

<연구논문(학술)>

Pyrene-Naphthalene Diimide-Pyrene Triad의 합성 및 물성에 대한 연구

김현지 · 김아롱 · 박종승[†]

동아대학교 유기재료고분자공학과

Synthesis and Property of Pyrene-Naphthalene Diimide-Pyrene Triad

Hyunji Kim, A-Rong Kim and Jong S. Park[†]

Department of Organic Material and Polymer Engineering, Dong-A University, Busan, Korea

(Received: September 15, 2014 / Revised: October 23, 2014 / Accepted: October 31, 2014)

Abstract: In this study, we presented a newly synthesized pyrene-naphthalene diimide(NDI)-pyrene triad. The optical and structural properties were examined using various characterization techniques. A donor-acceptor-donor triad molecule exhibited a strong charge transfer, though there existed neither intramolecular nor intermolecular hydrogen bonding sites, due to the formation of preferential complementary complex between pyrene and NDI. Powder XRD measurement revealed a sharp and distinctive X-ray patterns, indicating the presence of microcrystalline-like structure. POM images showed anisotropic fingerprint texture similar to that of cholesteric phase, and SEM images showed numerous columnar structures with length of 1 to 10 μ m. Above observation clearly demonstrated that π -complementary NDI-pyrene interactions in the triad was strong enough to form columnar aggregates in the long range.

Keywords: pyrene-NDI-pyrene triad, UV-visible absorbance, fluorescence, scanning electron microscope(SEM) image, powder XRD, polarized optical microscope(POM) image

1. 서 론

π - π stacking과 같은 방향족 화합물의 상호작용은 바이오 물질의 인식 작용과 거대 고분자의 배열 등에 매우 중요하다. 이러한 현상이 발생하면 전하 이동(charge transfer, CT) 현상을 수반하게 되며, 형광 또는 발색의 변화가 일어나 이를 이용하여 유용한 센싱 platform으로도 적용할 수 있다¹⁾.

Pyrene은 산화 전위(oxidation potential)가 낮아서 π -전자가 매우 풍부한 전자 주개(donor) 화합물로 간주된다^{2,3)}.

반면 naphthalene diimide(NDI)는 환원 전위(reduction potential)가 낮아서 π -전자가 부족하여 전형적인 전자 받개(acceptor) 화합물로 간주된다⁴⁾. 전자가 풍부한 donor 물질과 전자가 부족한 acceptor 물질들은 거대한 섬유상의 p형/n형 반도체의 응집체를 형성하며 독특한 CT 현상이 분광학적으로 발현되는 것으로 알려져 있다.

한편, pyrene과 NDI로 구성된 다양한 전자 주개-전자 받개(donor-acceptor, D-A) 시스템이 최근 보고되고 있다⁵⁻⁷⁾. 특히, pyrene-NDI 쌍(pair)은 선택적인 전자 중첩현상(π - π stacking)을 발휘하기 때문에 로탁산(rotaxane), 캐티난(catenane), 자기 치유 초분자(self-healable supramolecular polymer) 등으로 적용될 수 있다⁸⁻¹⁰⁾. 또한 NDI와 pyrene이 D-A형태의 거대한 분자구조체를 형성하면 전도도가 향상되고, 분광 특성이 변화하는 등에 다양한 측면에서 효과가 발생한다¹¹⁾.

본 연구에서는 pyrene-NDI-pyrene의 triad 화합물(이하 triad 2)을 합성하였다. 이같이 수소결합이 포함되지 않은 D-A-D triad는 아직까지 보고된 바 없는 새로운 구조이다. 또한, 합성한 triad 2의 광학적, 구조적 물성은 흡광도 및 형광성, X-ray 회절 분석, SEM 사진, POM 사진 등 다양한 기기분석법을 활용하여 평가하였다.

