

카본전극을 이용한 9-Methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene의 합성

김 덕 현

충남산업대학교 공업화학과
(1996년 8월 9일 접수, 1996년 12월 26일 채택)

Electrolytic Synthesis of 9-Methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene with Carbon Electrodes

Duk-Hyun Kim

Dept. of Industrial Chemistry, Chungnam Sanup University, Chungnam 350-800, Korea
(Received August 9, 1996, Accepted December 26, 1996)

요 약 : 카본전극을 이용한 양극산화을 통해 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethane으로부터 CH_3CN 이나 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ -혼합용액계에서 Intramolecular cyclization 반응이 일어났다. Intramolecular cyclization에 의한 생성물(9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene)은 출발물질보다 더 쉽게 산화되고, 그에 따른 산화생성물은 CH_3CN 계에서 불안정하여 낮은 수율을 나타냈다. TFA가 존재하는 계에서는 Fluorene 유도체의 산화생성물인 radical cation이 안정하여 환원 후에 더 좋은 수율로 합성할 수 있었다.

Abstract: The intramolecular cyclization of 1,1-bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethane was shown to take place upon anodic oxidation at carbon electrodes in acetonitrile or in a solvent-mixture containing dichloromethane, trifluoroacetic acid(TFA). Yields are low in the former solvent due to the fact that the cyclized product (9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene) is more easily oxidized than its precursor and the oxidation product is not stable. In the presence of TFA, the cation radical derived from the oxidation of the cyclized product is stabilized thus, after reduction may be isolated with better yields.

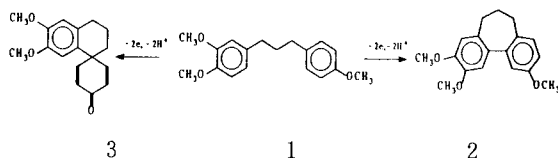
1. 서 론

전기발색(electrochromism, EC)은 전극표면 또는 전극표면 근처에서 일어나는 산화, 환원 반응에 기인한 가역적인 색상변화를 나타내는 것으로 이러한 특성을 나타내는 전기발색물질은 전기발색소자(electrochromic display, ECD)용으로 상용화가 가능하여 최근에 많은 관심이 집중되고 있다. 그러나 유해한 전자과의 방출없이 저전압에서 구동이 가능하며 시야각의 제한이 없고, 기억효과가 있는 장점을 지닌 ECD

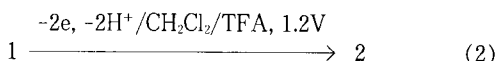
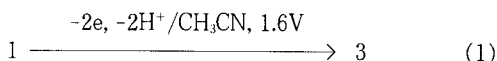
가 고품질의 정보표시소자로서 상용화되기 위해서는 기술적으로 요구되어지는 사항들 특히 고질의 선명도, 높은 가역도에 따른 긴 수명, 빠른 감응력 등 유기적으로 관련된 문제들이 선결되어야 한다[1a, 1b]. 현재까지 알려진 전기발색물질은 산화몰리브덴, 산화텅스텐 등과 같은 무기질과 polypyrrole(PPy), polythiophene(PTh), polyaniline(PANI) 같은 유기 고분자화합물등이 있으며[2-5], 특히 유기 발색물질에서는 분자구조의 상관관계에 따른 전기화학적, 전기발색적 특성이 우수한 ECD를 개발하는 것에 관심이

증대하여, 70년대 중반부터 유기발색물질의 한 새로운 분류로서 alkoxy group같은 electron donor group이 치환된 fluorene유도체 같은 방향족 화합물에 관해 연구가 진행되고 있다.

-OCH₃가 치환된 방향족 화합물의 양극산화는 반응 조건에 따라 서로 다른 화합물을 생성하는데, 예를 들어 -OCH₃가 비대칭으로 치환된 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-3-(3-methoxyphenyl)-propan(1)은 CH₃CN 용매하의 산화전위 1.6V(vs SCE)에서는 spiro dienon 화합물 3이 생성되고, CH₂Cl₂/TFA(trifluoroacetic acid)-혼합용매하의 산화전위 1.2V(vs SCE)에서는 7-고리 화합물 2가 형성된다[6](Scheme 1).



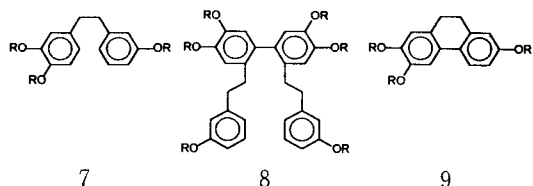
Scheme 1.



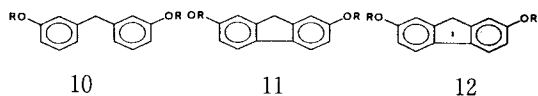
-OCH₃가 대칭적으로 치환된 방향족 화합물인 경우, 예를 들어 3,3',4,4'-tetramethoxybiphenyl(4)은 양쪽의 벤젠고리가 동일하게, 같은 산화전위에서 산화되는데, 이 경우 형성되는 intramolecular cyclization의 반응 메커니즘은 Parker에 따르면 dication-diradical 메커니즘으로 제안되었고, 이 실험은 분리된 셀(cell) 내에서, 백금전극을 사용하고, Bu₄NBF₄ 전해질 속에서 양극산화 반응에 따른 전기화학적 반응에 의해 2,3,6,7-tetramethoxy-9,10-dihydrophenantren(5)이 생성되거나 높은 전위에서는 2,3,6,7-tetramethoxyphenantren(6)이 형성되는 것으로 밝혀졌다[7, 8].

