

알킬나프탈렌이 치환된 페로센 중합체의 단계적 합성

장길수

금호석유화학(주)

(1999년 6월 10일 접수)

Stepwise Preparation of Alkyl-naphthalene-Substituted Ferrocene Polymers

Killsoo Jang

Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd.

680 Sangkae-Dong, Nam-Ku, Ulsan 680-180, Korea

†e-mail: kjang@kkpc.co.kr

(Received June 10, 1999)

요약: 면과 면을 마주하는 페로센-페로센 고분자의 중합방법에 대하여 알아본다. 이 방법은 4-(n-decyl)-1,8-diiodonaphthalene을 cyclopentadienyl copper dimethyl sulfide와 -25°C 에서 짝짓기 반응시켜서 단량체 단위를 단계적으로 구축시키는 경로를 포함하고 있다. 초래되는 1-cyclopentadienyl-4-(n-decyl)-8-iodonaphthalene과 1-cyclopentadienyl-5-(n-decyl)-8-iodonaphthalene의 혼합 생성물을 연속적으로 염기와 FeCl_2 로 처리하여서 해당되는 페로센으로 바꾼다. 마지막으로, 남아 있던 요오드는 CpCuSMe_2 로 처리하여 Cp로 대체된다. 이렇게 하여 얻은 단량체를 염기와 FeCl_2 로 연속 처리하면 나프탈렌이 치환된 페로센 중합체를 얻을 수 있다. 이 때 얻은 고분자는 17개의 페로센 단위들이 구축된 것이었는데, 이렇게 단계적으로 페로센 단위를 구축하는 합성 경로는 기존의 팔라듐 촉매를 사용하는 합성 경로에서보다 좀 더 용이하면서도 더 큰 분자량을 갖는 고분자를 얻는데 사용될 수 있다.

ABSTRACT: A new synthetic route to face-to-face ferrocene polymers is studied. This route involves stepwise construction of a monomer unit by coupling cyclopentadienyl copper dimethyl sulfide at -25°C with 4-(n-decyl)-1,8-diiodonaphthalene. The resulting mixture of 1-cyclopentadienyl-4- and 1-cyclopentadienyl-5-(n-decyl)-8-iodonaphthalene is then converted to the corresponding ferrocene by successive treatment with base and ferrous chloride. Finally, the remaining iodosubstituents are replaced by cyclopentadienyl groups by treatment with CpCuSMe_2 . Polymerization of the monomer is carried out by continuous treatment with base and ferrous chloride. The polymer with 17 ferrocene units is obtained. This stepwise synthetic route is milder than the previous palladium-catalyzed route and can be used for the synthesis of the higher molecular weight polymers.

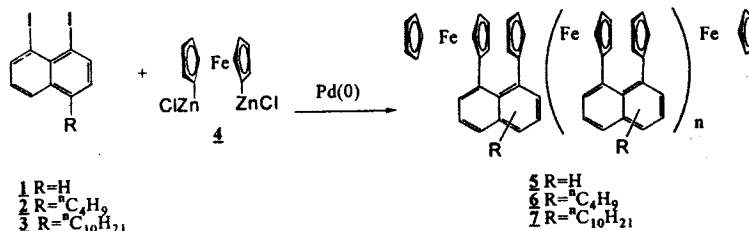
Keywords: ferrocene polymer, stepwise construction, face-to-face.

서론

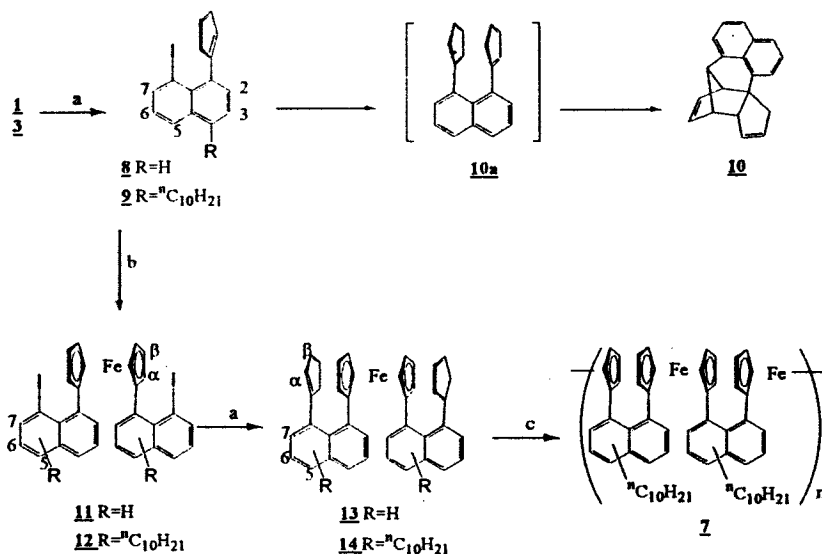
팔라듐 촉매를 이용한 디요오드나프탈렌 1 (또는 2)과 클로로아연페로센 4의 짝짓기 반응을 통해 올리고머 형태로 축적된 페로센 고분자 5와 6의 합성이 보고된 바 있다 (Scheme 1).^{1,2} 그러한 물질들은

다양하게 구축되는 독특한 샌드위치 물질들의 부류에 속하기 때문에 전기적, 광학적 그리고 자기적 성질을 띠게 되리라는 기대로 많은 관심을 모았다.^{3,4}

그러나 이 팔라듐 촉매 사용 경로에 의하면 낮은 분자량 (예, 고분자 6에 대하여 $\overline{M}_w=4824$, $\overline{M}_n=3446$)을 갖는 고분자의 합성은 가능하지만, 더 높은



Scheme 1. Preparation of polymer 5 and polymer 6 (note: Polymer 7 was not actually prepared by this route.).



Scheme 2. Stepwise synthesis of polymer 7: a. CpH/*n*-BuLi, CuBrSMe₂, -25 °C, THF, 54% for **9**, 97% for **14**; b. NaN(SiMe₃)₂, THF, 0 °C, 20 min/FeCl₂, 0 °C → RT, 57% for **12**; c. NaN(SiMe₃)₂, FeCl₂, THF, -25 °C.

