

6,7-Dibromo-1,4-dihydropentiptycene-1,4-epoxide의 합성

양진석¹ · 엄성용¹ · 박철영^{2†}

Synthesis of 6,7-Dibromo-1,4-dihydropentiptycene-1,4-epoxide

Jinseok Yang¹, Sungyong um¹ and Cheolyoung Park^{2†}

Abstract

Pentiptycene and its derivatives having cavity, π - π stacking prohibition, and AIEE functionalities were synthesized. 6,7-Dibromo-1,4-dihydropentiptycene-1,4-epoxide was obtained from the reaction of 6,7-dibromo-1,4-dihydronaphthalene-1,4-epoxide and anthracene. All the synthesized compounds were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ¹H-NMR, and ¹³C-NMR spectroscopy. Prepared pentiptycene derivatives could be useful precursor for organofluorene compounds which could be an excellent candidate for electronic devices such as organic light-emitting diodes (OLED's) and chemical sensor.

Key words : Benzo annulated silafluorene, OLED, Chemical Sensors

1. 서 론

1990년에 Burroughes등에 의해 처음 고분자 전자발광 화합물이 발견된 후로 전자발광 화합물은 최근까지 지속적인 관심의 대상이 되어왔다.^[1] 형광성과 전자발광성은 둘 다 전자와 홀의 재결합으로 기인한다. 전자는 광 들뜸 현상으로부터 형성된 경우이며, 후자는 전자와 홀을 주입 시켜 생성된 상반된 차지를 띤 polaron들의 재결합으로부터 형성된다.^[2] 이들의 독특한 광학적 그리고 전자기적 특성은 다이오드, 트랜지스터, 센서, 그리고 발광 다이오드 등에 이용된다.^[3,4] 신소재의 우수한 구조적 성질과 높은 효율의 발광성 그리고 다양한 유도체의 합성 등의 적절한 배합은 대형 발광 디스플레이 산업 및 센서의 발전에 중요한 요소들이다.^[5,6] 전자발광 효율은 분자 층 사이의 맞닿는 부분에서 전자나 홀의 에너지 벽을 조절함으로써도 증가시킬 수 있지만 또 다른 방법으로는 분자 구조를 변형시켜 분자를 화학적으로 조절 하여 증가시킬 수 있다.^[7,8] 분

자설계로 디스플레이 및 센서과학을 구현하기 위해 극복해야 할 기존 연구의 문제점을 단계별로 간략히 살펴보면 벤젠고리의 평면성을 이용한 공간적 분자구조 설계와 합성된 분자들의 발광효율을 극대화할 수 있다. 먼저 디스플레이와 센서에 응용하기 위해서는 분자의 구조를 변형함으로써 발광효율의 극대화와 이를 통한 감지한계를 낮추는 것이 중요하다고 할 수 있다. 최근 MIT의 Swager 그룹은 이와 같은 π - π 겹침을 허용하지 않는 구조를 갖는 pentiptycene 고분자 화합물을 개발하여 발광효율을 증가시켜 TNT와 같은 폭발물을 탐지하는 화학센서를 개발하여 보고한 바 있다.^[9] Pentiptycene 고분자 화합물은 선형 고분자로서 프로펠라 구조를 가지고 있으며 고분자 층간에 분석물질들이 삽입할 수 있는 cavity를 형성하여 화학센서로 활용되고 있으며 그 외에도 여러 가지 iptycene 을 함유하는 수많은 고분자를 합성하고 그 광학적 특성을 이용하여 응용분야에 활용하고 있다. 나노응집체의 응집유도 발광성 증가(Aggregation-Induced Emission Enhancement, AIEE) 특성에 관한 연구는 최초로 Ben Z. Tang 그룹에 의해 발견되었으며^[10] 현재 다른 응용 분야에 접목하는 연구가 진행되고 있으나 실올(silole) 단분자에 국한되어 더 이상 AIEE 특성을 나타내는 화합물이 발견되지 않고 있다. 따라서 이에 본 연구실에서 개발하려고 하는 pentiptycene 유도체들은 pentiptycene 구조로

¹조선대학교 화학과(Department of Chemistry, Chosun University, Gwangju, 501-759, South Korea)

²한국생산기술연구원 호남권 기술본부(Korea Institute of industrial technology, Oryong-dong, Gwanju, 110-9, Korea)

†Corresponding author: antekki@gmail.com

(Received : June 14, 2010, Revised : June 21, 2010,

Accepted : June 24, 2010)

인한 프로펠라 구조를 가지고 있어 π - π 겹침(stacking)을 방지하여 나노 응집체가 형성되었을 때 AIEE 현상을 가질 수 있는 유일한 분자로 사료된다. 이에 본 연구실에서는 이런 기능(cavity 기능, π - π 겹침 방지기능, 그리고 AIEE 기능)을 모두 가질 수 있는 pentiptycene 및 그 유도체들을 합성하는 연구를 수행하였다. 본 연구는 pentiptycene 구조를 확장한 extended iptycene 구조를 갖는 tetryptycene 및 그 유도체들의 합성방법에 도움을 줄 것으로 기대된다.

