

2000년 노벨화학상 소개

올해 노벨화학상의 영광은 미국의 A. J. Heeger(64, 캘리포니아대 교수), Alan G. MacDiarmid(73, 펜실베이니아대 교수), 그리고 일본의 H. Shirakawa(64, 쓰쿠바대 교수)에게 돌아갔다. 한림원은 고분자물질인 플라스틱은 금속과 달리 전기가 통하지 않아 구리선이나 다른 전선 등의 절연체로 사용되지만 이들 3명의 과학자는 플라스틱의 분자구조를 변경, 전도체로 사용할 수 있게 하는 혁명적인 발견을 했다고 선정 사유를 밝혔다. 이들의 업적은 필름형 폴리아세틸렌(PA) 합성, 화학적 도핑을 통한 금속에 필적할 만한 고분자 전도체 개발, 이들 연구 결과가 이후 일련의 수많은 후속 연구에 미친 파급효과로 나누어 볼 수 있다.

1964년 미국의 Little이 공액구조를 갖는 고분자물질이 초전도성을 보일 수 있다고 보고한 이래¹ 아세틸렌 및 그 유도체들의 중합을 통한 공액구조 고분자합성에 많은 관심을 가지게 되었다. 공액구조 고분자는 일반적으로 전기전도성(반도체), 상자성, 에너지의 이동과 전환가능, 색, 화학반응성(착물형성능력) 등의 독특한 특성과 반응성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.

아세틸렌의 중합에 관한 연구는 1930년대부터 여러 학자들에 의해서 연구되기 시작하였으며 1958년 Natta 등이 Ziegler-Natta 촉매(K. Ziegler, G. Natta: 1966년 노벨화학상 수상)인 $\text{Et}_3\text{Al}/\text{Ti}(\text{O-Pr})_4$ 를 사용하여 높은 수율로 분말형 PA를 합성하였으며 이후 Ziegler-Natta 촉매 system을 이용한 아세틸렌 및 그 유도체의 중합을 통한 공액구조고분자의 합성에 관한 일련의 연구가 진행되었다. 그러나 이렇게 합성된 PA류는 촉매잔유량이 많은 분말상이며 공기산화에 매우 취약하여 PA 재료에 대한 체계적인 후속연구가 거의 없었다.

1974년 Shirakawa 및 그의 공동연구자가 Ziegler-Natta 촉매를 이용하여 은빛의 필름형 PA의 합성을 보고하였다. 이들은 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($\text{Al}/\text{Ti}=3\text{-}4$; 이후 Shirakawa 촉매로 알려짐) 촉매 system을 사용하고 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 의 농도를 3 mmol/L 이상으로 설정하여 실험한 결과 필름형 PA의 합성에 성공했다고 보고했다. 합성된 PA의 입체구조는 **표 1**에 나타난 것처럼 중합온도에 많이 의존하는 것으로 발표하였다. PA는 **그림 1**에 제시된 것처럼 cis 및 trans형이 가능한데, 이 Shirakawa 촉매를 사용했을 경우, 비교적 높은 온도인 150 °C에서는 trans형 PA가 합성되었으며 -78 °C의 저온에서는 cis형 PA가 거의 대부분 얻어졌다. 이들은 SEM을 통하여 합성된 PA 필름이 섬유상임도 확인하였다. 이들은 이후 PA의 cis-trans 이성질화환상(isomerization)이나 열분해에 관한 일련의 연구를 진행하였다.³

이들의 연구가 빛을 발한 것은 1975년 도쿄에서 열린 한 세미나에서 고분자 화합물의 세계적 대가인 이번 노벨상의 공동수상자인 MacDiarmid 교수를 만나 그 동안의 실험결과를 소개하게 되었고 MacDiarmid 교수는 Shirakawa 교수(당시 동경공업대 조교수)를 미국으로 초청하여 공동연구를 시작하게 되었다. 이후 물리학 교수였던 Heeger 교수까지 참여하여 금속의 전도성에 버금가는 전도성 고분자물질을 만드는 개가를 올렸다. 이들의 공동연구로 발표된 1977년의 논문은 반도체성 고분자물질인 PA 필름을 염소, 브롬, 요오드, AsF_5 와 같은 화합물을 사용하여 도핑시킬 경우 획기적인 전도성증가(10^{11} 배)에 관한 놀라운 연구결과를 보고하였다.⁴ 여러 가지 분석결과 약 1% 정도의 도펀트가 절연체-금속간의 전이를 가능하게 하는 것으로 나타났다. **그림 2**는 이들 연구자들이 1977년 발표한 대표적인 실험결과로서 도펀트인 AsF_5 의 농도에 따른 trans-PA 전기전도도의 급격한 증가결과를 도식적으로 보여주고 있다.