분자량을 갖는 고분자를 합성하는 데에는 한계가 있음을 관찰하였다.² 이는 클로로아연페로센 **4**를 정확한 화학양론으로 사용할 수 없었다는 점과, 이 화합물과 이것을 만들 때 사용되는 클로로아연이 수분에 매우 민감하다는 점 때문에 발생하는 것이었다. 이러한 한계는, 차후 Fe가 아닌 다른 금속을 포함하는 샌드위치 물질의 고분자를 합성하는 데에도 응용되기가 어려울 것으로 판단된다. 한편, 일반적으로 이런 고분자 사슬 성장에서 가장 빈번히 나타나는 단점은 그 분자 자체의 고유한 경직성 때문에 반응 도중에 자라고 있던 고분자들이 침전되어 버린다는 것이다. 의심할 바 없이 고분자 **5**와 **6**의 형성에서 사슬 증가를 억제하는 인자이다. 우리는 이러한 한계를 극복하여 훨씬 더 큰 분자량의 고분자를 좀 더 효과적인 방법

으로 얻기 위한 합성법을 찾아왔다. 이 방법은 긴 알킬 사슬을 갖는 하이드로 카본 **3**을 출발 물질로 사용하여 고분자의 용해도를 향상시키고 고분자의 결정성을 감소시킴으로서 고분자량을 갖는 고분자를 얻는 것이었다 (Scheme 2).

디요드 화합물 **1**을 CpCuSMe₂와 짝짓기 반응시키면 이것은 bis(cyclopentadienyl) 물질인 **10a**를 경유하여서 나프탈렌 다리로 연결된 cyclopentadiene인 **10**으로 바뀌는데⁵ 첫 번째 cyclopentadienyl (이후 Cp로 표기한다)과 두 번째 Cp의 짝짓는 속도 차이가 크기 때문에 중간 물질인 **8**의 분리가 가능하다는 사실이 보고된 바 있다.⁶ 본 연구에서는 **9**를 고분자의 precursor로 사용하여 그것을 페로센 **12**로 바꾼 후에 bis-Cp 단량체인 **14**로 바꾸고자 하였다.

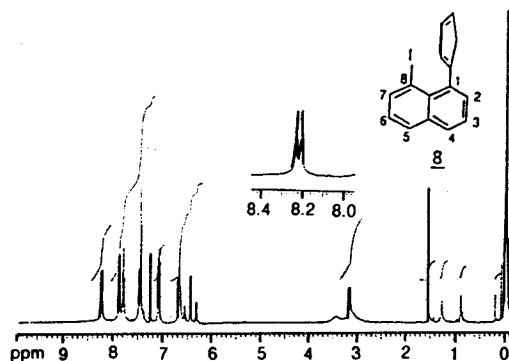
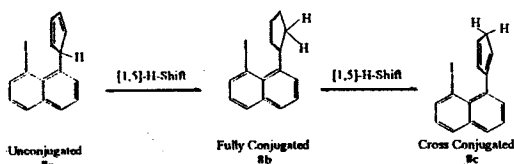


Figure 1. NMR spectrum of **8**, and second set of resonances from H_7 at ca. 1/2 height of the major resonances.

결과 및 고찰에서 **9**에 대하여는 자세히 토의될 것이지만, 모델 화합물 **8**의 NMR 분석 결과를⁷ 여기에서 간략히 소개함이 유용할 듯하다 (Fig. 1). **8**의 Cp에 있는 비닐 프로톤들은 δ 6.30과 δ 6.70의 영역에서 동일한 환경에 있는 올레핀 Cp-H들의 복잡한 공명으로 나타난다. δ 3.14에서 넓은 singlet으로 나타나는 2개의 프로톤에 해당하는 피크는 Cp 링의 메틸렌 프로톤들이다. 한편, 여러 가지 나프탈렌 공명들이 거의 유사한 화학 이동을 가지면서 multiplet으로 나타나는데, 이 중에서 약 2:1의 비율로 존재하는 Cp 이중 결합 이성질체들의 피크에 의한 영향은 특별히 나프탈렌 링의 H_7 에서 분명히 나타나고 있다 (Fig. 1에 있는 H_7 의 close-up view). 이것은 **8**이 이성질체들의 혼합물임을 나타낸다.

이렇게 치환된 Cp에서 이중 결합의 이성질체들이 혼합되어 있는 것은 많은 문헌에서도 보인다.^{9,10} 그리하여 초기의 짝짓기 생성물 **8a**는 시그마트로픽 재배열을 수행하여 완전한 공액 구조의 가장 안정한 이성질체 **8b**를 형성한다. 이 이성질체가 그 다음에 차례대로 두 번째의 이동을 하게 되면 크로스로 공액되는 이중 결합 이성질체 **8c**가 생성되는데 이것은 부수적인 성분으로 존재한다 (Scheme 3).

모델 화합물인 **8**을 2 당량의 부틸리튬과 과량의 $FeCl_2$ 로 처리하면 **8**의 위치에 있는 요오드가 할로겐의 교환반응에 의해서 손실되어 화합물 **12**의 생성반응과 경쟁한다.⁷ 이러한 문제를 해결하기 위하여 우리는 비친핵성 염기인 $NaN(SiMe_3)_2$ 를 사용하였다. 이 염기는 Wannagat 등이 제시한 방법¹¹ 따라서 아



Scheme 3. Cp ring isomers of compound **8**.

르곤 환경하의 벤젠에서 $NaNH_2$ 와 $(Me_2Si)_2NH$ 를 가열 환류하여 얻었다.

이 보고에서는, 나프탈렌 고리 위에 긴 알킬 사슬을 갖고 있는 화합물 **9**를 합성하고, 이들을 고분자합성 중간체로 사용하여 연속적인 단계반응에 의해 페로센 고분자 **7**을 좀 더 쉽게 구축할 수 있는 합성 경로를 살펴보고자 하였다.

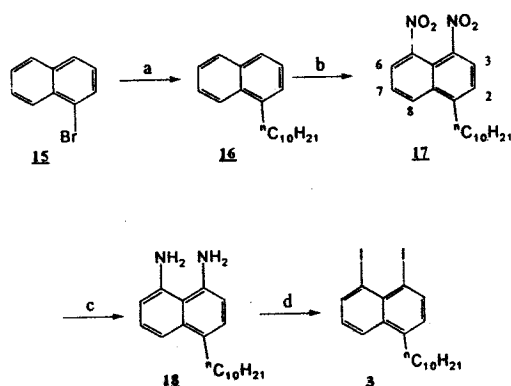
실 험

모든 반응들은 아르곤 환경에서 실행하였으며 필요 시엔 Schlenk technique을 사용하였다. THF와 에테르는 Na/benzophenone으로부터 N_2 환경에서 정제하였다. Benzene, toluene 및 hexane은 모두 Na/아르곤 환경에서 정제하였다.

1H 과 ^{13}C NMR 및 COSY 2-D NMR 분석은 tetramethyl silane (Me_4Si)을 기준 시약으로 하여 Varian XL-300 FT NMR 분광기로 분석하였다.