2. 실험

2.1 시약

Pyrene-NDI-pyrene triad의 합성 및 물성 측정에

[†]Corresponding author: Jong S. Park (jongpark@dau.ac.kr)

Tel.: +82-51-200-7330 Fax.: +82-51-200-7540

©2014 KSDF 1229-0033/2014-12/305-310

1-Pyrenemethylamine, 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic bisanhydride, DMF, 염산, 메탄올, 헥산, CHCl_3 , CDCl_3 , 그리고 DMSO-d_6 가 사용되었다. 본 실험에 사용된 시약은 모두 Sigma-Aldrich(Korea)사에서 구입하였다.

2.2 합성 방법

Triad 2의 합성방법을 요약하면 다음과 같다(Scheme 1).

1-Pyrenemethylamine(1): 1-Pyrenemethylamine 1은 1-Pyrenemethylamine hydrochloride를 NH_4OH 수용액에서 중화하여 제조하였다. 중화반응 이후에 헥산으로 추출하고 진공건조한 다음 별도의 정제 과정을 거치지 않고 다음 반응에 사용하였다.

Pyrene-NDI-pyrene triad(2): 1-Pyrenemethylamine(110.1mg, 1.44mmol)과 1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic bisanhydride (154.5mg, 0.576mmol)를 둥근 플라스크에 DMF(10mL)와 함께 투입하였다. 반응은 N_2 purging하에서 130°C 에서 16시간 동안 진행하였다. 반응 후 실온으로 냉각한 다음 냉장고에 24시간 보관하였다. 노란색 침전물이 생기면 필터링으로 수거한 다음, 메탄올로 충분히 수세하고 진공 건조하였다.

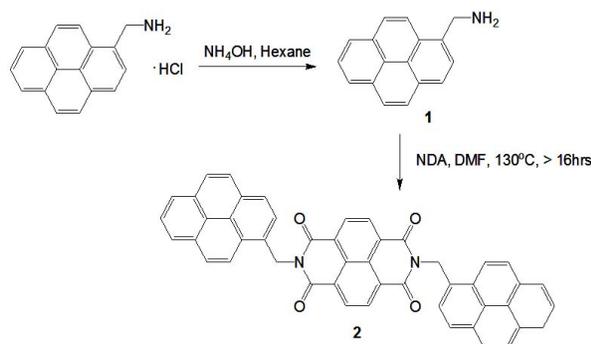
$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, DMSO-d_6): 8.74(4H, m), 8.61(2H, d), 8.36-8.28(6H, m), 8.18-8.06(8H, m), 7.96(2H, d), 3.28(4H, s).

Elemental Analysis: C82.74, H4.05, N4.02(calculated); C82.18, H4.36, N3.91(measured).

2.3 물성 평가

$^1\text{H-NMR}$ 스펙트라는 600Mhz Agilent NMR system으로 측정하였다(KBSI, Korea Basic Science Institute).

광학특성을 측정하기 위해 UV/Vis 분광광도계(UV-1800 Spectrophotometer, Shimadzu)와 PL 형광광



Scheme 1. Synthetic method of 1-pyrenemethylamine(1) and pyrene-NDI-pyrene triad(2)

도계(LS-45 Spectrofluorophotometer, Perkin Elmer)를 이용하여 측정하였으며, 모든 측정에서 광학 경로 길이 1cm의 석영셀을 사용하였다. 또, X선 회절분석기(Ulpima IV)와 주사전자현미경(JSM-6700F Scanning Electron Microscope)을 사용하여 구조 및 표면분석을 진행하였다. 2wt% DMF용액을 준비한 다음 슬라이드글라스 사이에 주입하고 편광 현미경(Eclipse LV100 Microscope, Nikon)으로 POM(polarized optical microscope) 사진을 측정하였다. 이때 PTFE 테이프를 이용하며 두 슬라이드글라스 사이의 간격을 $0.5\mu\text{m}$ 정도로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

D-A-D triad 2는 Scheme 1에 나타난 바와 같이, 1-Pyrenemethylamine과 1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic bisanhydride의 정량적 반응(2:1 몰비)을 통해 합성하였다. 중간체인 1-Pyrenemethylamin은 이전에 발표된 문헌에 나타난 바와 같이 중화반응을 통해 합성하였다^{12,13}.

