

Pentiptycene Diacetylene의 합성

한정민 · 권형준*

Synthesis of Pentiptycenediacetylene

Joungmin Han and Hyungjun Kwon†

Abstract

Pentiptycenediacetylene is very useful precursor materials for the synthesis of conducting polymer materials. The incorporation of rigid three-dimensional pentiptycene moieties into conjugated polymer backbones would offer several design advantages. They prevent π -stacking of the polymer backbones and thereby maintain high fluorescence quantum yields and spectroscopic stability in thin films. The pentiptycenediacetylene was synthesized and characterized by ^1H - and ^{13}C -NMR spectroscopy.

Key words : Pentiptycene, Characterization, Synthesis

1. 서 론

Pentiptycene 분자는 iptycene을 기본 골격으로 갖는 분자로서 최근에 전도성 고분자합성에 있어 많이 이용되는 화합물 중 하나이다. 그 이유는 화학센서에 있어 초 극미량의 분석 물질들을 감지하는데 있어 그 감도가 매우 우수하다고 보고되었기 때문이다.^[1-3] 또한 전도성 고분자의 한 부분으로 여러 가지 고분자 합성에 있어 최근에 많이 활용 되고있다.^[4]

Pentiptycene 고분자는 고분자 주 사슬에 프로펠러 형태의 틸새 공간구조를 가지는 특성을 가지고 있으며 더 나아가 높은 형광 효율을 가지고 있기 때문에 소광을 신호 전달 체계로 사용하는 화학센서로 이용되어 paraquat^[5] 및 TNT^[6,7]와 같은 분석물에 대해 매우 높은 감지도를 가지고 있다고 보고된 바 있다.

프로펠러 형태의 분자들이 고체 상태로 되는 과정에서 형광을 유지하려면 응축 상태에서의 자기 소거 및 excimer 생성을 진행시키는 적층 상호 작용을 억제할 필요가 있고,^[8-13] 단단한 비계 모양을 갖는 특성을 가져서 각각으로부터 격리시키는 것이 효과적이다.^[14]

Iptycene 그룹의 기능적 유용성은 모든 단량체 서브 유닛이 3차원의 비계 형태를 가져 일반적인 유기 용제 상태에서 높은 용해성을 나타낼 뿐 아니라 고체 상태에서도 개선된 광안정성 및 높은 양자 수득률을 나타낼 것이라고 예상된다.^[15,16]

이번 연구에서는 chemical sensor의 소재로 이용될 틸새 공간구조를 가지고 있는 pentiptycenediacetylene 단분자를 합성하고 그 물리적 화학적 특성을 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1. 일반

본 실험에서 이용한 합성기술은 standard vacuum line Schlenk technique를 사용하였으며 모든 재료에 대한 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들, mesitylene, n-butyllithium, potassium bromate, (trimethylsilyl)acetylene 등은 Aldrich와 Fisher에서 구입하여 사용하였으며 용매는 아르곤 가스 하에서 sodium/benzophenone과 함께 24시간 이상 환류시킨 후 무수의 THF와 diethyl ether, hexane, toluene 등을 사용하였다. NMR data 는 Bruker 300 MHz spectrometers (300.1 MHz for ^1H , 77.5 MHz for ^{13}C)을 이용하여 얻었다.

(주) LMS (LMS Co., LTD., Anyang, Gyeonggi-Do 799, Korea)

*Corresponding author: hungjunkwon @yahoo.com

(Received : June 7, 2009, Accepted : June 22, 2009)

2.2. Iptycene Quinones의 합성

Anthracene (17.8 g, 0.1 mol)과 benzoquinone (5.4 g, 0.05 mol)을 250 mL schlenk flask에 첨가한 후, 실린지를 이용하여 mesitylene 75 mL를 첨가하여 24 h 동안 환류교반 한다. 온도를 165°C 까지 올리게 되면 주황색 용액이 암갈색으로 변하게 된다. 24 h 후에 환류교반기를 제거한 후 뜨거운 용매를 상온이 될 때까지 식혀주면 암갈색의 고체가 형성된다. 그 후 hydroquinone 고체는 뜨거운 xylene 100 mL로 두 번 씻어주면서 여과하면 회색의 hydroquinone (16 g, 80% yield)이 생긴다.