GC는 FID detector와 OV-101 컬럼이 Hewlett-Packard의 모델 3390 integrator에 연결된 Hewlett-Packard 모델 580A 기기를 사용하여 분석하였다. 주입 온도는 225 $^{\circ}C$, 검출기의 온도는 275 $^{\circ}C$ 이었으며 오븐의 온도는 70에서 300 $^{\circ}C$ 까지 20 $^{\circ}C/min$ 의 속도로 증가시켰으며 흐름속도는 14.2 mL/min으로 하였다.

HPLC 분석은, Waters 모델 410 automated Gradient Controller, 두 개의 모델 510 펌프 및 모델 U-6 주입기가 장착된 시스템에서, Hewlett-Packard 모델 3390A integrator와 연결시킨 모델 441 UV 검출기 또는 10 mV 도표 기록계가 장착된 Waters 모델 401 굴절률 검출기를 사용하여 이루어졌다. 이 시스템에서는 Waters의 100, 500 및 10000 Å의 Ultrastaygel GPC 컬럼 또는 μ -Porasil 컬럼을 사용하였다. 원소 분석은 Tucson, AZ에 있는 Desert



Scheme 4. Preparation of naphthalene derivatives: a. Li powder, $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}$, ether, reflux, 75%; b. fuming HNO_3 , 0°C , 30min., 31%; c. H_2 , Pd/C, EtOH, RT, 100%; d. NaNO_2 , KI, TFA, 0°C , 49%.

Analytically에 의뢰하여 수행되었다.

1-Bromonaphthalene, 10% Pd on activated carbon은 Aldrich Chemical Co.로부터 구입하여 더 정제하지 않고 사용하였다. 그 밖의 화학 약품은 각 실험 단계에서 묘사한 방법대로 정제하여 사용하였다.

나프탈렌 유도체의 합성.

1-Decylnaphthalene (16 in Scheme 4): Gilman¹² 및 장² 등이 제시한 방법을 수정하여서, 먼저 메카니컬 젓개와 가열 환류 용축기가 장착된 500 mL의 3구 둥근 플라스크에 아르곤의 흐름에서 50 mL의 에테르와 4.34 g (0.625 mol)의 리튬 분말을 첨가하였다. 여기에, 0°C 에서 40 mL의 에테르에 34.77 mL (0.25 mol)의 1-bromonaphthalene을 첨가하여 준비한 용액 중 약 5 mL를 첨가한 후 -78°C 로 냉각시키고, 나머지의 용액을 1시간에 걸쳐서 첨가하였다. 반응 혼합물을 1시간 동안 젓고, 냉각기를 제거하여 0°C 에 이르게 한 후 70 mL의 에테르에 혼합한 65.25 mL (0.3 mol)의 1-bromodecane을 1시간 동안 첨가하였다. 약 150 mL의 에테르를 좀 더 첨가한 후에 반응 혼합물을 3일 동안 가열 환류시켰다.

반응의 진행 상황은 GC를 통하여 수시로 감지하였다. 주요 피크들로서 나프탈렌, 1-bromodecane, 1-bromonaphthalene 및 1-decylnaphthalene이 각각 $R_t=8.74$, 9.55, 10.75, 10.05에서 감지되었다.

반응 혼합물을 물에 부어 넣어 반응을 정지시킨 다

음, 에테르 용액을 분리하여 HCl 회석용액으로 닦아내고 MgSO_4 로 말렸다. 진공으로 농축시키고 10 cm에 달하는 컬럼을 통하여 진공 정제하여 50.58 g (수득율 75%)의 무색 오일을 얻었다 (bp. $123^\circ\text{C}/0.03$ torr); Anal. calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{28}$: %C=89.49, %H=10.51. Found: %C=89.48, %H=10.61; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.90-0.95 (t, 3H, methyl), 1.10-1.53 (m, 14H, methylenes), 1.72-1.83 (m, 2H, β -methylene), 3.06-3.11 (t, 2H, α -methylene), 7.33-7.56 (m, 4H, $\text{H}_{3,4,6,7}$), 7.71-7.74 (d, 1H, $^3J=7.5$ Hz, $^4J=1.1$ Hz, H_5), 8.05-8.09 (dd, 1H, $^3J=7.6$ Hz, $^4J=1.1$ Hz, H_8). ^1H NMR 피크들은 1-ethylnaphthalene의 피크들로부터 유추하여 할당하였다.

1-Decyl-4,5-dinitronaphthalene 및 1-Decyl-4,5-diaminonaphthalene (17 및 18 in Scheme 4): 이들 화합물은 앞서 보고된 방법^{2,13,14}을 응용하거나 그대로 적용하여 얻었다.

17은 에탄올에서 재결정하여 4.10 g (수득율 31%, mp. $49\text{--}50^\circ\text{C}$)의 밝은 노란색 고체로 얻었다; Anal. calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$: %C=67.02, %H=7.32. Found: %C=67.02, %H=7.21; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.85-0.90 (t, 3H, methyl), 1.10-1.50 (m, 14H, methylenes), 1.54-1.56 (m, 2H, β -methylene), 3.15-3.20 (t, 2H, α -methylene), 7.53-7.56 (d, 1H, $J=7.9$ Hz, H_3), 8.25-8.28 (dd, 1H, $^3J=7.6$ Hz, $^4J=1.1$ Hz, H_8), 8.39-8.43 (dd, 1H, $^3J=8.6$ Hz, $^4J=1.1$ Hz, H_6); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ_c 14.1 (methyl), 22.6 (ω -methylene), 29.3-29.6 (5C, methylenes), 30.9 (γ -methylene), 31.8 (β -methylene), 33.8 (α -methylene), 117.2 (C_{4a}), 126.0-126.3 (4C, $\text{C}_{2,3,6,7}$), 129.8 (C_8), 133.6 (C_{8a}), 144.2 (C_1), 146.5 (C_4), 146.6 (C_5). ^1H NMR 분석은 1-butyl-4,5-dinitronaphthalene의 것을 참조하여서 얻었고, ^{13}C NMR은 additivity rule을 사용하여 나프탈렌과 니트로벤젠의 화학 이동을 참조하여서 피크 할당하였다.

