

## 5,15-Bis(mesityl)-10,20-bis(4-amino)porphyrin을 포함하는 Copolyimide의 합성

김 휘 성 · 이 민 호 · 김 춘 호 · 김 미 라 · 이 진 국<sup>†</sup>

부산대학교 고분자공학과  
(1998년 6월 16일 접수, 1999년 8월 12일 채택)

### Synthesis of Copolyimide Containing 5,15-Bis(mesityl)-10,20-bis(4-amino)porphyrin

Hooi-Sung Kim, Min-Ho Lee, Chun-Ho Kim, Mi-Ra Kim, and Jin-Kook Lee<sup>†</sup>

Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea  
(Received June 16, 1998; accepted August 12, 1999)

**요약:** Meso-(mesityl)dipyrromethane(MS-DPM)과 4-nitrobenzaldehyde로부터 5,15-bis(mesityl)-10,20-bis(4-amino)porphyrin[mesityl-TPP(NH<sub>2</sub>)]을 합성하였다. Mesityl-TPP(NH<sub>2</sub>)는 UV spectrophotometer[Soret-band(438 nm), Q-band(526, 572, 611 nm)]와 <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy에 의해 그 구조를 확인하였다. 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride(BTDA)와 2,2-bis(4-(4-aminophenoxy)-phenyl)hexafluoropropane(BAPHF)를 mesityl-TPP(NH<sub>2</sub>)와 축합시켜 porphyrin 구조를 포함하는 copolyimide를 합성하였다. 제조된 copolyimide 역시 UV spectrophotometer [Soret-band (428 nm), Q-band (558 nm, 599 nm)]와 FT-IR spectrophotometer를 이용하여 그 구조를 확인하였고, 열분석 결과 T<sub>g</sub>와 T<sub>m</sub>은 각각 220.7와 369.2 °C였다.

**Abstract:** 5,15-Bis(mesityl)-10,20-bis(4-amino)porphyrin was synthesized with meso-(mesityl)dipyrromethane and 4-nitrobenzaldehyde. It was characterized with <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy, UV spectrophotometer, and GC-MASS. In UV spectrum, Soret-band(438 nm) and Q-bands(526, 572, 611 nm) were confirmed. In NMR spectrum, the characteristic peak of porphyrin was detected at -2.65 ppm. Copolyimide containing porphyrin structure was synthesized with mesityl-TPP(NH<sub>2</sub>), 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA) and 2,2-bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl) hexafluoropropane(BAPHF) and characterized with UV and FT-IR spectrophotometer. The T<sub>g</sub> and T<sub>m</sub> of the synthesized copolyimide were 220.7 and 369.2 °C, respectively.

**Keywords:** porphyrin, copolyimide, Soret band, Q-band, imidization

### 1. 서 론

피롤(pyrrole) 화학의 발전은 천연물의 합성과 연관되어 있다. 폴피린(porphyrin)은 동물의 혈액에서 산소를 운반하고 이산화탄소를 폐로 배출하는 헤모글로빈에 포함되어 있는 폴피린(Fe-porphyrin)과 식물에서 빛을 받아 이산화탄소와 물을 이용해 산소와(CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>를 광합성하는 엽록소의 핵심인 폴피린(Mg-porphyrin)등 생명현상과 직결된 물질이다. 폴피린은 1970년대부터 생물학, 의학, 물리학, 화학에서 뿐만 아니라 전기 전자 등 광범위한 분야에서 다양하게 연구가 수행되기 시작하였다.

최근 폴피린의 새로운 응용영역으로 주목되는 분야가 전하발생(charge-generation) 및 전하이동(charge-transfer) 특성에 관한 연구로서 Lindsey 등[1]은 폴피린을 기본구조로 한 분자선(molecular wire)을 이용하여 분자광학장치(molecular optical device)를 제조하여 전하발생 및 전하이동 특성에 관하여 연구 고찰하였다. Bard 등[2]은 폴피린을 액정으로 이용한 연구를 수행한 바 있다. 또한 Takeda 등[3]은 이소폴피린(isoporphyrin)을 합성하여 근적외선염료(near-infrared dye)로서의 폴피린의 응용성을 고찰하였다. 이러한 전기광학적 성질들을 이용한 연구는 1990년대부터 본격적으로

수행되어 많은 연구결과가 보고되고 있다.

