

2-(1,3,3-Trimethyl-6-azabicyclo[3,2,1]-oct-6-yl)-4,5-dihydro-1,3-oxazoline(TAO)의 개환이성화중합과 특성평가

이찬우[†] · 정진도*

호서대학교 첨단산업공학과, *호서대학교 환경공학과
(2011년 7월 4일 접수, 2011년 10월 22일 수정, 2011년 12월 2일 채택)

Characteristics and Ring-Opening Isomerization Polymerization of 2-(1,3,3-Trimethyl-6-azabicyclo[3,2,1]-oct-6-yl)-4,5-dihydro-1,3-oxazoline (TAO)

Chan Woo Lee[†] and Jin Do Chung*

Department of Innovative Industrial Technology, Hoseo University, Asan-City 336-795, Korea

*Department of Environmental Engineering, Hoseo University, Asan-City 336-795, Korea

(Received July 4, 2011; Revised October 22, 2011; Accepted December 2, 2011)

초록: 할로젠화알킬(PhCH₂Br, PhCH₂Cl, MeI)과 설펜산에스테르(MeOTf)를 개시제로 사용하여 100 °C, 24시간의 반응조건으로 2-(1,3,3-trimethyl-6-azabicyclo[3,2,1]-oct-6-yl)-4,5-dihydro-1,3-oxazoline(TAO)의 중합을 실시, 개시제에 의한 폴리머구조의 영향을 관찰한 결과, 양쪽 개시제 모두 거의 동일한 연쇄이동에서 나타나는 경향과 비슷한 결과를 얻었다. 그러나 개시제에 의한 폴리머의 구조는 설펜산에스테르계 개시제에서는 거의 100% pendant type 폴리머가 생성되는 반면, 할로젠화알킬계 개시제를 사용한 TAO중합은 pendant type 단위와 main chain type의 단위가 소량 생성됨이 확인되어 이것은 구핵성이 높은 할로젠 음이온에 의한 이중이성화중합이 부분적으로 진행되었음을 확인하였으며, 개시제로 Merrifield수지를 사용한 TAO와의 공중합에서는 다량의 단일 중합체가 부생되는 그래프트 공중합체가 생성되었다.

Abstract: 2-(1,3,3-Trimethyl-6-azabicyclo [3,2,1]-oct-6-yl)-4,5-dihydro-1,3-oxazoline (TAO) was polymerized at several conditions to clarify the influence of initiators, alkyl halide (PhCH₂Br, PhCH₂Cl, MeI) and sulfonate (MeOTf). The reactions were conducted at 100 °C for 24 h. The resultant polymer forms several kinds of structures with different combination of initiators. The sole MeOTf initiator caused chain transfer reaction to form the one-order structure for which the resultant polymer exclusively formed pendant structure, while alkyl halide and MeOTf formed two kinds of structures, pendant and main chain, which is caused by partly-proceeded double isomerization polymerization by highly reactive nucleophilic counter anion of halogen. Merrifield polymer was also utilized as an initiator and copolymerized with TAO, which produced a graft structure.

Keywords: alkyl halide, chain transfer reaction, pendant structure, isomerization polymerization.

서 론

유기실험에는 각종의 용매가 사용되어지고 있으며, 유기용매로 사용되는 할로젠용매와 비프로톤성 극성용매는 우수한 용매의 효과로 인하여 광범위하게 이용되고 있다. 특히, 각종의 많은 유기용매는 *N,N*-dimethylformamide(DMF) 및 dimethyl sulfoxide(DMSO)와 같은 극성 유기용매 중에서는 그 들의 뛰어난 용매효과로 인하여 대단히 반응이 잘 진행된다.^{1,2} 그러나 극성 유기용매는 물에 쉽게 용해되기

때문에 실험실 및 공장 등으로부터 배수되는 폐수에 포함되어 환경오염을 발생시키는 심각한 문제를 내포하며, 또한 극성용매는 끓는점이 높은 것이 대부분이기 때문에 증류에 의해 회수가 아주 곤란한 단점을 지니고 있으며, 또한 할로젠용매는 물에 잘 용해되지 않지만, 끓는점이 낮아 휘발되기 쉬워 환경오염의 주범이며 더욱이 폐용매의 소각 시에 발생하는 다이옥신이 생명에 치명적인 엄청난 문제점을 내포하고 있다. 반면, 비극성용매는 물에 잘 용해되지 않아 폐수로 오염시킬 가능성도 낮으며, 끓는점도 낮기 때문에 증류에 의한 회수도 충분히 가능하다. 벤젠과 같은 방향족 화합물은 독성이 높지만 포화지방족 화합물은 독성이 낮다. 이러한 유기용매의 문제점으로 인하여 최근에는 엄격히

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cwlee@office.hoseo.ac.kr

용매의 사용이 제한되어 지고 있다.

