

Ziegler-Natta와 Metathesis 촉매에 의한 측쇄형 액정폴리아세틸렌 유도체의 합성

오세용[†] · Kazuo Akagi* · Hideki Shirakawa*

서강대학교 화학공학과

*쓰쿠바대학교 물질공학과

(1995년 3월 7일 접수, 1995년 8월 25일 채택)

Synthesis of Side-Chain Liquid Crystalline Polyacetylene Derivatives by Ziegler-Natta and Metathesis Catalysts

Se-Young Oh[†], Kazuo Akagi* and Hideki Shirakawa*

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

*Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

(Received 7 March 1995; accepted 25 August 1995)

요 약

1-[p-(trans-4'-alkylcyclohexyl)phenoxy]alkyne, 5-p-pentylbiphenoxy-1-pentyne과 같은 액정 moiety를 갖는 새로운 치환아세틸렌을 합성하여, Ziegler-Natta와 metathesis 촉매로 중합하였다. GPC, IR, NMR, UV-Visible 분광학 장치를 사용하여 고분자의 분자량 및 구조를 조사하였다. 특히 Ziegler-Natta 촉매인 $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$ 은 중량평균분자량이 $2\text{-}3 \times 10^6$ 의 고분자량과 입체규칙성이 뛰어난 cis형 구조의 고분자를 생성하였다. 모든 고분자는 벤젠, 클로로포름, THF와 같은 유기용매에 용해되었다.

Abstract—We have synthesized novel mono-substituted acetylenes with a liquid crystalline moiety such as 1-[p-(trans-4'-alkylcyclohexyl)phenoxy]alkynes and 5-p-pentylbiphenoxy-1-pentyne and then polymerized them with Ziegler-Natta and metathesis catalysts. Molecular weights and structure of these polymers were investigated by using GPC, IR, NMR and UV-visible spectroscopic measurements. Especially, Ziegler-Natta catalyst [$\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$] produced an extremely high molecular weight polymer of $M_w = 2\text{-}3 \times 10^6$ and cis form polymer with a high stereoregularity. All polymers were soluble in organic solvents such as benzene, chloroform and THF.

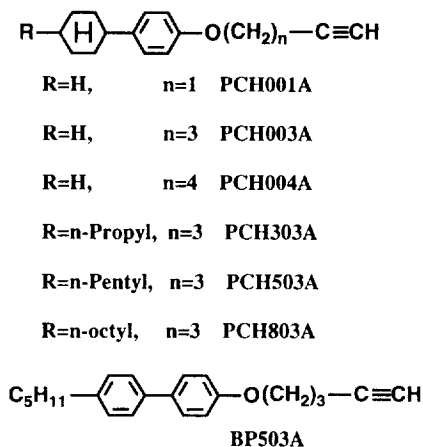
Key words: Mono-substituted Polyacetylene, Ziegler-Natta Catalyst, Metathesis Catalyst, Liquid Crystalline, Solubility, Polymer Structure

1. 서 론

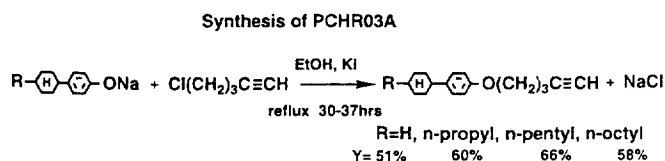
폴리아세틸렌은 가장 단순한 공액 고분자(conjugate polymer)로 전기적 특성 및 응용분야에서 많은 관심을 모으고 있다. 특히 I_2 로 도핑(doping)한 폴리아세틸렌이 금속중 전기전도도가 가장 높은 구리와 비슷한 전도도($\sigma = 10^4\text{-}10^5 \text{ S/cm}$)를 나타낸다는 연구 결과는 최근에 큰 관심을 끌고 있다[1-3]. 이와 같은 전도성 고분자(conducting polymer)는 합성 및 물성 연구와 병행하여 응용분야에도 많은 연구가 진행되고 있다[4-6]. 그러나 대부분의 전도성 고분자는 유기용매에 녹지 않고 용융되지 않아 고분자의 특성 분석 및 가공이 곤란하다는 단점을 가지고 있다. 폴리아세틸렌의 측쇄에 치환기를 첨가시키면 고분자의 물리적 특성이 크게 변하게 된다. 예를 들면 폴리메틸아세틸렌, 폴리페닐아세틸렌과 같은 치환폴리아세틸렌은 대부분의 유기용매에 용해되고, 또한 고분자 주쇄의 공액 이중결합(conjugate double bond)의 $\pi\text{-}\pi^*$ 전이에 해당되는 흡수대의 위치가 폴리아세틸렌의 그것보다 단파장으로 이동된다. 이러한 blue shift의 원인은 치환기와 고분자 골격(polymer backbone)과의 입체적 장

애에 의하여 유효 공액길이(effective conjugation length)가 짧아 지기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 치환폴리아세틸렌은 폴리아세틸렌에 비하여 매우 낮은 전도도($\sigma = 10^{-6}\text{-}10^{-8} \text{ S/cm}$)를 가지지만, 고분자의 가공성 및 안정성이 좋아 다른 분야로의 응용이 기대된다[7, 8].

