

(Z)-1-(4-브로모페닐)-1-페닐-2-(4-tert-부틸페닐)에텐의 합성 및 X-선 구조분석

김철배 · 조현종 · 이성경 · 박광용[†]

중앙대학교 화학신소재공학부
(2009년 4월 1일 접수, 2009년 4월 27일 채택)

Synthesis and X-ray Structure Analysis of (Z)-1-(4-Bromophenyl)-1-phenyl-2-(4-tert-butylphenyl)ethene

Chul-Bae Kim, Hyun-Jong Cho, Sung-Kyung Lee, and Kwangyong Park[†]

School of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea
(Received April 1, 2009; accepted April 27, 2009)

유기발광다이오드의 청색 발광 물질로 많은 관심을 받고 있는 디스티릴아릴렌 화합물들의 합성 과정에서 핵심적인 중간체인 브로모트리페닐에틸렌 화합물들은 브로모벤조페논과 벤질포스포네이트의 반응을 통하여 얻어진다. 이 반응은 분리하기 어려운 (Z)-와 (E)-기하이성질체가 60 : 40의 비율로 생성한다. 본 연구에서는 2-프로판올을 이용한 재결정법을 통하여 (Z)-이성질체를 간단하게 분리하였다. X-ray를 이용하여 (Z)-이성질체의 결정 구조를 살펴본 결과, tert-부틸페닐 고리와 브로모페닐 고리 간의 dihedral angle은 56.5(4)°이며 브로모페닐 고리와 페닐 고리 간의 dihedral angle은 74.1(4)°였다.

As important intermediates for blue emitting materials of organic light-emitting diodes, bromotriphenylethylene derivatives for distyrylarylenes are prepared by reactions of bromobenzophenone with benzylphosphonates. The reaction produces a 60 : 40 mixture of (Z)- and (E)-geometric isomers that are difficult to be resolved. The (Z)-isomer is successfully isolated by a selective recrystallization process using 2-propanol as a solvent. The X-ray structure analysis of (Z)-isomer shows that dihedral angles between tert-butylphenyl ring and bromophenyl ring and between bromophenyl ring and phenyl ring are 56.5(4)° and 74.1(4)°, respectively.

Keywords: single crystal, X-ray structure analysis, triphenylethene, Horner-Wadsworth-Emmons

1. 서 론

차세대 디스플레이로 각광받고 있는 organic light-emitting diodes (OLED)의 발광재료 개발을 위한 연구는 전 세계적으로 꾸준히 진행되어 왔으며, 적색과 녹색 발광재료의 경우 상용화에 필요한 수준에 필적하는 재료들이 보고되고 있다. 하지만 청색 발광재료의 경우에는 고효율과 장수명의 특성을 갖는 재료가 아직 개발되지 못한 실정으로서, 색순도와 발광효율 및 안정성 모두를 만족하는 청색 발광재료의 개발이 절실히 요구되는 상황이다.

Distyrylarylene (DSA) 유도체들은 특유의 광학적 특성과 전기적 특성으로 인해 많은 관심을 받아 왔다[1-3]. 특히 Idemitsu Kosan사에서 OLED의 청색 발광물질로 DSA 유도체들을 개발하기 시작한 이후, DSA 계열의 화합물들은 청색 발광을 위한 대표적인 화합물로 인식되어 왔다[4]. 이에 따라 DSA 유도체들의 합성 및 OLED용 청색 재료로서의 평가에 관한 연구들이 꾸준히 보고되고 있다[5,6]. 또한 DSA 화합물들은 고분자 발광 물질의 단량체로도 적용되고 있으며[7,8], 최근에는 유기 전계효과 트랜지스터(OFET)로도 활용될 수 있는 가능성이

보고되는 등[9,10] 많은 관심을 모으고 있다.

Horner-Wadsworth-Emmons 반응은 카보닐 화합물과 벤질포스포네이트가 반응하여 올레핀을 형성하는 반응이다[11]. 이러한 이유로 공액 탄화수소 구조를 필요로 하는 청색 유기 발광재료의 합성 경로에서 아주 유용하게 사용되어 왔다[12,13]. 이 반응은 알데히드의 경우에는 입체선택성이 우수하여 (E)-이성질체를 주로 생성하는 것으로 보고되어 있다[13]. 하지만 구조적으로 좌우가 유사한 형태의 케톤을 이용한 반응에서는 입체선택성이 현저히 떨어지게 되어 (E)-이성질체와 (Z)-이성질체가 모두 생성된다[14]. 이렇게 생성된 두 이성질체는 매우 유사한 물리적 특성으로 인해 분리가 대단히 어렵다. 이 두 이성질체를 분리하지 않은 채 발광재료 합성에 이용할 경우 최종 발광재료의 구조와 전기적 특성 간의 상관관계를 파악하기 어려워, 재료의 발광 메커니즘 규명이나 특성 개선이 어려워지는 문제가 발생한다. 또한 한 가지 형태의 이성질체로 존재하는 경우가 DSA를 단량체로 하는 고분자 발광재료개발에서 중합이 용이한 것으로 알려져 있다[8]. 따라서 이 두 이성질체를 효과적으로 분리하는 기술이 절실히 요구된다.

