

고분자 고리 열림 반응을 이용한 Poly(ferrocenylsilane) 의 합성과 특성

정경선 · 김성기[†]

Synthesis and Characterization of Poly(ferrocenylsilane) via Ring-Opening Polymerization(ROP)

Kyoungsun Jung and Sung Gi Kim[†]

Abstract

In recent years, organometallic polymer containing silane and silole unit has been a topic of interest because of the wide range of optical, electrical and luminescent properties. In previous work, we synthesized functionalsilane-bridged[1]ferrocenophane from the reaction of dimethyldichlorosilane[Me₂SiCl₂] and diphenyldichlorosilane[Ph₂SiCl₂] and dichloromethylvinylsilane[C₃H₆SiCl₂] with ferrocene[Fe(η-C₅H₄)₂] and n-BuLi. In this work, we have synthesized Poly(ferrocenylsilane) via the Thermal Ring-Opening Polymerization(ROP). characteristics of the poly(ferrocenylsilane) were investigated by gel permeation chromatography(GPC), ¹H- and ¹³C-NMR spectroscopy.

Key words : Ring-Opening Polymerization(ROP), Poly(ferrocenylsilane)

1. 서 론

금속 물질을 포함하는 새로운 고분자의 연구와 발전은 그들의 유용한 물리적, 자기적, 전기 화학적 성질과 같은 화학적 성질을 지니고 있기 때문에 굉장한 흥미를 이끌고 있다.^[1-5] 따라서 최근 metallocene 고분자들이 연구되어 왔다. 그러나 이러한 대부분의 metallocene 고분자들의 합성은 고분자 축합반응으로부터 시작된다.^[3]

Ferrocene은 샌드위치 화합물 중 가장 일찍 그리고 가장 널리 알려진 화합물로 2개의 유기고리계가 철(Fe)금속 원자와 대칭적으로 결합되어 있는 전이금속 유도체이다. Ferrocene 화합물은 그의 독특한 전기적, 자기적 성질 때문에 30년전부터 많이 연구되어 왔다. 그러나 기존의 ferrocene 화합물들은 silane과 합성한 다양한 작용기를 가진 비고리형 화합물이었다.^[6-8] 따라서, 기존의 작용기를 이용한 화합물을 재현해보고 다양한 작용기를 지닌 화합물 단분자 그리고 고분자까지

합성하여 연관성을 연구하고자 한다.^[5,9] 현재까지 보고된 바로는 silane의 경우 dimethyl 및 methylphenylsilane이 함유된 ferrocene 화합물의 합성방법이 보고되었다.

본 연구에서는 기존의 연구논문의 결과를 바탕으로 하여 ferrocenyldimethylsilane에 대한 바탕실험을 수행하였으며, 기존에 합성되지 않은 methylvinylsilane과 diphenylsilane을 함유하는 ferrocene 단분자를 합성하였으며 이를 통하여 고분자 화합물으로써 poly(ferrocenyldiphenylsilane)을 합성하고, 생성물을 ¹H-NMR spectroscopy로부터 분석하였다.

2. 실험

2.1. 일반

모든 합성 조작은 standard vacume-line Schlenk technique을 이용하여 Ar가스하에서 이루어진다. 모든 용매 (Hexane, Diethylether, Tetrahydrofuran, Toluene)는 Aldrich 화학회사에서 구입하고 sodium과 benzophenone으로 증류한 순수한 용매만을 사용한다. 또한 합성 초기에 사용되는 시약인 TMEDA(tetramethylethylenediamine)은 3구 플라스크를 이용하여 끓는점차

DNF. Co., LTD., Moonpyung-dong, Daeduk-gu, Daejeon, 49-9

[†]Corresponding author: kimsunggi@yahoo.com

(Received : June 8, 2009, Accepted : June 22, 2009)

를 이용한 증류를 실시한다. 그러므로 사용되는 모든 시약은 사용하기 전에 반드시 증류하여 수분이 거의 제거된 시약을 사용한다. NMR data 는 Bruker 300 MHz spectrometers (300.1 MHz for $^1\text{H-NMR}$)을 이용하여 얻었다.