-OCH₃가 비대칭으로 치환된 경우, 예를 들어 3,3',4-trimethoxybiphenyl(7)은 낮은 전위밀도에서는 dimere 생성물(8)이, 높은 전위밀도에서는 화합물(8)과 (9)가 생성된다. 이 현상은 2배로 -OCH₃가 치환된 벤젠고리가 갖는 높은 전자밀도 때문에 낮은

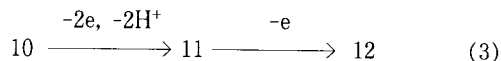
전위밀도에서는 2배로 -OCH₃가 치환된 벤젠고리가 우선적으로 산화되어 그 결과 intermolecular 커플링 반응으로 화합물(8)이 생성되고, 높은 전위밀도에서는 생성물(8)과 intramolecular cyclization 생성물인 dihydrophenantren 유도체(9)의 혼합물이 형성되는 것으로 보고됐다[8].



또한 대칭적으로 치환된 화합물인 Bis-(3-methoxyphenyl)methane(10)은 백금전극을 이용한 양극 산화를 통해 intramolecular 커플링 반응으로 TFA가 포함된 혼합용매계에서 2,7-dimethoxyfluorene(11)이 합성되었으며, 또한 주어진 반응조건에서 생성물(11)은 쉽게 산화되어 라디칼 양이온(12)을 형성하며 이것은 TFA-계에서 안정한 것으로 알려졌다(Scheme 2).



Scheme 2.



따라서 본 연구에서는 우선 일단계로서 유기 단분자 화합물로서 9번 탄소원자 위치에 Alkyl기가 치환되고 벤젠링(ring)에 4개의 -OCH₃기가 치환된 fluorene 유도체를 고가의 백금전극이 아닌 저가의 탄소전극을 이용해 합성을 시도하였으며 그 다음 단계로는 새롭게 합성된 fluorene 유도체가 전자이동반응에서의 가역도와 색상변화에 따른 electrochromic 물질이 갖는 전기화학적 특성과 전기발색적 특성을 CV와 UV/VIS-분광법을 이용해 연구조사하는 것으로서, 우선 본 논문에서는 9-Methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene의 합성에 관해 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1. 분석 및 분리방법

순환 전류-전압곡선(cyclic voltammogram)을 얻기 위한 출발물질의 산화전위(oxidation potential) 측정 실험에서는 potentiostat/galvanostat Model 273 EG&G가 사용되었으며 장치조작, 데이터처리 및 저장 등은 측정기에 연결된 IBM PC가 이용되었다. 또한 사용한 CV-측정용 전지(cell)는 Metrohm사의 전지로서 여기에는 작용전극(working electrode)과 상대전극(counter electrode)로서 표면적이 각각 1cm²인 Pt-전극을 사용했으며, 기준전극(reference electrode)은 SCE(saturated calomel electrode)가 이용되었으며 질소 분위기하에서 CV 측정을 수행하였다.

용융점은 Buechi사의 Dr. Tottoli 기구로서 용융점을 측정했고, DC은 Merck사의 DC-Alufohlen Kieselgel 60F 254, 5*7cm, 두께 0.2mm의 판을 사용했고, IR은 Perkin Elmer사의 Typ IFTS 1750이며, ¹H-와 ¹³C-NMR은 Varian사 VXR-300을 사용했으며, CHN-원소분석은 Heraeus사의 Typ CHN-O-Rapid가 이용됐다.

2.2. 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)ethanol(14)의 합성

환류용추기와 적가칼때기가 장치된 500ml 반응용기에 50ml iso-propanol과 1.5g(0.04mmol)NaBH₄를 넣고 강하게 저으면서 700ml iso-propanol에 18g(0.1mol) 3,4-dimethoxyacetophenon 혼합액을 조금씩 천천히 가한다. 밤새도록 방치 후, H₂ 기포가 더 이상 발생되지 않을 때까지 3% NaOH 용액을 천천히 가하고 그뒤 diethylether로 추출 후, MgSO₄로 건조시키고, 용매를 제거후 잔여물을 감압증류(145~150°C/4Torr)하여 1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanol 16.0g(yield : 90.0%)을 얻었다[9].

IR (kap.) :

$\tilde{\nu}$ =3500cm⁻¹ (OH), 3080 (Ar H), 2840 (OCH₃), 2970, 1465, 1370 (CH₃), 1600, 1520 (Ar. C-C), 1260, 1090, 1060, 870, 810

¹H NMR (300MHz, CDCl₃) :

δ =1.45 (d, J= 6.4Hz, 3H, CHCH₃)
2.72 (s, 1H, OH)
3.83 (s, 6H, OCH₃)
4.76 (qua, J=6.4Hz, 1H, CHOH)

6.77-6.91 (m, 3H, aroma. H)

¹³C NMR (75MHz, CDCl₃) :

δ =25.14 (CHCH₃), 55.89, 55.77 (OCH₃)
69.94 (CHCH₃), 108.79, 111.05, 117.52
(tert. aroma. C), 138.78, 148.21, 148.96
(quat. aroma. C)

2.3. 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)ethylisopropylether (17)의 합성

이 실험은 실험 2.2와 동일하게 행해졌으며, 반응후 후처리작업은 산성 medium하에서 행해졌고 감압증류(78~81°C/0.01Torr)하여 1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethylisopropylether 8.5g(yield : 8.0%)을 얻었다.

