

직접 아릴화 중합법을 이용한 공액 고분자 합성 연구 동향

Research Trends in Conjugated Polymer Synthesis via Direct Arylation Polymerization

박상신 · 손성운 | Sang Shin Park · Sung Yun Son
 Department of Chemistry, Kwangwoon University,
 20, Kwangwoon-ro, Nowon-gu, Seoul 01897, Korea
 E-mail: syson@kw.ac.kr

1. 서론

고분자는 공액 구조의 주쇄를 따라 π -전자가 비편재화되어 이동할 수 있어 일반 고분자와 달리 독특한 전기적, 광학적 성질을 지닌다.¹ 특히 용액 공정이 가능하다는 점은 고비용의 진공 증착 공정이 필요한 무기 반도체와 차별화되는 가장 큰 장점으로, 저비용·대면적 인쇄 공정을 통한 소자 제작을 가능하게 한다. 이러한 특성을 바탕으로 공액 고분자는 차세대 전자 소자의 핵심 소재로 광범위하게 연구되고 있다.²

그러나 공액 고분자의 상용화와 대량 생산은 합성 공정의 한계에 부딪혀 왔다. 현재 가장 보편적으로 사용되는 중합법은 Suzuki 또는 Stille 커플링과 같은 전이금속 촉매 기반의 교차 결합 반응(cross-coupling reaction)이다.³ 이들 방법은 방향족 단량체를 연결하기 위해 유기붕소(organoboron)나 유기주석(organotin)과 같은 사전 기능화된 단량체를 필요로 한다. 특히 Stille 반응에서 발생하는 독성 주석 부산물의 제거 문제나, Suzuki 반응을 위한 보론산의 정제 및 보관의 어려움은 공정 비용을 상승시키는 주된 원인이다. 무엇보다 이러한 작용기 도입과 제거 과정은 전체 합성 단계를 복잡하게 만들 뿐 아니라, 다량의 화학 폐기물을 발생시키는 환경적 문제를 동반한다.

이러한 배경 속에서 직접 아릴화 중합법(direct arylation polymerization, DArP)은 기존 공정의 난제를 해결할 게임 체인저로 주목받고 있다. DArP는 방향족 고리에 별도의 유기금속 작용기를 도입하지 않고, C-H 결합을 직접 활성화하여 C-C 결합을 형성하는 방식이다(그림 1).⁴ 이는 단량체 합성 단계를 획기적으로 단축할 뿐만 아니라, 반응 부산물을 최소화하여 친환경적이고 경제적인 고분자 생산을 가능하게 한다.

본 총설에서는 DArP의 기본 원리와 반응 메커니즘을 살펴본 후, 산화 조건에서 두 방향족 C-H 결합을 직접 연결하는 산화 직접 아릴화 중합법(oxidative DArP, oxi-DArP), 그리고 친환경 용매를 적용한 DArP 연구 동향을 중심으로 기술하고자 한다. 이를 통해 직접 아릴화 중합법이 공액 고분자 합성 분야에서 차지하는 현재의 위치와 향후 발전 방향에 대한 이해를 돕고자 한다.

Author



박상신

2023 광운대학교 화학과 (학사)
 2025 광운대학교 화학과 (석사)
 2025-현재 광운대학교 화학과 연구원



손성운

2012 인하대학교 고분자공학과 (학사)
 2018 포항공과대학교 화학공학과 (박사)
 2018-2021 University of North Carolina at Chapel Hill 화학과 (Post-Doc.)
 2022-2025 광운대학교 화학과 조교수
 2025-현재 광운대학교 화학과 부교수