본 연구는 파라핀류 특히, 반응용매로서 용해성 및 극성이 낮은 이유로 용매로서 가치가 아주 낮은 헥산에, 고분자 담체에 그래프트화시킨³ 양친매성 폴리머를 첨가시킴에 의해 반응계의 극성을 증대시켜⁴ 재사용이 용이하며 환경 오염을 저하시킨 신규의 유기용매의 구축을 목표로 한다.

현재까지 각종의 환상 pseudourea의 개환중합의 연구가⁵ 진행되어 2-(1,3,3-trimethyl-6-azabicyclo[3,2,1]-oct-6-yl)-4,5-dihydro-1,3-oxazoline(TAO)의 개환중합체(polyTAO)는 물과 헥산에도 용해되는 특이적인 성질을 갖는 것이 보고되어져 있다.^{6,7} 또한 polyTAO는 대표적인 비프로톤성 극성용매로서 tetramethylurea(TMU), *N,N*-dimethyl ethyleneurea(DMEU)와 유사한 4치환 우레아 단위구조를 지니고 있으며, tetraalkylurea는 가수분해 및 환원에 의한 영향도 없는 안정한 관능기로, 본 연구는 그 특성을 이용하여 polyTAO를 고분자용매로서 활용하고자 한다. 2-Oxazoline는 할로겐화알킬 또는 설포산에스테르에 의한 중합에 의해 아미드기를 결사슬에 지닌 폴리아미드를 생성하며, 환상 아미노기가 2위치에 치환된 환상 pseudourea류 (2-amino-2-oxazoline)의 양이 온중합에서도 이 들 단량체는 흥미있는 중합성을 나타냄이 보고되어져 있다.⁸⁻¹⁰ 예를들면 2-(1-pyrrolidinyl)-2-oxazoline은 benzyl bromide를 개시제로서 사용하여 중합하면 주사슬에 우레아기를 가진 poly[(1,3-diazoline-2-one-1,3-diyl)tetramethylene]이 생성되는 반면, methyltrifluoromethanesulfonate(MeOTf)를 개시제로서 사용한 경우에는 pendant 우레아기를 가진 poly[{*N*-(1-pyrrolidinylcarbonyl)imino}ethylene]을 생성한다(Scheme 1).

Scheme 1에 나타난 두 종류의 폴리우레아는 모두 비프로톤성 극성용매로서 대표적인 TMU는 물론, 주사슬형 폴리머는 DMEU와 흡사한 골격을 지니고 있다. 이와 같은 우레아계 용매가 물 또는 헥산에 용이하게 혼합되는 특징은 앞서 언급하였으나, 폴리머는 저분자화합물보다는 용해성이 낮아 실제적으로 이들 폴리머의 용해성은 현저하게 저하할 것이다. 따라서 물과 헥산에도 용이하게 용해되는 폴리머가 합성된다면 광범위하게 사용이 가능한 재료임은 틀림없다. 이미 TAO의 중합은 보고되어 있으며,¹¹ 본 연

구에서는 polyTAO를 합성하여 이들을 폴리스틸렌수지에 그래프트 고정화한 고분자용매를 사용하여 헥산 및 염화메틸렌의 극성향상을 검토하였다.

실 험

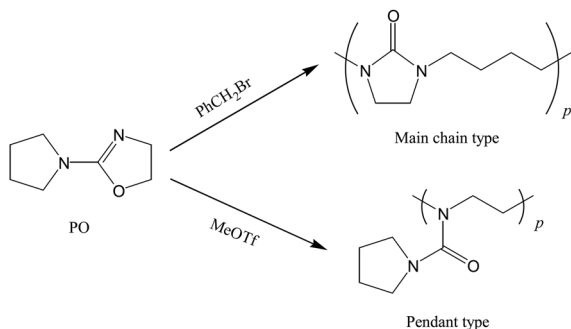
시약 및 재료. 1,3,3-Trimethyl-6-azabicyclo[3,2,1]-octane, 2-chloroethyl isocyanate, Merrifield's peptide resin은 Aldrich chemical(Japan)로부터 구입하여 사용하였으며, methyl trifluoromethanesulfonate(MeOTf), benzyl bromide(PhCH₂Br), benzyl chloride(PhCH₂Cl), methyl iodide(MeI), acetonitrile은 Nakarai tesque.(Japan)로부터 구입하여 증류 및 정제 후, 서광에서 보존하여 사용하였고, 그 외의 시약 및 용매는 시판의 시약을 구입하여 사용하였다.