본 연구에서는 앞에서 설명한 바와 같이 분자구조로 인한 cavity 기능, π - π 겹침 방지기능, 그리고 AIEE 기능을 갖는 분자를 합성하기 위한 전 단계의 전구체로서 기능화된 dibromo dihydropentiptycene epoxide를 합성하여 보고하였다.

2. 실험

2.1. 일반적 사항

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 화합물의 합성은 아르곤 기체 하에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들, 1,4-dibromobenzene, n-butyllithium, anthracene, iron bromide, bromine, furan 등은 Aldrich사와 Fluka사에서 구입하여 사용하였으며 용매는 아르곤 가스 하에서 sodium/benzophenone와 함께 24 시간 이상 환류 시킨 후 무수의 toluene와 diethyl ether, hexane, xylene등을 사용하였다. 광학 측정시 사용되는 용매인 tetrahydrofuran는 Fisher사에서 HPLC grade를 구입하여 다른 처리 없이 사용하였다. 전자 흡광 스펙트럼은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimadzu)를 이용하여 얻었다. FT-IR 스펙트럼은 diffuse reflectance (Spectra-Tech diffuse reflectance attachment)방식을 이용하여 Nicolet model 5700을 이용하여 측정 하였다. 화합물의 구조 분석은 Bruker AC-300 MHz spectrometer(^1H NMR, 300.1 MHz과 ^{13}C NMR, 75 MHz)를 이용하여 얻었다. NMR 용매 chloroform- d 는 하루 동안 CaH_2 로 교반시켜 잔류 수분을 제거하여 사용하였다. NMR 피크의 chemical shift는 part per million (d ppm)으로 얻어지게 된다.

2.2. 1,2,4,5-Tetraboromobenzene의 합성

1,4-Dibromobenzene (100 g, 0.42 mol)을 아르곤 가스 하에서 carbon tetrachloride (600 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응용기는 oil bath를 이용하여 온도를 50-60°C 까지 올려준다. 온도가 50-60°C가 되면 bromine을 dropping funnel을 이용하여 1-2시간 동

안 천천히 첨가 하여 준다. Bromine이 다 첨가되면 온도를 70-75°C 까지 올린 다음 12시간 이상 환류교반 시켜준다. 반응종료 후 온도를 상온으로 낮춰 준 다음 20% Na_2SO_3 용액 (1000 mL)로 중화작업을 실시한다. 용액색깔이 미색으로 되어야 중화가 완료되므로 미색이 될 때까지 반복하여 실시해준다. 교반 30분 후 CCl_4 (100 mL) 추가 교반하여 일차 여과하고 여액을 층 분리, 파우더는 따로 보관하여 준다. CCl_4 층을 MgSO_4 사용하여 잔여 수분을 제거 시켜준 후 유기용매는 감압 하에서 증발시켜 제거 시켜준 다음 파우더와 혼합하여 toluene (250 mL)를 가하고 30 분간 환류 교반 시킨 다음 0°C 얼음물에서 온도를 낮추 주면서 교반 시켜준다. 얻어진 흰색 생성물을 여과하여 hexane으로 세척한 후 감압 하에서 건조 시켜준다.

2.3. 6,7-Dibromo-1,4-dihydronaphthalene-1,4-epoxide의 합성

250 mL 플라스크에 dropping funnel을 연결시켜 1,2,4,5-tetrabromobenzene (10 g, 25.40 mmol)을 넣고 toluene (200 mL)을 첨가하여 녹인다. Furan (10 mL, 25.40 mmol)을 dropping funnel에 넣고 천천히 첨가해 준 후 첨가가 종료되면 acetone bath를 이용하여 -78°C로 낮춰준 후 아르곤 가스 하에서 dropping funnel에 n-butyllithium (16 mL, 25.40 mmol)를 넣고 3시간동안 첨가하여준다.

n-Butyllithium의 첨가가 종료되면 acetone bath를 제거 한 후 12시간 동안 반응시킨다. 12 시간 후 dropping funnel을 제거하고 얻어진 생성물을 감압하여 용매를 제거하고 methanol을 이용하여 생성물을 석출한다.

2.4. 6,7-Dibromo-1,4-dihydropentiptycene-1,4-epoxide의 합성.