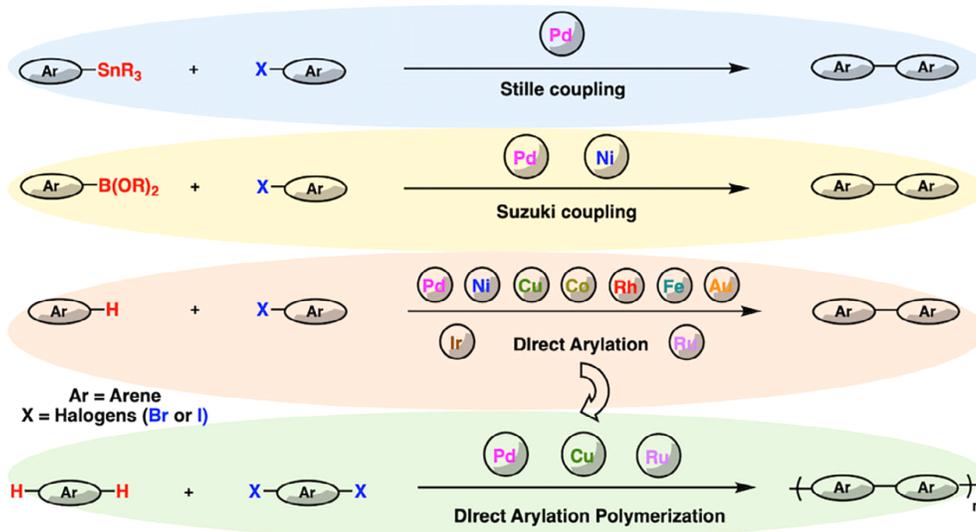


그림 1. 전통적인 교차 결합 반응(Stille 및 Suzuki)과 DArP 비교.⁴

2. 본론

2.1 직접 아릴화 중합법(DArP)의 원리 및 연구 동향

직접 아릴화 중합법(DArP)은 일반적으로 산화적 첨가(oxidative addition), 협동적 금속화-탈양성자화(concerted metalation-deprotonation, CMD), 그리고 환원적 제거(reductive elimination)로 구성된 Pd 촉매 사이클을 따른다고 알려져 있다(그림 2).⁴ 특히 CMD 단계는 염기 또는 카복실레이트 계열 중과 리간드의 도움을 받아 C-H 결합을 활성화하는 핵심 단계로, 반응 효율을 결정짓는 중요한 요소이다.

최근 연구는 반응 효율과 선택성을 높이기 위한 촉매 시스템 최적화에 집중되고 있다. 예를 들어, 입체 장애가 큰 리간드나 특수한 인(phosphine) 리간드를 도입하여 C-H 활성화 에너지를 낮추거나, 은(Ag) 염과 같은 첨가제를 할로젠 포집제 또는 산화 보조제로 활용하여, 비교적 낮은 온도에서도 효과적인

중합을 유도하는 연구가 보고되었다.⁵ 이는 고온 조건에서 발생할 수 있는 구조적 결함을 줄이고 높은 분자량을 확보하는데 기여한다.

또한, 리간드 없는(ligand-free) 조건이나 공기 중에서도 안정한 촉매 시스템을 개발하려는 시도가 이어지고 있다. 특히 Pd(OAc)₂와 같은 단순한 촉매와 아미드 계열 용매를 활용하여 상온에 가까운 조건에서도 높은 수율로 고분자를 합성한 사례는 DArP의 공정 편의성을 보여준다.⁶

2.2 산화 직접 아릴화 중합법(oxi-DArP)의 원리 및 발전

일반적인 DArP가 할로젠화 단량체를 필요로 한다면, 산화 직접 아릴화 중합법(oxidative DArP, oxi-DArP)은 두 단량체의 C-H 결합을 모두 직접 활성화하여 연결하는 방식이다.⁷ 이는 할로젠화 과정조차 배제한다는 점에서 가장 간결한 합성 전략이라고 할 수 있다.