측정. ¹H NMR스펙트럼은 Varian Gemini-200과 Bruker ARX-500 NMR측정기를 사용하여 측정하였으며, 측정샘플은 시료 20 mg을 표준물질로서 사용하여 tetramethylsilane이 0.03%가 도입된 증클로로포름 0.7 mL에 용해시켜 조제하였다. IR측정은 Shimadzu(Japan) 적외분광광도계 FT-IR8000pc를 사용하여, 주로 KBr정제법에 의해 측정하였으며, 측정샘플은 시료 1 mg과 KBr 70 mg을 충분히 혼합 후, 가압에 의해 조제하였다. GPC측정은 Shimadzu LC-10A의 송액단위, Shimadzu RID-6A 시차굴절계검출기, Sugai U-620컬럼오브으로 구성된 시스템을 사용하였으며, 칼럼은 TOSOH TSK gel G4000H8과 G2500H8(7.5 mmID × 300 mm)을 직렬로 연결하여 용리액으로는 클로로포름을 사용하였으며, 칼럼의 온도는 35 °C, 유속은 1 mL/min의 속도로 측정하였다. 분자량 및 분자량분포는 폴리스티렌을 표준물질로 하는 환산치를 사용하였다. 또한 Shodex WP-03의 송액단위, Shodex RI-71 시차굴절계검출기로 구성된 Shodex GPC System-21을 사용하여, 칼럼은 TOSOH TSK gel G4000H8과 G2500H8(7.5 mmID × 300 mm)을 직렬로 연결하여 용리액으로는 클로로포름을 사용하였으며, 칼럼의 온도는 40 °C로 설정하여 측정하였다.

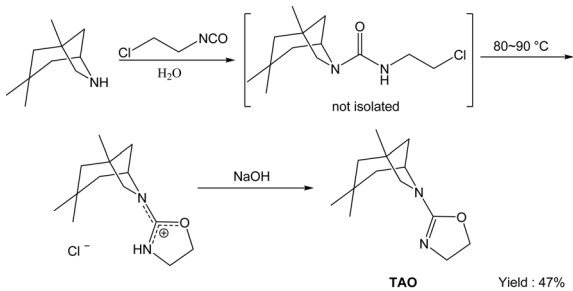
TAO의 합성. 냉각기와 적하깔데기가 부착된 200 mL의 등근플라스크를 사용하여, 적하깔데기에 2-chloroethyl isocyanate 7.986 g(0.047 mol)을 넣고 등근플라스크에는 물 30 g과 1,3,3-trimethyl-6-azabicyclo[3,2,1]-octane 4.01 g(0.047 mol)을 넣어 0 °C에서 교반시키면서 2-chloroethyl isocyanate을 서서히 적하시킨 후, 80-90 °C로 가열하였다. 다음으로 적하깔데기에 수산화나트륨 1.88 g(0.047 mol)을 용해시킨 수용액을 넣고, 재차 0 °C의 조건에서 서서히 적하시킴에 의해 액상의 생성물을 얻었다. 생성물에 염화나트륨을 포화상태까지 첨가한 후 염화메틸렌을 사용하여 생성물을 추출하였다(Scheme 2) (수량: 4.67 g, 수율: 44.7%).

¹H NMR(CDCl₃): δ = 0.9-1.2(m; CH₃, 9H), 1.3-2.2(m; CCH₂C, 6H), 3.2-3.4(m; NCH₂CH, 2H), 3.7-3.9(m; NCH₂, 2H), 4.2-4.4(m; OCH₂ and CH, 3H).

TAO의 중합. 중합에는 단량체(TAO)와 대표적인 개시



Scheme 1. Structures of isomerization polymerization by using different initiators.



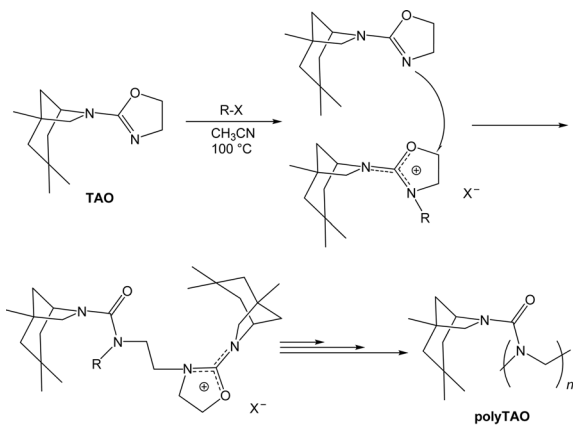
Scheme 2. Synthesis of TAO.

제로 MeOTf, $[M]/[I] = 20$ 를 사용하였으며, 중합용매인 acetonitrile은 증류, 정제하여 사용하였다. 중합방법으로는 단량체용액용 시험관에 합성된 TAO 256 mg(1.15 mmol)을 넣고 증류시킨 acetonitrile을 첨가하여 1 mL가 되도록 단량체용액을 제작하였으며, 개시제용액용 시험관에 MeOTf 58.0 mg(0.35 mmol)과 증류시킨 acetonitrile을 첨가하여 0.5 mL가 되도록 개시제용액을 제작하여, 드라이아이스 분위기에서 중합용의 시험관을 냉각시키면서 단량체용액 0.87 mL와 개시제용액 0.07 mL을 넣고 acetonitrile을 첨가하여 전체가 1.0 mL가 되도록 제작 후, 밀관하여 100 °C에서 24시간 반응시켰다(Scheme 3) (수량: 218 mg, 수율: 98.2%).

