

2-(브로모메틸)나프탈렌에 의한 2-에티닐피리딘의 4차염화 중합을 통한 이온성 폴리아세틸렌 유도체

김태형 · 진성호* · 박종욱** · 제갈영순***,†

한국화학연구원 고기능고분자연구센터, *부산대학교 화학교육과,

경희대학교 화학공학과, *경일대학교 소방방재학과

(2026년 6월 5일 접수, 2026년 7월 27일 수정, 2026년 7월 29일 채택)

An Ionic Polyacetylene Derivative from the Quaternization Polymerization of 2-Ethynylpyridine using 2-(Bromomethyl)naphthalene

Taehyoung Kim, Sung-Ho Jin*, Jongwook Park**, and Yeong-Soon Gal***,†

Advanced Functional Polymers Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Daejeon 34114, Korea

*Department of Chemistry Education, Pusan National University, Busan 46279, Korea

**Department of Chemical Engineering, Kyunghee University, Suwon 17104, Korea

***Department of Fire Safety, Kyungil University, Gyeongsan 38428, Korea

(Received June 5, 2026; Revised July 27, 2026; Accepted July 29, 2026)

초록: 별도의 개시제나 촉매의 도움 없이 2-(브로모메틸)나프탈렌을 사용한 2-에티닐피리딘의 4차염화 중합을 통하여 새로운 이온성 폴리아세틸렌 유도체를 합성하였다. 첫 반응단계인 2-(브로모메틸)나프탈렌에 의한 2-에티닐피리딘의 4차염화 반응으로 생성된 단량체 중인 *N*-치환-2-에티닐피리디늄 염의 활성화된 아세틸렌 삼중 결합의 중합반응으로 폴리{2-에티닐-*N*-[(2-메틸렌)나프탈렌]피리디늄 브로마이드}(PEMNPB)를 높은 수율로 합성하였다. Infrared spectroscopy(IR), nuclear magnetic resonance(NMR), UV-visible 스펙트럼 분석을 통해 합성한 고분자의 분자구조를 확인하였으며 그 결과 폴리아세틸렌 골격에 *N*-[(2-메틸렌)나프탈렌]피리디늄 브로마이드 치환기가 도입된 이온성 공액구조 고분자임을 알 수 있었다. 합성한 고분자의 고유 점도는 0.10-0.19 dL/g 범위였으며 X-선 회절 분석 결과 이 고분자는 대부분 비정질 상이었다. 이 고분자의 흡수 장파장 최대 피크는 448 nm이었고, 광발광 피크는 509 nm에서 녹색으로 관찰되었는데, 이는 2.44 eV의 광자 에너지에 해당하는 것이다. 합성 고분자에 대한 순환 전압 전류법(CV) 측정 결과, -1.85 V에서 1.55 V(vs. Ag/AgNO₃) 범위에서 재현성과 안정성이 있는 전기화학적 거동을 보였으며 산화 및 환원 전압에서 각각 두 개의 비가역적 산화환원 피크를 나타내었다.

Abstract: In this manuscript, we introduced a new ionic polyacetylene derivative via in-situ quaternization polymerization of 2-ethynylpyridine using 2-(bromomethyl)naphthalene without any additional initiator or catalyst. The monomeric *N*-substituted-2-ethynylpyridinium salts firstly formed from the quaternization reaction of 2-ethynylpyridine and 2-(bromomethyl)naphthalene was found to yield the corresponding ionic polyacetylene in high yields via the self-initiated polymerization. The chemical structure of the polymer was characterized by such instrumental methods as infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopies, UV-visible spectroscopies to have the polyacetylene backbone structure with the designed substituents. The inherent viscosities of the resulting polymers were in the range of 0.10-0.19 dL/g and X-ray diffraction analysis data indicated that this polymer is mostly amorphous. The synthesized polymer exhibited a maximum absorption peak at 448 nm, and the photoluminescence emission peak was observed at 509 nm with green emission, corresponding to a photon energy of 2.44 eV. Cyclic voltammetry (CV) measurements of the synthesized polymer demonstrated reproducible and stable electrochemical behavior over the potential range from -1.85 V to 1.55 V (vs. Ag/AgNO₃), showing two irreversible redox peaks at both the oxidation and reduction potentials.

Keywords: polyacetylene, 2-ethynylpyridine, 2-(bromomethyl)naphthalene, quaternization polymerization, cyclic voltammogram.

†To whom correspondence should be addressed.

ysgal@kiu.kr, ORCID[®] 0000-0002-5788-8907

©2026 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

서 론

π -공액구조 고분자는 그 분자 구조 자체에서 특징지어지는 전도성(반도성), 상자성, 에너지의 이동 및 전달, 색상, 비선형 광학 특성, 기계 투과성, 화학 반응성 및 복합체 형성 등의 특성을 갖는다.¹⁻³

이러한 공액구조 고분자의 특성을 바탕으로 정보전자산업, 에너지산업을 중심으로 그 응용 영역을 확대되어 왔다. 이들 공액구조 고분자는 배터리, 유기발광소자(OLED), 화학 및 바이오 센서, 전기변색 특성을 이용한 표시장치나 스마트 윈도우, 메모리 소자, 분리기능막, 유기 및 페로브스카이트 태양 전지, field-effect transistor(FET), 전자파 차폐 및 부식방지제 등의 분야에서 다양하게 응용되어 왔다.⁴⁻¹²

폴리아세틸렌은 균일한 필름형 시료를 얻기가 용이하고 dop핑시 높은 전기전도도를 나타내는 장점이 있음에도 불구하고 공기산화 불안정성과 불용성으로 인해 그 응용에는 한계가 있었다. 폴리아세틸렌의 산화불안정성 개선 그리고 가공성 부여를 위한 용해성 증진을 목적으로 다양한 기능기를 갖는 폴리아세틸렌 유도체들이 합성되었으며 그 응용에 관한 연구가 진행되어 왔다.^{1-3,13-15}