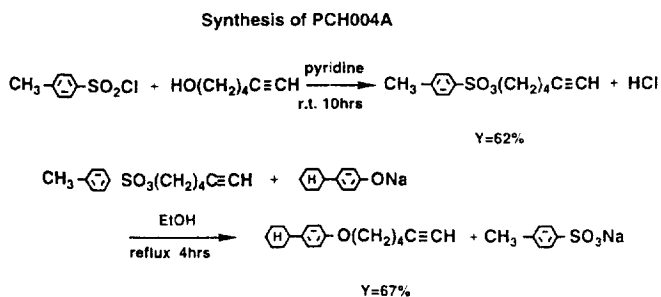
본 연구의 목적은 Scheme 1과 같이 측쇄에 액정 moiety를 갖는 아세틸렌 유도체를 Ziegler-Natta와 metathesis 촉매로 중합한 후, 전기장 또는 자기장으로 생성된 고분자의 측쇄 분자를 일정한 방향으로 배열시켜 고분자 골격을 배향시키고, 결과적으로 치환폴리아세틸렌의 전도도를 증가시키는 것이다. 또한 최종적으로는 두 번째의 치환기로 라디칼을 포함하는 moiety를 도입시켜 자성체의 성질도 나타내는 다기능성(액정, 전도성 및 자성체) 치환폴리아세틸렌을 개발하고자 한다. Scheme 1에서 PCH, R, 0, 3과 A는 각각 phenylcyclohexane의 mesogenic moiety, cyclohexyl기에 붙어있는 alkyl기의 수, ether linkage, phenoxy와 acetylene기 사이의 methylene 수와 말단 acetylene을 나타낸다. 따라서 p-(trans-4'-pentylcyclohexyl) phenoxy-1-pentyne은 PCH503A로 생략해서 표기하였고,



Scheme 1.



Scheme 2.



Scheme 3.

BP503A에서 BP는 biphenyl기를 나타낸다. 본 논문에서는 Scheme 1에 나타낸 7 종류의 단량체에 대해서 두 가지 촉매의 중합반응에 따른 생성된 고분자(PPCHR0nA, PBP503A; 맨 앞의 P는 중합체를 나타냄)의 분자량 및 구조와의 상관관계를 비교 검토한 결과를 보고한다.

2. 실험

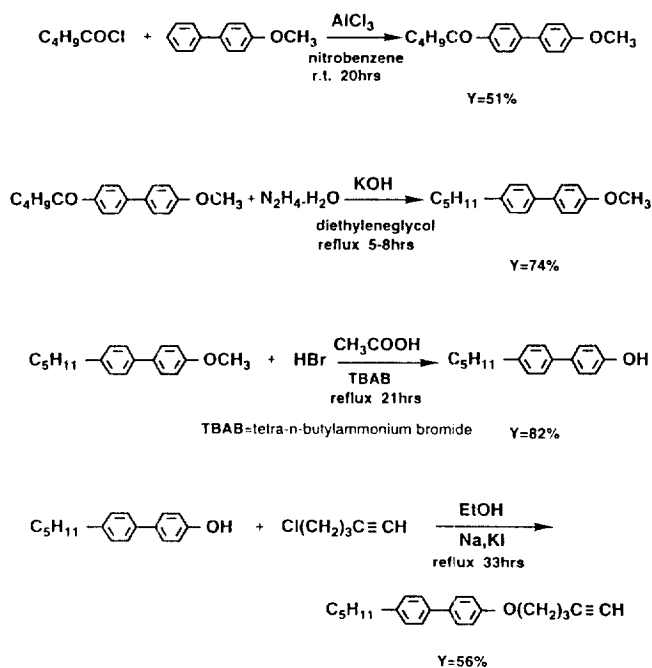
2-1. 촉매 및 용매

Fe(acac)₃, V(acac)₃, Ti(OBu)₄, AlEt₃, AlMe₃, Al(n-Pr)₃, Al(i-Bu)₃, MoCl₅, WCl₆과 Ph₃Sn 등의 촉매는 구입한 것을 그대로 사용하였다. 단량체 합성에 이용한 시약은 Tokyo Kasei Chem. Co.과 Aldrich Chem. Co.의 특급 시약을 사용하였다. 에탄올은 구입한 1급 시약을 증류한 후 molecular sieves로 건조시켜 사용했고, 중합용매로 사용된 톨루엔은 Tokyo Kasei Chem. Co.의 1급 시약을 아르곤 가스 분위기에서 소량의 Na를 첨가하여 증류한 후 사용하였다.

2-2. 단량체 합성

PCHR0nA의 단량체 합성은 Scheme 1과 2와 같은 두 가지 방법

Synthesis of BP503A



Scheme 4.

을 이용하였다. 자세한 합성내용은 문헌[9]에 보고하였다. Mesogenic moiety로 biphenyl기를 갖는 5-p-pentylbiphenoxy-1-pentyne은 Scheme 3과 같이 4단계 방법으로 합성하였다.

2-2-1. 5-cyclohexylphenoxy-1-pentyne(PCH003A)

PCH003A는 Scheme 1과 같은 방법으로 KI 촉매를 사용하여 sodium ethoxide 용액에서 5-chloro-1-pentyne과 cyclohexylphenol과의 반응에 의하여 합성되었다(bp 134-137°C/0.1 Torr). 같은 방법을 이용하여 p-(trans-4'-propylcyclohexyl)phenoxy-1-pentyne(PCH 303A, mp 28-29°C), p-(trans-4'-pentylcyclohexyl)phenoxy-1-pentyne(PCH503A, mp 44-47°C)과 p-(trans-4'-octyl cyclohexyl)phenoxy-1-pentyne(PCH803A, mp 41-44°C)을 합성하였다. 3-cyclohexyl phenoxy-1-propyne(PCH001A)은 5-chloro-1-pentyne 대신에 propagyl bromide를 사용하여 합성하였다(bp 111-115°C/0.11 Torr).

2-2-2. 6-cyclohexylphenoxy-1-hexyne(PCH004A)

PCH004A는 Scheme 2와 같이 2단계 반응에 의하여 합성되었다. 5-hexyne-1-ol과 p-toluene sulfonyl chloride와의 tosylate 반응에 의하여 6-toluenesulfonyl-1-hexyne을 합성한다. 두 번째 단계에서 cyclohexylphenol과의 etherification 반응으로 6-cyclohexylphenoxy-1-hexyne을 합성하였다(mp 37-39°C).