폴피린을 기능성 물질로 한 폴리이미드의 합성과 그와 유사한 공액고분자(conjugated polymer)의 합성이 시도되고 있고, 특히 porphyrin-polyimide는 특유의 광전자적 특성때문에 반도체, 전기 전도성필름(electrically conducting film), 비선형광학재료(nonlinear optical material, NLO), 센서재료(sensor material), 자기재료(magnetic material), 전기발광재료(photo-electrochromics polymer), 광 전기촉매(photo-electrocatalyst) 등으로서의 응용이 가능한 것으로 보고하고 있다[4].

Aota[5]는 폴피린 반복단위를 가지는 π-공액폴리피롤(π-conjugated polypyrrole)을 합성하였고, Aramata[6]는 폴피린을 반복단위로 갖는 폴리아세틸렌을 합성하여 우수한 광전자적 특성을 고찰하여 보고하였다. Bhardwaj[4]는 tetraphenylporphyrinamine을 이용한 폴리이미드를 합성하였다. 이들이 합성한 폴리이미드는 전기 전도도가 1×10<sup>-5</sup>에서 1×10<sup>-3</sup> Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> 사이였다. 최근 Yu[7]는 폴피린의 전하이동기능을 이용하여 porphyrin-polyimide를 합성하여 광굴절고분자(refractive polymer)로서의 응용성을 보고하였다. 이것은 기존의 폴리이미드가 절연재료로서 반도체에 사용되는 것과는 대조적인 결과로서 폴리이미드가 전하이동의 매개체가 될 수 있다는 것을 보여주었을 뿐만 아니라 폴피린의 광학적 응용성 또한 보여주었다. 이 연구에서 porphyrin-polyimide는 2차 비선형 광학특성을 나타내었으며, 또 열의 발생에서도 안정성을 보여주었

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: leejk@hyowon.pusan.ac.kr)

다. 또한 폴피린공역고분자의 경우에서도 광굴절고분자나 태양에너지 변환계(solar energy conversion system) 등의 광전자재료물질로 사용될 수 있는 가능성을 보고하고 있다.

폴피린을 고분자에 적용하기 위해서는 이관능성을 가진 폴피린의 합성이 요구되는데 초기의 연구에서는 다량의 이성체들을 분리해야 하는 단점이 있었다[8]. 이러한 단점을 해결하면서 이관능성 폴피린을 합성하는 방법이 dipyrromethane(DPM)을 이용한 합성법[9,10]이다. 이 방법은 일단 이성체의 생성이 없어서 유용하고 폴피린의 합성이 하나의 단계로 이루어질 수 있다는 장점을 가지고 있다. 특히 벤젠고리의 파라위치에 다양한 치환기를 가지는 benzaldehyde 유도체들을 이용하여 고분자의 합성에 필요한 다양한 관능성기를 도입할 수 있다. DPM을 합성하기 위한 여러 가지 방법이 보고되었으나 대부분 수율이 낮은 단점이 있다. 최근 Lee 등[11]은 합성과정의 간편하고 높은 수율로 폴피린을 합성할 수 있는 방법을 보고하였으며, 본 연구에서도 이 방법을 사용하여 DPM유도체를 합성하였다.

본 실험에서는 meso-(mesityl)dipyrromethane(MS-DPM)과 4-nitrobenzaldehyde를 반응시켜 5,15-bis(mesityl)-10,20-bis(4-nitro)porphyrin[mesityl-TPP(NO<sub>2</sub>)] 및 5,15-bis(mesityl)-10,20-bis(4-amino)porphyrin[mesityl-TPP(NH<sub>2</sub>)]을 합성하여 그의 구조를 <sup>1</sup>H-NMR, UV 및 GC/MASS로 확인하고, 이를 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA)와 2,2-bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)hexafluoropropane(BAPHF)와 반응시켜 porphyrin을 함유하는 신규 copolyimide를 합성하였다.