이온성 고분자는 이온성 염을 포함한 고분자로서 탄소-탄소 주쇄(main chain)를 근간으로 사슬 내 또는 결사슬에 전하를 띤 그룹을 포함한 흥미로운 소재로 자리매김 하였다. 많은 생체 분자는 고분자 전해질(polyelectrolyte)인데 이는 반복 단위에 전해질 그룹을 가진 중합체이다. 합성 고분자 전해질은 주로 생체 고분자 시스템 및 나노 입자 구조와 관련된 분자 자기조직화 현상(self-organization phenomena)을 근간으로 의학, 약학, 생물학의 선도 분야로 발전해 왔다.¹⁶⁻¹⁸

이온성 공액구조 고분자는 고분자 자체의 이온성과 공액성을 근간으로 한 이온 및 전자 전도성을 보이는 재료, 에너지 저장용 장치, 투과선택성 분리막 등으로의 응용이 기대되는 것으로 알려져 있다. 이온성을 갖는 공액구조 고분자의 합성에 관한 연구로는 γ -선 조사에 의한 propiolic 염의 고상중합, 이온성 부분을 포함하는 아세틸렌 단량체들의 촉매를 이용한 선형중합, 피롤 등을 포함한 방향성 헤테로고리 화합물의 전기화학중합, 먼저 합성한 고분자의 추가 고분자반응 등이 알려져 있다.^{2,3,19-22}

특히 유기합성화학에서 멘슈킨(Menshutkin) 반응은 피리딘을 포함한 3차 아민과 알킬 할로젠 화합물 등과의 반응으로 4차 암모늄염을 만드는 매우 유용한 합성도구이다.²³ 이 반응을 통하여 다양한 이온성 고분자 소재가 합성되었다.²⁶

방향족 헤테로고리 화합물 중 피리딘 혹은 피리디늄 염을 포함하는 공액구조 고분자에 관한 연구로는 1964년 2-에티닐피리딘의 열중합에 관한 연구가 처음으로 보고되었으며,²⁷ 폴리(2-비닐- 및 에티닐피리딘)의 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) 음이온 라디칼 염의 합성에 관하여 Simionescu 등이

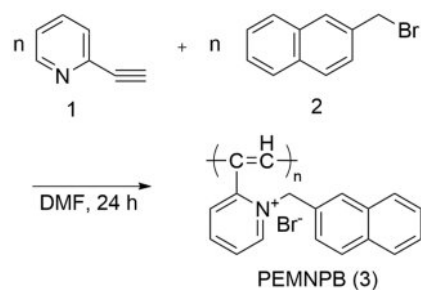
1978년에 발표하였다.²⁸ 이들은 아이오도알칸류와 에티닐피리딘의 멘슈킨 반응과 이어지는 반응을 통하여 폴리(에티닐피리딘)-TCNQ 착체를 합성하였다.²⁸

특히 1990년대 초반에 Blumstein 등은 할로 알칸, 메탄 술포네이트(methane sulfonates), 할로젠 등을 이용한 에티닐 피리딘류의 멘슈킨(Menshutkin) 반응과 이어지는 중합반응을 통하여 비교적 큰 분자량의 피리디늄 치환기를 갖는 이온성 공액구조 고분자의 합성을 발표하였으며, 이후 이 방법을 이용한 기능성 공액구조 고분자 합성과 그 응용에 관한 일련의 연구결과를 발표하였다.²⁹⁻³¹ 본 연구진에서도 지난 30여년간 기능성 공액구조 고분자 합성의 일환으로 할로젠, FeCl₃를 포함한 유기기 산, 기능성 알킬할라이드와 에티닐피리딘의 멘슈킨 반응과 동시에 중합반응이 진행되는 Menshutkin-Blumstein 반응을 통하여 다양한 구조와 기능성을 갖는 이온성 폴리아세틸렌 전해질을 합성하고 그 특성을 연구하였다.^{2,32-34} 아울러 1,4-butanediol 등의 개환가능 고리구조 화합물과 에티닐피리딘의 Menshutkin-Blumstein 반응을 통하여 자가도핑형(self-doped) 수용성 이온성 공액구조 고분자를 용이하게 합성하였다.^{35,36}

이 Menshutkin-Blumstein 중합반응은 Menshutkin 반응으로 생성된 에티닐피리디늄 단량체 종의 활성화된 아세틸렌 기능기의 자체중합이므로 다른 중합법에서 사용하게 되는 촉매류 등에 의한 시료의 오염을 근본적으로 배제할 수 있는 것이 큰 장점이다.

그동안 Menshutkin-Blumstein 반응을 통하여 피리디늄 측쇄 치환기를 갖는 이온성 폴리아세틸렌 전해질의 합성과 그 응용에 관한 연구가 여러 연구 그룹에서 수행되어 왔는데, 그 대표적인 예는 다음과 같다. 층상 알루미늄실리케이트의 다층 나노 복합 필름,³⁷ 형광 증강 소재,³⁸ 친수성 CdS-폴리아세틸렌 감광재(photosensitizer),³⁹ 폴리아세틸렌-Ag 나노복합재료,⁴⁰ 비휘발성 메모리 소자,⁴¹ 탄소나노튜브-폴리아세틸렌 복합체,⁴² 화학센서 소재,⁴³ 유기태양전지의 계면 소재^{44,45} 등이 그 예이다.

본 연구에서는 새로운 기능기를 포함하는 이온성 폴리아세틸렌 유도체 합성의 일환으로 2-(브로모메틸)나프탈렌에 의



Scheme 1. Synthesis of an ionic polyacetylene, poly{2-ethynyl-N-[(2-methylene) naphthalene]pyridinium bromide}(PEMNPB).

한 2-에티닐피리딘의 Menshutkin-Blumstein 중합반응을 통하여 나프탈렌 부분을 포함하는 공액구조 고분자인 폴리{2-에티닐-N-[(2-메틸렌)나프탈렌]피리디늄 브로마이드}(PEMNPB)를 합성하고(Scheme 1) 그 분자 구조와 특성을 조사분석하였다.