Figure 1은 본 실험에서 합성한 triad 2의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트라 측정 결과이다. 7.9-8.8ppm위치에서 ^1H -peak을 확인할 수 있으며¹⁴, 이를 통해 triad 2를 예상하는 대로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Triad 2를 DMF와 DMSO 용매에서 UV-Vis spectra를 측정하면 270-400nm사이에서 뚜렷한 흡수 밴드를 나타내는데, 이는 pyrene과 NDI에 중첩되어 존재하는 방향족의 흡수와 더불어 pyrene과 NDI의

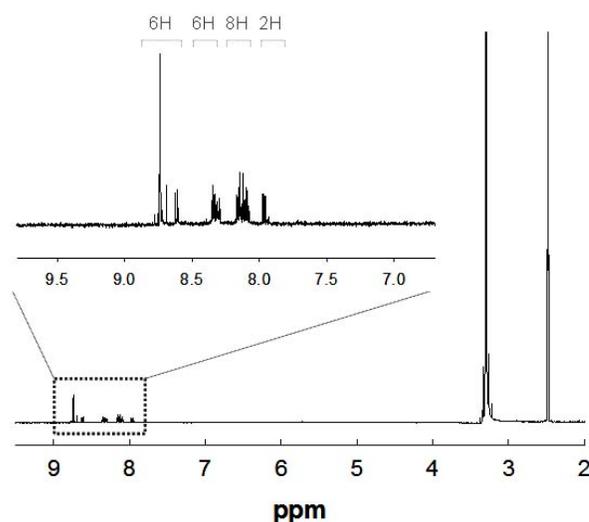


Figure 1. $^1\text{H-NMR}$ spectra of pyrene-NDI-pyrene triad 2. The inset shows magnified aromatic regions.

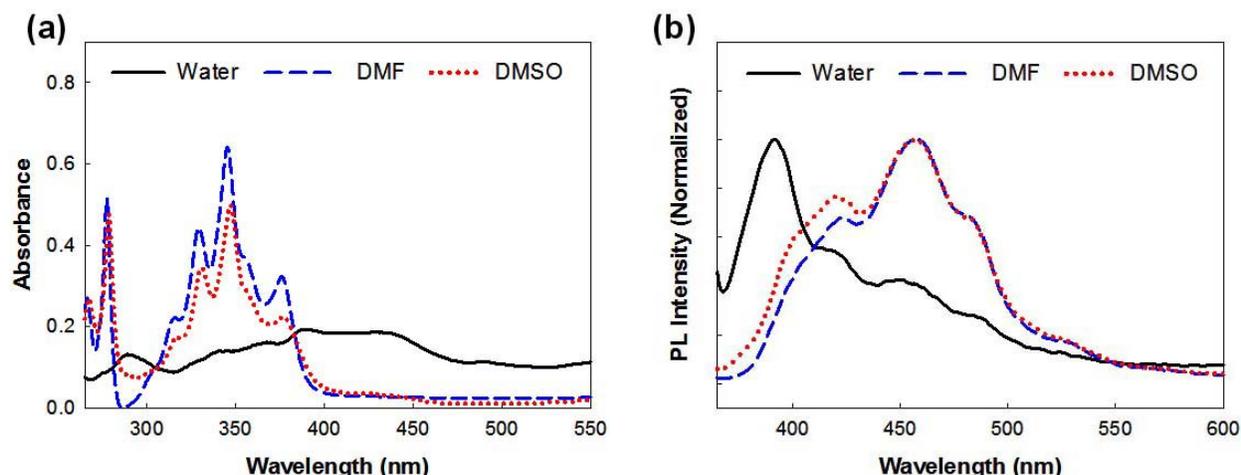


Figure 2. (a) UV curves of $2(5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L})$ in different solvents, (b) Corresponding fluorescence spectra with excitation at 345nm.