Oxi-DArP는 Pd 촉매가 연속적인 C-H 활성화 과정을 거쳐 두 방향족 고리를 연결하며, 반응 후 환원된 Pd(0)를 다시 활성 종인 Pd(II)로 재생시키기 위해 구리(Cu)나 은(Ag)과 같은 산화제(또는 조촉매)를 필요로 한다. 즉, Pd-Cu 또는 Pd-Ag의 이중 촉매(dual catalyst) 시스템이 반응을 주도한다.⁴

다양한 연구를 통해 oxi-DArP의 적용 범위는 점차 확장되어 왔으며, 단순한 homopolymer뿐만 아니라 전자 주개(donor)와 전자 받개(acceptor) 단량체를 교차 연결하는 donor-acceptor (D-A)형 공액 고분자 합성으로 영역을 확장하고 있다(그림 3).^{8,9} 다만, 서로 다른 C-H 결합 간의 선택적 반응을 정밀하게 제어하는 것은 여전히 중요한 도전 과제로 남아 있다. 더불어, 높은 분자량과 높은 수율을 동시에 달성하기 어렵다는 한계 역시 보고되고 있다.

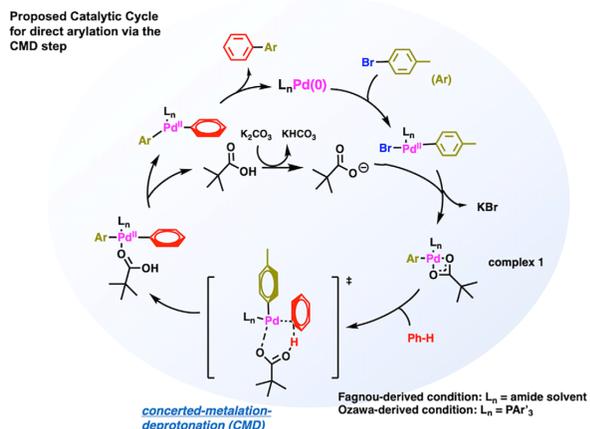


그림 2. CMD 단계를 거치는 DArP의 제안된 Pd 촉매 사이클.⁴

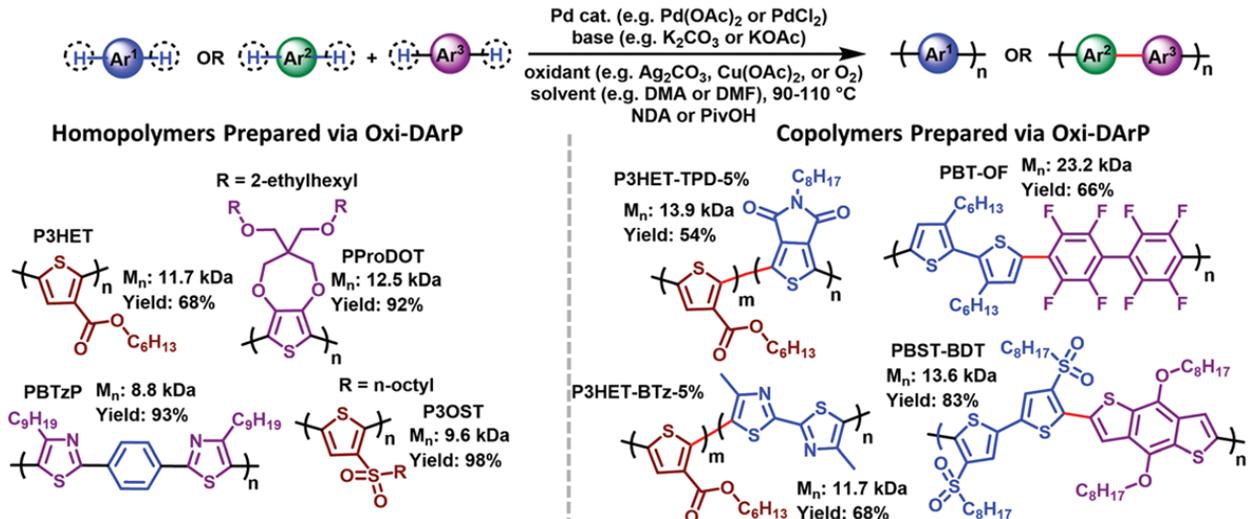


그림 3. Oxi-DArP를 통해 합성된 공액 고분자의 예.⁷

이러한 문제를 해결하기 위해, 반응성이 높은 단량체 구조를 활용하거나 촉매 시스템을 최적화하는 연구들이 진행되고 있다. 예를 들어, thiazole과 같이 높은 C-H 반응성을 지닌 단량체를 이용한 oxi-DArP에서는 높은 분자량과 수율을 확보할 수 있음이 보고되었다.¹⁰ 이러한 결과는 oxi-DArP가 특정 단량체 설계와 반응 조건 최적화를 통해 실용적인 중합법으로 발전할 수 있는 가능성을 보여준다.

