

환형 폴리옥시에틸렌 존재하의 피롤의 화학적 중합에 관한 연구

차국찬 · 김진환 · 배진영[†]

성균관대학교 응용화학부 고분자기술연구소
(2001년 5월 14일 접수, 2002년 9월 10일 채택)

Study on the Chemical Polymerization of Pyrrole in the Presence of Cyclic Poly(oxyethylene)s

Gook Chan Cha, Jinhwan Kim, and Jin-Young Bae[†]

College of Applied Chemistry, Polymer Technology Institute, Sungkyunkwan University,
300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Kyunggi-do 440-746, Korea

[†]e-mail : jinbae@yurim.skku.ac.kr

(Received May 14, 2002; accepted September 10, 2002)

요약 : 호스트 분자로서 환형 폴리옥시에틸렌을 사용한 inclusion 화합물을 이용하여 수용액상에서 피롤의 화학적 중합을 수행하였다. 이와 같은 합성 전략은 수용액상에서 화학적 산화방법에 의해 견고한 방향족 고분자의 사슬을 성장시킬 수 있는 가능성을 나타내며, 수용성 올리고 또는 폴리피롤을 손쉽게 얻을 수 있는 방법을 제시하고 있다. 본 연구에서는 부분적으로 고분자 주사슬에 환형 폴리옥시에틸렌을 함유한 수용성 폴리피롤을 얻었으며, NMR, IR, UV 및 MALDI-TOF MS 분석 등을 통하여 그 구조를 확인하였다.

ABSTRACT : Inclusion compounds using cyclic poly(oxyethylene)s as host molecules have been used to polymerize pyrrole chemically in aqueous medium. This general synthetic strategy makes it possible to grow rigid aromatic polymers in aqueous medium by chemical oxidation method. It is an easy method to obtain rigid polymers in a very mild manner. Some threaded and water-soluble polypyrroles are obtained, and their characterization is performed by NMR, IR, UV, and MALDI-TOF MS measurements.

Keywords : host-guest complex, polypyrrole, chemical polymerization, conducting polymer, cyclic poly(oxyethylene)s.

서 론

폴리피롤은 고분자의 주사슬을 따라 넓게 펼쳐진 π -conjugation과 전자의 비편재화된 구조를 동시에 갖는 특이한 유형의 고분자로서 금속의 전기적, 광학적 및 자기적 특성뿐만 아니라 기존의 고분자가 갖는 열적, 기계적 물성을 함께 가지는 물질이다. 이러한 폴리피롤은 배터리, 이온게이트, 회로요소와 같은 전자부품 등에 쓰일 수 있는 유용한 물질로 각광받고 있다.¹⁻⁴ 폴리피롤은 전기화학 및 화학적 중합방법으로 쉽게 합성이 가능하고, 얻어진 고분자는 화학적,

열적으로 안정하며 전기 전도도가 높기 때문에 전도성 고분자중에서 가장 연구가 많이 되고 있는 물질이다.⁵ 그러나 전도성 고분자들은 대개 불용, 불용인 성질 때문에 가공에 어려움이 있으며, 공기나 습기에도 불안정하다는 단점을 가지고 있다.⁶ 폴리피롤도 다른 전도성 고분자와 마찬가지로 불용성을 갖는 물질이며, 가공성의 문제를 해결하기 위해 고분자를 유기용매 또는 수용액에 용해시키기 위한 연구가 활발하게 진행되었고 가장 효과적인 두 가지 방법이 제시되었다. 그 중 하나는 폴리피롤의 주사슬에 알킬기와 같은 관능기를 도입하여 전도도를 유지하면서 용해성을 증가