본 연구실에서는 효율적인 청색 발광재료 개발을 위한 연구의 일환

[†] 교신저자 (e-mail: kypark@cau.ac.kr)

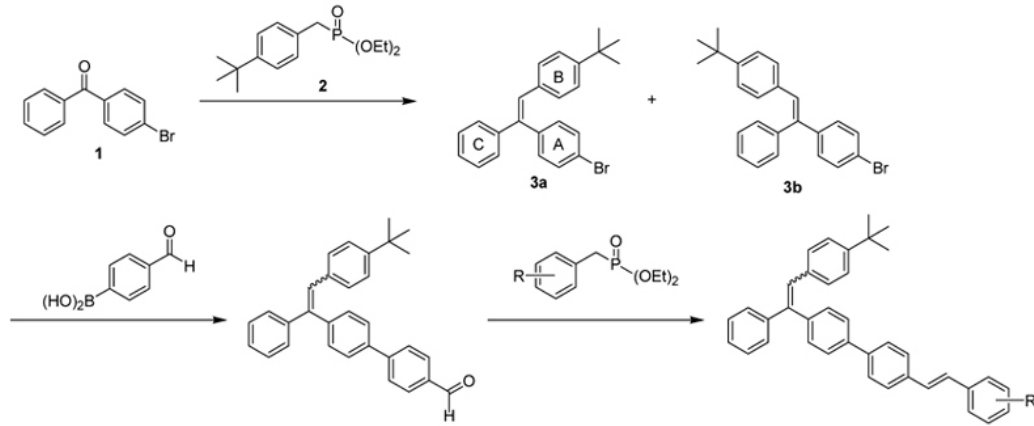


Figure 1. Representative synthesis of unsymmetrical DSA derivatives.

으로 비대칭 DSA 화합물들을 합성하는 연구를 수행하여 왔다. 우수한 특성의 발광재료 개발을 위해 다양한 구조의 화합물들을 합성하고 평가함으로써, 재료의 분자구조와 특성 간의 상관관계를 규명해보고자 하였다. Figure 1은 본 연구실에서 비대칭 DSA 유도체를 합성하는 대표적인 과정을 보여주고 있다. 하지만 합성 경로의 첫 단계인 브로모벤조페논의 Horner-Wadsworth-Emmons 반응에서는 (Z)-1-(4-Bromophenyl)-1-phenyl-2-(4-tert-butylphenyl)ethene (3a)와 (E)-1-(4-Bromophenyl)-1-phenyl-2-(4-tert-butylphenyl)ethene (3b)가 60 : 40의 비율로 생성되었으며, 두 이성질체는 유사한 물리적 특성으로 인하여 크로마토그래피 등의 방법으로도 쉽게 분리할 수 없었다. 이는 단일 형태의 발광재료 합성을 어렵게 하여, 결과적으로 우수한 발광재료 개발 연구에 큰 장애요인으로 작용하였다.

본 연구에서는 2-프로판올을 사용한 재결정법으로 두 이성질체를 매우 간단하고 효율적으로 분리할 수 있었다. 이러한 형태의 이성질체의 분리는 우리가 아는 범위 내에서는 기존에 보고된 바가 없다. 또한 3a의 단결정을 얻음으로써 X-선 구조분석을 통하여 두 화합물의 분자구조를 확인하고 결정 구조를 밝힐 수 있었다. 이에 유기 발광재료 합성 과정에서 매우 유용한 중간체인 브로모트리페닐에틸렌 이성질체의 효율적인 분리 방법을 기술하고 3a의 결정 구조를 보고하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험장치