IR (kap.) :

$\tilde{\nu}$ =3060cm⁻¹ (CH), 2790, 1460, 1370 (CH₃), 2840, 1600, 1540, 1260, 1140, 1030, 870, 810

¹H NMR (300MHz, CDCl₃) :

δ =1.01 [d, J=6.1Hz, 3H, CH(CH₃)₂]
1.15 [d, J= 5.1Hz, 3H, CH(CH₃)₂]
1.40 (d, J= 6.4Hz, CHCH₃)
3.49 [hep, J=6.1Hz, 1H, CH(CH₃)₂]
3.82, 3.89 (s, 6H, OCH₃)
4.49 (qua. J=6.4Hz, 1H, CHCH₃)
6.82-6.91 (m, 3H, aroma. H)

¹³C NMR (75MHz, CDCl₃) :

δ =22.28 [CH(CH₃)₂], 23.40, [CH(CH₃)₂]
24.85 (CHCH₃), 55.82, 55.87
[CHCH₃, CH(CH₃)₂]
68.35, 74.45 (OCH₃), 108.98, 110.84, 118.41
(tert. arom. C)
136.49, 148.18, 149.10 (quat. aroma. C)

2.4. 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethane(15)의 합성

500ml 반응플라스크에 40g veratrol(1,2-dimethoxybenzen)과 14.6g(11mmol) 무수 AlCl₃을 넣고, 20g(11mmol) 1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanol(14)을 교반하면서 천천히 가한다. 반응초기에는 냉각없이 반응시키다가, 그후 냉각수를 통해 내부반응온도를 약 20°C로 유지시킨다. 그후 상온에서 3일간 교반후, 약 350g 얼음조각을 천천히 넣고 분리된 유기

상(phase)을 H₂O와 NaHCO₃ 용액으로 세척시킨 후, MgSO₄로 건조시킨다. 용매 제거후 잔여물을 CH₃OH로 재결정시켜 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethane 26.5g(yield : 80.0%)을 얻었다.

용융점 : 76~78°C ([10] : 77~77.5°C)

IR (KBr) :

$\tilde{\nu}$ = 3020cm⁻¹(CH), 3060 (CH), 2960, 1450 (CH₃), 2840 (OCH₃), 1620, 1580, 1520 (Ar. C-C), 1260, 1240, 1140, 1030, 860, 810

¹H NMR (300MHz, CDCl₃) :

δ = 1.61 (d, *J* = 7.4Hz, 3H, CHCH₃)
3.83 (s, 6H, OCH₃)
3.85 (s, 6H, OCH₃)
4.06 (qua, *J* = 7.4Hz, 1H, CHCH₃)
6.74 (m, 2H, aroma. H)
6.80 (m, 4H, aroma. H)

¹³C NMR (75MHz, CDCl₃) :

δ = 22.32 (CHCH₃), 43.90 (CHCH₃), 55.84 (OCH₃)
55.88 (OCH₃), 111.08, 111.20, 119.24
(tert. aroma. C)
139.27, 147.31, 148.81 (quat. aroma. C)

C, H :

C₁₅H₂₂O₄ (302.35) cal. C 71.50 H 7.33
fou. C 71.54 H 7.31

2.5 양극산화를 이용한 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethane (15)의 전해

전해에 이용한 반응용기(cell)는 300ml 용적의 이중벽 유리용기로서 외부 벽에는 냉각계와 연결할 수 있게 되어 있다. 내부용기 안으로는 전극을 장착하며, 건조관, 내부온도계, 전류흐름 유도기가 연결된 덮개유리로 유리용기를 덮고, 공기의 유입을 차단하기 위해 silicon fet을 사용했다. 자석교반기를 이용해 반응중 일정하게 반응용액을 교반하고, Kroystatt을 써서 내부반응 온도를 일정하게 유지하였다. 전극으로서 2개의 실린더 형 카본전극(두께 : 5mm)으로, 양극과 음극의 접촉을 피하기 위해 nylon 실로 음극 카본전극을 둘러싸매었고 양극과 음극은 약 5mm의 간격을 두었다.

전해후 일반적인 후처리 작업은 용매를 감압으로 제거한 후, diethylether을 넣고 알칼리성 Al₂O₃을 통해 전해질을 제거하였다. 그후 잔여물에 포함된 die-

thylether을 감압제거하였다. 잔여물을 소량의 CHCl₃에 용해시켜 50cm 높이의 kieselgel이 들어 있는 유리관을 통해 크로마토그래피법(diethylether)으로 분리하여, NMR-분석방법 등을 사용하여 생성물을 증명하였다.

2.5.1. CH₃OH 용매하의 전해실험

9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene(18)을 합성하기 위해 출발물질인 1,1-bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethane(15)로부터 아래와 같은 실험조건(Table 1)하에서 합성실험을 하였다.

Table 1. Electrolytic Conditions for Anodic Oxidation of 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethane(15)

	실험 A
화합물 15의 무게 g(mmol)	4(13)
CH ₃ OH(ml)	250
Bu ₄ NBF ₄ (g)	0.5
전류밀도(mA/cm ²)	3.6
하전량(Ah)	6.0
온 도(°C)	20.0

그러나 위와 같은 반응조건하에서는 1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethylmethylester 0.2g이 합성됐다.