## 2. 실험

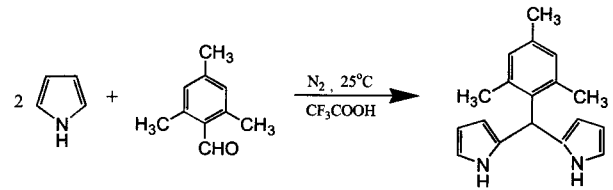
### 2.1. 실험시약 및 기기

본 연구에서 사용한 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone(DDQ), mesitaldehyde, 피롤, 4-nitrobenzaldehyde 등은 Aldrich사제 1급 시약을, 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA), 2,2-bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)hexafluoropropane(BAPHF)은 TCI사제 1급 시약을 정제없이 그대로 사용하였다. 디클로로메탄, 클로로포름, 헵탄등의 용매는 Junsei사제 특급시약을 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>하에 정제하여 사용하였다. N,N-dimethylacetamide(DMAC)는 Aldrich사제 1급시약을 CaH<sub>2</sub>하에 진공증류하여 사용하였다.

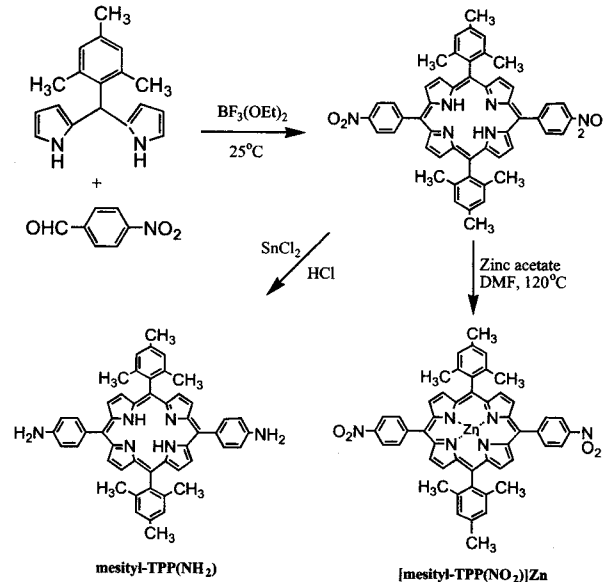
UV spectrophotometer는 Perkin-Elmer사의 Lambda-20, <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy는 Varian사의 300 MHz Gemini-2000, FT-IR spectrophotometer는 Bruker사의 IFS 66/FRA 106을 사용하였으며 GC-MASS는 KRATOS사의 Profile HV-3을 사용하였다. 또한 열적 성질의 측정에는 Seiko Instruments사의 SSC/5200 DTA(10 °C/min, air)를 이용하여 분석하였으며, 고유점도는 Schoot Geräte사의 모세관 점도계를 사용하였고, copolyamic acid(0.5 g)를 DMAC(100 mL)에 녹여 30±0.02 °C에서 5회 측정하여 평균값을 취하였다.

### 2.2. Mesityldipyrromethane(MS-DPM)의 합성[11]

MS-DPM은 Scheme 1의 경로에 따라서 mesitaldehyde(1.48 mL, 10 mmol)와 과량의 피롤(27.8 mL, 400 mmol)을 trifluoroacetic acid(0.076 mL, 1 mmol)를 촉매로 사용하여 30분간 실온에서 반응시킨 후, 미반응 피롤을 제거하였다. 반응물은 클로로포름(50 mL)를 가하여 녹인다음 0.1 N의 NaOH(50 mL)를 가하여 세척하고 증류수로 세척하는 과정을 3회 반복하여 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조한 후 rotary evaporator에서 용매를 제거하였다. 또한 반응물은 벤젠을 용매로 하여 판크로마토그래피(16×3 cm, silica gel, 70~230 mesh)에서 second-moving band를 취해서 분리하여 헥산으로 재결정하고, 다시 클로로포름으로 용해시켜 헥산으로 재결정하는 과정을 3회 반



Scheme 1. Synthesis of mesityl dipyrromethane.