기체크로마토그래피(GC) 분석은 DS6200 Gas Chromatography를 사용하여 시료를 1 μ L 주입하고 초기 150 $^{\circ}$ C에서 2 min간 유지한 뒤 분당 20 $^{\circ}$ C씩 270 $^{\circ}$ C까지 상승시키는 조건에서 수행하였다. 박막크로마토그래피(TLC)는 silica gel 60 F254에 시료를 n-헥산 : 디에틸에테르(1 : 1) 전개용매를 이용하여 전개한 후 분석하였다. 1 H NMR은 Bruker사에서 제작한 Avance-500WB 모델을 사용하여 500 MHz에서 분석하였으며, chemical shift (δ)는 트리메틸실란(TMS)의 피크를 0으로 하여 측정하였다. 테트라하이드로퓨란(THF)은 나트륨과 벤조페논과 함께 증류하여 사용하였다. 모든 초차류는 경질유리로 제작된 제품을 오븐에서 12 h 이상 건조한 뒤 사용하였으며, 반응은 아르곤 분위기에서 진행하였다.

2.2. (Z)-1-(4-Bromophenyl)-1-phenyl-2-(4-tert-butylphenyl)ethene (3a) 합성

4-브로모벤조페논 (1, 27.0 mmol, 5.00 g)을 THF (200 mL)에 녹인 용액에 디에틸-4-tert-부틸벤질포스포네이트(2, 35.1 mmol, 9.98 g)와 포타슘 tert-부톡사이드 (54.0 mmol, 6.06 g)를 THF (54 mL)에 녹인 용액을 상온에서 가한 후 환류조건에서 3 h 동안 교반하며 반응하였다. 상온으로 온도를 낮추고 TLC를 통하여 4-브로모벤조페논이 모두 사라진 것을 확인한 뒤, 에틸아세테이트(300 mL)로 희석하여 1% 염산 수용액(200 mL)과 물(600 mL), 포화 염화나트륨 수용액을 이용하여 세척하였다. 이 용액을 $MgSO_4$ 로 건조하고 진공에서 응축하여 3a와 3b가 60 : 40의 비율로 섞여있는 혼합물 형태의 생성물을 얻었다.

2.3. (Z)-1-(4-Bromophenyl)-1-phenyl-2-(4-tert-butylphenyl)ethene (3a) 단결정 형성 및 분리

위의 반응에서 얻은 반응혼합물을 최소한의 끓는 2-프로판올에 녹인 후 상온으로 서서히 식혀 재결정을 수행하였다. 한 번의 재결정으로는 순수한 3a를 얻기 어려웠으며, 재결정 과정을 3회 반복함으로써 매우 순수한 상태의 3a (4.40 g, 51%)를 바늘 모양의 단결정으로 얻었다. (Z)-이성질체 3a를 결정 형태로 추출하고 남은 용액의 용매를 제거하여 얻은 혼합물을 사용하여 2-프로판올에서 다시 재결정을 실시하면 소량의 (E)-이성질체 3b의 단결정을 얻을 수 있었다.

2.4. (Z)-1-(4-Bromophenyl)-1-phenyl-2-(4-tert-butylphenyl)ethene (3a) X-선 구조분석

단결정 (0.40 \times 0.10 \times 0.06 mm)의 X-선 회절 데이터는 293(2) K에서 흑연으로 단색광화한 MoK α radiation ($\lambda = 0.71073$ \AA)을 사용한 Bruker SMART APEXII diffractionmeter로 $2.31^{\circ} \leq \theta \leq 20.52^{\circ}$ 구간에서 얻었다. 화합물의 결정구조는 SHELXTL 프로그램과 SAINT 프로그램을 사용하여 직접법을 적용시켜 해석하였으며, 수소원자를 제외한 모든 원자의 좌표는 최소자승법을 이용한 정밀화 과정을 통하여 결정하였다. 모든 수소원자의 위치는 기하학적 구조를 고려하였으며, C-H 결합의 길이는 0.93 또는 0.96 \AA 으로 고정하였다. 메틸-H는 U_{iso} 를 $1.2U_{eq}(C)$ 또는 $1.5U_{eq}(C)$ 으로 하는 Riding 모델을 적용시켜 계산하여 결정하였다. 수소원자를 제외한 모든 원자의 위치와 온도인자는 비등방적으로 정밀화하였으며, 최종 정밀화에서 얻어진 R 값은 0.075이다. 화합물 분자구조 그래픽은 ORTEP-3 프로그램[16] 사용