실 험

시약 및 재료. 2-에티닐피리딘(98%)은 Sigma-Aldrich사로부터 구입하였으며 전보와 같이 CaH_2 를 이용한 환류 건조 후 진공증류하여 사용하였다.^{32,33}

반응 물질인 2-(브로모메틸)나프탈렌(Sigma-Aldrich, 96%)과 중합용매인 dimethylformamide(DMF, Sigma-Aldrich, 99.8%)는 별도의 정제과정 없이 구입한 그대로 사용하였다. 그리고 각종 용매는 1급 시약을 그대로 사용하였다.

고분자 합성. 피리딘 나프탈렌 부분을 갖는 이온성 고분자인 PEMNPB는 2-(브로모메틸)나프탈렌과 2-에티닐피리딘의 Menshutkin-Blumstein 중합반응으로 합성하였다. 그 대표적인 중합과정은 다음과 같다. 2-(브로모메틸)나프탈렌(3.14 g, 9.70 mmol)과 중합용매인 DMF(12.9 mL, [M]₀: 0.75 M)를 반응 플라스크 먼저 넣고 여기에 2-에티닐피리딘(1.0 g, 9.70 mmol)을 주사기를 사용해 주입하였다. 반응 혼합물을 60 °C 질소 분위기에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 시간이 경과함에 따라 반응 혼합물의 색이 초기 혼합물의 연한 갈색에서 진한 적갈색으로 변화하였으며 용액의 점도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 반응이 완료된 후, 추가 DMF(10 mL)로 희석한 반응 용액을 다량의 에틸 에테르에 침전시켰다. 합성된 고분자가 정상적으로 잘 침전됨을 확인할 수 있었다. 침전된 고분자를 여과하고 40 °C 진공오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 그 결과 짙은 갈색의 고분자 분말을 85% 수율로 얻을 수 있었다.

분석기기 및 방법. 합성한 나프탈렌 부분을 갖는 피리디늄 치환기의 폴리아세틸렌 고분자의 푸리에 변환 적외선(FTIR) 스펙트럼은 Bruker EQUONX 55 분광기를 사용하여 KBr 펠릿 형태로 준비한 샘플을 4000-400 cm^{-1} 의 스캐닝 범위에서 측정기록하였다. 고분자의 NMR 스펙트럼은 내부표준 물질로 테트라메틸실란(TMS)을 포함한 $\text{DMSO}-d_6$ 에 시료를 녹여 Bruker사 500 MHz NMR Spectrometer(AVANCE III 500)를 이용하여 측정하였으며 ppm단위로 화학적 이동을 기록하였다.

광흡수 스펙트럼은 HP 8453 UV-visible 분광광도계를 이용하였으며 용매는 DMF를 사용하였다(10^{-5} M). 광발광 스펙트럼은 150 Hz의 초펄 주파수를 가진 락인 증폭기 시스템을 사용하는 Perkin Elmer 발광 분광기 LS55(Xenon 플래시 튜브)를 이용하여 측정하였다. 고분자의 고유 점도는 DMF를 용매로 사용하여 0.5 g/dL의 농도로 30 °C 항온조에서 측정하였으며, 고분자 분말의 X선 분말 회절(XRD) 분석은 필립스 X선 회절계(모델: XPERT-APD)를 사용하여 20 °C에서 측

정하였다. 합성 고분자의 열적 특성을 파악하기 위한 열중량 분석(TG)은 질소 분위기에서 DuPont 2200 열중량 분석기를 사용하여 분당 10 °C의 승온 속도로 수행되었다. DuPont 910 DuPont 910 Differential Scanning Calorimeter를 이용하여 질소 분위기로 분당 10 °C의 승온 속도로 시차주사열분석(DSC) 작업을 수행하였다. 시료의 순환 전압 전류 측정은 Potentionstat/Galvanostat Model 273A(Princeton Applied Research)를 이용하여 50회까지 연속 스캔하였으며, 초당 30-150 mV의 스캔 속도로 측정하였다. 고분자 용액을 준비하고 전해질로 DMF 용액(TBAT/DMF)에 0.1 M 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트를 사용하여 시료의 전기화학적 거동을 측정하였다. ITO, Ag/AgNO₃ 및 백금 와이어를 각각 작업 전극, 기준 전극 및 카운터 전극으로 사용하였다. 인가 전압은 DMF 용매가 안정적인 -1.5 V에서 1.5 V의 범위에서 전기화학적 특성을 측정하였다.

결과 및 토론

에티닐 피리딘 유도체와 알킬 할라이드의 Menshutkin 반응으로 생성된 에티닐피리디늄 염에 존재하는 활성화된 아세틸렌 작용기는 친핵체(피리딘 질소의 비결합전자쌍 혹은 할라이드 이온)의 친핵성 공격으로 중합반응이 개시되고 전과 과정을 거치는 것으로 알려져 있다.^{30,31,33} 앞서서도 언급한 바와 같이 이 중합법은 별도의 촉매나 개시제가 필요하지 않기 때문에 촉매나 개시제의 사용으로 인한 시료의 오염을 근원적으로 막을 수 있는 친환경 중합법이다.

본 연구에서는 2-(브로모메틸)나프탈렌을 사용하여 2-에티닐피리딘의 Menshutkin-Blumstein 중합반응으로 나프틸 피리디늄 치환기를 갖는 새로운 이온성 폴리아세틸렌을 합성하였다(Scheme 1). 2-(브로모메틸)나프탈렌을 사용한 2-에티닐피리딘의 중합은 균일한 형태로 용이하게 진행되었으며 원하는 고분자를 높은 수율로 합성하였다. Table 1은 2-(브로모메틸)나프탈렌을 사용한 2-에티닐피리딘의 Menshutkin-Blumstein 중합반응 결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 중합 시간이 증가함에 따라 반응 혼합물의 점도가 증가하고 색상은 연한 갈색에서 점차 진한 적갈색으로 변화하였다. 이 표에서 볼 수 있듯이 dimethyl sulfoxide(DMSO), N-methyl-2-pyrrolidone(NMP), 피리딘 등 극성 유기 용매에서 중합 반응이 잘 진행되었다. 단량체 염인 2-에티닐-N-[(2-메틸렌)나프탈렌]피리디늄 브로마이드는 매우 큰 치환기를 가지고 있음에도 불구하고 비교적 낮은 온도(30 °C)에서도 중합반응이 잘 진행되어 78%의 중합수율을 보였는데, 이는 프로파질 브로마이드, n-헥실 브로마이드, 메틸 아이오다이드와 같은 단순 알킬 할로겐화물을 사용한 Menshutkin-Blumstein 중합 결과와도 유사하였다. 반응 온도가 30 °C에서 90 °C로 증가함에 따라 고분자 수율은 78%에서 92%로 증가하였다. 반응 온도가 증가함에 따라 고