시키는 방법이다.⁶ 또 다른 방법은 다양한 유기계 도판트 존재하에서 피롤을 중합하여 여러 가지 유기용매에 용해 가능한 폴리피롤 유도체를 만드는 것이다.^{7,8} 이 외에 전구체를 이용한 방법이 있는데 먼저 폴리피롤 전구체를 합성하여 필름상으로 캐스팅한 후 도핑하는 방법도 개발되었다.^{9,10} 최근에는 환형 고분자의 존재하에서 피롤의 산화중합을 통해 폴리피롤의 용해도 문제를 극복하고자 하였다.¹¹ 한편 산화제인 cerium (IV)을 사용하여 poly(acrylic acid) 매트릭스 존재하에서 피롤을 산화 중합시켜 수용성 폴리피롤을 얻고자 하는 노력도 이루어졌다.¹²

호스트 분자로 많이 사용되는 crown ether는 여러 개의 산소원자를 포함하고 있어 potassium 양이온과 같은 게스트 분자와 ion-dipole 결합을 형성하여 비교적 극성이 적은 유기용매에 양이온들과 함께 용해된다.¹³ 뿐만 아니라 보다 더 큰 환형 구조를 가지는 macrocrown ether (또는 올리고- 및 폴리옥시에틸렌)는 양이온과 같은 이온들 외에 작은 크기의 유기 분자 및 호스트 분자 내부에 들어갈 수 있는 고분자 등과 비공유결합 방식의 inclusion 복합체 (i.e., rotaxane)를 형성할 수 있다.¹⁴ 이러한 복합체는 각각의 호스트 분자나 게스트 분자와 상이한 용접을 갖게 되고 크로마토그래피상에서도 독특한 거동을 보이며 호스트 및 게스트 분자와 전혀 다른 용해도를 갖게 된다.

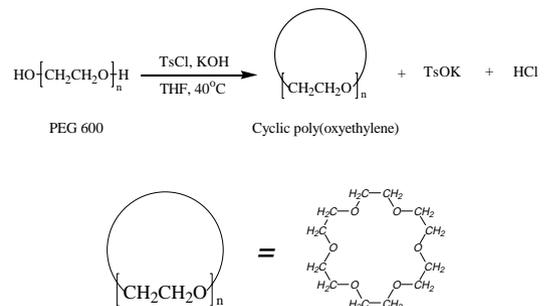
본 연구에서는 폴리피롤의 물에 대한 가용성을 향상시키고자 호스트-게스트의 개념을 도입하여 수용성의 환형 폴리옥시에틸렌을 호스트 물질로 피롤을 게스트 물질로 하여 개시제로는 ceric ammonium nitrate (CAN)을 사용하여 산화중합을 수행하였다. 이러한 중합에 있어서 CAN은 피롤·환형 폴리옥시에틸렌 복합체내에서 게스트인 피롤에 라디칼 양이온을 형성시켜 고분자로 성장하게 하며, 환형 폴리옥시에틸렌은 Williamson etherification 반응을 이용해서 분자량이 600인 폴리에틸렌글리콜 (PEG 600)을 기본물질로 하여 합성하였다. 세부적으로는 환형 폴리옥시에틸렌이 피롤 중합체와 복합체를 형성하는지의 여부를 각종 분석기기를 통해서 살펴보았으며, 또한 환형 폴리옥시에틸렌이 수용액상에서 피롤의 화학적 중합 시 얻어진 가용성 올리고 또는 폴리피롤의 수율에 미치는 영향에 대해서도 조사하였다.

실 험

시 약. 본 실험에 사용된 모든 시약은 Aldrich와 TCI에서 구입하여 특별한 정제없이 사용하였다. Tetrahydrofuran (THF)는 sodium/benzophenone을 이용하여 정제하였다.