$\pi-\pi^*$ transition이 함께 일어나기 때문에 발생한다 (Figure 2(a))¹⁵. 하지만, 수용액 상에서는 triad 2의 흡수 강도가 크게 줄어들고 폭이 크게 넓어져서 400-600nm에서의 넓은 흡수 특성을 발현한다. 또한, 약 30nm 정도의 장파장 천이(red shift)가 발생하는데, 이는 수용액에서 용해도의 감소와 함께 물에 녹지 않는 응집체가 형성되며 이들 내부에서 강한 전하이동복합체(charge-transfer complex)가 형성되는 것으로 생각된다¹⁶.

상기에 언급된 용매에서 triad 2의 형광 특성을 Figure 2(b)에 나타내었다. 제한적인 용해도로 인해 수용액에서의 형광강도는 매우 약하지만, 최대 형광강도는 390nm 부근의 비교적 짧은 파장 영역에서 나타난다. 반면, DMF와 DMSO의 유기 용매에서는 최대 형광이 ~460nm 부근으로 이동하는 장파장 천이(red shift)가 발생하는데, 이는 pyrene 분자간 여기상태 이합체(excimer, dimer at excited state)가 형성하기 때문이다¹⁷. 또한, 용해도의 증가 및 응집현상의 감소에 따라 형광강도가 3배 정도 증가한다.

분말 XRD(powder XRD) 측정 결과에 의하면, diffraction pattern이 날카롭고 강한 것을 알 수 있으며 이는 triad 2가 유사 미결정 구조(microcrystalline-like structure)로 이루어져 있음을 의미한다(Figure 3). 이중 $2\theta=24.9^\circ$ (d spacing= 3.5\AA)에 해당하는 peak을 볼 수 있는데, 이는 인접한 NDI 간의 π -stacking 거리에 해당한다¹⁸. $2\theta=5.8^\circ$ (d spacing= 15.4\AA)에 해당하는 분자 layer 간 거리(interlayer distance)가 발견되는데, 많은 미세 결정들의 간섭으로 인해 peak의

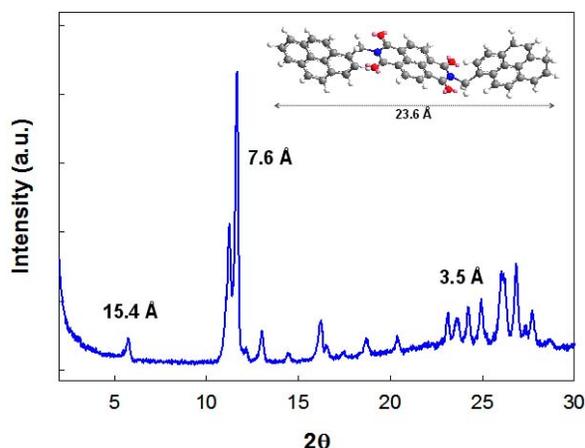


Figure 3. Wide-angle X-ray diffraction patterns of triad 2. The energy-minimized structure is shown in the inset.

강도가 감소된 것으로 생각된다. MM2 방식에 의해 energy-minimized되었을 때 구조를 함께 나타내었으며, 이때 triad 2의 전체길이는 23.6\AA 으로 계산된다.

두 장의 편광판을 직교한 상태에서 광학현미경으로 관찰하면 triad 2가 나타내는 이방성(anisotropic) 특성을 확인할 수 있다(Figure 4). 특히, DMF에 고농도로 녹인 다음 POM(polarized optical microscope)으로 측정한 결과에 의하면 콜레스테릭상(cholesteric phase)의 fingerprint texture와 유사한 선형 무늬가 다수 관찰된다¹⁹. 반면, pyrene 또는 NDI가 단독으로 존재하는 경우 농도가 높더라도 이러한 이방성이 전혀 발생하지 않는다. 이와 같은 현상은 pyrene과 NDI의 높은 stacking특성으로 인해 마이크로 크기의 거대한 응집체를 형성하고, 이들이 액정과 유사한 이방성을 발현하기 때문인 것으로 생각된다.