표 1. Cis and Trans Contents of Polyacetylenes Prepared at Various Temperatures^a

Polymerization temperature, °C	Cis content, %	Trans content, %
150	0.0	100.0
100	7.5	92.5
50	32.4	67.6
18	59.3	40.7
0	78.6	21.4
-18	95.4	4.6
-78	98.1	1.9

^a Catalyst: $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $\text{Al}/\text{Ti}=4$; 10 mmole/L.

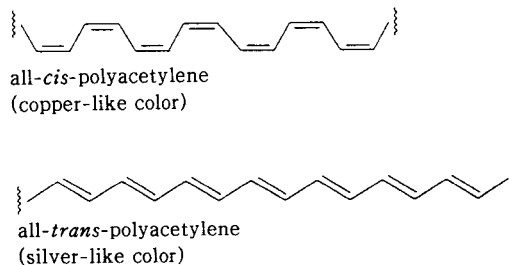


그림 1. All-cis and all-trans polyacetylene.

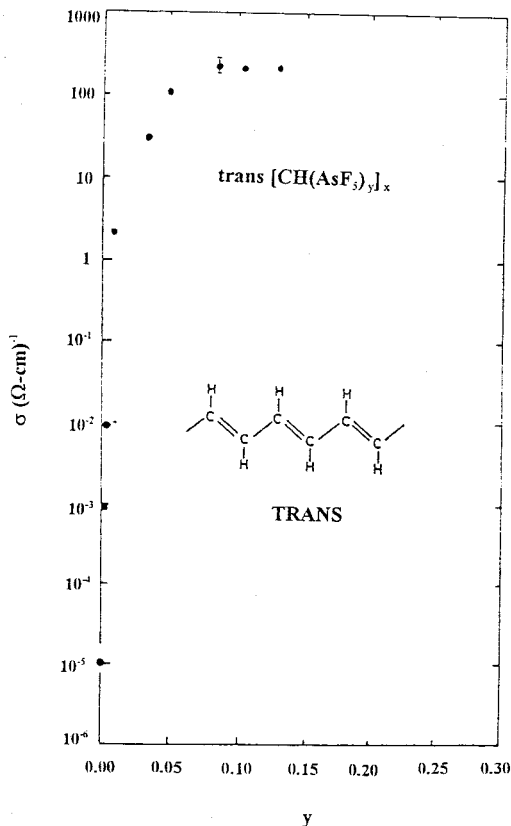


그림 2. Electrical conductivity of *trans*-(CH)_x as a function of (AsF₅) dopant concentration.

표 2. Conductivity of Polycrystalline Polyacetylene and Derivatives (As-Grown Films)

Material	Conductivity, σ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), (25 °C)
<i>cis</i> -(CH) _x ^a	1.7×10^{-9}
<i>trans</i> -(CH) _x ^a	4.4×10^{-5}
<i>trans</i> -[(CH)(HBr) _{0.04}] _x	7×10^{-4}
<i>trans</i> -(CHCl _{0.02}) _x	1×10^{-4}
<i>trans</i> -(CHBr _{0.05}) _x	5×10^{-1}
<i>trans</i> -(CHBr _{0.23}) _x ^a	4×10^{-1}
<i>cis</i> -[(CH)(ICl) _{0.14}] _x	5.0×10^1
<i>cis</i> -(CHI _{0.25}) _x	3.6×10^2
<i>trans</i> -(CHI _{0.22}) _x ^a	3.0×10^1
<i>trans</i> -(CHI _{0.20}) _x ^a	1.6×10^2
<i>cis</i> -[CH(IBr) _{0.15}] _x	4.0×10^2
<i>trans</i> -[CH(IBr) _{0.12}] _x	1.2×10^2
<i>trans</i> -[CH(AsF ₅) _{0.03}] _x	7×10^1
<i>trans</i> -[CH(AsF ₅) _{0.10}] _x ^a	4.0×10^2
<i>cis</i> -[CH(AsF ₅) _{0.14}] _x	5.6×10^2
<i>trans</i> -[Na _{0.28} (CH)] _x	8×10^1