2-2-3. 5-p-pentylbiphenoxy-1-pentyne

(1) 4-methoxy-4'-pentanoylbiphenyl

4-methoxybiphenyl과 pentanoyl chloride의 Friedel-Crafts 반응으로 4-methoxy-4'-pentanoyl biphenyl을 합성하였다. 1000 ml의 4 입구 등근 플라스크에 교반기, 냉각관, drop funnel를 설치하였다. 플라스크 내부를 아르곤 가스로 치환한 후, 4-methoxy biphenyl 60 g (0.33 mol)과 무수 니트로벤젠 350 ml를 넣고 교반시킨다. AlCl₃ 53.3 g(0.4 mol)을 위 용액에 천천히 첨가한 후, pentanoyl chloride를 약 40분 동안 적하시키고 실온에서 20시간 반응시켰다. 반응 혼합물을 400 g의 분쇄된 얼음, 2 N HCl 수용액 100 ml와 물 100 ml가

들어있는 플라스크에 붓고, 클로로포름으로 추출하였다. 100 ml 물로 4번 세척한 후 클로로포름을 증발시키고, 수증기 증류로 니트로벤젠을 제거하였다. 벤젠으로 다시 추출하고 물로 두 번 세척한 후, 유기상을 무수 염화칼슘으로 하루 동안 건조시켰다. 벤젠을 증발시키고, 에탄올로 두 번 재결정시키면 43 g의 4-methoxy-4'-pentanoylbiphenyl(51%)를 얻을 수 있었다(mp 122°C).

Calcd. for $C_{18}H_{20}O_2$: C, 80.59%; H, 7.46%

Found : C, 80.43%; H, 7.58%

(2) 4-methyl-4'-pentylbiphenyl

위에서 합성한 생성물에서 carbonyl기를 환원시켜 4-methyl-4'-pentylbiphenyl을 합성하였다. 210 ml의 diethyleneglycol과 4-methoxy-4'-pentanoylbiphenyl 43 g(0.16 mol)을 플라스크에 넣고 교반시킨다. 90% N_2H_4 18 ml와 KOH 25 g(0.45 mol)을 천천히 첨가한 후, 120-140°C에서 2시간 동안 reflux시킨다. 반응물에서 부가적으로 생성되는 물을 제거하면서 3시간 동안 계속 반응시켰다. 반응 혼합물을 물 500 ml와 2 N HCl 200 ml가 들어있는 플라스크에 붓고, 클로로포름으로 추출하였다. 물로 3번 세척한 후 유기상을 분리하고, 무수 염화칼슘으로 하루 동안 건조시켰다. 용매를 증발시킨 후, 잔유물을 에탄올로 두 번 재결정하여 22.7 g의 4-methoxy-4'-pentylbiphenyl(74%)을 얻었다(mp 71°C).

Calcd. for $C_{18}H_{22}O$: C, 85.04%; H, 8.66%

Found : C, 84.89%; H, 8.69%

(3) 4'-pentylbiphenol

위에서 합성한 생성물의 methoxy를 hydroxy기로 교환시켜 4'-pentylbiphenol을 합성하였다. 4-methoxy-4'-pentylbiphenyl 27.7 g(0.11 mol)을 플라스크에 넣고, HBr 50 ml(0.22 mol)와 acetic acid 50 ml를 첨가하여 교반시킨다. 무수 HBr 가스로 위 용액을 2시간 동안 바블링시킨 후, 상이동 촉매로 tetra-n-butylammonium bromide 4 g을 첨가하고, 130°C에서 21시간 동안 반응시켰다. 벤젠과 에테르로 반응물을 추출하고 물로 세척한 후, 유기상을 분리하여 무수 염화칼슘으로 하루 동안 건조시켰다. 용매를 증발시킨 후, 에탄올로 재결정하여 20.2 g의 4'-pentyl biphenol(82%)을 얻었다(mp 142-143°C).

Calcd. for $C_{17}H_{20}O$: C, 85.0%; H, 8.34%

Found : C, 84.82%; H, 8.39%

(4) 5-pentylbiphenoxo-1-pentyne(BP503A)

PCH503A의 합성과 같은 방법으로 p-pentylbiphenol과 5-chloro-1-pentyne과의 반응에 의하여 5-p-pentylbiphenoxo-1-pentyne을 합성하였다. 1.96 g(0.085 mol) 나트륨을 85 ml의 무수 에탄올에 천천히 첨가하면서 교반시킨다. 20.2 g p-pentylbiphenol(0.084 mol)과

70 ml 무수 에탄올 용액을 위 용액에 30분 동안 적하시키고, 실온에서 1시간 반응시킨다. 5-chloro-1-pentyne(17.1 g, 0.17 mol)을 첨가하고 촉매로 KI 2.99 g을 넣은 후, 72°C에서 33시간 동안 reflux시켰다. 에탄올을 증발시킨 후 에테르로 추출하고, 물로 세척한 후 유기상을 분리시킨다. 이 유기상을 무수 염화칼슘으로 건조시킨 후 용매를 증발시키고, 에탄올로 2번 재결정하여 14.4 g의 5-p-pentylbiphenoxo-1-pentyne(56%)을 얻었다(mp 87-88°C).

Calcd. for $C_{22}H_{26}O$: C, 86.27%; H, 8.50%

Found : C, 85.92%; H, 8.60%

본 연구에서 합성한 모든 단량체는 원소분석과 HPLC, FT-IR, 1H , ^{13}C -NMR, UV-visible 스펙트럼으로 확인하였다.

2-3. 중합

전형적인 중합 순서는 다음과 같다. $Fe(acac)_3$ (0.011 g, 0.03 mmol)[또는 $MoCl_5$ (0.008 g, 0.03 mmol)]을 2.2 ml 톨루엔이 들어있는 Schlenk flask에 아르곤 분위기에서 첨가하고 교반시킨다. 조촉매로 $AlEt_3$ (0.025 ml, 0.18 mmol)[Mo이 주촉매인 경우에는 Ph_4Sn (0.006 g, 0.015 mmol)]을 실온에서 위 용액에 천천히 떨어뜨리고, 30분 동안 숙성시켰다. 3 mmol의 단량체를 첨가하여 실온에서 21시간 동안 중합시켰다. 중합용액을 다량의 메탄올에 넣어 생성된 고분자를 침전시키고, 세척 및 여과 후 진공 건조시켰다.