기 기. ¹H-NMR (500-MHz)과 ¹³C-NMR (125-MHz)은 Varian Unity Inova Spectrometer를 사용하였고, 내부 기준물질로는 tetramethylsilane (TMS)를 첨가하여 D₂O상에서 측정하였다. FT-IR 분석은 Unicam Mattson 5000 FT-IR Spectrometer (Model: GL-5020)를 사용하였다. Gel Permeation Chromatography (GPC)는 기준 보정물질로 poly(ethylene glycol)을 사용하였으며, H₂O를 용매로 한 DYNA MAX SD~220 System으로 측정하였다. UV분석은 UNICOM사의 UV/VIS Spectrometer를 사용하였다. Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight Mass Spectrometer (MALDI-TOF MS)는 Perkin-Elmer Perseptive Biosystem사의 Voyager EP MALDI-TOF MS를 사용하였으며, 매트릭스로는 α-cyano-4-hydroxycinnamic acid (α-CHCA)를 사용하였다.

환형 폴리옥시에틸렌의 합성. 분자량이 600인 폴리에틸렌글리콜 (PEG 600)을 이용하여 환형 폴리옥시에틸렌을 합성하였다. PEG 600의 고리화 반응은 Williamson etherification 반응에 기초하였다 (Scheme 1). PEG 600 (5 g)과 tosyl chloride (2~3 mol)을 질소분위기 하에서 100 mL의 THF가 들어있는 둥근 플라스크에 넣고 완전히 용해될 때까지 교반시킨다. 또 다른 100 mL의 THF가 들어있는 둥근 플라스크



Scheme 1. Cyclization of linear PEG 600.

에 KOH (5~7 g) 분말을 첨가한 후 40 °C에서 교반시킨다. PEG 600이 들어있는 THF용액을 dropping funnel을 이용하여 100시간 동안 서서히 투입시킨 후, 40 °C를 유지하면서 24시간 동안 교반시킨 다음 감압 여과를 한다. 여과액에 들어있는 THF를 rotary evaporator를 이용하여 제거하고 나머지 반응물을 chloroform에 녹인 다음 증류수를 사용하여 3~4번 세척한다. Chloroform층을 분리해서 용매를 제거하고 얻어진 반응물을 소량의 chloroform에 다시 녹여 *n*-hexane으로 침전하여 백색의 고체를 얻었다. 이 반응의 수율은 42%였다. ¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 3.56(s). ³C-NMR(CDCl₃): 70.3 (s). GPC 분자량: 420.

환형 폴리옥시에틸렌 존재하의 피롤의 화학적 증합. PEG 600을 이용해서 합성된 환형 폴리옥시에틸렌 (60mg)을 증류수 (20 mL)에 용해시킨다. 완전히 용해가 된 후 피롤 (67 mg)을 첨가하고 평형에 도달할 때까지 2시간 정도 교반시킨 다음 산화제인 ceric ammonium nitrate (CAN) (165 mg)을 첨가하여 2시간 동안 교반한다. 반응이 끝나면 여과 과정을 통하여 검은 침전물과 수용액 층을 분리한다. 검은 침전물을 진공하에서 건조시키고, 이 침전 물의 양을 비교해서 수율을 측정하면 21%이다. 수용액 층의 올리고 또는 폴리피롤 복합체(79%)는 UV spectrometer 등을 이용하여 분석을 하였다.

결과 및 고찰

환형 폴리옥시에틸렌의 합성 및 구조 확인. 환형 고분자는 선형 고분자에 비해서 모든 구조적인 반복 단위가 화학적, 물리적으로 잘 정의되어 있으며 이와 같은 고분자를 합성하는 방법은 크게 두가지로 알려져 있다. 첫번째 방법은 Jacobson과 Stockmayer 등에 의해서 알려진 것으로 단계증합에 있어서 어떤 사슬의 말단에 있는 특정 관능기와 다른 사슬의 말단을 연결하는 방법인데 일반적으로 분자량이 작은 고분자의 뒤물림 (back-biting)에 의해서 생성된다.¹⁵ 두번째 방법은 사슬 성장증합으로 말단과 말단이 단일 분자내에 있는 경우 고분자 활성 사슬 끝 사이의 관능기간의 결합으로 이와 같은 방식은 대단히 낮은 농도에서 발생하며 본 연구에서 환형 폴리옥시에틸렌