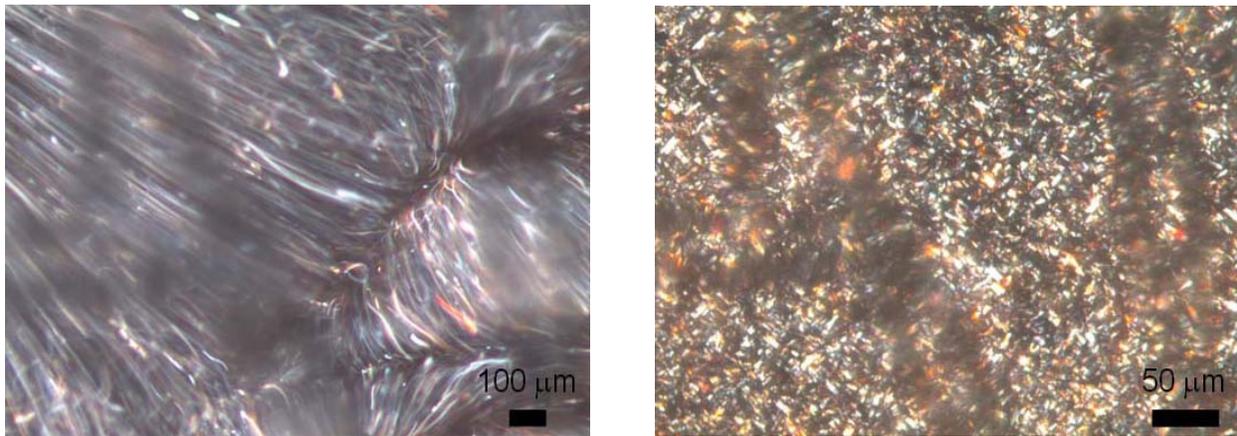


Figure 4. Images from polarized optical microscope of 2 which were taken at room temperature using DMF.

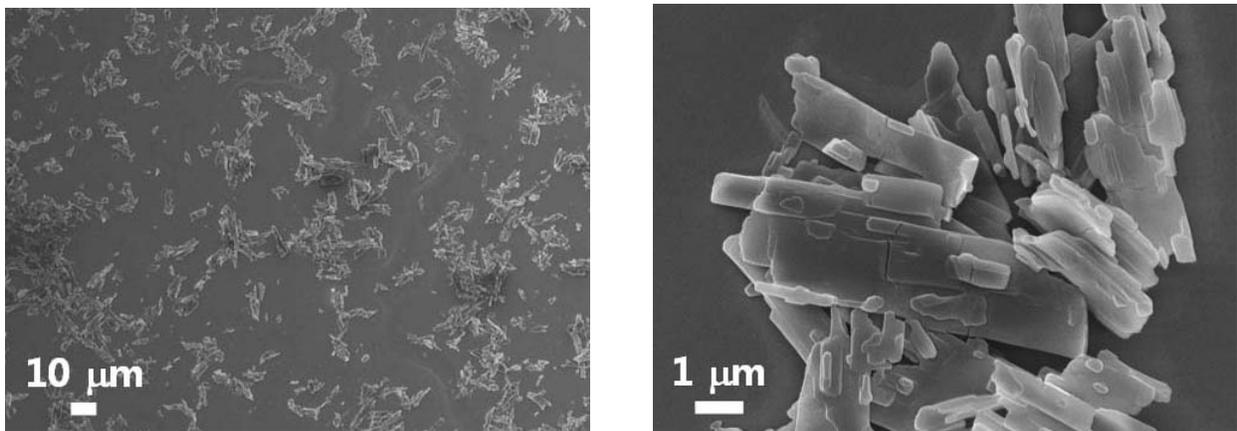


Figure 5. SEM images showing the morphology of the microcrystals on the surface of thin film made of triad 2.