2-4. 분광학 측정

JASCO FT-IR 8000 spectrometer를 사용하여 KBr 방법으로 FT-IR 스펙트럼을 측정하였다. 1H -, ^{13}C -NMR 측정은 1% TMS가 들어있는 $CDCl_3$ 를 용매로 이용하여 JEOL FT-NMR spectrometer를 사용하였다. 고분자의 분자량은 Shodex A-80M column과 JASCO HPLC 870-UV detector가 설치된 gel-permeation chromatography (GPC)로 측정하였다. UV-visible 측정은 Hitachi 3500 spectrometer를 사용하였고, TOSOH ODS-80Ts column과 JASCO Multi-340 detector를 갖추고 있는 HPLC 장치로 단량체의 정량 및 정성 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Ziegler-Natta와 metathesis 촉매에 의한 중합

PCH003A의 단량체를 $Fe(acac)_3-AlEt_3$ 촉매로 중합시킨, 중합 온도, 촉매 및 단량체의 농도를 바꾸어 중합한 결과를 Table 1에 요약하였다. 중합시간이 21시간인 경우에 생성된 고분자의 수율은 $Fe(acac)_3$ 에 대한 $AlEt_3$ 과 단량체의 몰비에 상관없이 72-75%의 높은

Table 1. Polymerization of PCH003A by $Fe(acac)_3-AlEt_3$ catalyst^a

Run No.	[Al]/[Fe]	[M]/[Fe]	Polymerization Time(h)	Polymerization Temp.(°C)	Yield (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
1	3	100	1	r.t	27	1.2×10^5	6.6×10^5	5.5
2	3	100	21	r.t	75	2.0×10^5	1.7×10^6	8.5
3	6	100	3	r.t	32	1.3×10^5	8.1×10^6	6.2
4	6	100	21	r.t	72	2.4×10^5	2.9×10^6	12.1
5	9	100	21	r.t	72	2.2×10^5	2.7×10^6	12.3
6	6	50	21	r.t	74	1.0×10^5	1.4×10^6	14.0
7	6	150	21	r.t	73	2.3×10^5	2.9×10^6	12.6
8	6	100	3	0	49	3.7×10^5	2.6×10^6	7.0
9	6	100	3	-20	20	1.4×10^5	1.1×10^6	7.9

^a[Al]/[Fe]: mol ratio of $AlEt_3$ and $Fe(acac)_3$, [M]/[Fe]: mol ratio of monomer and $Fe(acac)_3$.

Polymerized in toluene. [M]=3 mmol, [Fe]=0.01 mol/L.

Table 2. Polymerization of PCH00nA by Fe(acac)₃-AlEt₃ and MoCl₅-Ph₄Sn catalysts^a

Run No.	Polymer	Catalyst	Yield (%)	M _n	M _w	M _w /M _n
1	PPCH001A	Fe(acac) ₃ -AlEt ₃	25	1.1×10 ⁴	1.1×10 ⁵	10
2	PPCH003A	Fe(acac) ₃ -AlEt ₃	72	2.4×10 ⁵	2.9×10 ⁶	12.1
3	PPCH004A	Fe(acac) ₃ -AlEt ₃	81	1.9×10 ⁵	2.2×10 ⁶	11.6
4	PPCH004A	Fe(acac) ₃ -AlMe ₃	14	3.7×10 ⁴	3.3×10 ⁵	8.9
5	PPCH004A	Fe(acac) ₃ -Al(n-Pr) ₃	81	1.7×10 ⁵	2.2×10 ⁶	12.9
6	PPCH004A	Fe(acac) ₃ -Al(i-Bu) ₃	80	1.8×10 ⁵	2.1×10 ⁶	11.7
7	PPCH001A	MoCl ₅ -Ph ₄ Sn	90	1.3×10 ⁴	3.1×10 ⁴	2.4
8	PPCH003A	MoCl ₅ -Ph ₄ Sn	59	1.3×10 ⁴	3.0×10 ⁴	2.3
9	PPCH004A	MoCl ₅ -Ph ₄ Sn	21	1.2×10 ⁴	3.0×10 ⁴	2.5

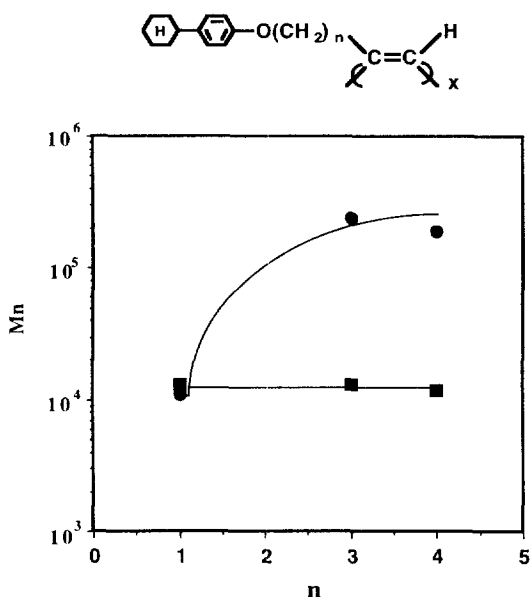
^aPolymerized in toluene for 21h at room temperature.[M]=3 mmol, [Catalyst]=0.01 mol/L, [Al]/[Fe]=6, [Ph₄Sn]/[Mo]=0.5.

Fig. 1. Effects of the numbers of methylene chain as a spacer on production molecular weight for the polymerization of PCH00nA.