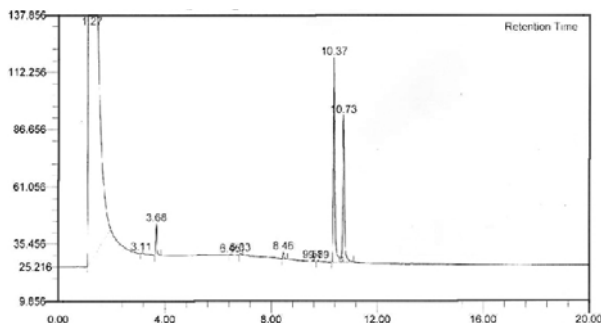
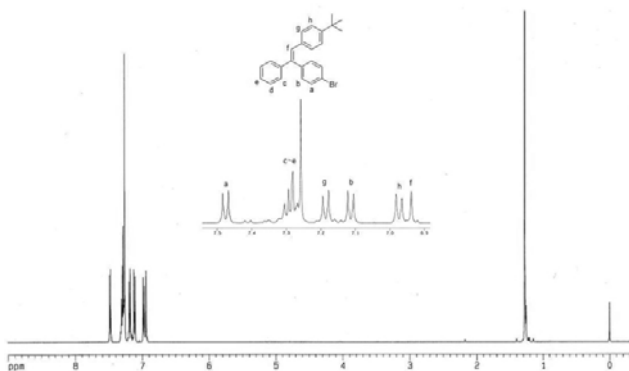
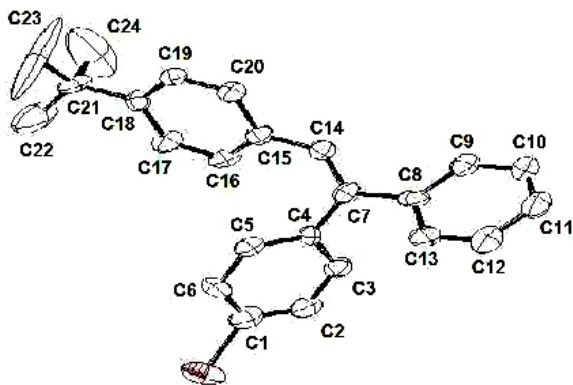


Figure 2. GC analysis of the crude product.

Figure 3. ^1H NMR spectra of **3a**.Figure 4. Molecular structure of compound **3a**, showing 50% probability displacement ellipsoids and the atom-numbering scheme.

하여 얻었다.

3. 결과 및 고찰

브로모벤조페논과 벤질포스포네이트 간의 Horner-Wadsworth-Emmons 반응으로 얻어진 생성물을 GC를 통하여 분석한 결과, (Z)-이성질체와 (E)-이성질체가 60 : 40의 비율로 생성됨을 확인하였다(Figure 2). Figure 2에서 응답시간 10.37 min에 나오는 피크가 화합물 **3a**이며 10.73 min에 나타나는 피크가 화합물 **3b**인 것으로 분석 결과 확인되었다. 이 두 이성질체의 혼합물을 2-프로판올 용매로 사용하여 재결정을 3회 실시한 결과, 순수한 (Z)-이성질체 **3a**를 51% 수율로 얻을 수

Table 1. Crystal Data and Structure Refinement Parameters of Compound **3a**

Crystal data	
Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{Br}$
Formula weight	391.33
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a (Å)	9.586(1)
b (Å)	12.229(2)
c (Å)	18.214(2)
α (°)	96.100(3)
β (°)	100.262(3)
γ (°)	110.007(3)
Volume (Å ³)	1941.8(5)
Z	4
R1(wR2)[I>2 σ (I)]	0.0510 (0.0755)

Table 2. Selected Bond Lengths (Å) and angles of Compound **3a**

C(4)-C(7)	1.486(9)
C(7)-C(8)	1.484(9)
C(7)-C(14)	1.338(9)
C(14)-C(9)	1.474(9)
C(4)-C(7)-C(8)	116.6(6)
C(4)-C(7)-C(14)	122.9(6)
C(8)-C(7)-C(14)	120.5(7)
C(7)-C(14)-C(15)	131.7(7)
C(7)-C(14)-H(14)	114.2
C(15)-C(14)-H(14)	114.2

있었다.

Figure 3은 **3a**의 ^1H NMR 결과를 나타내고 있다. 부틸기의 수소원자들은 δ 1.27에 singlet으로 나타나 있으며, 그 외 수소원자들은 Figure 3에 보이듯이 모두 δ 6.9~7.5 사이에 나타났다. 중앙의 비닐 수소원자는 δ 6.94에서 singlet을 형성한다. 수소원자 h와 g는 각각 δ 6.97과 δ 7.18에서 $J = 8.4$ Hz인 한 쌍의 doublet으로 나타난다. 또한 δ 7.11의 피크는 δ 7.47의 피크와 짝을 이루며 $J = 8.4$ Hz인 doublet 한 쌍을 형성하여 각각 b와 a의 것으로 해석된다. 페닐 고리의 수소원자 c-e는 δ 7.27~7.30에서 multiplet으로 나타났다.