IR (KBr) :

$\tilde{\nu}$ = 3060cm⁻¹(CH), 2970, 1460, 1370 (CH₃), 2840 (OCH₃), 1620, 1600, 1540 (Ar. C-C), 1260, 1240, 1110, 1040, 850, 810

¹H NMR (300MHz, CDCl₃) :

δ = 1.42 (d, *J* = 6.4Hz, 3H, CHCH₃)
3.24 (s, 3H, CHOCH₃)
3.86, 3.89 (s, 6H, OCH₃)
4.22 (qua, *J* = 6.4Hz, 1H, CHCH₃)
6.80-6.83 (m, 3H, aroma. H)

¹³C NMR (75MHz, CDCl₃) :

δ = 23.89 (CHCH₃), 55.82, 55.86, 56.21 (OCH₃)
79.43 (CHCH₃), 108.97, 110.97, 118.70
(tert. aroma. C)
136.19, 148.47, 149.28 (quat. aroma. C)

CH₃OH이 용매로 쓰인 아래의 실험조건(A, B, C)에서는 얻고자 하는 fluorene 유도체를 합성할 수 없

Table 2. Electrolytic Conditions for Anodic Oxidation of 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethane(15)

	실험 B	실험 C
화합물 15의 무게 g(mmol)	4.0(13)	4.0(13)
CH ₃ OH(ml)	250	250
Bu ₄ NBF ₄ (g)	0.5	0.5
전류밀도(mA/cm ²)	2.2	3.6
하전량(Ah)	1.2	3.5
온 도(°C)	10.0	10.0

여 다음과 같이 다른 용매계에서 합성을 시도했다.

2.5.2. CH₃CN 용매하에서의 전해실험

Table 3. Electrolytic Conditions for Anodic Oxidation of 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethane(15)

	실험조건
화합물 15의 무게 g(mmol)	4(13)
CH ₃ CN(ml)	250
Bu ₄ NBF ₄ (g)	0.5
전류밀도(mA/cm ²)	3.6
하전량(Ah)	1.0
온 도(°C)	10.0

결과 : 상기조건(Table 3)으로 실험한 결과 출발물질 15을 2.4g 재취득했을 뿐 intramolecular cyclization 생성물을 얻지 못해 다음과 같은 조건으로 실험해 보았다.

Table 4. Electrolytic Conditions for Anodic Oxidation of 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethane(15)

	실험조건
화합물 15의 무게 g(mmol)	4(13)
CH ₃ CN(ml)	250
Bu ₄ NBF ₄ (g)	0.5
전류밀도(mA/cm ²)	2.2
하전량(Ah)	0.85
온 도(°C)	-28.0

화합물 15을 CH₃CN에 용해후 반응용기에 넣고 전류를 통과시킨 후 짧은 시간 이내에 이미 반응용액이 노란색으로 변화 후 반응종료 쯤에는 갈색으로 변화됐다. 반응 후 전해질과 용매를 제거시킨 후 생성물을 4°C에서 결정화시켜, 이것을 essigester로 재결정시켜서 생성물 9-Methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene(18)을 0.4g(yield : 10.0%) 얻었으며 또한 미반응된 출발물질(15)를 1.1g 얻었다.

IR (KBr) :

$\tilde{\nu}$ =3060cm⁻¹(Ar-H), 2995, 2960 (CH₃), 2840 (OCH₃), 1610, 1500 (Ar. C-C), 1260, 850, 780

¹H NMR (300MHz, CDCl₃) :

δ =1.48 (d, J=7.4Hz, 3H, CHCH₃)
 3.80 (qua, J=7.4Hz, 1H, CHCH₃)
 3.99 (s, 6H, OCH₃), 3.96 (s, 6H, OCH₃)
 7.01 (s, 2H, aroma. H)
 7.16 (s, 2H, aroma. H)

¹³C NMR (75MHz, CDCl₃) :

δ =18.56 (CHCH₃), 42.21 (CHCH₃), 56.23, 56, 25 (OCH₃)
 102.42, 107.60 (tert. aroma. C)
 133.34, 141.56, 148.01, 148.81 (quat. aroma. C)

C, H :

C₁₈H₂₀O₄ (300.37) cal. C 71.98 H 6.71
 fou. C 72.01 H 6.73

CH₃CN 용매하에서 전해를 시도한 상기의 실험은 fluorene 유도체(18)의 합성수율(10.0%)이 낮아 TFA가 포함된 혼합용매계에서 다음과 같이 합성을 시도했다.

2.5.3. CH₂Cl₂/TFA (4:1) 용매하에서의 전해실험

화합물 15를 아래와 같은 부피비율의 혼합용매에 용해 후 반응용기에 넣고 0.5A의 전류를 통과시키면 수분 이내에 진한 자주색에서 진한 초록색으로 반응용액의 색상변화가 생겼다. 반응종료 후 5g의 Zn-가루를 넣고 과산화(over oxidation)된 Fluorene 유도체의 라디칼 양이온을 중성 Fluorene 유도체로 환원시킨 뒤, 물과 NaHCO₃ 용액으로 세척 후, 유기상(phase)을 MgSO₄로 건조시켜서, 감압하에서 용매제

Table 5. Electrolytic Conditions for Anodic Oxidation of 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethane(15)

	실험조건
화합물 15의 무게 g(mmol)	4(13)
CH ₂ Cl ₂ /TFA(4:1)(부피비율)(ml)	250
Bu ₄ NBF ₄ (g)	0.5
전류밀도(mA/cm ²)	3.6
하전량(Ah)	0.85
온도(°C)	-30.0