Table 1. Menshutkin-Blumstein Polymerization of 2-Ethynylpyridine using 2-(Bromomethyl)naphthalene^a

No	Solvent	Temperature (°C)	[M] ₀ ^b	Yield (%)	η_{inh} ^c
1	DMF	60	0.25	55	0.10
2	DMF	60	0.50	75	0.15
3	DMF	60	1.00	90	0.17
4	DMF	30	0.75	78	0.12
5	DMF	60	0.75	85	0.18
6	DMF	90	0.75	92	0.19
7	DMSO	60	0.75	87	0.18
8	NMP	60	0.75	80	0.15
9	Pyridine	60	0.75	75	0.13

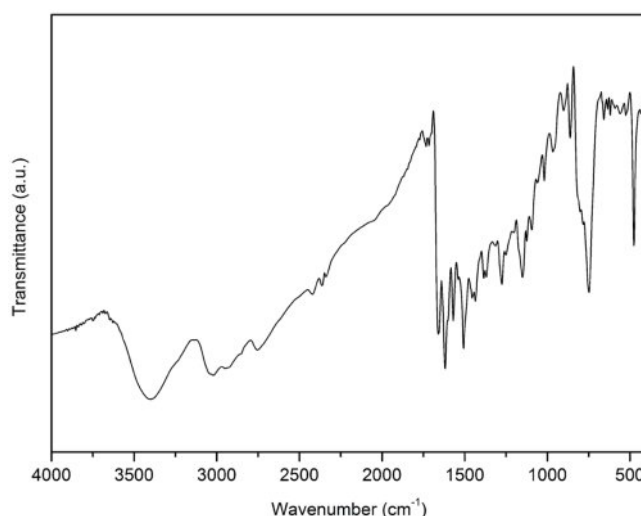
^aPolymerization was carried out for 24 hrs without any additional catalyst or initiator. ^bInitial monomer concentration of quaternized product, 2-ethynyl-N-[(2-methylene)naphthalene]pyridinium bromide. ^cMeasured at a concentration of 0.5 g/dL in DMF at 30 °C.

유점도는 0.12 dL/g에서 0.19 dL/g으로 증가하였다. 중합 시간에 따른 중합 수율은 중합 반응기에서 채취한 용액의 침전을 통해 계산하였다(Table 1, 5번 반응 조건). 이 중합은 반응 개시 후 초기 1시간(53%) 내에 잘 진행되었으며 2-에티닐피리딘 주입시 반응용액의 발열 현상을 정성적으로 확인할 수 있었다. 3시간과 6시간 후 고분자 수율은 각각 75%와 83%, 12시간 후의 중합수율은 85% 였다. 생성된 폴리머의 고유 점도는 0.10-0.19 dL/g 범위였다.

피리디늄 기능기를 포함하는 폴리아세틸렌 유도체를 효율적으로 합성할 수 있는 Menshutkin-Blumstein 중합은 음이온 메커니즘으로 진행되는 것으로 설명된다.³⁴ 첫 번째 단계에서는 2-(브로모메틸)나프탈렌에 의한 2-에티닐피리딘의 4차염화 반응으로 단량체 염인 2-에티닐-N-[(2-메틸렌)나프탈렌]피리디늄 브로마이드가 생성된다. 이어서 미반응 2-에티닐피리딘의 질소 원자의 비결합전자쌍 또는 브로마이드 음이온이 활성화된 아세틸렌 삼중 결합 탄소 원자에 친핵성 공격으로 중합 반응이 개시되고 계속되는 전파 단계를 거치게 된다. 최종적으로 생성된 거대 고분자 음이온 종과 4차염화 단량체 종 또는 다른 성분과의 반응에 의해 중합 반응이 종결된다.

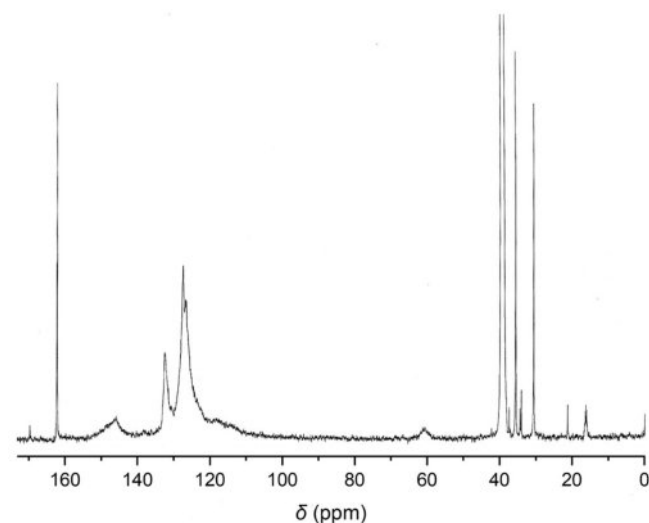
합성 고분자는 피리딘, DMF, NMP, DMSO와 같은 극성 유기 용매에 완전히 용해하였다. 상대적으로 작은 치환기를 갖는 유사 구조의 고분자가 높은 흡습성을 보인 반면에 이 고분자는 나프틸 기를 갖는 큰 피리딘 치환기의 영향으로 공기중에서 흡습성이 거의 관찰되지 않았다.