종합하면, oxi-DArP는 공액 고분자 합성에 있어 가장 간결한 개념을 제시하는 중합법이지만, 반응성 제어와 범용성 확보라는 과제가 여전히 남아 있으며, 이는 향후 연구의 중요한 방향으로 남아 있다.

2.3 친환경 용매 기반 DArP

직접 아릴화 중합법이 합성 공정의 간소화를 통해 친환경성을 향상시켰음에도 불구하고, 중합에 사용되는 용매는 여전히 독성이 높은 유기용매에 의존하는 경우가 많다. 이에 따라, 최근 DArP 연구는 용매 자체를 친환경적으로 전환하고자 하는 방향으로 진화하고 있다.

특히 물을 용매로 사용하는 수계 DArP 연구가 주목받고 있다. 일부 연구에서는 수용성 리간드를 도입하여 Pd 촉매의 수계 안정성을 확보함으로써, 물을 중합 용매로 사용하는 직접 아릴화 중합을 시도하였다(그림 4).¹¹ 비록 이러한 연구에서 얻어진 고분자의 분자량과 수율은 제한적이었으나, 수계 조건에서도 DArP가 가능함을 최초로 제시했다는 점에서 의의가 있다.

또 다른 접근으로는, 물과 소량의 친환경 유기용매를 혼합하고 계면활성제를 이용해 에멀전 시스템을 구현하는 방식이 보고되었다(그림 5).¹² 이러한 조건에서는 유기용매의 사용량을 크게 줄이면서도 충분한 분자량과 수율의 공액

고분자를 합성할 수 있음이 확인되었다. 이는 수계 기반 중합이 수용성 고분자뿐만 아니라 기존의 유기용매 용해성 공액 고분자에도 적용 가능성을 시사한다.