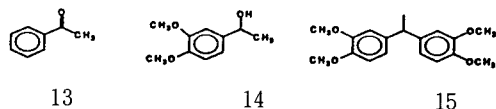
거 후, 차가운 CH₃OH을 넣으면 생성물은 결정화 되고, 출발물질 15은 용액에 잔류하게 되어 생성물을 분리 후에 CH₃OH로 재결정시켰다. 2.5.2에서 얻은 동일한 생성물(18)을 1.2g(yield : 30.0%)을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

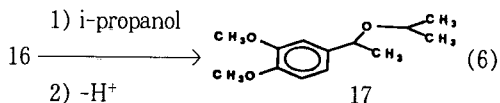
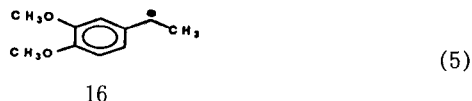
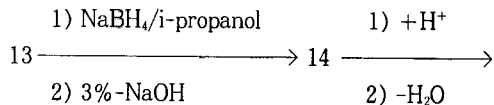
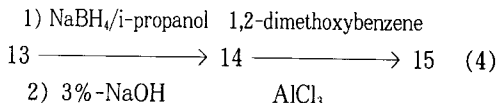
3.1. 1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanol(14)의 합성

화합물 14는 3,4-dimethoxyacetophenon (13)을 iso-propanol에서 NaBH₄ 환원에 의해 합성(수율 : 90.0%)하였는데 (Scheme 3) 이때 산성 medium하에서 후처리 작업할 경우에는 생성물 14가 아니라 아래의 Scheme 4와 같이 1-(3,4-dimethoxyphenyl) ethylisopropylether(17)이 생성하게 된다.

Acetophenon 유도체 13이 첫단계에서 NaBH₄에 의해 화합물 14로 환원된 뒤에 protonation과 탈수 뒤에 생성된 2가의 carbeniumion 16은 용매인 iso-propanol과 반응하여, deprotonation 후에 화합물 17을 형성하게 된다. 상기의 설명을 근거로 NaBH₄ 환원반응에 의해 생성된 화합물 14는 산성 medium에서 불안정하다는 것을 알 수 있었고, 그러므로 환원 반응 후에 알칼리성 medium에서 (3% NaOH-용액)



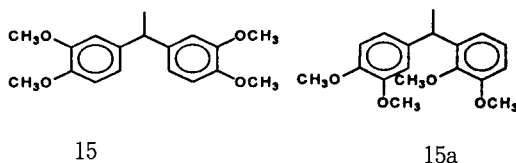
Scheme 3.



에서 후처리한 결과 원하는 화합물인 1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanol(14)을 얻을 수 있었다.

3.2. 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethane(15)의 합성

화합물 15을 합성하기 위한 반응원리는 Friedel-Crafts-Alkylation[11-16]인데(Scheme 3), 2급 알콜 화합물 14가 veratrol(1,2-dimethoxybenzen)과 Friedel-Crafts-Alkylation 반응에 의해 다음과 같은 2개의 isomer생성이 가능하나, 실제로 한 종류의 생성물 15만이 합성되었는데, 그 이유는 아마도 2급 알콜에 의해 생성된 carbeniumion 16이 veratrol의 3번(또는 6번) 탄소 원자위치에 친전자성 방향족 치환반응이 일어나는 것은, 입체 스트레인(steric strain)으로 불안정하기 때문에 15a와 같은 화합물은 형성되지 않는다고 해석할 수 있다.



여기서 Friedel-Crafts-Alkylation의 반응에 의한 다른 isomer 15a가 생성되었는지의 여부에 대해 의문이 있는데, 이는 생성물을 NMR 분석법을 통해 명백하게 밝힐 수 있다. 즉 -OCH₃에 속한 proton signal의 intensity 비율과 화학 시-프트(chemical shift)로 결정이 가능한데, ¹H-NMR-spektrum 상에서 δ=3.82와 3.85ppm 위치에 오직 2개의 signal이 같은 intensity 비율과 또 같은 샤프(sharp)한 형태의 singlett sig-

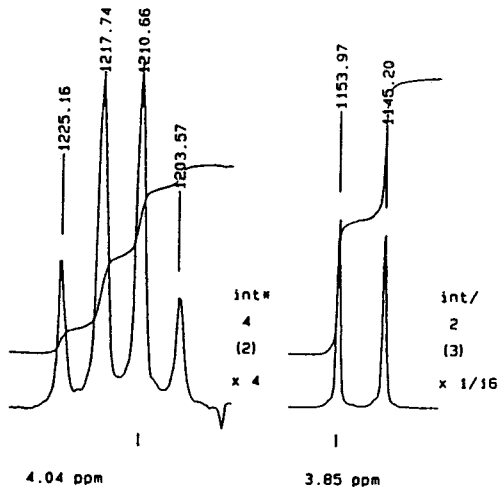
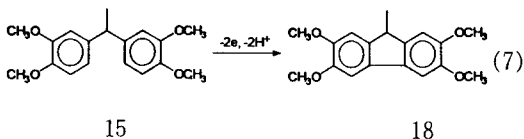


Fig. 1. ¹H-NMR-partial spectrum of 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethane(15) δ=4.05(qua, C HCH₃), 3.82 and 3.85ppm(OCH₃).

nal이 나타났는데, 이는 -OCH₃ group이 대칭적으로 화합물 15의 각각의 벤젠고리의 3번과 4번 탄소위치에 결합되어 있다는 것을 의미한다(Fig. 1). 첨가적으로 ¹³C-NMR-spectrum에서도 오직 2개의 -OCH₃ group의 signal(δ=55.84와 55.89ppm)이 나타남을 알 수 있는데, ¹H-와 ¹³C-NMR-spectrum을 통해서 이 실험에서 오직 하나의 Friedel-Crafts-Alkylation 생성물이 합성되었음을 증명했다.