18은 수득율 100%의 희색빛 흰색 고체 (mp. $54\text{--}57^\circ\text{C}$)로 얻었다; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.85-0.93 (t, 3H, methyl), 1.10-1.45 (m, 14H, methylenes), 1.60-1.73 (m, 1H, β -methylene), 2.83-2.90 (t, 2H, α -methylene), 6.53-6.56 (d, 1H,

$J=7.5$ Hz, H_2), 7.17-7.23 (dd, 1H, $^3J=8.5$ Hz, $^3J=7.3$ Hz, H_7), 7.36-7.39 (dd, 1H, $^3J=8.5$ Hz, $^4J=1.0$ Hz, H_8); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ_{C} 14.1 (methyl), 22.7 (ω -methylene), 29.3-29.8 (5C, methylenes), 30.6 (γ -methylene), 31.9 (β -methylene), 33.5 (α -methylene), 111.1-111.6 (2C, $\text{C}_{3,6}$), 115.4 (C_8), 117.4 (C_{4a}), 126.0-126.2 (2C, $\text{C}_{2,7}$), 130.2 (C_1), 134.9 (C_{8a}), 142.5 (C_4), 145.2 (C_5). ^1H NMR 분석은 화학 이동과 커플링 상수를 참고하여 이루어졌고, ^{13}C NMR은 additivity rule을 사용하여 나프탈렌과 이미노벤젠의 화학 이동을 참조하여서 피크 할당하였다.

1-Decyl-4,5-diiodonaphthalene (3 in Scheme 1 and Scheme 2): 장이 언급한 방법을² 적용하여 얻었다. 노란색 오일 생성물의 수득율은 49%이었다; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.84-0.89 (t, 3H, methyl), 1.10-1.45 (m, 14H, methylene), 1.60-1.75 (m, 2H, β -methylene), 2.92-2.99 (t, 2H, α -methylene), 6.93-6.96 (d, 1H, $J=7.6$ Hz, H_2), 7.06-7.12 (dd, 1H, $^3J=8.5$ Hz, $^3J=7.3$ Hz, H_7), 8.07-8.12 (dd, 1H, $^3J=8.5$ Hz, $^4J=1.2$ Hz, H_8), 8.29-8.32 (d, 1H, $J=7.6$ Hz, H_3), 8.38-8.41 (dd, 1H, $^3J=7.3$ Hz, $^4J=1.2$ Hz, H_6); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ_{C} 14.1 (methyl), 22.7 (ω -methylene), 29.3-29.7 (5C, methylenes), 30.6 (γ -methylene), 31.9 (β -methylene), 33.6 (α -methylene), 93.5 (C_4), 97.0 (C_5), 126.0 (C_7), 126.5-127.5 (2C, $\text{C}_{2,8}$), 132.7 (C_{8a}), 134.8 (C_1), 141.2 (C_{4a}), 143.4 (2C, $\text{C}_{3,6}$). ^1H NMR 피크는 COSY 실험으로 할당하였으며, ^{13}C NMR 피크는 additivity rule을 적용하고 나프탈렌과 요오드 벤젠의 피크들을 참조하여서 할당하였다.

나프탈렌 유도체가 치환된 페로센 단량체의 합성.

1-Cyclopentadienyl-4-decyl-8-iodonaphthalene (9 in Scheme 2): 열처리하여 말린 50 mL의 Schlenk 플라스크에, 새롭게 정제한 0.43 mL (5.2 mmol)의 CpH 와 10 mL의 THF를 첨가하였다. 이 용액을 0 $^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각한 다음 1.48 mL (3.71 mmol in 2.5 M in hexane)의 BuLi 용액을 아르곤 하에서 한 방울씩 첨가하고 1시간 동안 저었다. 그 동안에 100 mL의 Kjeldahl Schlenk 플라스크에 1.07 g (5.3

mmol)의 copper (I) bromide-dimethylsulfide를 첨가하고 사용되기 전까지 아르곤으로 처리하면서 10 mL의 건조시킨 THF를 첨가하고 30분간 저었다. 초래되는 우유빛의 밝은 노란 서스펜전을 -25 $^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각시키고 앞서 만든 무색의 Cp 음이온 용액을 cannula로 첨가하였다. 이 혼합물을 1시간 동안 저었는데 그 동안에 용액은 밝은 노란색의 서스펜전으로부터 노란색 용액으로 바뀌었다. 이 때 약간의 용해되지 않은 CuBrSMe_2 도 관찰되었다. 건조한 10 mL의 THF를 1.61 g (3.09 mmol)의 **3**에 첨가하여 만든 용액에 앞에서 만든 -25 $^{\circ}\text{C}$ 용액을 cannula로 첨가하였다. 그 혼합물을 5시간 동안 -25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 저었다. 반응 혼합물을 NH_4Cl 포화용액에 부어 넣어서 반응을 정지시키고, 유기물을 에테르로 추출하였다. 에테르 용액을 MgSO_4 로 말리고 용매를 진공으로 제거한 후에 생성물을 flash 크로마토그래피 (실리카겔/헥산)로 정제하였다.

밴드 $R_f=0.51$ 로부터 54%의 수득율을 나타내는 노란색 오일을 얻었다. 이 오일은 NMR 분석에서 몇 가지의 다른 피크들을 보였는데 이것은 또 다른 나프틸 고리 이성질체의 피크들에 속하는 것으로 추정되었다. 그들의 구조는 Fig. 3에 보였다. 여기에서는 **9a**에 해당하는 피크에 대한 분석만을 제시하였다; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.85-0.90 (t, 3H, methyl), 1.10-1.50 (m, 14H, methylenes), 1.67-1.78 (m, 2H, β -methylene), 2.90-3.05 (m, 2H, α -methylene), 3.00-3.14 (m, 2H, Cp methylene), 6.27-6.64 (m, 3H, Cp olefinic H's), 6.91-6.93 (d, 1H, $J=7.5$ Hz, H_3), 7.04-7.09 (dd, 1H, $^3J=8.4$ Hz, $^3J=7.2$ Hz, H_6), 8.07-8.10 (dd, 1H, $^3J=8.4$ Hz, $^3J=1.1$ Hz, H_5), 8.08-8.10 (d, 1H, $J=7.5$ Hz, H_2), 8.18-8.21 (dd, 1H, $^3J=7.2$ Hz, $^4J=1.1$ Hz, H_7). COSY 실험으로 이 피크들을 할당할 수 있었다.

