

## 측쇄로 azobenzene mesogenic moiety를 갖는 새로운 전도성 및 광응답성 폴리아세틸렌 유도체의 합성과 성질

홍승민, 오성일, 오세용  
서강대학교 화학공학과

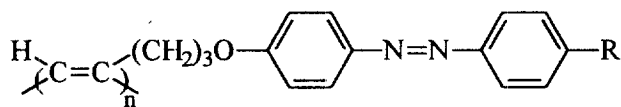
### Synthesis and Properties of New Photoresponsive Conducting Polyacetylene Derivatives with a Azobenzene Mesogenic Moiety in the Side Group

Seung-Min Hong, Sung-Il Oh, Se Young Oh  
Department of Chemical Engineering, Sogang University,

#### 서론

아조벤젠 유도체는 일반적으로 자외선에 의한 조사로 보다 안정한 trans 형에서 덜 안정한 cis 형으로 가역적인 구조변화가 일어나며 이와 같은 광유도 이성질화는 쌍극자 모멘트 차이에 기인한다. 최근 광에 대한 응답성을 가지는 azobenzene기를 함유한 기능성 고분자는 광변환 유기전자소자등으로의 응용가능성 때문에 많은 관심을 받고 있다.

본 연구에서는 치환기로서 액정성 azobenzene-moiety를 갖는 전도성 폴리아세틸렌 유도체를 합성하여, 생성된 고분자 사슬을 자기장 또는 전기장으로 배향시킴으로써 전기전도도를 향상시키고, 또한 치환기의 광스위칭 효과를 조사하여 유기메모리 소자로의 응용가능성에 대해 검토하고자 한다. 이번 발표에서는 Scheme 1과 같은 폴리아세틸렌 유도체[여기서 AB, 0(또는 5), 0, 3 및 A는 각각 azobenzene moiety, azobenzene moiety에 붙어 있는 alkyl기의 수, ether linkage, phenoxy와 acetylene기 사이의 methylene 수와 말단 acetylene을 나타내며, 맨 앞의 P는 중합체를 의미한다]의 합성과 중합메카니즘, 고분자의 구조 및 물리적 특성에 관하여 논하고자 한다.



**PAB003A : R = H**

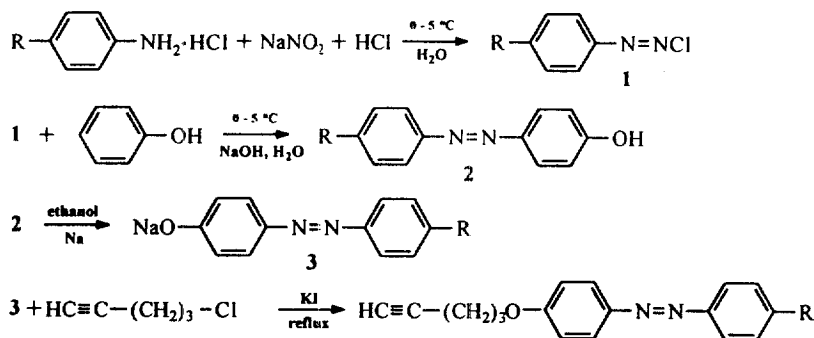
**PAB503A : R = n-pentyl**

Scheme 1.

#### 실험

Scheme 1에 나타낸 고분자의 단량체는 Scheme 2와 같은 4단계 반응을 통하여 합성하였다. 원소분석, HPLC, FT-IR과 FT-NMR 분석장치를 사용하여 합성한 ABR03A(R=H 또는 n-pentyl)의 정량 및 정성분석을 하였다. 단량체의 중합은 다음과 같이 행하였다.  $[Rh(NBD)Cl]_2$  촉매가 들어있는 Schelenk flask에 조촉매겸 용매인  $NEt_3$ 을 아르곤분위기 하에서 적하시켜 30분간 숙성시킨 후, 단량체를 넣어 상온에서 6시간 중합시켰다. 이 중합용액을 다량의 메탄올에 떨어뜨려 생성된 고분자를 침전시키고, 세척 및 여과 후 진공 건조시켰다. 고분자의 분자량은

polystyrene standard를 이용하여 GPC로 측정하였고, FT-IR, FT-NMR, UV-visible 분광학 장치를 사용하여 고분자의 구조 및 열적 성질을 조사하였다. 또한 DSC와 편광현미경을 사용하여 단량체 및 고분자의 액정구조를 관찰하였다.



R = H, AB003A, FW 264.33,

ANAL. Calcd for C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O : C, 77.25%; H, 6.10%; N, 10.60. Found: C, 76.82; H, 6.03; N, 10.59.

R = n-pentyl, AB503A, FW 334.46

ANAL. Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O : C, 79.01%; H, 7.84%; N, 8.38. Found: C, 78.32; H, 7.97; N, 8.44.

Scheme 2.