Scheme 2. Synthesis of mesityl-TPP(NH<sub>2</sub>) and insertion of zinc.

복하여 순수한 백색결정의 최종생성물인 MS-DPM을 얻었다. Yield: 0.91 g(54%); mp: 166-167 °C; <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 7.93 ppm(bs, 2H, NH), 6.87 ppm(s, 4H, ArH), 6.67 ppm(t, 2H), 6.18 ppm(q, 2H), 6.01 ppm(t, 2H), 5.92 ppm(s, 1H, meso-H); MS(C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>): calcd mass 264.16, obsd 264.

### 2.3. 5,15-Bis(mesityl)-10,20-bis(4-nitro)porphyrin(mesityl-TPP(NO<sub>2</sub>))의 합성

Mesityl-TPP(NO<sub>2</sub>)는 MS-DPM(0.334 g, 1.26 mmol)과 4-nitrobenzaldehyde(0.1904 g, 1.26 mmol)를 클로로포름(126 mL)에 넣고 Scheme 2에서와 같이 BF<sub>3</sub>·(OEt)<sub>2</sub>(0.0744 mL, 0.63 mmol)촉매하에 실온에서 반응시켰다. 반응생성물인 porphyrinogen을 폴피린의 공액구조로 만들기 위해 DDQ(0.85 g, 3.78 mmol)를 사용하여 환원시켰다. Mesityl-TPP(NO<sub>2</sub>)의 분리는 일차적으로 디클로로메탄을 전개용매로 하여 판크로마토그래피(16×3 cm, silica gel, 70~230 mesh)를 하여 second-moving band를 취하였으며 순도를 높이기 위해 클로로포름을 전개용매로 하여 판크로마토그래피를 반복 실시하였다. 이 물질의 확인은 폴피린에 있어 특징적인 UV spectrum의 흡수피크인 Soret-band와 Q-band를 통해 확인하였으며, <sup>1</sup>H-NMR을 통해 폴피린의 중심에 있는 두 개의 proton의 특징적 흡수피크(δ = -2.65)로부터 구조를 확인하였다. 그리고 GC-MASS를 이용해 분자량을 측정하였다. Yield: 0.065 g(12.5%); <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 8.76 ppm(dd, 8H, β-pyrrole), 8.31 ppm(AA'BB', 8H, 4-nitrophenyl-H), 7.19 ppm(s, 4H, mesityl-H), 2.55 ppm(s, 6H, p-CH<sub>3</sub>), 1.76 ppm(s, 12H, o-CH<sub>3</sub>), -2.65 ppm(s, 2H, NH); λ<sub>abs</sub>(CHCl<sub>3</sub>) 429, 525, 561, 600, 656 nm; MS: calcd mass 788.29, obsd 788; Anal. Calcd(C<sub>50</sub>H<sub>40</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>): C, 76.12; N, 10.65; H, 5.11; O,