● : Fe(acac)₃-AlEt₃, ■ : MoCl₅-Ph₄Sn

값을 나타내는데 반해, 중합시간이 짧은 경우에는 20-49%의 낮은 수율을 나타내었다. 여기서 고분자의 수율은 메탄올에 녹지 않는 성분만을 기준으로 계산한 값이다. 고분자의 분자량도 중합시간에 약간 의존하여, 21시간 중합한 고분자의 분자량(Run No. 2, 4)은 짧은 시간의 경우(Run No. 1, 3)보다 2배 정도 큰 값을 나타내었다. Fe 촉매는 10⁵-10⁶ 정도의 비교적 큰 중량평균분자량을 가지는 고분자를 생성하여, 촉매용액에 단량체를 첨가하자 곧 반응물의 gelation이 발생하였다. 특히 Run No. 4에서 3×10⁶의 최대치의 중량평균분자량을 가지는 고분자를 생성하였고, 이 조건을 PCH00nA의 최적 중합조건으로 이용하였다.

Ziegler-Natta와 metathesis 촉매를 사용한 PCH00nA(n=1, 3, 4)의 중합 결과를 Table 2에 정리하였다. Fe(acac)₃-AlEt₃ 촉매로 중합한 고분자의 수율과 분자량은 그림 1과 2와 같이 아세틸렌과 cyclohexylphenoxy기 사이에 spacer로 첨가한 methylene 수(n)가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보인다. PCH001A(n=1)의 중합에서는 polyphenylacetylene과 다환가지로 벤젠에 녹는 cyclic tri-

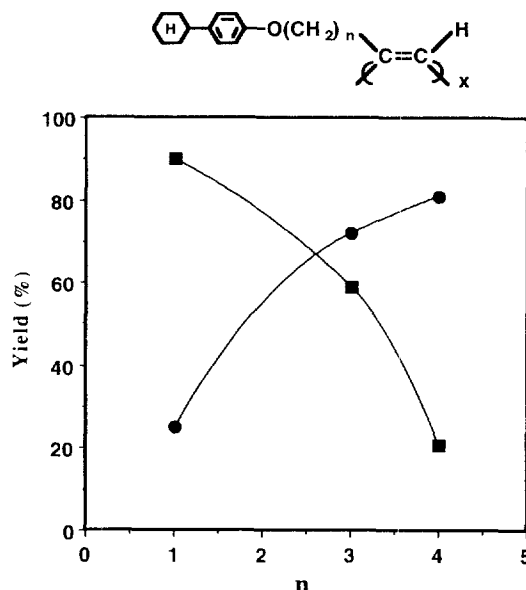


Fig. 2. Effects of the numbers of methylene chain as a spacer on production yield for the polymerization of PCH00nA.

● : Fe(acac)₃-AlEt₃, ■ : MoCl₅-Ph₄Sn

mer 또는 oligomer를 함유한 낮은 분자량의 고분자를 생성하였다 [10]. 최근 우리는 acetylene과 phenyl기 사이에 methylene기 두 개를 첨가한 4-phenyl-1-butyne의 단량체를 Fe 촉매로 중합하면, 생성된 고분자는 10⁶ 정도의 큰 중량평균분자량을 가진다고 보고하였다[11]. 이와 같이 치환아세틸렌의 bulky한 moiety 사이에 flexible한 methylene기 여러 개를 첨가한 단량체의 중합에서 큰 분자량의 고분자를 생성하는 이유는 다음과 같이 생각할 수 있다. Acetylene과 phenyl기 사이에 spacer로 첨가한 methylene 수의 증가는 acetylene기를 전기음성도가 큰 phenyl moiety로부터 분리시켜 줌으로써, acetylene기 주위의 전자분포를 풍부하게 하여 촉매의 active site인 Fe^{III}로 단량체의 공격을 수월하게 해준다. 또한 bulky한 phenyl moiety에 flexible methylene기가 첨가되므로, crankshaft와 같은 내부회전이 가능하여 중합반응 중 치환기의 입체적 장애를 감소시켜 준다. 따라서 Fe(acac)₃-AlEt₃ 촉매를 이용한 PCH00nA의 중합에서 고분자량의 중합체를 생성하기 위해서는 spacer로서 첨가되는 methylene 수가 2개 이상 필요한 것을 알 수 있었다.

Run No. 3-5는 Fe(acac)₃-AlR₃(R=methyl, ethyl, n-propyl, i-butyl) 촉매를 사용한 PCH004A의 중합에서 조촉매 alkyl기의 영향을 살펴본 결과이다. 조촉매로 trimethyl aluminum을 사용한 경우에만 고분자의 수율 및 분자량이 작은 값을 나타내었는데, 이것은 trimethyl aluminum이 다른 조촉매보다 매우 큰 환원력을 가지고 있기 때문에 촉매의 active site가 지나치게 환원되어 낮은 활성을 보이기 때문인 것으로 생각된다[12].

Metathesis 촉매인 MoCl₅-Ph₄Sn을 사용한 중합에서 생성된 고분자의 분자량은 spacer로 첨가한 methylene 수와 관계없이 3.0-3.1×10⁴의 중량평균분자량을 나타내었다. 그러나 Fig. 2와 같이 고분자의 수율은 methylene 수가 증가함에 따라 Fe 촉매로 중합한 결과와 반대로 감소하는 흥미로운 결과를 나타내었다. 즉 Ziegler-Natta와 metathesis 촉매로 중합한 고분자의 수율과 분자량이 차이를 나타내는 것은 두 촉매의 중합 메커니즘에 기인한다고 볼 수 있다.