3.3. 탄소전극을 이용한 서로 다른 용매(CH₃OH, CH₃CN, CH₂Cl₂/TFA)에서의 9-Methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene (18)의 합성

화합물 15로부터 양극산화를 통해 생성되는 화합물 18의 반응식을 소개하면 아래와 같다(Scheme 5).



Scheme 5.

3.3.1. CH₃OH에서의 화합물 15의 유기전해

화합물 15가 CH₃OH하에서 일어날 수 있는 양극산화 반응에는 intramolecular cyclization에 따른 화합물

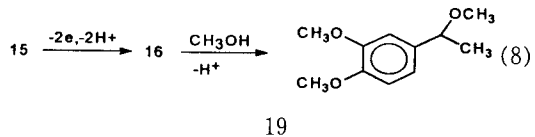
Table 6. Electrolytic Conditions for Anodic Oxidation of 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethane(15)

	실험 A	B	C
화합물 15의 무게 g(mmol)	4(13)	4(13)	4(13)
CH ₃ OH (ml)	250	250	250
Bu ₄ NBF ₄ (g)	0.5	0.5	0.5
전류밀도 (mA/cm ²)	3.6	2.2	3.6
하 전 량 (Ah)	6.0	1.2	3.5
온 도 (°C)	20	-5~0	10

18외에, 용매인 CH₃OH과 반응한 여러 가지 부산물을 기대할 수 있는데, -OCH₃가 치환된 방향족 고리의 산화가 연속적인 methoxylation을 일으킬 수 있어, 예를 들면 ketal-, bisketal-, 또는 orthoester-구조를 갖은 부산물을 생성한다고 알려졌다[17].

본 실험에서는 화합물 15로부터 양극산화를 통한 intramolecular cyclization 생성물 18을 합성하기 위해, 비분리된 반응용기(cell) 내에서 탄소전극을 사용해 다음과 같은 전해 반응조건(Table 6) 하에서 실험을 시도했다.

실험 A의 결과는 크로마토그래피 분석에 의해 첫번째 분리된 물질로부터 얻은 NMR-spectrum에서는 -OCH₃ signal이 존재하지 않은 관계로 해석이 곤란했으며, 두번째 분리된 물질로부터는 소량의 1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethylmethylester(19)을 얻었다(Scheme 6).



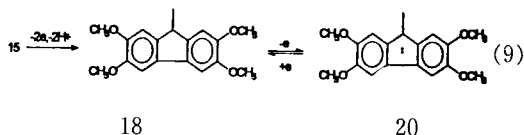
Scheme 6.

화합물 19가 형성된 이유로서, 아마도 Friedel-Crafts-Alkylation의 역반응으로 생성된 2급의 carbeniumion이 용매인 CH₃OH과 반응하여 화합물 19가 생성된 것으로 설명이 가능하며, 화합물 19의 증명은 ¹H-NMR-spectrum으로, 두 개의 singlett-signal(δ=3.86, 3.89ppm)이 벤젠고리에 결합된 2개의 -OCH₃에 해당하고, 동일한 intensity를 갖은 또 하나의 singlett-signal(δ=3.24ppm)은 aliphatic에 결합된

-OCH₃로서 간단하게 해석할 수 있다. 실험 B에서는 낮은 하전량으로 인해 전혀 반응이 일어나지 않았고, 이런 이유로 실험 C에서는 높은 하전량(3.5Ah) 조건에서 시도 한 결과, 실험 A에서 얻은 화합물 19을 얻었을 뿐, 얻고자 하는 화합물 18은 CH₃OH 용매하의 전해에서는 얻지 못했다.

3.3.2. CH₃CN 용매에서의 화합물 15의 유기전해

화합물 15를 CH₃CN 용매하에서 카본전극을 이용해, 하전량 0.85Ah, -28°C 조건에서 실험한 결과 원하는 화합물 18을 합성(yield : 10.0%)할 수 있었다. 수율이 낮은 이유는 링(ring) 결합에 의해 형성된 생성물 18의 산화전위(0.74V vs SCE)가 출발물질 15의 산화전위(1.31V vs SCE, 5 sweep일 때 Fig. 2) 보다 훨씬 낮아 이 반응조건에서 18이 중성상태로 용액속에 존재하지 않고 과산화(over oxidation)되어 radical cation(20)을 형성하는데 기인하는 것으로 생각된다(Scheme 7).



Scheme 7. anodic oxidation of 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethane(15) in CH₃CN.

Fig. 2는 출발물질 15의 순환 전류-전압 주사법(cyclic voltammetry, CV)에 의해 얻은 순환 전류-전압곡선이다. Fig. 2에서 15는 순환횟수(sweep)가 1일 때 산화봉우리(oxidation peak) O₁이 형성되고, 이것이 역전전위를 통해 그에 상응하는 환원봉우리(reduction peak) R₁이 나타나지 않아 화합물 15에서 18로 진행되는 intramolecular cyclization 반응은 비가역 반응(irreversible reaction)임을 쉽게 알 수 있었다.