합성한 PEMNPB의 분자 구조는 IR, NMR, UV-visible 분광법으로 측정하고 확인하였다. Figure 1은 KBr 펠릿 법으로 측정한 PEMNPB의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. PEMNPB의 FTIR 스펙트럼에서는 출발물질인 2-에티닐피리

**Figure 1.** FTIR spectrum of PBMNPB in KBr pellet.

딘의 아세틸렌 C≡C 결합 신축(2110 cm⁻¹) 및 아세틸렌 ≡C-H 결합 신축(3293 cm⁻¹) 주파수에 해당하는 피크를 보이지 않았다. 공액 고분자 주쇄와 방향족 치환체(피리딘 및 나프틸)의 C=C 및 C=N 신축 주파수에 해당하는 피크는 약 1600 cm⁻¹에서 관찰되었다. 피리딘 고리의 C-H out-of-plane deformation 피크는 750 cm⁻¹에서 관찰되었다. 아울러 고분자의 방향족 C-H 및 비닐 =C-H 신축 주파수 피크가 3021 cm⁻¹에서 관찰되었다.

PEMNPB의 ¹H NMR 스펙트럼은 5.5-9.5 ppm에서 피리딘 및 나프틸 치환기의 방향족 수소와 공액 고분자 주쇄의 비닐 수소 피크를 보여주었으며, 메틸렌 그룹의 수소 피크가 3.5-4.3 ppm 영역에서 관찰되었다. Figure 2는 DMSO-d₆에 녹여 측정한 PEMNPB의 ¹³C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

**Figure 2.** ¹³C NMR spectrum of PBMNPB in DMSO-d₆.

PEMNPB의 ^{13}C NMR 스펙트럼에서는 106-154 ppm 영역에서 방향족 및 비닐 탄소 피크를 보여주고 있으며, 이는 피리딜 및 나프틸 치환기의 방향족 탄소와 공액 고분자 주쇄의 비닐 탄소 피크에 해당한다. 고분자의 메틸렌 탄소 피크는 61.3 ppm에서 관찰되었다. 이 고분자의 UV-visible 스펙트럼에서는 2-에티닐피리딘 및 단량체 중의 UV-visible 스펙트럼에서는 관찰되지 않았던 가시광선 영역인 약 750 nm 까지 특징적인 흡수 피크를 보였다. 이러한 분석 데이터를 통해 합성한 공액구조 고분자인 PEMNPB는 설계한 N-[(2-메틸렌)나프탈렌]피리딘 브로마이드를 치환기로 갖는 폴리아세틸렌 구조임을 확인할 수 있었다.

분말형 PEMNPB 샘플에 대한 X-선 회절분석(XRD) 작업을 수행하였다(Figure 3). 이 그림에서 보는 바와 같이 PEMNPB 샘플의 X선 회절 패턴은 회절 패턴의 피크가 넓고 반높이 너비 대 회절 각도($\Delta 2\theta/2\theta$)의 비율이 0.35 보다 크기 때문에^{1,2} 본 고분자의 물폴로지는 비정질임을 알 수 있었다.

PEMNPB의 열적 특성을 파악하기 위한 열중량분석(TGA)은 질소 분위기로 분당 10 °C의 승온 속도로 측정하였다. PEMNPB의 TGA 측정 결과 이 고분자는 합성 과정이나 다루는 과정에서 포함된 유기 잔류물 혹은 미량의 수분으로 인해 약 150 °C 이하의 온도에서도 약간의 무게 감소가 관찰되었다. 이 고분자는 218-413 °C의 온도 범위에서 급격한 무게 감소를 보였는데, 이는 공액구조 고분자에서 고분자 주쇄의 분해와 동시에 치환기의 이탈 등이 복합적으로 작용한 것으로 보인다. 이 고분자 시료는 100 °C에서 원 시료 무게의 98.2%, 200 °C에서 93.5%, 300 °C에서 75.1%, 400 °C에서 45.3%, 500 °C에서 36.8%, 700 °C에서 32.7%를 유지하는 것으로 나타났다. PEMNPB의 시차주사열분석(DSC) 결과 특이한 결정성이 없음을 확인하였다. 실험한 25 °C에서 400 °C 사이의 온

도 범위에서는 뚜렷한 유리 전이 및 결정화 용융 피크가 관찰되지 않았다.

PEMNPB의 전기광학적 및 전기화학적 특성은 UV-visible 흡수 분광법 및 광발광(PL) 분광법과 순환 전압 전류법(CV)를 통해 파악하였다(Figure 4, 5). PEMNPB의 UV-visible 흡수 스펙트럼은 최대 448 nm의 최대값을 보였으며 가시광선 영역에서 750 nm까지 특징적인 흡수 피크를 보였다. 단량체 중의 UV-visible 스펙트럼에서는 보이지 않았던 가시광선 영역에서의 흡수 피크를 통해 본 고분자가 고분자 사슬을 따라 π -공액 시스템을 가지고 있음을 알 수 있었다. Figure 4에서는 476 nm 파장의 빛에 의해 여기시킨 PEMNPB 고분자의 PL 스펙트럼 또한 확인할 수 있다. PEMNPB는 509 nm에서 녹색 파장에 해당하는 PL 최대값을 보였으며, 이는 짧은 스토크 이동으로 간주되며 2.44 eV의 광자 에너지에 해당한다. 흡수

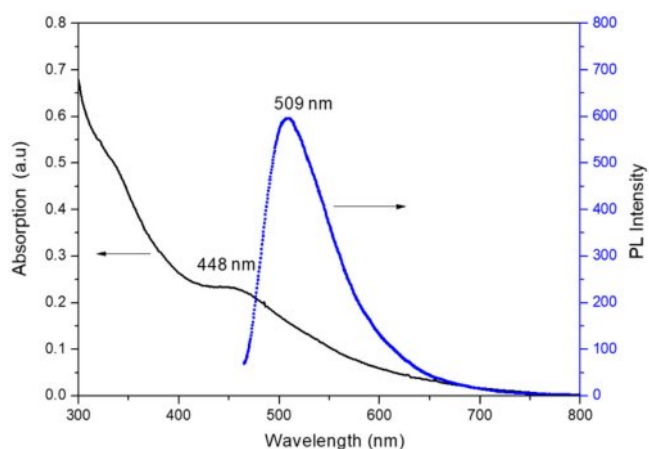


Figure 4. Optical absorption and photoluminescence spectra of PEMNPB polymer solution.