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 0.9\text{-}1.1(\text{m}; \text{CH}_3, 9\text{H}), 1.2\text{-}2.2(\text{m}; \text{CCH}_2\text{C}, 6\text{H}), 3.1\text{-}3.5(\text{broad}, \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}, \text{and } \text{NCH}_2\text{CH}, 6\text{H}), 4.2\text{-}4.4(\text{broad}, \text{CH}, 1\text{H})$.

IR(KBr): 2943, 1700, 1627, 1531, 1458, 1414, 1259, 910, 831, 760, 696, 542 cm^{-1} .

Merrifield's Peptide Resin과의 그래프트중합. 중합에는 단량체(TAO)와 대표적인 개시제로 MeOTf, $[M]/[I] = 50$ 를 사용하였으며, Merrifield's peptide resin은 200-400 mesh, $\sim 1.7 \text{ mmol Cl/g}$ 을 사용하였다. 중합방법으로는 중합용 시험관에 TAO를 250.3 mg(1.13 mmol)을 넣고 acetonitrile을 첨가하여 전체가 1 mL가 되도록 제작하여 단량체용액으로 사용하였으며, 다른 시험관에 80 mg의 sodium iodide(NaI)에



Scheme 3. Synthesis route of polyTAO from TAO.

acetonitrile을 첨가하여 전체가 3 mL가 되도록 제작하여 sodium iodide용액으로 사용하였다. 드라이아이스 분위기에 중합용의 시험관을 냉각시키면서 단량체용액 0.84 mL와 개시제용액 0.1 mL을 넣고 acetonitrile을 첨가하여 전체가 0.95 mL가 되도록 제작 후, 밀관하여 100 °C에서 24시간 반응시켰다. 반응종료 후, 그래프트 폴리머를 먼저 헥산을 사용한 Soxhlet extractor로 24시간, 다음으로 물을 사용한 Soxhlet extractor로 24시간 동안 정제 후, evaporator로 24시간 진공건조시켜 그래프트 중합체의 구조를 IR을 사용하여 확인하였다(Figure 3) (그래프트 폴리머의 수량: 40.1 mg, 그래프트율: 14%).

IR(KBr): 2937, 1701, 1627, 1528, 1454, 1413, 1259, 1024, 910, 831, 759, 696, 542 cm^{-1} .

결과 및 토론

TAO의 합성. 현재까지 TAO의 합성은 2-oxazolidone을 출발물질로 사용하여 2-ethoxy-2-oxazoline을 합성 후, 이것에 환상아민을 반응시키는 방법이 이용되었으나, 본 연구는 Scheme 2에 나타난 것과 같이 보다 간편하고 수율이 높은 방법, 다시 말하면 2-chloroethyl isocyanate와 환상아민을 반응시킴에 의해 1단계에서 2-amino-2-oxazoline을 합성하는 방법으로¹² 이것은 지금까지의 합성법과 비교하여 수율이 10%이상 향상되는 결과가 얻어져 대단히 가치가 있는 합성법으로 판단된다.

TAO의 중합. 이전의 연구로부터 Scheme 1에 나타난 것과 같이 환상 pseudourea의 양이온중합에 의해 두 개의 서로 다른 폴리머가 생성됨을 확인하였다.¹³ 음이온에 대하여 구핵성이 결핍된 설포산에스테르계 개시제(MeOTf 등)를 사용한 경우, oxazolinium종(種)은 반응계에서는 안정한 상태로 존재하나 단량체가 oxazolinium종의 5위치를 공격하여 오직 oxazoline환만을 개환시켜 성장반응을 경유하여 중합이 진행된다. 그 결과 결사슬에 우레아기를 가진 pendant type의 폴리머가 생성되는 반면, 음이온에 대하여 구핵성이 높은 할로겐화알킬계 개시제(PhCH_2Br 등)를 사용한 경우에는 할로겐화 음이온과 oxazolinium종의 반응이 우선적으로 발생하여 공유결합종을 생성한다. 공유결합종에 있는 우레아기의 질소원자가 할로겐의 치환된 메틸렌기를 공격하면 spiroammonium종이 생성된다. 단량체는 spiroammonium종 또는 공유결합종을 공격하여 성장반응이 진행되며 주사슬에 우레아기를 가진 main chain type의 폴리머를 생성시킨다.