주사속도가 빠른 조건(v=1000 mV/s)에서 순환 횟수가 1일 때의 순환 전류-전압곡선(single cyclic voltammogram, SCV)에서는 R₁이 나타나지 않으나 더 낮은 전위(0.8V 이하)에서는 환원봉우리 R₂가 나타나며 그에 상응하는 산화봉우리 O₂는 나타나지 않는다. 그러나 순환횟수가 5회일 때의 다중순환전류전압곡선(multiple cyclic voltammogram, MCV, Fig.

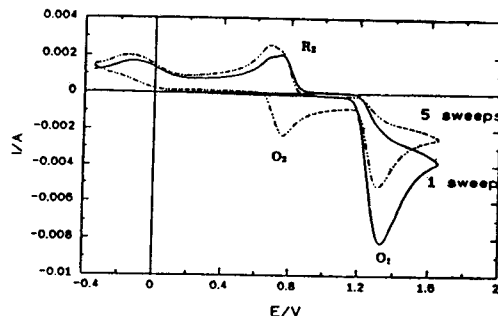


Fig. 2. Cyclic voltammogram for the Oxidation of 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethene(15), 1.0 mmol in CH₃CN, Bu₄NBF₄(0.1mol), Pt-electrode vs SCE, scan rate : 1000mV/s, at 25°C.

Table 7. Peak Potential of 15 and 18 in CH₃CN

O ₁ /V	O ₂ /V	R ₂ /V	ΔE /mV
1.31	0.74	0.68	570

$$\Delta E = O_2 - O_1 = 570\text{mV}$$

O₁ : 15의 oxidation potential

O₂ : 18의 oxidation potential

R₂ : 18의 reduction potential

2의 점선 커브에 해당)에서는 R₂에 상응하는 쌍인 O₂가 나타나며, 이것으로 화합물 18과 20 사이에서 일어나는 전자이동반응은 산화환원반응에 기인하는 가역 또는 준가역전자이동(quasi-reversible electron transfer)반응임을 알 수 있다. Table 7에 CH₃CN 용매하에서 순환횟수가 5일 때 CV-측정에 의해 얻은 15와 18의 산화 환원 전위를 나타낸다.

출발물질 15와 intramolecular cyclization에 의해 형성된 생성물 18 사이에 산화 전위 차이(ΔE)는 570mV이며, 이렇게 18이 낮은 산화전위(0.74 V vs SCE)을 나타내는 것은 출발물질 15로부터 양극산화에 의해 링(ring) 결합된 화합물 18이 15와는 전혀 다른 분자구조 즉 "평면구조"를 갖게 되는데 기인한 것으로 설명할 수 있다.

Fig. 3은 생성물 18의 순환 전류-전압 주사법에 의해 얻은 순환 전류-전압곡선이다. Fig. 3에서 O₁, R₁은 Fig. 2의 O₂, R₂에 해당하는 것으로 해석할 수 있다. 또한 Fig. 2의 해석과 마찬가지로 Fig. 3에서도 O₁, R₁으로 화합물 18과 20 사이(Scheme 7)에서 일

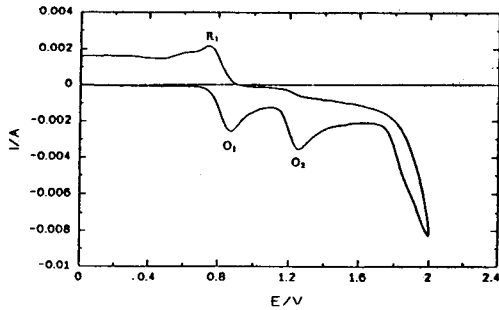
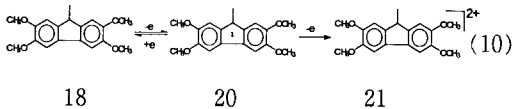


Fig. 3. Cyclic voltammogram for the oxidation of 9-methyl-2,3,6,7-tetra-methoxyfluorene(18), 1.0mmol in CH₃CN, Bu₄NBF₄(0.1mol), Pt-electrode vs SCE, scan rate : 1000mV/s, at 25°C.

어나는 전자이동반응은 가역 또는 준가역 전자이동반응임을 확인할 수 있다. 그리고 Fig. 3의 O₂는 화합물 18의 두번째 전자방출에 해당하는 두번째 산화봉우리로, 이 두번째 전자이동반응(Scheme 8)은 비가역반응임을 쉽게 알 수 있으며, 따라서 dication 화합물 21은 CH₃CN 용매하에서는 매우 불안정함을 의미



Scheme 8. Anodic oxidation of 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxy-fluorene in CH₃CN.

생성된 화합물 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene(18)은 또한 핵자기공명법으로 증명할 수 있는데, ¹H-NMR-법에서는 intensity가 같은 2개의 singlet signal이(δ=7.01, 7.16ppm) 벤젠고리의 1번과 4번 위치(다른 벤젠고리에는 5번과 8번 위치)의 탄소에 결합된 수소를 의미하는 것이다. 출발물질 15와 전해를 통한 intramolecular cyclization 생성물 18의 비교는 ¹³C-NMR-spectrum 상에서도 쉽게 이해될 수 있으며 아래의 Fig. 4에 2개의 spectrum을 소개한다. Fig. 4에 소개되는 ¹³C-NMR-spectrum에서 출발물질인 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethane(15)의 벤젠고리에는 3개의 3급 탄소원자(δ=111.02,

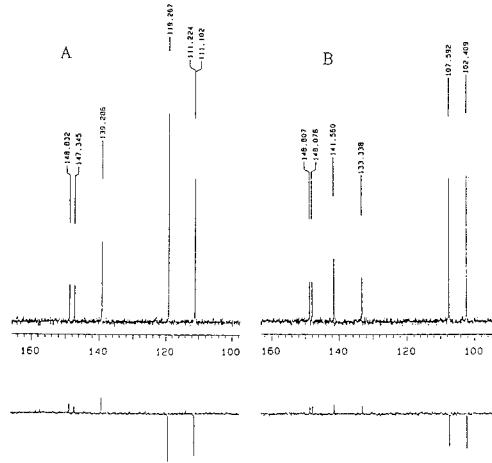


Fig. 4. ¹³C-NMR-partial spectrum(A) of 1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethane(15) and ¹³C-NMR-partial spectrum(B) of 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene(18).

