

Pd(0) 촉매 사용에 의한 페로센 폴리머의 합성

장길수

금호석유화학(주)

(1998년 6월 26일 접수)

Preparation of Ferrocene Polymers by Using a Palladium(0) Catalyst

Killsoo Jang

Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd 680 Sangkae-Dong, Nam-Ku, Ulsan 680-180, Korea

†e-mail : kilsjang@camd2.kkpcr.re.kr

(Received June 26, 1998)

요약: 나프탈렌 고리의 두 근접 부분 치환에 의해 면과 면으로 마주보며 (face-to-face) 유지되는 페로센에 기초를 두고 있는 고분자 계의 합성 경로를 알아보았다. 팔라듐 촉매 사용에 의한 1,8-diiodonaphthalene과 1,1'-bis-(chlorozinc)-ferrocene의 고분자 반응은 약 10개의 페로센 단위들로 이루어진 상대적으로 낮은 분자량의 폴리머를 생성하였다. 이는 중합 반응 중에 형성되는 물질이 용해도 차이에 의하여 침전되면서, 더 큰 분자량을 갖는 폴리머 물질의 생성을 방해하고 있음을 제시하고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 한 개의 부틸 사슬 (*n*-butyl chain)을 폴리머 나프탈렌 고리들의 한 위치에 부착시켰다. 이렇게 수정하여 얻은 고분자 물질은 13개의 페로센 단위를 갖는 것으로 나타났다.

ABSTRACT: A synthetic route to polymeric systems, based on ferrocenes held face-to-face by peri substitution on a naphthalene ring has been investigated. Palladium-catalyzed polymerization of 1,8-diiodonaphthalene with 1,1'-bis-(chlorozinc)-ferrocene gave a relatively low molecular weight polymer having about 10 ferrocene units. It was suggested that preparation of the polymer during the polymerization reaction prevented formation of higher molecular weight polymers. In order to overcome this problem, a butyl chain was introduced on one of the naphthalene rings of the polymer. This modified polymer showed somewhat higher molecular weight (13 ferrocene units).

Keywords: ferrocene, polymer, palladium-catalyzed, face-to-face polymer.

서론

전도성을 갖는 유기 및 유기 금속 폴리머의 합성을 실현시킬 수 있으리라는 기대를 가지고, 어떠한 지지 그룹에 상호 공유 결합으로 연결하여 일렬로 정렬시키며 메탈로센 단위를 축적시키려는 폴리머 계에 대한 연구가 1980년대 이후로 꾸준히 진행되어 오고 있다. 이러한 계들은 Fig. 1에서 보인 바와 같이, 구별 가능한 다양한 형태의 군으로 분류가 가능한데, 이 중에는 (a) 방향족 고리 화합물 또는 이중 원자

고리 화합물 고리들의 양면 모두가 전이 금속과 착물을 이루도록 형성되어 있는 군,¹ (b) cyclophane 가교 원소 내에 한쪽 면만이 착물을 이루고 있는 두 개의 면을 갖는 리간드가 주입되어 착물 더미들 (stacked complexes)로 되어있는 군,² 금속과 고리의 결합이 연속적으로 측면에서 두 개의 금속과 착물 형성할 수 있도록 위치하되, (c) 단단하게 확장된 방향족 리간드와 위치하고 있는 군,³ 또는 (d) 좀 더 유연하게 확장된 리간드와 위치하고 있는 군⁴ 등으로 나눌 수 있다. 이러한 폴리머들은, 고전적인 폴리머

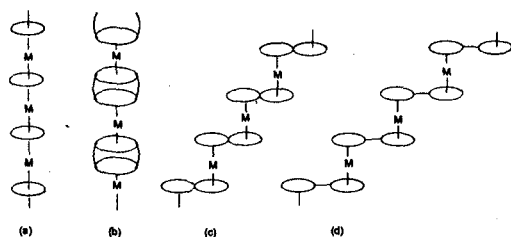
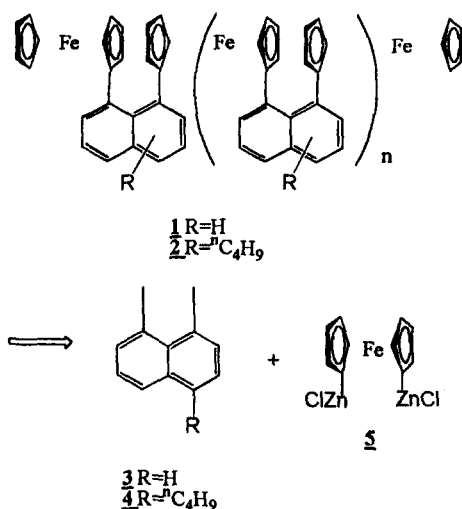


Figure 1. Low-dimensional linear systems composed of stacked planar organometallic units.



Scheme 1. Retro-synthesis of polymer 1 and polymer 2.

세틸렌 또는 폴리피롤에서 보이는 공액 π -계와는 달리, Scheme 1의 ferrocene-naphthalene 폴리머 1의 구조에서 보는 바와 같이, 전도도 경로 (conductivity path)가 원칙적으로 서로 가까이 있는 면과 면 내에서, 더 바람직하게는 리간드의 van der Waals 반경 이내에서, 서로 마주보며 배위되어 있는 메탈로센 폴리머 내에 있으리라는 기대로 합성되기 시작하였다. 이 생성물들은 리간드의 분자 궤도 겹침을 초래하여 부분적으로 산화된 시스템의 정렬로 전도성 밴드를 열 것으로 기대되었다.

이러한 폴리머를 지탱시키는 지지물로서 우리가 찾고자 하였던 것은, 견고하되 치환 위치 사이가 적당히 짧은 거리를 유지하여 서로 간섭하지 않는 탄화수소였다. 이러한 기준을 잘 만족시키면서도 두 개의

근접한 위치에 치환시킬 수 있는 그룹으로서 나프탈렌이 이상적이었다.⁵ 그 가능성을 찾는 일환으로서 먼저, 면과 면을 마주 보고 있는 페로센 (ferrocene) 1 ($n=0$)의 합성을 알아보고 보고한 바 있으며 (Scheme 1),⁶ 그로부터 올리고머 형태의 페로센 1 ($n=1\sim5$)의 합성⁶ 거쳐 고분자량을 갖는 폴리머 1 ($n>6$)을 Pd 촉매를 사용하여 재조합 반응으로 얻는 합성에 대하여 보고하여 왔다.⁷

본 연구의 일차적인 목적은 이러한 계 내에서 폴리머 사슬 길이를 확장시키기 위한 최근 작업을 살펴보고, 차후에는 이 물질들의 전자기적 성질을 알아보기 위함인데, 이 보고에서는 전자에 대하여서만 기술하였다. Pd 촉매 사용에 의한 재조합 방법으로 두 종류의 폴리머를 얻는 역합성 경로 (retrosynthetic route)는 Scheme 1에 보였다.