TAO도 환상 pseudourea이므로 개시제의 종류에 의해 이중이성화중합이 진행되어 주사슬에 우레아기를 가진 폴리머가 생성될 것으로 추측되므로, 본 연구의 중합에서는 할로겐화알킬 및 설포산에스테르를 개시제로 사용하여 중합을 실시하였으며, 할로겐화알킬로는 PhCH_2Br , PhCH_2Cl , MeI를 사용하였으며 설포산에스테르로서는 MeOTf를 사용하여 개시제에 의한 폴리머구조의 영향을 관찰하였다.

생성된 폴리머는 모두 고점성의 액체로서 물을 비롯한 확

인된 모든 용매에 용해되어 폴리머의 통상의 단리(單離), 정제방법인 재침전이 불가능하므로 중합용매로서 끓는점이 낮은 acetonitrile을 사용, 중합 후에 용매를 제거함에 의해 단리시켰다.

Table 1에 TAO의 중합결과를 나타내었다. Acetonitrile 용매를 사용하여 100 °C, 24시간의 조건에서 중합하였으며 개시제의 종류에 관계없이 정량적으로 생성물이 얻어졌다. 단리 및 정제를 하지 않아 미반응 단량체의 혼입 가능성이 예상되었으나 GPC의 결과로부터 단량체의 흡수는 관측되지 않아 중합은 정량적으로 진행되었음을 확인하였다. MeOTf를 개시제로 사용한 경우 $[M]_0/[I]_0 = 20$ 의 첨가비에 서 수평균분자량이 1500이었으나, $[M]_0/[I]_0 = 200$ 의 첨가비에서는 수평균분자량이 3600 정도로 개시제의 양이 10배 증가함에도 수평균분자량이 2배 정도 밖에 증가하지 않는 것은 연쇄이동이 발생되었음을 추측할 수 있다. 할로겐화 알킬계 개시제를 사용한 경우에도 폴리머의 수평균분자량은 1800-3000 정도로 MeOTf를 개시제로 사용한 경우와 거의 동일하여 역시 연쇄이동의 영향이 추측된다. 또한 개시제에 의한 폴리머의 구조는 IR스펙트럼에 의해 해석한 결과, MeOTf개시제에서는 거의 100% pendant type 폴리머가 생성된 것을 알 수 있었다.

Figure 1에 서로 다른 개시제를 사용하여 중합한 polyTAO의 IR스펙트럼을 나타내었다. MeOTf를 개시제로 사용한 폴리머에서는 우레아의 카르보닐기 신축에 의한 흡수피크가 1630 cm^{-1} 부근에서 관측된 반면, MeI와 PhCH₂Br를 사용한 폴리머에서는 main chain type의 폴리머에 유래하는 1700 cm^{-1} 의 흡수피크가 약간 관측되었다. 이 흡수피크는 주사슬에 우레아기를 지닌 main chain type의 단위에 유래한 피크이다. MeOTf를 개시제로 사용한 폴리머에서는 1630 cm^{-1} 이외에 1700 cm^{-1} 부근에서는 전혀 피크가 관측되지 않는 것으로 보아 main chain type의 폴리머는 생성되지 않았음을 시사하였으며, PhCH₂Br, MeI를 사용한 polyTAO 중합은 pendant type 단위는 물론, 주사슬에 우레아가도

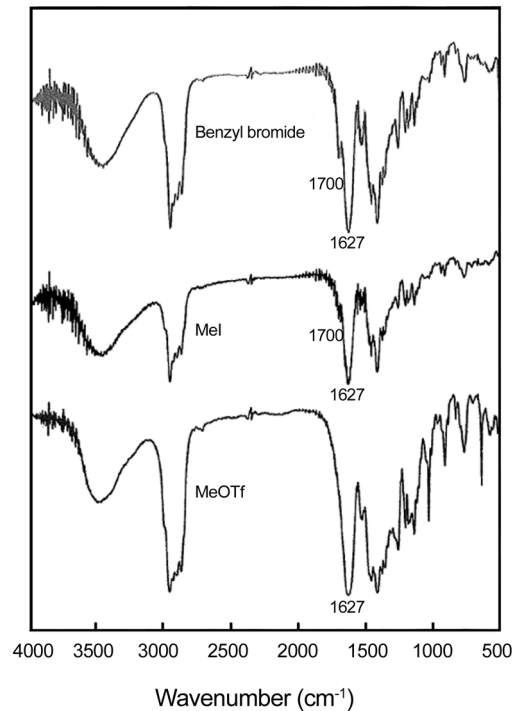


Figure 1. FTIR spectra of polyTAO with different initiators.

입된 main chain type의 단위가 소량 생성됨이 확인되어 이것은 구핵성이 높은 할로겐 음이온에 의한 이중이성화중합이 부분적으로 진행되었음을 알 수 있다.