111.22, 119.27ppm)와 3개의 4급 탄소원자(δ=139.29, 147.35, 148.83ppm)가 존재하나(Fig. 2의 A), 생성물인 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene의 spectrum(Fig. 2의 B)에서는 벤젠고리에 4개의 4급 탄소원자(δ=133.34, 141.56, 148.08, 148.81ppm)와 2개의 3급 탄소원자(δ=102.41, 107.60ppm)가 존재하는 것으로 명백하게 증명된다. 즉 출발물질의 양쪽에 있는 벤젠고리의 6번 탄소원자가 양극산화에 따른 intramolecular cyclization 반응에 의해 3급에서 4급탄소로 바뀐 형태이다.

3. 3. 3. CH₂Cl₂/TFA에서의 화합물 15의 전해

본 장의 실험은 화합물 15를 3.3.2의 CH₃CN 대신 혼합용매-(CH₂Cl₂/TFA) (4:1) (부피비율)계에서 전해한 결과 CH₃CN계보다 3배나 높은 수율(30%)로서 화합물 18을 합성할 수 있었으며, 이것은 주어진 전해 조건에서 생성물 18이 과산화(over oxidation)되어 형성된 라디칼양이온(20)(Scheme 7)이 TFA가 존재하는 CH₂Cl₂/TFA-혼합용매계에서 CH₃CN계보다 훨씬 더 안정하다는 것을 의미하며, 그 이유로는 TFA가 해리되어 형성된 trifluoroacetate anion (F₃CCO₂⁻)의 음하전이 강한 전기음성도(electronegativity)를 갖은 3개의 불소 원자의 영향에 의해 F₃CCO₂⁻ 원자전체에 비편재화(delocalization)되어

아주 약한 nucleophilicity로 작용하여 라디칼양이온 (20)과 trifluoroacetate anion이 하나의 안정한 쌍을 이루는 것으로 생각된다.

그러나 CH_3CN 계에서는 라디칼양이온인 20이 용액 속에서 안정하게 쌍을 이룰 수 있는 조건의 상대이온 (counter ion)이 존재하지 않아 그 만큼 불안정한 관 계로 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ -혼합용매계에서보다 낮은 수율을 나타내는 것으로 생각된다.

4. 결 론

1,1-Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)ethane(15)으로 백금전극 대신 저가의 탄소전극을 이용한 양극산화용 통해 4개의 $-\text{OCH}_3$ 가 치환된 9-methyl-2,3,6,7-tetramethoxyfluorene(18)을 합성했으며, 용매로서 CH_3OH , CH_3CN , 혼합용매인 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ (4:1) (부피비율)을 사용했다. 이 중 CH_3OH 에서는 화합물 18을 합성할 수 없었으나, CH_3CN 과 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ -혼합용매에서는 각각 10%와 30%의 수율로서 electrochromic 물질인 화합물 18을 합성할 수 있었다. 수율이 낮은 이유로는 화합물 18이 주어진 반응조건에서 15보다 더 쉽게 산화되는 과산화(over oxidation)반응 (Scheme 7)에 기인하는 것으로 생각되며 이것은 CV측정을 통해 18의 산화전위(0.74V vs SCE)가 15의 산화전위(1.34V)보다 0.57V만큼 낮음을 통해 알 수 있었다.

참고 문헌

1. a) I. F. Chang, B. L. Gilbert, and T. I. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 955(1975).
b) D. H. Kim Ph. D. Dissertation, Aachen Univ. of Technology, Aachen, Germany(1995).
2. T. Furuta, T. Shimomura, H. Mada, and S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, L768(1981).
3. E. M. Genies, G. Bidan, and A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.*, **149**, 101(1983).
4. K. Yosino, K. Kaneto, and Y. Inuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L157(1983).
5. M. Kaneko and H. Nokamura, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 179(1987).
6. U. Palmquist, A. Ronlan, and V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.*, **2**, 267(1976).
7. A. Ronlan, J. Coleman, O. Hammerich, and V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 845(1974).
8. A. Ronlan, O. Hammerich, and V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7132(1973).
9. Sapewalowa, Koton, *Ž. obšč. Chim.*, **27**, 2142(1957).
10. A. Arcoleo, H. C. Natoli, and M. L. Marino, *Anmoli di Chimica.*, **69**, 323(1970)(Rom).
11. G. S. Russel, *J. Chem. Soc.*, **81**, 4834(1959).
12. T. Gramstad and R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, 4096(1957).
13. G. A. Olah and J. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2214(1974).
14. G. G. Yakobson and G. G. Furin, *Synthesis*, 345(1980).
15. Autorenkollektiv, *Organikum*, 18. Auflage, Berlin(1992).
16. Gattermann, Wieland, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 43. Auflage(1982).
17. J. Heinskill, Ph. D. Dissertation, Aachen Univ. of Technology, Aachen, Germany(1989).