실험

모든 반응들은 아르곤 환경에서 표준 Schlenk 기술로 실행하였다. THF와 에테르는 Na/benzophenone으로부터 N_2 환경에서 정제하였다. 벤젠, 톨루엔, hexane과 tetramethylethylenediamine (TMEDA)은 모두 아르곤 환경에서 Na으로부터 정제하였다.

IR 분광스펙트럼은 Perkin-Elmer의 PE 683 광분석기 또는 Mattson Cygnus 100 분광기에서 CH_2Cl_2 또는 KBr을 사용하여 polystyrene을 기준으로 잡아서 측정하였으며, 1H 과 ^{13}C NMR 및 COSY 2-D NMR 분석은 기준 시약으로 tetramethylsilane (Me_4Si)을 기준으로 하여 Varian XL-300 FT NMR 분광기로 분석하였다.

GC는 FID 검출기와 OV-101 column이 Hewlett-Packard의 model 3390 integrator에 연결된 Hewlett-Packard model 580A 기기를 사용하여 분석하였다. 주입 온도는 $225^\circ C$, 검출기의 온도는 $275^\circ C$ 이었으며 건조기의 온도는 70에서 $300^\circ C$ 까지 $20^\circ C/min$ 의 속도로 증가시켰으며 흐름 속도는 $14.2 mL/min$ 으로 하였다.

HPLC 분석은 Waters model 410 Automated Gradient Controller, 두 개의 model 510 pump, model U-6 injector가 장착된 계로 Hewlett-Packard model 3390A integrator를 갖고 있는 model

441 UV 검출기, 또는 10 mV 도표 기록계가 장착된 Waters model 401 굴절률 검출기로 분석하였다. 이때 사용한 column은 Waters의 100, 500 및 10000 Å의 Ultrastayragel GPC column 또는 μ -Porasil column이었다. 원소 분석은 Tucson, AZ에 있는 Desert Analytics에 의뢰하여 수행되었다.

Diisobutylaluminum hydride (DIBAL-H), butyllithium, 1-bromonaphthalene, 1-bromobutane, 10% Pd on activated carbon, sodium hexamethylsilamine, bis-triphenylphosphine palladium (II) chloride ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)는 Aldrich Chemical Co.로부터 구입하여 더 정제하지 않고 사용하였다. Oxalyl chloride, zinc chloride 및 1,8-diaminonaphthalene은 Aldrich Chemical Co.로부터 구입하여 각 실험 단계에 묘사한 방법으로 정제하여 사용하였다.

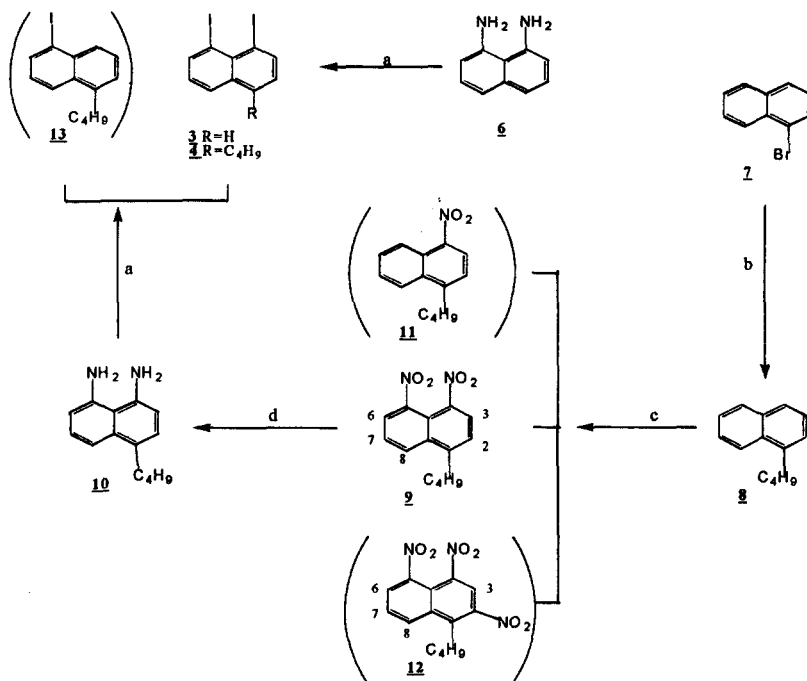
Ultra-dry zinc chloride와 Scheme 1에 있는 폴리머 1과 2, 그리고 Scheme 3에 있는 1,1'-dilithioferrocene-TMEDA 착물 15는 특별히 모든 유리 기구들을 끓는 CHCl_3 에서 grease 제거한 후에 합성하였다. 모든 갈아 맞추는 유리 연결관을 봉하기 위해서는 단지 테프론 테입만을 사용하되 꼭 필요한 경우에만 Apiezon N hydrocarbon grease를 사용하였다.

Ultra-dry Zinc Chloride. 진공전이 튜브 연결 장치로 100 mL의 둥근 플라스크와 50 mL의 Kjeldahl Schlenk 플라스크를 연결한 뒤, 진공으로 불꽃 건조시키고 아르곤으로 처리하였다. Schlenk 플라스크에는 99.999%의 ZnCl_2 (Aldrich) (2.0 g, 14.7 mmol)로 채우고, 둥근 플라스크에는 약 3에서 4 mL의 99% oxalyl chloride (Aldrich)를 채운 다음, oxalyl chloride는 freeze-pump-thaw의 차례대로 기체 제거하고 ZnCl_2 에 진공으로 이동하였다. 그 다음에 Schlenk 플라스크를 아르곤으로 채워서 진공전이 장치로부터 분리한 다음 유리 stopper로 닫았다. ZnCl_2 /oxalyl chloride 혼합물은 상온에서 40시간동안 저온 다음에 oxalyl chloride를 진공으로 제거하여 ZnCl_2 무수물을 정량으로 얻었다. 이렇게 말린 생성물은 차후의 사용을 위해서 건조기 내에 남겨두었다.