8.12. Found: C, 76.17; N, 10.59; H, 5.18; O, 8.06.

#### 2.4. 5,15-Bis(mesityl)-10,20-bis(4-amino)porphyrin (mesityl-TPP(NH<sub>2</sub>))의 합성

Mesityl-TPP(NO<sub>2</sub>)(1.2 g)에 염산(60 mL)을 가하여 실온에서 용해시킨 후, 과량의 SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(5 g)를 가하여 65~70 °C에서 30 분동안 가열 교반하였다. 반응물을 암모니아수로 중화시키고 클로로포름(100 mL)을 가하여 1시간 동안 교반한 후, 클로로포름층을 분리하였다. 수층에 잔존하는 반응생성물을 추출하기 위하여 클로로포름으로 반복하여 3회 추출한 후 MgSO<sub>4</sub>를 넣어 건조시키고 rotary evaporator에서 용매를 제거하여 mesityl-TPP(NH<sub>2</sub>)을 얻었다. mesityl-TPP(NH<sub>2</sub>) 역시 UV spectrophotometer와 GC/MASS를 이용하여 그의 구조를 확인하였다. Yield: 0.92 g(90%); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 8.64-8.98 ppm (dd, 8H, β-pyrrole), 8.58 ppm (AA' BB', 8H, 4-aminophenyl-H), 7.28 ppm (s, 4H, mesityl-H), 2.61 ppm (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>), 1.91 ppm (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>), -1.92 ppm (s, 2H, NH); λ<sub>abs</sub> (CHCl<sub>3</sub>) 438, 526, 572, 611 nm; PDMS(C<sub>50</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>): calcd mass 726.91, obsd 727; Anal. Calcd(C<sub>50</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>): C, 82.39; N, 6.08; H, 11.53. Found: C, 82.46; N, 6.15; H, 11.39.

#### 2.5. (5,15-Bis(mesityl)-10,20-bis(4-nitro)porphyrin) Zinc의 합성

일반적으로 폴피린에 zinc를 도입하는 데는 여러 가지 방법이 보고되고 있다[8,12]. 본 실험에서는 mesityl-TPP(NO<sub>2</sub>)(1 g)를 DMF(200 mL)에 녹인 후 과량의 zinc acetate(8 g)를 가한 다음 이 용액을 1시간 동안 교반 환류시켰다(Scheme 2). Zinc가 도입되지 않은 폴피린과의 분리를 위해 디클로로메탄/에틸아세테이트(10:1) 혼합 용매에서 판크로마토그래피를 실시하여 분리하였으며, UV spectrophotometer로서 Soret-band 및 Q-band를 측정하여 구조를 확인하였다. Yield: 0.9 g(90%); λ<sub>abs</sub> (CHCl<sub>3</sub>): 434, 560, 603 nm.

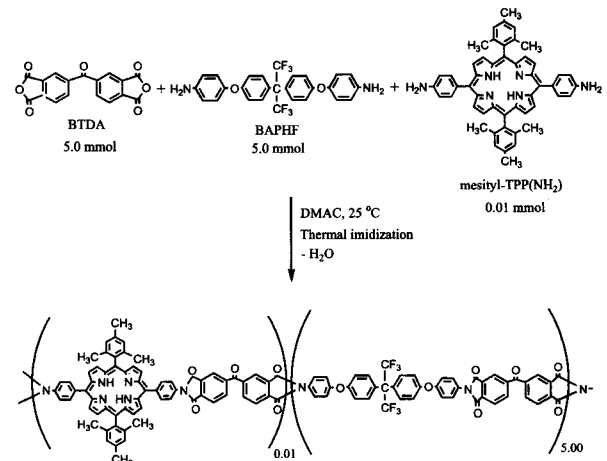
#### 2.6. Porphyrin-Copolyimide의 합성 및 측정