1,1'-Bis-(4-decyl-8-iodo-1-naphthyl)-ferrocene (12 in Scheme 2): 50 mL의 Schlenk 플라스크에 611 mg (1.33 mmol)의 **9**에 10 mL의 THF를 넣어서 용액으로 만들고 0 $^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각하였다. 다음에 1.4 mL의 $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (1.4 mmol in 1.0 M in THF) 용액을 주사기로 한 방울씩 첨가하였다. 초기의 노란색 용액이 곧바로 검붉은 색으로 변하였다. 약 20분간 저은 다음, 10 mL의 THF에 현탁되어 있

는 337 mg (2.66 mmol)의 FeCl_2 에 전가하였다. 이 혼합물을 0 °C에서 1시간 동안 젖고 이어서 상온에서 13시간 동안 저온 다음 Celite를 통과시켜 고체를 제거하고 용액으로부터 용매를 날린 후에 실리카겔 컬럼 (5% (v/v) CH_2Cl_2 in hexane)에서 시작물질인 **9**를 분리시켜 366 mg (수득율 57 %)의 붉은 오일인 **12**를 얻었다(실리카겔/핵산에서 $R_f=0.18$). (여기에서는 판별 가능한 나프틸 고리 이성질체인 **12a**에 대하여만 기록하였다); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.86-0.91 (t, 6H, methyl), 1.05-1.50 (m, 28H, methylenes), 1.55-1.80 (m, 4H, β -methylene), 2.92-2.99 (m, 4H, α -methylene), 4.25-4.28 (m, 4H, β -Cp H's), 4.38-4.43 (m, 4H, α -Cp H's), 6.83-6.87 (d, 2H, $J=7.4$ Hz, H_3), 6.97-7.03 (dd, 2H, $^3J=8.5$ Hz, $^3J=7.3$ Hz, H_6), 7.95-7.98 (d, 2H, $J=7.4$ Hz, H_2), 8.01-8.04 (dd, 2H, $^3J=7.3$ Hz, $^4J=1.1$ Hz, H_7); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 14.1 (methyl), 22.7 (ω -methylene), 29.3-33.5 (8C, methylenes), 69.6 (β -Cp), 75.5 (α -Cp), 90.0-93.6 (2C, ipso Cp and C_8), 124.5-125.6 (3C, $\text{C}_{3,5,6}$), 133.1 (C_2), 133.6-139.6 (4C, $\text{C}_{1,4,4a,8a}$), 141.1 (C_7). ^1H NMR 스펙트럼은 COSY 실험을 통하여 할당하였다.

1,1'-Bis-(8-cyclopentadienyl-4-decyl-1-naphthyl)-ferrocene (14 in Scheme 2): 열처리하여 말린 25 mL의 플라스크에 10 mL의 THF와 새롭게 정제한 0.46 mL (5.65 mmol)의 CpH 를 첨가하여 용액을 준비하고 0 °C까지 냉각하였다. 이 용액에 0.90 mL의 BuLi 용액 (2.26 mmol in 2.5 M in hexane)을 아르곤 환경에서 첨가하고 1시간 동안 저었다. 그 동안에 열처리한 Kjeldahl Schlenk 플라스크에 953 mg (4.64 mmol)의 copper (I) bromide-dimethyl sulfide를 넣고 아르곤으로 처리하였다. 이 착물에 10 mL의 THF를 넣고 30분간 현탁시켰다. 생성되는 우유빛 흰색의 현탁액을 -30 °C까지 냉각한 후, 앞서 만든 Cp 음이온 용액을 cannula로 전이시켰다. 용액을 1시간 동안 저으면 흰색의 현탁액이 서서히 유도체의 균일한 밝은 노란색의 용액으로 변하였다. 이 동안에 10 mL의 THF에 366 mg (0.377 mmol)의 **12**를 용해시켜 -40 °C로 미리 냉각시켜 두었던 용액을 앞의 용액에 cannula로 옮긴 후, 이 혼

합물을 -25 °C에서 20시간 동안 저었다. 반응 혼합물을 NH_4Cl 포화용액에 부어서 반응을 정지시키고 에테르로 유기층을 추출하였다. 이것을 MgSO_4 로 말리고 농축시킨 다음 실리카겔에서 핵산으로 통과시켜 307 mg (수득율 97%)의 붉은 오일을 얻었다; Anal. calcd. for $\text{C}_{60}\text{H}_{70}\text{Fe}$: %C=85.08, %H=8.33. Found: %C=85.01, %H=8.10; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0.83-0.90 (t, 3H, methyl), 1.10-1.55 (m, 16H, methylenes), 1.60-1.95 (m, 2H, α -methylene) 2.08-3.10 (m, 2H, Cp methylene), 3.65-3.75 (m, 2H, β -ferrocenyl Cp H's), 3.85-4.05 (m, 2H, α -ferrocenyl Cp H's), 5.70-6.15 (m, 3H, olefinic Cp H's), 6.95-7.40 (m, 3H, $\text{H}_{3,6,7}$), 7.62-8.00 (m, 2H, $\text{H}_{2,5}$).

알킬 나프탈렌이 치환된 페로센 중합체의 합성.

Ferrocene-Substituted Naphthalene Copolymer (7 in Scheme 1 and Scheme 2): 열과 아르곤 처리하여 말린 50 mL의 Kjeldahl 플라스크 안에서, 아르곤 환경에서 10 mL의 THF와 23.7 mg (0.19 mmol)의 FeCl_2 를 넣고 1시간 동안 저었다. 이 동안에 열과 아르곤 처리하여 말린 또 하나의 50 mL 둥근 플라스크에, 96 g (0.11 mmol)의 **14**와 10 mL의 THF를 넣어서 용액을 만든 후 0 °C로 냉각하고, 0.24 mL (0.24 mmol of 1.0 M in THF)의 $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ 를 주사기로 서서히 첨가하였다. 용액은 즉각적으로 검붉은 색으로 변하였다. 이것을 30분 동안 더 저온 다음 여기에, 앞에서 미리 만들었던 용액을 0 °C로 냉각시켜 cannula로 전이시키고 상온까지 이르도록 하였다.

18시간 이후에 반응은 HPLC로 분석하였는데 보통 단량체는 $V_R=23.4$ mL에서 나타났으며 더 짧은 V_R 쪽으로 이동하는 찌그러진 벨 모양의 넓은 커브가 관찰되었다. 이 시점에서 0.02 mL (0.02 mmol of 1.0 M in THF)의 $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ 와 2 mg (0.02 mmol)의 FeCl_2 를 좀 더 첨가하였다. 반응은 매 24시간마다 점검하였고, 단량체의 피크가 없어지지 않고 더 이상 피크가 이동하지 않을 때 (보통 14일의 반응 시간이 걸렸다), 필요시마다 앞과 같이 염기와 FeCl_2 를 더 첨가하였다. 생성물은 Celite를 통과시켜 과량의 FeCl_2 를 제거한 후에 남은 용액에서 용매를 제거하여 얻었다. 이 생성물을 메탄올에 희석하고 chemical funnel을 사용하여 남아 있을지도 모르

는 FeCl_2 를 완전히 제거하여 에테르로 닦아내어 낮은 분자량을 갖는 고분자를 분리하였다 (65 mg, 단량체 단위 기준 65% 수득율). 벤젠을 사용하여 용해되지 않는 고체를 분리하였는데 이것은 어느 유기 용매에도 용해되지 않았으며 그 양은 16 mg이었다. 벤젠 용액으로부터 19 mg (수득율 19%, 단량체 기준)의 고분자인 **7**을 붉은 갈색의 고체로 얻었다; Anal. calcd. for $\text{C}_{600}\text{H}_{690}\text{Fe}_{21}$ ($n=10$ of **7**): %C=79.68, %H=7.56, and for $\text{C}_{6010}\text{H}_{6810}\text{Fe}_{201}$ ($n=100$ of **7**): %C=79.96, %H=7.60. Found: %C=81.06, %H=7.47.