1,8-Diodonaphthalene 3 (Scheme 2)은 House의 방법을⁵ 수정하여 합성하였다. 먼저, 1,8-

diaminonaphthalene에 촉매량만큼의 $\text{Zn}(0)$ 분말을 넣고 short path distillation (140 °C/0.01 torr)으로 정제하여 맑고 연한 주황의 액체를 얻었다. 이것은 상온에서 시간이 지남에 따라서 고체로 변하였다 (mp. 62.7 °C, lit.⁵ mp. 61.5~64 °C). 이렇게 정제한 29.73 g (198.8 mmol)의 고체는 잘게 갈아서, 기계적 젓개와 적하 깔대기를 연결한 3구의 2 L 반응기에 넣은 후, 360 mL의 6.9 M 황산으로 현탁시켰다. 생성된 우유빛 현탁액을 -20 °C로 냉각시킨 다음 냉각 온도를 유지시키는 정도의 속도로 160 mL의 물에 용해시킨 34.29 g의 NaNO_2 (497 mmol)를 천천히 첨가하였다. 이 동안에 갈색 증기와 침전물이 반응기 내에서 관찰되었다. 이 첨가가 끝나자마자 계속해서, 150 mL의 물에 용해시킨 165 g의 KI (994 mmol)를 다시 냉각 온도가 상승하지 않는 정도의 속도로 첨가하였다. 15분간 좀 더 교반시킨 다음에, 생성된 반응 혼합물을 계속 저으면서 15 °C까지 이르도록 하였다. 여기에 진한 NaOH 용액을 첨가하여 염기 환경으로 만들고, 이 때 형성되는 붉은 색의 고체를 분리한 후, 이것을 잘게 갈아서 에테르 용매에서 Soxhlet법으로 추출하고, 그 용액을 1 N의 HCl, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 포화용액, NaHCO_3 포화용액으로 연속적으로 닦아내고, 마지막에는 물로 닦아내었다. 이렇게 닦아낸 에테르 용액을 MgSO_4 로 말리고 용매를 제거한 후에 얻은 생성물을 hexane으로 재결정하였다. 일단 재결정된 생성물은 승화법으로 다시 정제하여서 (135 °C/0.005 torr) 42.52 g (56% 수득율)의 연노란 고체를 얻었다: mp. 110.5~111.5 °C (lit.⁵ mp. 110 °C); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.05-7.11(dd, 1H, $^3J=8.3$, $^3J=7.4$ Hz, H_3), 7.83-7.87(dd, 1H, $^3J=8.3$ Hz, $^4J=1.2$ Hz, H_4), 8.40-8.44(dd, 1H, $^3J=7.4$ Hz, $^4J=1.2$ Hz, H_2); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 96.0(C_1), 126.9(C_4), 131.0(C_3), 132.1(C_{4a}), 135.7(C_{8a}), 144.0(C_2). ^1H NMR은 화학적 이동과 커플링 상수를 참조하여 분석하였고, ^{13}C NMR은 나프탈렌과 iodobenzene의 화학적 이동을 참조하면서 additivity rule을 적용하여 피크 할당하였다.

1-Butynaphthalene 8 (Scheme 2)은 Gilman법으로⁸ 합성하였다. 반응 이후 유기 층을 말리고 용매를 제거한 후에 남은 오일은 진공 정제 (88.93 °C/



Scheme 2. Preparation of starting materials having a naphthalene ring: a. NaNO₂, KI, 6.9 M H₂SO₃, cold, 56% for 3, 22% (from 9) for 4; b. nBuLi, nBuBr, ether, reflux, 69%; c. fuming HNO₃, 0°C, 30 min, 31% for 9; d. H₂, Pd/C, EtOH, 100%.

0.27 torr)하여서 무색의 오일을 얻었으며 이때의 수율은 69%였다: Anal. calc. for C₁₄H₁₆; %C=91.25, %H=8.25. Found: %C=91.35, %H=8.81; ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) δ 0.95-0.99(t, 3H, methyl), 1.38-1.52(m, 2H, γ-methylene), 1.68-1.78(m, 2H, β-methylene), 3.03-3.09(t, 2H, α-methylene), 7.30-7.53(m, 4H, H_{3,4,6,7}), 7.67-7.71(d, 1H, J=8.1 Hz, H₂), 7.82-7.86(dd, 1H, ³J=8.0 Hz, ⁴J=2.1 Hz, H₅), 8.02-8.06(dd, 1H, ³J=2.82 Hz, ³J=0.7 Hz, H₈); ¹³C NMR(75 MHz, CDCl₃), δc 14.0(methyl), 22.9(γ-methylene), 32.8(β-methylene), 33.0(α-methylene), 123.9(C₇), 125.3(C₄), 125.5(C₆), 125.6-125.8(2C, C_{2,5}), 126.4(C₃), 128.7(C_{8a}), 131.9(C_{8a}), 133.9(C_{4a}), 139.0(C₁). ¹H과 ¹³C NMR은 1-ethylnaphthalene의 값들을 유추하여서 분석하였다.

1-Butyl-4,5-dinitronaphthalene 9 (Scheme 2)는 Sergievskaya법에⁹ 의해 31%의 밝은 노란색 고체로 얻었다 (mp. 103.5~104.5 °C; lit.⁹ mp. 106.5

~108 °C); ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) δ 0.97-1.03(t, 3H, methyl), 1.42-1.55(m, 2H, γ-methylene), 1.68-1.80(m, 2H, β-methylene), 3.15-3.21(t, 2H, α-methylene), 7.53-7.57(d, 1H, J=7.9 Hz, H₂), 7.71-7.78(dd, 1H, ³J=8.6 Hz, ³J=7.6 Hz, H₇), 8.18-8.21(d, 1H, J=7.9 Hz, H₃), 8.24-8.27(dd, 1H, ³J=7.6 Hz, ⁴J=1.1 Hz, H₈), 8.40-8.45dd, 1H, ³J=8.6 Hz, ⁴J=1.1 Hz, H₆); ¹³C NMR(75 MHz, CDCl₃), δc 13.8(methyl), 22.7(γ-methylene), 32.9(β-methylene), 33.5(α-methylene), 117.2(C_{4a}), 126.0-126.3(4C, C_{2,3,6,7}), 129.8(C₈), 133.6(C_{8a}), 144.2(C₁), 146.5(C₄), 146.6(C₅). ¹H NMR은 COSY 실험으로 분석하였고, ¹³C NMR은 나프탈렌과 니트로 벤젠의 화학적 이동을 참조하면서 additivity rule을 사용하여 분석하였다.