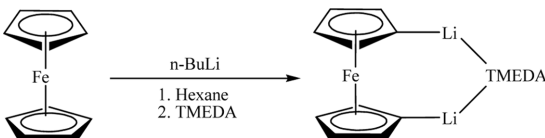
2.2. 1,1-Dilithioferrocene · TMEDA의 합성

1,1 - Dilithioferrocene · TMEDA의 합성은 구조식에서 보는 바와 같이 ferrocene 3 g (16 mmol)을 증류한 hexane 100 mL에 넣고 용해를 시킨다. ferrocene이 hexane에 완전 용해가 되면 tetramethyl ethylenediamine (TMEDA) 3 mL (20 mmol)을 넣는다. TMEDA는 ferrocene의 cyclopentadienyl anion 고리를 Li로 환원해 주기 위한 촉매제 역할을 한다. TMEDA를 첨가하고 나면 *n*-BuLi (1.6 M in hexane) 24 mL 2.5 당량을 넣어준다. 그 후엔 반응시간을 12 시간 정도 교반시켜 준다. 오랜지색을 띠는 용액이 형성되면 필터로 여과하여 LiCl을 제거하고 hexane으로 3회 정도 세척해 준다. 그 후 진공상태로 건조시킨다. 생성물은 공기와 열에 매우 민감하여 산화되기 쉽기 때문에 반드시 Ar 가스 상태에서 취급하거나 글로브 박스 안에서 생성물을 보관하도록 한다.^[10]

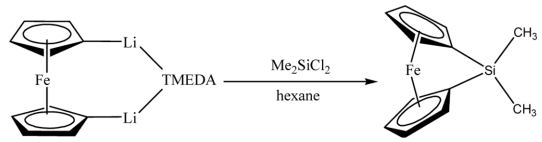
2.3. Dimethylferrocenylsilane의 합성

Dimethylferrocenylsilane[$\{\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)_2\}\text{SiMe}_2$]의 합성은 1,1-dilithioferrocene · TMEDA와 dimethyldichlorosilane이 각각 1당량으로 반응에 참여하게 된다. Dimethyldichlorosilane은 Na과 benzophenone으로 증류한 hexane으로 용해시키며 1,1-dilithioferrocene · TMEDA도 증류된 hexane으로 각각 용해시킨다. 그리고 hexane으로 용해된 dimethylferrocenylsilane을 1,1-dilithioferrocene · TMEDA 용액에 약 1 시간 정도 천천히 교반시킨 후 12시간 정도 반응시킨다.^[11]

1,1-Dilithioferrocene · TMEDA 용액 또한 공기에 민감하여 산화성이 크므로 아르곤 가스를 불어주면서 반응시킨다. 반응 후 필터로 여과하면 salt가 제거된 와인색 용액만이 남게 된다. 이 용액을 진공상태로 감압 증



도식 1. 1,1-Dilithioferrocene · TMEDA의 합성.
Scheme 1. Synthesis of 1,1-Dilithioferrocene · TMEDA.



도식 2. Dimethylferrocenylsilane의 합성.
Scheme 2. Synthesis of dimethylferrocenylsilane.

발하고 재결정하여 냉동 보관하여 결정화로 얻거나 진공상태로 건조시켜 고체분말로 생성물을 얻는다. $^1\text{H-NMR}$ data (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.46$ (t, 2H), $\delta = 4.14$ (t, 2H), $\delta = 0.56$ (s, 3H) ppm.

2.4. Diphenylferrocenylsilane의 합성

Diphenylferrocenylsilane[$\{\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)_2\}\text{SiPh}_2$]의 합성은 1,1-dilithioferrocene · TMEDA와 dichlorodiphenylsilane이 각각 1 당량으로 반응에 참여하게 된다. Dichlorodiphenylsilane과 1,1-dilithioferrocene · TMEDA는 Na과 benzophenone으로 증류한 hexane로 각각 용해시키며 dichlorodiphenylsilane을 1,1-dilithioferrocene · TMEDA 용액에 약 1 시간 정도 천천히 교반시킨 후 15 시간 정도 반응시킨다.^[11] 반응 후 필터로 여과하면 salt가 제거된 옅은 갈색 용액만이 남게 된다. 이 용액을 진공상태로 감압 증발하고 재결정하여 냉동 보관하여 결정화로 얻거나 진공상태로 건조시켜 생성물을 얻는다. $^1\text{H-NMR}$ data (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.3\text{-}7.4$ (m, 10H), $\delta = 4.4$ (s, 4H), $\delta = 3.98$ (s, 4H) ppm.

2.5. Poly(diphenylferrocenylsilane)의 합성

Diphenylferrocenylsilane의 고분자 합성은 다음과 같다. 우선 diphenylferrocenylsilane 0.5 g을 Na과 benzophenone으로 증류한 THF로 용해시키며 *n*-BuLi 2.5 μL 를 천천히 넣는다. 약 2 시간 정도 교반시킨 후 증류수 3 mL를 천천히 넣으면 용액이 풀리면서 혼탁해진다. 이 용액을 필터하고 분리된 갈색 용액층을 hexane으로 추출하고 난 후 진공상태로 약 18-20 시간 정도 건조시킨다.^[12]