Mesityl-TPP(NH<sub>2</sub>)(0.727 mg, 0.01 mmol)는 BTDA(1.6 g, 5 mmol)와 BAPHF(2.59 g, 5 mmol)를 사용하여 DMAc 용매하에 실온에서 24시간 동안 중축합반응을 시켜 porphyrin copolyamic acid를 Scheme 3의 경로에 따라서 합성하였다. 중합생성물은 메탄올에 침전시키고 다시 DMAc에 녹이고 침전시키는 과정을 3회 반복 실시하여 순수한 copolyamic acid를 얻었으며 100 °C(1시간), 200 °C(1시간), 350 °C(1시간)로 가열하여 이미드화 반응을 실시하였다. 이미드화 후, copolyimide에서 폴피린의 존재 여부를 확인하기 위해 UV spectrophotometer로 폴피린 고유의 Soret-band 및 Q-band의 존재를 확인하였고, FT-IR spectrophotometer를 이용하여 copolyamic acid 및 copolyimide의 구조를 확인하였다(Figure 1). [copolyamic acid] Yield: 3.98 g(93%); λ<sub>abs</sub> (CHCl<sub>3</sub>): 423, 515, 562.5, 618 nm; FT-IR(KBr): 3200~3400 cm<sup>-1</sup>(NH stretching), 1728 cm<sup>-1</sup>(carboxylic acid C=O stretching), [η](inherent viscosity) = 0.47 dL/g. [copolyimide] λ<sub>abs</sub> (CHCl<sub>3</sub>): 428, 558, 599 nm; FT-IR(KBr): 1778 cm<sup>-1</sup>(C=O asymmetric stretching), 1722 cm<sup>-1</sup>(C=O symmetric stretching) T<sub>g</sub>=220.7 °C, T<sub>m</sub>=369.2 °C, weight loss: 544.4(7.0%), 587(50.6%), 623 °C(94.1%).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. MS-DPM의 확인

MS-DPM은 <sup>1</sup>H-NMR과 GC-MASS로 그의 구조를 확인하였다. 특히 MS-DPM은 TLC에 전개시켜 브롬가스에 노출시키면, 이랑



Scheme 3. Synthesis of polyimides.

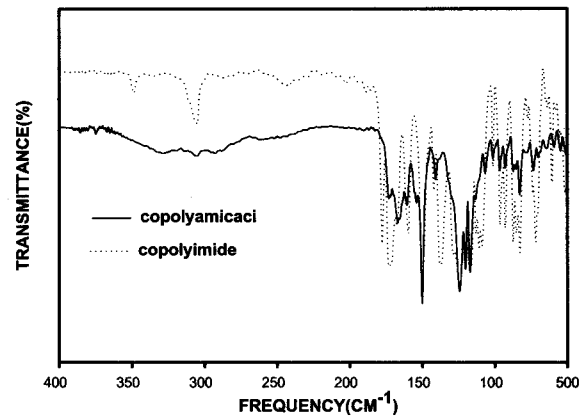


Figure 1. FT-IR spectra of polyamic acid and polyimide.

체(dimer)인 MS-DPM은 특징적인 분홍색이나 붉은 색의 점을 띄게 되며 그 외의 삼량체(trimer) 혹은 사량체(tetramer) 등의 물질들은 진한 고동색을 띄게 된다[11]. 본 연구에서 합성하여 분리한 MS-DPM을 TLC상에 전개시켜 확인한 결과 붉은색 점을 선명하게 띄고 있어 문헌에서의 결과와 잘 일치하고 있으며, <sup>1</sup>H-NMR 및 GC/MASS 측정결과로부터 구조를 확인하였다.

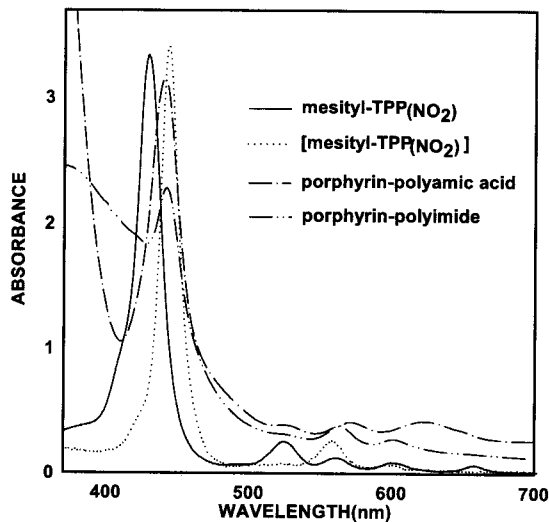
#### 3.2. Mesityl-TPP(NO<sub>2</sub>) 및 mesityl-TPP(NH<sub>2</sub>)의 확인