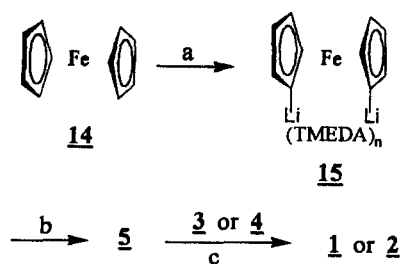
1-Butyl-4,5-diaminonaphthalene 10 (Scheme 2)은 대기압 하에서 9를 촉매 수소화 반응에 의해¹⁰ 정량적으로 얻었다; ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) δ 0.91-0.96(t, 3H, methyl), 1.34-1.49(m, 2H, γ-

methylene), 1.59-1.70(m, 2H, β -methylene), 2.83-2.89(t, 2H, α -methylene), 6.52-6.55(d, 1H, J = 7.5 Hz, H_3), 6.57-6.61(dd, 1H, 3J = 7.3 Hz, 4J = 1.1 Hz, H_6), 7.00-7.04(d, 1H, J = 7.5 Hz, H_2), 7.17-7.23(dd, 1H, 3J = 8.5 Hz, 3J = 7.3 Hz, H_7), 7.35-7.39(dd, 1H, 3J = 8.5 Hz, 4J = 1.1 Hz, H_8); ^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3), δ c 14.0(methyl), 22.9(γ -methylene), 32.7(β -methylene), 33.2(α -methylene), 111.1-111.6(2C, $C_{3,6}$), 115.4(C_8), 117.4(C_{4a}), 126.0-126.3(2C, $C_{2,7}$), 130.1(C_1), 134.9(C_{8a}), 142.5(C_4), 145.2(C_5). ^1H NMR은 화학적 이동과 커플링 상수를 참조하여 분석하였고, ^{13}C NMR은 나프탈렌과 아미노 벤젠의 화학적 이동을 참조하면서 additivity rule을 사용하여 분석하였다.

1-Butyl-4,5-diiodonaphthalene 4 (Scheme 2)는 Kanakarayan법¹¹ 응용하여 합성하였다. 100 mL의 3구 플라스크에 40 mL의 trifluoroacetic acid로 용해시킨 2.93 g (13.69 mmol)의 **10**을 첨가하고, 0 °C 이하로 냉각시킨 다음, 3.78 g (54.76 mmol)의 NaNO_2 고체를 그 온도를 유지시키는 정도의 속도로 조금씩 첨가하였다. 약 15분간 좀 더 저은 후에 생성된 검은 용액을, 100 mL의 물에 용해되어 있는 13.64 g (82.14 mmol)의 냉각된 KI 용액에 옮기고 5분간 좀 더 저었다. 그 용액을 400 mL가 되도록 희석시킨 다음에 유기물을 에테르 (3×50 mL)로 추출하였다. 이 에테르 용액을, 물, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 포화용액, Na_2CO_3 포화용액으로 연속적으로 닦고, 최종적으로 물로 한 번 더 닦은 후에 MgSO_4 로 말리고 진공 처리하여 얻은 검은 색 gum을 소량의 50% (v/v)의 에테르/hexane 혼합액에 용해시키고, 같은 혼합 용매로 silica gel column에 통과시켜 대부분의 검은색 불순물을 제거하였다. 이렇게 일차적으로 닦아낸 생성물을 silica gel에서 hexane으로 다시 정제하여서 2.31 g의 노란 오일 (39%)을 얻었다: Anal. calc. for $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{I}_2$; %C=38.56, %H=3.24. Found: %C=37.39, %H=2.97; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.92-0.99 (t, 3H, methyl), 1.37-1.50(m, 2H, γ -methylene), 1.64-1.75(m, 2H, β -methylene), 2.95-3.00 (t, 2H, α -methylene), 6.93-6.96(d, 1H, J = 7.6 Hz, H_2), 7.06-7.12(dd, 1H, 3J = 8.4 Hz, 3J = 7.3 Hz, H_7), 8.08-8.11(dd, 1H, 3J = 8.4 Hz, 4J = 1.2 Hz,

H_8), 8.29-8.32(d, 1H, J = 7.6 Hz, H_3), 8.39-8.42 (dd, 1H, 3J = 7.3 Hz, 4J = 1.2 Hz, H_6); ^{13}C NMR(75 MHz, CDCl_3), δ c 14.0(methyl), 22.8(γ -methylene), 32.7(β -methylene), 33.3(α -methylene), 93.5(C_4), 97.0(C_5), 126.0(C_8), 126.6(C_7), 127.5(C_2), 132.7(C_{4a}), 134.7(C_{8a}), 141.2(C_1), 143.3(2C, $C_{3,6}$). ^1H NMR 피크는 COSY 실험을 통해 할당하였고, ^{13}C NMR 피크는 3과 8의 피크들을 참조하여서 additivity rule을 적용하여 할당하였다.

1,1-Dilithioferrocene-TMEDA Complex 15 (Scheme 3)는 Bednarik의 방법¹² 수정하여 합성하였다. 326 mg (1.75 mmol)의 페로센을 50 mL의 열과 아르곤 처리하여 말린 Kjeldahl Schlenk 플라스크에 첨가하였다. 약 15분간 좀 더 아르곤으로 처리한 후에 10 mL의 건조시킨 hexane으로 페로센을 용해시켰다. 다음에 1.46 mL의 BuLi 용액 (3.65 mmol of 2.5 M in hexane)을 첨가시킨 후에 0.55 mL의 TMEDA (3.64 mmol)를 첨가하였다. 용액을 20시간 동안 상온에서 저으면 겨자 빛 노란색의 침전물이 형성되었다. 침전된 생성물로부터 위에 있는 용액을 제거하고, 나머지를 hexane (2×10 mL)으로 닦아낸 후 보존하여 두었다. 이렇게 닦아낸 용액과 앞의 위에 있던 용액을 합쳐서 물로 즉각 급냉시킨 후, 유기층을 분리시키고 MgSO_4 로 말렸다. 유기층을 분리하여 용매를 제거한 후에, 반응하지 않고 남아 있는 페로센의 무게 (73 mg, 0.392 mmol)로부터 생성물의 수율을 역산출하여 계산하였다. 이때 반응에 참여한 페로센은 모두 완전히 전환되었다는 가정을 하였다. 이렇게 하여 계산한 **15**는 1.36 mmol (77%)로



Scheme 3. Preparation of polymer 1 and polymer 2: a. $n\text{BuLi}$, TMEDA, hexane, 77%; b. ZnCl_2 , THF; c. Pd (Ph_3) $_2\text{Cl}_2$, DIBAL-H, THF/benzene.

밝은 노란색의 고체로서, 고분자 반응에 즉각 사용되었다.

Ferrocene-Naphthalene 폴리머 1의 합성 (Scheme 3). 불활성 기체 환경에서 671 mg (4.93 mmol)의 ZnCl_2 무수물을 먼저 건조시킨 THF (10 mL)로 용해시킨 후, 미리 새롭게 준비해 두었던 4.93 mmol의 **15**가 들어있는 50 mL Kjeldahl Schlenk 플라스크 내에 cannula로 옮겼다. **15**는 순간적으로 용해되어 짙은 적갈색 용액으로 바뀌면서 밝은 주황색 침전물, zincated ferrocene **5**로 바뀌었는데 이 반응 혼합물을 1시간동안 좀더 저어서 trans-metallation을 완료하였다.