Hydroquinone (8 g)을 뜨거운 glacial acetic acid 300 mL에 녹인 후, 뜨거운 물에 potassium bromate (1.5 g, 9 mmol) 녹인 용액을 첨가한다. 회색 용액이 진한 주황색으로 바뀌게 되고, 약 5분 정도 가열한 후 뜨거운 물 100 mL를 첨가한다. 용액이 실온으로 될 때 거르면, 이 때 acetic acid와 물을 같이 사용하였다. 고체는 chloroform 120 mL에 녹이고, sodium bicarbonate, sodium chloride로 세척 한다. 층이 두 개로 분리되는데, 유기 층을 따로 분류하여 MgSO₄로 수분을 제거한 후 여과한다. 필터 위에는 검은색의 불순물이 있으며, 용액의 색은 맑은 주황색을 띤다. 용매를 제거하고 chloroform으로 녹인 후 컬럼 분리를 한다. 전개용매는 hexane과 ethyl acetate 비율을 10:1를 이용하여 컬럼 분리를 하게 되면, 얻고자 하는 pentiptycene quinone은 고정상인 silica gel 위에 노란색 고체로 존재한다. 노란색 고체는 chloroform으로 녹인 후 컬럼 분리한다. 받은 용액의 용매를 제거하면 짙은 노란색 고체를 얻는다. 합성된 pentiptycene quinone의 ¹H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. (M.P. > 350°C, lit. M.P. >370°C): ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃) 5.75 (s, 4H), 6.97 (dd, *J* = 3.2 and 5.3 Hz, 8H), 7.36 (dd, *J* = 3.2 and 5.3 Hz, 8H) ppm.

2.3. Trimethylsilylptycene quinones의 합성

Pentiptycene quinone (0.46 g, 1 mmol)을 아르곤가스 하에서 tetrahydrofuran (30 mL)에서 교반하며 완전히 녹인다. 반응용기를 얼음을 이용하여 0°C로 만들고 주사기를 이용하여 (trimethylsilyl)acetylene (0.35 mL, 2.5 mmol)을 취하여 100 mL schlenk flask에 넣고, n-butyllithium(4 mL, 2.5 mmol)을 천천히 떨어뜨려준다. 반응용액의 색깔은 변화 없으며, 첨가가 끝나면 0°C를 40 분간 유지한 후 cannula를 이용하여 pentiptycene quinone 용액을 천천히 첨가한다. 그 다음 얼음을 제거한 후 상온이 될 때 까지 온도를 올려 주면서 24 h 동

안 교반한다. 반응종료 후 10% HCl 1 mL로 반응을 소멸하고, CHCl₃/H₂O 로 workup한다. 용매를 제거하고 hexane으로 세척 한 후 여과한다. 갈색의 고체가 형성 되면 acetone으로 씻으면 흰색 고체(0.59 g, 0.90 mmol)를 얻는다. 흰색 고체를 acetone 10 mL에 교반하고, tin(II) chloride dihydrate(0.51 g, 2.25 mmol)를 50% acetic acid (10 mL) 녹인 후 천천히 첨가하면서 상온에서 24 h 동안 교반반응 시킨다. 용액이 흰색에서 노란색으로 변하며, 그 생성물은 여과하여 CHCl₃로 녹이고 물과 sodium bicarbonate로 세척 하고 MgSO₄로 H₂O를 제거한다. 얻어진 노란색 생성물을 감압 하에서 건조시킨 후 hexane을 첨가하고 세척한 후 여과하면 흰색의 고체를 얻을 수 있었다. 얻어진 흰색의 생성물은 ¹H-그리고 ¹³C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. (300.1 MHz, CDCl₃) 0.51 (s, 18H), 5.80 (s, 4H), 6.96 (dd, *J* = 3.2 and 5.3 Hz, 8H), 7.36 (dd, *J* = 3.2 and 5.3 Hz, 8H) ppm; ¹³C NMR (77.5 MHz, CDCl₃) 0.31, 52.2, 100.7, 102.5, 114.8, 123.8, 125.2, 144.1, 144.9 ppm.

2.4. Pentiptycene diacetylene의 합성

흰색의 고체는 KOH(수용액), THF 와 MeOH에 녹여 5 h 동안 교반한다. 생성된 고체는 여과한 후 물로 세척하며 감압 하에서 건조하여 흰색의 고체를 얻었다. 얻어진 흰색의 생성물은 ¹H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. M. P.: 439.5°C ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃) 3.69 (s 2), 5.82 (s, 4H), 6.95 (dd, *J* = 3.2, 5.4 Hz, 8H), 7.36 (dd, *J* = 3.2, 5.4 Hz, 8H) ppm.