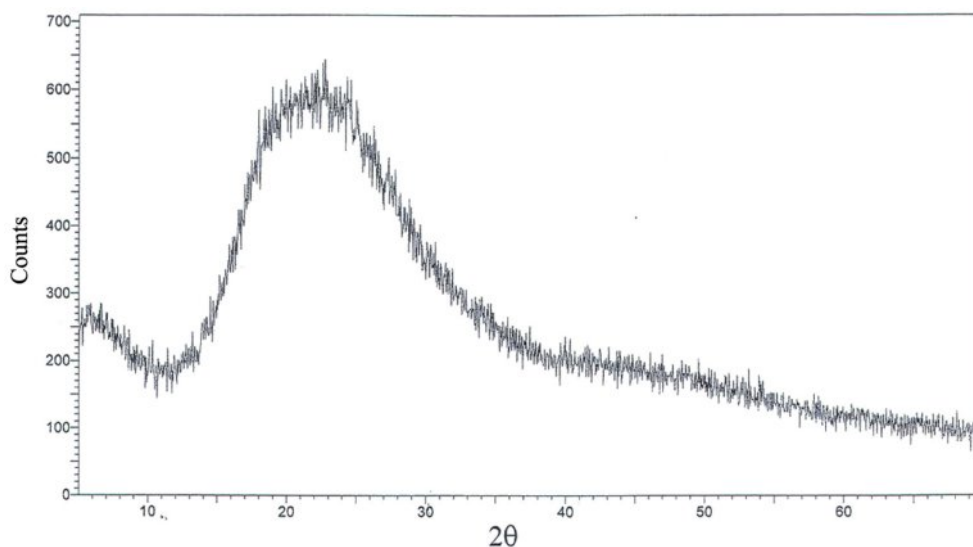


Figure 3. X-ray diffractogram of PEMNPB powder.

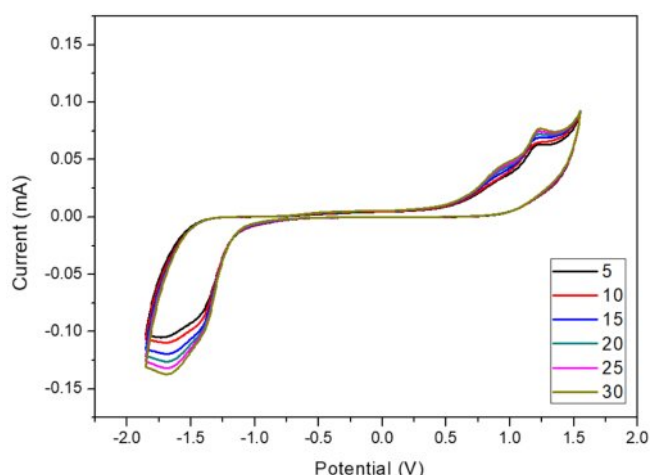


Figure 5. Cyclic voltammograms of PEMNPB [0.1M (n-Bu)₄NBF₄/acetoneitrile] with 30 consecutive scans at 100 mV/s.

래프를 도시 하였을 경우 PEMNPB의 에너지 밴드 갭은 2.53 eV로 결정되었으며, 여기에서 a, h, v는 각각 흡광도, 플랑크 상수, 빛의 주파수이다.

Figure 5에서 전압 전류 순환법(CV) 결과를 확인할 수 있다. 전압을 연속으로 최대 30 사이클까지 스캔하며 PEMNPB 용액의 전기화학적 거동을 조사하였다. 연속 스캔에서 PEMNPB의 안정적인 사이클릭 볼타모그램이 관찰되었는데, 이는 이 물질이 전기 화학적 분위기에서 안정적인 산화 환원 과정을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 특히, PEMNPB의 전기화학적 과정이 -1.85~1.55 V vs. Ag/AgNO₃의 전위 범위에서 재현 가능하다는 것을 의미한다. Figure 5에서 PEMNPB의 산화 피크는 0.91, 1.23 V(vs. Ag/AgNO₃)에서 발생했으며, 이에 해당하는 전압조건에서 공액 고분자는 정상적으로 산화될 수 있었다. PEMNPB는 또한 -1.41, -1.65 V에서 비가역적인 환원 피크도 보였다. 고분자의 CV가 각 산화와 환원에서 두 개의 피크를 가지는 이유는 한 가지는 비닐렌 단위에서 나오는 산화, 환원 과정이고 또 다른 하나는 나프탈렌에서 나오는 산화, 환원 과정으로 추정된다.

결론

본 연구에서는 2-(브로모메틸)나프탈렌과 2-에티닐피리딘의 Menshutkin-Blumstein 4차염화 중합반응을 통하여, N-[(2-메틸렌)나프탈렌]피리디늄 브로마이드 치환기를 갖는 새로운 이온성 폴리아세틸렌 유도체를 높은 수율로 합성하였다. 첫 반응 단계에서 생성된 단량체 중인 2-에티닐-N-[(2-메틸렌)나프탈렌]피리디늄 브로마이드의 활성화된 말단 아세틸렌 기능이 친핵성 음이온 공격으로 중합반응이 개시되고 전파되는 것으로 분석되었다. 이 중합은 설정한 반응 조건에서 균일하고 효율적으로 진행되었으며, 생성된 고분자는 DMF, DMSO, NMP와

같은 극성 유기 용매에 완전히 용해하였으며 비정질 형태를 나타냈다. FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR 분석을 통하여 N-[(2-메틸렌)나프탈렌]피리디늄 브로마이드 치환기를 갖는 폴리아세틸렌 골격 구조 고분자가 합성되었음을 확인하였다. PEMNPB는 448 nm 장파장의 흡수 최대치를 확인하였고, 509 nm에서 녹색 광발광(PL) 특성(광자 에너지 2.44 eV)을 나타냈으며, 광학적 에너지 밴드 갭은 2.53 eV였다. CV 분석에서는 -1.85 V에서 1.55 V(vs. Ag/AgNO₃) 범위에서 재현성과 안정성이 있는 전기화학적 거동을 보였다. 이러한 결과들은 나프탈렌 성분을 포함하는 이온성 폴리아세틸렌 유도체가 광전자 소자 및 이온-전자 복합 기능성 소재로서 응용 가능성이 있음을 시사한다.