결과 및 고찰

일찍이 우리는 Pd 촉매를 사용하여 페로센과 나프탈렌을 공중합시키는 반응에서, 알킬 그룹을 갖고 있는 디요오드나프탈렌을 사용하면 갖고 있지 않은 디요오드나프탈렌을 사용하는 경우보다 더 큰 분자량을 갖는 고분자를 얻을 수 있음을 보고한 바 있다.² 이 관찰 이후 우리는 나프탈렌 고리에 긴 알킬 그룹을 갖고 있는 디요오드나프탈렌 **3**을 합성하여, 이것을 유사한 종류의 페로센 공중합을 중합에 사용하고자 하였다. 이 물질은 bromonaphthalene **15**로부터 시작하는 것으로서, 먼저 보고하였던 경로와 유사하다 (Scheme 4).²

화합물 **16**은 Gilman의 방법¹²을 사용하되, $n\text{-BuLi}$ 대신에 Li 분말을 사용하는 금속-할로젠 교환 반응으로 얻었다. 이 반응은 2.5 당량의 Li 분말과 1.2 당량의 에테르에 있는 1-decylbromide를 3일 동안 가열 환류시킬 때 가장 잘 진행되었다. 깨끗한 오일 생성물을 진공정제 (bp. 123 °C/0.03 torr)하여 75%로 얻었다. ^{13}C NMR은 1-에틸나프탈렌에 대한 데이터를 유추하여 분석하였다.

다음 단계에서 화합물 **17**은 앞서 얻은 **16**을 30분간 0 °C에서 발연질산으로 처리하여 합성하였는데 1-butyl-4,5-dinitronaphthalene을 합성하는데 사용하였던 방법과^{2,12} 유사하다. 정제되지 않은 생성물은 단일 치환된 니트로화, 과니트로화 생성물 및 **17**의 치환물 이성질체 등의 여러 가지 혼합물을 포함하고 있었는데, 원하는 생성물 **17**은 일차적으로 flash 크로마토그래피법으로 대부분의 다른 생성물들을 제거

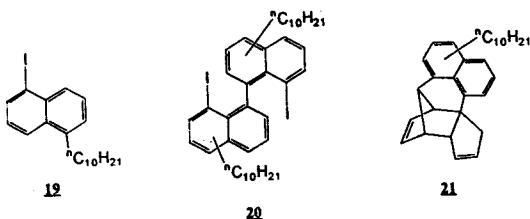


Figure 2. Various by-products in the preparation of compound **9**.

한 후 에탄올에서 결정화시켜 노란색 고체 (mp. 49–50 °C)로 얻었다. 단일 치환된 니트로화 생성물은 따로 분리하여 재 니트로화 하였다. **17**의 수소첨가 촉매반응에 의한 **18**의 합성은 거의 정량적으로 이루어졌다. **18**의 회색빛 흰색 고체 (54–57 °C) 생성물은 전자마자 Sandmeyer 반응으로 디요오드 화합물 **3**을 얻기 위한 반응에 사용되었다. 노란색 오일의 **3**을 49%의 수득율로 얻었다. 화합물 **18**과 **3**의 구조는 ^1H 과 ^{13}C NMR 및 COSY 실험으로 알아냈다.

Scheme 2에 있는 화합물 **9**는 **3**을 1.7 당량의 CpCuSMe_2 로 -25 °C에서 5시간 동안 처리하여 54%의 수득율로 얻었다. 이 반응에서는 원하는 반응 생성물 **9**뿐만 아니라 Fig. 2에 보인 단일디요오드 치환물 **19**도 11%로 분리되었다.

한편, Fig. 2에 보인 바이나프틸 화합물 **20**의 존재는 ^1H NMR 스펙트럼으로부터 확인할 수 있었으나, Scheme 2에 있는 **8**을 합성할 때 빈번히 관찰되던 Diels-Alder 생성물 **10**과 유사한 화합물 **21**은 관찰되지 않았다. **9**의 합성에서 반응 시간을 연장하면 비록 그 수득율은 증가하지 않지만 회수된 **3**에 비해 **20**의 비율이 증가하게 되는데, **3**이 포함되어 있는 혼합물에서보다 **20**이 포함되어 있는 혼합물에서 컬럼 크로마토그래피법을 사용하여 **9**를 분리해 내기가 더 쉽기 때문에 유리하였다.

생성물 **9**는 Fig. 3에 보인 바와 같이 이성질체인 **9a**와 **9b**가 1:1로 존재하는 혼합물인 것으로 분석되었다.

이것은 ^1H NMR과 COSY 실험으로부터 명확히 알 수 있다. **9a**에 있는 H_2 와 H_3 프로톤은 δ 8.09와 δ 6.92에서 두 개의 더블릿으로써 규명된다. **9a**의 H_7 , H_5 및 H_6 는 δ 8.19, δ 7.06과 δ 7.06에서 더블릿의 더블릿 세 개로 나타나는데 이러한 피크의 할당

은 COSY 실험으로부터 확인되었다. 두 번째 이성질체인 **9b**는 δ 8.02 (1H), δ 7.49 (1H) 그리고 δ 7.3 (3H)에서 첨가적인 멀티플릿의 존재 때문에 그 존재를 가정할 수 있었다. 이들 피크들의 커플링 상수들은 그들의 중첩 때문에 계산될 수 없었지만 COSY 실험의 도움으로 다음과 같이 할당할 수 있었다. **9b**의 H_7 과 H_6 는 δ 8.10과 δ 7.49로 나타났는데 서로 짝짓고 있다. **9b**의 H_2 , H_3 와 H_4 는 δ 7.35에서 멀티플릿으로서 나타나고 그들끼리 짝짓고 있다. 한편, 이들 이성질체의 존재는 6개의 Cp 고리 올레핀 프로톤들 (각각의 이성질체로부터 3개의 H)과 4개의 Cp 고리 메틸렌 프로톤들 (각각의 이성질체들로부터 2개의 H)의 존재로 알 수 있었다. 비닐 프로톤들은 δ 6.25에서 δ 6.70에 걸쳐서 4개의 세밀한 멀티플릿으로서 나타난 반면, 메틸렌 프로톤은 δ 3.00과 δ 3.50 사이에 넓은 멀티플릿으로서 나타났다. **9a**에 있는 H_6 의 적분피크 면적은 **9b**에 있는 H_6 에 대한 값과 유사하다. 이 또한 생성물 **9**가 실제로는 **9a**와 **9b**의 1:1 혼합물이라는 것을 나타내고 있다. 이 밖에, 두 이성질체의 존재는 ^{13}C NMR로도 알 수 있었는데 두 개의 C_8 탄소들의 공명이 δ 93.3과 δ 89.7에서 거의 똑같은 피크 세기를 보이기 때문이었다. 이 이성질체들 **9a** 및 **9b**와는 별도로, Scheme 3에서 보인 것과 유사한 Cp 고리 이중 결합을 포함하고 있는 다른 이성질체들의 존재도 또한 제시되었