용촉기와 가스 투입관이 달려있는 3구의 100 mL 둥근 플라스크를 진공에서 열처리하여 말리고 아르곤을 채운 다음, 1.87 g (4.93 mmol)의 **3** (Scheme 1에 그 구조를 보임)을 넣은 후에 20여분동안 purge시킨 후 20 mL의 건조시킨 벤젠을 첨가하여 용해시켰다. 그 동안에 173 mg (0.246 mmol)의 $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ 를 건조기에서 말린 50 mL 플라스크에 첨가한 후 아르곤으로 5분간 purge시키고 10 mL의 THF와 혼합하여 0.49 mL (0.49 mmol)의 1.0 M DIBAL-H (in hexane)로 환원시켜서 생성된 검은 용액을 20분간 좀 더 저어서 반응을 완료시켰다. 이 시점에서 혼합물을 **3**의 용액이 들어 있는 플라스크에 cannula로 옮긴 후, Pd(0) 촉매 용액을 첨가하고 10 mL의 벤젠과 10 mL의 THF를 여분으로 첨가하였다. 초래되는 흑갈색의 현탁액을 70 °C로 가열하면 진붉은 용액으로 바뀌었다. 반응을 이 온도에서 48 시간동안 계속 진행시킨 후 1시간동안 상온에서 좀 더 저었다.

반응은 100, 500, 10000 Å ultrastyrigel GPC column이 직렬로 연결된 HPLC 방법으로 분석하였는데 Waters model 510 pump로 1.0 mL/min의 속도로 톨루엔이나 unstabilized THF를 용매로 사용하였다: Waters model 401 굴절률 검출기와 10 mV 도표 기록계를 연결하여 사용하는 경우에는 톨루엔을 용매로 사용하였고, 245 nm에서 Waters model 441 UV 검출기를 Hewlett-Packard model 3390A와 연결하여 사용하는 경우에는 THF를 용매로 사용하였다. **1**의 피이크는 사용된 용매와 무관하게 $V_R=31$ mL에서 **3**의 피이크와 함께 나타났는데,

그 모양은 불균일한 종 모양의 곡선이었으며, 보존 부피 (V_R)가 작은 방향으로 치우쳐서 나타났다. 생성물은 250 mL 플라스크에 옮겨서 용매 제거 후, 에테르로 Soxhlet법에 의해 4일동안 연속적으로 추출함으로써 저분자량의 올리고머와 불순물을 제거하였다. 생성물은 벤젠으로 4일동안 좀 더 Soxhlet법으로 분리하고, 용매를 제거한 후에 815 mg의 검붉은 고체를 얻었다 ($V_R=22.4$ mL, 톨루엔). 이 고체를 벤젠 (2×20 mL)으로 닦아낸 후 662 mg의 반짝이는 붉은색 고분자량을 갖는 고체 (단량체 기준 43%)를 얻었다 ($V_R=22.6$ mL, 톨루엔, $\overline{M}_w=2537$, $\overline{M}_n=1834$, 다분산성=1.38); IR(KBr) 3090(m), 3048(m), 1560(m), 1505(m), 1480(m), 1360(w), 1264(m), 1180(m), 1066(m), 1034(m), 1025(m), 877(m), 818(vs. ferrocene C-H bend), 764(vs. naphthalene C-H bend), 700(s), 553(s), 495(br, s) cm^{-1} ; Anal. calc. for $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Fe}$ (단량체 단위): %C=77.45, %H=4.55. Found: %C=77.26, %H=4.71.

폴리머 2의 합성 (Scheme 3). 폴리머 **1**의 합성에서와 유사한 방법으로 183 mg (1.34 mmol)의 ZnCl_2 무수물과 1.34 mmol의 **15**를 반응시켜 얻은 **5**와, 이것을 다시 **4** (Scheme 1에 그 구조를 보임)와 반응시켜 얻은 폴리머를 앞서 기술한 바와 유사한 방법으로 분리하였다. 최종적으로 얻은 검붉은 고체는 34 mg (단량체 기준으로 10% 수득율)이었다 ($V_R=20.8$ mL, 톨루엔, $\overline{M}_w=4828$, $\overline{M}_n=3446$, 다분산성=1.40); Anal. calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Fe}$ (단량체 단위): %C=78.91, %H=6.07. Found: %C=78.83, %H=6.19).

결과 및 고찰

폴리머 합성을 위한 출발 물질의 합성. 1,8-Diiodonaphthalene **3**은 House의⁵ 방법에 따라, 1,8-diaminonaphthalene **6**을 정제한 후 NaNO_2 를 사용하여 디아조늄 염으로 바꾼 뒤 KI로 처리하여 얻었다 (Scheme 2). **6**은 상온에서는 고체 (mp. 62 ~ 65 °C)이지만 잘게 갈아서 6.9 M의 황산으로 처리하면 균일한 우유빛의 현탁액이 되기 때문에 수용액 상에서 쉽게 디아조늄 염으로 바뀌었다. 초기 생성물

을 재결정하여 갈색의 고체로 만든 후에 다시 승화법으로 정제하면 노란색의 고체가 되었다 (mp. 110.5~111.5 °C; lit.⁵ mp. 110 °C). 전형적인 수율은 45에서 56%이었다.

3을 사용하여 Pd 촉매에 의한 폴리머 1을 합성하면 반응 도중에 용액으로부터 다량의 침전물이 생성되어 나오는 현상이 관찰되었다.^{6,7,13} 이는 폴리머 사슬이 자라면서 고분자량을 갖는 생성물의 용해도가 저하되어 나타나는 현상인데, 이 현상을 개선하기 위하여 폴리머 2의 합성을 고려하게 되었다. 폴리머 2는 나프탈렌 고리 중의 하나에 알킬 치환기를 갖고 있어 고분자의 용해도를 증가시킴으로써 더 큰 분자량을 갖는 폴리머 합성을 가능하게 하리라는 기대 때문이었다. 폴리머의 출발 물질인 4의 합성은 bromonaphthalene 7로부터 시작하였다 (Scheme 2). 7에서 8로의 합성은 Gilman 방법⁸ 적용하여 아르곤 환경에서 *n*-bromobutane과 3몰 당량의 *n*-butyllithium을 반응시킴으로써 진행하였다. 이것은 7과 *n*-butyllithium 사이에 금속과 할라이드의 교환 반응으로 1-naphthyllithium이 형성된 후 다시 재조합 반응으로 8이 형성되는 것으로, 최대의 수율은 적어도 24시간의 반응이 지난 다음에 얻어졌다. 생성물의 GC 측정 결과 미반응한 1-bromonaphthalene과 부산물인 소량의 나프탈렌 피이크가 원하는 생성물 8의 피이크와 함께 보였다. 이들을 진공 분별 증류법으로 제거한 후에 얻은 생성물 8의 수율은 69%이었다.