Triad 2 용액을 유리표면에서 자연건조하여 박막 필름을 형성한 다음 표면 모폴로지를 파악하기 위해서 SEM 사진을 측정하였다.

Figure 5에서 보는 바와 같이 미세한 결정구조가 박막필름의 표면에 형성되는 것을 확인하였으며, 이는 이전의 WAXD 측정 결과(Figure 3)와도 일치하는 것이다. 확대한 사진(Figure 5, right)에서 보면, 미세 결정들은 길이 1~10 μm 들의 기둥상(columnar structure)으로 이루어져 있음을 확인할 수 있다.

상기의 연구 결과에서 보는 바와 같이, triad 2는 분자 내/분자 간 pyrene-NDI의 선택적인 stacking 현상으로 다양한 전하이동복합체(charge-transfer complex)가 형성되는 것으로 파악된다.

이전의 연구와는 달리²⁰⁾, 본 연구에서 합성한 triad 2는 수소결합을 형성할 수 있는 site, 예를 들어 아미노산(amino acid)이 존재하지 않는다. 그럼에도 불구하고, WAXD, POM 및 SEM 측정 결과를 통해서 확인한 바와 같이, pyrene-NDI의 stacking 현

상에 기반하여 장거리 응집현상(long-range aggregate)을 보이는 것은 매우 독특한 현상으로 간주된다.

4. 결 론

본 연구에서는 pyrene-NDI-pyrene으로 이루어진 새로운 triad 화합물을 합성하였으며, 다양한 기기 분석법을 통해 광학적, 구조적 특이성을 평가하였다. 분자 내/분자 간 수소결합 site(intramolecular or intermolecular hydrogen bonding sites)가 존재하지 않는 화학적 구조이지만, pyrene-NDI 사이에 발생하는 선택적인 π - π stacking 현상에 의해 전하이동복합체(charge transfer complex)를 형성하며, 장거리 응집현상(long-range aggregate)을 발현하는 것으로 파악된다. 이같은 분자인식(molecular recognition)은 분자간 선택적인 응집과 전하이동 현상을 유도할 수 있기 때문에 염료감응형 태양전지 등 다양한 응용분야에 유용하게 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 동아대학교 교내연구비 지원에 의하여 연구되었음.