2.6. Methylvinylferrocenylsilane의 합성

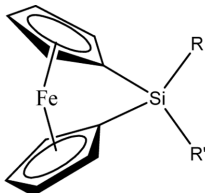
Methylvinylferrocenylsilane[$\{\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)_2\}\text{SiC}_3\text{H}_6$]의 합성은 1,1-dilithioferrocene · TMEDA와 dichloromethylvinylsilane이 각각 1 당량으로 반응에 참여하게 된다. Dichloromethylvinylsilane은 Na과 benzophenone으로 증류한 THF로 용해시키며 1,1-dilithioferrocene · TMEDA은 증류된 hexane으로 용해시킨다. 그리고

THF로 용해된 dichloromethylvinylsilane을 1,1-dithioferrocene·TMEDA 용액에 약 1 시간 정도 천천히 교반시킨 후 20 시간 정도 반응시킨다. 반응 후 진공상태로 건조시키고 diethylether로 세척하여 준다. 다음엔 필터로 여과하면 salt가 제거된 진한 와인색 용액만이 남게 된다. 이 용액을 진공상태로 감압 증발하고 재결정하여 냉동 보관하여 결정화로 얻거나 진공상태로 건조시켜 고체분말로 생성물을 얻는다. ¹H-NMR data (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.25 (d, 2H), δ = 5.26 (s, 1H), δ = 0.19 (s, 3H) ppm.

3. 결과 및 고찰

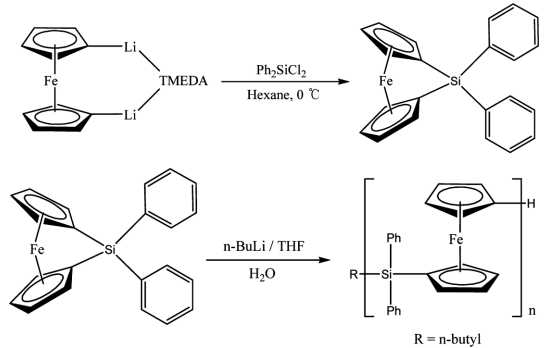
본 연구에서 합성된 ferrocenylsilane은 기존에 합성되지 않은 단량체를 합성하여 고분자로 만드는 것으로 입체장애효과가 큰 diphenyl 그룹을 선택하여 고분자의 합성 여부를 알아보았으며 특히, silane에 vinyl 그룹을 도입하여 고분자를 합성한 후 이들 고분자를 vinyl 그룹을 통하여 교차결합(cross-linking) 시켜 매우 높은 분자량을 갖는 poly(ferrocenylsilane)을 합성하려고 시도하였으며 본 실험에 합성된 ferrocenylsilane 단분자들은 도식 3에 나타내었다.

Phenyl 그룹을 치환기로 갖는 ferrocenylsilane 단량체는 논문에 보고된 합성방법으로는 성공하지 못하였으며 입체적으로 큰 그룹을 치환시키기 위해 hexane에서 반응 온도를 0°C로하여 15 시간동안 반응시킨 결과 성공하였다. Phenyl 그룹으로 치환된 ferrocenylsilane은 diethylether에서 재결정하여 ¹H-NMR spectroscopy로 확인하였다. 얻어진 ferrocenyl(diphenylsilane)은 소량의 n-BuLi를 첨가하여 ring opening polymerization을 통하여 고분자를 합성하였다. 얻어진 갈색 고분자는 매우 높은 분자량을 가지고 있어 어떠한 유기 용매에도 용해되지 않았으며 이에 관련된 반응식을 도식 4에 나타내었다. 생성물은 필름처럼 단단한 모양을 형성하며 현재 자기적 특성 및 분자량 측정을 위한 실험을 진행 중에 있다.

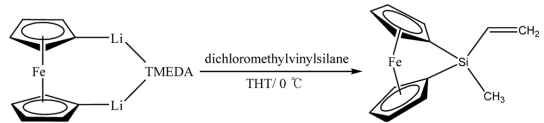


- a. R = R' = Me
- b. R = Me, R' = Vinyl
- c. R = R' = Ph

도식 3. 1,1-Disubstituted ferrocenylsilanes.
Scheme 3. 1,1-Disubstituted ferrocenylsilanes.



도식 4. Poly(diphenylferrocenylsilane)의 합성.
Scheme 4. Synthesis of diphenylferrocenylsilane and poly(diphenylferrocenylsilane).



도식 5. Methylvinylferrocenylsilane의 합성
Scheme 5. Synthesis of methylvinylferrocenylsilane.

또 다른 흥미로운 ferrocenylsilane 단량체는 실리콘에 vinyl 그룹을 도입하여 polyferrocenylsilane을 합성한 후 이들 고분자를 vinyl 그룹을 통하여 교차결합을 통하여 더 높은 분자량을 갖는 ferrocenylsilane 고분자를 합성하는 것이다. 이를 이루기 위해 앞에서 얻은 합성조건과 동일한 조건으로 0°C에서 1,1-Dithioferrocene·TMEDA과 dichloromethylvinylsilane을 반응시켜 methylvinylferrocenylsilane을 합성하는데 성공하였으며 ¹H-NMR spectroscopy로 확인하였으며 이를 도식 5에 나타내었다.