8의 디나이트로화는 Sergievskaya의 방법⁹ 수행되었는데 유기 용매는 전혀 사용하지 않았으며 0 °C에서 발연 질산으로 처리하여 얻었다. 30분 반응이면 TLC 분석 결과 어떤 출발 물질도 남아있지 않았다. 이 반응에서 가장 중요한 인자 중의 하나는 발연 질산 용액의 농도인데, 밀도가 1.40인 발연 질산을 사용하면 상온에서도 원하는 물질인 두 개의 니트로기가 치환된 9보다는 단일 치환된 11 (Scheme 2)이 주로 관찰되었고, 밀도가 1.49인 발연 질산을 사용하는 경우에만 비로소 9가 주생성물로서 관찰되었다. 9는 NMR 분광법에 따르면 단일 니트로화 부산물 11과 과니트로화 부산물 12가 함께 존재함을 알 수 있었는데, 12는 δ 8.62에서 H₃ (singlet)의 존재로 규명되었다. 과니트로화는 나프탈렌이나 1-클로

로나프탈렌을 니트로화시키는 반응에서도 나타나는 것으로 알려져 있다.¹⁴ 생성된 혼합물들은 단순한 flash chromatography에 의해서는 쉽게 분리되지 않았다. 다행히도 디니트로화 생성물 9는 에테르에 용해되지 않아서 가벼운 노란색 분말로 쉽게 정제되었다 (mp. 103.5~104.5 °C; lit.⁹ mp. 106.5~107 °C). 9의 구조는 ¹H NMR과 COSY 실험으로 규명되었다 (H₂ δ 7.55; H₃ δ 8.19; H₆ δ 8.43; H₇ δ 7.75; H₈ δ 8.26). ¹³C NMR에서의 할당은 나프탈렌과 니트로벤젠의 화학적 이동을 참고하여 할당하였다.

1962년에 Neilson은 다양한 범위의 방향족 니트로류와 니트로소류는 물이나 메탄올에서 Pd/활성탄을 촉매로 NaBH₄에 의해 해당 아민류로 빠르고 쉽게 환원될 수 있다고 보고하였다.¹⁵ 이 방법을 평가하려는 시도에서 우리는 실제로 93%의 수득율로 1-니트로 나프탈렌을 1-아미노 나프탈렌으로 쉽게 환원시킬 수 있었다. 그러나 9를 10으로 환원시키는 데에는 적합하지 않았다. 왜냐하면 9는 물에 용해되지 않았고, 메탄올에서는 NaBH₄가 급속히 분해되어 만족스럽지 못하였기 때문이었다. 다행히도 10은 상온에서 에탄올 용액의 수소 환경에서 촉매 수첨 반응을 통해 연노란색의 오일로 정량적으로 생성되었다. 그러나 이렇게 생성된 방향족 아민 생성물 10은 -4 °C의 낮은 온도에서조차 12시간이상이 지나면 갈색으로 변하게 되므로 정제하자마자 즉시 4를 얻기 위해 사용하였다.

출발 물질인 디요오드물 4를 합성하기 위해서는, 앞의 6에서 3을 만드는 반응 (Scheme 2)에서처럼 아민물 10에 직접 황산을 첨가하는 경우 끈끈한 것이 형성되었기 때문에 적당치 않았고, 대신에 먼저 10의 에테르 용액을 만든 후에 황산을 조금씩 첨가하면서 그 염을 만들어서 해결하였다. 에테르는 나중에 수증기 증탕에서 증발시켰다. 이 후 NaNO₂ 및 I₂의 첨가 및 그 반응에서 제일 중요한 인자는 반응 온도였는데 이들의 첨가 시에는 온도를 -15 °C에서 -20 °C로 유지시키는 것이 매우 중요하였다. NaOH로 중화시키는 동안에도 또한 반드시 10 °C 이하를 유지해야 하였다. 4는 preparative TLC (silica gel/hexane)법으로 정제되었는데 9로부터의 수율은 22%이었다. 반응을 중화시킬 때의 온도를 상온까지 방치하게 되면 4의 혼적과 함께 요오드가 단일 치환된 생성

물 13 (Scheme 2, 9로부터 27%의 수득율)이 주로 나타났다. 그 구조는 ^1H 질량분석에 의해 ^1H NMR법으로 규명하였다. 한편, 13은 심지어 0°C 에서 work-up할 때조차도 나타났는데 이는 4의 C_4 위치에 먼저 형성되었던 요오드가 황산 환경에서 proton에 의해 쉽게 치환될 정도로 매우 민감하기 때문인 것으로 여겨진다. 이러한 단점들을 개선하기 위하여 10에서 9로의 합성은, Kanakarayan이¹¹ 언급한대로, 반응 환경을 trifluoroacetic acid로 바꾸어서 진행하였다. 이 환경에서는 10이 완전한 용액 상태로 되어 좀 더 온화한 조건인 0°C 에서도 가능하였고, 9로부터의 수율도 39%로 크게 증가하였다.

Transmetallation 단계에 사용된 착물 화합물 15는 (Scheme 3) 문헌에서의 방법대로¹² 페로센 14와 TMEDA로부터 합성되자마자 5를 만들기 위해 즉시 사용되었으며 14로부터 5의 수율은 회수된 14의 양을 역산출하여 얻었다. Zincated 페로센 5를 위해 사용한 zinc chloride는 혼적량의 수분 또는 남아 있을지도 모르는 hydroxyl기의 완벽한 제거를 위해 oxalyl chloride로 처리하여 매우 조심스럽게 말리고 정제하였다. 일단 이렇게 정제된 zinc chloride는 건조기 내에서 수개월동안 안정하였다. 생성된 5는 3 또는 4와 재조합 고분자화 반응을 위해 사용되었다.

고분자의 합성과 특성. 고분자 1과 2의 합성 (Scheme 3)은 THF-벤젠 (1:1 부피비)의 혼합 용매 환경에서 이루어졌다. 여기서 사용한 Pd(0) 촉매는 사용하기에 앞서 bis-(triphenylphosphine) palladium dichloride를 DIBAL-H로 *in situ* 반응 처리하여 준비하였다.⁷ 반응 12시간 이후에 고분자량을 갖는 생성물이 용액으로부터 침전되는 현상을 확인하였다.