일반적으로 폴피린의 합성에서 폴피린구조의 형성여부는 <sup>1</sup>H-NMR spectrum과 UV spectrum에서 각각의 특징적인 흡수피크로부터 확인할 수 있다. <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서 δ 값이 -값의 영역에서 특징적 흡수피크를 확인할 수 있는데, 이것은 porphyrinogen이 환원에 의해 폴피린의 환이 형성되었을 경우 폴피린의 중심에 남게되는 2개의 proton의 흡수피크이며 일반적으로 δ=-3.5~-2 ppm 사이에서 δ 값을 갖게 된다고 보고되어 있다[8]. 본 연구에서도 폴피린환 중심의 proton의 흡수피크가 δ=-2.65 ppm의 위치에서 측정 확인되었다.

폴피린의 UV spectrum은 Soret-band와 Q-band라는 특징적인 흡수피크를 보인다. Table 1에서 mesityl-TPP(NO<sub>2</sub>)는 429 nm에서 강한 Soret-band를, 525, 561, 600, 656 nm에서 각각 특유의 Q-band를 보였다. 한편 mesityl-TPP(NO<sub>2</sub>)를 mesityl-TPP(NH<sub>2</sub>)로 환원시켰을 경우, Soret-band는 438 nm에서, Q-band는 각각 526, 572, 611 nm에서 shift되어 나타났다. 특히 Q-band의 4번째

**Table 1.** Ultraviolet Absorption Data of Porphyrins and Porphyrin-Containing Copolyamic acid and Copolyimide

	Soret band (nm)	Q-band (nm)			
		1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	3 <sup>rd</sup>	4 <sup>th</sup>
mesityl-TPP(NO <sub>2</sub> )	429	525	561	600	656
mesityl-TPP(NO <sub>2</sub> )Zn(II)	434	560	603	-	-
mesityl-TPP(NH <sub>2</sub> )	438	526	572	611	-
copolyamic acid	423	515	563	618	-
copolyimide	428	558	599	-	-

**Figure 2.** Ultraviolet spectra of mesityl-TPP(NO<sub>2</sub>) [mesityl-TPP(NO<sub>2</sub>)Zn, polyamic acid and polyimide.

흡수피크의 경우는 그 흡수강도가 상당히 약하게 나타났다. 또 Q-band의 2번째 흡수피크의 경우는 환원시키기 전이나 이후나 그 흡수위치가 동일하였으나 2번째 이후의 Q-band들은 장파장 쪽으로 10 nm씩 shift하고 있다.

### 3.3. [5,15-Bis(mesityl)-10,20-bis(4-nitro)porphyrin] Zinc의 확인

Zinc 폴피린에서의 UV spectrum은 금속이 치환되지않은 폴피린과는 다른 흡수피크를 나타낸다. [mesityl-TPP(NO<sub>2</sub>)Zn]은 Table 1에서와 같이 434 nm에서 Soret-band와 560 nm와 603 nm에서 Q-band가 확인되었다. 이것은 mesityl-TPP(NO<sub>2</sub>)의 Soret-band가 429 nm에서 확인된 것보다 장파장쪽으로 5 nm정도 shift했으며, 1번째 Q-band의 경우는 장파장 쪽으로 35 nm만큼 shift하였고 2번째 Q-band는 42 nm만큼 shift하였다. 그리고, 기존의 3번째와 4번째의 흡수피크는 사라지면서 전체적으로 redshift하는 현상을 보이고 있다. 즉 금속의 도입에 따라 UV흡수피크의 수가 줄어들면서 장파장쪽으로 shift하는 현상을 나타내었다.

### 3.4. Copolyimide의 확인

통상적으로 폴피린이 주쇄에 포함된 중합체의 경우 UV 흡수피크는 모노머상태에서의 흡수피크와는 다른 흡수거동을 나타낸다 [13]. 즉, 모노머가 중합체로 된 후의 UV 흡수피크는 shift하게 된다. Figure 2에서 폴피린디아민 모노머인 mesityl-TPP(NH<sub>2</sub>)는 porphyrincopolyamic acid 중합체 형성시 Soret-band가 438 nm에

서 423 nm로 약 15 nm 단파장쪽으로 shift하고 있다. Q-band도 역시 10 nm정도 shift하고 있다. porphyrincopolyimide의 경우에도 비슷한 경향을 나타내고 있으나 특히하게 3번째 Q-band는 사라지면서 shift하였다.