현재 methylvinylferrocenylsilane을 이용한 고분자 반응을 진행 중이며 앞으로 합성된 ferrocenylsilane 고분자 및 다양한 단량체를 합성하여 그들의 화학적, 물리적 특성을 조사할것이다.

4. 결 론

광학적, 전자기적인 특성을 갖는 새로운 유기금속화합물은 1,1-dilithioferrocene·TMEDA와 다양한 작용기가 치환된 silane 화합물(dimethyldichlorosilane, dichloromethylvinylsilane, dichlorodiphenylsilane)의 반응에 의해서 합성되었으며 diphenylferrocenylsilane을 이용하여 고분자 물질까지 합성 할 수 있었다. 이러한 유기

금속화합물은 $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy로 화합물의 특성을 확인하였다. 앞으로는 다양한 작용기를 통한 고분자 물질 합성을 수행할 것이다.

참고문헌

- [1] B. Ji, L. Wang, J. Pan, and L. X. Feng, "The spectra and thermodynamics of axial coordination reaction of tailed valine tetraphenylporphintozinc with pyrimidine", *Speciality Petrochem (Ch)*. vol. 2, p. 44, 2000.
- [2] B. Ji, L. Wang, L. X. Feng, Gong Neng, and Cai Liao, "Study on the preparation of high molecular weight poly(ferrocenyl dimethylsilane) through thermal ring opening polymerization and poly(ferrocenyldimethylsilane)/tane charge transfer complex", *Speciality Petrochem (Ch)*. vol. 31, p. 349, 2000.
- [3] M. T. Nguyen, A. F. Diaz, V. V. Dement'ev, and K. H. Pannell "Surface potential map of charged ionomer-polymer blends studied with a scanning Kelvin probe" *Chem Master*. vol. 6, p. 952, 1994.
- [4] M. T. Nguyen, A. F. Diaz, V. V. Dement'ev, and K. H. Pannell, "Electrochemical and electronic properties of neutral and oxidized soluble orthogonally-fused thiophene oligomers", *Chem Master*. vol. 5, p. 1389, 1993.
- [5] J. K. Pudelski, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, P. M. Macdonald, I. Manners, S. Barlow, and D. O'Hare. "Spirocyclic [1]ferrocenophanes: Novel cross-linking agents for ring-opened poly(ferrocenes)", *Macromolecules*, vol. 29, p. 1894, 1996.
- [6] Y. Ni, Ron Rulkens, and I. Manners. "Transition metal-based polymers with controlled architectures: Well-defined poly(ferrocenylsilane) homo polymers and multiblock copolymers via the living anionic ring-opening polymerization of silicon-bridged [1]ferrocenophanes", *J Am Chem Soc*. vol. 118, p. 4102, 1996.
- [7] Ron Rulkens, A. J. Lough, and I. Manners. "Synthesis and Ring-Opening Polymerization of a Tin-Bridged [1]Ferrocenophane", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. vol. 35, p. 1805, 1996
- [8] J. B. Sheridan, A. J. Lough, and I. Manners, "Insertion into the strained silicon-carbon bond of a silicon-bridged [1]ferrocenophane: Synthesis and structure of a [2]platinasiliferrocenophane" *Organometallics* vol. 15, p. 2195, 1996.
- [9] D. A. Foucher, B. Z. Tang, and I. Manners. "Synthesis and properties of organometallic rings and macrocycles containing ferrocene, silicon, and unsaturated hydrocarbon units: X-ray crystal structures of the novel ferrocenophanes $\text{Fe}(\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{SiMe}_2)_2(\text{CH}=\text{CH})$ and $\text{trans,trans-Fe}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{SiMe}_2)_2$ ", *Organometallics*. vol. 11, no. 8, p. 2904, 1992
- [10] D. Seyferth, H. P. Hoffman, R. Burton, and J. F. Helling, "Ferrocenyl and 1,1-ferrocenyl ene Grignard reagents", *Inorg. Chem*. vol. 1, p. 227, 1961.
- [11] Alan B. Fischer, John B. Kinney, Ralph H. Staley, and M. S. Wrighton. "Derivatization of surfaces via reaction of strained silicon-carbon bonds. Characterization by photoacoustic spectroscopy", *J Am Chem Soc*. vol. 101, p. 6501, 1979.
- [12] G. E. Paloma, Rui Resendes, Peter M. Macdonald, and I. Manners, "Transition metal catalyzed ring-opening polymerization (ROP) of silicon-bridged [1]ferrocenophanes: Facile molecular weight control and the remarkably convenient synthesis of poly(ferrocenes) with regioregular, comb, star, and block architectures", *J Am Chem Soc*. vol. 120, p. 33, 1998.