화합물 **3a**의 결정구조를 X-선 회절분석을 통하여 확인하였다(Figure 4). 회절실험에서 얻은 결정학적 자료와 실험조건들은 Table 1에 정리하였으며, 중요한 결합길이와 각도는 Table 2에 정리하였다. 이중결합인 C7=C14의 결합길이가 1.338(9) Å으로 문헌에 보고된 cis-스틸벤의 결합길이[17]나 trans-스틸벤의 결합길이[18]에 비해 긴 것으로 확인되었다. 벤젠고리 A, B, C 간의 dihedral angle은 A와 B가 56.5(4)°이고 A와 C는 74.1(4)°였다. 또한 C7-C14-C15-C20, C14-C7-C8-C13, C5-C4-C7-C14의 torsion angle은 각각 158.5(9), 143.7(8), 128.5(9)인 것으로 확인되었다. 관찰된 dihedral angle과 torsion angle을 바탕으로 화합물 **3a**는 평면 구조로부터 상당히 벗어나 있음을 알

수 있다. 이는 비닐기의 세 페닐고리들 간의 입체장애 때문에 생기는 현상으로 보이며, (E)-이성질체의 단결정 구조[19]에서도 유사한 결합 길이와 결합각이 관찰된 바 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 4-브로모포스포네이트와 벤질포스포네이트 간의 반응에서 생성된 (E), (Z)-이성질체 중 재결정을 통하여 (Z)-이성질체를 단결정 형태로 분리하고 X-선 구조분석을 통하여 그 구조를 규명하였다. 트리페닐에틸렌 화합물의 결정구조에서 torsion angle이 180°와 큰 차이를 보이고 있어 세 개의 벤젠고리가 평면 구조에서 크게 벗어나 있음을 확인하였고, C=C의 결합길이도 일반적인 스티벤 구조에 비해 긴 것을 확인하였다. 발광재료 합성 과정에 필요한 중간체의 간편한 분리 정제와 이에 따른 양산화를 가능하게 하는 본 결과는 우수한 특성의 발광재료를 개발하고 발광 메커니즘을 이해하기 위해 필요한 다양한 발광재료 합성 및 평가에 도움을 줄 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 중앙대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. Y.-X. Li, X.-T. Tao, F.-J. Wang, T. He, L.-L. Zhang, and M.-H. Jiang, *Chem. Phys. Lett.*, **470**, 264 (2009).
2. P.-I. Shih and C.-F. Shua, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 251110 (2006).
3. H.-J. Su, F.-I. Wu, Y.-H. Tseng, and C.-F. Shu, *Adv. Funct.*

- Mater.*, **15**, 1209 (2005).
4. C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, and T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3853 (1995).
5. S.-W. Wen, M.-T. Lee, and C. H. Chen, *IEEE J. Display Tech.*, **1**, 90 (2005).
6. L. S. Hung and C. H. Chen, *Mater. Sci. Eng. R-Rev. J.*, **39**, 143 (2002).
7. R. T. Williams, P. Hodge, and S. Yeates, *React. Funct. Polym.*, **67**, 1061 (2007).
8. R. T. Williams, P. Hodge, and S. Yeates, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 569 (2008).
9. T. Sakanoue, M. Yahiro, C. Adachi, J. H. Burroughes, Y. Oku, N. Shimoji, T. Takahashi, and A. Toshimitsu, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 053505 (2008).
10. T. Sakanoue, M. Yahiro, C. Adachi, H. Uchiuzou, T. Takahashi, and A. Toshimitsu, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 171118 (2007).
11. W. W. Wadsworth and W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1733 (1961).
12. Y. Chen and S.-P. Lai, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **39**, 2571 (2001).
13. C. Cho and K. Park, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **28**, 1159 (2007).
14. C. Schmidt, N. H. Chishti, and T. Breining, *Synthesis*, 391 (1982).
15. Bruker. SMART and SAINT. Version 5.0. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
16. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **30**, 565 (1997).
17. L. Gao, H. Peng, and H.-W. He, *Acta. Cryst. E***62**, o5032 (2008).
18. K. Ogawa, T. Sabo, S. Yoshimura, Y. Takeuchi, and K. Toriumio, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1041 (1992).
19. C.-B. Kim, C.-H. Cho, K. Y. Chai, and K. Park, *Acta. Cryst.*, **E64**, o457 (2008).