3. 결과 및 고찰

Pentiptycene 구조는 질소 방향족 물질과 같은 평면 수용체 분자들을 다룰 수 있는 틈새 공간구조를 가지고 있어, 화학센서로 응용할 수 있을 것으로 사료된다. Pentiptycene과 분석물질의 상호 작용을 통한 센서 메카니즘은 그림 1에서 기술어 있다.

Pentiptycenediacetylene을 합성하기 위해 첫번째 출발물질인 iptycene quinone의 화학반응식을 그림 2에 나타내었다. 2 당량의 anthracene과 quinone을 반응시키면 Diels-Alder 반응을 통하여 단일 및 이중 첨가물의 결과인 hydroquinone 생성물이 1 : 2의 비율로 생성되며 전체 수득율은 약 40% 정도로 얻었다. 생성된 hydroquinone은 KBrO₃를 이용하여 다시 quinone으로 산화시킨 후 바운 혼합물을 컬럼 분리하여 생성물을 얻는다.

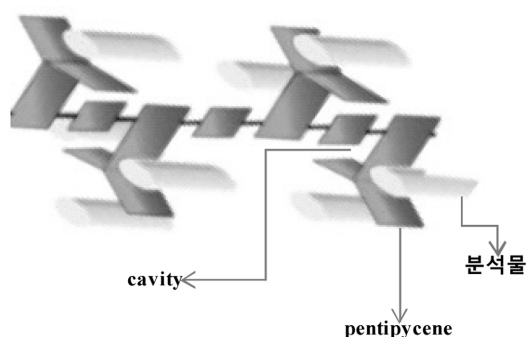


그림 1. Pentiptycene의 틸새 공간과 분석물의 결합을 나타내는 도식
Fig. 1. Schematic diagram illustrating cavities of pentiptycene for binding analyte.

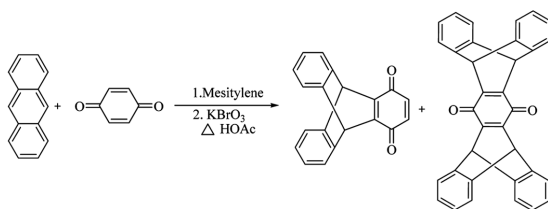


그림 2. Iptycenequinone의 합성
Fig. 2. Synthesis of iptycenequinone.

컬럼 분리로 얻은 이중 첨가물의 quinone 화합물은 다시 trimethylsilylptycene quinone으로 합성하기 위해 화학반응식을 그림 3에 나타낸 바와 같이 lithium trimethylsilylacetylide와 반응 시킨 후 다시 tinchloride 로 처리하여 얻는다.

Trimethylsilylptycene quinone은 methanol에서 알칼리로 처리하면 쉽게 trimethylsilyl 그룹이 제거된 흰색 고체의 pentiptycene diacetylene을 거의 정량적으로 얻을 수 있다. 이 화학 반응식을 그림 4에 나타내었다.

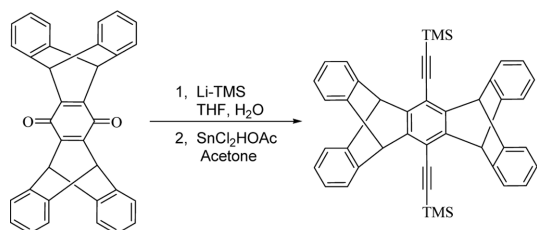


그림 3. trimethylsilylptycene quinone의 합성
Fig. 3. Synthesis of trimethylsilylptycene quinone.

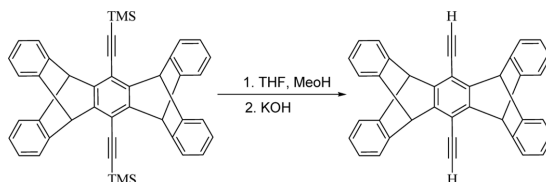


그림 4. Pentiptycene diacetylene의 합성
Fig. 4. Synthesis of Pentiptycene diacetylene.