의 제조에 사용된 방법이다.¹⁴ 본 실험에서는 William-son etherification 반응을 이용하여 분자량 600의 폴리에틸렌글리콜과 tosyl chloride로부터 환형 폴리옥시에틸렌을 42%의 수율로 합성하였다 (Scheme 1). 이 합성에서 중요한 사항은 매우 낮은 농도에서 장시간 반응을 진행시키지 않으면 폴리에틸렌글리콜이 고리화 반응보다는 선형으로 고분자가 성장하는 축합반응이 발생하여 분자량의 증가가 급격히 커지는 것을 관찰하였다. NMR, FT-IR, GPC 등의 분석기기를 이용하여 얻어진 생성물의 환형구조를 확인하였다. 먼저, 합성한 환형 폴리옥시에틸렌을 D₂O에 녹여 NMR을 측정하여 말단기의 유무를 확인하였다. ¹H-NMR과 ¹³C-NMR 스펙트럼을 각각 Figure 1과 2에 나타내었다. ¹H-NMR 분석은 반응전의 폴리에틸렌글리콜 말단에 있는 -OH기의 소멸을 관찰하기 위한 것으로, Figure 1에 나타난 것처럼 PEG 600의 ¹H-NMR 스펙트럼에서는 3.50 및 3.58 ppm 위치에서 나타나던 폴리에틸렌글리콜 말단의 -CH₂OH 및 -CH₂CH₂OH 피크가 고리화 반응 후에는 사라진 것을 관찰할 수 있었다. 또한 ¹³C-NMR 스펙트럼 (Figure 2) 역시 61.0 및 72.5 ppm에서 보이던 폴리에틸렌글리콜 말단의 탄소 피크가 반응 후에는 사라지고 폴리에틸렌글리콜 주사슬의 탄소에 해당하는 70.3 ppm의 단일 피크만이 남아 있는 것을 확인하였다. NMR 분석결과에서 살펴본 바와 같이 선형의 PEG 600이

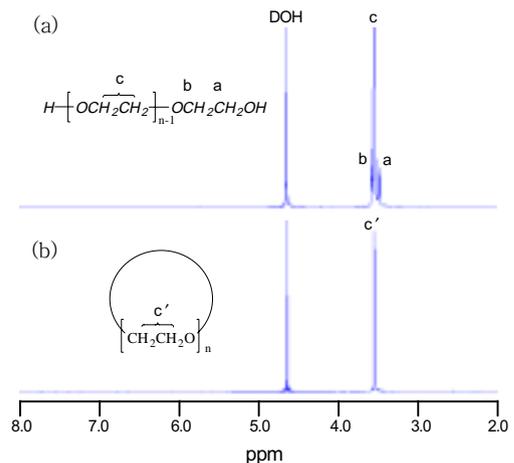


Figure 1. ¹H-NMR spectra of (a) PEG 600 and (b) cyclic poly (oxyethylene).

고리화되면서 양 말단의 -OH기가 사라지고, 반복단위인 옥시에틸렌 단위구조 (-OCH₂CH₂-)에 존재하는 단일 피크만을 관찰하였다.

진공하에서 2일 이상 건조시킨 환형 폴리옥시에틸렌 시료를 IR을 이용하여 분석하였고 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 3500 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 -OH기의 흡수띠가 PEG 600에서는 큰 흡수도를 보인 반면에 환형 폴리옥시에틸렌에서는 크게 줄어든 것을 확인하였다. 건조시간을 충분히 하고 주위의 수분에 의한 영향은 같다고 볼 때 폴리에틸렌글리콜 말단의 -OH기가 고리화되어 사라지면서 나타난 현상이라고 생각된다. 선형 고분자로부터 고리화된 분자는 크로마토그래피 과정에서 선형 고분자와는 다른