Figure 2에 MeI, PhCH₂Br, MeOTf 개시제를 사용한 폴리머의 ¹H NMR 분석 결과를 나타내었으나, 개시제에 의한 변화가 거의 없이 피크가 거의 동일하여 ¹H NMR 분석으로부터 pendant type과 main chain type의 단위비를 측정할 수가 없었으나, PhCH₂Br, MeI계에서는 $\delta = 5.5$ 부근에 폭 넓은 피크가 관측(Figure 2의 f)되었으므로, 이 피크는 연쇄이동에 의해 발생된 말단기에 유래한 것임을 확인하였다. 그러나 Table 1에 나타낸 TAO의 경우 개시제의 변화에 관계없이 거의 pendant type의 폴리머가 생성되는 것은 Scheme 4에 나타낸 것과 같은 메카니즘으로 해석이 가능하다. TAO유래의 spiroammonium중은 a, b, c 세 곳의 반응부위를 지니고 있으며, 단량체가 a 또는 b 위치를 공격하면 이중이성화 중합에 의해 main chain type의 단위가 생성되나, a의 위치는 2급(級)이므로 S_N2반응이 곤란하고, b의 위치는 인접한 탄소에 접한 메틸기와 메틸렌기에 의해 덮여져 있어 있기 때문에 b의 위치도 공격이 어렵다. 따라서 대부분의 단량체는 남아있는 c의 위치를 공격하여 pendant type 단위가 많이 생성되는 것으로 해석된다.

폴리머의 용해성. PolyTAO의 용해성을 조사하고 최적의 재침전 용매를 개발하고자 용해실험을 실시하였다. Table 2에 나타낸 것과 같이 polyTAO는 헥산부터 메탄올까지 극성이 서로 다른 대부분의 용매에 용해되었다. 헥산과 메탄올에

Table 1. Results of Homopolymerization of TAO^a

Run	Initiator	$[M]_0/[I]_0$	Polymer			
			Yield (%)	Unit type ^d	M_n^b	M_w/M_n^b
1	MeOTf	20	100	Pendant	1500	1.55
2	MeOTf	50	100	Pendant	1800	1.33
3	MeOTf	200	98	Pendant	3600	1.73
4	MeI	50	100	Pendant rich	3000	1.58
5	PhCH ₂ Br	50	100	Pendant rich	1800	1.49
6	PhCH ₂ Cl	50	100	Pendant rich	1800	1.30
7	PhCH ₂ Cl+NaI ^c	50	95	Pendant rich	2000	1.28

^aIn acetonitrile at 100 °C for 24 h. ^bDetermined by GPC with polystyrene calibration. ^c $[NaI]_0 = [PhCH_2Cl]_0$. ^dEstimated by IR.

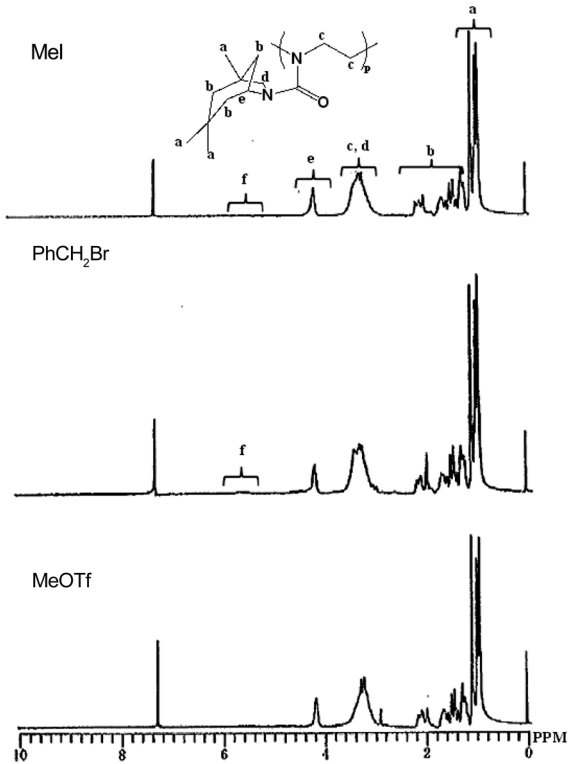
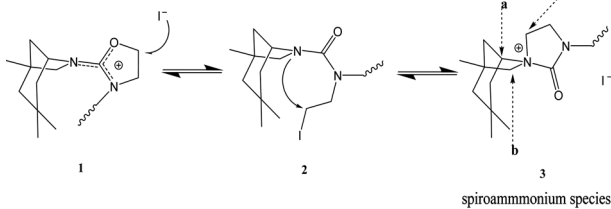


Figure 2. ^1H NMR spectrum of polyTAO.



Scheme 4. Formation mechanism of pendant type polymer.