감사의 글: 본 연구는 과학기술정보통신부 재원으로 한국연구재단 기초연구사업의 지원(RS-2023-00243822)에 의해 수행되었습니다. 또한 본 연구는 경일대학교 교내학술연구비지원에 의해 수행되었습니다.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참고문헌

- Masuda, T.; Higashimura, T. Synthesis of High Polymers from Substituted Acetylenes: Exploitation of Molybdenum- and Tungsten-Based Catalysts. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 51-56.
- Choi, S. K.; Gal, Y. S.; Jin, S. H.; Kim, H. K. Poly(1,6-heptadiyne)-Based Materials by Metathesis Polymerization. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1645-1681.
- Masuda, T. Substituted Polyacetylenes: Synthesis, Properties, and Functions. *Polymer Rev.* **2017**, *57*, 1-24.
- Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324-1338.
- Wang, Z.; Lin, H.; Zhang, M.; Yu, W.; Zhu, C.; Wang, P.; Huang, Y.; Lv, F.; Bai, H.; Wang, S. Water-Soluble Conjugated Polymers for Bioelectronic Systems. *Materials Horizons* **2023**, *10*, 1210-1233.
- Liu, C.; Shao, L.; Chen, S.; Hu, Z.; Huang, F. Recent Progress in π -Conjugated Polymers for Organic Photovoltaics: Solar Cells and Photodectors. *Prog. Polym. Sci.* **2023**, *143*, 101711.
- Park, J.; Chetan, L.; Kim, H.; Jee, J. S.; Gal, Y. S.; Jin, S. H. New Pyrazine-Based π -Conjugated Polymer for Dopant-free Perovskite Solar Cell. *Macromol. Res.* **2024**, *32*, 505-513.
- Liang, J. Effect of Adjusting Charge Transport on Optoelectronic Performances of Polymer Light-Emitting Diodes Based on SY-PPV. *Macromol. Res.* **2024**, *32*, 853-860.
- Kim, D. PEDOT:PSS-Based High-Performance Thermoelctrics. *Macromol. Res.* **2024**, *32*, 1187-1198.
- Zhao, N.; Jeon, S. J.; Li, Y. Cross-Conjugated Polymer Semiconductors. *Macromol. Rap. Comm.* **2025**, *46*(18), e00281.
- Lee, D. H.; Kim, J. W.; Kim, T. H.; Lee, K. W.; Lee, T. S. Synthesis of NAD-Functionalized Organic Semiconducting Polymer Dots