### 결과 및 토론

1. Rh계 촉매에 의한 중합 : Table 1에 [Rh(NBD)Cl]<sub>2</sub>-NEt<sub>3</sub> 촉매에 의해 ABR03A(R=H, n-pentyl)를 중합한 결과를 나타내었다. 촉매로 phenylcyclohexyl 또는 biphenyl기를 갖고 있는 아세틸렌 유도체(각각 PCHR03A와 BP503A)의 경우 MoCl<sub>5</sub>-Ph<sub>4</sub>Sn 촉매로 고수율의 고분자를 얻을 수 있었으나, ABR03A는 W, Mo계의 metathesis 촉매로 중합이 진행되지 않았고 Rh계 촉매에 의해 고수율의 고분자를 얻을 수 있었다[1-4]. AB003A와 AB503A의 중합에 있어서 생성된 고분자의 분자량은 azobenzene 말단기의 알킬그룹과 상관없이 2.2~3.2×10<sup>4</sup>의 비슷한 중량 평균분자량을 나타내어 PCHR03A의 중합과 비슷한 결과를 얻었다[1].

Table 1. Polymerization of ABR03A by [Rh(NBD)Cl]<sub>2</sub>-NEt<sub>3</sub> catalyst.<sup>a</sup>

Polymer	Yield(%)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
PAB003A	46	6.9×10 <sup>3</sup>	2.2×10 <sup>4</sup>	3.2
PAB503A	90	8.6×10 <sup>3</sup>	3.2×10 <sup>4</sup>	3.7

<sup>a</sup>Polymerized in NEt<sub>3</sub> solvent for 6 h at room temperature.  
[monomer] = 1.5 mmol, [catalyst] = 0.01 mol/l

2. 고분자의 구조 : 그림 1에 단량체(AB003A)와 [Rh(NBD)Cl]<sub>2</sub>-NEt<sub>3</sub> 촉매에 의해 중합된 고분자(PAB003A)의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 단량체의 삼중결합에 해당되는 3265 cm<sup>-1</sup>의 ≡C-H 신축진동, 2114 cm<sup>-1</sup>의 C≡C 신축진동과 664 cm<sup>-1</sup>의 ≡C-H 면외진동 피크가 고분자에서는 사라지는 것으로 보아 중합이 진행된 것을 확인할 수 있었다. 또한 PAB003A의 <sup>1</sup>H-NMR과 <sup>13</sup>C-NMR의 스펙트럼에서도 단량체의 삼중결합에 해당되는 수소와 탄소가 cis형 olefin에 해당되는 위치로 이동되었다[1, 5]

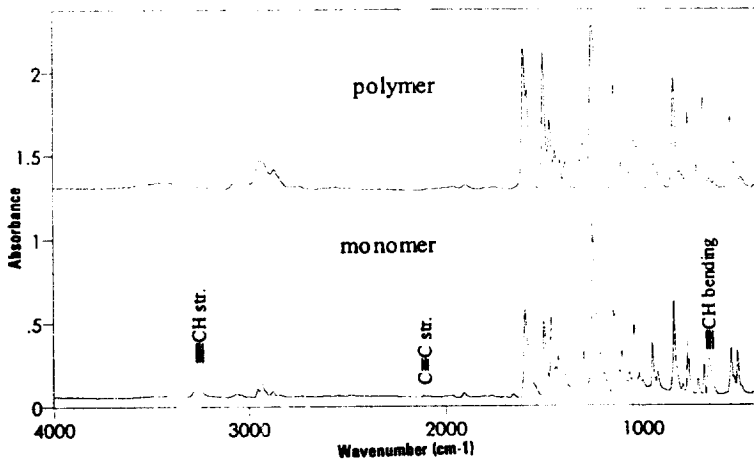


Figure 1. FT-IR spectra of monomer(AB003A) and polymer(PAB003A) prepared by the  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2\text{-NEt}_3$  catalyst.

3. 고분자의 물리적 특성 : 일반적으로 *cis*형 구조를 갖는 일치환체 폴리아세틸렌은 clearing point 이하의 온도 범위에서 열처리에 의한 이성질화가 일어나고 그에 따른 고분자의 분해가 동반된다[1, 3, 5]. 본 실험에서 중합한 고분자의 열적 특성을 조사하기 위해 아르곤 분위기하에서 PAB003A를 70, 120, 140 및 170°C로 각각 50분 동안 열처리한 후 GPC와 FT-NMR 분광학 장치를 사용하여 분자량 및 고분자 구조의 변화를 조사하였다. 그림 2에 열처리 전과 후의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 나타내었다. 열처리 전에는 6.04 ppm에서 관측되는 *cis*형 구조의 올레핀 수소가 140°C를 전후하여 사라졌다. 또한 GPC 측정결과 고분자의 분자량은 열처리 온도의 증가에 따라 점차 감소하다가 120~140°C 근처에서 크게 감소되는데,  $^1\text{H-NMR}$  결과로부터 이 온도는 이성질화가 일어나는 온도에 해당되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 PAB003A도 열처리에 의해 *cis-trans*의 이성질화가 일어나고 그에 따른 고분자의 분해가 동반되는 것을 알 수 있었다.