References

1. A. Das and S. Ghosh, Luminescent Invertible Polymersome by Remarkably Stable Supramolecular Assembly of Naphthalene Diimide(NDI) π -System, *Macromolecules*, **46**(1), 3939(2013).
2. H. Kim, X. Li, and Y. A. Son, Synthesis of Chemosensor Based on Pyrene and Study for Its Sensing Properties Toward Fluoride Ion, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **25**(3), 153(2013).
3. H. Kim, X. Li, and Y. A. Son, Electrochemical Study on Energy Potential Levels with Pyrene Molecule, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **25**(3), 159(2013).
4. X. Q. Li, D. J. Feng, X. K. Jiang, and Z. T. Li, Donor-Acceptor Interaction-Mediated Arrangement of Hydrogen Bonded Dimers, *Tetrahedron*, **60**(37), 8275(2004).
5. S. Burattini, B. W. Greenland, D. H. Merino, W. G. Weng, J. Seppala, H. M. Colquhoun, W. Hayes, M. E. Mackay, I. W. Hamley, and S. J. Rowan, A Healable Supramolecular Polymer Blend based on Aromatic π - π Stacking and Hydrogen-Bonding Interactions, *J. of the American Chemical Society*, **132**(34), 12051(2010).
6. H. Kar, M. R. Molla, and S. Ghosh, Two-Component Gelation and Morphology Dependent Conductivity of a Naphthalene-Diimide(NDI) π -System by Orthogonal Hydrogen Bonding, *Chemical Communications*, **49**(39), 4220(2013).
7. A. Bheemaraju, M. Pourmand, B. Q. Yang, S. K. Surampudi, T. L. Benanti, M. Achermann, M. D. Barnes, and D. Venkataraman, Effect of Side Chains on Charge Transfer in Quaterthiophene-Naphthalene Diimide based Donor-Bridge-Acceptor Dyads, *J. of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **48**(12), 986(2012).
8. Q. Jiang, H. Y. Zhang, M. Han, Z. J. Ding, and Y. Liu, pH-Controlled Intramolecular Charge-Transfer Behavior in Bistable [3]Rotaxane, *Organic Letters*, **12**(8), 1728(2010).
9. F. B. L. Cougnon, H. Y. A. Yeung, G. D. Pantos, and J. K. M. Sanders, Exploring the Formation Pathways of Donor-Acceptor Catenanes in Aqueous Dynamic Combinatorial Libraries, *J. of the American Chemical Society*, **133**(9), 3198(2011).
10. T. Murase, K. Otsuka, and M. Fujita, Pairwise Selective Formation of Aromatic Stacks in a Coordination Cage, *J. of the American Chemical Society*, **132**(23), 7864(2010).
11. J. M. Mativetsky, M. Kastler, R. C. Savage, D. Gentilini, M. Palma, W. Pisula, K. Mullen, and P. Samori, Self-Assembly of a Donor-Acceptor Dyad Across Multiple Length Scales: Functional Architectures for Organic Electronics, *Advanced Functional Materials*, **19**(15), 2486(2009).
12. M. Mizusaki, N. Kopek, Y. Morishima, and F. M. Winnik, Interactions of Amphiphilic Polyelectrolytes and Neutral Polymeric Micelles: A Study by Nonradiative Energy Transfer, *Langmuir*, **15**(23), 8090(1999).
13. J. Duhamel, S. Kanagalingam, T. J. O'Brien, and M. W. Ingratta, Side-Chain Dynamics of an α -Helical Polypeptide Monitored by Fluorescence, *J. of the American Chemical Society*, **125**(42), 12810(2003).
14. B. W. Greenland, S. Burattini, W. Hayes, and H. M. Colquhoun, Design, Synthesis and Computational Modelling of Aromatic Tweezer-Molecules as Models for Chain-Folding Polymer Blends, *Tetrahedron*, **64**(36), 8346(2007).
15. M. R. Molla, A. Das, and S. Ghosh, Self-Sorted Assembly in a Mixture of Donor and Acceptor Chromophores, *Chemistry-A European J.*, **16**(33), 10084(2010).
16. N. S. S. Kumar, M. D. Gujrati, and J. N. Wilson, Evidence of Preferential π -Stacking: A Study of Intermolecular and Intramolecular Charge Transfer Complexes, *Chem. Commun.*, **46**(30), 5464(2010).
17. M. D. Gujrati, N. S. S. Kumar, A. S. Brown, B. Captain, and J. N. Wilson, Luminescent Charge-

- Transfer Complexes: Tuning Emission in Binary Fluorophore Mixtures, *Langmuir*, **27**(11), 6554(2011).
18. M. R. Molla, D. Gehrig, L. Roy, V. Kamm, A. Paul, F. Laquai, and S. Ghosh, Self-Assembly of Carboxylic Acid Appended Naphthalene Diimide Derivatives with Tunable Luminescent Color and Electrical Conductivity, *Chemistry-A European J.*, **20**(3), 760(2014).
19. M. J. Sienkowska, J. M. Farrar, F. Zhang, S. Kusuma, P. A. Heiney, and P. Kaszynski, Liquid Crystalline Behavior of Tetraaryl Derivatives of Benzo[c]cinnoline, Tetraazapyrene, Phenanthrene, and Pyrene: The Effect of Heteroatom and Substitution Pattern on Phase Stability, *J. of Materials Chemistry*, **17**(14), 1399(2007).
20. M. B. Avinash, K. V. Sandeepa, and T. Govindaraju, Molecular Assembly of Amino Acid Interlinked, Topologically Symmetric, p-Complementary Donor-Acceptor-Donor Triads, *Beilstein J. of Organic Chemistry*, **9**, 1565(2013).