- for Fluorometric Y-aminobutyric Acid Sensing. *Macromol. Res.* **2025**, 33, 633-641.
12. Lee, G.; Yim, B.; Jang, J.; Jin, E.; Shin, S.; Kim, G.; Lee, J. K.; Kim, D.; Kim, E.; Park, C. Segmented Polyfluorene Copolymers Grafted with Poly(vinylidene fluoride) Chains for Synchronized Piezoelectric Response and Electroluminescence. *Macromol. Res.* **2025**, 33, 1543-1553.
 13. Park, Y. W. Magneto Resistance of Polyacetylene Nanofibers. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2428-2438.
 14. Pasini, D.; Takeuchi, D., Cyclopolymerizations: Synthetic Tools for the Precision Synthesis of Macromolecular Architectures. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 8983-9057.
 15. Misin, V. M.; Maltseva, I. E.; Kazakov, M. E.; Volkov, V. A. The Polymers of Diethynylarenes-Is Selective Polymerization at One Acetylene Bond Possible? A Review. *Polymers* **2023**, 15, 1105.
 16. *Stimuli-Responsive Water-Soluble and Amphiphilic Polymers*; McCormick, C. L., Ed.; ACS Symposium Series 780; American Chemical Society: Washington, 2001.
 17. *Polyelectrolytes and Polyzwitterions: Synthesis, Properties, and Applications*; Lowe, A. B., McCormick, C. L., Eds.; ACS Symposium Series 937; American Chemical Society: Washington, 2006.
 18. Li, T.; Shen, K.; Sun, L.; Jiang, X. Reaction-Induced Patterns: Integrating Self-Organization with Top-Down Guidance. *Acc. Mater. Res.* **2026**, 7, 179-190.
 19. Davidov, B. E.; Krentsel, B. A.; Kchutareva, G. V. Some Peculiarities of the Polymerization of Propiolic Acid and Its Salts. *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp.* **1967**, 16, 1365-1374.
 20. Kawasaki, M.; Masuda, T.; Higashimura, T. Polymerization of 6-Bromo-1-hexyne and 1,6-Dibromo-1-hexyne. *Polymer J.* **1983**, 15, 767-770.
 21. Chen, S. A.; Hua, M. Y. Structure and Doping Level of the Self-Acid-Doped Conjugated Conducting Polymers: Poly(n-(3'-thienyl) alkanesulfonic acids). *Macromolecules* **1993**, 26, 7108-7110.
 22. Hungenberg, J.; Hochgesang, A.; Meichsner, F.; Thelakkat, M. Self-Doped Mixed Ionic-Electronic Conductors to Tune the Threshold Voltage and the Mode of Operation in Organic Electrochemical Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **2024**, 34, 2407076.
 23. Reinheimer, J. D.; Harley, J. D.; Meyers, W. W. Solvent Effects in the Menschutkin Reaction. *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1575-1579.
 24. Zhang, M.; Liu, H.; Shao, W.; Ye, C.; Zhao, Y. Versatile Synthesis of Multiarm and Miktoarm Star Polymers with a Branched Core by Combination of Menschutkin Reaction and Controlled Polymerization. *Macromolecules* **2012**, 45, 9312-9325.
 25. Naga, N.; Inagaki, A.; Narita, T.; Nakano, T. Quaternary Ammonium Ionene Porous Polymers via Menschutkin Reaction of Methylated Polyethyleneimine and Dibromoalkanes. *Mater. Chem. Phys.* **2023**, 297, 127409.
 26. Cuizhi Zhang, C.; Lv, H.; Wang, K.; Sun, P.; Liu, S.; Chu, X.; Yuan, M.; Li, N.; Zhao, S. Poly(Styrene-*b*-Isobutylene-*b*-Styrene) (SIBS)-Based Comb-Shaped Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cell with Three-Dimensional Ordered Phase Separation and Enhanced Conductivity. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 3892-3903.
 27. Okamoto, Y.; Alia, D. Synthesis and Electronic Properties of Polypyridylacetylenes, *Chem. Ind.* **1964**, 29, 1311-1312.
 28. Simionescu, C. I.; Dumitrescu, S.; Percec, V.; Diaconu, I. Polymerization of Acetylene Derivatives. Anion-Radical Salts of TCNQ with Poly(vinyl- and ethynylpyridines). *Materiale Plastice* **1978**, 15, 69-74.
 29. Subramanyam, S.; Blumstein, A. Substituted Extensively Conjugated Ionic Polyacetylenes. *US Patent* 5,037,916, **1991**.
 30. Subramanyam, S.; Blumstein, A. Conjugated Ionic Polyacetylenes. 3. Polymerization of Ethynylpyridinium Salts. *Macromolecules* **1991**, 24, 2668-2674.
 31. Blumstein, A.; Samuelson, L. Highly Conjugated Polyacetylenes: Thin-Film Processing and Potential Applications. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 173-176.
 32. Gal, Y. S.; Lee, W. C.; Kim, S. Y.; Park, J. W.; Jin, S. H.; Koh, K. N.; Kim, S. H. Synthesis and Properties of Poly(2-ethynylpyridinium bromide) Having Propargyl Side Chains. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 3151-3158.
 33. Kim, T.; Jin, S. H.; Park, J. W.; Lim, K. T.; Kim, S. Y.; Gal, Y. S. Polyacetylene Polyelectrolyte via the Non-catalyst Polymerization of 2-Ethynylpyridine using Heptafluorobenzyl Iodide. *J. Ind. Eng. Chem.* **2020**, 87, 130-135.
 34. Kim, T.; Jin, S. H.; Park, J.; Gal, Y. S. Synthesis and Properties of Ionic Polyacetylene Composite from the *In Situ* Quaternization Polymerization of 2-Ethynylpyridine Using Iron(III) Chloride. *Appl. Chem. Eng.* **2024**, 35, 296-302.
 35. Gal, Y. S.; Jin, S. H.; Lim, K. T.; Kim, S. H.; Koh, K. Synthesis and Electro-optical Properties of Self-Doped Ionic Conjugated Polymers: Poly(2-ethynyl-N-(4-sulfobutyl)pyridinium betaine). *Curr. Appl. Phys.* **2005**, 5, 38-42.
 36. Gal, Y. S.; Jin, S. H.; Park, J. W.; Lim, K. T. Conjugated Organic Polymer from the Uncatalyzed Polymerization of 2-Ethynylpyridine via the Ring-Opening of 1,3-Propandiol Cyclic Sulfate. *Synthetic Metals* **2013**, 174, 19-23.
 37. Liu, H.; Kim, D. W.; Blumstein, A.; Kumar, J.; Tripathy, S. K. Nanocomposite Derived from Intercalative Spontaneous Polymerization of 2-Ethynylpyridine within Layered Aluminosilicate: Montmorillonite. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2756-2758.
 38. Zhou, C.; Gao, Y.; Chen, D. Investigation of Pyridine/Propargyl Bromide Reaction and Strong Fluorescence Enhancements of the Resulting Poly(propargylpyridinium bromide). *J. Phys. Chem. B*, **2012**, 116, 11552-11559.
 39. Lee, W. J.; Shin, S.; Han, S. H.; Cho, B. W. Manipulating Interfaces in a Hybrid Solar Cell by In situ Photosensitizer Polymerization and Sequential Hydrophilicity/Hydrophobicity Control for Enhanced Conversion Efficiency. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 193307.
 40. Faulkner, T.; Slany, L.; Sloufova, I.; Vohlidal, J.; Zednik, J. π -Conjugated Polyelectrolytes Derived from 2-Ethynylpyridine: The Effect of Quaternization Agent and Reaction Conditions on the Polymer Structure and SERS Characterization of Nanocomposites with Ag-Nanoparticles. *Macromol. Res.* **2016**, 24, 441-449.
 41. Ko, Y. G.; Kwon, W.; Kim, D. M.; Kim, K.; Gal, Y. S.; Ree, M. Electrically Permanent Characteristics of an Ionic Conjugated

- Polymer. *Polym. Chem.* **2012**, 3, 2028-2033.
42. Lingappan, N.; Gal, Y. S.; Kang, D. J.; Lim, K. T. Spontaneous Polymerization of 2-Ethynylpyridine with Acylated Multi-walled Carbon Nanotubes in Supercritical Carbon Dioxide and Their Optical and Electrochemical Performance. *J. Supercritical Fluids* **2014**, 95, 431-436.
43. Zhang, L.; Lou, X.; Yu, Y.; Qin, J.; Li, Z. A New Disubstituted Polyacetylene Bearing Pyridine Moieties: Convenient Synthesis and Sensitive Chemosensor toward Sulfide Anion with High Selectivity. *Macromolecules* **2011**, 44, 5158-5193.
44. Nam, S.; Seo, J.; Han, H.; Kim, H.; Hahm, S. K.; Ree, M.; Gal, Y. S.; Anthopoulos, T. D.; Bradley, D. D. C.; Kim, Y. >10% Efficiency Polymer:Fullerene Solar Cells with Polyacetylene-Based Polyelectrolyte Interlayers. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, 3, 1600415.
45. Aryal, U. K.; Chakravarthi, N.; Park, H. Y.; Bae, H.; Jin, S. H.; Gal, Y. S. Highly Efficient Polyacetylene-Based Polyelectrolytes as Cathode Interfacial Layers for Organic Solar Cell Applications. *Org. Elec.*, **2018**, 53, 265-272.

출판자 공지사항: 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.