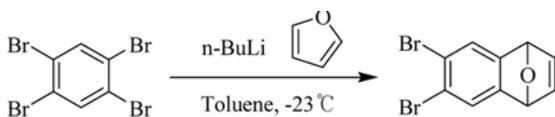
3구 플라스크에 6,7-dibromo-1,4-dihydronaphthalene-1,4-epoxide (1.6 g, 3 mmol)을 첨가한 후 ethanol 40 mL를 이용하여 녹인다. Ethanol을 넣은 플라스크에 perchloric acid(0.3 g, 3 mmol)을 천천히 첨가하여 준다. Perchloric acid의 첨가가 끝난 후 5시간 동안 환류교반 시킨다. 다시 온도를 상온으로 만들고 증류수 200 mL를 첨가한다. 생성물을 필터한 후 methanol을 이용하여 씻어주면 6,7-dibromo-1,4-dihydropentiptycene-1,4-epoxide를 얻을 수 있다.

3. 결과 및 고찰

6,7-Dibromo-1,4-dihydronaphthalene-1,4-epoxide는

1,2,4,5-tetrabromobenzene과 n-butyllithium을 반응하여 dibromobenzene으로 만든 후 furan과 Diels-Alder reaction을 통하여 합성된다. 생성물은 epoxide 단량체 (monomer)와 이합체 (dimer)가 얻어지며 정제는 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 순수한 생성물을 얻었다. Dibromo dihydronaphthalene epoxide을 합성하기 위한 준비 물질인 1,2,4,5-tetrabromobenzene은 $^1\text{H-NMR}$ 과 $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopy를 이용하여 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.86$ (s, 2H)에서 볼 수 있었고 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 124.40, 137.28$ 에서 피크를 확인하였다. Dibromo dihydronaphthalene epoxide의 합성 방법은 아래의 도식 1에 나타내었다. 합성된 dibromo dihydronaphthalene epoxide는 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)과 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) 그리고 IR 스펙트럼을 통하여 특성을 조사하였다.

먼저 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)를 측정 한 결과 $\delta = 5.64$ (s, 2H), 6.98 (s, 2H), 7.45 (s, 2H)에서 나타났으며 epoxide 그룹의 수소에 관한 피크가 5.64 ppm에서 확인 되었다. $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3)은 $\delta = 81.76, 120.61, 125.43, 142.68, 150.19$ 에서 각각 피크를 확인할 수 있었으며 epoxide 그룹의 탄소에 관한 피크가 81.76 ppm에서 확인 되었다. 또한 IR 스펙트럼



도식 1. 6,7-Dibromo-1,4-dihydronaphthalene-1,4-epoxide의 합성.

Scheme 1. Synthesis of 6,7-dibromo-1,4-dihydronaphthalene-1,4-epoxide.

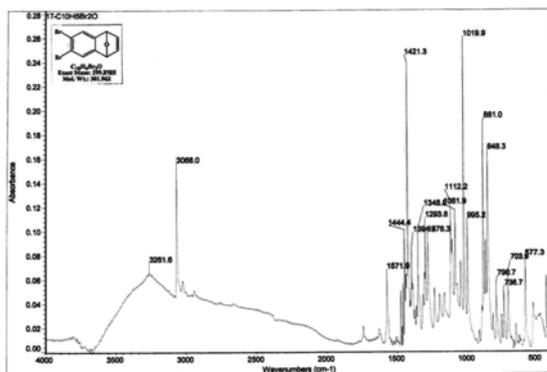


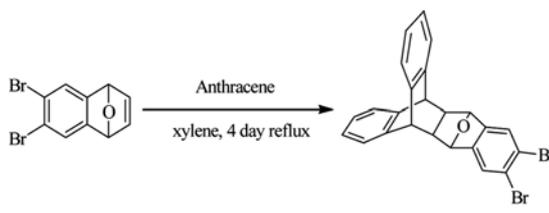
그림 1. 6,7-Dibromo-1,4-dihydronaphthalene-1,4-epoxide의 IR 스펙트럼.

Fig. 1. IR spectrum of 6,7-dibromo-1,4-dihydronaphthalene-1,4-epoxide.

역시 그림 1에서 볼 수 있듯이 3260 cm^{-1} 에서 dibromo dihydronaphthalene epoxide의 O가 나타남을 알 수 있다.

6,7-Dibromo-1,4-dihydropentiptycene-1,4-epoxide의 합성은 앞에서 언급한 dibromo dihydronaphthalene epoxide를 이용하여 anthracene를 첨가하여 환류교반하면 합성될 수 있으며 도식 2에 나타 내었다.