FT-IR의 측정결과, porphyrin-copolyamic acid의 특징적 흡수 band인 C=O(1728 cm<sup>-1</sup>) 흡수 band와 NH(3200~3400 cm<sup>-1</sup>) 흡수 피크는 이미드화 후, 완전히 사라지고 이미드의 카르보닐기에 의한 새로운 스트레칭밴드가 1778, 1722 cm<sup>-1</sup>에서 각각 새로이 나타나고 있음으로써 porphyrin-copolyimide의 생성을 확인하였다.

## 4. 결 론

MS-DPM으로부터 mesityl-TPP(NO<sub>2</sub>)를 합성하여 <sup>1</sup>H-NMR과 UV spectrophotometer로 그의 구조를 확인하였다. <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서는 폴피린이 갖는 특징적 흡수피크( $\delta = -2.65$  ppm)를 확인하였으며 UV spectrum에서는 강한 Soret-band(429 nm)와 Q-band (525, 561, 600, 656 nm)로부터 폴피린의 공액구조 형성을 확인하였다.

한편 [mesityl-TPP(NO<sub>2</sub>)Zn 및 mesityl-TPP(NH<sub>2</sub>)도 역시 특유의 흡수피크를 UV spectrophotometer로 확인하였다. 특히 금속을 치환시킨 [mesityl-TPP(NO<sub>2</sub>)Zn의 경우 redshift하는 경향이 나타났다. mesityl-TPP(NH<sub>2</sub>)는 BTDA와 BAPHF와 함께 반응시켜 porphyrin-copolyamic acid 및 porphyrin-copolyimide를 합성하였다. FT-IR spectrum에서 porphyrin-copolyamic acid의 특징적 흡수피크인 C=O(1728 cm<sup>-1</sup>)와 NH(3200~3400 cm<sup>-1</sup>)는 이미드화 이후에는 사라지면서 이미드의 카르보닐기에 의한 스트레칭밴드 (1778, 1722 cm<sup>-1</sup>)가 새로이 나타남으로써 porphyrin-copolyimide의 생성을 확인할 수 있었다. porphyrin-copolyimide의 열분해결과 T<sub>g</sub>는 220.7 °C, T<sub>m</sub>은 369.2 °C이었다.

## 감 사

본 연구는 부산대학교 학술연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. R. W. Wagner, J. S. Lindsey, J. Seth, V. Palaniappan, and D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3996 (1996).
2. A. G. Brian, A. F. Marye, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **93**, 4227 (1989).
3. Y. Takeda, S. Takahara, Y. Kobayashi, H. Misawa, H. Sakuragi, and K. Tokumaru, *Chem. Lett.*, 2103 (1990).
4. Bhardwaj et al., *US. Patent*, 5,312,896 (1994).
5. H. Aota, Y. Itai, A. Matsumoto, and M. Kamachi, *Chem. Lett.*, 2043 (1994).
6. K. Aramata, A. Kajiwara, and M. Kamachi, *Macromolecule*, **28**, 4774 (1995).
7. Z. Peng, Z. Bao, and L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6003 (1994).
8. E. B. Fleischer and A. M. Shachter, *Inorg. Chem.*, **30**, 3763 (1991).
9. R. Young and C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 898 (1985).
10. J. S. Manka and D. S. Lawrence, *Tetrahedron letters*, **30**, 6989 (1989).
11. C. H. Lee, and J. S. Lindsey, *Tetrahedron*, **50**, 11427 (1994).
12. J. G. Goll, K. A. Ghosh, and M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8344 (1996).
13. A. Kajiwara, K. Aramata, M. Kamachi, and K. Sumi, *Polymer Journal*, **26**, 215 (1994).