이외에도 2-메틸테트라하이드로퓨란(2-MeTHF)이나 아니솔

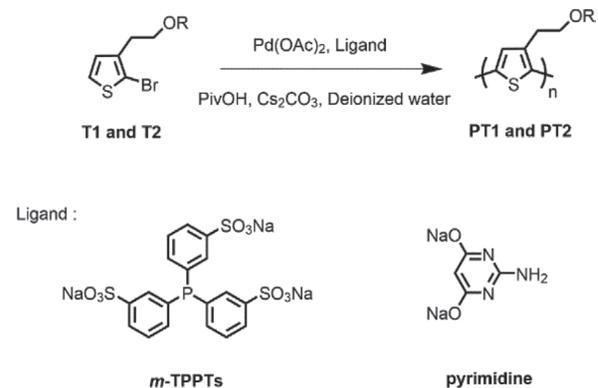


그림 4. 수용성 리간드를 도입하여 물을 중합 용매로 사용하는 DArP 예.¹¹

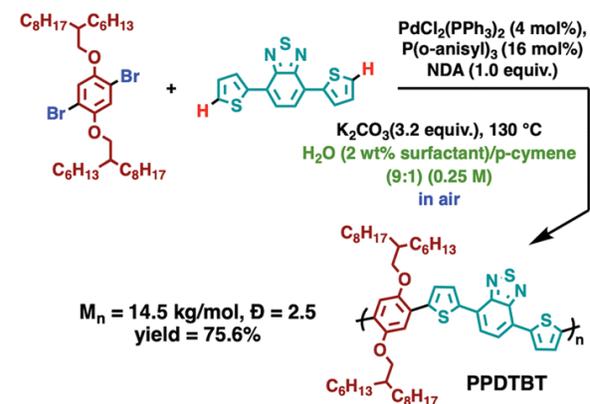


그림 5. 계면활성제를 이용한 물 및 공기 조건에서의 DArP 연구.¹²

(anisole)과 같은 비독성 유기용매를 적용하는 연구들도 DArP의 지속 가능성을 한층 높여주고 있다. 이러한 연구들은 직접 아릴화 중합법이 합성 공정의 간소화뿐만 아니라, 용매 선택 측면에서도 지속 가능성을 향상시킬 수 있음을 보여주며, 친환경 공액 고분자 합성을 위한 중요한 방향성을 제시한다.

3. 결론

본 총설에서는 직접 아릴화 중합법을 중심으로 공액 고분자 합성 분야의 최근 연구 동향을 살펴보았다. 할로젠을 이용하는 DArP는 이미 위치 선택성 제어와 흐름 공정 도입을 통해 기존 교차 결합 반응을 대체할 수 있는 잠재력을 보이고 있다. 더 나아가 할로젠화 공정까지 생략하는 oxi-DArP는 개념적으로 가장 간결한 탄소-탄소 결합 형성 기술로서, 촉매 효율 개선을 통해 적용 범위를 넓혀가고 있다. 또한, 이러한 합성법의 발전은 친환경 용매 도입과 결합하여 공액 고분자 생산 공정 전반의 환경적 부담을 감소시키는 데 기여하고 있다. 이러한 연구 성과들은 공액 고분자 합성의 복잡성과 환경적 부담으로 인해 제한적이었던 산업적 확장을 가능하게 할 것으로 기대되며, 향후 고성능·친환경 공액 고분자 소재의 대규모 생산과 다양한 응용 분야로의 확장을 촉진할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Z. Qiu, B. A. G. Hammer, and K. Müllen, *Prog. Polym. Sci.*, **100**, 101179 (2020).
2. K. Müllen and U. Scherf, *Macromol. Chem. Phys.*, **224**, 2200337 (2023).
3. N. S. Gobalasingham and B. C. Thompson, *Prog. Polym. Sci.*, **83**, 135 (2018).
4. L. Ye and B. C. Thompson, *J. Polym. Sci.*, **60**, 393 (2022).
5. H. Kim, H. Yoo, H. Kim, J. Park, B. Lee, and T. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, **147**, 11886 (2025).
6. J. Kimpel, Y. Kim, H. Schomaker, D. R. Hinojosa, J. Asatryan, J. Martín, R. Kroon, M. Sommer, and C. Müller, *Sci. Adv.*, **11**, eadv8186 (2025).
7. R. M. Pankowa and B. C. Thompson, *Polym. Chem.*, **11**, 630 (2019).
8. N. S. Gobalasingham, R. M. Pankow, and B. C. Thompson, *Polym. Chem.*, **8**, 1963 (2017).
9. Q. Zhang, M. Chang, Y. Lu, Y. Sun, C. Li, X. Yang, M. Zhang, and Y. Chen, *Macromolecules*, **51**, 379 (2018).
10. Y. Shi, X. Zhang, T. Wang, M. Rao, Y. Han, Y. Deng, and Y. Geng, *Macromolecules*, **57**, 4158 (2024).
11. Y. Lin, H. Sun, H. Yang, Y. Lai, K. Hou, and Y. Liu, *Macromol. Rapid Commun.*, **41**, 2000021 (2020).
12. L. Ye, T. Hooshmand, and B. Thompson, *Polym. Chem.*, **12**, 6688 (2021).