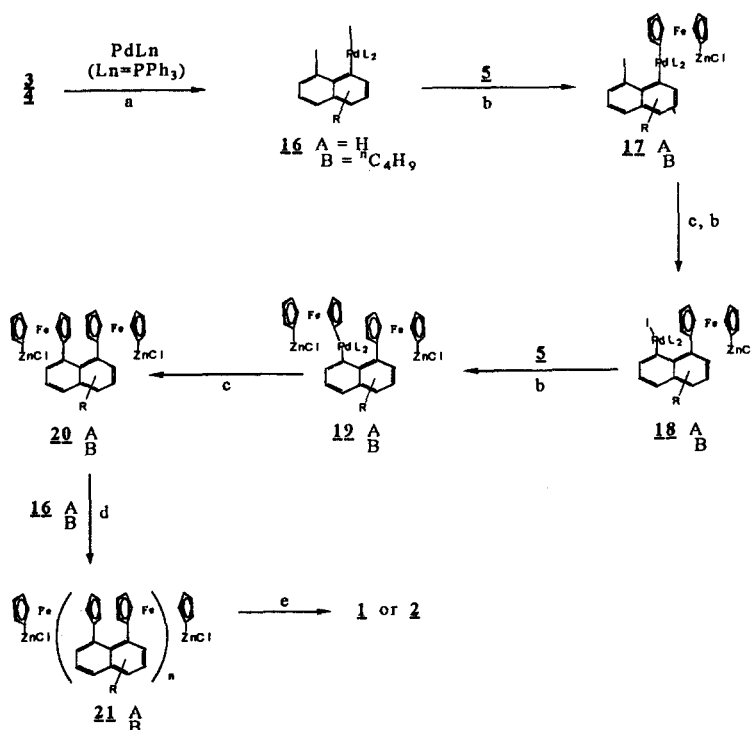
Pd(0) 촉매 사용에 의한 크로스 커플링 중합에 대한 반응 메커니즘을 Kumada의¹⁶ 작업을 기초로 하여 Scheme 4에 보였다. 반응의 첫 단계에서 Pd(0)가 3 또는 4의 Ar-I 결합에 산화 첨가되어 Pd^{2+} 중간체 16을 형성한다. 여기에서 2를 형성할 때는, 다른 결합 환경에 있는 초기의 두 투입 위치의 어느 곳을 더 선호하는지는 분명하지 않지만 최종 결과에는 크게 중요하지 않다. 다음에는 두 개의 zinc 결합을 갖는 5가 Pd^{2+} 중심으로 transmetallation을 초래하여 zinc halide를 내보내며 중간체 17을 형성한다.

Pd(0)는 환원 제거 (reductive elimination)되면서 페로센-나프탈렌 결합을 형성시키고 촉매를 재 방출한다. 이 과정을 반복하면서 중간체 18에서 중간체 19로, 다시 중간체 20으로의 과정을 되풀이하면서 중합 단계를 정착시킨다.

중합의 최종 생성물로부터 저분자량을 갖는 올리고머 생성물과 불순물들을 제거하기 위하여 먼저 생성물을 에테르로 닦아낸 다음, 벤젠을 사용하여 Soxhlet 추출법으로 용해도 차이를 이용하여 폴리머를 분리하였다. 고분자량을 갖는 폴리머는 THF에서 보다 벤젠에서 좀 더 효과적으로 분리되었다. 이러한 걸보기 장점 이외에도 벤젠을 사용하면 근본적인 장점이 있다. 이것은 THF의 경우 폴리머 사슬을 산화시켜 폴리머의 용해도를 감소시킬 수 있는 과산화물이 생성되기 때문이다. 이렇게 폴리머의 용해도가 벤젠에서 더 높다는 성질을 이용하여, 좀 더 고분자량을 갖는 폴리머를 합성하기 위하여 THF에 벤젠이나 톨루엔을 섞어서 그 비율을 달리하는 다양한 용매 시스템으로 고분자 반응을 시도하였다.

그 용매로서 벤젠을 단독으로 사용하는 경우에는 전혀 고분자 반응이 진전되지 않았는데, 이것은 zinc chloride뿐만 아니라 15가 벤젠에 용해되지 않아서 Scheme 3에 있는 5의 형성이 불안하기 때문인 것으로 추정된다. 이러한 조건에서는 transmetallation이 불완전하여 결과적으로 재조합 반응은 비효율적이다. 가장 높은 수득율은 벤젠과 THF의 부피비가 1:1과 2:1인 혼합 용매 계에서 얻어졌다. 이러한 관찰 이후, 모든 폴리머 반응에서는 벤젠과 THF를 1:1 부피비로 혼합하여 사용하였다. 그것은 5의 합성에 사용된 transmetallation 반응을 THF만을 써서 진행시키고, 이 THF 용액은 다음에 벤젠에 용해되어 있는 반응물에 첨가시켜 나머지의 반응들을 완료하는 것이었다.

폴리머 1 (또는 폴리머 2)은 KBr을 사용하여 만든 샘플의 IR 분광학에 의해서도 확인할 수 있었는데, 그 폴리머 류의 특징은, 3090 과 3040 cm^{-1} 에서의 C-H stretching, 1509 cm^{-1} 에서 나프탈렌 고리의 방향족 C-C 이중 결합 stretching, 818 과 764 cm^{-1} 에서 두 개의 매우 강한 C-H out-of-plane bending 띠에서 나타났다.^{6,17} 818 cm^{-1} 에 있는 띠는 페로센의 C-H out-of-plane bending 모드로 할당



Scheme 4. A proposed mechanism of the cross-coupling polymerization by using Pd(0) catalyst: a. oxidative addition; b. transmetalation; c. reductive elimination; d. steps; e. hydrolysis.

되는데 생성물의 전이도 분석에서 부분적으로 산화된 물질을 규명하는데 유용한 수단이 될 수 있다. 764 cm^{-1} 에서 나타나는 매우 강한 띠는 나프탈렌의 C-C out-of-plane bending 띠로 할당될 수 있었다.

구조 1을 갖는 올리고머의 말단기는 ^1H NMR 분광학으로 분석되었다.¹⁸ 이들 올리고머는 부산물로서 Fig. 2에 있는 21의 구조대로 양 말단기 모두 페로센으로 되어 있거나, 부산물로서 22에 보인 구조대로 한 말단기에 하나의 페로센만 치환된 구조를 갖고 있다. 22와 같은 생성물은 work up 동안에 Scheme 4에 있는 18과 같은 산물의 가수분해에 의해 형성되거나, 또는 3의 부산물로 Scheme 2에 보인 1-iodonaphthalene 13에 의해 형성되는 것 같다. 21과 같이 페로센으로 씌워진 올리고머가 다량으로 존재하는 것은 반응 혼합물 내에 mono-metallated ferrocene의 존재 또는 폴리머 내에 있는 ClZnCp 말단기의 가수분해에 의해 초래되는 사슬 정지 반응 때문이다.

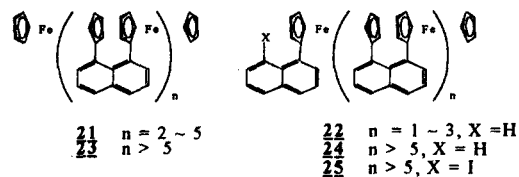


Figure 2. Various types of end groups of polymer 1.