대하여는 분자량이 다른 여러 종류의 샘플($M_n = 1500, 1800, 3000, 3600$)에 관하여 조사하였으나, 분자량 및 개시제에 의한 용해성의 차이는 관측되지 않았다. 또한 물에 대하여도 용해가 가능한 것으로 보고하였으나, 실제적으로 용해성은 0.25 g/L 정도로 낮고, 분자량이 서로 다른 샘플에서도 용해성은 거의 유사하며, 가용부분과 불용부분에 대하여도 분자량의 차이에 의한 영향은 관측되지 않았다. 이와 같이 polyTAO는 물에 대한 용해성은 낮으나, 모든 용매에 가용인 특이적인 성질을 지닌 폴리머임을 증명하였다. 이와 같은 용해성은 TMU와 유사한 골격구조와 낮은 분자량, 비결정성 등이 서로 어우러져 발생된 것으로 추측된다.

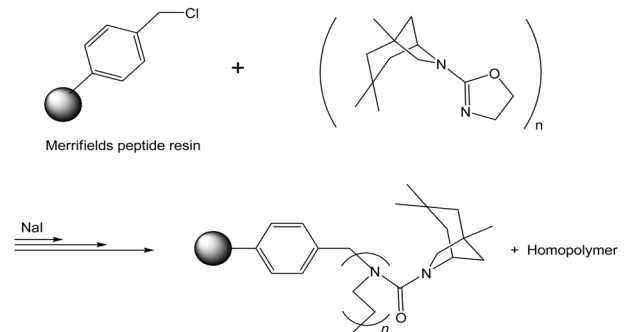
Merrifield's Peptide Resin과의 그래프트 공중합. Merrifield's peptide resin수지는 클로로메틸화 폴리스티렌으로, PhCH_2Cl 기를 지니므로 TAO의 개시제로서 사용이 가능하며 그래프트 공중합은 개시제로 Merrifield's peptide

Table 2. Solubility of PolyTAO

Solvent	($\text{J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$)	PolyTAO ^a
Hexane	14.9	+
Et_2O	15.1	+
PhCN	17.2	+
Toluene	18.2	+
CHCl_3	19.4	+
THF	20.3	+
Acetone	20.5	+
PhNO_2	20.5	+
DMF	24.8	+
MeCN	24.8	+
MeNO_2	26.0	+
Ethanol	26.1	+
Methanol	29.7	+
H_2O	48.1	$\pm (0.25 \text{ g/L})$

At 24°C . +; soluble, \pm ; partly soluble.

^aMain chain type, Pendant type contamination.



Scheme 5. Graft polymerization of TAO with Merrifield's peptide resin having initiator.

resin을 사용하여 성장반응을 빠르게 하기 위하여 NaI를 첨가하여 실시하였다(Scheme 5).

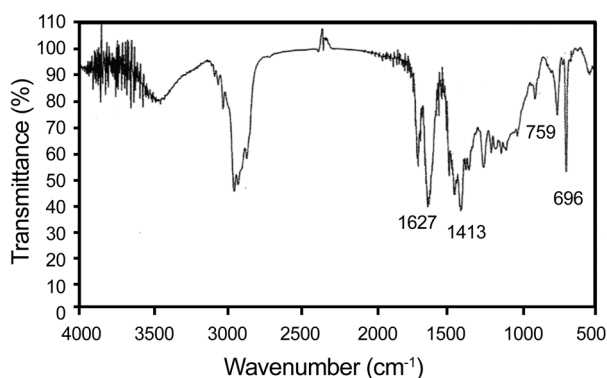
Table 3에 그래프트 공중합의 결과를 나타내었다. 단일 중합과 유사하게 그래프트 공중합에서도 연쇄이동이 활발히 발생되어 다량의 단일중합체가 부수적으로 생성되었다. 따라서 그래프트 공중합체는 Soxhlet extractor로 유출 후, 정제시켜 폴리머와 분리하여 그래프트 효율을 측정하였으나, 첨가비에 의한 차이가 그다지 크지 않고 전반적으로 낮은 그래프트 효율을 나타내었다. 단일중합체의 IR(Figure 1)에서 관측된 우레아기를 기반으로 한 흡수피크가 그래프트 공중합체의 IR(Figure 3)에서도 $1627, 1413 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 관측되며, $759, 696 \text{ cm}^{-1}$ 에는 폴리스티렌 유래의 흡수피크가 관찰되었다. 이와 같은 결과로 그래프트 공중합체가 합성되었음을 확인하였으며, 부생성된 폴리머의 평균분자

Table 3. Results of Graft Copolymerization of TAO onto the Merrifield's Peptide Resin^a

[M]/[I]	Merrifield's peptide resin (mg)	TAO (mg)	Modified resin (mg)	Graft ratio (%)	Poly TAO (wt%)	Homopolymer		
						Yield (%)	M_n^b	$\frac{M_w^b}{M_n}$
5	124.0	10.5	134.5	4.5	7.8	94.5	700	1.32
10	58.0	20.9	78.9	9.3	26.5	90.0	1000	1.23
20	28.8	33.0	61.8	15.5	53.3	83.7	2100	1.36
50	11.2	29.5	40.7	14.0	72.5	85.2	2300	1.32

^aIn acetonitrile at 100 °C for 24 h in the presence of NaI ([NaI]₀ = [PhCH₂Cl]₀).