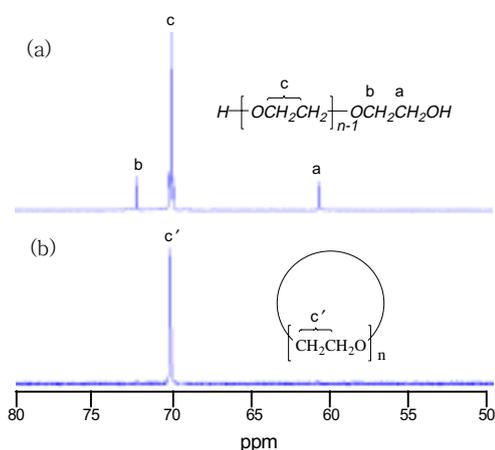


Figure 2. ¹³C-NMR spectra of (a) PEG 600 and (b) cyclic poly(oxyethylene).

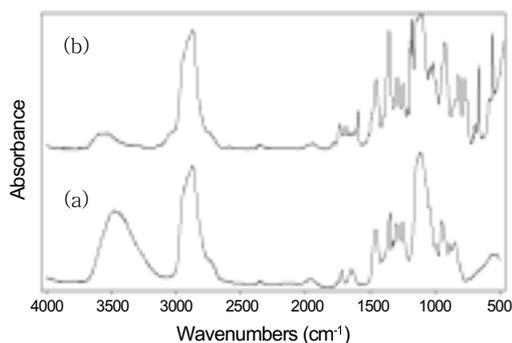


Figure 3. FT-IR spectra of (a) PEG 600 and (b) cyclic poly(oxyethylene).

거동을 보이게 된다.¹⁴ 이는 각각의 기하학적 구조가 다를 뿐만 아니라 (일반적으로 환형 고분자는 선형 고분자에 비해 hydrodynamic volume이 작음) 선형 고분자의 말단에 존재하는 작용기와 크로마토그래피 컬럼 내부의 충전제간의 인력이 환형 고분자 경우에는 사라지게 되어 다른 거동을 보이게 되는 것이다. GPC 측정결과 (Figure 4)에서 볼 수 있듯이 PEG 600이 고리화되어 양 말단의 -OH기가 사라졌기 때문에 선형의 PEG 600과는 다른 retention time을 나타내었다. 또한 환형 폴리옥시에틸렌 시료가 낮은 PDI의 단일 피크를 나타내어 다른 불순물 없이 분리, 정제되었음을 확인할 수 있었다.

환형 폴리옥시에틸렌 존재하의 피롤의 화학적 중합. 합성한 환형 폴리옥시에틸렌을 호스트 분자로, 피롤을 게스트 분자로, 산화제로서 CAN을 첨가하여 폴리피롤 (또는 올리고피롤)과 환형 폴리옥시에틸렌의 복합체를 합성하였다 (Scheme 2). 환형 폴리옥시에틸렌과 단량체 피롤을 증류수에 용해시킨 후 과량의 CAN을 소량씩 첨가하여 thin layer chromatography (TLC)로 모니터링하면서 피롤이 반응 혼합물에서 관찰되지 않을 때까지 교반하였다. 반응 종결 후

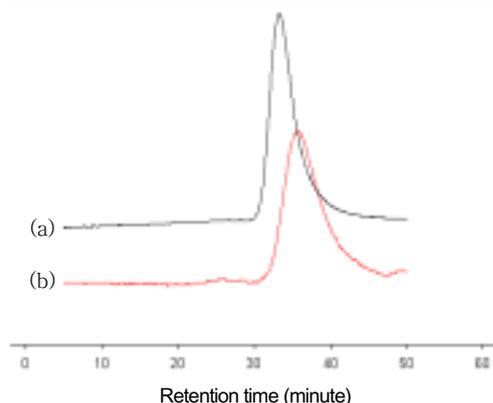
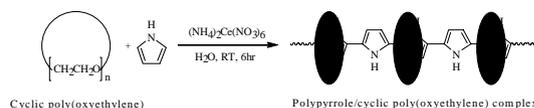


Figure 4. GPC traces of (a) PEG 600 and (b) cyclic poly(oxyethylene).