다. 특별히 **9a**에서의 H_7 에 대한 공명은 Fig. 1에 보인 **8a**의 H_7 에 대한 피크와 유사하게, 주요 피크가 약 1/2의 높이를 갖고 있는 두 번째 set의 공명이 δ 8.20에서 나타났다. 그러므로, 우리는 화합물 **9**가 실제로 **9a**와 **9b**의 1:1 혼합물이며 그들 각각은 Cp 고리 이중 결합의 혼합물이라고 결론지을 수 있었다.

9를 0 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20분 동안 1 당량의 $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ 로 처리한 다음, 같은 온도에서 1시간 동안 FeCl_2 로 첨가하여 1시간 동안 반응시키고, 이어서 13시간 동안 상온에서 반응시키면 페로센 화합물인 **12**가 생성되는데, 정제 후 57%의 수득율을 갖는 이성질체 혼합물로서 얻었는데, Fig. 2에 보인 **12a**와 **12b** (또는 **12c**)의 혼합물인 것으로 가정할 수 있었다. **12a**의 존재는 ^1H NMR과 COSY 실험으로부터 확정되었는데 또 다른 이성질체인 **12b** (또는 **12c**)의 존재도 이 실험에 의한 설명이 가능하였다. **12a**에 있는 H_3 와 H_2 는 두 개의 깨끗한 더블릿들로 δ 6.85와 δ 7.96에서 규정되었다. H_6 , H_5 및 H_7 또한 δ 7.00, δ 8.03 및 δ 8.07에서 더블릿의 더블릿으로 세 개가 나타났다. 이들 피크 할당은 COSY 실험으로 확정할 수 있었다. 나프탈렌 주변에서 그 밖의 다른 피크들도 나타났다지만 COSY 실험으로조차도 할당하기 힘들었다. 다만 그들은 또 다른 이성질체인 **12b** (또는 **12c**)의 프로톤으로부터 나왔으리라고 가정할 수 밖에 없었다. 두 개의 밀접한 페로센 고리 프로톤의 다중도가

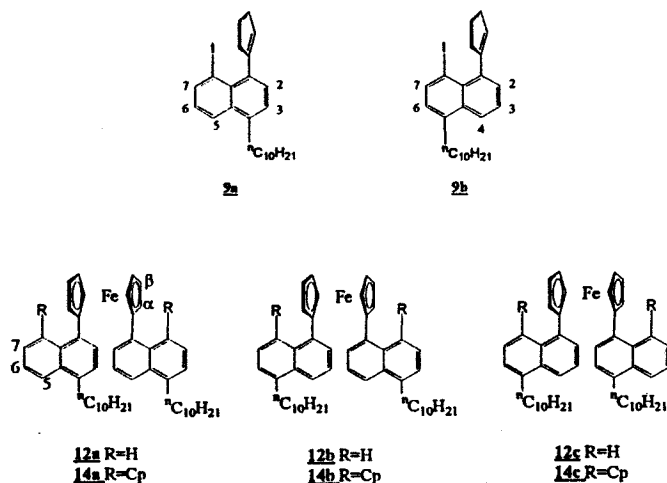


Figure 3. The structures of compound **9** isomers, compound **12** isomers, and compound **14** isomers.

δ 4.27 (β -proton)과 δ 4.40 (α -proton)에서 나타나는 것은 또 다른 이성질체가 있다는 것을 나타낸다. 다른 이성질체는 고려하지 않고 단지 **12a**만의 방향족 프로톤 적분에 기반을 두었을 때, 페로센 고리 영역에서 예상되는 멀티플릿의 적분은 **12a**만의 페로센 고리에서 예상할 수 있는 것보다 실제로는 2배만큼 컸다. 한편, 데실 프로톤 영역의 적분값 또한 **12a**만의 방향족 프로톤 적분 예상 값의 두 배인 것으로 나타났다. 이러한 관찰은 화합물 **12**가 **12a**와 **12b** (또는 **12c**)의 1:1 혼합물임을 결론지을 수 있게 하였다. 흥미있는 것은 **12**의 ^{13}C NMR 스펙트럼이 δ 90.0-93.6의 지역에서 4개의 ipso 탄소들을 보였던 것인데 그들 중의 몇 개는 분명히 각 이성질체들의 요오드 치환된 탄소에서 나온 것이었다. 그러나 그들의 Cp 고리 ipso 탄소들 또한 이 경계에서 나타나는 것으로 예상되었다. 이러한 것들이 제시하는 바도 **12**가 **12a**와 **12b** (또는 **12c**)의 1:1 혼합물이라는 것을 뒷받침하고 있다.

고분자 단량체로 사용될 **14**의 합성을 위해서 Cp와 연결되어 있는 요오드 자리를 활성화시킬 필요가 있었는데 이를 위해서 THF에 있는 **12**를 다량의 CpCuSMe_2 (약 6 당량)로 -25°C 에서 20시간 동안 처리하였다. 그 결과 Cp로 뒤집어 쓴 **14**의 붉은 오일이 96%의 수득율로 분리되었다. **14**는, 시작물질인 **12**가 이성질체의 혼합물이라는 점을 기반으로 하여 Fig. 3에 보인 **14a**와 **14b** (또는 **14c**)의 혼합물일 것으로 가정하였다. 이것은 또한 ^1H NMR에 의해서도 유추할 수 있었는데, 착물을 만들지 않는 Cp 지역인 δ 5.70-6.15 사이에서 복잡한 일련의 멀티플릿이 나타났을 뿐만 아니라, Cp의 메틸렌 프로톤은 δ 2.95에서 그리고 β -와 α -페로센 Cp 프로톤은 δ 3.70과 δ 3.95에서 그 피크를 보였기 때문이다. 이 프로톤들은 **14a**에 있는 방향족 프로톤에서 예상되는 적분의 2배에 해당하였다. 한편, **14**는 아주 복잡한 나프탈렌 고리 공명을 보였는데 이들은 단지 화학 이동과 피크적분에 의해서만 총괄적으로 할당하였다. δ 6.95-7.40에서의 범위를 갖는 피크는 아마도 **14a**의 H_3 , H_6 및 H_7 에서 비롯되었을 것이며, δ 7.62-8.00에서 범위를 갖는 피크는 H_2 및 H_5 에서 비롯되었을 것으로 여겨졌다. **12**에 있는 이성질체들에 기반을 두었을 때 **14**는 데실 그룹의 연결 자리에 의존하는

14a와 **14b** (또는 **14c**)의 혼합물일 것임에 틀림이 없다. **14**의 ^{13}C NMR 분석도 이것이 δ 92.6 주변에서 여러 개의 Cp ipso 탄소 피크들을 보였기 때문에 두 개 내지 세 개의 이성질체가 있음을 제시하는 것으로 판단된다.