^bDetermined by GPC with polystyrene calibration.

**Figure 3.** FTIR spectrum of graft copolymer.

량은 700-2300 정도이다. 연쇄이동에 의한 그래프트 효율의 저하가 예상되었으므로 Merrifield's peptide resin의 PhCH₂Cl기와 단량체비를 5-50까지 변화시키면서 공중합을 검토하였다. 첨가비([M]₀/[I]₀)가 작은 경우가 그래프트율이 높아질 것으로 기대되었으나 실제적으로는 첨가비가 작은 경우가 그래프트율도 낮은 결과를 얻었다. 이 경우 부생성된 단일중합체의 분자량도 낮아, 개시반응 및 성장반응을 가속시킬 목적으로 NaI를 첨가하였으며, 첨가에 의해 반응계의 극성이 변화되어 연쇄이동이 촉진될 것으로 생각된다. 이와 같이 첨가비를 변화시킴으로써 polyTAO 함유량이 서로 다른 고분자용매의 조제가 가능함이 확인되어 고분자용매의 설계에도 응용이 시사되었다.

결 론

할로겐화알킬계(PhCH₂Br, PhCH₂Cl, MeI) 및 설포산에스테르계(MeOTf)를 개시제로 사용하여 아세트니트릴 용매에서 100 °C, 24시간의 조건에서 TAO의 중합을 실시하여 개시제에 의한 폴리머구조의 영향을 관찰하였다. GPC

로부터 MeOTf를 개시제로 사용한 경우 첨가비([M]₀/[I]₀)량을 10배 증가시켜도 수평균분자량은 2배 정도 밖에 증가되지 않고 할로겐화알킬계 개시제를 사용한 경우에도 거의 동일하게 연쇄이동에서 나타나는 결과를 얻었다. 또한 개시제에 의한 폴리머의 구조는 IR스펙트럼에 의해 해석한 결과, MeOTf 개시제에서는 거의 100% pendant type 폴리머가 생성된 것을 알 수 있었으며, 할로겐화알킬계를 사용한 TAO 중합은 pendant type 단위와 main chain type의 단위가 소량 생성됨이 확인되어 이것은 구핵성이 높은 할로겐 음이온에 의한 이중이성화중합이 부분적으로 진행되었음을 알 수 있다. TAO의 중합은 연쇄이동이 발생되므로 고분자량의 생성물을 얻기가 곤란하였으나, Merrifield 수지에 의한 공중합에서는 다량의 단일중합체가 부생되는 그라프트 공중합체가 생성되며, 또한 첨가비를 변화시킴으로써 polyTAO 함유량이 서로 다른 고분자용매의 조제가 가능함이 확인되어 신규 유기용매의 구축 가능성을 시사하였다.

감사의 글: 본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No.20114010203130).

참 고 문 헌

1. C. Amovilli, B. Mennucci, and F. M. Floris, *J. Phys. Chem. Part B*, **102**, 3023 (1998).
2. H. Castejon and K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2139 (1999).
3. O. Nuyken, J. Rueda-Sanchez, and B. Voit, *Polym. Bull.*, **38**, 657 (1997).
4. P. Persigehl, R. Jordan, and O. Nuyken, *Macromolecules*, **33**, 6977 (2000).
5. C. W. Lee and J. D. Chung, *Polymer(Korea)*, **35**, 308 (2011).
6. M. Miyamoto, M. Shimakura, S. Shimoda, and K. Hasegawa, *Polym. J.*, **27**, 469 (1995).
7. H. D. Bijsterbosch, M. A. Cohen Stuart, G. J. Fleer, P. V. Caeter, and E. J. Goethala, *Macromolecules*, **31**, 7436 (1998).
8. S. Kobayashi, T. Igarashi, Y. Moriuchi, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **19**, 535 (1986).
9. M. Miyamoto, K. Aoi, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **24**, 11 (1991).
10. M. Miyamoto, K. Aoi, H. Yamagata, and T. Saegusa, *Polym. J.*, **24**, 405 (1992).
11. M. Miyamoto, M. Morimoto, and T. Saegusa, *Polym. J.*, **25**, 1133 (1993).
12. W. C. Wong, D. Wang, C. Forray, A. Branchek, and C. Gluchowski, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **19**, 2317 (1994).
13. M. Miyamoto, M. Shimakura, K. Tsutsui, K. Hasegawa, K. Aoi, S. Yamaga, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **26**, 7116 (1993).