Scheme 2. Synthesis of polypyrrole/cyclic poly(oxyethylene) complex.

얻어진 불용성의 검은 침전물을 분리한 후 수율을 측정하였으며, 수용액상에 존재하는 올리고 또는 폴리피롤 복합체의 수율은 사용된 단량체를 모두 소비시킨 후 분리된 불용성분의 수율을 기준으로 하여 계산하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 반응 수용액상에 환형 폴리옥시에틸렌의 양이 증가할수록 불용성분의 양은 감소하고 가용성분은 급격히 증가함을 확인하였다. 가용성분의 유리전이온도는 30–32 °C 근처에서 일정하게 관찰되었으며, 환형 폴리옥시에틸렌의 농도에는 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 합성된 복합체는 ¹H-NMR, UV, MALDI-TOF MS 등의 분석기기를 이용하여 구조를 확인하였다. 먼저, 합성한 복합체의 화학적 구조를 조사하기 위하여 ¹H-NMR을 측정하였다 (Figure 5). 환형 폴리옥시에틸렌이 존재하지 않을 경우에 CAN에 의해서 중합된 올리고피롤 또는 폴리피롤(Figure 5(b))은 6.48, 6.38 ppm에서 나타나는 피롤의 특성 피크 이외에 5.92 ppm에서 나타나는 새로운 피크로 인하여 피롤의 중합을 확인할 수 있었고, 환형 폴리옥시에틸렌이 존재할 경우에는 올리고피롤 또는 폴리피롤의 피크가 호스트인 환형 폴리옥시에틸렌과의 상호작용에 의해 upfield 및 downfield shift가 되었음을 확인하였다 (Figure 5(c)).

수용액상에서의 피롤과 환형 폴리옥시에틸렌의 복합체 형성 과정을 UV실험을 통하여 관찰하였다 (Figure 6). 일반적으로 피롤은 수용액상에서 산화제의 존재 하에 중합되면 반응과 동시에 생성된 올리고피롤 및 폴리피롤은 검은색의 침전물 형태로 얻어지게 된다. 본 실험에서 환형 폴리옥시에틸렌의 존재 하에서 피롤을 중합하였을때도 마찬가지로 검은색의 침전물이

생성되었으며, 이러한 침전물을 여과하고 얻은 수용액을 분광학적으로 분석하였다. UV 스펙트럼에서 나

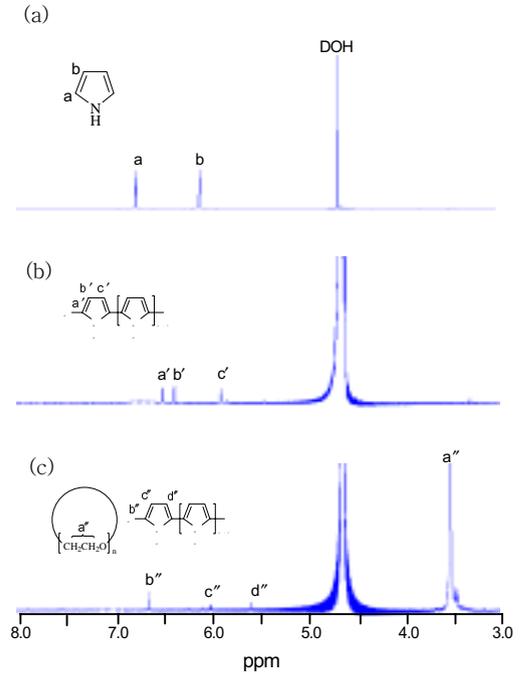


Figure 5. ¹H-NMR spectra of (a) pyrrole, (b) oligo-pyrrole, and (c) oligopyrrole/cyclic poly(oxyethylene) complex.