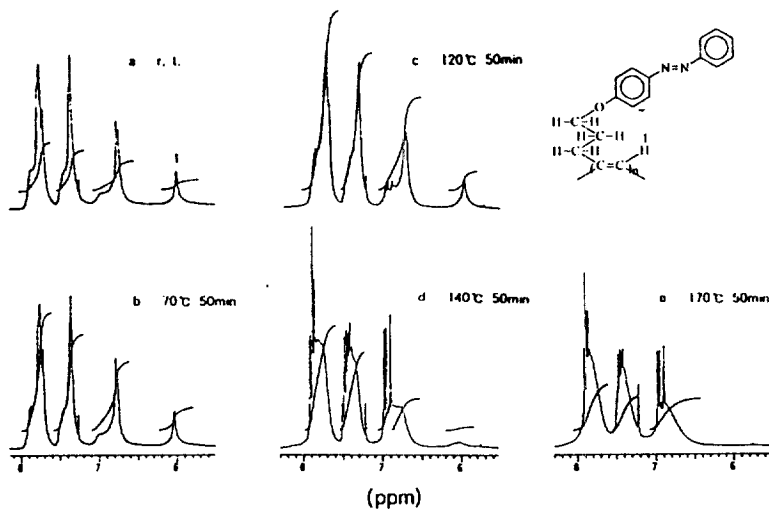


Figure 2. The change of  $^1\text{H-NMR}$  spectra of the heat treated PAB003A prepared by the  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2\text{-NEt}_3$  catalyst.

한편 단량체와 PABR03A(R=H, n-pentyl)를 DSC와 편광현미경으로 관찰한 결과 AB003A는 승온 및 냉각과정에서 액정상을 보이지 않았지만, AB503A는 두 과정 모두에서 그림 3과 같이 네마틱 액정상이 전형적으로 나타내는 threaded 구조를 나타내었다. 고분자의 경우에도 마찬가지로 PAB503A에서 액정상을 보였지만 냉각과정에서만 액정상을 가지는 enantiotropic 성질을 나타내었다[2, 6-8]

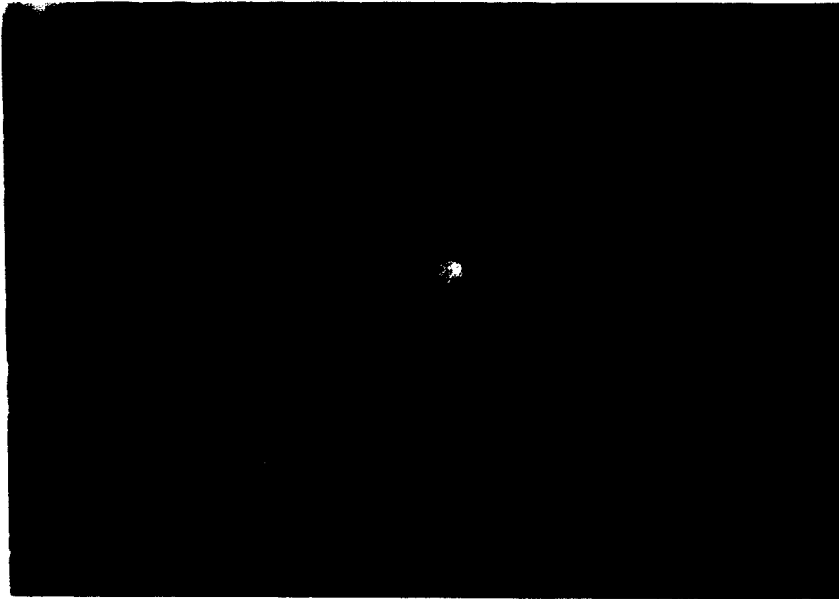


Figure 3. Polarizing optical micrograph of AB503A. Magnification  $\times 200$ . Threaded texture of nematic phase obtained in  $56^{\circ}\text{C}$ .

#### 참고문헌

1. Oh, S. Y., Ezaki, R., Akagi, K. and Shirakawa, H.: *J. Polym. Sci., part A, Polym. chem.*, **31**, 2977(1993).
2. Shirakawa, H., Kadokura, Y., Goto, H., Oh, S. Y. and Akagi, K.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **255**, 213(1993)
3. Oh, S. Y., Akagi, K. and Shirakawa, H.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**(1), (1996) 인쇄중
4. Oh, S. Y., Akagi, K. and Shirakawa, H.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**(2), (1996) 인쇄중
5. Oh, S. Y., Oguri, F., Akagi, K. and Shirakawa, H.: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem*, **31** 781(1993).
6. Oh, S. Y., Akagi, K., Shirakawa, H. and Araya, K.: *Macromolecules*, **26**, 6203(1993)
7. Goto, H., Akagi, K., Shirakawa, H., Oh, S. Y. and Araya, K.: *Synth. Met.* **71**, 1899(1995)
8. Akagi, K., Oh, S. Y., Goto, H., Kadokura, Y. Shirakawa, H. : *Adv. Mat.* **15A**, 259(1994)