 3069 (1980).
6. T. Takekoshi, *Polymer Journal*, **19**, 191 (1987).
7. K. R. Carter, S. Y. Kim, and J. W. Labadie, *Polym. Prepr.*, **34**(1), 415 (1993).
8. R. L. Markezich, C. S. Zamek, P. E. Donache, and F. J. Williams, *J. Org. Chem.*, **42**, 3431 (1977).
9. R. L. Markezich, C. S. Zamek, P. E. Donache, and F. J. Williams, *J. Org. Chem.*, **42**, 3435 (1977).
10. S. K. Park and S. Y. Kim, *Macromolecules*, **31**, 3385 (1998).
11. F. Terrier, "Nucleophilic Aromatic Displacement; The Influence of the Nitro Group", p. 27, VCH Publishers Inc., New York, 1991.