Table 1. Synthesis of Polypyrrole in the Presence of Cyclic Poly(oxyethylene)s

entry	reaction conditions		isolated yield (%)	
	cyclic PEG (wt%)	CAN ^a (wt%)	insoluble fraction	soluble fraction (<i>T_g</i> , °C)
1	0	70	>99	–
2	5	64	95	5
3	10	59	59	41 (30)
4	20	56	21	79 (32)
5	27	51	22	78 (32)

^aCAN catalyst was added until the monomer was completely consumed.

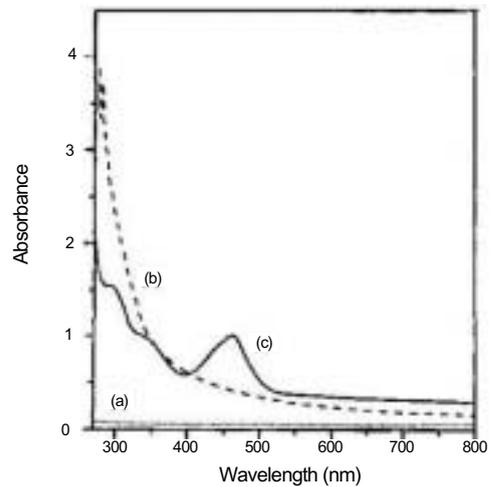


Figure 6. UV spectra of (a) PEG 600, (b) cyclic poly(oxyethylene), and (c) oligo pyrrole/cyclic poly(oxyethylene) complex.

타나듯이 400~500 nm에 걸쳐서 분포되어 나타나는 올리고피롤의 피크를 관찰하였으며, 수용액상에 환형 폴리옥시에틸렌이 존재하지 않을 때는 이러한 올리고피롤의 특성 피크가 관찰되지 않았다. 이는 환형 폴리옥시에틸렌이 특정한 인력을 작용하여 올리고피롤과 복합체를 형성하여 호스트-게스트를 이루는 것으로 사료된다. 한편 수용액상에서의 환형 폴리옥시에틸렌의 내부 공간은 올리고피롤을 받아들이기에 충분하며 산소 원자의 비공유 전자쌍에 기인한 전자가 충분한 상태이기 때문에 극성의 피롤이 쉽게 접근하여 중합될 수 있는 조건을 갖추어진 것으로 사료된다.

질량분석을 통해서 올리고피롤-환형 폴리옥시에틸렌 복합체의 생성 여부를 확인하기 위하여 MALDI-TOF 실험을 수행하였다 (Figure 7). 결과에서 알 수 있듯이 환형 폴리옥시에틸렌은 반복단위 (-OCH₂CH₂-)의 분자량인 44의 간격을 갖는 분자량 분포를 나타내어, 그 구조를 재확인하였다 (Figure 7(a)). 합성된 환형 폴리옥시에틸렌과 피롤을 증류수에 녹이고 CAN을 이용하여 중합한 다음 여과를 통해 검은 침전물을 제거한 후 얻어진 수용액상의 복합체를 분리, 정제한 다음 질량 측정된 결과에서는 상당히 큰 분자량의 물질들을 검출할 수 있었다 (Figure 7(b)). 이것은 수용액 내에서 피롤이 산화, 중합되어 올리고피롤

을 생성하고 환형 폴리옥시에틸렌과 복합체를 형성한 것으로 사료된다. 분자량을 계산하여 보면 대략 6~7 정도의 중합도를 가지는 올리고피롤로 추정된다.