14에서 **7**로의 중합은 $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ 와 FeCl_2 를 연속적으로 처리하여서 이루어졌다. 초기에는 **14**를 상온에서 2.18 당량의 염기와 1.7 당량의 FeCl_2 로 THF에서 18시간 동안 처리하였다. 반응의 진행은 **14**에 대한 HPLC 피크를 탐지하면서 조사하였다. 계속해서, 중합 반응은 혼합물을 0.2 당량의 염기와 0.2 당량의 FeCl_2 로 처리하여서 이루어졌다. 자라고 있는 중합체 사슬에서 리빙 말단기가 존재한다는 사실은 중합 혼합물의 GPC분석으로부터 알 수 있었다. 즉, 매회 염기와 FeCl_2 를 첨가하기 바로 직전에 취한 반응 혼합물을 GPC로 분석하면 중합체의 주요 피크의 보존부피 (R_f)가 아주 조금씩이기는 하지만 더 빨라지는 쪽으로 이동하는 것을 관찰할 수 있기 때문이었다. 이 이동이 더 없게 되는 시점에서 중합을 중단하였다.

14시간의 상온 반응 이후에 생성 혼합물을, 그 내부에서 반응하지 않고 남아 있을지도 모를 FeCl_2 를 제거하기 위하여 먼저 메탄올로 씻어내었다. 그 다음에 고분자는 에테르, 벤젠, THF의 순서대로 닦아냄으로서 차례대로 분리하였다. **14**에 기초한 에테르 분리 고분자는 65%의 수득율을 나타냈고, 벤젠에서 분리된 것은 19%를 나타내었다. 나머지 생성물들은 어느 유기 용매에도 용해되지 않았다. 벤젠에 용해되는 고분자 **7**은 GPC에 의해서 그 분자량을 결정하게 되었는데 $\overline{M}_w$ 와 $\overline{M}_n$ 이 각각 7494와 4985인 것으로 분석되었다. 이 값은 약 17개의 페로센 단위들이 연결되어 있는 것과 맞먹는데 기존의 10개 단위가 연결되어 있던 고분자 **5**나 13개의 단위가 연결되어 있던 **6**에 비하여 크게 향상된 값을 나타낸다. 분자량은, 7가지의 폴리스티렌 표준을 사용하여 $\overline{M}_w$ 범위를 2698에서 225300의 범위에 걸쳐 보정하는 곡선을 만들어서 그 보정 곡선에 대한 상대적인 비교로부터 얻었다. 이렇게 더 높은 분자량을 갖는 고분자가 합성될 수 있었던 것은 아마도 반응 도중에 형성되는 고분자 사슬의 용해도가 증가하면서 그 결정성은 감소하였던 결과 때문인 것으로 판단된다.

결 론

페로센 단위를 축적시키는 고분자 반응에서, 단계 반응 합성법에 의하여 기존의 Pd 촉매 사용 합성법에서보다 더 큰 분자량의 페로센 고분자를 합성할 수 있었다. 반응 용매에 의한 고분자의 용해도를 향상시키기 위하여 하나의 데실기를 나프탈렌 고리에 부착시켰다. 반응 결과 $\overline{M}_w$ 와 $\overline{M}_n$ 이 각각 7494와 4985인 고분자를 얻었다. 이 고분자의 $\overline{M}_w$ 는 기존의 고분자 5에 비해서는 약 7배, 그리고 고분자 6에 비해서는 약 4배의 페로센 단위가 더 축적된 것에 해당한다. 이 반응에서 어떤 유기 용매에도 용해되지 않는 약 16% 수득율을 보이는 물질들이 있었는데 고분자의 존재일 것으로 짐작되었다. 이에 대하여는 아직 확실하게 판단할 수 없었다.

이러한 단계 반응 합성법을 활용하면, 금속 촉매를 사용한 공중합법에서보다 더 큰 분자량의 중합물을 얻는데 사용될 수 있다는 장점 이외에도, 반응 도중에 Fe를 사용하는 페로센 중합물뿐만 아니라 다른 금속 화합물 사용에 의한 그 전이 금속의 메탈로센 중합물 합성에도 확장이 가능할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. R. Arnold, S. A. Matchett, and M. Rosenblum,

Organometallics, **7**, 2261 (1988).

2. K. Jang, *Polymer (Korea)*, **22**(6), 890 (1998), and references are therein.
3. H. M. Nugent, M. Rosenblum, and P. Klemarczyk, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3848 (1993), and references are therein.
4. M. Rosenblum, H. M. Nugent, K. Jang, M. M. Labes, W. Cahalane, P. Klemarczyk, and W. M. Reiff, *Macromolecules*, **28**, 6330 (1995).
5. D. A. Gronbeck, S. A. Matchett, and M. Rosenblum, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2811 (1989).
6. A. Kasahara, T. Izumi, Y. Yoshida, and I. Shimizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1901 (1982).
7. D. A. Gronbeck, Ph. D. Dissertation, Brandeis Univ., 1991.
8. M. Nilsson, R. Wahren, and O. Wennerstrom, *Tetrahedron Lett.*, 4583 (1970).
9. C. F. Wilcox Jr. and B. K. Carparter, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3897 (1979).
10. R. Wahren, *Organomet. Chem.*, **57**, 415 (1973).
11. U. Wannagat and H. Niederprun, *Ber.*, **94**, 1540 (1961).
12. H. Gilman, C. G. Brannen, and R. K. Ingham, *J. Org. Chem.*, **22**, 685 (1957).
13. S. I. Sergievskaya and T. S. Safonova, *J. Gen. Chem. USSR*, **27**, 477 (1957).
14. P. N. Rylander, "Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals", Academic Press, New York, 1967.