^a Composition obtained by chemical analysis from Galbraith Laboratories, Inc.(sum of all elements is ~99.8-100.1%)

또한 이들은 *cis* 및 *trans*-PA 필름의 도펀트 종류에 따른 전기전도도 변화에 관한 일련의 체계적인 연구를 수행하였는데 표 2는 그 대표적인 예를 제시한 것이다.⁵

이러한 연구결과에 고무된 많은 연구자들의 전도성고분자에 관한 폭넓적인 관심으로 1980년대 초부터 기능기를 포함한 PA, polypyrrole, 다양한 poly(thiophene) 유도체, polyphenylenevinylene(PPV), 및 polyaniline 등에 관한 연구가 광범위하게 진행되어 왔다. 물론 PA가 전도성 고분자 중에서 가장 높은 결정성과 높은 전기 전도도를 보이고 있으나 상업화된 첫 번째 전도성 고분자가 되지 못했는데 그 이유는 앞에서도 간단히 설명한 바와 같이 PA 자체는 공기 중의 산소에 의해서 쉽게 산화되며 습기에 매우 민감한 단점을 가지고 있기 때문이다.

PA와는 다른 유형의 공액구조 고분자인 polypyrrole이나 polythiophene은 도핑된 형태로 바로 합성할 수 있으며 이들은 공기에 매우 안정한 장점을 가지고 있다. 이들의 전기전도도는 약 10^4 Sm^{-1} 로 도핑된 PA에 비해 낮은 편이나 여러 가지 분야에 다양하게 응용되고 있다. 전도성 고분자 개발에 관한 금번 노벨상 수상자 3명의 업적이 동기가 되어 그 후 일련의 관련 전도성 고분자의 상업적 응용사례가 속속 발표되었는데 전도성 고분자 응용에 있어서 주된 관건은 필름형성형 고분자의 저비용의 용액가공 공정에 있다. 예를 들면 잉크젯 프린터 기술을 이용하면 경량박형 표시장치(light displays)나 집적회로(integrated circuits)의 제조에 응용도 이론적으로 가능하다고 한다. 도핑된 polyaniline은 전도체이며 이는 전자회로의 전자파차폐용으로 이용되거나 부식방지제로 사용되고 있다. PPV 유도체들은 전기발광 표시장치(이동통신 단말기용 표시장치)의 활성층(active layer)의 중요한 후보물질이다. Poly(thiophene)은 field-effect transistors(FET)용 소재로 기대되고 있으며 poly(pyrrole)은 마이크로파를 흡수하는 “스텔스” 전투기(radar-invisible)의 스크린 코팅제로 적용되었으며 여러 가지 감지장치의 박막형 활성층으로 응용되었다. 그 밖에도 PA의 산화불안정성과 가공성 부

여를 위한 용해성 증진을 목적으로 다양한 기능기를 갖는 아세틸렌 유도체들이 설계되고 합성되었으며, 이들을 분리기능성 막, 촉매형 액정고분자, 화학 센서, HPLC에 의한 라세메이트의 선택분리, 비선형 광학특성 및 발광특성 고분자재료 등으로의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되어 오고 있다.⁷⁻¹⁰

지금까지 금년 노벨화학상 수상자의 업적과 이들 업적이 과학계에 미친 파급효과에 대해서 간단히 소개하였다. 좀더 자세한 수상내역 및 관련 내용을 알고 싶으신 독자께서는 스웨덴 왕립 학술원에서 제공하는 자료를 참고할 수 있다.¹¹

참 고 문 헌

1. W. A. Little, *Phys. Rev. A.*, **134**, 1416 (1964).
2. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
3. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1943 (1975).
4. C. K. Chiang, E. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 1098 (1977).
5. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578 (1977).
6. C. K. Chiang, M. A. Drury, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, and H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1013 (1978).
7. T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Takada, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983).
8. T. Masuda and T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 121 (1987).
9. S. K. Choi, J. H. Lee, S. J. Kang, and S. H. Jin, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 693 (1997).
10. S. K. Choi, Y. S. Gal, S. H. Jin, and H. K. Kim, *Chem. Rev.*, **100**, 1645 (2000).
11. Advanced Information, The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive Polymers, The Royal Swedish Academy of Sciences, E-mail: info@kva.se, Web site: www.kva.se.

〈경일대학교 제갈영순〉