Table 3에 PCHR03A(R=H, n-propyl, n-pentyl, n-octyl)의 중합

Table 3. Polymerization of acetylene derivatives by Ziegler-Natta and $\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$ catalysts^a

Run No.	Polymer	Catalyst	Yield (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
1	PPCH303A	$\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$	71	5.5×10^5	2.6×10^6	4.7
2	PPCH303A	$\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlEt}_3$	41	1.3×10^4	5.9×10^4	4.5
3	PPCH303A	$\text{V}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$	30	1.1×10^4	1.7×10^5	15.5
4	PPCH503A	$\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$	70	4.5×10^5	1.8×10^6	4.0
5	PPCH803A	$\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$	67	5.2×10^5	2.6×10^6	5.0
6	PPCH303A	$\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$	61	1.5×10^4	3.4×10^4	2.3
7	PPCH503A	$\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$	67	1.4×10^4	3.3×10^4	2.4
8	PPCH803A	$\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$	73	1.2×10^4	2.7×10^4	2.3
9	PBP503A	$\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$	65	^b	-	-
10	PBP503A	$\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$	85	7.5×10^3	6.8×10^4	9.1

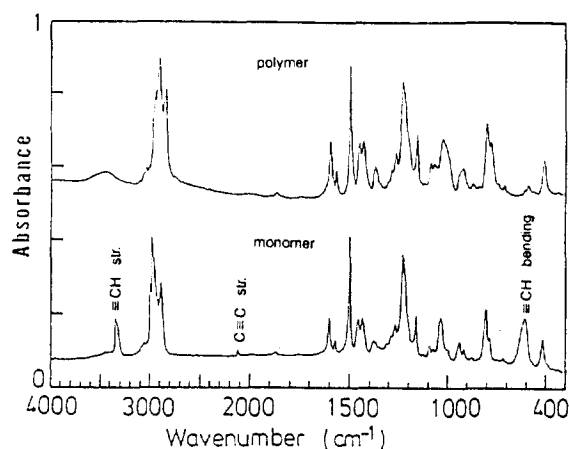
^aPolymerized in toluene for 21h at room temperature. ^bInsoluble in the range of room temperature to 90°C. [M]=3 mmol, [Catalyst]=0.01 mol/L, [Al]/[Catalyst]=6, [Ph₄Sn]/[Mo]=0.5.

Table 4. The results of UV-visible, ¹H-NMR and DSC measurements

Catalyst	Polymer	λ_{max}^a (nm)	ϵ_{max}^b	¹ H-NMR ^c (ppm)	DSC ^d (°C)
$\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$	PPCH001A	300	1.4×10^3	-	-
	PPCH003A	300	1.5×10^3	5.86-5.99(s, b) ^e	98-195
	PPCH004A	299	1.2×10^3	5.83-5.99(s, b) ^e	91-193
	PPCH303A	301	1.4×10^3	-	-
	PPCH503A	301	1.3×10^3	-	-
	PPCH803A	301	1.2×10^3	-	-
	PBP503A	305	2.6×10^3	5.94-6.14(s, b) ^e	73-150
	PPCH001A	300	1.0×10^3	-	-
	PPCH003A	323	1.9×10^3	5.99	87-187
$\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$	PPCH004A	324	2.5×10^3	5.96	82-190
	PPCH303A	324	2.0×10^3	5.98	135-191
	PPCH503A	325	1.9×10^3	5.97	138-192
	PPCH803A	324	2.5×10^3	-	140-191
	PBP503A ^f	-	-	-	-
	PPCH303A	311	9.5×10^2	5.98	101-196
$\text{V}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$	PPCH303A	313	8.5×10^2	5.98	137-17

^a $\pi\text{-}\pi^*$ Transition of conjugated double bond. ^bPer monomer unit. ^cOlefin proton of cis form. ^dTemperature range of cis to trans isomerization. ^es: small integral value, b: broad peak. ^fInsoluble in the range of room temperature to 90°C. -: no value.

결과를 나타내었다. Run No. 1-3에서 알 수 있듯이 $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$ 촉매로 중합한 PPCH303A가 $\text{V}(\text{acac})_3$ -과 $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlEt}_3$ 촉매에

**Fig. 3. IR spectra of monomer(PCH303A) and polymer(PPCH303A) prepared by the $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$ catalyst.**

의해서 생성된 고분자보다 50배 정도 큰 분자량을 가지는 것으로 보아, iron을 base로 한 촉매의 중합활성이 vanadium 또는 titanium base의 촉매보다 큰 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 이전에 보고한 4-phenyl-1-butyne의 중합 결과와 비슷한 경향을 보였다[11]. PCHR03A의 중합에서는 cyclohexyl phenyl기에 치환된 alkyl기(R)의 종류에 상관없이 $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$ 과 $\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 촉매는 각각 $1.8\text{-}2.6 \times 10^6$, $2.7\text{-}3.4 \times 10^4$ 의 중량평균분자량을 가지는 고분자를 생성하여 PCH003A의 중합과 비슷한 결과를 나타내었다. Mesogenic moiety로 phenylcyclohexyl기 대신에 biphenyl기를 도입한 BP503A를 Fe 촉매로 중합한 고분자는 실온에서 90°C까지 벤젠, 클로로포름, THF 등의 유기용매에 용해되지 않았다. Cumene을 용매로 사용하여 120°C의 고온으로 가열시키면 용해되지만, 고온 열처리에 따른 고분자 골격의 절단으로 1×10^4 의 작은 중량평균분자량을 나타내었다[11]. Mo 촉매의 중합에서 생성된 고분자의 수율 및 분자량은 PPCH503A보다 약간 큰 값을 보여주었다.

Table 5에 PPCHR03A와 PBP503A의 용해도를 나타내었다. Fe 촉매로 중합한 PPCH003A는 벤젠, 클로로포름, 디클로로메탄, THF와 같은 유기용매에 2-3 vol% 정도 녹는다. PPCH303A는 실온에서 녹지 않지만 50-60°C로 가열하면 1 vol% 정도 녹는다. 이와 같이 용해도가 감소하는 이유는 PCH303A의 중합에서 고분자량 및 높은 결정도를 가지는 고분자가 생성되었기 때문인 것으로 생각된다. Mo 촉매에 의해서 생성된 모든 고분자는 Fe계의 고분자보다 작은 분자량을 가지고 있어 10 vol% 이상의 높은 용해도를 나타내었다.