4. 결 론

본 실험에서는 pentiptycene diacetylene 단분자는 다 단계 반응으로부터 얻었으며 그 출발은 anthracene과 benzoquinone의 반응으로부터 합성되었다. anthracene의 단일 첨가 및 이중 첨가물이 1 : 2의 비율로 얻어졌으며, 고분자 반응을 시키기 위한 관능기인 acetylene 그룹을 첨가하기 위하여 acetylene을 보호할 수 있는 trimethylsilyl 그룹을 갖는 acetylene을 이용하여 quinone에 반응 시켜 치환한 후 trimethylsilyl 그룹을 제거하여 틸새 공간구조를 가지고 있는 pentiptycene diacetylene을 합성하는데 성공하였다. 따라서 앞으로 pentiptycene diacetylene을 이용하여 고분자를 합성하게 되면 전자 부족 화합물로 알려진 니트로 방향족 화합물(Nitrobenzene, DNT, TNT, Picric acid) 등의 폭발물을 탐지 하는데 유용할 것으로 확신하며 유도체화 시키게 되면 chemosensor 또는 biosensor 로의 응용이 가능 할 것으로 생각된다.

참고문헌

- [1] J. P. Czarnik and A. W. Eds. "Chemosensors of Ion and Molecule Recognition Desvergne", Kluwer Academic Publishers: Boston, 1997.
- [2] A. P. De Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, and T. E. Rice, Chem. ReV. vol. 97, p. 1515, 1997.
- [3] J.-S. Yang and T. M. Swager. "Fluorescent porous polymer films as TNT chemosensor: Electronic and structural effects", J. AM. Chem. Soc. vol. 120, p. 11864, 1998.
- [4] T. M. Swager, Acc. Chem. Res. vol. 31, p. 201, 1998.
- [5] Q. Zhou and T. M. Swager, "Fluorescent Chemosensors Based on Energy Migration in Conjugated Polymers: The Molecular Wire Approach to Increased Sensitivity", J. Am. Chem. Soc. vol. 117,

- p. 12593, 1995.
- [6] J.-S. Yang and T. M. Swager, "Porous Shape Persistent Fluorescent Polymer Films: An Approach to TNT Sensory Materials", *J. Am. Chem. Soc.* vol. 120, p. 5321, 1998.
- [7] J.-S. Yang and T. M. Swager, "Porous Shape Persistent Fluorescent Polymer Films: An Approach to TNT Sensory Materials", *J. Am. Chem. Soc.* vol. 120, p. 11864, 1998.
- [8] S. A. Jenekhe and J. A. Osaheni, "Excimers and exciplexes of conjugated polymers", *Science* vol. 265, p. 765, 1994.
- [9] J. A. Osaheni and S. A. Jenekhe, "Self-Assembly of Ordered Microporous Materials from Rod-Coil Block Copolymers", *J. Am. Chem. Soc.* vol. 117, p. 7389, 1995.
- [10] C. E. Halkyard, M. E. Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, and U. H. F. Bunz, "The aggregate formation of dialkyl substituted PPEs and its influence on emission and absorption is thoroughly discussed in this publication" *Macromolecules* vol. 31, p. 8655, 1998.
- [11] E. Cornwall, "Evidence of Aggregate Formation for 2,5-Dialkylpoly(p-phenyleneethylenes) in Solution and Thin Films", *Trends Polym. Sci.* vol. 5, p. 218, 1997.
- [12] J. W. Blatchford, S. W. Jessen, L.-B. Lin, T.L. Gustafson, D. K. Fu, H.-L. Wang, T. M. Swager, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, "Photoluminescence in pyridine-based polymers: Role of aggregates", *Phys. Rev. B* vol. 54, p. 9180, 1996.
- [13] U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Gobel, K. Mullen, and H. Bassler, "Aggregate fluorescence in conjugated polymers", *Chem. Phys. Lett.* vol. 240, p. 373, 1995.
- [14] R. Klopsch, P. Franke, Schluter, Williams and Swager, "A number of other strategies have been employed to prevent association of fluorescent polymers in solution and the solid state", *Macromolecules*, Vol. 33, No. 11, 2000, *Chem. Eur. J.* vol. 2, p. 1330, 1996.
- [15] B. J. Schwartz, "Conjugated polymers as molecular materials: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions" *ReV. Annu Phys. Chem.* vol. 54, p. 141, 2003.
- [16] C. Zhihua, J. Bouffard, E. K. Steven, and T. M. Swager, "Highly Emissive Iptycene-Fluorene Conjugated Copolymers: Synthesis and Photophysical Properties", *Macromolecules* vol. 41, p. 6672, 2008.