결 론

불용의 폴리피롤의 수용액에 대한 가용성을 향상시키려는 목적으로 호스트-게스트의 개념을 도입하여 호스트 분자로 환형 폴리옥시에틸렌을, 게스트 분자로 피롤을, 산화제로서 CAN을 사용하여 환형 폴리옥시에틸렌과 피롤의 복합체 형성 여부와 수용성 폴리피롤의 생성 가능성에 대하여 조사하였다. PEG 600 으로부터 Williamson etherification에 의해 합성된 환형 폴리옥시에틸렌을 NMR, FT-IR, GPC 등을 이용하여 분석한 결과 불순물이 없이 PEG 600 양 말단의 -OH기가 소멸되고 환형구조를 가지는 것을 확인하였다. 환형 폴리옥시에틸렌의 존재하에 피롤의 화학적 산화중합으로 얻어진 복합체를 ¹H-NMR, UV, MALDI-TOF 등의 분석기기를 사용하여 분석한 결과 환형 폴리옥시에틸렌이 수용액상에서 올리고피롤과 복합체를 형성하는 것으로 관찰되었다.

참 고 문 헌

1. P. Vovak and W. J. Vielstich, *Electrochem. Soc.*, **137**, 1681 (1990).
2. Q. Pei and R. Qian, "Polymers and Biomaterials", eds. by H. Feng *et al.*, p.195, Elsevier, New York, 1991.
3. K. Davidson, *Edu. Chem.*, **28**, 155 (1991).
4. See Proc. Int. Conf., *Science and Technology of Synthetic Metals*, (ICSM 94) Seoul, Korea, July 24-29, 1994.
5. E. J. Oh, K. S. Jang, J. S. Suh, H. Kim, C. H. Yo, and J. Joo, *Synth. Met.*, **84**, 147 (1984).
6. H. M. Stedt, *Polymer*, **29**, 296 (1998).
7. J. Y. Lee, D. Y. Kim, and C. Y. Kim, *Synth. Met.*, **74**, 103 (1995).
8. J. Joo, Z. Oblakowski, G. Du, J. P. Pouget, E. J. Oh, J. M. Weisinger, Y. Min, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein. *Phys. Rev. B*, **49**, 2977 (1994).
9. D. R. Gagnon, J. D. Capistran, F. Z. Karasz, and R. W. Lenz, *Polym. Bull.*, **12**, 293 (1984).

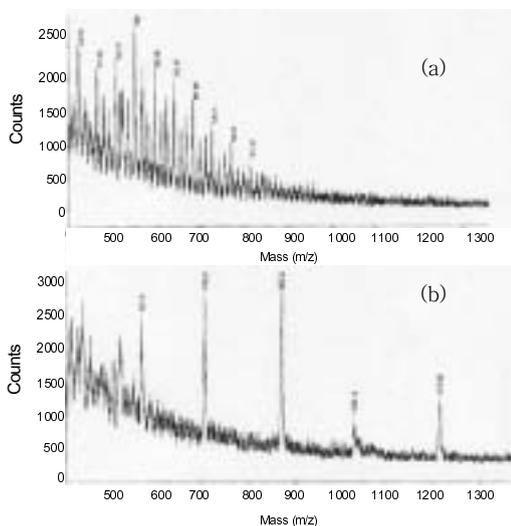


Figure 7. MALDI-TOF MS spectra of (a) cyclic poly(oxyethylene) and (b) oligo pyrrole/cyclic poly(oxyethylene) complex.

10. S. Tokito, P. Smith, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **36**, 183 (1990).
11. Jozsef Sztetle, *Chem. Rev.*, **98**, 1743 (1998).
12. Akira Harada *et al.*, *Carbohydrate Research*, **305**, 127 (1998).
13. R. Morisson and R. Boyd, "Organic Chemistry", 6th ed., p. 479, Brooks/Cole, California, 1992.
14. H. W. Gibson, S. Lin, C. Gong, Q. Ji, and E. Joseph, *Macromolecules*, **30**(13), 3711 (1997).
15. K. Ishizu and H. Kan-no, *Polymer*, **37**, 1487 (1996).