3-2 고분자 구조

Table 5. The solubility of polyacetylene derivatives

	$\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$			$\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$		
	PPCH003A	PPCH303A	PBP503A	PPCH003A	PPCH303A	PBP503A
	r.t.	50-60°C	60-80°C	r.t.	r.t.	r.t.
CHCl_3	○	○	×	⊙	⊙	○
CH_2Cl_2	○	○	×	⊙	⊙	○
THF	○	○	×	⊙	⊙	○
Benzene	○	○	×	⊙	⊙	○
DMF	×	×	×	×	×	×
DMSO	×	×	×	×	×	×
Acetone	×	×	×	×	×	×

PBP503A ○ cumene at 120°C, ⊙ more than 5 vol%, ○ 1 vol%-5 vol%, △ less than 1 vol%, × insoluble

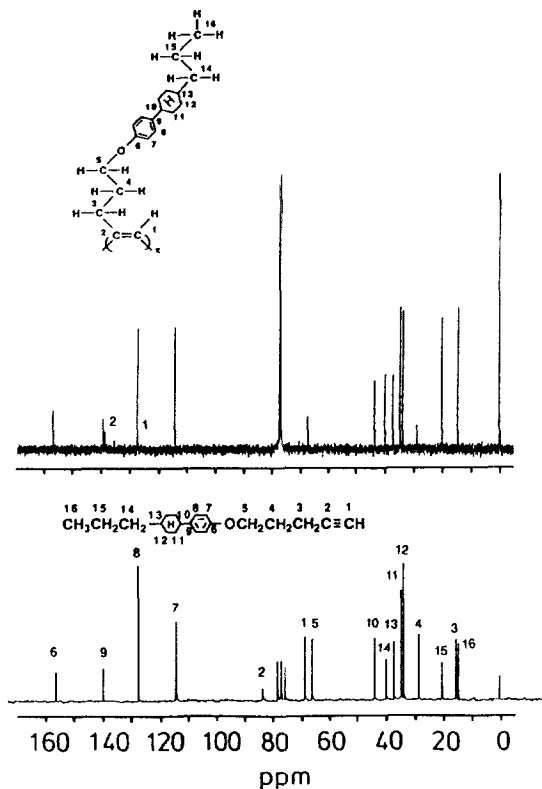


Fig. 4. ^{13}C -NMR spectra of PCH303A and PPCH303A prepared by the $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$ catalyst.

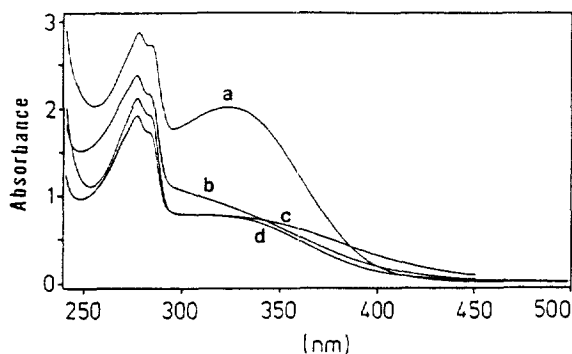


Fig. 5. UV-visible spectra of PPCH303A prepared by Ziegler-Natta and metathesis catalysts.

(a) $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$, (b) $\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$, (c) $\text{V}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$, (d) $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlEt}_3$

단량체 PCH303A와 $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$ 촉매로 중합한 PPCH303A의 IR 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 단량체의 IR 스펙트럼에서 나타내는 3312 cm^{-1} 의 $\equiv\text{C-H}$ 신축진동, 2120 cm^{-1} 의 $\text{C}\equiv\text{C}$ 신축진동과 632 cm^{-1} 의 $\equiv\text{C-H}$ 변의진동과 같은 삼중결합에 해당하는 진동 mode가 고분자의 스펙트럼에서 없어진 것으로 보아, 중합이 진행된 것을 쉽게 확인할 수 있었다. 이와 같은 현상은 Fig. 4와 같이 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서도 확인되었다. 단량체의 acetylene 탄소에 해당되는 68.74 ppm 과 83.54 ppm 의 두 피크가 고분자에서는 올레핀 탄소에 해당되는 126.5 ppm 과 139.2 ppm 으로 이동되었다.

Fig. 5에 PPCH303A의 UV-visible 스펙트럼을 나타내었다. 공액 고분자 주쇄의 $\pi\text{-}\pi^*$ 전이에 해당되는 흡수대가 $300\text{-}325\text{ nm}$ 에서

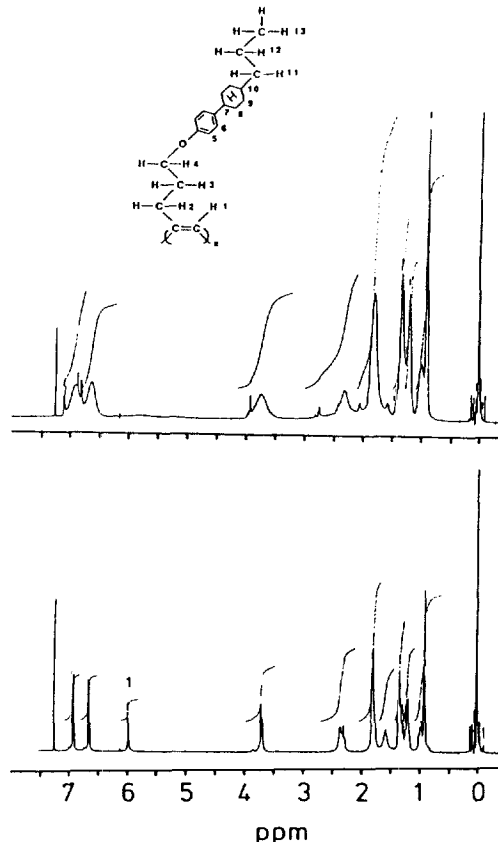


Fig. 6. ^1H -NMR spectra of PPCH303A prepared by the $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$ (bottom) and $\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$ (upper) catalysts.