폴리머 1의 질량 분석은 Fig. 2에 보인대로 bis-ferrocenyl로 씌워진 종(23), ferrocenyl-naphthyl로 씌워진 종(24), ferrocenyl-iodonaphthyl로 씌워진 종(25) 등을 보이는 것으로 나타났다.¹⁸ 23과 24의 형태로 되어 있는 폴리머 비는 3.6 : 1로 나타났는데 이것은 앞에 언급된 세부적인 메커니즘으로 설명된다. 그러나 25와 같은 구조를 갖는 폴리머는 23과 24에 비해 상대적으로 훨씬 적은 양(약 1/8)으로 존재하였다.¹⁸ 비록 2의 말단기 분석을 시도하지는 않았지만 폴리머 2도 또한 폴리머 1의 시스템에서 얻은 결과와 유사할 것으로 여겨진다.

Table 1. Yields and Molecular Weights^a for Polymerization Products^b

polymer	sample no.	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	poly-dispersity	yield(%)
1	B-78	2567	1834	1.38	43
1	B-79	3028	2299	1.32	22
2	B-103	4824	3446	1.40	10

^a Molecular weights of polymers were determined using a calibration curve which is obtained using Polystyrene Standards.

^b Mixture solvent system of benzene/THF(1:1 ratio by volume) was used for the polymerization reactions, and the products were obtained from benzene-soxhlet extraction after removal of low-molecular-weight oligomers and impurities.

이렇게 합성된 폴리머의 분자량은 Table 1에 요약하였고 GPC 법으로 결정하였는데, 이 때 사용한 두 개의 다른 폴리머 샘플은 각각의 crude product로부터 저분자량의 올리고머와 불순물들을 제거한 후에 벤젠을 사용한 Soxhlet 추출법으로 준비하였다. 예상하였던 대로 폴리머 2는 같은 반응 조건에서 얻은 폴리머 1보다 훨씬 더 큰 분자량을 갖는 것으로 분석되었는데 이는 후자가 10개의 페로센 단위를 갖고 있으며 전자가 13개의 페로센 단위를 갖는 것과 일치한다. 이 결과는 의심할 바 없이 반응 용액에서의 용해도가 더 크게 증가되었기 때문인 것으로 판단된다. 6개의 페로센 단위들로 구성된 폴리머들만을 얻었던 기존의 반응들과^{6,7} 비교할 때 크게 향상된 결과이다. 벤젠 용액으로부터 분리된 이들 폴리머 물질들은 IR 분석과 탄소 및 수소에 대한 원소 분석으로 얻은 data를 통해 확인하였다. 이렇게 얻은 폴리머의 전자기적 성질에 대하여는 차후에 기회가 닿는 대로 고찰해 볼 예정인데, 이것은 그 폴리머들을 부분적으로 산화시킬 때 전도성 등에서 독특한 성질을 나타낼 것으로 기대되기 때문에 의미를 갖는다.

참 고 문 헌

1. R. N. Grimes, *Chem. Rev.*, **92**, 251 (1992); X. Wang, M. Sabat, and R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2687 (1994); J. J. Schneider, R. Goddard, S. Werner, and C. Kruger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1124 (1991); G. E. Herberich, U. Engleert, F. Narkern, and P. Hofmann, *Organometallics*, **12**, 4039 (1993), and references are therein.
2. K. D. Plizko, G. Wehrle, B. Gollas, B. Rapko, J. Dannheim, and V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6556 (1990); C. M. Adams and E. M. Holt, *Organometallics*, **9**, 980 (1990); R. Gleiter, H. Langer, V. Schehmann, and B. Nubeer, *Organometallics*, **14**, 975 (1995), and references are therein.
3. H. Atzkeern, B. Huber, F. H. Kohler, G. Muller, and R. Muller, *Organometallics*, **10**, 238 (1991); B. Oelckers, I. Chavez, J. M. Manriquez, and E. Roman, *Organometallics*, **12**, 3396 (1993), and references are therein.
4. P. Hudeczek and F. H. Kohler, *Organometallics*, **11**, 1773 (1992); B. Bachmann, J. Heck, G. Meyer, J. Pebleer, and T. Schleid, *Inorg. Chem.*, **31**, 607 (1992); M. Stephan, J. H. Davis, X. Meng, K. J. Chase, J. Hauss, U. Zennech, H. Pritzkow, W. Siebeert, and R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5214 (1992); X. Meng, M. Sabat, and R. N. Rimes, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6143 (1993); H. Schottenberger, G. Ingram, and D. J. Obendorf, *J. Organomet. Chem.*, **426**, 109 (1992), and references are therein.
5. H. O. House, D. G. Koepsel, and W. Campbell, *J. Org. Chem.*, **37**, 1003 (1972).
6. M.-T. Lee, B. M. Foxman, and M. Rosenblum, *Organometallics*, **3**, 539 (1985).
7. R. Arnold, S. A. Matchett, and M. Rosenblum, *Organometallics*, **7**, 2261 (1988).
8. H. Gilman, C. G. Brannen, and R. K. Ingham, *J. Org. Chem.*, **22**, 685 (1957).
9. S. I. Sergievskaya and T. S. Safonova, *J. Gen. Chem. USSR*, **27**, 477 (1957).
10. P. N. Rylander, "Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals", Academic Press, New York, 1967.
11. K. Kanakarayan, K. Haider, and W. Czarnik, *Synthesis*, 566 (1988); M. S. Newman, V. K. Khanna, and K. Kanakarayan, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6788, (1979).
12. L. Bednarik and E. Neuse, *J. Organomet. Chem.*, **168**, C8 (1979); M. D. Rausch and D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.*, **10**, 127 (1967); J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill, and J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, **27**, 241 (1971); I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Ni, and S. J. Rettig, *Organometallics*, **4**, 2196 (1985).
13. D. A. Gronbeck, S. A. Matchett, and M. Rosenblum,

- Tetrahedron Lett.*, **30**, 2811 (1989); R. Arnold, B. M. Foxman, and M. Rosenblum, *Organometallics*, **7**, 1253 (1988); H. M. Nugent, M. Rosenblum, and P. Klemarczyk, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3848 (1993), and references are therein.
14. P. G. E. Alcorn and P. R. Wells, *Aust. J. Chem.*, **18**, 1377 (1965); H. F. Bassilios, A. Y. Salem, and M. Shawky, *Recueil*, **81**, 209 (1962).
15. T. Neilson, H. C. S. Wood, and A. G. Wylie, *J. Chem. Soc.*, 371 (1962).
16. K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, and M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1958 (1976).
17. J. A. Kramer and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **19**, 3330 (1980); C. Le Vanda, K. Bechgaard, D. O. Cowen, U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbrackett, G. A. Candela, and R. L. Collins, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3181 (1976), and references therein.
18. D. A. Gronbeck, Ph. D. Dissertation, 1991; K. Jang, Ph. D. Dissertation, 1994.