Dibromo dihydropentiptycene epoxide 또한 anthracene과 Diels-Alder reaction을 통하여 합성되며 부가물로 anthracene 두 분자가 반응하여 얻어지는 tetrahydroheptiptycene diepoxide가 얻어지며 정제는 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 순수한 생성물을 얻었다. Dibromo dihydropentiptycene epoxide는 dibromo dihydronaphthalene epoxide와 마찬가지로 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3), $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3)과 IR 스펙트럼을 통하여 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)은 $\delta = 2.24$ (s, 2H), 4.41 (s, 2H), 4.89 (s, 2H), 7.03 (dd, 2H), 7.16 (dd, 2H), 7.24 (m, 4H), 7.40 (s, 2H)에서 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3)은 $\delta = 47.21, 48.45,$



도식 2. 6,7-Dibromo-1,4-dihydropentiptycene-1,4-epoxide의 합성.

Scheme 2. Synthesis of 6,7-Dibromo-1,4-dihydropentiptycene-1,4-epoxide.

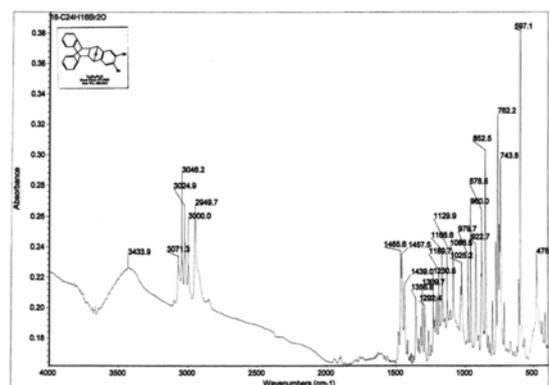


그림 2. 6,7-Dibromo-1,4-dihydropentiptycene-1,4-epoxide의 IR 스펙트럼.

Fig. 2. IR spectrum of 6,7-Dibromo-1,4-dihydropentiptycene-1,4-epoxide.



그림 3. 6,7-Dibromo-1,4-dihydropentiptycene-1,4-epoxide의 분자 구조.

Fig. 3. Molecular structure of 6,7-Dibromo-1,4-dihydropentiptycene-1,4-epoxide.

80.82, 123.61, 123.81, 124.17, 125.31, 125.90, 126.17, 128.17, 141.10, 143.84에서 각각 확인할 수 있었다. 또한 IR 스펙트럼 역시 아래의 그림 2에서 볼 수 있듯이 3260 cm^{-1} 에서 dibromo dihydropentiptycene epoxide의 O가 나타남을 알 수 있었고 3000 cm^{-1} 에서 결합된 anthracene의 aromatic C-H결합에 대한 피크가 나타남을 알 수 있다.

그림 3은 합성되어진 dibromo dihydropentiptycene epoxide의 분자 구조를 나타낸 그림으로 보는 바와 같이 분자 구조 사이에 cavity 구조를 갖고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

6,7-Dibromo-1,4-dihydropentiptycene-1,4-epoxide는 벤젠 고리가 연결된 triptycene 구조를 함유하고 있어 그 사이에 공극 구조를 형성할 수 있다. Dibromo dihydropentiptycene epoxide는 Dibromo dihydronaphthalene epoxide을 이용하여 합성되었고 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)와 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3), 그리고 FT-IR spectroscopy을 통하여 확인할 수 있었다. 위의 연구결과들을 토대로 앞으로 dibromo dihydropentiptycene epoxide를 이용하여 벤젠고리가 연결된 triptycene 유도

체들을 합성한다면 OLED의 소자로서 훌륭한 신소재가 될 수 있을 것이며 더 나아가 폭발물 센서로서의 응용도 가능 할 것이다.

참고문헌

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature*, Vol. 347, p. 539, 1990.
- [2] D. D. C. Bradley, "Molecular electronics-Aspects of the physics", *Chem. Brit.*, Vol. 27, p. 719, 1991.
- [3] J. H. Burroughes, C. A. Jone, and R. H. Friend, "New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors", *Nature*, Vol. 335, p. 137, 1988.
- [4] Y. Yang and A. J. Heeger, "A new architecture for polymer transistors", *Nature*, Vol. 372, p. 344, 1994.
- [5] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, and W. R. Salaneck, "Electroluminescence in conjugated polymers", *Nature*, Vol. 97, p.121, 1999.
- [6] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, and R. W. Gymer, "Chemical tuning of electroluminescent copolymers to improve emission efficiencies and allow patterning", *Nature*, Vol. 356, pp.47-49, 1992.
- [7] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, and A. B. Holmes, "Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities", *Nature*, Vol. 365, p. 628, 1993.
- [8] J. J. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, "Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks", *Nature*, Vol. 376, p. 498, 1995.
- [9] J. S. Yang and T.M. Swager, "Fluorescent Porous Polymer Films as TNT Chemosensors: Electronic and Structural Effects", *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 120, p. 11864, 1998.
- [10] J. Luo, Z. Xie, J.W.Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H.S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, and B.Z. Tang, "Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole", *Chem. Commun.*, Vol. 21, p. 1740, 2001.