관측되었다. 특히 Fe 촉매로 중합한 고분자는 Mo, Ti와 V계의 고분자보다 분자량이 크고 고분자 골격의 입체규칙성이 뛰어나, 최대 흡광도의 λ_{max} 는 장파장(325 nm)에서 관측되었고, 흡광계수도 큰 값을 나타내었다. 다른 고분자에서도 Table 4와 같이 비슷한 경향을 보였다.

치환폴리아세틸렌의 ^1H -NMR 스펙트럼에서 올레핀에 해당되는 수소의 위치로부터 고분자의 cis 또는 trans형의 구조를 확인할 수 있는데, 예를 들어 cis형 구조를 가지는 poly-4-phenyl-1-butyne의 올레핀 수소피크는 5.9 ppm 에서 관측되고, trans형의 수소는 케닐기 수소피크에 감추어져 있다고 이전에 보고한 바 있다[11]. Fig. 6과 같이 Fe 촉매로 중합한 PPCH303A의 ^1H -NMR 스펙트럼에서는 cis형 구조의 예리한 올레핀 수소피크가 5.98 ppm 에서 관측되었으나, Mo계의 고분자에서는 발견되지 않았다. 이러한 결과는 cis형에서 trans 구조로 이성화 반응이 진행될 때 나타나는 발열피크가 Table 4에서 알 수 있듯이 Mo계 고분자의 DSC curve에서 나타나지 않은 것과 잘 일치한다. 또한 Mo 촉매에 의해서 생성된 PPCH00nA($n=3, 4$)와 PBP503A의 cis형 수소는 적분값이 작은 broad한 피크를 나타내었고, 따라서 Mo 촉매는 trans형 또는 trans rich 구조의 고분자를 생성하는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 metathesis 촉매로 중합한 고분자가 trans 구조를 가지는 이유는 다음과 같은 중합 메카니즘의 특징으로 사료된다. Metathesis 촉매에 의한 중합에서는 metal carbene이라는 촉매의 active site에 단량체가 배위되어 cyclometallabutene의 중간물질이 생성되고, 이 때 금속과 carbene의 치환기와의 입체적 장애를 최소한으로 하기 위하여 중간물질의 회전 가능성이 높고, 결과적으로 polyene이 생성되기 전에 trans형 구

조를 형성할 수 있다고 생각된다. 한편 Fe 촉매로 중합한 고분자는 Mo계의 고분자보다 분자량이 큼에도 불구하고 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 예리한 피크를 나타내었다. 이와 같은 결과들로부터 $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$ 촉매는 poly-4-phenyl-1-butyne의 경우와 마찬가지로 [11] cis형 구조를 나타내고 입체규칙성이 우수한 고분자를 생성하는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

Ziegler-Natta와 metathesis 촉매에 의한 PCHR_0nA ($\text{R}=\text{H}$, $n=1, 3, 4$; $\text{R}=\text{n-propyl, n-pentyl, n-octyl}$, $n=3$) 단량체의 중합에 있어서 cyclohexylphenoxy기에 위치한 trans alkyl기의 종류(R)와 spacer로 첨가한 methylene 수(n)에 따른 영향을 살펴보았다. $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$ 촉매로 중합한 고분자의 수율 및 분자량은 methylene 수의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었지만, alkyl기의 종류에는 큰 변화가 없었다. $\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 촉매에 의한 중합에서는 methylene 수의 증가에 따라 고분자의 수율만 감소하는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 두 촉매의 중합메카니즘의 차이에 기인하는 것을 알 수 있었다. Mesogenic moiety로 cyclohexylphenyl기 대신에 bi-phenyl기를 갖는 BP503A를 metathesis 촉매로 중합한 고분자는 PPCH503A와 비슷한 분자량 및 수율을 나타내었다. 특히 Metathesis 촉매에 의해서 생성된 대부분의 고분자는 trans형 구조를 가지고 있었고, 따라서 cis형에서 trans 구조로의 열 이성화반응에 따른 고분자 골격의 절단반응이 일어나지 않아 열적 안정성이 매우 우수하였다[13]. 또한 PPCH03A와 PBP503A는 편광현미경과 DSC 측정으로 fan-shaped 구조를 가지는 smectic A 액정상을 나타내었는데, 이에 관한 자세한 결과는 문헌[13]에 보고하였다.

참고문헌

1. Naarmann, H. and Theophilou, N.: *Synth. Met.*, **22**, 1(1987).
2. Akagi, K., Suezaki, S., Shirakawa, S., Kyotani, H., Shimomura, M. and Tanabe, Y.: *Synth. Met.*, **28**, D1(1989).
3. Tsukamoto, J., Takahashi, A. and Kawasaki, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 125(1990).
4. Oh, S. Y., Akagi, K. and Shirakawa, H.: *Synth. Met.*, **32**, D1(1989).
5. Wei, Y., Hsueh, K. F. and Jang, G. W.: *Macromolecules*, **27**, 518(1994).
6. Bauerle, P., Gotz, G., Hiller, M., Scheib, S. and Fischer, T.: *Synth. Met.*, **61**, 71(1993).
7. Masuda, T. and Higashimura, T.: *Adv. Chem. Ser.*, **224**, chapter 35(1990).
8. Costa, G.: "In Comprehensive Polymer Science", G. Allen, Ed., Pergamon, Oxford(1989).
9. Oh, S. Y., Ezaki, R., Akagi, K. and Shirakawa, H.: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **31**, 2977(1993).
10. Simonescu, C. I. and Percec, V.: *Prog. Polym. Sci.*, **8**, 133(1982).
11. Oh, S. Y., Oguri, F., Akagi, K. and Shirakawa, H.: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **31**, 781(1993).
12. Akagi, K., Hashimoto, D., Shirakawa, H. and Isoya, J.: *Synth. Met.*, **40**, 197(1991).
13. Oh, S. Y., Akagi, K. and Shirakawa, H.: 화학공학 제출중.